

**Abscheidung und Charakterisierung von  
Plasmapolymeren auf Fluorkohlenstoff-  
und Siloxan-Basis**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich für Physik der Johannes Gutenberg – Universität in Mainz

**Bernd Jacoby**

geb. in Traben-Trarbach

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Plasmaverfahren zur Schichtabscheidung.....</b>	<b>6</b>
2.1	Physikalische Grundlagen.....	7
2.2	Plasmachemische Gasphasenabscheidung .....	9
2.2.1	Eigenschaften und Mechanismus .....	10
2.3	Plasmapolymerisation.....	11
2.4	Einfluss der Prozessparameter .....	12
2.4.1	Materialfluss.....	13
2.4.2	Energieeintrag .....	14
2.4.3	Abscheidung dünner Schichten.....	15
2.5	Abscheidung von Fluorkohlenstoffschichten .....	16
2.5.1	F/C-Verhältnis .....	17
2.5.2	Aktive Spezies .....	18
2.5.3	Aktiviertes Wachstumsmodell.....	19
2.6	Abscheidung von Siloxan-Schichten.....	21
2.6.1	Hexamethyldisiloxan (HMDSO).....	21
2.6.2	Abscheidungscharakteristik.....	22
2.6.3	Schichtstruktur .....	23
2.7	Verwendete Plasmareaktoren .....	24
<b>3</b>	<b>Charakterisierungsverfahren .....</b>	<b>27</b>
3.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....	28
3.2	Rasterkraftmikroskopie.....	37
3.3	Röntgenreflektometrie .....	39
3.4	Sekundärionen-Massenspektrometrie.....	42
3.5	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie.....	45
3.6	Bestimmung der Oberflächenenergie .....	48
3.7	Rasterelektronenmikroskopie.....	52
3.8	Tribologische Testverfahren.....	53

<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	
<b>der Fluorkohlenstoff-Beschichtungen .....</b>	<b>55</b>
4.1 Schichtabscheidung.....	56
4.2 XPS-Analysen .....	58
4.2.1 Spektrenauswertung.....	58
4.2.2 Elementverteilung auf Si-Substraten .....	61
4.2.3 Schichtstruktur .....	62
4.2.4 ARXPS-Messungen .....	64
4.2.5 Elementverteilung auf PET-Substraten.....	65
4.3 XRR-Analysen .....	67
4.4 AFM-Analysen .....	68
4.5 ToF-SIMS-Analysen.....	71
4.6 Analyse der Oberflächenenergien .....	74
4.7 Anwendung ultra-dünner Fluorkohlenstoffschichten .....	77
4.7.1 Untersuchungen an Silber-Nanoclusterschichten .....	77
<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	
<b>der Siloxan-Beschichtungen .....</b>	<b>83</b>
5.1 Abscheidung der HMDSO-Schichten.....	84
5.2 XPS-Analyse der HMDSO-Schichten .....	85
5.3 AFM-Analyse der HMDSO-Schichten.....	89
5.4 Sputter-Tiefenprofilierung mit SNMS.....	92
5.5 Reibungs- und Verschleißminderung von Elastomeren.....	95
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>100</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>106</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>115</b>

# Kapitel 1

Einleitung

## 1. Einleitung

In der materialwissenschaftlichen Forschung und Technik gewinnt die Modifizierung von Oberflächeneigenschaften zunehmend an Bedeutung. Häufig hat das Grundmaterial eines Werkstoffes bereits einen hohen Entwicklungsstand hinsichtlich seiner Volumeneigenschaften und Verarbeitungsmöglichkeiten erreicht. In vielen Fällen sind jedoch die Eigenschaften der Grenz- bzw. Oberflächen der Produkte noch nicht hinreichend an die jeweilige Anwendung angepasst und damit optimierungsbedürftig.

Der Plasmatechnologie kommt in diesem Zusammenhang eine ganz besondere Bedeutung zu. Ursprünglich für die Mikroelektronik entwickelt ist sie mittlerweile zu einer Schlüsseltechnologie geworden mit zahlreichen Anwendungen in unterschiedlichen Industriebranchen. In einem Plasma können beliebige organische Bindungen aufgebrochen und somit Reaktionen eingeleitet werden, die nasschemisch nicht zu realisieren sind. Zudem lässt die geringe Tiefenwirkung die makroskopischen Volumeneigenschaften des Werkstoffes unverändert. Darüber hinaus zeichnen sich Plasmaverfahren durch einen geringen Materialaufwand, gute Umweltverträglichkeit und relativ niedrige Betriebskosten aus. Die Prozessparameter lassen sich einfach steuern und reproduzierbar einstellen [1-4].

In dieser Arbeit wird zur Schichtabscheidung die plasmachemische Gasphasenabscheidung (PECVD – plasma enhanced chemical vapour deposition) eingesetzt. Die Substrate befinden sich bei diesem Verfahren in einer Gasatmosphäre. Durch das Zünden des Plasmas werden die Gasmoleküle ionisiert, fragmentiert und aktiviert. Die Stoffwandlungsprozesse finden sowohl in der Plasmaphase als auch auf der Oberfläche des Werkstückes statt. Durch die kurzzeitige Aktivierung der Oberfläche über die im Plasma erzeugten Ionen und Radikale können funktionelle Gruppen oder langkettige Plasmapolymere an die Oberfläche kovalent angebunden werden, wo sie eventuell weiter vernetzt werden. Eigenschaften und Struktur der abgeschiedenen Schichten hängen von einer Vielzahl von Prozessparametern ab, die sich teilweise gegenseitig beeinflussen [3-5]. Für eine zielgerichtete Entwicklung von Plasmaverfahren sind daher geeignete Analysemethoden unerlässlich [6].

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes „Nano-Funktionalisierung von Grenzflächen für Daten-, Textil-, Gebäude-, Medizin-, Bio- und Raumfahrttechnik“ (FKZ 03N8022) angefertigt. Ziel des Projektes war es, nanoskopische Funktionsschichten zu entwickeln, die aufgrund ihrer Lage im Schichtsystem, ihrer lateralen Ausdehnung und ihrer chemischen und physikalischen Funktionalität zur Gesamtfunktionalität verschiedener Produkte aus unterschiedlichen Industriebereichen beitragen. Die Weiterentwicklung der Plasmaverfahren wurde durch eine umfangreiche Schichtanalytik begleitet [7]. Im Fokus dieser Arbeit stehen zwei Schichttypen, die zugleich unterschiedliche Materialklassen repräsentieren:

1. Fluorkohlenstoffschichten. Fluor geht eine stabile kovalente Bindung mit Kohlenstoff ein und kann daher sehr gut als funktionelles Element in eine Plasmapolymerschicht eingebaut werden. Da Fluor die höchste Elektronegativität aller Atome besitzt, zeichnen sich Fluorkohlenstoffschichten durch sehr geringe intermolekulare Wechselwirkungen aus [3, 8]. Demzufolge sind sie chemisch inert und besitzen eine geringe Oberflächenenergie und niedrige Reibungskoeffizienten [9, 10]. Aufgrund ihrer Einfachvalenzen terminieren gebundene Fluoratome das Gefüge, was die Schichtvernetzung herabsetzt und die mechanischen Eigenschaften der Schichten beeinträchtigt.
2. Siloxan-Schichten. Unter Verwendung des Monomers Hexamethyldisiloxan ( $((\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$ , HMDSO) lassen sich siliziumorganische Plasmapolymere herstellen. Sie sind a priori komplexer als Fluorkohlenstoffbasierte Schichten, da das Ausgangsmonomer bereits aus vier Atomsorten besteht und Kohlenstoff und Sauerstoff Mehrfachvalenzen aufweisen [11]. Der Vorteil dieses Systems liegt in der hohen Variabilität der möglichen Schichtstrukturen. Je nach Abscheidebedingungen können sowohl organische, d. h. kohlenstoffreiche, als auch glasartige Schichten unter Beibehaltung der stabilen Si-O-Si-Brücke hergestellt werden [12, 13]. Letztere weisen insbesondere eine hohe Härte und Kratzfestigkeit sowie hervorragende Gasbarriereigenschaften auf [14, 15].

Aufgrund ihrer strukturellen Verschiedenheit sind auch die in dieser Arbeit verfolgten Zielsetzungen für beide Schichttypen etwas unterschiedlich. Ziel der Untersuchungen an den Fluorkohlenstoffschichten ist es, den Prozess der unmitttelbaren Schichtbildung zu analysieren. Hierzu müssen zunächst geeignete Parametersätze für die Abscheidung von ultra-dünnen Schichten bis in den Sub-Nanometerbereich identifiziert werden. Durch den Einsatz umfangreicher Analyseverfahren sollen die aufwachsenden Schichten hinsichtlich Zusammensetzung, Struktur, Dicke, Topographie und lateraler Verteilung auf der Oberfläche charakterisiert werden. Als Polymer-Ausgangsmaterial werden Trifluormethan ( $\text{CHF}_3$ ) und Hexafluorpropan ( $\text{C}_3\text{F}_6$ ) verwendet.

Bei den Siloxan-Schichten sollen zunächst diejenigen Prozessparameter bestimmt werden, die ihren organischen bzw. glasartigen Charakter determinieren. Hierbei soll allerdings nicht das Wachstumsverhalten untersucht werden, da zur Entfaltung der Barriereigenschaften und tribologischen Schutzwirkung glasartiger Schichten eine Mindestdicke erforderlich ist. Die Anpassung an die Substrate soll bei diesem Schichttyp durch Abscheidung von Gradienten- oder Wechselschichtsystemen erfolgen. Daher steht bei den HMDSO-Prozessen neben der oberflächenanalytischen Charakterisierung und Bewertung der Schichten auch die tiefenabhängige Elementquantifizierung im Mittelpunkt des Interesses.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es zu untersuchen, inwiefern die Resultate der oberflächen- und schichtanalytischen Verfahren Rückschlüsse auf die Prozesse selbst zulassen. Hierzu wird der Einfluss der Beschichtungsparameter, insbesondere der Plasmaleistung und des Materialflusses, auf die erzielbaren Schichteigenschaften systematisch analysiert und diskutiert. Damit soll ein Beitrag zum tiefergehenden Verständnis beider Beschichtungsprozesse geleistet werden. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen sollen außerdem neue Applikationsmöglichkeiten aufgezeigt werden.

Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst die der Schichtabscheidung zugrunde liegenden Plasmaprozesse vorgestellt und die Besonderheiten der beiden untersuchten Schichttypen erläutert. Die eingesetzten Charakterisierungs- und Testverfahren sind Gegenstand des dritten Kapitels. Die Untersuchungen zu Wachstumsverhalten, Struktur und Eigenschaften ultra-dünner Fluorkohlenstoffschichten werden im Kapitel 4 vorgestellt. Im fünften Kapitel werden die

Resultate der schichtanalytischen Untersuchungen von HMDSO-Prozessen diskutiert. Sowohl für die Fluorkohlenstoff- als auch die HMDSO-Beschichtung werden neue Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt. Schließlich werden im sechsten Kapitel die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und bewertet und einige Anregungen für ein weiterführendes Vorgehen gegeben.



# **Kapitel 2**

Plasmaverfahren zur  
Schichtabscheidung

## 2. Plasmaverfahren zur Schichtabscheidung

In diesem Kapitel werden die plasmagestützten Verfahren vorgestellt, die zur Schichtabscheidung in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Ausgehend von den physikalischen und chemischen Grundlagen der Plasmabeschichtung wird der Einfluss der Prozessparameter auf die Eigenschaften des Plasmas und die Schichtbildung dargestellt. Anschließend werden die Besonderheiten der Abscheidung von Fluorkohlenstoff- und Siloxan-basierten Schichten erläutert. Schließlich werden Aufbau und Funktionsweise der verwendeten Reaktoren beschrieben.

### 2.1 Physikalische Grundlagen

Als Plasma bezeichnet man ein Gas, bei dem die Anzahl der freien Ladungsträger so groß ist, dass sie die physikalischen Eigenschaften des Mediums wesentlich beeinflussen. Hierzu müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein [16]:

- Die Anzahl der positiven und negativen Ladungsträger pro Volumeneinheit im Plasma ist gleich groß, d. h. es ist nach außen elektrisch neutral. Dieses elektrische Gleichgewicht wird Quasineutralität genannt.
- Innerhalb des Plasmas kommt es zwischen den geladenen Teilchen zu elektromagnetischen Wechselwirkungen.

In einem mikroskopischen Bereich um die Ionen ist die Quasineutralitätsbedingung aufgrund von Schwankungen der Ladungsträgerdichte verletzt. Dieser Bereich wird durch eine charakteristische Größe, die so genannte Debyesche Abschirmlänge oder Debye-Länge  $\lambda_D$  beschrieben, die folgendermaßen definiert ist [17]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}}. \quad (2.1)$$

Darin beschreiben  $T_e$  die Elektronentemperatur,  $n_e$  die Elektronendichte,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  As/Vm),  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K) und  $e$  die Elementarladung ( $1,60 \cdot 10^{-19}$  C). Die Debye-Länge gibt den Abstand an, innerhalb dessen das ungestörte Coulombpotential auf den 1/e-ten Teil abgefallen ist. Damit man überhaupt von einem Plasma sprechen kann, muss seine Ausdehnung deutlich oberhalb von  $\lambda_D$  liegen.

Die Temperaturen  $T_i$  der im Plasma enthaltenen Teilchen der Masse  $m_i$  ergeben sich aus ihren mittleren kinetischen Energien. Meist wird für deren Energieverteilung eine Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion zugrunde gelegt. Dann gilt [18]:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_i \langle v_i^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T_i. \quad (2.2)$$

Aufgrund ihrer sehr viel geringeren Masse liegt die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen deutlich über der der Ionen und Neutralteilchen im Plasma. Außerdem ist die Effizienz der Energieübertragung zwischen den Elektronen und den übrigen Plasmaspezies durch elastische Stöße sehr gering. Bei niedrigen Drücken kann sich somit im Plasma kein thermodynamisches Gleichgewicht ausbilden und man spricht von einem nichtthermischen oder Nichtgleichgewichts-Plasma. Zu diesen zählen auch die Glimmentladungs-Plasmen (engl. glow discharge), die typischerweise Drücke von  $10^{-3}$ -1 mbar aufweisen. Die Elektronentemperaturen können bis zu  $10^5$  K betragen, wohingegen die Temperaturen der Ionen und Neutralteilchen im Bereich der Raumtemperatur bis etwa 500 K liegen. Daher werden Glimmentladungs-Plasmen auch zum Ätzen, Beschichten und Vorbehandeln temperaturempfindlicher Materialien wie organischen Polymeren eingesetzt [5, 19].

Neben elastischen kommt es im Plasma auch zu inelastischen Stößen zwischen Elektronen und Neutralteilchen. Sie sind für die Eigenschaften und die Aufrechterhaltung des Plasmas von fundamentaler Bedeutung. Die inelastischen Stoßprozesse führen neben elektronischen Anregungen zu Bindungsbrüchen und der Bildung von Ionen und Radikalen [5]. Das charakteristische Leuchten von Glimmentladungen entsteht dadurch, dass durch Elektronenstoß angeregte Atome relaxieren.

## 2.2 Plasmachemische Gasphasenabscheidung

Man unterscheidet zwei Arten von vakuumbasierten Beschichtungsverfahren, die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD - physical vapour deposition) und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD - chemical vapour deposition). Bei den PVD-Prozessen liegt das abzuscheidende Material in der Regel in fester Form vor. Durch thermisches oder mittels Elektronenstrahl, Lichtbogen oder eine stromstarke elektrische Entladung induziertes Verdampfen oder Kathodenzerstäubung (Sputtern) wird Material in die Gasphase überführt. Das verdampfte Material bewegt sich auf ballistischen Bahnen durch die Kammer und scheidet sich als Schicht auf der Substratoberfläche ab. Aufgrund des geringen Arbeitsdruckes (typischerweise  $< 0,01$  mbar) finden nur sehr wenige Stoßvorgänge zwischen den Teilchen in der Vakuumkammer statt, für das Schichtwachstum sind ausschließlich Vorgänge auf der Substratoberfläche verantwortlich. Bei den CVD-Verfahren werden die Ausgangsverbindungen im gasförmigen Zustand in die Kammer geführt. Die für die Schichtbildung relevanten Prozesse finden sowohl in der Gasphase als auch durch Reaktionen an der Oberfläche des zu beschichtenden Werkstückes statt [20-23].

Erfolgt die chemische Umsetzung der Reaktionsgase in einem Plasma, so spricht man von plasmachemischer Gasphasenabscheidung, kurz PECVD oder PACVD (plasma enhanced bzw. plasma assisted CVD). Ausgangsstoffe hierfür bilden gasförmige Monomere, so genannte Precursoren, die im Plasma in einen festen Stoff – z. B. eine dünne Schicht – und flüchtige Nebenprodukte umgesetzt werden [24, 25].

Verschiedene Verlustmechanismen wie Rekombination, Abstrahlung und Diffusion aus dem Entladungsbereich mit anschließenden Wandreaktionen führen dazu, dass sich die Elektronendichte im Plasma ständig verringert. Daher ist für die Aufrechterhaltung eines Gleichgewichtszustands eine externe Energiequelle notwendig. Die Energieeinkopplung kann kapazitiv durch ein starkes elektrisches Feld oder induktiv erfolgen [20].

### 2.2.1 Eigenschaften und Mechanismus

Aufgrund der Aktivierung der chemischen Reaktion in einem Plasma können mittels PECVD Substrate beschichtet werden, die beim CVD-Verfahren schmelzen, verdampfen oder chemisch reagieren würden. Wegen der geringeren Temperaturdifferenz sind auch die mechanischen Spannungen in der Schicht nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur geringer. Im Vergleich zu den Plasma-PVD-Prozessen sind die Anforderungen an das Vakuum bei der PECVD deutlich geringer, Prozessdrücke von 1 mbar und mehr sind möglich. Außerdem ermöglicht die chemische Gasphasenabscheidung die Beschichtung von komplexen, dreidimensionalen Formkörpern, was bei der PVD aufgrund der gerichteten Beschichtung deutlich erschwert ist. So können beispielsweise auch feine Vertiefungen und die Innenseiten von Hohlkörpern gleichmäßig beschichtet werden [21].

Ein weiterer Vorteil der PECVD besteht darin, dass je nach Prozessführung und Zusammensetzung des Reaktionsgases die Schichteigenschaften in einem sehr weiten Bereich variiert werden können. So lassen sich beispielsweise Multilag- oder Gradientenschichtsysteme realisieren. Darüber hinaus kann die Reaktorreinigung für eine Vielzahl von Schichtmaterialien plasmachemisch ohne Vakuumunterbrechung vorgenommen werden. Die Grenzen der PECVD liegen vor allem darin, dass nicht für jedes gewünschte Schichtmaterial eine gasförmige Verbindung bzw. eine Gasphasenreaktion existiert, aus der sie hergestellt werden könnte [2, 21].

Der Mechanismus der plasmachemischen Gasphasenabscheidung kann formal in drei Phasen unterteilt werden [24]:

- Erzeugung reaktiver Teilchen, Gasphasenreaktion und Transport zur Reaktorwandung (Substrat).
- Adsorption der reaktiven Teilchen an der Wandung, Oberflächenreaktion und Desorption von reaktiven Teilchen und Reaktionsprodukten.
- Umgruppierung der Adsorbate und Schichtbildung.

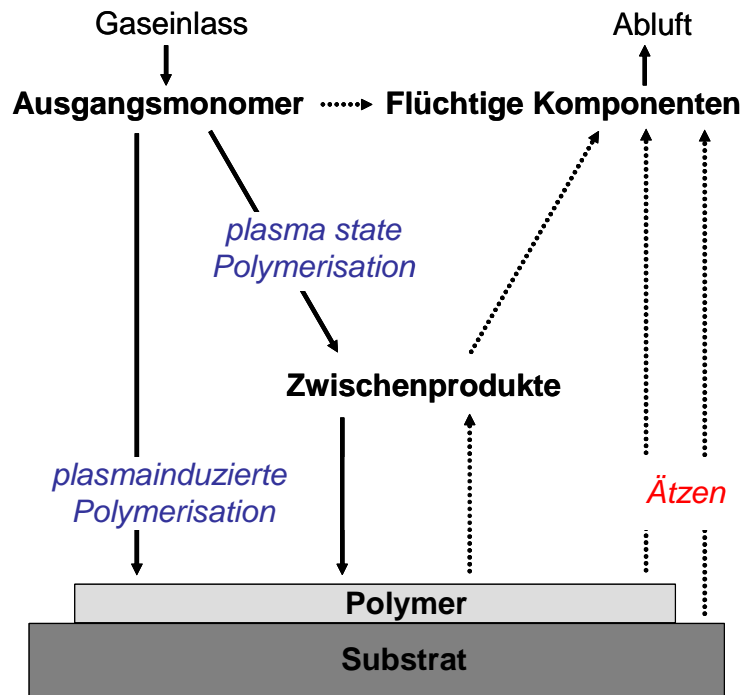
Volumenreaktionen mit Clusterbildung versucht man wegen der damit verbundenen Generation von Partikeln zu vermeiden. Ausführliche Darstellungen von Grundlagen und Anwendungen verschiedener Plasma-Beschichtungsprozesse sind in den Referenzen [16, 17, 20-24] zu finden.

## 2.3 Plasmapolymerisation

Obwohl im Plasma außer der Plasmapolymerisation stets auch andere Prozesse stattfinden, wird der Begriff Plasmapolymerisation häufig als Oberbegriff für die Abscheidung von organischen Polymeren mittels PECVD-Verfahren verwendet. In dieser Arbeit wird der Begriff Plasmapolymerisation ebenfalls in diesem Sinne gebraucht.

In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung des Mechanismus der Plasmapolymerisation nach Yasuda gezeigt [26]. Demzufolge können zur Schichtabscheidung grundsätzlich zwei Reaktionswege unterschieden werden, die plasmainduzierte und die so genannte plasma-state Polymerisation. Bei der plasmainduzierten Polymerisation dient die Entladung lediglich zur Initiierung der Reaktion durch im Plasma entstandene reaktive Teilchen analog zur konventionellen Polymerisation. Hierzu müssen die Moleküle des Ausgangsmaterials Mehrfachbindungen oder Ringstrukturen besitzen. Die Monomere reagieren weniger im Plasmavolumen und die Reaktionen finden unmittelbar auf der Substratoberfläche statt. Bei der plasma-state Polymerisation entstehen aus den Precursoren im Plasma zunächst polymerbildende Zwischenprodukte. Dabei handelt es sich um Oligomere, die aus Molekülfragmenten und Monomerradikalen entstanden sind. Diese vereinigen sich zu immer größeren Fragmenten und scheiden sich auf der Substratoberfläche ab. Unter Einwirkung von Ionen, Elektronen und elektromagnetischer Strahlung polymerisieren sie auf der Substratoberfläche weiter und bilden vernetzte Strukturen. Somit können auch solche Monomere polymerisiert werden, die keinen ungesättigten Charakter aufweisen [26-28].

Neben den Abscheidungsprozessen treten bei der Plasmapolymerisation auch Ätzprozesse auf. Diese werden verursacht durch Beschuss mit hochenergetischen Teilchen oder chemische Reaktionen mit reaktiven Plasmaspezies. Ätzprozesse werden auch durch die teilweise starke elektromagnetische Strahlung des Plasmas begünstigt [5, 26-28]. Gasförmige niedermolekulare Fragmente und nicht umgesetzte Komponenten werden mittels Vakuumpumpen aus dem Reaktor geleitet. Die bei der Plasmapolymerisation ablaufenden Prozesse stehen in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander, das durch eine Vielzahl von Prozessparametern beeinflusst werden kann.

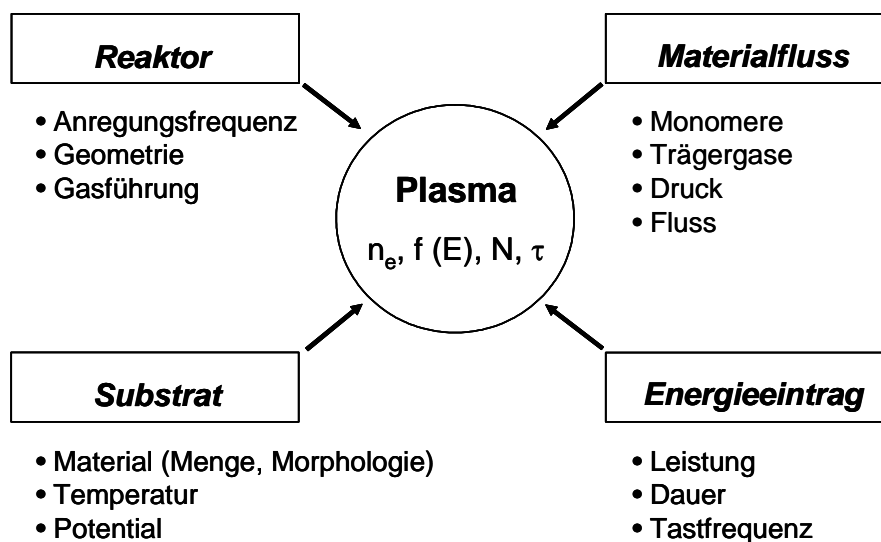


**Abbildung 2.1:** Mechanismus der Plasmapolymersation nach Yasuda [26].

## 2.4 Einfluss der Prozessparameter

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Plasmapolymere und die Plasmamparameter Dichte  $n_e$  und Energieverteilung  $f(E)$  der Elektronen sowie Dichte  $N$  und Verweildauer  $\tau$  der Gasmoleküle werden durch die Prozessparameter bestimmt. Im Gegensatz zu den Plasmamparametern sind sie einer direkten Messung zugänglich. In Abbildung 2.2 sind die wichtigsten Prozess- und Plasmamparameter gegenübergestellt [29-31].

Da die substrat- und reaktorabhängigen Prozessparameter meist bereits vorbestimmt sind, muss die Optimierung der Plasmabehandlung dann durch Einstellen von Materialfluss und Energieeintrag in das Plasma erfolgen [31].



**Abbildung 2.2:** Plasma- und Prozessparameter bei der PECVD.

### 2.4.1 Materialfluss

Bei PECVD-Anlagen wird der Gasdurchsatz der Prozessgase mittels Massenflussregler gesteuert. Flüssige Precursoren erfordern ein Verdampfersystem. Deren Dampfdruck sollte bei Raumtemperatur mindestens etwa 0,1 mbar betragen, um eine Kondensation im Gasführungssystem zu verhindern. Um den Einfluss von Restgasen und Adsorbaten auf den Beschichtungsprozess zu minimieren, sollte der minimale Basisdruck des Vakuumsystems mindestens zwei Größenordnungen unterhalb des Arbeitsdruckes liegen [31].

Massenfluss  $\Phi$  und Arbeitsdruck  $p$  bestimmen die Verweildauer  $\tau$  der Gase im Plasma. Ihre Wirkung im Bezug auf  $\tau$  ist komplementär: Die Verweildauer verringert sich mit zunehmendem Gasfluss und ist direkt proportional zum Druck. Bei geringem Gasdurchsatz ist die Verweildauer ausreichend lang, um die gesamte Monomermenge umzusetzen. Demzufolge steigt in diesem Bereich die Abscheiderate mit zunehmendem Massenfluss. Erst bei sehr hohen Gasflüssen wirkt sich die Reduzierung von  $\tau$  negativ auf die Abscheiderate aus [32].

Der Arbeitsdruck hat noch weitere Auswirkungen auf den Plasmapolymerisationsprozess: Mit zunehmendem Prozessdruck steigt die Dichte  $N$  der Gasmoleküle im Reaktor und die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Elektronen und



Gasmolekülen nimmt zu. Infolge dessen steigt die Gastemperatur und die mittlere Elektronentemperatur und damit die Ionisierungswahrscheinlichkeit im Plasma nehmen ab. Da die Gasdichte  $N$  umgekehrt proportional zur mittleren freien Weglänge der Teilchen ist, nimmt ihr Energieeintrag auf die Substratoberfläche ab. Gleichzeitig erhöht sich bei hohen Drücken auch die Neigung zur Pulverbildung [29].

### 2.4.2 Energieeintrag

Der Energieeintrag in das Plasma lässt sich durch Einstellen von Plasmaleistung und Behandlungsdauer steuern. Je nach Energieeintrag scheiden sich einzelne chemische Funktionalitäten oder hochvernetzte Schichten ab, auch die Zusammensetzung der Schichten wird maßgeblich beeinflusst. Zur Abscheidung dünner Schichten und einzelner chemischer Funktionalitäten werden in den letzten Jahren vermehrt gepulste Plasmen eingesetzt. Sie finden insbesondere im biomedizinischen Bereich Anwendung [33]. Das Tastverhältnis  $dc$  (engl. duty cycle) gepulster Plasmen ergibt sich aus der Anzeit  $t_{on}$ , in der das Plasma brennt und der Auszeit  $t_{off}$  zu:

$$dc = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}. \quad (2.3)$$

Um den Leistungseintrag gepulster Plasmen zu charakterisieren, wird daher häufig die effektive Leistung  $P_{eff}$  herangezogen, die als Produkt der gesamten eingespeisten Leistung  $P$  und des Tastverhältnisses  $dc$  definiert ist [34]:

$$P_{eff} = P \cdot dc. \quad (2.4)$$

Eine Zunahme der eingespeisten Leistung erhöht die Ionisierungswahrscheinlichkeit und die Energie und Dichte  $n_e$  der Elektronen im Plasma. Dies hat eine stärkere Fragmentierung der Precursoren zur Folge. Die Abscheiderate nimmt zu und die Schichten sind in der Regel stärker vernetzt. Soll die Monomer-

struktur bei der Plasmapolymersation erhalten bleiben, sind demzufolge niedrige Leistungen erforderlich [35]. Bei hohen Leistungen hängt die Struktur der Schichten im Wesentlichen von der Elementzusammensetzung des verwendeten Monomers ab [36]. Vernetzungsgrad und Dichte der abgeschiedenen Schichten können durch Anlegen einer negativen Biasspannung an das Substrat noch gesteigert werden [2].

Vor der eigentlichen Beschichtung wird häufig ein Ätzprozess durchgeführt, um das Substrat von Kontaminationen zu reinigen und die Radikalbildung an der Oberfläche zu fördern. Damit soll eine chemische Anbindung der gewünschten Schicht an das Substrat erzielt werden [31].

### **2.4.3 Abscheidung dünner Schichten**

Für die Abscheidung dünner Schichten unter zumindest teilweiser Beibehaltung der Monomerstruktur ist es notwendig, den Grad der Wechselwirkung zwischen den Monomergas-Molekülen und hochenergetischen Elektronen und Ionen zu begrenzen. Zusammenfassend lassen sich hieraus folgende Bedingungen ableiten [29]:

- niedriger Leistungseintrag,
- relativ hoher Prozessdruck zur Verminderung der mittleren Elektronenenergie,
- geringe Verweildauer der Gasmoleküle im Plasma,
- Vermeiden eines energetischen Beschusses der Substratoberfläche durch Ionen.

Zur Entkopplung der Vorgänge im Plasma von den Bedingungen auf der Substratoberfläche kann bei einigen Reaktortypen durch eine entsprechende Geometrie auch im so genannten Afterglow- oder Downstream-Bereich gearbeitet werden. Dabei wird das zu beschichtende Substrat außerhalb des Plasmas positioniert und das Schichtwachstum wird nicht durch energetische Partikel und hohe UV-Strahlung belastet [37, 38].

## 2.5 Abscheidung von Fluorkohlenstoffschichten

Fluorkohlenstoff enthaltende Gasentladungen sind bereits seit den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Ursache hierfür liegt in ihrem innewohnenden Dualismus und damit verbundenen, einzigartigen Eigenschaften: Sie sind einerseits in der Lage, eine Vielzahl von Substratmaterialien zu ätzen, weshalb sie insbesondere in der Mikroelektronik weit verbreitet sind. Zum anderen sind sie auch zur Schichtabscheidung von Fluorkohlenstoff-Polymeren geeignet. Bei gleichzeitig gutem Adhäsionsvermögen an zahlreiche organische und anorganische Substrate zeichnen sich Fluorkohlenstoffschichten durch geringe intermolekulare Kräfte aus [9, 10]. Ihre geringe Oberflächenenergie und niedrige Reibungskoeffizienten machen sie besonders interessant für tribologische und biomedizinische Anwendungen [39].

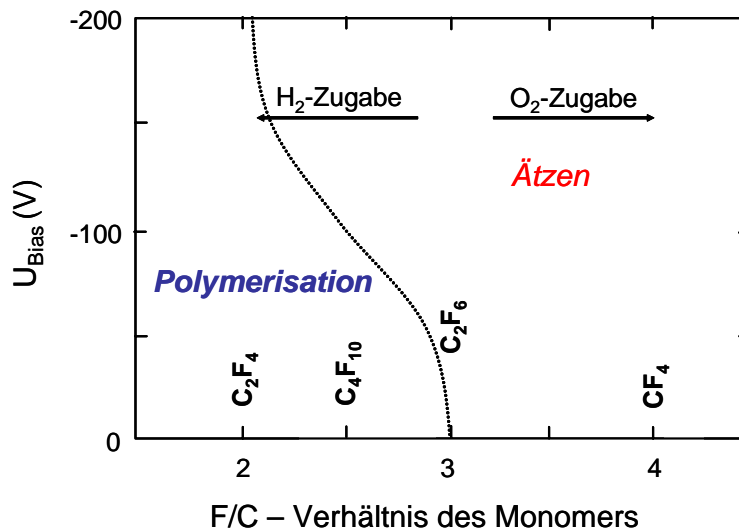
Wichtige Hinweise für das Verständnis der Elementarvorgänge in CF-Plasmen liefert die Betrachtung der Bindungsenergien. Sie sind für einige relevante Basisverbindungen in Tabelle 2.1 zusammengestellt (nach [9]). Die C-F-Bindung ist etwas stärker als die C-H-Bindung, was darauf hindeutet, dass die Abspaltung von Wasserstoff in Fluorkohlenwasserstoff-Plasmen leicht gegenüber einer Fluorabspaltung bevorzugt wird. Sie ist auch stärker als die C-C-Einfachbindung. Man erkennt weiterhin, dass die F-F-Bindung die geringste der hier aufgeführten Bindungsenergien besitzt, so dass die Bildung von  $F_2$  im Plasma sehr unwahrscheinlich ist.

**Tabelle 2.1:** Bindungsenergien relevanter Basisverbindungen in Fluorkohlenwasserstoff-Plasmen (nach [9]).

<i>Bindung</i>	<i>Bindungsenergie (eV)</i>
<b>C-C</b>	3,5
<b>C=C</b>	6,2
<b>C-H</b>	4,3
<b>C-F</b>	4,4
<b>H-H</b>	4,5
<b>F-F</b>	1,6
<b>H-F</b>	5,9

### 2.5.1 F/C-Verhältnis

Zur Beschreibung der Ätz- bzw. Polymerisationscharakteristik von Fluorkohlenstoff-Entladungen wird von einigen Autoren das F/C-Verhältnis des Monomers herangezogen. Coburn und Winters stellten fest, dass der Ätzprozess umso deutlicher ausgeprägt ist, je größer dieses Verhältnis ist [40]. Durch Anlegen einer negativen Biasspannung lässt sich dieser Effekt noch verstärken (siehe Abbildung 2.3). Auch die Zugabe von reaktiven Gasen wie Sauerstoff und Wasserstoff zum Gasgemisch kann die Charakteristik von Fluorkohlenstoff-Entladungen entscheidend beeinflussen. Während Sauerstoff die Ätzwirkung unterstützt, fördert Wasserstoff den Polymerisationsprozess. Der Übergang zwischen Polymerisation und Ätzen ist fließend und hängt auch von den sonstigen Abscheidebedingungen ab.

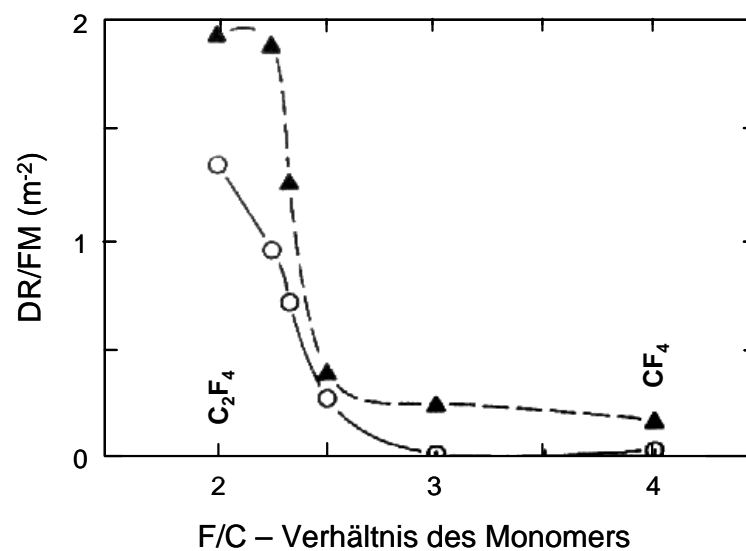


**Abbildung 2.3:** Zusammenhang zwischen Polymerisations- und Ätzbedingungen in Abhängigkeit des F/C-Verhältnisses des Monomers und der am Substrat anliegenden Biasspannung (nach [40]).

Yasuda untersuchte die Depositionsrate verschiedener Fluorkohlenstoffmonomere in Abhängigkeit ihres F/C-Verhältnisses [41]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Man erkennt, dass für  $F/C > 2,5$  die auf das Produkt von Gasfluss  $F$  (in mol/s) und Molmasse des Monomers  $M$  normierte Abscheiderate  $DR/FM$  ( $DR$  – deposition rate in  $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ) rapide abnimmt. In der Abbildung ist  $P/FM$  der Leistungseintrag (in J/s) pro Gasfluss und Molmasse

bzw. –einfacher ausgedrückt – der Energieeintrag pro Einheitsmasse des Monomers. Weiterhin stellte Yasuda fest, dass die Depositionsraten einer  $C_8F_{18}$ - und einer  $C_2F_4$ -Entladung nahezu identisch und etwa um einen Faktor 10 größer als bei Verwendung von  $CF_4$  sind.

Yasuda schließt hieraus, dass die chemische Struktur der Monomere, d. h. das Vorhandensein ungesättigter oder aromatischer Bindungen für das Schichtwachstum nur eine untergeordnete Rolle spielt und dass die Chemie der Entladung durch im Plasmaprozess freigesetztes atomares oder ionisches Fluor bestimmt wird [41].



**Abbildung 2.4:** Normierte Depositionsrate DR/FM in Abhängigkeit des F/C-Verhältnisses des Monomers; offene Kreise: P/FM = 0,3 GJ/kg, Dreiecke: P/FM = 1,6 GJ/kg (nach [41]).

### 2.5.2 Aktive Spezies

Nach d'Agostino et al. ist das F/C-Verhältnis nicht ausreichend zur Charakterisierung der Gasentladungen, da es Molekülstrukturen und Fragmentierung der Monomere nicht berücksichtigt [9]. Sie führen drei Klassen aktiver Spezies zur Charakterisierung von Fluorkohlenstoff-Plasmen ein: geladene Teilchen, Fluoratome und -moleküle und  $CF_x$ -Radikale.

Die geladenen Teilchen verursachen Dissoziations- und Anregungsreaktionen in der Gasphase. Darüber hinaus sorgen sie für einen Energieeintrag in die Sub-

stratoberfläche. Die Präsenz niederenergetischer, geladener Teilchen erhöht sowohl die Ätz- als auch die Polymerisationsgeschwindigkeit. Fluor kann mit der Schichtoberfläche sowie mit Radikalen und ungesättigten Verbindungen in der Gasphase unter Bildung gesättigter, flüchtiger Verbindungen reagieren. Die  $CF_x$ -Radikale sind für den Polymerisationsprozess verantwortlich und somit die Bausteine der Schichtbildung. Daher halten d'Agostino et al. das Verhältnis der aktiven Spezies  $CF_x/F$  für besser geeignet zur Charakterisierung von Fluorkohlenstoff-Entladungen als das F/C-Verhältnis [9].

Die Steigerung der Ätzcharakteristik der Entladung durch Zugabe von Sauerstoff zum Gasgemisch lässt sich in diesem Modell damit erklären, dass Sauerstoff bevorzugt mit den polymerbildenden  $CF_x$ -Radikalen zu weniger reaktiven Verbindungen wie CO,  $CO_2$  oder  $COF_2$  reagiert. Somit erhöht sich die relative Dichte der ätzenden Fluoratome. Umgekehrt fördert die Zugabe von Wasserstoff die Polymerisationseigenschaften des Systems (siehe Abbildung 2.3). Wasserstoff reagiert mit den Fluoratomen zu HF, das sehr stabil ist (siehe Tabelle 2.1) und aus dem Reaktor gepumpt wird. Dadurch werden Rekombinationsprozesse zwischen Fluoratomen und  $CF_x$ -Radikalen unterdrückt und die relative Dichte der  $CF_x$ -Radikale im Plasma wird erhöht. Dabei ist es unerheblich, in welcher Form der Wasserstoff beigeführt wird. Der beschriebene Effekt lässt sich durch Zugabe von reinem Wasserstoff, ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder durch bereits im Monomer gebundenen Wasserstoff – wie bei den in dieser Arbeit untersuchten  $CHF_3$ -Entladungen – erzielen [42].

Um hohe Abscheideraten zu erzielen, müssen zusätzlich zu einem hohen  $CF_x/F$ -Verhältnis noch zwei weitere Bedingungen hinzukommen [9]:

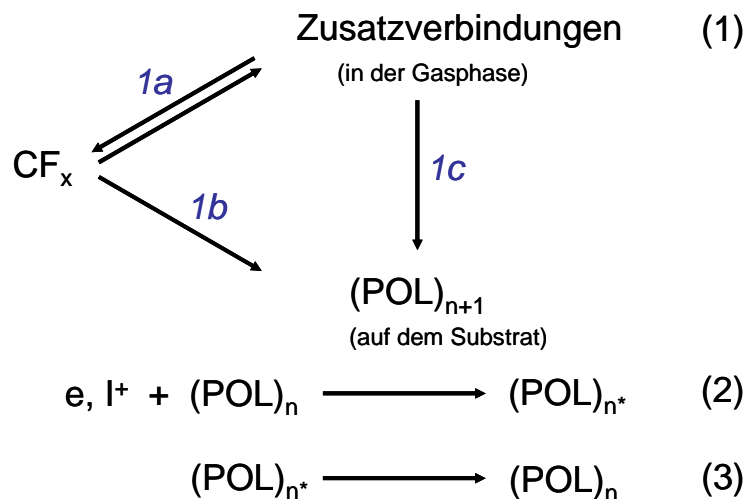
- Um einen Wachstumsprozess von  $CF_x$ -Radikalen an aktivierte Polymerverbindungen zu gewährleisten, muss im Plasma eine relativ hohe Dichte an schnellen Elektronen ( $E > 11$  eV) oder energetischen Ionen vorhanden sein.
- Die Substrate müssen auf moderaten Temperaturen gehalten werden.

### 2.5.3 Aktiviertes Wachstumsmodell

Zur Beschreibung des Schichtwachstumsmechanismus der Plasmaabscheidung von Fluorkohlenstoff-Polymeren schlagen d'Agostino et al. ein so genanntes

aktiviertes Wachstumsmodell (AGM – activated growth model) vor [9]. Das Reaktionsschema des AGM ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

Nach diesem Schema haben die  $CF_x$ -Radikale zwei Reaktionsmöglichkeiten: Zum einen können sie mit anderen Radikalen und ungesättigten Verbindungen in der Gasphase reagieren und gasförmige Zusatzverbindungen bilden (Prozess 1a). Andererseits können sie durch Reaktion mit aktiven Stellen der Polymeroberfläche  $(POL)_{n^*}$  zum Polymerwachstum auf dem Substrat beitragen (Prozess 1b) – ebenso wie die Zusatzverbindungen (Prozess 1c). Der Index  $n$  bezeichnet hierbei die Anzahl der Kohlenstoffatome der betrachteten Polymerkette. Prozess 2 beschreibt die Aktivierung der Polymeroberfläche, z. B. durch Entstehen von Bindungsbrüchen oder freien Radikalstellen (engl. dangling bonds). Hieran können - abhängig vom Substratpotential - sowohl positive Ionen als auch Elektronen beteiligt sein. Prozess 3 beschreibt die Deaktivierung der Oberfläche.



**Abbildung 2.5:** Aktiviertes Wachstumsmodell (AGM) der Fluorkohlenstoff-Plasmapolymerisation (nach [9]).

Durch Erhöhung der in das Plasma eingespeisten Leistung und des Prozessdrucks wird die Erzeugung der Radikale gesteigert und ihre Diffusion zur Oberfläche vermindert. Damit bilden sich schwerere Zusatzverbindungen und die Polymerisation im Gasraum wird gefördert. Hierdurch kann es auch zu einer unerwünschten Pulverbildung (snow effect) kommen [9, 43].

In dieser Arbeit wurden die Fluorkohlenstoff-Monomere  $\text{CHF}_3$  und  $\text{C}_3\text{F}_6$  verwendet. Beide Verbindungen sind unter Normalbedingungen ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1013\text{ mbar}$ ) gasförmig und können aufgrund ihres hohen Dampfdrucks ( $> 6\text{ bar}$  bei Raumtemperatur) dem Reaktor problemlos zugeführt werden.

## 2.6 Abscheidung von Siloxan-Schichten

Die Plasmaabscheidung glasartiger dünner Schichten auf Basis siliziumorganischer Monomere findet heutzutage bereits vielfältig Anwendung in unterschiedlichen industriellen Bereichen. Beschichtet werden beispielsweise Kunststoffoberflächen zur Erhöhung ihrer Kratzfestigkeit und zum Schutz vor UV-Licht (z. B. Brillengläser), sowie Metalloberflächen zum Schutz vor Korrosion, als Haftvermittler oder Dielektrikum in mikroelektronischen Bauelementen [44-46]. Wachsendes Interesse findet auch ihr Einsatz als Diffusionsbarriereschichten auf Verpackungsmaterialien [47, 48] und für biomedizinische Anwendungen [31]. Hierbei ist besonders von Vorteil, dass solche Schichten chemisch inert sind und sterilisiert werden können, ohne dabei ihre strukturellen Eigenschaften zu verändern [49, 50]. Die Gasbarriere-Eigenschaften siliziumorganischer Schichten sollen zukünftig auch für die Entwicklung und Herstellung organischer LED oder Solarzellen nutzbar gemacht werden [51].

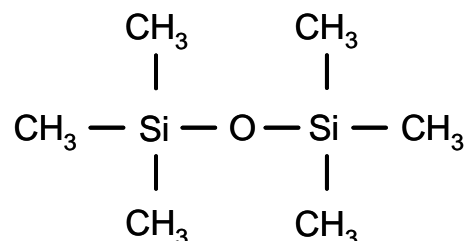
### 2.6.1 Hexamethyldisiloxan (HMDSO)

Zur Schichtabscheidung werden in dieser Arbeit das Monomer Hexamethyldisiloxan ( $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O}$ ), abgekürzt HMDSO und Sauerstoff verwendet. HMDSO ist nicht giftig und unter Normalbedingungen flüssig. Es hat einen relativ hohen Dampfdruck ( $98\text{ mbar}$  bei  $310\text{ K}$ ) und kann nach Erhitzen in einer Verdampfer-einheit dem Plasmareaktor in gasförmiger Form zugeführt werden [52]. Die Strukturformel des HMDSO-Moleküls ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Gegenüber anderen Precursoren, wie z. B. Tetramethoxysilan (TMOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ) oder Tetraethoxysilan (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) hat HMDSO den Vorteil, dass die Abscheidung bei deutlich geringeren Temperaturen (etwa  $50\text{ }^\circ\text{C}$ )



durchgeführt werden kann [53]. Dadurch wird eine Beschichtung temperatur-empfindlicher Substrate wie Kunststofffolien oder Elastomeren überhaupt erst möglich. Plasmapolymersierte HMDSO-Schichten werden auch als  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ - oder  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ -Schichten bezeichnet. Ihre stöchiometrische Zusammensetzung hängt von den Abscheidungsbedingungen, d. h. von den Prozessparametern bei der Schichtdeposition ab.



**Abbildung 2.6:** Strukturformel von Hexamethyldisiloxan (HMDSO).

### 2.6.2 Abscheidungscharakteristik

Die Bindungsenergie der Si-O-Bindung ist mit 8,3 eV deutlich höher als die der Si-C-Bindung mit 4,7 eV [54]. Die Fragmentierung von HMDSO im Plasma erfolgt daher überwiegend durch Abspaltung von Wasserstoff und Methylgruppen. Im Plasma rekombinieren diese teilweise zu leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen, wie plasmadiagnostische Untersuchungen verschiedener Autoren in der Literatur zeigen [55-57]. Zum Schichtbildungsmechanismus tragen sowohl Radikale als auch Ionen bei [11, 58].

Alexander et al. wiesen mittels Massenspektrometrie im Plasma positiv geladene Ionen mit bis zu 2,5 HMDSO-Einheiten nach, deren Entstehung sie auf elektrophile Additionsreaktionen an das Sauerstoffatom der Si-O-Bindung zurückführten. Weiterhin stellten sie fest, dass der relative Anteil der schwereren Fragmente mit zunehmender Plasmaleistung abnimmt [58].

Abscheideverhalten und Eigenschaften von HMDSO-Schichten lassen sich durch Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas wesentlich beeinflussen. Im Plasma reagiert Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffverbindungen zu CO- und COH-Gruppen, die ebenfalls leicht flüchtig sind und aus dem Reaktor gepumpt

werden. Hierdurch wird die Elimination organischer Gruppen beschleunigt und die Schichten erhalten durch die stabile Si-O-Si-Bindung einen anorganischen, glasartigen Charakter [11, 59]. Li et al. zeigten anhand massenspektrometrischer Untersuchungen, dass die Zugabe von Sauerstoff ebenfalls zu einer verstärkten Fragmentierung von HMDSO im Plasma führt [60].

### 2.6.3 Schichtstruktur

Tajima und Yanamoto untersuchten HMDSO-Schichten, die in einem Radiofrequenz-Plasma bei 13,56 MHz abgeschieden wurden, mittels Röntgen-Photoelektronen-, Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie [61]. Auf Basis dieser Analysen entwickelten sie eine hypothetische Struktur plasmapolymersierter HMDSO-Schichten bestehend aus einem Netzwerk aus -Si-O-Si-, -Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si- und -Si-O-CH<sub>2</sub>-Si-Einheiten, das durch Si-CH<sub>3</sub>, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> und Si-H-Gruppen terminiert wird.

Zahlreiche, in der Literatur beschriebene Untersuchungen mittels Infrarot-Spektroskopie zeigen ebenfalls, dass die charakteristischen strukturellen Einheiten von Siloxan-Monomeren in das Plasmapolymer eingebaut werden [46, 60, 62-64]. Charakteristisch sind die asymmetrischen Streckschwingungen der Si-O-Si-Bande und zahlreiche Absorptionsbanden von Kohlenwasserstoff- und Silylmethylgruppen wie C-H, -CH<sub>3</sub> und Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>. Darüber hinaus sind in den abgeschiedenen Schichten häufig weitere Banden zu erkennen, die nicht im Monomerspektrum auftreten, wie SiH-Streckschwingungen und CH<sub>2</sub>-Banden, die von Disilylmethylen- (Si-CH<sub>2</sub>-Si) und Disilyethylengruppen (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si) herrühren. Einige Autoren berichten zudem vom Auftreten von Si-OH-Banden [51, 65].

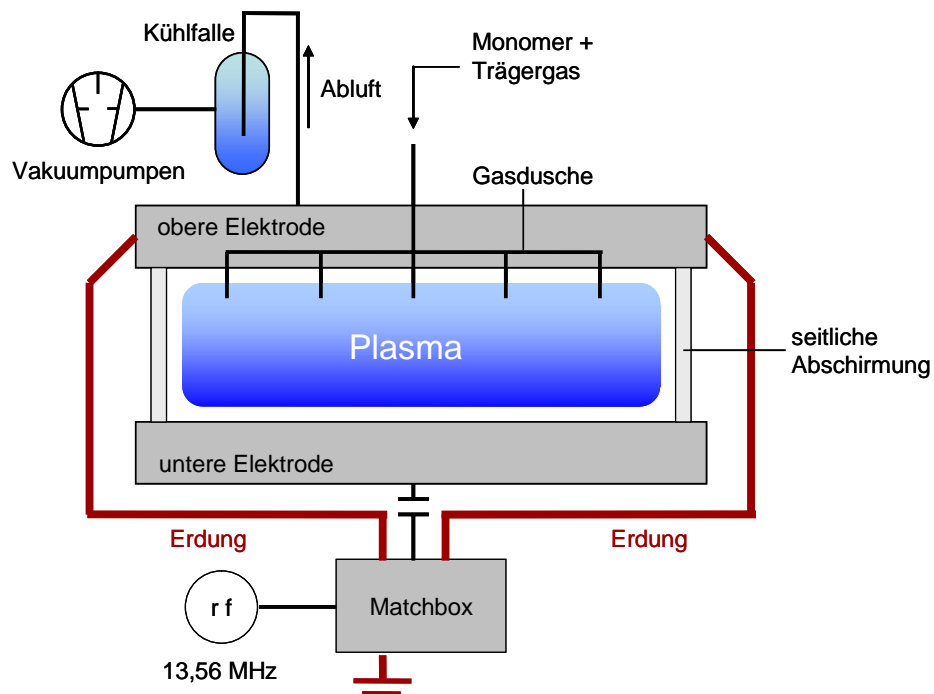
Aufgrund der Komplexität des Plasmapolymersationsprozesses lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen Plasmaspezies und Schichtstruktur herstellen. Dies liegt insbesondere daran, dass die Wechselwirkung zwischen den aktiven Radikalen in der Gasphase und der Substrat- bzw. Schichtoberfläche keiner direkten Messung zugänglich ist [66]. Ob Radikale an die Oberfläche angebunden werden oder Fragmente aus der Oberfläche herauslösen, hängt von den Prozessparametern und dem verwendeten Reaktortyp ab.

## 2.7 Verwendete Plasmareaktoren

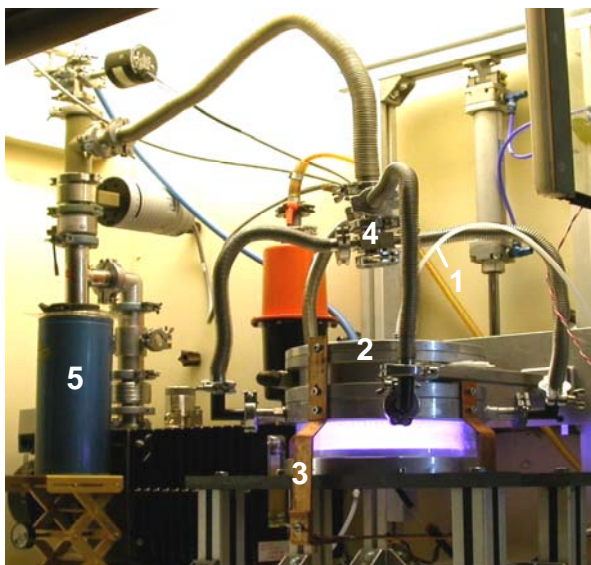
Die Abscheidung der in dieser Arbeit untersuchten Schichten erfolgte an Plasmareaktoren des Fraunhofer-Instituts für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik in Stuttgart. Abbildung 2.7 (a) zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Reaktortyps. Für die Fluorkohlenstoff-Beschichtungsreihen wurden zwei zylindrische Reaktoren verwendet, der kleinere der beiden hat einen Innendurchmesser von etwa 20 cm und ist in Abbildung 2.7 (b) zu sehen. Der größere hat einen Innendurchmesser von ca. 29 cm, der Elektrodenabstand betrug bei beiden 5 cm. Für die HMDSO-Beschichtungen kam ein quaderförmiger, so genannter A3-Reaktor zum Einsatz (die Innenfläche entspricht der Größe DIN A3, Elektrodenabstand: 8,6 cm, siehe Abbildung 2.7 (c)).

Sämtliche Reaktoren bestehen aus planparallelen Aluminiumelektroden mit seitlicher, durchsichtiger Abschirmung aus Polycarbonat. Die Plasmaanregung erfolgt jeweils an der unteren Elektrode über eine kapazitiv eingekoppelte Hochfrequenz (Radiofrequenz, RF) von 13,56 MHz. Die Substrate werden mit der zu beschichtenden Seite nach oben auf die untere Elektrode gelegt. Der Gaseinlass erfolgt jeweils über die obere, geerdete Elektrode. Gasduschen sorgen für ein homogenes Angebot an Prozessgas. Bei den Zylinderreaktoren bestehen diese aus gelochten Aluminiumblechen, im Falle des A3-Reaktors wird über 400 symmetrisch angeordnete Glasröhrchen eine gleichmäßige Prallströmung zur unteren Elektrode erzeugt. Bei dem großen Zylinderreaktor wird die Kammer über Lochgitter an der unteren Elektrode mittels Drehschieberpumpen evakuiert. Zudem kann bei diesem der Abstand zwischen den Elektroden variabel eingestellt werden. Die Evakuierung des kleinen Zylinderreaktors und des A3-Reaktors erfolgt über vier bzw. zwei seitliche Gasauslässe (siehe Abbildung 2.7 (b) und (c)). Da der A3-Reaktor größer als die beiden zylindrischen Reaktoren ist, sorgt bei diesem eine zusätzliche Rootspumpe für ein schnelles Abpumpen der Kammer. Pumpen und Reaktorkammer sind bei allen Reaktoren über mit Stickstoff betriebene Kühlfallen verbunden. Der erreichbare Minimaldruck liegt jeweils zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$  mbar.

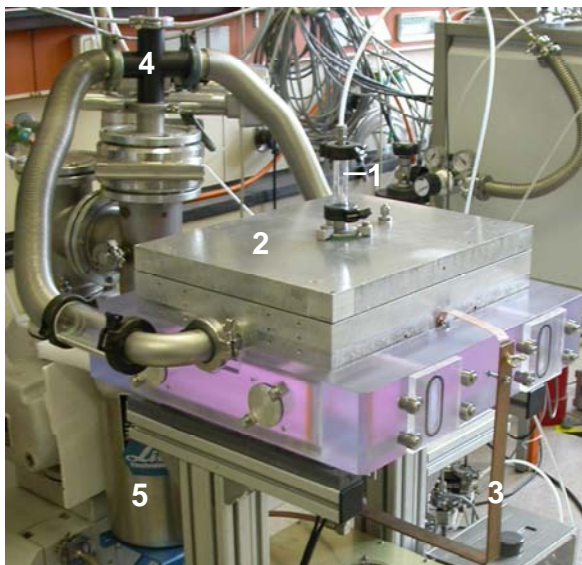
a)



b)



c)



**Abbildung 2.7:**

- a) Schematische Darstellung des verwendeten Reaktortyps.
- b) Kleiner Zylinderreaktor zur Abscheidung von Fluorkohlenstoffschichten.
- c) DIN A3-Reaktor zur Abscheidung von HMDSO-Schichten.

Bei beiden Reaktoren gekennzeichnet:

- 1 – Gaszuleitung
- 2 – Obere Elektrode
- 3 – Kupferblech zur Erdung
- 4 – Gasabsaugung
- 5 – Stickstoff-Kühlfalle

Im Gegensatz zur Gleichstrom- (DC) Anregung bietet die Hochfrequenz- (HF) Anregung die Möglichkeit, sowohl metallische als auch elektrisch isolierende Substrate zu verwenden bzw. elektrisch isolierende Schichten abzuscheiden [20, 21].

Bedingt durch die hohe Anregungsfrequenz erfolgt der Energieeintrag in das Plasma nur auf die Elektronen. Bei asymmetrischer Elektrodenkonfiguration bildet sich aufgrund der inhomogenen elektrischen Feldverteilung und wegen der kapazitiven Kopplung eine konstante Vorspannung (engl. self bias) aus [20]. Bei den hier vorliegenden symmetrischen Reaktoren kann die elektrische Feldverteilung in guter Näherung als homogen betrachtet werden. Hierdurch entsteht nahezu kein Self bias und es liegen definierte Plasmarandbereiche vor. Das homogen brennende Plasma ermöglicht somit eine gleichmäßige Schichtabscheidung innerhalb des Reaktorvolumens.

Über die Aluminiumelektroden wird die durch den Plasmaprozess entstehende Wärme gut nach außen abgeführt, wodurch die Substrate auf moderaten Temperaturen gehalten werden können. Weitere Details zu Aufbau und Funktionsweise der verwendeten Reaktoren sind unter anderem in den Referenzen [6, 14, 67, 68] zu finden.

# **Kapitel 3**

## Charakterisierungsverfahren

### 3. Charakterisierungsverfahren

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Verfahren zur analytischen und funktionalen Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten dargestellt. Bei der Aufklärung der chemischen Zusammensetzung und Bindungsverhältnisse der Schichten kommt der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie eine besondere Bedeutung zu. Das Zusammenspiel der aufgeführten Charakterisierungsmethoden ermöglicht eine detaillierte Analyse der Funktions-Eigenschafts-Beziehungen der untersuchten Proben.

#### 3.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

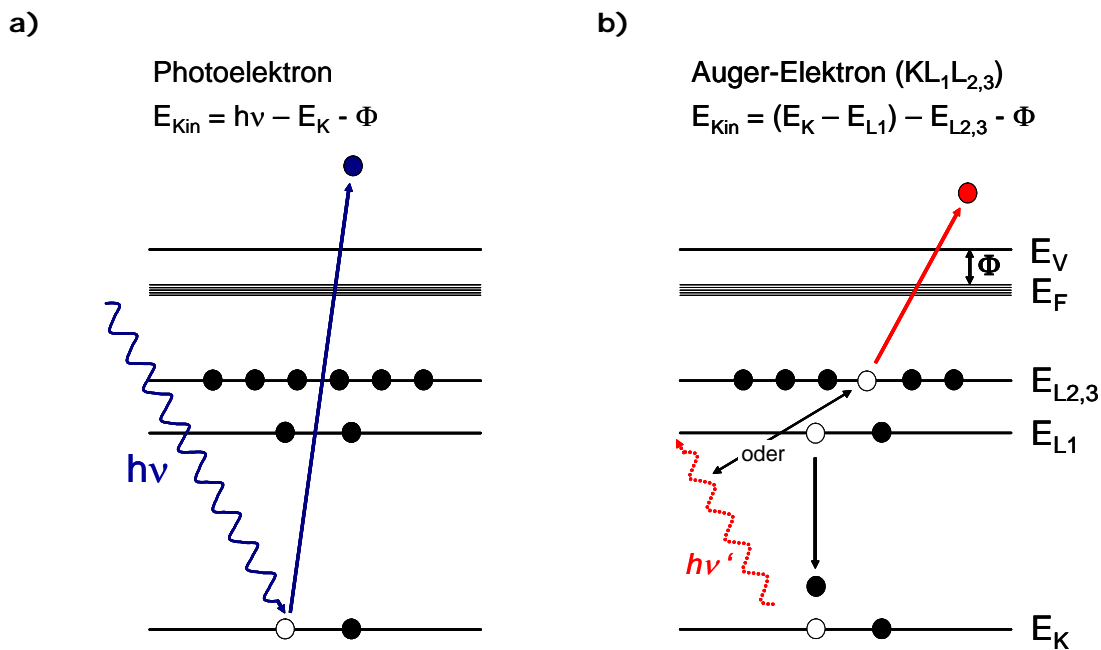
Bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS – x-ray photoelectron spectroscopy) wird die Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Durch den Photoeffekt werden Elektronen aus kernnahen Schalen der Atome herausgeschlagen, wobei die gesamte Energie des Photons an das emittierte Photoelektron übertragen wird. Der Zusammenhang zwischen Bindungsenergie  $E_B$  und kinetischer Energie  $E_{kin}$  der ausgelösten Photoelektronen sowie der eingestrahlten Photonenenergie  $h\nu$  wird durch folgende Gleichung beschrieben [69, 70]:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi . \quad (3.1)$$

Darin beschreibt  $\Phi$  die Austrittsarbeit, d. h. die Differenz zwischen der Bindungsenergie des Elektrons bezogen auf Vakuumenergie und Fermi-niveau. Die kinetische Energie der Photoelektronen  $E_{kin}$  wird gemessen und ihre Bindungsenergie  $E_B$  nach Gleichung 3.1 ermittelt. Die Auftragung der Intensität über der Bindungsenergie gibt ein Abbild der besetzten elektronischen Zustände der untersuchten Materialoberfläche. Da die Bindungsenergien elementspezifisch sind, lassen sich somit Aussagen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche treffen. Alle Elemente außer Wasserstoff und Helium können mittels XPS detektiert werden.

Nach dem Photoionisationsprozess kann das entstehende Loch durch ein Elektron aus einer höheren Schale gefüllt werden. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder in Form eines Photons oder an ein Elektron aus der gleichen oder einer höheren Schale abgegeben werden. Der erstgenannte Prozess wird Röntgenfluoreszenz, der zweite nach seinem Entdecker Auger-Prozess genannt. Welcher der beiden Prozesse überwiegt, hängt von der Ordnungszahl  $Z$  der Atome ab, bei leichten Elementen ist der Auger-Prozess sehr viel wahrscheinlicher. In Abbildung 3.1 ist eine schematische Darstellung der Prozesse an einem Beispiel gezeigt: Ein Photon erzeugt ein Loch in der K-Schale, das von einem Elektron aus der  $L_1$ -Schale aufgefüllt wird. Die Übergangsenergie ( $E_K - E_{L_1}$ ) wird als charakteristisches Röntgenquant oder an ein Auger-Elektron aus der  $L_{2,3}$ -Schale abgegeben. Dessen kinetische Energie beträgt in diesem Fall:

$$E_{\text{kin}} = (E_K - E_{L_1}) - E_{L_{2,3}} - \Phi. \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.1:**

a) Schematische Darstellung des Photoionisationsprozesses.

b) Röntgenfluoreszenz und Auger-Übergang als mögliche Relaxationsprozesse.

In einer genaueren Rechnung müssten in Gleichung 3.2 zusätzlich Wechselwirkungsenergien zwischen den Schalen  $L_1$  und  $L_{2,3}$  sowie weitere, atomare Relaxationsenergien der Vielteilchenzustände berücksichtigt werden [69].



Die Augerelektronen treten in XPS-Spektren neben den Photoelektronen in Erscheinung und sind ebenfalls elementspezifisch. Dies wird in der Auger-Elektronen-Spektroskopie, kurz AES genannt, ausgenutzt. Meist erfolgt die Anregung hier allerdings mit hochenergetischen Elektronen statt mit Röntgenphotonen. Das Loch in der inneren Schale wird dann durch Elektronenstöße erzeugt. Wie in Gleichung 3.2 ersichtlich, ist die Entstehung der Auger-Elektronen unabhängig von der Primäranregung. Diese Tatsache wird in der Praxis zur Trennung sich überlagernder Auger- und XPS-Übergänge in den Spektren ausgenutzt.

Historisch bedingt haben sich bei XPS und AES unterschiedliche Notationen zur Kennzeichnung der Übergänge etabliert. Bei der XPS wird die spektroskopische und bei der AES die Röntgennotation verwendet. Beide basieren auf dem  $j$ - $j$ -Kopplungsschema von Spin-Bahnmomenten der Elektronen und sind daher äquivalent [71].

#### *Informationstiefe*

Die Oberflächenempfindlichkeit der XPS rührt von den Austrittstiefen der Photo- und Augerelektronen her. Während die Röntgenstrahlung im gebräuchlichen Energiebereich bis zu einige  $\mu\text{m}$  tief in das Material eindringt, stammen die ausgelösten Elektronen nur aus den obersten Atomlagen der Probe. Die Austrittstiefe ist abhängig von ihrer kinetischen Energie. In Abbildung 3 (a) ist die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen  $\lambda$  in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie nach Seah und Dench aufgetragen [72]. Die Werte von  $\lambda$  liegen für die bei der XPS üblichen Elektronenenergien von 100-1500 eV im Bereich von nur wenigen Atomlagen. 95 % der Signalintensität stammen aus einer Probentiefe von bis zu  $3 \lambda$ .

Die Oberflächenempfindlichkeit der Methode lässt sich durch winkelabhängige Messungen (ARXPS – angle resolved XPS) noch steigern. Durch Verkippen der Probe wird hierbei der Eintrittswinkel der Elektronen zum Analysator verändert. Dadurch verlängert sich der effektive Weg der Elektronen im Festkörper (siehe Abbildung 3 (b)). Seien  $\Theta_p$  der Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Oberflächennormale und  $\Theta$  der Winkel zwischen Oberflächennormale und Analysator, dann verändert sich die Informationstiefe  $z(\Theta)$  gemäß:

$$z(\Theta) = z(0^\circ) \cdot \cos \Theta . \quad (3.3)$$

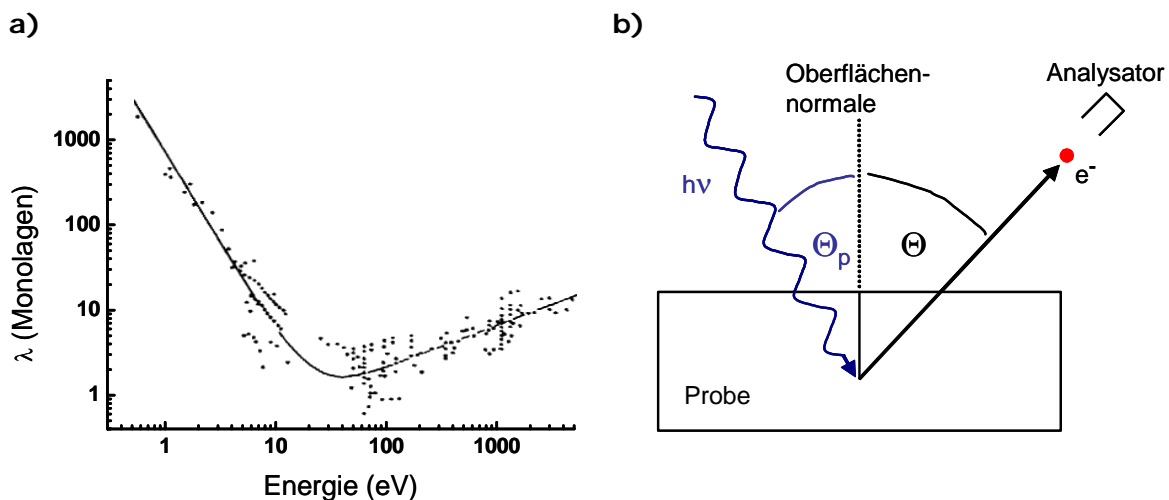
Die so genannte mittlere Analysetiefe beschreibt die Tiefe, aus der 63 % der Signalintensität stammen. Sie ist folgendermaßen definiert [73]:

$$d_m = \lambda \cdot \cos \Theta . \quad (3.4)$$

Wird ein Signal durch eine darüberliegende, homogene Schicht der Dicke  $d$  abgeschwächt, so gilt für seine Intensität  $I$  in Abhängigkeit der ursprünglichen Intensität  $I_0$  [74]:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cdot \cos \Theta}\right) . \quad (3.5)$$

Bei ARXPS-Messungen sind stets die Informationen der obersten Lagen in den Spektren enthalten und eine Aufspaltung mehrlageriger Schichtsysteme ist nur über aufwendige numerische Verfahren möglich [75].



**Abbildung 3.2:**

- a) Universalkurve der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda$  in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen nach Seah und Dench [72].  
 b) Skizze zur Winkelabhängigkeit der Informationstiefe bei der ARXPS.

### *Strahlungsquellen*

Für XPS-Messungen im Labormaßstab wird in der Regel die charakteristische  $K_{\alpha}$ -Strahlung von Magnesium ( $Mg K_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1253,6$  eV) oder Aluminium ( $Al K_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486,6$  eV) verwendet. Wenn die Anregungsenergie variabel sein muss, kommt auch monochromatisierte Synchrotronstrahlung zum Einsatz.

Die Energieverteilungsbreite der Photoelektronen hängt wesentlich von der Linienbreite der Röntgenstrahlung ab. Um aus den Spektren auch chemische Informationen zu erhalten, sollte diese deutlich kleiner als 1,0 eV sein. Mit einem Monochromator lässt sich die Halbwertsbreite der  $Al K_{\alpha}$ - bzw.  $Mg K_{\alpha}$ -Strahlung deutlich reduzieren. Außerdem werden das Auftreten so genannter Satellitenpeaks und der Bremsstrahlungsuntergrund eliminiert. Satellitenpeaks entstehen aufgrund von Photoionisation durch höherenergetische Komponenten der Röntgenstrahlung. Im XPS-Spektrum sind sie als Nebenpeaks bei höherer kinetischer Energie, d. h. entsprechend scheinbar niedrigerer Bindungsenergie zu erkennen.

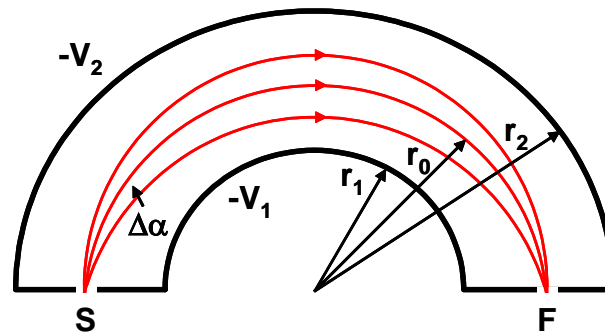
Die Monochromatisierung erfolgt durch Röntgenbeugung an einem Quarzkristall. Durch Fokussierung auf die  $K_{\alpha 1}$ -Linie der Dubletts kann die Strahlungsbreite deutlich reduziert werden [69]. Durch Verwendung des Monochromators nimmt der Photonenfluss ab, weshalb meist eine längere Messdauer in Kauf genommen werden muss. Bei Messungen an Polymeroberflächen ist zu beachten, dass es ohne Monochromatisierung zu Strahlungsschäden kommen kann, die bei Foliensubstraten häufig als Verfärbung erkennbar sind. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen ist überwiegend und soweit nicht anders vermerkt die monochromatisierte  $Al K_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet worden, deren Halbwertsbreite weniger als 0,4 eV beträgt [70].

### *Analysator*

Bei allen elektronenspektroskopischen Messverfahren ist die Analyse der Energieverteilung der von der Oberfläche emittierten Elektronen von zentraler Bedeutung. Bei der XPS wird hierzu meist ein konzentrischer Halbkugelanalysator (CHA – concentric hemispherical analyzer) eingesetzt (siehe Abbildung 3.3).

Die in den Analysator eintretenden Elektronen werden durch das unterschiedliche Potential  $V_1$  und  $V_2$  der beiden Halbkugeln mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$  auf

halbellipsenförmige Bahnen gezwungen. Eintrittsspalt S und Fokus F liegen in einer Ebene.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung eines konzentrischen Halbkugelanalytors.

Elektronen, die mit der Energie  $E = eV_0$  entlang der Äquipotentialfläche mit Radius  $r_0$  in den Eintrittsspalt eintreten, werden genau dann in F fokussiert, wenn gilt [76]:

$$V_1 - V_2 = V_0 \cdot \left( \frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right). \quad (3.6)$$

Für Elektronen, die innerhalb eines homogen ausgeleuchteten Winkelintervalls  $\Delta\alpha$  in den Analysator eintreten, ist die relative Energieauflöung gegeben durch:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{w_S + w_F}{4r_0} + (\Delta\alpha)^2. \quad (3.7)$$

Dabei beschreiben  $w_S$  und  $w_F$  die Breite von Eintritts- bzw. Austrittsspalt und  $\Delta E$  die Halbwertsbreite des Peaks mit der kinetischen Energie  $E$ .

Bevor die Photoelektronen in den Analysator eintreten, werden sie durch ein System elektrostatischer Linsen auf eine konstante Energie, Passenergie genannt, abgebremst. Diese kann bei dem in dieser Arbeit verwendeten Laborgerät vom Typ PHI 5500 MT (siehe unten) im Bereich von 10 – 200 eV gewählt werden. Aus Gleichung 3.7 ist ersichtlich, dass die absolute Energieauflöung

$\Delta E$  des Analysators umso besser ist, je niedriger die Passenergie  $E$  ist. Das Detektorsystem besteht hierbei aus mehreren einzelnen Channeltrons.

### *Quantifizierung*

Zur Quantifizierung der Elementzusammensetzung einer Oberfläche werden bei der XPS die Flächen unter den Intensitätspeaks herangezogen, wobei der Untergrundabzug nach einem empirischen Verfahren vorgenommen wird. Der Photoelektronenstrom  $I_A(X)$  des Rumpfniveaus  $X$  eines Elementes  $A$  in einem Festkörper nach Ionisation durch ein Röntgenquant der Energie  $h\nu$  lässt sich beschreiben als [69]:

$$I_A(X) = K \cdot \sigma_A(h\nu, X) \cdot \beta_A(h\nu, X) \cdot n_A \cdot \lambda_M(E_A) \cdot \cos \Theta. \quad (3.8)$$

Hierbei sind  $\sigma_A(h\nu, X)$  der photoelektrische Ionisationswirkungsquerschnitt und  $\beta_A(h\nu, X)$  der Asymmetrieparameter der Photoemission aus dem Rumpfniveau  $X$  durch  $h\nu$ . Dabei geht die genaue Geometrie, d. h. auch der Winkel der Licht-einstrahlung ein.  $n_A$  bezeichnet die über die Analysetiefe gemittelte Atomdichte des Elementes  $A$ ,  $\lambda_M(E_A)$  die inelastische mittlere freie Weglänge von Photoelektronen mit kinetischer Energie  $E_A$  in der das Element  $A$  enthaltenden Matrix  $M$  und  $\Theta$  der Emissionswinkel zur Oberflächennormalen. Die Proportionalitätskonstante  $K$  ist abhängig vom eingestrahnten Photonenfluss. Die Analysatortransmission und die Detektoreffizienz ändern sich während der Messungen nicht, sofern die elektronenoptische Transmission von Linsen und Analysator korrigiert wird. Aus Gleichung 3.8 erhält man unmittelbar die Atomdichte des Elementes  $A$ :

$$n_A = \frac{I_A(X)}{K \cdot \sigma_A(h\nu, X) \cdot \beta_A(h\nu, X) \cdot \lambda_M(E_A) \cdot \cos \Theta} = \frac{I_A}{S_A}. \quad (3.9)$$

Der Nenner in Gleichung 3.9 wird auch Empfindlichkeitsfaktor (engl. sensitivity factor) genannt. Für zwei Elemente  $A$  und  $B$  gilt somit:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A / S_A}{I_B / S_B} \quad (3.10)$$

Für jedes Spektrometer kann somit ein Satz relativer Empfindlichkeitsfaktoren  $S_i$  experimentell ermittelt werden, mit deren Hilfe dann die Elementkonzentration  $C_A$  des Elementes A als Erweiterung von Gleichung 3.10 bestimmt werden kann gemäß [69, 70]:

$$C_A = \frac{n_A}{\sum n_i} = \frac{I_A / S_A}{\sum I_i / S_i} \quad (3.11)$$

Für die Elementquantifizierung in dieser Arbeit wurde ebenfalls die Methode der relativen Empfindlichkeitsfaktoren angewandt. Der Untergrundabzug wurde nach der von Shirley etablierten Methode vorgenommen [77].

#### *Spektrale Information und chemische Verschiebung*

In XPS-Spektren können neben Photoelektronen- und Augerelektronenpeaks weitere, charakteristische Linien auftreten. Sie lassen sich einteilen in instrumentell bedingte und probenspezifische Linien [78]. Zu den instrumentell bedingten Linien zählen die bereits erwähnten Satellitenpeaks, die bei Verwendung des Monochromators nicht vorhanden sind. Die so genannten Plasmonenverlustpeaks sind probenspezifisch. Sie entstehen aufgrund von inelastischen Wechselwirkungen der Sekundärelektronen mit dem Elektronengas der Probe und treten besonders bei Metallen deutlich in Erscheinung. Sie können ebenfalls zur Elementquantifizierung beitragen. In dieser Arbeit sind allerdings ausschließlich die primären Photo- und Augerelektronenpeaks herangezogen worden.

Der direkte Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Bindungsenergie der Photoelektronen bei der XPS erlaubt in vielen Fällen eine Zuordnung des Bindungszustandes der Elemente. Die Veränderung der Valenzelektronendichte eines Atoms durch seine Bindungspartner wirkt sich unmittelbar auf das elektrostatische Potential der Rumpfelektronen aus. Die damit verbundene Änderung der Bindungsenergie ist im XPS-Spektrum als Peakverschiebung

erkennbar und wird chemische Verschiebung (engl. chemical shift) genannt. Aussagen zur chemischen Bindungsumgebung der untersuchten Elemente lassen sich durch einen Vergleich mit Literaturdaten treffen. Eine Vielzahl von Untersuchungen verschiedener Autoren zu chemischen Verschiebungen unterschiedlicher Elementkompositionen liegen in tabellierter Form vor [70, 79-82].

#### *Auger-Parameter*

Chemische Verschiebung tritt im XPS-Spektrum auch bei den Augerelektronen-peaks auf und ist für einige Elemente sogar ausgeprägter als bei den Photoelektronen-Peaks. Der erstmals von Wagner eingeführte Auger-Parameter  $\alpha$  kombiniert die chemischen Verschiebungen von Auger- und Photoelektronen-Peak [83]. Er ist folgendermaßen definiert [84]:

$$\alpha = E_{\text{kin}}(\text{XYZ}) + E_{\text{B}}(W). \quad (3.12)$$

Darin sind  $E_{\text{kin}}(\text{XYZ})$  die kinetische Energie des Auger-Übergangs XYZ und  $E_{\text{B}}(W)$  die Bindungsenergie eines Elektrons eines Niveaus W. Der Auger-Parameter ist unabhängig von der Photonenenergie und von Aufladungen der Oberfläche, sofern Auger- und Photoelektronen-Peaks im gleichen Spektrum gemessen werden. Somit spielt die Energiekalibrierung keine Rolle bei der Bestimmung von  $\alpha$ . Bereits sehr kleine chemische Verschiebungen sind messbar und können Bindungszuständen zugeordnet werden. Werte von Auger-Parametern verschiedener Elementkompositionen liegen ebenfalls in tabellierter Form vor [79-82, 85].

#### *Messprozedur*

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde ein XPS Laborgerät des Typs PHI 5500 MT der Firma Physical Instruments eingesetzt. Die vom Monochromator einfallende Röntgenstrahlung und die Analysatorachse sind bei diesem Gerät rechtwinklig zueinander angeordnet ( $\Theta + \Theta_{\text{p}} = 90^\circ$  in Abbildung 3.2 (b)). Die Röntgenquelle wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einer Leistung von 300 W betrieben. Über eine Blende wurde ein kreisförmiger Analysefleck von ca. 800  $\mu\text{m}$  Durchmesser eingestellt. Standard-

mäßig wurden die Messungen bei einem Winkel von  $\Theta = 45^\circ$  zur Analysatorachse durchgeführt. Bei den ARXPS-Messungen wurde der Analysewinkel durch Verkippen des Probenellers schrittweise zwischen  $\Theta = 20^\circ$  bis  $\Theta = 70^\circ$  variiert. Der Basisdruck in der UHV-Kammer betrug während der Messungen etwa  $0,5 - 3 \times 10^{-9}$  mbar. Jede Probe wurde zunächst einmal im so genannten Übersichtsmodus (engl. survey scan) analysiert. Das dabei erfasste Bindungsenergieintervall von 0 eV bis ca. 1100 eV gewährleistet, dass alle auf der Oberfläche befindlichen Elemente der untersuchten Proben detektiert werden. Zur Quantifizierung und Peakentfaltung wurden Detailspektren aufgenommen, bei denen nur die Energiebereiche der detektierten Elemente hochaufgelöst analysiert wurden. Im Übersichtsmodus betrug die Schrittweite 0,4 eV bei einer Passenergie von 187 eV, für die Detailspektren wurde die Schrittweite bei einer Passenergie von 23,5 eV auf 0,1 eV eingestellt. Aufladungen durch die Röntgenbestrahlung bei nicht oder nur schlecht leitenden Proben wurden durch niederenergetischen Elektronenbeschuss einer Elektronenkanone, Neutralisator genannt, kompensiert. Die statistischen Fehler bei der Quantifizierung wurden durch Messungen an verschiedenen Probenstellen ermittelt. Zur Aufnahme der Messungen wurde die PHI Access<sup>TM</sup>-Software und zur Analyse der Spektren die Multipak<sup>TM</sup>-Software, Version 6.1, der Firma Physical Electronics verwendet. Um Veränderungen der Oberflächenchemie und Fehlinterpretationen insbesondere bei den ultra-dünnen Schichten zu vermeiden, wurde kein Sputterätzen vor den Analysen durchgeführt.

### **3.2 Rasterkraftmikroskopie**

Zur Analyse von Oberflächentopographien wurde ein Rasterkraftmikroskop (AFM – atomic force microscope) verwendet. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine sehr feine Tastspitze, die sich am Ende eines Federbalkens befindet, rasterförmig über die zu untersuchende Probe geführt. Die Rasterbewegung in der horizontalen Ebene wird von Piezoaktuatoren gesteuert. Spitze und Federbalken bewegen sich entsprechend der Topographie der Oberfläche in vertikaler Richtung. Die Auslenkung des Federbalkens wird mit einem an dessen Rückseite reflektierten Laserstrahl von einer Photodiode detektiert.



Bei der Rasterkraftmikroskopie unterscheidet man zwei Betriebsarten. Im statischen Modus (engl. contact mode) wird die Spitze in direktem Kontakt über die Oberfläche geführt. Die vertikale Auslenkung des Federbalkens wird durch Variation der Spannung am z-Piezo konstant gehalten. Im dynamischen Modus (engl. tapping mode) wird der Federbalken zusätzlich mit seiner Eigenfrequenz angeregt. Kommt das System bei vertikaler Annäherung an die Probe in deren Wechselwirkungsbereich, so nimmt die Amplitude der Schwingung vor allem aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung ab. Außerdem kommt es zu einer Phasenverschiebung gegenüber dem anregenden Oszillator. Die Abnahme der Schwingungsamplitude dient im dynamischen Modus als Regelsignal zur Bestimmung der Oberflächentopographie. Bei beiden Betriebsarten wird die an den Piezoaktuatoren anliegende Spannung als Bildinformation verwendet. Auf diese Weise ist eine hochauflösende Darstellung von Oberflächenstrukturen möglich. Das Auflösungsvermögen reicht in der Vertikalen sogar unter 1 Å. Der dynamische Modus hat insbesondere den Vorteil, dass der Spitzenverschleiß deutlich geringer ist [86, 87].

#### *Rauhigkeitsbestimmung*

Aus der Höhenverteilung der Oberflächenpunkte lässt sich unmittelbar die Rauigkeit der Oberfläche in dem aufgenommenen Messfenster bestimmen. Zu ihrer Charakterisierung wird die Höhenverteilung in erster Näherung meist als gaußförmig angenommen. Als Rauigkeit wird dann die Standardabweichung der Verteilung, kurz RMS-Wert (RMS – root mean square), angegeben, der folgendermaßen definiert ist [86]:

$$R_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - x_M)^2} . \quad (3.13)$$

Dabei sind  $N$  = Anzahl der Messpunkte,  $x_i$  = Höhenwert des Messpunktes  $i$  und  $x_M$  = Mittelwert der Verteilung. Höhere Momente der Verteilung, wie Schiefe und Kurtosis, sind in dieser Definition nicht berücksichtigt. In dieser Arbeit angegebene Rauigkeitswerte sind RMS-Werte.

### *Phasenkontrastanalyse*

Neben der Amplitudendifferenz zur Bestimmung der Oberflächentopographie kann im dynamischen Modus auch die Phasenverschiebung zwischen Anregungssignal und Schwingung des Federbalkens zur Bildgebung verwendet werden (engl. phase imaging). Phasenkontrast und Topographie können simultan abgebildet werden. Das Phasensignal ist sensitiv gegenüber kurz- und langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche. Das Anwendungsfeld dieser Methode reicht vom Nachweis von Oberflächenkontaminationen oder Materialkontrasten bis zur Differenzierung von Regionen mit unterschiedlicher Adhäsion, Reibung, Viskoelastizität und elektrischen oder magnetischen Eigenschaften [88]. Da häufig das Zusammenspiel verschiedener Wechselwirkungskräfte das Phasensignal beeinflusst, lässt sich in solchen Fällen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Phasenkontrast und einer bestimmten Materialeigenschaft herstellen [89]. Dennoch lassen sich wertvolle Hinweise insbesondere über Verunreinigungen und chemische Veränderungen von Oberflächen durch Plasmaprozesse mit dieser Methode gewinnen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an einem Rasterkraftmikroskop des Typs Nanoscope Dimension<sup>TM</sup> 5000 der Firma Digital Instruments vorgenommen. Dabei wurden Siliziumspitzen verwendet mit Radien von ca. 40-50 nm.

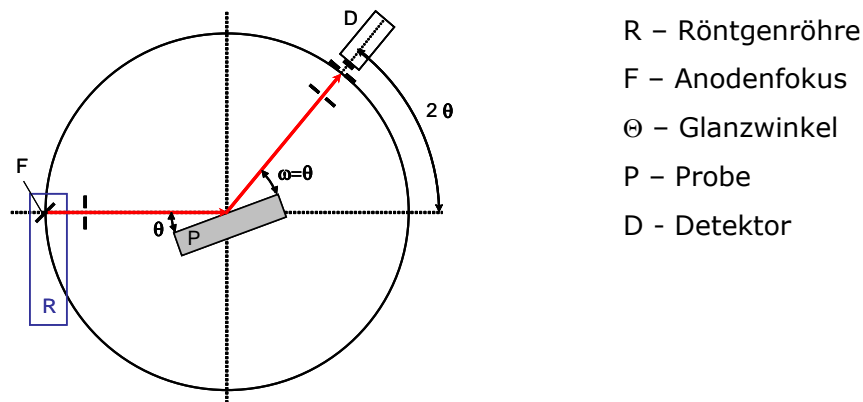
### **3.3 Röntgenreflektometrie**

Die Diskussion über das Wachstumsverhalten ultra-dünner Schichten setzt die genaue Kenntnis von Schichtdicken und Abscheidungsraten voraus. Die Röntgenreflektometrie (XRR – x-ray reflectometry) erlaubt eine sehr genaue Quantifizierung von Schichtdicken im Bereich von 2-200 nm. Ist die Stöchiometrie des untersuchten Materials bekannt, lässt sich auch dessen Massendichte bestimmen. Außerdem liefert die Röntgenreflektometrie die Grenzflächenrauigkeiten mehrlagiger Schichtsysteme.

In Abbildung 3.4 ist das Messprinzip dargestellt. Ein monochromatischer Röntgenstrahl wird unter Einfallswinkeln  $\Theta$  zwischen  $0^\circ$  und bis zu  $5^\circ$  auf die

Probe P fokussiert. Die unter dem Winkel  $2\Theta$  reflektierte Intensität wird dann als Funktion des Glanzwinkels  $\Theta$  gemessen.

Die Reflexion von Röntgenstrahlung an Grenzflächen basiert auf dem Unterschied der Elektronendichte benachbarter Schichten. Der komplexe Brechungsindex  $n$  sämtlicher Elemente für Röntgenstrahlung liegt in der Nähe von 1 und lässt sich schreiben als [90]:



**Abbildung 3.4:** Messprinzip der Röntgenreflektometrie. Die Probe P muss so justiert werden, dass die gemeinsame Drehachse mit dem Detektor in der Probenoberfläche liegt. Die Röhre liegt mit dem Anodenfokus F auf dem Detektorkreis.

$$n = 1 - \delta + i\beta. \quad (3.14)$$

Für die Dispersion  $\delta$  und  $\beta$  gilt hierbei:

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \cdot (Z + f') \cdot \frac{N_A}{A} \cdot \rho, \quad (3.15)$$

$$\beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \cdot f'' \cdot \frac{N_A}{A} \cdot \rho. \quad (3.16)$$

In den Gleichungen 3.15 und 3.16 bezeichnen  $r_0$  den klassischen Elektronenradius,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $Z$  die Atomzahl,  $N_A$  die Avogadro-Zahl,  $A$  die Atommasse und  $\rho$  die Massendichte des untersuchten Materials. Die dispersionsabhängigen Korrekturterme  $f'$  und  $f''$  berücksichtigen Einflüsse möglicher Röntgenabsorptionskanten. Die Parameter  $\delta$  und  $\beta$  sind positiv und haben typischerweise Werte von  $\delta \approx 10^{-5}$  und  $\beta \approx 10^{-6}$  [90, 91].

Bei sehr flachen Einfallswinkeln bis zum so genannten kritischen Winkel  $\Theta_c$  ( $\Theta_c \approx 0,2^\circ$ ) tritt Totalreflexion auf. Hieraus kann die Massendichte  $\rho$  bestimmt werden. Es gilt [91]:

$$\Theta_c \approx \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{r_0 \lambda^2}{\pi} N_A \frac{(Z + f')}{A} \cdot \rho}. \quad (3.17)$$

Für Winkel  $\Theta_m$  oberhalb des kritischen Winkels dringt die Welle in den Film ein und es kommt zu Reflexen an dessen Ober- und Unterseite, die zu winkelabhängigen Interferenzen führen. Der Gangunterschied für das m-te Interferenzmaximum beträgt hierbei [91]:

$$m\lambda = 2d \sqrt{\Theta_m^2 - 2\delta}. \quad (3.18)$$

Ist das Substrat optisch dichter als der Film, muss wegen des Phasensprungs an der Grenzfläche  $m$  durch  $m + 1/2$  ersetzt werden. Für  $Q_m \gg Q_c$  kann aus den Gleichungen 3.17 und 3.18 die Schichtdicke anhand der Differenz zweier benachbarter Maxima bzw. Minima bestimmt werden gemäß:

$$d = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\Theta_{m+1} - \Theta_m}. \quad (3.19)$$

Die Schichtdickenbestimmung mittels Röntgenreflektometrie ist umso genauer, je größer der gemessene Winkelbereich ist. Die Genauigkeit liegt meist sogar unter 0,3 nm [92]. Die Bestimmung des kritischen Winkels  $\Theta_c$  und damit der Massendichte ist vor allem durch Absorptionseffekte im Probenmaterial erschwert. Massendichte und Schichtdicke werden aus dem Interferenzmuster über Fitverfahren an theoretisch berechnete Signalverläufe bestimmt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an einem Diffraktometer des Typs Seifert XRD 3000 PTS unter Verwendung von Cu  $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,154$  nm) durchgeführt. Hierbei wird der Röntgenstrahl durch einen Göbel-Spiegel parallelisiert und durch ein Blendensystem auf einen Durchmesser von ca. 1-2 mm vor der Probe fokussiert. Der eingebaute Si(Li)-

Detektor kann Zählraten bis  $10^5 \text{ s}^{-1}$  verarbeiten. Weiterhin ist das System mit einem fünfstufigen Autoabsorber ausgerüstet, der sich bei höheren Zählraten automatisch vor die Quelle schiebt und Zählraten von bis zu  $10^8 \text{ s}^{-1}$  ermöglicht. Die Daten werden dann sofort bei der Messung umgerechnet, so dass in den Rohdaten keine Sprünge auftreten [93]. Zur Datenanalyse wurde die kommerzielle Rayflex Analyse Software (GE Inspection) verwendet.

### 3.4 Sekundärionen-Massenspektrometrie

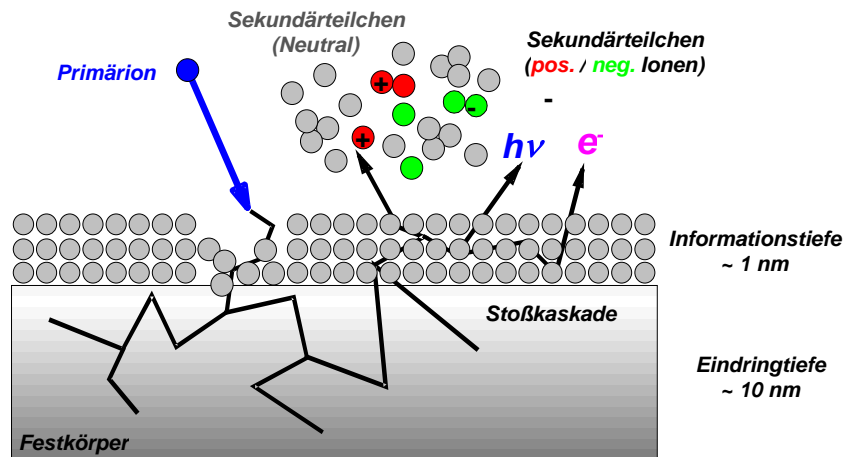
Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS – secondary ion mass spectrometry) wird die zu untersuchende Probenoberfläche mit mittlereenergetischen Ionen (ca. 1 - 25 keV) beschossen. Durch Energie- und Impulsübertrag wird Material zerstäubt und verlässt die Oberfläche überwiegend in Form von Neutralteilchen und zu geringem Teil ( $10^{-6}$  -  $10^{-2}$ , je nach chemischer Bindungsumgebung) in ionisierter Form. Die ausgelösten Sekundärionen werden anschließend massenselektiv nachgewiesen.

Als Primärquelle werden üblicherweise neben Edelgasionen ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ), Sauerstoff- ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^+$ ),  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{In}^+$  und  $\text{Ga}^+$ -Ionen verwendet. Der Zerstäubungsprozess ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Das Primärion dringt einige nm tief in die Probe ein und löst dabei eine Stoßkaskade aus. In unmittelbarer Nähe des Einschlags führt dies zu einer starken Fragmentierung des Oberflächenmaterials und zur Emission vorwiegend atomarer Spezies. Nach außen hin werden die Stoßfolgen niederenergetischer und es kommt zu weniger Bindungsbrüchen. Dementsprechend entstehen in diesem Bereich eher größere, molekulare Fragmente. Die emittierten Teilchen stammen aus den ersten 2-3 Monolagen des Materials [94].

Bei der SIMS wird der Strom der aus der Oberfläche ausgelösten Sekundärionen detektiert. Der im Detektor gemessene Sekundärionenstrom  $I_S(M)$  einer Spezies M kann allgemein beschrieben werden als [94]:

$$I_S(M) = I_p S \eta \Theta(M) R^+ . \quad (3.20)$$

Darin sind  $I_p$  der Probenstrom,  $S$  die Zerstäubungsausbeute pro Primärion (engl. sputter yield),  $\Theta(M)$  die Oberflächenkonzentration der Spezies  $M$ ,  $\eta$  die Transmissions- und Detektionseffizienz des Instrumentes und  $R^+$  die Ionisierungswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung des Zerstäubungsprozesses einer Festkörperoberfläche durch ein energiereiches Primärion [95].

Zerstäubungsausbeute und Ionisierungswahrscheinlichkeit eines Sekundärions können über einige Größenordnungen hinweg variieren. Insbesondere sind sie abhängig von der Zusammensetzung der Oberfläche und der chemischen Umgebung. Man spricht in diesem Zusammenhang vom so genannten „Matrixeffekt“ der SIMS. Die Bildung positiver Ionen wird beispielsweise durch die Präsenz elektronegativer Atome wie Sauerstoff in der Matrix erhöht [96]. Um mit dieser Methode dennoch quantitative Aussagen machen zu können, sind Vergleichsmessungen an geeigneten Referenzproben sowie ein möglichst umfangreiches Datenbanksystem mit charakteristischen Intensitätsmustern notwendig [97, 98].

Bei der SIMS-Analyse unterscheidet man zwei Betriebsarten, die statische und die dynamische SIMS. Die dynamische SIMS wird eingesetzt, um tiefenabhängige Informationen über die chemische Elementzusammensetzung einer Probe zu erhalten (Tiefenprofil). Hierzu werden Primärionendosen von bis zu  $1 \text{ A/cm}^2$  verwendet, um auf diese Weise einen kontinuierlichen Sputterabtrag des Materials in der Tiefe zu generieren. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde ausschließlich die statische SIMS eingesetzt.

Ziel der statischen SIMS-Analyse ist es, chemische Informationen der obersten Monolagen einer Probe zu gewinnen. Daher müssen bei diesem Betriebsmodus Oberflächenbeschädigungen durch den Primärionenbeschuss minimiert und die Desorption größerer, für organische Verbindungen charakteristischer Fragmente ermöglicht werden. Um dies zu gewährleisten, arbeitet man mit um viele Größenordnungen geringeren Ionendosen als bei der dynamischen SIMS ( $< 10 \text{ nA/cm}^2$ ). Da damit auch die Sekundärionenausbeute entsprechend verringert wird, ist hierzu eine sehr empfindliche Teilchendetektion notwendig. Besonders bewährt hat sich in diesem Zusammenhang die parallele Massendetektion mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS – time of flight-SIMS).

Bei der Flugzeit-Massenspektrometrie werden die emittierten Sekundärionen der spezifischen Ladung  $q/m$  in einem Extraktionsfeld auf eine bestimmte kinetische Energie  $E$  beschleunigt, durchlaufen anschließend eine feldfreie Driftstrecke der Länge  $L$  und erreichen nach einer Driftzeit  $t$  das Nachweissystem. Es gilt:

$$E = q \cdot U = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\frac{L^2}{t^2}. \quad (3.21)$$

Für die Driftzeit  $t$  ergibt sich somit:

$$t = L \cdot \sqrt{\frac{m}{2qU}}. \quad (3.22)$$

Die Driftzeit ist demzufolge proportional zur Wurzel der Teilchenmasse. Durch die Verwendung isotonenreiner Primärionen und eine sehr kurze Pulsdauer des Beschusses (ca. 1 – 20 ns) wird sichergestellt, dass die Sekundärteilchen möglichst zeitgleich in die Driftstrecke eintreten. Unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten gleicher Sekundärteilchen aufgrund des Zerstäubungsprozesses werden durch ein elektrisches Umkehrfeld (Reflektron) innerhalb der Driftstrecke kompensiert. Nach dem Durchlaufen der Driftstrecke werden die Sekundärionen in einem Detektor, bestehend aus einem Multichannel-Plate, einem Szintillator und einem Photomultiplier, zeitaufgelöst nachgewiesen. Über

Gleichung 3.22 kann das Flugzeit-Spektrum in ein Massenspektrum transformiert werden, die Massenauflösung liegt dabei im Bereich von  $m/\Delta m \approx 10^5$  [98, 99]. Da die Massentrennung nach dem Masse- zu Ladungsverhältnis erfolgt, erscheinen doppelt geladene Ionen im Spektrum auf der halben Masse. Die Wahrscheinlichkeit ihrer Entstehung ist allerdings mindestens zwei Größenordnungen geringer als bei den einfach geladenen Ionen, so dass sie in der Regel vernachlässigbar sind. Darüber hinaus können sie wegen der hohen Massenauflösung des Instrumentes oft auch identifiziert werden.

Besonders attraktiv für die Oberflächenanalyse sind die bildgebenden Möglichkeiten des ToF-SIMS-Verfahrens. Hierzu wird ein vordefinierter Oberflächenbereich mit dem Primärstrahl gerastert. Dabei wird in jedem Rasterpunkt ein vollständiges Massenspektrum aufgenommen. Auf diese Weise lassen sich Verteilungsmuster sämtlicher detektierter Sekundärspezies auf der Oberfläche abbilden.

Die statischen SIMS-Messungen wurden an einem Spektrometer des Typs ION-TOF ToF-SIMS IV durchgeführt. Als Primärteilchen wurden isopenreine  $\text{Ga}69^+$ -Ionen mit einer Energie von 15 keV eingesetzt. Der Primärionenstrom wurde auf 3 pA, die Pulsfrequenz auf 10 kHz und die Strahlfläche, die die Ortsauflösung bestimmt, auf 2-3  $\mu\text{m}^2$  eingestellt. Die gerasterten Flächen betragen jeweils 500 x 500  $\mu\text{m}^2$ . Als Messdauer pro Fläche wurde 200 s vorgegeben. Bei dieser Parameterwahl beträgt die Primärionendosis ca.  $1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  und liegt damit unterhalb des so genannten statischen Limits von  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [98].

### 3.5 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

Bei der Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS – secondary neutral mass spectrometry) wird die zu untersuchende Probe wie bei der dynamischen SIMS ebenfalls mit energetischen Edelgasionen, typischerweise  $\text{Ar}^+$ , beschossen. Träger der analytischen Information sind bei der SNMS jedoch nicht die dabei ausgelösten Ionen, sondern die neutralen Atome und Moleküle, die den weit überwiegenden Anteil der zerstäubten Sekundärteilchen ausmachen (siehe oben). Diese müssen bei der SNMS nachionisiert werden, um sie einer massenspektrometrischen Analyse zugänglich zu machen. Dies kann



durch Elektronenstoßionisation in einem Plasma oder durch Photoionisation mit einem Laser erfolgen [100, 101]. In der Trennung zwischen Ionisierungs- und Zerstäubungsprozess liegt der wesentliche Vorteil der SNMS gegenüber der SIMS: Die Nachweiswahrscheinlichkeit wird so eine im Prinzip nur von der Messanordnung bestimmte, elementspezifische Apparatekonstante. Sie ist damit unabhängig von der chemischen und elektronischen Umgebung am Emissionsort des analysierten Teilchens [102]. Für die in dieser Arbeit eingesetzte Elektronengas-SNMS-Apparatur liegt die Nachionisationswahrscheinlichkeit je nach Spezies in der Größenordnung  $10^{-2} - 10^{-3}$ . Ihr Wert fließt bei der Quantifizierung in die teilchenspezifischen Nachweisfaktoren ein.

#### *Quantifizierung der SNMS-Signalintensitäten*

Der Strom  $I(X^0)$  der Isotope  $X^0$  eines Elementes  $X$  wird beschrieben durch

$$I(X^0) = I_p Y_X D_X (1 - \alpha_X^+ - \alpha_X^-). \quad (3.23)$$

Dabei sind  $I_p$  der Primärionenstrom und  $Y_X$  die partielle Zerstäubungsausbeute, d. h. die Wahrscheinlichkeit, mit der  $X$  beim Sputterprozess entsteht.  $D_X$  ist ein teilchenspezifischer, für eine bestimmte SNMS-Apparatur konstanter Nachweisfaktor. Der Klammerausdruck in Gleichung 3.23 berücksichtigt, dass ein bestimmter Anteil von  $X$  als Ionen emittiert wird. Da dieser gegen den Neutralteilchenfluss vernachlässigt werden kann, nimmt der Klammerausdruck in guter Näherung den Wert 1 an [103].

Im stationären Zustand (Zerstäubungsgleichgewicht) gilt für die partielle Zerstäubungsausbeute die Beziehung

$$Y_X = c_X Y_{\text{tot}} , \quad (3.24)$$

wobei  $c_X$  die Volumenkonzentration von  $X$  und  $Y_{\text{tot}}$  die totale Zerstäubungsausbeute der Probe unter den gegebenen Beschussbedingungen bezeichnen. Somit erhält man die Konzentration  $c_X$  eines Elementes  $X$  aus der vereinfachten Gleichung 3.23 und wegen  $\sum c_X = 1$  gemäß:

$$c_X = \frac{I(X^0)/D_X^R}{\sum_i I(X_i^0)/D_i^R}. \quad (3.25)$$

Für  $I(X_i^0)$  sind die über die einzelnen Isotope aufsummierten Signalintensitäten für  $X_i$  einzusetzen. Die auf ein Referenzelement  $X^{\text{Ref}}$  bezogenen, so genannten relativen Nachweiskoeffizienten  $D_i^R = D_i/D_{\text{Ref}}$  in Gleichung 3.25 lassen sich anhand von Standardproben bekannter Elementzusammensetzung ermitteln [104].

#### *Quantifizierung anhand von Molekülsignalen*

Bei Vorliegen starker ionischer Bindungen in Form von Oxiden oder Hydriden ist die Zerstäubungsausbeute von Dimeren bei einem großen Massenverhältnis der Bindungspartner – wie z. B. im Falle von TaO oder SiH – vergleichbar mit der zugehörigen partiellen Ausbeute des schweren Partners. Nach dem in der Literatur als direkter Emissionsmechanismus bezeichneten Modell gilt für die partielle Ausbeute  $Y_{\text{MR}}$  solcher Dimere [105, 106]:

$$Y_{\text{MR}} = \gamma_M p_{\text{MR}} c^M c^R. \quad (3.26)$$

Hierin beschreiben  $c^M$  die Oberflächenkonzentration des schweren Bindungspartners M und  $c^R$  die Konzentration der leichten Komponente R. Das Produkt  $\gamma_M \cdot c^M$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass das schwere Atom M durch die Beschuss-induzierte Stoßkaskade genügend Impuls zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie erhält. Das Produkt  $p_{\text{MR}} \cdot c^R$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass dabei ein benachbartes, leichtes Atom R die Oberfläche zusammen mit M als Dimer MR verlässt [104].

Für das Verhältnis der partiellen Zerstäubungsausbeuten von M und MR gilt somit [104]:

$$\frac{Y_{\text{MR}}}{Y_M} = \frac{\gamma_M p_{\text{MR}} c^M c^R}{\gamma_M c_M (1 - p_{\text{MR}} c^R)} = \frac{p_{\text{MR}} c^R}{1 - p_{\text{MR}} c^R} \propto \frac{I(\text{MR}^0)}{I(\text{M}^0)}. \quad (3.27)$$

Da  $\rho_{MR}$  in der Regel die Größenordnung  $10^{-1}$  nicht überschreitet, ergibt sich für kleine Konzentrationen  $c^R$  in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis  $I(MR^0)/I(M^0)$  und der Konzentration der leichteren Komponente R. Die Kalibrierung kann auch hierbei wiederum an Proben mit bekanntem  $c^R$  erfolgen.

#### *Tiefenprofilanalyse*

Benutzt man den Sputterprozess für den kontrollierten Abtrag der Probenoberfläche, so kann die chemische Zusammensetzung als Funktion der Sputterzeit bzw. der zugehörigen Analysentiefe (Sputter-Tiefenprofil) bestimmt werden. Die einfache und zuverlässige Quantifizierbarkeit der SNMS-Signale, niedrige Nachweisgrenzen im ppm-Bereich und die erreichbare, hohe Tiefenauflösung von nur 2-3 Atomlagen sind Eigenschaften, welche die Methode für Anwendungen in der Praxis attraktiv machen. In den letzten Jahren wurde ein Hochfrequenzmodus entwickelt, mit dem die vorteilhaften Eigenschaften der konventionellen, direkten Beschussmethode von SNMS auch auf die Analyse nichtleitender Probenstrukturen übertragen werden [107].

Die in dieser Arbeit durchgeführten Analysen wurden in dieser Betriebsart in einer Leybold-Heraeus INA-3 – Anlage bei einem Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar durchgeführt. Die Nachionisation erfolgt hierbei durch Elektronenstoß in einem ECWR-Argonplasma (ECWR - electron cyclotron wave resonance) bei 27 MHz, die Ionisierungsdichte beträgt ca.  $10^{10}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>3</sup>. Für den Beschuss der Oberflächen wurden Ar<sup>+</sup>-Primärionen mit einer Energie von 1 keV verwendet. Der Analysedurchmesser wurde durch eine aufgesetzte Kupfermaske auf 5 mm begrenzt.

### **3.6 Bestimmung der Oberflächenenergie**

Die Freie Oberflächenenergie ist definiert als die reversible Arbeit, welche man bei konstantem Volumen und Temperatur aufwenden muss, um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern. Während die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten oder Schmelzen direkt gemessen werden können, lassen sie sich bei Festkörpern nur indirekt bestimmen. Dabei werden Kontaktwinkel bestimmt,

die verschiedene Testflüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung auf dem Festkörper bilden. Das Kräftegleichgewicht an der Dreiphasenlinie fest-flüssig-gasförmig wird durch die Young'sche Gleichung beschrieben [108]:

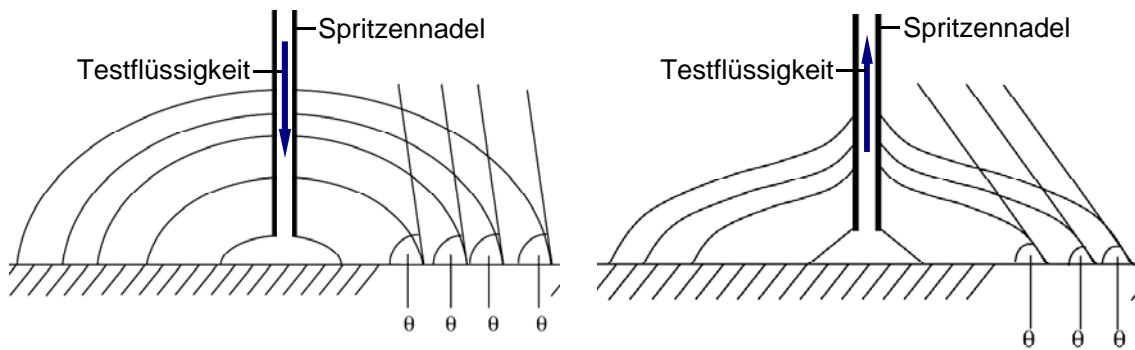
$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \Theta . \quad (3.28)$$

In dieser Gleichung sind  $\sigma_s$  die Oberflächenspannung des Festkörpers und  $\sigma_l$  die der Flüssigkeit an den Grenzflächen zur gasförmigen Umgebung und  $\sigma_{sl}$  die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  wird im Dreiphasenpunkt von der an die Tropfenoberfläche geneigten Tangente und der Festkörperoberfläche gebildet. Er ist ein Maß für das Benetzungsverhalten des Festkörpers. Ist die Oberflächenspannung des Festkörpers größer oder gleich der Oberflächenspannung der Testflüssigkeit, findet vollständige Benetzung statt und der Kontaktwinkel beträgt  $0^\circ$ .

#### *Messmethode*

Bei der Kontaktwinkelanalyse können Sedimentationseffekte, Verdunstung sowie Anlösen oder sonstige chemisch-physikalische Veränderungen des Festkörpers zu einer Zeitabhängigkeit der Messungen führen. Um dies zu vermeiden, wurden in dieser Arbeit die so genannten Vorrück- und Rückzugswinkel bestimmt. Dabei verbleibt die Spritzennadel im Tropfen und die Flüssigkeit wird stetig dosiert. Bei Erhöhung des Flüssigkeitsvolumens breitet sich der Tropfen sukzessive auf der Oberfläche aus. Sobald die Ausdehnung zum Stillstand gekommen ist, wird der Kontaktwinkel gemessen, der als Vorrückwinkel oder Fortschrittswinkel bezeichnet wird. Wird Flüssigkeit aus dem Tropfen abgesaugt, zieht sich der Tropfen zurück und der Rückzugswinkel lässt sich bestimmen (siehe Abbildung 3.6). Er ist kleiner als der Vorrückwinkel und meist schwieriger abzulesen.

Die Differenz zwischen Vorrück- und Rückzugswinkel wird Kontaktwinkelhysterese genannt. Ihr Auftreten hat verschiedene Ursachen. Hier sind insbesondere Rauigkeit und chemische Inhomogenitäten der Oberfläche sowie Beeinflussung durch die Testflüssigkeiten zu nennen [109].



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung zur Bestimmung von Vorrück- und Rückzugswinkeln.

### *Berechnung der Oberflächenenergie*

Ursache der Grenzflächen- und Oberflächenspannungen sind polare und unpolare intermolekulare Wechselwirkungskräfte. Zu den unpolaren Kräften zählen Dispersionskräfte, zu den polaren Dipolkräfte und Wasserstoffbrückenbindungen [109]. Owens und Wendt formulierten nach dieser Einteilung die Oberflächenspannung als die Summe aus dispersen und polaren Anteilen [110]:

$$\sigma = \sigma^{\text{dispers}} + \sigma^{\text{polar}} . \quad (3.29)$$

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern werden verschiedene Verfahren verwendet. Besonders für niederenergetische Oberflächen wie Polymere hat sich das Verfahren nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble etabliert, das auch in dieser Arbeit angewendet wurde. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass es an der Grenze zweier Phasen 1 und 2 nur zu einer Wechselwirkung zwischen den beiden polaren und den beiden dispersen Anteilen der Grenzflächenspannung kommt. Für die Grenzflächenspannung  $\sigma_{12}$  zwischen zwei Phasen formulierten sie folgende Beziehung [111]:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \cdot \left( \sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p} \right) . \quad (3.30)$$

Unter Einbeziehung der Young'schen Gleichung 3.28 lässt sich nach dem Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble eine grenzflächenenergetische

Zustandsgleichung für den Kontaktwinkel in Form einer Geradengleichung  $y = mx + b$  formulieren [111]. Hierbei sind:

$$y = \frac{1 + \cos \Theta}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}}, \quad (3.31)$$

$$m = \sqrt{\sigma_s^p}, \quad (3.32)$$

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}, \quad (3.33)$$

$$b = \sqrt{\sigma_s^d}. \quad (3.34)$$

Sind die polaren und dispersen Oberflächenenergieanteile der Testflüssigkeiten  $\sigma_l^p$  und  $\sigma_l^d$  bekannt und wurden die Kontaktwinkel  $\Theta$  zur Festkörperoberfläche gemessen, so kann nach Gleichung 3.31 eine Ausgleichsgerade ermittelt werden. Aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt können die polaren und dispersen Oberflächenenergieanteile  $\sigma_s^p$  und  $\sigma_s^d$  des Festkörpers bestimmt werden. Für die hier vorgestellten Messungen wurden Wasser, Benzylalkohol und Dijodmethan als Testflüssigkeiten verwendet. Deren Oberflächenenergieanteile sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt [112].

**Tabelle 3.1:** Oberflächenenergien der verwendeten Testflüssigkeiten.

	$\sigma^{\text{dispers}}$	$\sigma^{\text{polar}}$	$\sigma$
Wasser	21,8	51,0	72,8
Benzylalkohol	30,3	8,7	39,0
Dijodmethan	48,5	2,3	50,8

Die Analysen wurden an einem Messaufbau des Fraunhofer-Instituts für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik in Stuttgart durchgeführt. Dieser besteht aus einem Okular mit Winkelmesser, einem Probenstisch, einer diffusen Lichtquelle und einer Spritze mit speziell angefertigten Kanülen. Durch Drehen einer Mikrobürettenschraube kann das Flüssigkeitsvolumen einjustiert werden. Die Kontaktwinkel wurden an mindestens zwei verschiedenen Stellen je Probe

gemessen. Je Probenstelle wurden mehrere Vorrück- und Rückzugswinkel bestimmt und das arithmetische Mittel gebildet. Die Geradenregression zur Bestimmung der polaren und dispersen Oberflächenenergieanteile wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt.

### **3.7 Rasterelektronenmikroskopie**

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM – scanning electron microscopy) wird hauptsächlich zur Sichtbarmachung kleinster Strukturen bis zu wenigen Nanometern und zu Aufnahmen mit höchster Tiefenschärfe eingesetzt. Zur Anregung wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl über die zu untersuchende Probe gerastert. In einem von der Beschleunigungsspannung und der Probenzusammensetzung abhängigen Wechselwirkungsvolumen („Anregungsbirne“) werden Sekundärelektronen, Rückstreuелеktronen, Auger-Elektronen und charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt und können detektiert werden. Die Sekundärelektronen stammen aus den äußersten Nanometern der Probe, sie liefern die bekannten Oberflächenkontrastbilder. Die Rückstreuелеktronen werden häufig zur Abbildung des Elementkontrastes, aber auch zur Abbildung besonders aufladungsempfindlicher Proben herangezogen, da der Rückstreukontrast auf Aufladungen der Probe weit weniger reagiert als der Sekundärkontrast. Da die Rückstreuелеktronen aus bis zu einigen Mikrometer tiefen Regionen der Anregungsbirne stammen, ist die Auflösung von Rückstreuелеktronenbildern geringer als im Sekundärelektronen-Modus. Die Auger-Elektronen können zur Elementanalyse dünner Schichten genutzt werden. Zur Elementanalyse und zur Abbildung der Elementverteilung wird die energie-dispersive Röntgenanalyse (EDX) verwendet. Die Genauigkeit der Elementquantifizierung lässt sich durch wellenlängendispersive Röntgenanalyse (WDX) meist deutlich steigern. Ausführliche Darstellungen und Details zur Rasterelektronenmikroskopie sind beispielsweise in den Referenzen [113-117] zu finden.

In dieser Arbeit ist die Elektronenmikroskopie zur Dickenbestimmung an Bruchkanten von HMDSO-Schichtsystemen eingesetzt worden. Dazu wurde ein Feldemissionselektronenmikroskop des Typs LEO 1530 VP des Fraunhofer-

Instituts für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik verwendet [118]. Die Beschleunigungsspannung betrug bei den hier vorgestellten Untersuchungen jeweils 5 kV. Die Vergrößerungen wurden je nach Probe zwischen 50.000 und 250.000 ausgewählt.

### 3.8 Tribologische Testverfahren

Zur tribologischen Charakterisierung HMDSO-beschichteter Elastomere wurden Reibungs- und Verschleißtests bei Freudenberg Forschungsdienste KG in Weinheim durchgeführt. Hierzu wurden Reibwertmessungen an einem von Freudenberg entwickelten Prüfstand vorgenommen. Da sich konstante Reibwerte meist erst nach einer gewissen Einlaufstrecke einstellen, wird bei diesem Verfahren zunächst einmal das Einlaufverhalten getestet. Hierbei werden die Prüfkörper mit konstanter Normalkraft  $F_N$  gegen eine translatorisch oszillierende Stahlplatte gepresst und der Reibungskoeffizient  $\mu$  in Abhängigkeit des Gleitweges bestimmt. Dabei können Temperaturen zwischen 20 und 150 °C und Geschwindigkeiten bis zu  $v = 333$  mm/s eingestellt werden [119]. Um die Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit des Reibwertes zu erfassen, wird  $\mu(v)$  zunächst für verschiedene Temperaturen bestimmt. Die Kurvenscharen lassen sich anschließend durch horizontale Verschiebung entlang der  $v$ -Achse gemäß der WLF-Theorie (nach Williams, Landel und Ferry) zu der so genannten Reib-Masterkurve vereinen. Die Aussage der WLF-Theorie ist hierbei, dass die Zustandsgröße Temperatur äquivalent ist der verwendeten Gleitgeschwindigkeit. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Veränderung des Reibwertes in der gleichen Weise wie dies durch Verringerung der Gleitgeschwindigkeit geschehen würde – und umgekehrt [120].

Verschleißtests wurden mit einem Stift-Scheibe-Tribometer durchgeführt. Dabei wird die durch Abrieb gegen Stahl bedingte relative Längenänderung einer Probe bei vorgegebener Normallast, Temperatur und Gleitgeschwindigkeit erfasst. Um Kanteneffekte bei den stark deformierbaren Elastomeren zu vermeiden, werden keine Flachproben, sondern sphärische Proben mit einem Kugelradius von 29 cm verwendet. Das zu prüfende Elastomer wird dabei rückseitig durch eine Stahlkugel unterstützt. Um eventuelle Veränderungen der



Reibwerte z. B. aufgrund von Temperaturerhöhung zu erfassen, werden diese Werte bei dem Test stets protokolliert. Aus dem gemessenen Verlauf des Verschleißes in Abhängigkeit des Gleitweges wird schließlich die lineare Verschleißrate  $W$  in  $\mu\text{m}/\text{km}$  ermittelt [121].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Reibungs- und Verschleißtests wurden bei Raumtemperatur und einer Normalkraft von 30 N durchgeführt. Zur Charakterisierung des Einlaufverhaltens wurde eine Gleitgeschwindigkeit von 50 mm/s und für den Stift-Scheibe-Test von 0,52 m/s eingestellt.

# **Kapitel 4**

Ergebnisse und Diskussion der  
Fluorkohlenstoff-Beschichtungen

## 4. Ergebnisse und Diskussion der Fluorkohlenstoff-Beschichtungen

Im Folgenden werden Schichtbildung und Wachstumsverhalten ultra-dünner Fluorkohlenstoffschichten unter Verwendung des  $\text{CHF}_3$ -Monomers untersucht. Die strukturellen und funktionalen Eigenschaften der Schichten werden in Abhängigkeit der eingespeisten Plasmaleistung mittels XPS, XRR, AFM, ToF-SIMS und Kontaktwinkelmessungen charakterisiert. Zum Vergleich werden dickere, mit  $\text{C}_3\text{F}_6$  abgeschiedene Plasmapolymerschichten gegenübergestellt. Schließlich wird ein mögliches, neues Anwendungsbeispiel von Fluorkohlenstoff-Funktionalisierungen vorgestellt.

### 4.1 Schichtabscheidung

Zur Abscheidung ultra-dünner Schichten unter Gewährleistung einer hohen Prozessstabilität und guten Reproduzierbarkeit war eine Vielzahl von Vorversuchen notwendig. Dabei galt es zum einen, unter Berücksichtigung der Zündbedingungen die geeigneten Parametersätze für die Ausbildung eines homogenen Plasmas zu finden und andererseits, eine zu schnell ablaufende Polymerisation zu verhindern. Aus diesem Grunde wurden gepulste Plasmen eingesetzt, bei denen der Leistungseintrag auf die Plasma-An-Phasen beschränkt ist. Dies ermöglicht eine Abscheidung von Plasmapolymere unter teilweiser Beibehaltung der Monomerstruktur [122-124]. Darüber hinaus werden damit auch Temperatur, energetisches Ionenbombardement und UV-Bestrahlung der Oberfläche während der Beschichtung reduziert [125]. Als Ausgangsstoff (Precursor) wurde Trifluormethan ( $\text{CHF}_3$ ) verwendet, dessen Depositionsrate aufgrund des höheren F/C-Verhältnisses von 3 deutlich geringer als die von Hexafluorpropan ( $\text{C}_3\text{F}_6$ , F/C = 2) ist. Die Zufuhr von Argon als Trägergas diente der zusätzlichen Verdünnung des Prozessgases. Über einen Frequenzgenerator wurde zunächst eine Plasma-Anzeit  $t_{\text{on}}$  von 20 ms und eine Auszeit  $t_{\text{off}}$  von 180 ms eingestellt, was einem Tastverhältnis  $dc = 0,1$  entspricht, während die eingespeiste Plasmaleistung zwischen 4 W und 70 W

variiert wurde. Bei  $P = 8W$  wurden zudem Schichten mit einem Tastverhältnis  $dc = 0,2$  ( $t_{on} = 40$  ms,  $t_{off} = 160$  ms) und im continuous wave-Modus (cw,  $dc = 1$ ) abgeschieden. Die gewählten Beschichtungsparameter, basierend auf den in Kapitel 2.4 dargestellten Überlegungen und den Ergebnissen aus Vorversuchen, sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. In Tabelle 4.2 sind die Prozessparameter der  $C_3F_6$ -Beschichtungen zusammengefasst, die als Referenzproben dienen. Der Gasfluss  $\Phi$  der Ausgangsstoffe in den Reaktor ist in Kubikzentimeter pro Minute unter Normalbedingungen (Standard-Kubikzentimeter pro Minute, sccm) angegeben. Obwohl die abgeschiedenen Schichten nicht aus stöchiometrischem  $CHF_3$  bzw.  $C_3F_6$  bestehen, werden sie im Folgenden als „ $CHF_3$ -Schichten“ bzw. „ $C_3F_6$ -Schichten“ bezeichnet.

**Tabelle 4.1:** Prozessparameter der  $CHF_3$ -Beschichtungen.

$\Phi$ ( $CHF_3$ ) (sccm)	9,6
$\Phi$ (Ar) (sccm)	60
p (mbar)	0,8
t (s)	60
dc	<b>0,1; 0,2; 1</b>
P (W)	<b>4-70</b>
$U_{Bias}$ (V)	0

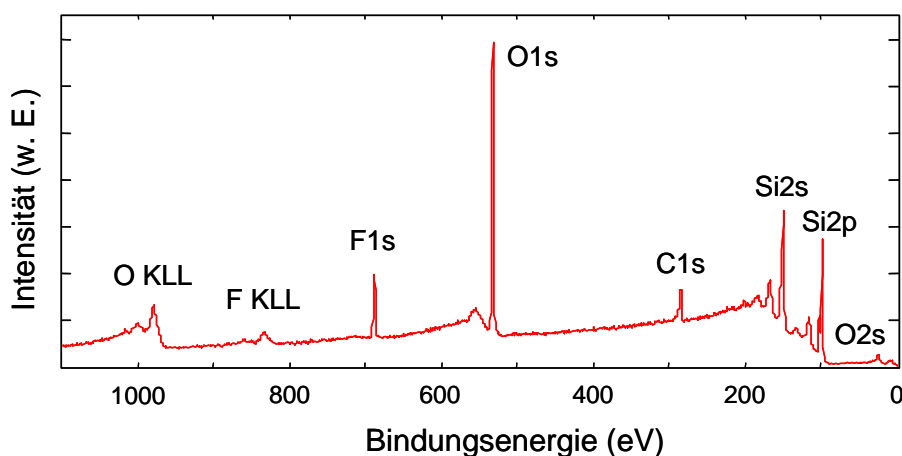
**Tabelle 4.2:** Prozessparameter der  $C_3F_6$ -Beschichtungen.

$\Phi$ ( $C_3F_6$ ) (sccm)	25
$\Phi$ (Ar) (sccm)	0
p (mbar)	0,1
t (s)	120
dc	1
P (W)	40
$U_{Bias}$ (V)	<b>0-150</b>

Vor Durchführung der Beschichtungen wurde der Reaktor zunächst auf den Minimaldruck evakuiert und anschließend ca. 15 min lang mit einem kombinierten  $O_2/H_2$ -Plasmaprozess gereinigt. Als Flachsubstrate wurden neue Silizium-Wafer und PET-Folien von ca. 1-3  $cm^2$  Grundfläche verwendet, die in jeweils derselben Charge prozessiert wurden. Aufgrund ihrer sehr glatten Oberfläche eignen sich Si-Wafer besonders gut als Modellsubstrate zur Charakterisierung ultra-dünner Schichten. Die Dicke der nativen Siliziumoxidschicht auf den Wafern wurde mittels Ellipsometrie gemessen und betrug 1,3 - 1,5 nm. Auf eine chemische Vorbehandlung der Substrate wurde bewusst verzichtet, um sicherzustellen, dass keine Lösungsmittelrückstände auf die Oberfläche gelangen können.

## 4.2 XPS-Analysen

In Abbildung 4.1 ist beispielhaft ein im Übersichtsmodus aufgenommenes XPS-Spektrum der bei  $P = 4$  W abgeschiedenen  $\text{CHF}_3$ -Probe dargestellt. An den ausgeprägten Kohlenstoff- und Fluorsignalen ist erkennbar, dass bereits Schichtbildung stattgefunden hat. Die Silizium- und Sauerstoffsignale stammen von der Substratoberfläche. Bei einigen Schichten konnten geringe Stickstoffkonzentrationen auf der Oberfläche nachgewiesen werden ( $< 1$  at. %), die vermutlich von der Abscheidung von Restgasanteilen oder Anlagerung an freie Radikalstellen nach dem Belüften des Reaktors stammen und vernachlässigt werden können. Weitere Elemente wurden nicht detektiert. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der XPS ist das Auftreten der Si- und O-Signale ein Zeichen für die Abscheidung ultra-dünner bzw. nicht-geschlossener Schichten.



**Abbildung 4.1:** XPS-Übersichtsspektrum einer  $\text{CHF}_3$ -Schicht auf Si-Substrat ( $P = 4$  W,  $dc = 0,1$ ).

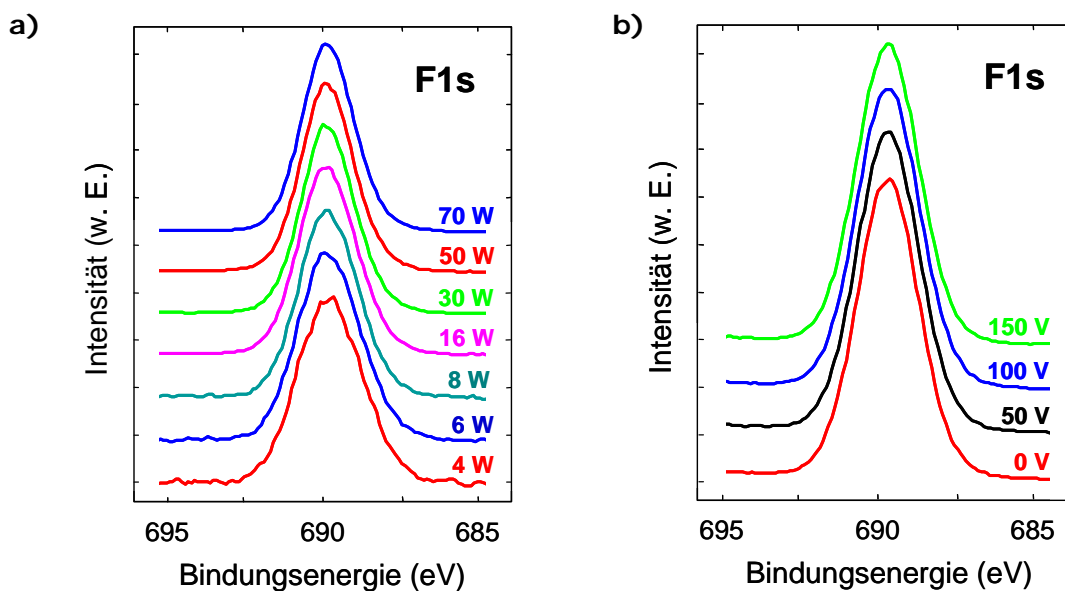
### 4.2.1 Spektrenauswertung

Wegen ihrer geringen Schichtdicken war bei den XPS-Messungen der  $\text{CHF}_3$ -Schichten im Gegensatz zu den  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Proben keine Ladungsneutralisation notwendig. Für die quantitative Analyse der Elementverteilungen wurden die Detailspektren des C1s-, F1s-, Si2p- und O1s-Peaks integrativ ausgewertet.

Die Kalibrierung der Energieskala erfolgte im Falle der  $C_3F_6$ -Proben auf den F1s-Peak von Polytetrafluorethylen bei 689,67 eV [82]. Bei den  $CHF_3$ -Schichten wurde das Peakmaximum des O1s-Peaks auf 532,0 eV normiert, was einer  $SiO_x$ -Bindungsumgebung entspricht [70, 126]. Die hierzu notwendigen Peakverschiebungen betragen weniger als 0,1 eV, und es konnte auch mit zunehmender Schichtdicke keine systematische Drift zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden. Darüber hinaus wies der O1s-Peak keine ausgeprägte Asymmetrie auf, so dass die hier durchgeführte Kalibrierung auf das O1s-Substratsignal gerechtfertigt erscheint.

Vergleichsmessungen von Proben, die an verschiedenen Stellen im Reaktor platziert wurden, zeigen, dass deren Elementzusammensetzungen auf Si-Substraten um ca. 0,5 at. % und auf PET-Folien um etwa 2 at. % voneinander abweichen. Dies spricht für eine sehr gute Stabilität und Homogenität des gewählten Beschichtungsprozesses.

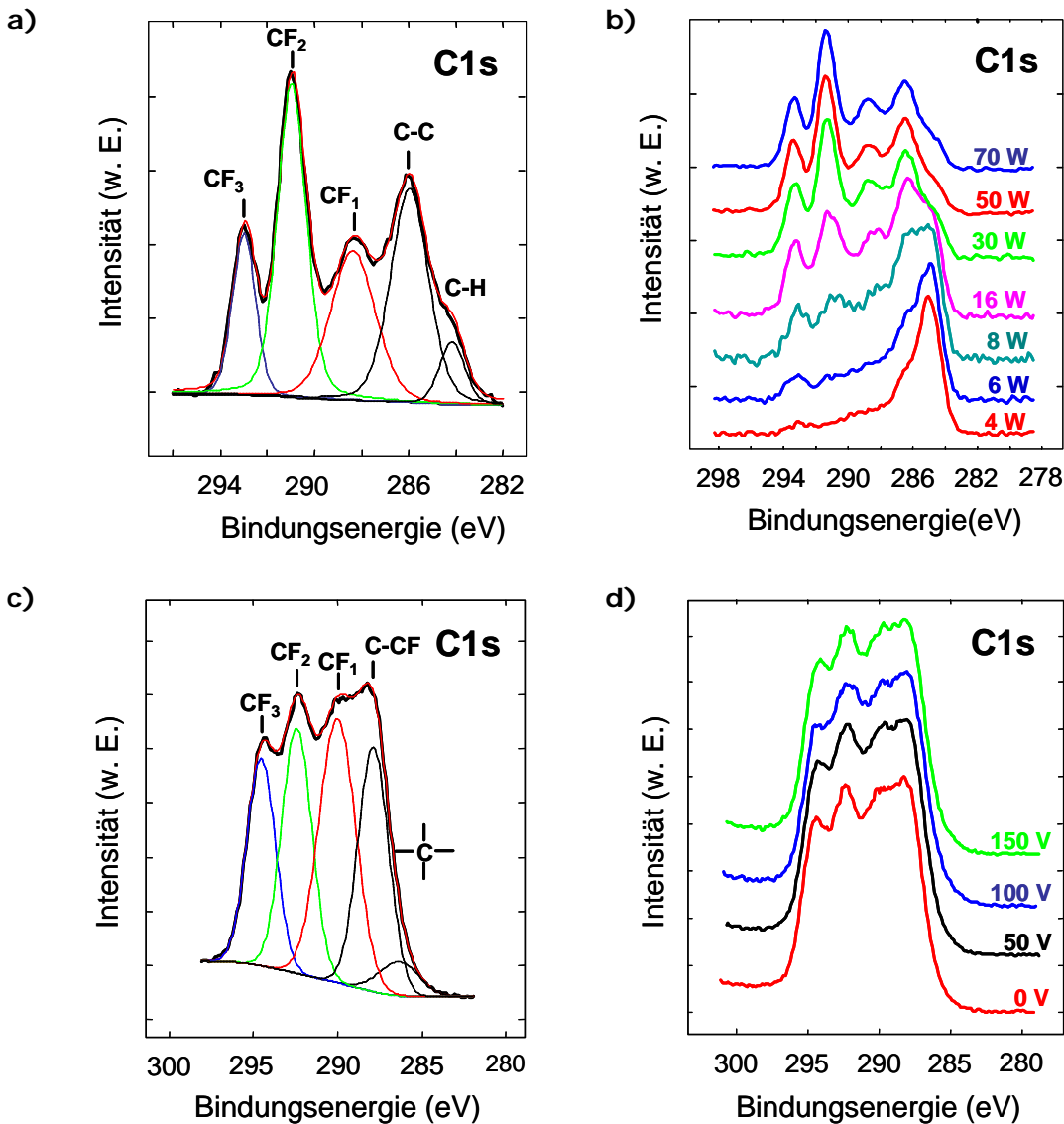
In Abbildung 4.2 (a) sind die F1s-Peaks der  $CHF_3$ -Schichten in Abhängigkeit der eingespeisten Plasmaleistungen und in Abbildung 4.2 (b) die der  $C_3F_6$ -Schichten für die gewählten Biasspannungen aufgetragen. Man erkennt, dass sämtliche Peaks gaußförmige, symmetrische Profile haben, wobei die Halbwertsbreiten (FWHM) zwischen 2,0 und 2,5 eV betragen.



**Abbildung 4.2:** XPS-Analyse der Fluorkohlenstoffschichten: Auftragung der F1s-Signale (Si-Substrate).

**a)**  $CHF_3$ -Schichten ( $P = 4-70$  W,  $dc = 0,1$ ), Prozessparameter siehe Tabelle 4.1.

**b)**  $C_3F_6$ -Schichten ( $U_{Bias} = 0-150$  V,  $P = 40$  W), Prozessparameter siehe Tabelle 4.2.



**Abbildung 4.3:** XPS-Analyse der Fluorkohlenstoffschichten: Peakentfaltung und Entwicklung der C1s-Signale (Si-Substrate).

a) CHF<sub>3</sub>-Schicht, P = 70 W, dc = 0,1 mit Shirley-Untergrund.

b) CHF<sub>3</sub>-Schichten (P = 4-70 W, dc = 0,1), Prozessparameter siehe Tabelle 4.1.

c) C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Schicht: P = 40 W, U<sub>Bias</sub> = 0 V mit Shirley-Untergrund.

d) C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Schichten (U<sub>Bias</sub> = 0-150 V, P = 40 W), Prozessparameter siehe Tabelle 4.2.

Fluorkohlenstoff-Plasmapolymere bestehen aus einem Netzwerk aus CF<sub>x</sub>-Spezies (0 ≤ x ≤ 3). Abbildung 4.2 macht deutlich, dass eine Analyse der F1s-Peaks der hier abgeschiedenen Schichten keine Rückschlüsse auf deren Bindungsstruktur zulässt. Anders ist die Situation bei der Betrachtung des C1s-Peaks: Aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Fluor und der Vierfachvalenz des Kohlenstoffs können die CF<sub>x</sub>-Spezies

anhand des C1s-Peaks unterschieden und durch entsprechende Peakentfaltung quantifiziert werden.

Für die CHF<sub>3</sub>-Schichten auf Silizium-Substraten wurden durch Anpassung von Voigt-Profilen (G:L = 70:30) folgende fünf Komponenten gefittet: C-H (284,3 ± 0,2 eV), C-C (285,8 ± 0,2 eV), CF (288,3 ± 0,2 eV), CF<sub>2</sub> (290,1 - 290,8 eV) und CF<sub>3</sub> (292,5 eV - 293,0 eV).

Entfaltung und Entwicklung der C1s-Peaks in Abhängigkeit der Plasmaleistung sind in den Abbildungen 4.3 (a) und (b) dargestellt. Es sind deutliche Veränderungen der Schichtstruktur zu erkennen. Die Fitprozedur der C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Schichten wurde ebenfalls durch Anpassung von Voigt-Profilen in Anlehnung an Referenz [127] durchgeführt, Änderungen der chemischen Struktur in Abhängigkeit von U<sub>Bias</sub> sind hier nicht auszumachen (siehe Abbildung 4.3 (c) und (d)). Die Fehler der Peakentfaltung wurden zu 2 at. % abgeschätzt.

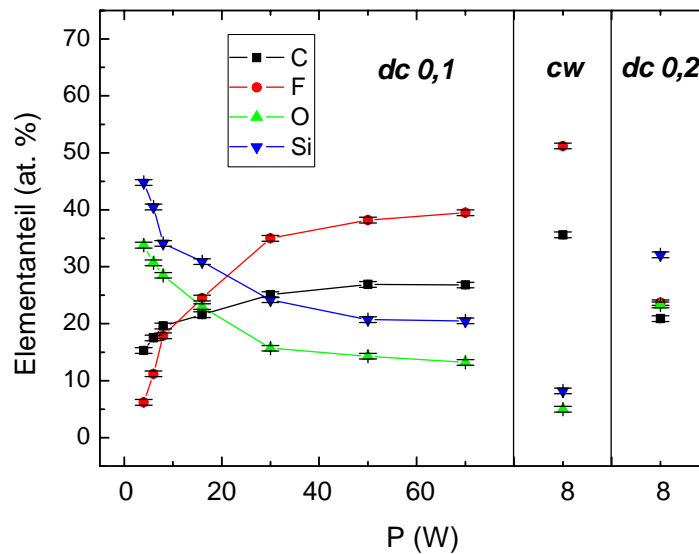
#### 4.2.2 Elementverteilung auf Si-Substraten

Die Elementverteilung der Oberfläche ist in Abbildung 4.4 in Abhängigkeit der Leistung dargestellt. Hieraus lässt sich das Aufwuchsverhalten der Schichten ablesen: Der Anstieg der C- und F-Anteile und das Abfallen der Si- und O-Signale des Substrates bei einem Tastverhältnis von 0,1 zeigen eine Erhöhung der Schichtdicke mit zunehmender Plasmaleistung an.

Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Untersuchungen von Yvanev et al. und Wu et al., die in reinen CHF<sub>3</sub>- bzw. Trifluorethan-(CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) RF-Plasmen bis etwa P = 100 W ebenfalls eine Zunahme der Abscheiderate mit der Plasmaleistung detektierten [128, 129]. Mit höherer eingespeister Plasmaleistung werden mehr schichtbildende Radikale produziert, dies wiederum führt zu höheren Polymerisationsraten.

Die effektive Leistung P<sub>eff</sub> = P·dc einer bei 8W, dc = 0,2 und der bei 16 W, dc = 0,1 hergestellten Schicht ist identisch. Wie man Abbildung 4.4 entnehmen kann, ist auch die Elementverteilung bei beiden gleich. Vergleicht man hingegen die bei 8 W im cw-Modus hergestellte Schicht mit den bei dc = 0,1 produzierten, so zeigt die Elementverteilung eine deutliche Erhöhung der Schichtdicke an.



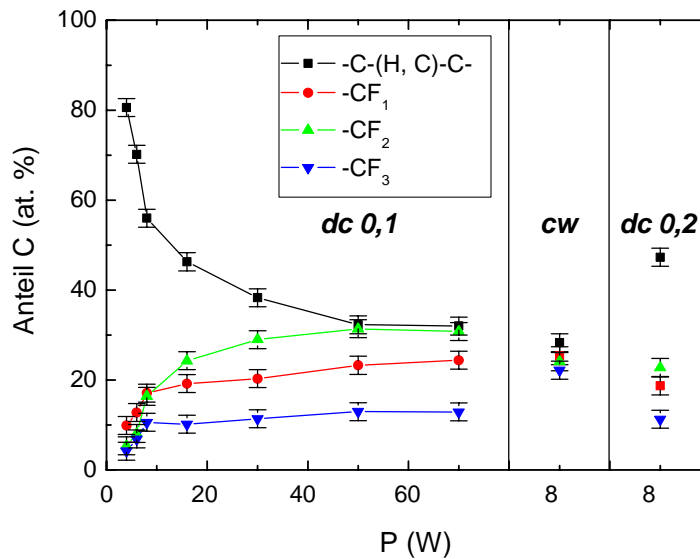


**Abbildung 4.4:** Quantitative XPS-Analyse der  $\text{CHF}_3$ -Schichten auf Si-Wafer: Elementverteilung in Abhängigkeit der eingespeisten Plasmaleistung. Hierzu wurden die Integrale der C1s-, F1s-, Si2p- und O1s-Detailspektren über dem jeweiligen Shirley-Untergrund ausgewertet.

Möglicherweise ist dies auf die Wirkung der Fluorradikale zurückzuführen, denn mit steigender Plasmaleistung werden auch diese vermehrt im Plasma produziert. Sie unterdrücken den Polymerisationsprozess durch Einfangreaktionen mit den schichtbildenden  $\text{CF}_x$ -Radikalen oder Ätzen der Oberfläche. Ihre Wirkung können sie während der Plasma-Aus-Phasen im Pulsbetrieb offensichtlich stärker entfalten als im kontinuierlichen Modus.

#### 4.2.3 Schichtstruktur

Mit dem Aufwachsen der Schichten ändert sich nicht nur ihre Dicke, sondern auch ihre chemische Struktur. In Abbildung 4.5 sind die Kohlenstoff-Bindungsanteile nach Entfaltung der C1s-Peaks als Funktion der Leistung aufgetragen. Da die C-H- und C-C-Bindungsanteile insbesondere bei niedrigen Leistungen nicht mehr eindeutig voneinander separiert werden können (siehe Abbildung 4.3 (b)), sind sie in der Auftragung zusammengefasst worden. Auch aus diesem Grund wurde zur Energiekalibrierung der Spektren nicht der häufig in der Literatur verwendete C-H-Peak herangezogen.



**Abbildung 4.5:** Quantitative XPS-Analyse der CHF<sub>3</sub>-Schichten auf Si-Substraten: Relative CF<sub>x</sub>-Bindungsanteile als Funktion der Leistung. Die Messpunkte repräsentieren die Integrale der C1s-Peakanteile über dem Shirley-Untergrund (vgl. Abb. 4.3 (a)).

Bis zu einer Plasmaleistung von 8 W wachsen CF-, CF<sub>2</sub>- und CF<sub>3</sub>-Peak zunächst stark, zu höheren Leistungen hin flachen CF- und CF<sub>3</sub>-Peak dann etwas ab und der CF<sub>2</sub>-Peak wächst überproportional vor allem zu Lasten des C-(H, C)-C-Peaks an. Der C-(H, C)-C-Peak gibt ein Maß für den Wasserstoffgehalt und den Vernetzungsgrad der Schichten, während der CF<sub>2</sub>-Peak charakteristisch für die Ausbildung kettenförmiger Strukturen ist [130].

Abscheidungskinetik und Struktur der Schichten werden häufig zur relativen Dichte aktiver Spezies im Plasma in Beziehung gesetzt [130]. In diesem Zusammenhang sind die Untersuchungen von Cunge und Booth [131] sowie Haverlag et al. [132] besonders interessant: Cunge und Booth untersuchten die Entstehungs- und Verlustmechanismen von CF<sub>2</sub>-Radikalen in CF<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> gespeisten RF-Plasmen mit plasmadiagnostischen Methoden. Sie detektierten sehr hohe, zum Gasraum hin abfallende CF<sub>2</sub>-Konzentrationen im Plasma. Hieraus schlossen sie, dass diese durch Verkettungsreaktionen der Art  $C_xF_y(CF_2)_n + CF_2 \longrightarrow C_xF_y(CF_2)_{n+1}$  in der Gasphase reagieren und die so gebildeten, größeren Oligomere die eigentlichen Precursoren für die Schichtbildung sind. Die Untersuchungen von Haverlag et al. zeigten, dass bei gepulsten, CHF<sub>3</sub> gespeisten RF-Plasmen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, CF-, CF<sub>2</sub>- und CF<sub>3</sub>-Radikale zur Schichtbildung beitragen und die CF<sub>2</sub>-

Radikaldichte in den Plasma-Aus-Phasen nur langsam (Zeitkonstanten: 100-130 ms für  $p = 0,1-0,5$  mbar) abnimmt.

Vor dem Hintergrund dieser Erkenntnisse können die XPS-Ergebnisse folgendermaßen interpretiert werden: Bei niedrigen Plasmaleistungen ist die  $CF_x$ -Radikaldichte im Plasma sehr gering und daher können im Plasma nur wenige, kurzkettige Oligomere gebildet werden, die dann auf der Oberfläche kondensieren. Mit zunehmender Plasmaleistung nimmt die Radikaldichte zu. Die hohe relative Konzentration und lange Lebensdauer des  $CF_2$ -Fragmentes begünstigt die von Cunge und Booth postulierten Verkettungsreaktionen, insbesondere während der Plasma-Aus-Phasen.

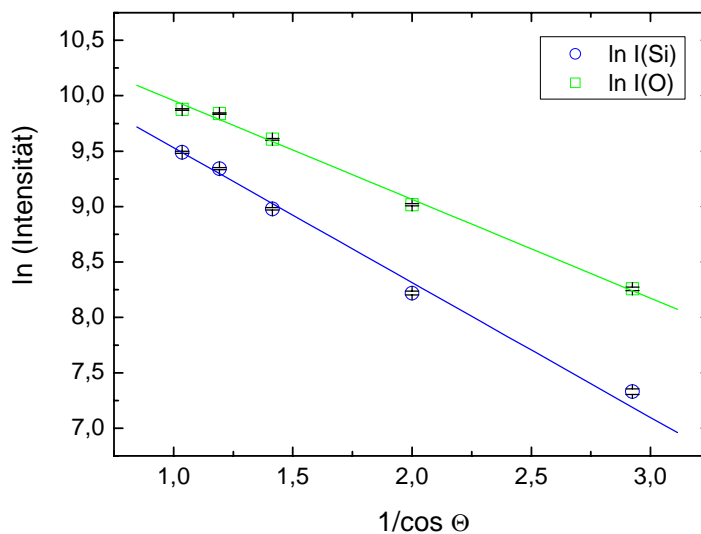
Im cw-Modus werden langkettige Oligomere auf der Oberfläche und im Plasma selbst wiederum fragmentiert. Man erkennt in Abbildung 4.5, dass die  $CF_x$ -Bindungen bei dieser Probe nahezu gleichverteilt sind. Die Struktur der bei 8 W,  $dc = 0,2$  abgeschiedenen Schicht entspricht der bei gleicher Effektivleistung hergestellten 16 W ( $dc = 0,1$ )-Schicht. Der Vergleich macht deutlich, dass Plasmaleistung und Tastverhältnis die Schichtstruktur bestimmen. Erst die Kenntnis beider Parameter charakterisiert den Depositionsprozess, die Effektivleistung  $P_{eff}$  allein ist hierzu nicht ausreichend.

#### 4.2.4 ARXPS-Messungen

Um die Elementzusammensetzung als Funktion der Analysetiefe zu untersuchen, wurden bei verschiedenen Proben winkelaufgelöste XPS-Messungen durch Verkippen des Analysatorwinkels  $\Theta$  zwischen  $20^\circ$  und  $70^\circ$  durchgeführt (Geometrie siehe Abbildung 3.2 (b)). Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  beträgt für C1s-Photoelektronen in Fluorpolymeren bei Verwendung von Al  $K_\alpha$ -Strahlung etwa 3 nm [133-135]. Damit variiert die mittlere Analysetiefe  $d_m$  zwischen 1,0 nm und 2,8 nm. In diesem Bereich konnten keine signifikanten Änderungen der Schichtstruktur beobachtet werden.

Anhand von ARXPS-Messungen kann unter Annahme geschlossener Schichten gemäß Gleichung 3.5 deren Dicke  $d$  abgeschätzt werden. In Abbildung 4.6 ist hierzu exemplarisch die logarithmierte Intensität der O1s- und Si2p-Signale des Substrates der bei 70 W abgeschiedenen  $CHF_3$ -Schicht gegen  $(\cos \Theta)^{-1}$  auf-

getragen. Die negative Steigung der Regressionsgeraden ergibt in dieser Darstellung  $d/\lambda$ . Diese beträgt  $0,89 (\pm 0,05)$  für O1s und  $1,21 (\pm 0,05)$  für das Si2p-Signal.



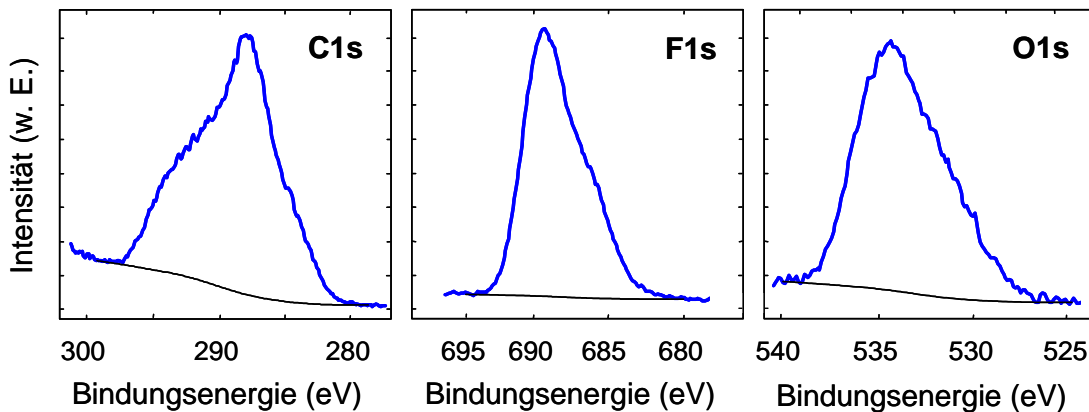
**Abbildung 4.6:** ARXPS-Messungen der bei  $P = 70$  W abgeschiedenen  $\text{CHF}_3$ -Schicht: Logarithmierte Intensität von O1s- und Si2p-Signal gegen  $1/\cos \Theta$ .

Dass  $d/\lambda$  im Falle des Si2p-Signals größer ist, ist eine Folge der zusätzlichen Abschwächung seiner Intensität durch die native  $\text{SiO}_x$ -Schicht, während die O1s-Photoelektronen nur die Fluorkohlenstoff-Schicht durchdringen müssen. Deren mittlere freie Weglänge in Fluorpolymeren beträgt bei Verwendung von  $\text{Al K}_\alpha$ -Strahlung etwa  $2,5$  nm [134, 135]. Daraus ergibt sich eine Schichtdicke  $d$  von etwa  $2,2 (\pm 0,1)$  nm. Da die Selbstschwächung der Photoelektronen im Substratmaterial unter den vereinfachten Annahmen der Gleichung 3.5 nicht berücksichtigt wird, kann dieser Wert als Obergrenze für die Schichtdicke  $d$  angesehen werden.

#### 4.2.5 Elementverteilung auf PET-Substraten

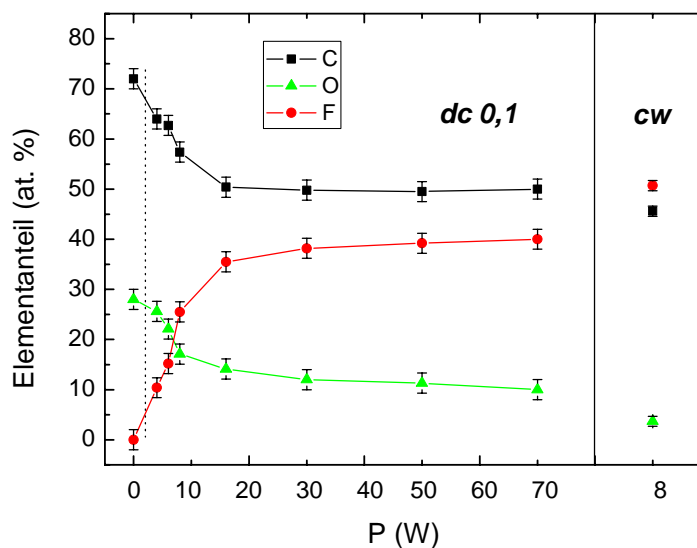
In Abbildung 4.7 sind die C1s-, F1s-, und O1s-Signale der bei  $70$  W,  $d_c = 0,1$  auf Polyethylenterephthalat (PET) abgeschiedenen  $\text{CHF}_3$ -Schichten dargestellt. PET besteht aus einem Verbund von C-C-, C-O- und C-H-Bindungen, was eine Differenzierung von Substrat und aufwachsender Fluorkohlenstoffschicht

mittels XPS von vornherein erschwert. Hinzu kommt, dass die UV-Strahlung im Plasma während des Beschichtungsprozesses häufig zu strukturellen Änderungen in Polymer substraten führt. Eine eindeutige Peakentfaltung des C1s-Peaks und damit eine Zuordnung von  $CF_x$ -Spezies sind somit nicht möglich.



**Abbildung 4.7:** XPS-Detailspektren der bei  $P = 70 \text{ W}$ ,  $dc = 0,1$  auf PET-Folie abgeschiedenen  $CHF_3$ -Schicht mit Shirley-Untergrund.

In Abbildung 4.8 ist die Elementverteilung der Oberfläche für die  $CHF_3$ -beschichteten PET-Folien dargestellt. Die Entwicklung des Fluoranteils als Funktion der Leistung bildet den Schichtbildungsprozess ab. Der vom Substrat herführende, hohe Sauerstoffanteil zeigt auch hier Schichtdicken im Nanometer- und Sub-nm-Bereich an.

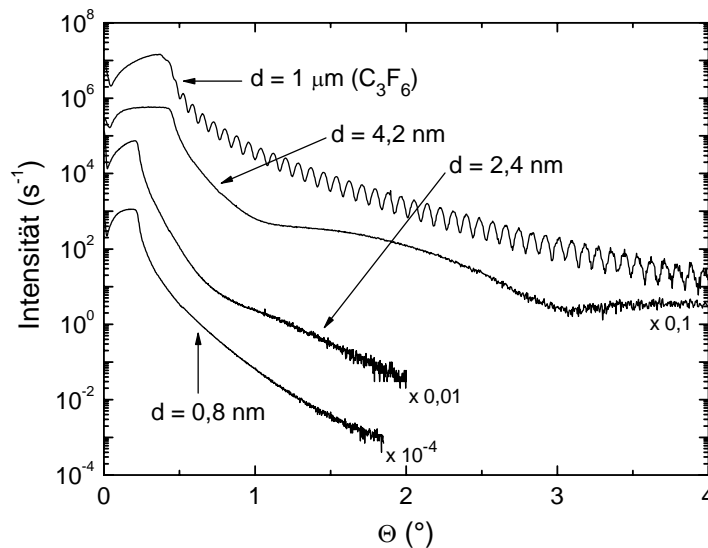


**Abbildung 4.8:** Quantitative XPS-Analyse der  $CHF_3$ -Schichten auf PET-Folien: Elementverteilung als Funktion der eingespeisten Plasmaleistung.

Analog zur Beschichtung der Si-Substrate kann auch hier für die im Pulsbetrieb abgeschiedenen Schichten zunächst ein starker Anstieg und dann eine Sättigung des Fluoreinbaus in die Kohlenstoffmatrix beobachtet werden; die cw-Probe ist wiederum die dickste Schicht.

### 4.3 XRR-Analysen

Zur Schichtdickenquantifizierung wurden die bei 8 W im cw-Modus sowie zwei weitere, in Vorversuchen abgeschiedene  $\text{CHF}_3$ -Schichten mittels Röntgenreflektometrie untersucht. Darüber hinaus wurden Dicke und Dichte der  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Schichten (Tabelle 4.2) bestimmt. Die Analysen erfolgten auf Silizium-Substraten. In Abbildung 4.9 sind die gemessenen Röntgenreflektivitäten der  $\text{CHF}_3$ -Proben, sowie einer  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Probe ( $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit des Einfallswinkels aufgetragen.



**Abbildung 4.9:** XRR-Analyse auf Silizium-Substraten: Dargestellt sind Messungen an drei  $\text{CHF}_3$ -Proben sowie einer  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Probe. Die zugehörigen Schichtdicken sind angegeben. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Kurven vertikal verschoben.

Zur Anpassung der theoretischen an die gemessenen Signalverläufe wurde ein dreilagiges Modell angenommen, bestehend aus Silizium-Substrat, nativer  $\text{SiO}_x$ -Schicht und Fluorkohlenstoff-Schicht. In der Simulation wurden lediglich die Dichten von Silizium und  $\text{SiO}_x$ -Schicht vorgegeben. Um eine gute Para-

meteranpassung zu erhalten, mussten im optischen Modell der Fluorkohlenstoff-Schichten keine weiteren Interfacebereiche angenommen werden. Dies legt eine tiefenunabhängige Schichtstruktur nahe und bestätigt damit die ARXPS-Ergebnisse.

Die in der Abbildung dargestellte Messung ist repräsentativ für sämtliche  $C_3F_6$ -Proben. Sie haben – unabhängig von der angelegten Biasspannung - eine einheitliche Dicke von etwa  $1\ \mu\text{m}$  und eine Massendichte von  $1,7 (\pm 0,1)\ \text{g/cm}^3$ . Eine negative Biasspannung bewirkt eine Beschleunigung der positiv geladenen Ionen zum Substrat. Bei geeigneter Energie pro schichtbildendem Teilchen und hinreichender Ionisierung kann dies zu einer Verdichtung des Schichtmaterials führen [136, 137]. Dieser Effekt wird beispielsweise bei der Herstellung von amorphen Kohlenstoff-basierten Verschleißschutzschichten ausgenutzt [138]. Möglicherweise ist die Ionisierungsdichte des hier erzeugten Plasmas zu gering, um einen solchen Effekt zu erzielen. Eine nicht ausreichende Kontaktierung von Elektrode und Substrat kommt ebenfalls als Ursache in Frage.

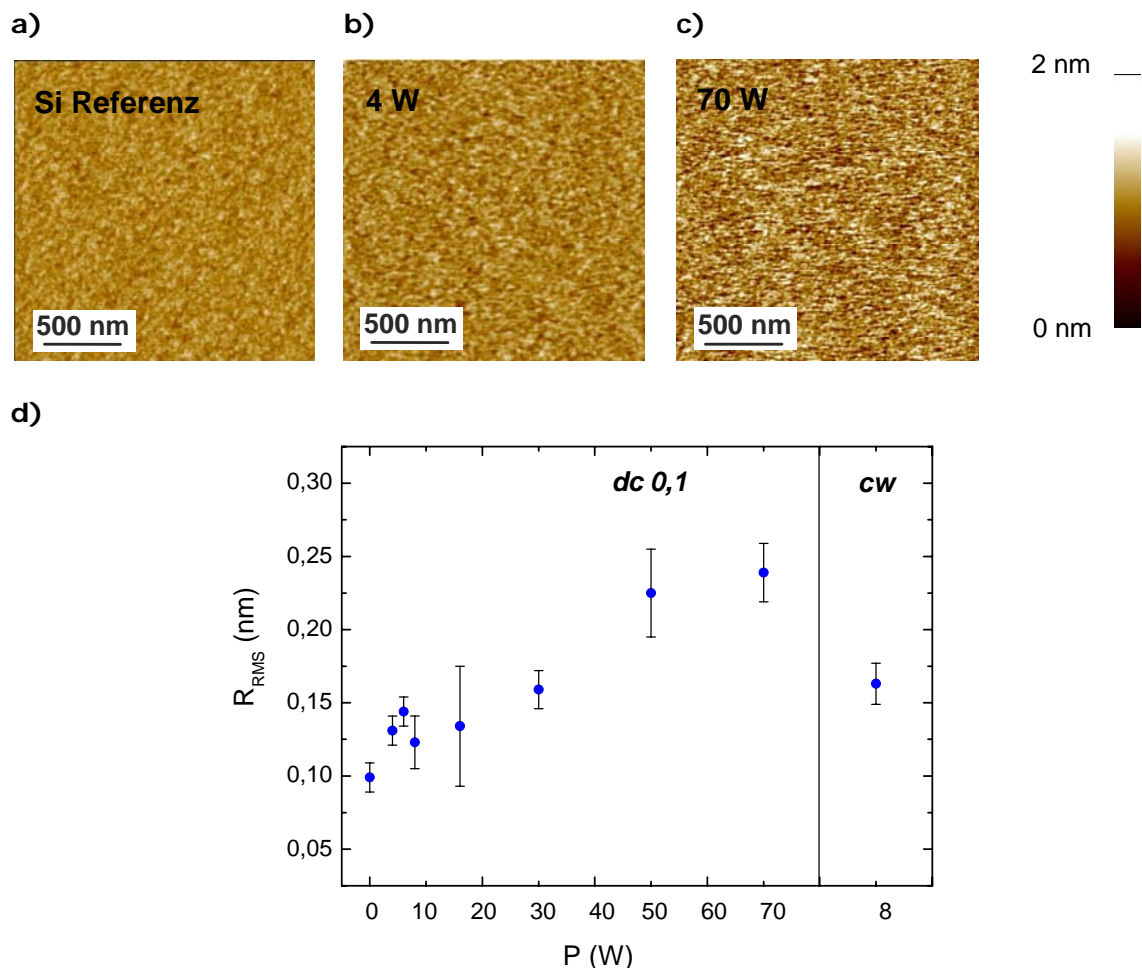
Die Anzahl der Interferenzoszillationen in Abbildung 4.9 gibt nach Gleichung 3.19 ein Maß für die Schichtdicke. Sie liegt bei den  $\text{CHF}_3$ -Schichten im Bereich von 0,8 bis 4,2 nm. Die dickste Schicht ist die im cw-Modus hergestellte, die beiden anderen sind am kleinen Zylinderreaktor bei 2 W ( $d = 0,8\ \text{nm}$ ) bzw. 35 W ( $d = 2,4\ \text{nm}$ ) im Pulsbetrieb ( $dc = 0,1$ ) abgeschieden worden. XPS-Messungen an diesen Proben zeigen, dass sie von ihrer Schichtstruktur und Elementverteilung her vergleichbar den bei 6 W bzw. 70 W laut Tabelle 4.1 am großen Zylinderreaktor hergestellten  $\text{CHF}_3$ -Schichten sind. Die Si- und O-Elementanteile des Substrates liegen bei letzteren sogar noch etwa 6-7 at. % über den am kleinen Zylinderreaktor produzierten. Die im Pulsbetrieb am großen Zylinderreaktor hergestellten  $\text{CHF}_3$ -Schichten sind demzufolge weniger als  $2,4 (\pm 0,3)\ \text{nm}$  dick, was die Schichtdickenabschätzung aus den ARXPS-Analysen des vorigen Kapitels bestätigt.

#### 4.4 AFM-Analysen

Zur topographischen Analyse wurden die  $\text{CHF}_3$ - und  $C_3F_6$ -Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Es wurden Messungen an mindestens drei

verschiedenen Stellen je Probe durchgeführt, das Messfenster betrug jeweils  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . In den Abbildungen 4.10 (a)-(c) sind AFM-Aufnahmen der bei 4 W und bei 70 W abgeschiedenen  $\text{CHF}_3$ -Schichten im Vergleich zur Silizium-Referenzprobe dargestellt. Man erkennt eine gleichmäßige, leichte Zunahme der Oberflächenrauigkeit gegenüber dem unbeschichteten Substrat.

Die in Abbildung 4.10 (d) dargestellten Messergebnisse zeigen, dass die RMS-Werte bei gleich bleibendem Tastverhältnis mit zunehmender Plasmaleistung von ca. 0,10 nm (Si-Substrat,  $P = 0 \text{ W}$ ) bis etwa 0,24 nm bei  $P = 70 \text{ W}$  kontinuierlich zunehmen. Die bei  $P = 8 \text{ W}$  im cw-Modus abgeschiedene Schicht hat eine RMS-Rauigkeit von ca. 0,16 nm.



**Abbildung 4.10:** AFM-Analyse der  $\text{CHF}_3$ -Schichten auf Si-Wafern (siehe Tabelle 4.1).  
**a)-c)** Aufnahmen von Substrat und bei  $P = 4 \text{ W}$  bzw.  $P = 70 \text{ W}$  ( $dc = 0,1$ ) abgeschiedenen Schichten.  
**d)** RMS-Rauigkeit als Funktion der Plasmaleistung.



Die im vorherigen Kapitel diskutierten XPS-Analysen zeigen, dass die Dicke der CHF<sub>3</sub>-Schichten bei gleichem Tastverhältnis mit der Plasmaleistung zunimmt. Rauigkeit R und Schichtdicke d sind nach Das Sarma et al. über folgende Relation miteinander verknüpft [139]:

$$R \propto d^\beta. \quad (4.1)$$

Dabei charakterisiert  $\beta$  den Wachstumsprozess und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an [140, 141].

Für einen Einfluss der Schichtdicke auf die Rauigkeit spricht ebenfalls, dass die RMS-Werte der 1  $\mu\text{m}$  dicken C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>-Schichten deutlich über denen der CHF<sub>3</sub>-Schichten im Bereich von etwa 0,42 ( $\pm$  0,05) nm liegen. Allerdings ist hierdurch nicht zu erklären, weshalb die cw-Probe eine geringere Rauigkeit hat als einige der dünneren, im Pulsbetrieb hergestellten Schichten. Mögliche Ursachen hierfür liegen in einem durch die höhere Plasmaleistung bedingten, stärkeren Ätzen der SiO<sub>x</sub>-Oberfläche durch Fluorradikale oder dem Beschuss der Oberfläche mit Ar-Ionen. Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, dass die ultra-dünnen CHF<sub>3</sub>-Schichten mit RMS-Werten von weniger als 0,3 nm auf Si-Wafern ausgesprochen glatt sind.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass Fluorkohlenstoff-Schichten nicht zwangsläufig ein homogenes Schichtwachstum aufweisen. Cicala et al., Favia et al. und Milella et al. untersuchten C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Schichten, die mit gepulsten und kontinuierlichen RF-Plasmen hergestellt wurden, mittels AFM und SEM [34, 142-144]. Im Falle der gepulsten Schichtherstellung ( $dc = 2,5-10\%$ ) beobachteten sie übereinstimmend die Ausbildung sphärischer Nukleationszentren. Bei längeren Behandlungsdauern stellten sie fest, dass deren Dichte zunimmt und sie schließlich zu spiralförmigen, teflonartigen Fasern [34, 142, 143] oder schwammartigen Strukturen zusammenwachsen [144]. Für den cw-Modus beschreiben die Autoren hingegen das Aufwachsen homogener und glatter Schichten ( $R_{\text{RMS}} = 0,5-1\text{ nm}$ ). Das unterschiedliche Wachstumsverhalten erklären sie damit, dass die adsorbierten CF<sub>2</sub>-Radikale während der langen Plasma-Aus-Phasen genügend Zeit zur Diffusion an niederenergetische Bindungsstellen haben, die die Nukleationszentren für die Formierung der Faserstrukturen

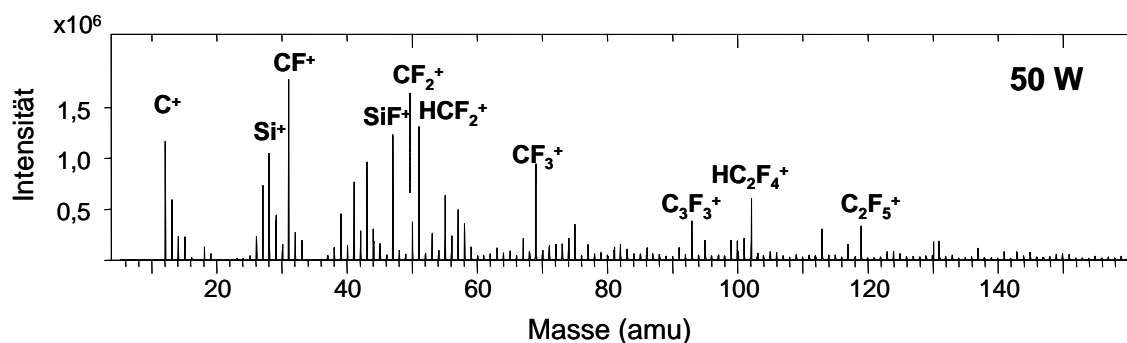
bilden. Im umgekehrten Fall verhindern die hohe Radikaldichte und die hohe Abscheiderate im cw-Modus die Migration der adsorbierten Spezies und es kommt zur Ausbildung vernetzter Strukturen, was zudem durch das stärkere Ionenbombardement gefördert wird.

Die hier vorgestellten AFM-Analysen geben keinen Hinweis auf ein Domänen- oder Inselwachstum der abgeschiedenen Schichten. Die parallel detektierten Phasenkontrastaufnahmen zeigen auch keine chemischen Inhomogenitäten der analysierten Bereiche an. Vielmehr legen sie ein gleichmäßiges und homogenes Schichtwachstum nahe und zwar sowohl für die kontinuierliche als auch die gepulste Schichtabscheidung. Weitere Untersuchungen bei größeren Messfenstern von bis zu  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  bestätigen dies.

Bei den rauheren PET-Substraten konnte keine Abhängigkeit der Rauigkeit von den Prozessparametern detektiert werden. Die RMS-Werte streuen um  $0,65 (\pm 0,05) \text{ nm}$  und bilden somit lediglich die Rauigkeit des Substrates ab.

#### 4.5 ToF-SIMS-Analysen

Im Pulsbetrieb hergestellte  $\text{CHF}_3$ -Schichten wurden mittels ToF-SIMS analysiert. In Abbildung 4.11 ist beispielhaft das Spektrum positiv geladener Spezies der bei 50 W auf Silizium abgeschiedenen Schicht für einen Massenbereich von 0-160 amu dargestellt.



**Abbildung 4.11:** ToF-SIMS-Spektrum der bei  $P = 50 \text{ W}$  auf Si-Substrat abgeschiedenen  $\text{CHF}_3$ -Schicht.

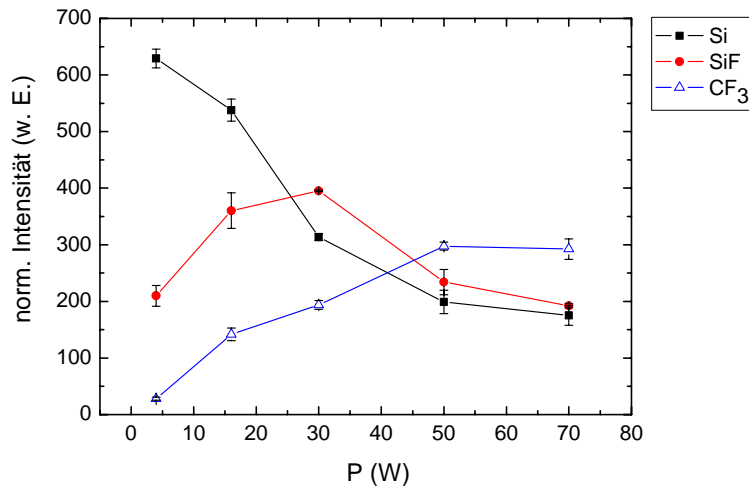
Es zeigt verschiedene, für Massenspektren von Fluorpolymeren charakteristische  $C_xF_y$ -Fragmente [145]. Darüber hinaus sind auch wasserstoffhaltige Fragmente, sowie Si- und SiF- Signale zu erkennen. Der Massenbereich negativ geladener Spezies wurde bei diesen Proben nicht gemessen. ToF-SIMS Spektren vergleichbarer Schichten zeigen im negativen Massenbereich ein zusätzliches Auftreten von  $O-CF_x^-$  und  $SiO-CF_x^-$  Fragmenten.  $Si-CF_x^{+/-}$ -Signale konnten auf keiner der untersuchten Proben detektiert werden.

In Abbildung 4.12 (a) sind die Intensitäten der Si-, SiF-, und  $CF_3$ -Fragmente und in Abbildung 4.12 (b) diejenigen weiterer  $C_xF_y$ -Fragmente in Abhängigkeit der Plasmaleistung aufgetragen. Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden die Intensitäten auf das gesamte Sekundärionen-Signal der jeweiligen Messung normiert.

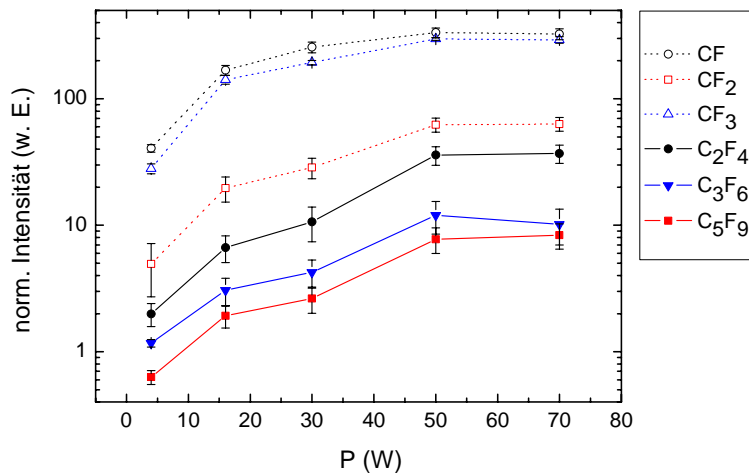
Man erkennt, dass das Si-Signal mit zunehmender Plasmaleistung abnimmt und sämtliche  $C_xF_y$ -Signalintensitäten ansteigen. Dieses Verhalten zeigt in Übereinstimmung mit den XPS-Ergebnissen die Zunahme der Schichtdicke an. Interessant ist die Entwicklung des SiF-Signals: Bis  $P = 16\text{ W}$  steigt seine Intensität zunächst an und fällt dann wieder ab. Ein analoges Verhalten konnte auch bei dünnen  $CHF_3$ -Schichten beobachtet werden, die am kleinen Zylinderreaktor abgeschieden wurden und bei denen die Schichtdicke über die Behandlungszeit eingestellt wurde [146]. Dies spricht dafür, dass die unmittelbare Schichtbildung mit einer SiF-Belegung der Oberfläche einhergeht. Diese wird durch das Aufwachsen der Fluorkohlenstoff-Schicht überdeckt.

Aus Abbildung 4.12 (b) ist ersichtlich, dass die normierten Intensitäten der  $C_xF_y$ -Fragmente kontinuierlich ansteigen, wobei die Werte über drei Größenordnungen variieren. Die Intensitäten der kleinen  $CF_x$ -Fragmente ( $x = 1, 2, 3$ ) sind am höchsten, da die größeren Fragmente aus diesen aufgebaut sind. Die Intensität des  $CF_2$ -Signals ist stets geringer als die der CF- und  $CF_3$ -Signale. Darin liegt jedoch kein Widerspruch zu den XPS-Ergebnissen, denn es ist durchaus möglich, dass  $CF_2$  überwiegend in Form größerer Fragmente emittiert wird. Darauf deutet bereits die vergleichsweise hohe  $C_2F_4$ -Intensität hin.

a)



b)

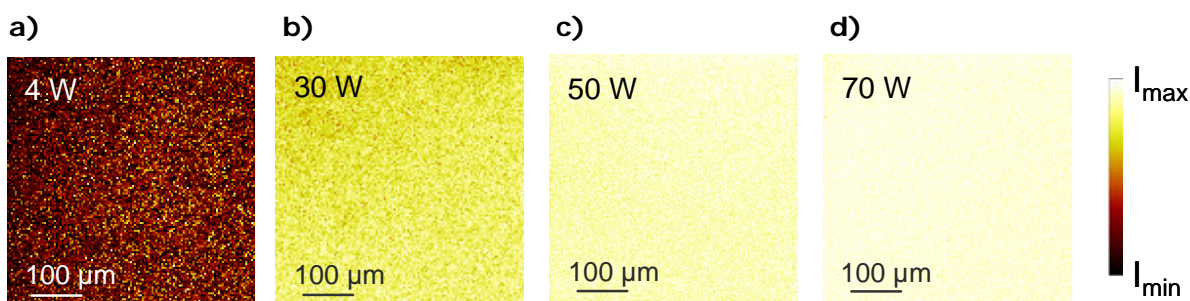


**Abbildung 4.12:** ToF-SIMS-Analyse von CHF<sub>3</sub>-Schichten: normierte Intensität in Abhängigkeit der Plasmaleistung (siehe Tabelle 4.1) für folgende Fragmente:

a) Si, SiF und CF<sub>3</sub>.

b) CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> und C<sub>5</sub>F<sub>9</sub>.

In Abbildung 4.13 ist die laterale Verteilung des CF<sub>3</sub><sup>+</sup>-Fragmentes für die bei 4 W, 30 W, 50 W und 70 W auf Silizium abgeschiedenen CHF<sub>3</sub>-Schichten in dem gemessenen Analysebereich von 500 x 500 μm<sup>2</sup> dargestellt. Die Farbhellickeit gibt dabei ein Maß für die gemessene Fragmentintensität. Bei allen Proben ist eine homogene Verteilung des CF<sub>3</sub>-Signals zu erkennen. Diese ist zugleich repräsentativ für die Verteilung der übrigen detektierten C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>-Fragmente. Ein Domänen- oder Inselwachstum kann auch zu Beginn der Schichtbildung bei P = 4 W nicht festgestellt werden.



**Abbildung 4.13:** ToF-SIMS-Analyse: laterale Intensitätsverteilung von  $\text{CF}_3^+$ -Fragmenten für verschiedene  $\text{CHF}_3$ -Schichten auf Silizium.

**a)**  $P = 4 \text{ W}$ , **b)**  $P = 30 \text{ W}$ , **c)**  $P = 50 \text{ W}$ , **d)**  $P = 70 \text{ W}$ .

Bei früheren ToF-SIMS-Untersuchungen an den bei unterschiedlichen Depositionszeiten abgeschiedenen  $\text{CHF}_3$ -Schichten konnte ein homogenes Schichtwachstum auch auf PET-Substraten nachgewiesen werden. Allerdings wurden auf Silizium-Substraten inselförmige Fragmentverteilungen unterschiedlicher Form und Ausdehnung beobachtet, die mit zunehmender Behandlungsdauer immer mehr zusammenwuchsen [98].

Die hier gezeigten Untersuchungen legen die Vermutung nahe, dass die in Referenz [98] beobachteten Inhomogenitäten auf Partikelablagerungen auf der Substratoberfläche zurückzuführen sind, die möglicherweise vom Zerschneiden der Si-Wafer oder durch Schichtabplatzung von der Reaktorwand stammen. Chemische Verunreinigungen aufgrund der Vorbehandlung der Substrate scheiden als Ursache aus, denn diese wären in den ToF-SIMS Spektren als solche detektiert worden.

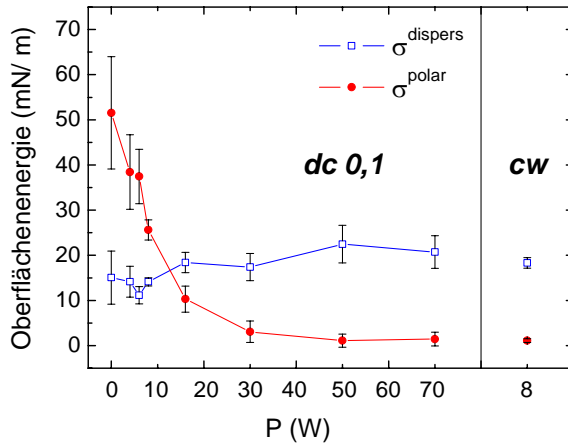
Die hier gezeigten AFM- und ToF-SIMS-Untersuchungen decken einen Analysebereich von ca. 100 nm bis 500  $\mu\text{m}$  ab. In diesem Bereich lassen sie nur den Schluss eines homogenen Wachstumsverhaltens der abgeschiedenen Schichten zu.

#### 4.6 Analyse der Oberflächenenergien

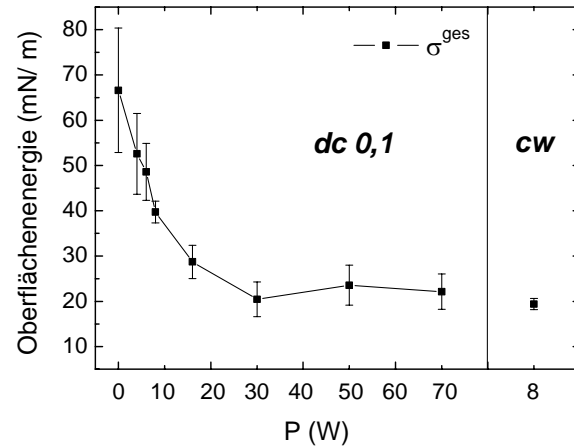
Auf den  $\text{CHF}_3$ - und  $\text{C}_3\text{F}_6$ -beschichteten Silizium- und PET-Substraten wurden nach der in Kapitel 3.6 beschriebenen Vorgehensweise Kontaktwinkelmessungen mit Wasser, Benzylalkohol und Dijodmethan durchgeführt. Gemäß der Owens-Wendt-Relation wurden dann die entsprechenden Oberflächenenergien

bestimmt. Sie sind als Funktion der Plasmaleistung in Abbildung 4.14 zusammengestellt.

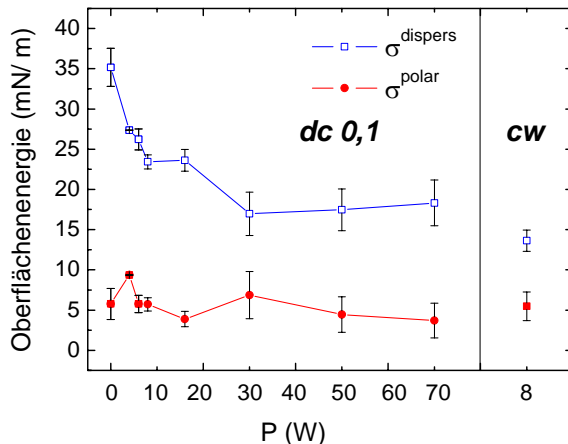
a) Substrat: Silizium



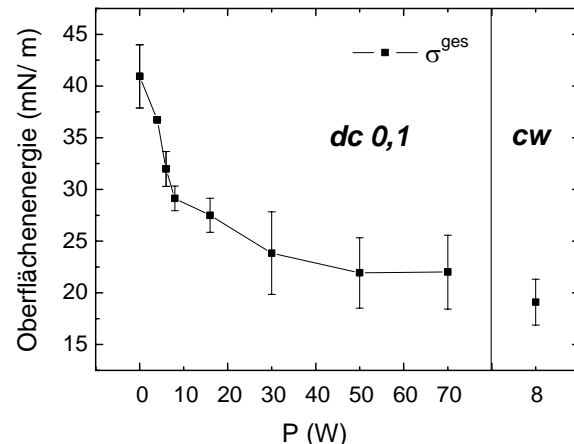
b) Substrat: Silizium



c) Substrat: PET



d) Substrat: PET



**Abbildung 4.14:** Bestimmung der Oberflächenenergien der CHF<sub>3</sub>- Schichten lt. Tabelle 4.1 nach Owens-Wendt.

a) polarer Anteil  $\sigma^{\text{polar}}$ , disperser Anteil  $\sigma^{\text{dispers}}$  und b) gesamte Oberflächenenergie  $\sigma^{\text{ges}}$  auf Silizium.

c) und d) dasselbe auf PET.

Wie man der Abbildung 4.14 (a) entnehmen kann, fällt der polare Anteil der Oberflächenenergie ausgehend vom Wert des Siliziums bis  $P = 30$  W kontinuierlich auf bis zu 1 mN/m, während der disperse Anteil von etwa 5 mN/m auf ca. 20 mN/m leicht zunimmt. Bei den PET-Proben (4.14 (c)) hingegen bleibt der geringe polare Anteil nahezu konstant und der disperse Anteil fällt von ca. 35 auf ca. 18 mN/m. Die gesamte Oberflächenenergie ist für beide Substrat-

arten in 4.14 (b) und (d) in Abhängigkeit der Leistung aufgetragen. Ausgehend von den Werten der Substrate ( $\sim 67$  mN/m für Si,  $\sim 41$  mN/m für PET) nimmt die Oberflächenenergie kontinuierlich auf etwa 22 mN/m für die im Pulsbetrieb hergestellten Schichten ab. Dementsprechend steigen die gemessenen (Vor-rück-) Wasserkontaktwinkel von ca.  $20^\circ$  für Silizium bzw.  $65^\circ$  für PET markant auf etwa  $115^\circ$  für beide Substrate. Die im cw-Modus hergestellten Proben weisen ebenso wie die  $C_3F_6$ -Schichten Werte im Bereich von 19-19,5 mN/m auf. Damit sind die erzielten Oberflächenenergien ähnlich denen einer glatten PTFE-Oberfläche (PTFE – Polytetrafluorethylen, Teflon) von  $\sigma \sim 18,5$  mN/m [147-149].

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche hängt von ihrer chemischen Struktur und ihrer Rauigkeit ab [109]. Da die Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Schichten nur im Sub-nm-Bereich variiert, ist hier die Schichtkomposition der bestimmende Faktor. Der Vergleich mit den XPS-Analysen zeigt, dass der hydrophobe Charakter der Oberflächen mit zunehmendem Fluoranteil verstärkt wird. Die in Abbildung 4.14 dargestellten Oberflächenenergiewerte bilden auch das bei den XPS-Analysen beobachtete Sättigungsverhalten bezüglich des Fluoranteils der Schichten bei höheren Plasmaleistungen ab. Erwartungsgemäß haben Schichten mit hoher Dichte an  $CF_3$ - und  $CF_2$ -Gruppen die geringsten Oberflächenenergien.

Die Oberflächenenergie bestimmt das Benetzungsverhalten, sowie das Adhäsions- und Adsorptionsvermögen von Festkörperoberflächen [150]. Dies hat insbesondere eine große technologische Bedeutung, denn tribologische Eigenschaften, Reinigbarkeit, Lubrizierbarkeit und Lackierbarkeit von Werkstücken sind unmittelbar damit verknüpft. Darüber hinaus spielt sie auch für die Biokompatibilität von Oberflächen eine wichtige Rolle [31, 130, 151]. Die hier vorgestellten Analysen machen deutlich, dass der gewählte Beschichtungsprozess eine gezielte Einstellung der Oberflächenenergien in einem weiten Bereich für beide Substrattypen ermöglicht. Dabei genügt bereits eine nur etwa 2,2 nm dicke Schicht, um der Oberfläche einen teflonartigen Charakter zu verleihen.

## 4.7 Anwendung ultra-dünner Fluorkohlenstoffschichten

Die Anwendungsgebiete Fluorkohlenstoff-basierter Schichten sind vielfältig und breit gefächert. Im Rahmen des BMBF-Projektes „Nano-Funktionalisierung von Grenzflächen für Daten-, Textil-, Gebäude-, Medizin-, Bio- und Raumfahrt-technik“ sind eine Reihe weiterer Applikationsmöglichkeiten von Fluorkohlenstoff-Beschichtungen aufgezeigt worden. Hierzu zählen z. B. tribologische Schichten für das Ausklappen von Sonnenpaddeln an Satelliten oder für Keramik-Wälzlager. In beiden Fällen konnten deutliche Reibwertreduzierungen erzielt werden [3]. Auf Vliesstoffen wurden Fluorkohlenstoff-Schichten erfolgreich eingesetzt, um gezielte Veränderungen des Benetzungsverhaltens zu ermöglichen und Hydrophob-Ausrüstungen für den Textil- und Architekturbereich zu entwickeln [3, 98].

Die Möglichkeit, durch eine ultra-dünne Fluorkohlenstoff-Beschichtung die Oberflächenenergie in einem weiten Bereich steuern zu können, eröffnet zusätzliche Perspektiven. Am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik in Stuttgart sind auf CHF<sub>3</sub>-funktionalisierten Objektträgern Wachstumsversuche mit humanen Bindegewebszellen (Fibroblasten) durchgeführt worden. Dabei konnte gezeigt werden, dass Zelladhäsion und -proliferation durch die nanoskopischen Beschichtungen stark beeinflusst werden. Diese Eigenschaften könnten zukünftig für das Design Zell-selektiver Oberflächen auf dem Gebiet des Tissue Engineering eingesetzt werden [3, 152]. Eine neue, interessante Anwendungsmöglichkeit auf dem Gebiet der Nano-Optik wird im Folgenden vorgestellt.

### 4.7.1 Untersuchungen an Silber-Nanoclusterschichten

Der Projektpartner Identif GmbH in Erlangen entwickelt und vertreibt Nano-optische Siegel, die zur Markierung diverser Oberflächen, z. B. von Industriegütern oder Chipkarten dienen [153]. Zu ihrer Herstellung werden dünne Metallschichten durch Sputtern oder thermisches Verdampfen auf Folien-substrate aufgebracht. Bei geeigneter Prozessführung wachsen diese in Form nanoskopischer Cluster auf.



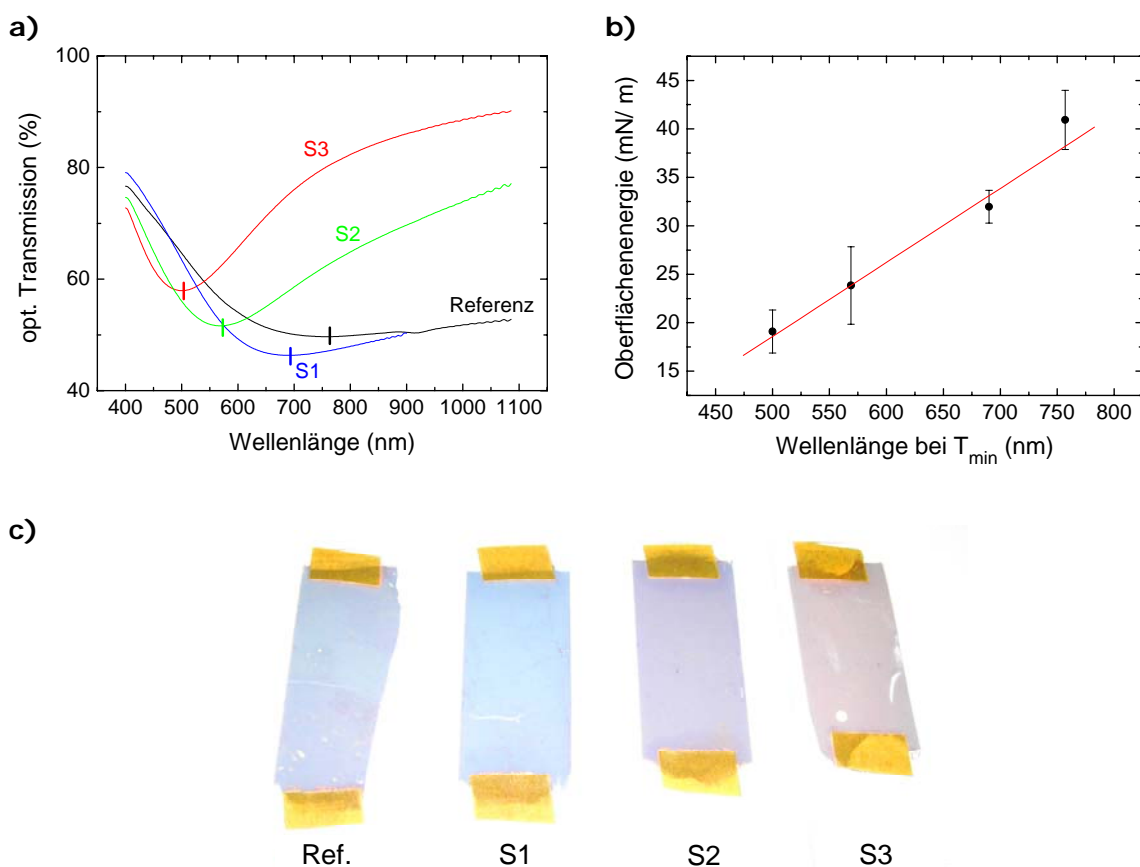
In Wechselwirkung mit Licht werden die Leitungselektronen der Metallcluster zu kollektiven, kohärenten Oszillationen (lokalisierte Oberflächenplasmonen, auch Plasmon-Polaritonen genannt) angeregt. Die Resonanzfrequenz hängt ab von der Art des Metalls, Größe und Form der Nanocluster sowie der Oberfläche, auf der sie fixiert sind [154]. Die Metallclusterschichten zeigen hochspezifische, brillante Farbeffekte und weisen charakteristische optische Transmissionspektren auf. Dies gewährleistet eine einfache und schnelle Maschinenlesbarkeit und damit hohe Fälschungssicherheit [153, 155].

Einige der gemäß Tabelle 4.1 CHF<sub>3</sub>-beschichteten PET-Folien wurden bei Identif GmbH mit Silber-Nanoclusterschichten bedampft, wobei die mittlere Schichtdicke etwa 5 nm betrug. Dabei sollte der Frage nachgegangen werden, ob das optische Verhalten der Metallclusterschichten durch die Plasma-Vorbehandlung beeinflusst werden kann. Die ausgewählten Vorbehandlungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 4.3:** CHF<sub>3</sub>-Vorbehandlung der PET-Folien vor der Ag-Bedampfung.

<b>Probe</b>	<b>Vorbehandlung</b>
Referenz	keine
S1	6 W, dc = 0,1
S2	30 W, dc = 0,1
S3	8 W, dc = 1

In Abbildung 4.15 (a) sind die Ergebnisse von photometrischen Messungen an den Ag-Clusterschichten auf PET mittels UV/VIS-Spektrometrie dargestellt. Man erkennt, dass sich die optischen Transmissionspektren der Proben deutlich voneinander unterscheiden. Mit zunehmender Fluorierung der Folien verschieben sich die Minima der optischen Transmission weiter in den kurzwelligen Spektralbereich. Diese Veränderung geht einher mit einem Wechsel des Farbeindrucks. In Abbildung 4.15 (b) ist das Minimum der optischen Transmission gegen die Oberflächenenergie der Folien nach der Plasmabehandlung aufgetragen. Die Korrelation macht deutlich, dass das charakteristische optische Transmissionsverhalten der Ag-Clusterschichten durch den gewählten Plasmaprozess in einem gewissen Spektralbereich gezielt eingestellt werden kann.



**Abbildung 4.15:** Untersuchungen zum optischen Verhalten von Ag-Clusterschichten auf  $\text{CHF}_3$ -beschichteten PET-Folien:

**a)** Änderung der optischen Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge. Für die drei vorbehandelten Proben S1-S3 sind die Positionen von  $T_{\min}$  markiert.

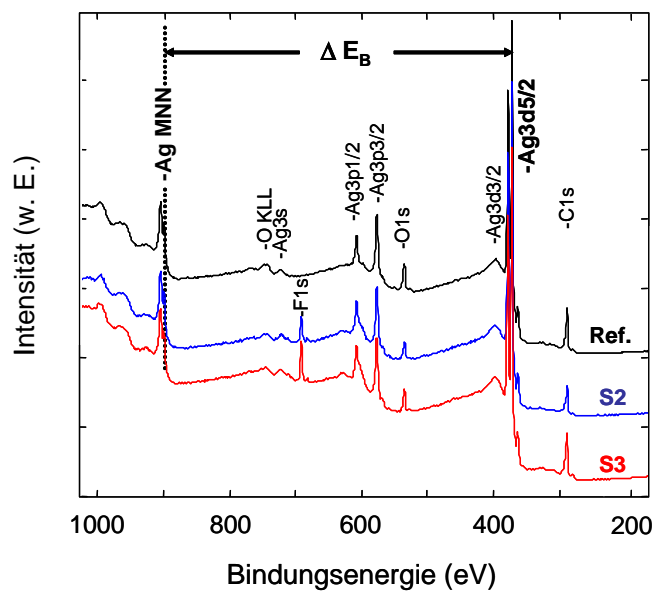
**b)** Oberflächenenergie der vorbehandelten Folien in Abhängigkeit der Wellenlänge minimaler Transmission  $T_{\min}$ .

**c)** Die Änderungen der optischen Eigenschaften sind auch durch einen Farbwechsel erkennbar.

### XPS-Analysen

Um der Frage nachzugehen, ob die  $\text{CHF}_3$ -Beschichtung die Bindungsstruktur des anschließend aufgedampften Silbers beeinflusst, wurden die Proben unter Verwendung von  $\text{Mg-K}\alpha$ -Strahlung mittels XPS analysiert. In Abbildung 4.16 sind beispielhaft Übersichtsspektren der unbehandelten Referenzprobe sowie der Proben S2 und S3 dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die aufgedampften Ag-Clusterschichten sehr dünn sind, denn die C- und O-Signale des PET-Substrates, sowie der F 1s-Peak im Falle der Plasma-behandelten Proben treten deutlich hervor.

Aus der Differenz der Bindungsenergien  $\Delta E_B$  zwischen Auger- (Ag MNN) und Photoübergang (hier: Ag 3d5/2) kann die chemische Bindungsumgebung des Silbers bestimmt werden. Messungen verschiedener Autoren zufolge beträgt der Augerparameter von elementarem Silber zwischen 726,0 und 726,4 eV und von AgF 722,8 eV. Für AgO und Ag<sub>2</sub>O werden Werte zwischen 723,5 und 724,3 eV angegeben [70, 156, 157]. Die möglichen Oxidationszustände des Silbers können also im Übersichtsspektrum deutlich voneinander differenziert werden. Für sämtliche Spektren wurde eine Bindungsenergie-Differenz  $\Delta E_B$  von 527,0 eV ermittelt, was bei Verwendung von Mg K<sub>α</sub>-Strahlung nach Gleichung 3.12 einem Augerparameter von 726,0 eV entspricht. Demzufolge liegen die Silbercluster auch nach Aufdampfen auf eine CHF<sub>3</sub>-beschichtete Oberfläche überwiegend in rein metallischer Form vor.

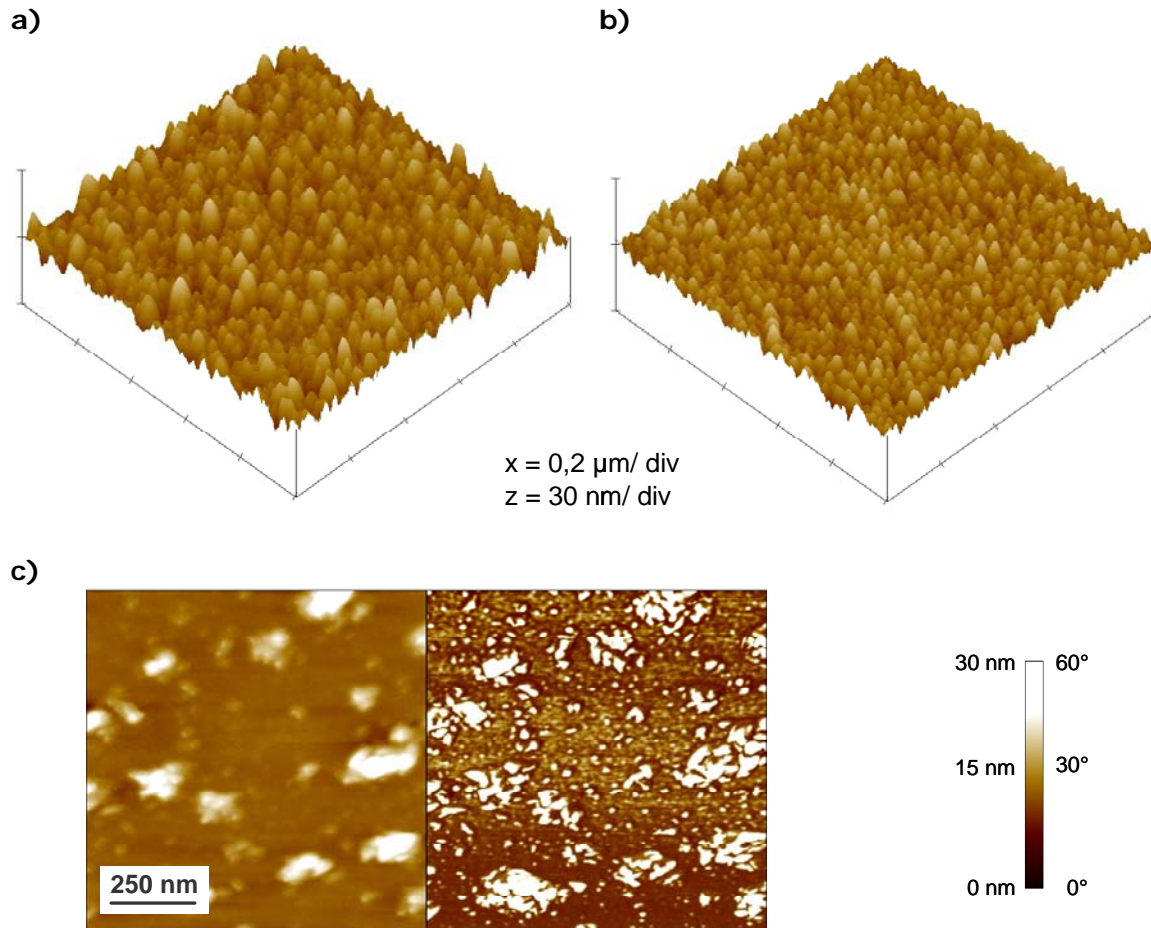


**Abbildung 4.16:** XPS-Übersichtsspektren von Silberclusterschichten auf CHF<sub>3</sub>-funktionalisierten PET-Substraten. Die Massendicke der Ag-Bedeckung beträgt 5 nm.

### AFM-Analysen

In den Abbildungen 4.17 (a) und (b) sind AFM-Aufnahmen der Referenzprobe und der Ag-Clusterschicht S2 gegenübergestellt (Messfenster: 1 x 1 μm<sup>2</sup>). Man erkennt, dass die aufgedampften Silbercluster durch die Vorbehandlung der Substrate im Vergleich zur unbehandelten Referenzprobe kleiner sind und dichter liegen. Da die Bindungsstruktur der Silbercluster unverändert bleibt

und die Plasmabehandlung keine Farbveränderungen der Substrate bewirkt, ist das optische Verhalten der Silberschichten auf die Veränderungen ihrer Clusterstruktur zurückzuführen. Für eine detaillierte Analyse des Zusammenhangs zwischen Clustergröße, -form und optischen Eigenschaften, sind AFM-Messungen allerdings nicht ausreichend. Aufgrund der Clusterdimensionen wären hierzu genauere Analysen, z. B. mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) notwendig. In der Literatur existieren umfangreiche Untersuchungen zu den spektralen Eigenschaften von Metallclustern, auf die an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden soll. Exemplarisch sei hierzu auf das Buch von Kreibitz und Vollmer und die darin enthaltenen Referenzen verwiesen [158].



**Abbildung 4.17:** AFM-Analyse von Ag-Nanoclusterschichten auf PET-Folien (siehe Tabelle 4.3).

**a)** Referenz.

**b)** S2-Probe.

**c)** S3-Probe (linke Bildhälfte: Topographie, rechts: Phasenkontrast).

In Abbildung 4.17 (c) ist eine AFM-Aufnahme der im cw-Modus vorbehandelten Probe *S3* zu sehen. Hierbei kann keine zusammenhängende Clusterstruktur mehr festgestellt werden. Topographie und Phasenkontrast zeigen silberhaltige und silberfreie Bereiche an. Die Analysen wurden einige Tage nach den optischen Messungen durchgeführt. Offensichtlich ist der zusammenhängende Clusterfilm instabil geworden, da dieser vermutlich auf der dickeren Fluorkohlenstoffschicht nicht mehr ausreichend haftet.

Zur Herstellung Nano-optischer Siegel werden die Metallschichten noch mit einer Schutzschicht sowie einer zusätzlichen, transparenten Abstands- und einer Spiegelschicht versehen. Langzeitstabilitäts-Tests an vollständig prozessierten Proben zeigen keine zeitabhängigen Veränderungen der optischen Eigenschaften. Darüber hinaus haben sich die Plasma-funktionalisierten Folien auch nach Erhitzen des Gesamt-Schichtaufbaus auf 80 °C und nach lang andauernder Lichtexposition als äußerst stabil erwiesen [159]. Die zeitliche Instabilität der freiliegenden Ag-Cluster auf Substraten mit sehr niedriger Oberflächenenergie stellt somit kein Hindernis für den praktischen Einsatz in verkapselten Sicherheitslabels dar. Dieser wird derzeit von der Identif GmbH geprüft.

# **Kapitel 5**

Ergebnisse und Diskussion der  
Siloxan-Beschichtungen

## 5. Ergebnisse und Diskussion der Siloxan-Beschichtungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Siloxan-Plasmabeschichtung unter Verwendung des Monomers Hexamethyldisiloxan (HMDSO) vorgestellt und diskutiert. Die Auswirkungen von Leistungseintrag und Sauerstoffzugabe auf Zusammensetzung, Struktur und Topographie der Schichten wird mittels XPS und AFM analysiert. Anschließend wird die Sputter-Tiefenprofilierung eines Wechselschichtsystems mittels SNMS vorgestellt. Die Resultate zur Entwicklung und funktionalen Charakterisierung von HMDSO-basierten tribologischen Schutzschichten auf Elastomersubstraten bilden den Abschluss des Kapitels.

### 5.1 Abscheidung der HMDSO-Schichten

Um den Einfluss von Leistungseintrag und Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas auf die Elementkomposition von HMDSO-Schichten systematisch quantitativ zu analysieren, wurden vier Beschichtungsserien auf Siliziumsubstraten hergestellt. Bei den Serien I und II wurden die Gasmischungsverhältnisse über den Sauerstofffluss bei jeweils konstanter Leistung ( $P_I = 350 \text{ W}$ ,  $P_{II} = 100 \text{ W}$ ) variiert. Bei den Serien III und IV wurden die Plasmaleistungen für je zwei Gasgemische verändert. HMDSO-Fluss  $\Phi$ , Beschichtungsdauer  $t$  und Prozessdruck  $p$  wurden bei allen Serien konstant gehalten ( $\Phi(\text{HMDSO}) = 10 \text{ sccm}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $p = 0,21 \text{ mbar}$ ). Die Parametersätze der Beschichtungsserien I-IV sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Zusätzlich wurde eine reine HMDSO-Plasmapolymerschicht ohne Sauerstoffzugabe abgeschieden ( $\Phi(\text{HMDSO}) = 60 \text{ sccm}$ ,  $P = 160 \text{ W}$ ,  $t = 2 \text{ min}$ ,  $p = 0,04 \text{ mbar}$ ).

Vor den Beschichtungen wurde der Reaktor analog zu den Fluorkohlenstoff-Prozessen zunächst evakuiert und ca. 15 min lang mit einem kombinierten  $\text{O}_2$ - und  $\text{Ar}/\text{H}_2$ -Plasmaprozess gereinigt. Anschließend wurden die Siliziumsubstrate einem  $\text{Ar}/\text{H}_2$ -Plasma ausgesetzt. Dies hat zur Folge, dass die Substratoberflächen aktiviert werden, d. h. es entstehen unabgesättigte Bindungen (dangling bonds), die eine gute Anhaftung der Schichten ermöglichen.

**Tabelle 5.1:** Prozessparameter bei der Abscheidung von HMDSO-Einfachschichten.

	Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
	<i><b>O<sub>2</sub>-Variation</b></i>		<i><b>Leistungsvariation</b></i>	
$\Phi$ (O <sub>2</sub> ) (sccm)	<b>30-220</b>	<b>100-220</b>	220	100
P (W)	350	160	<b>100-400</b>	<b>100-400</b>

## 5.2 XPS-Analyse der HMDSO-Schichten

Die im Übersichtsmodus aufgenommenen XPS-Spektren zeigten außer Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff keine weiteren Elemente auf der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten. Da sie sich teilweise sehr stark aufluden, wurde die Elektronenkanone zur Ladungskompensation eingesetzt. Es konnte festgestellt werden, dass die Aufladung umso stärker war, je sauerstoffreicher die Schichten waren. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, dass die Photoemissionswahrscheinlichkeit für Sauerstoff 2-3 mal höher ist als für Silizium und Kohlenstoff und somit der Elektronenfluss von der Oberfläche mit zunehmendem Sauerstoffgehalt steigt [160].

In Anlehnung an die Vorgehensweise von Alexander et al. erfolgten Ladungskorrektur und Energiekalibrierung auf den C 1s-Peak bei 284,4 eV [160]. Dies entspricht einer Kohlenstoff-Bindungsumgebung von Polydimethylsiloxan [82]. Während der Messungen konnte allerdings beobachtet werden, dass eine exakte Ladungskompensation mit der verwendeten Messanordnung nicht möglich war. Insbesondere bei der Aufnahme der Detailspektren zeigten sich zeitabhängig leichte Peakverschiebungen bis zu einigen zehntel eV. Zur Quantifizierung der Elementzusammensetzung wurde daher keine Peakentfaltung durchgeführt und die Detailspektren wurden integrativ ausgewertet.

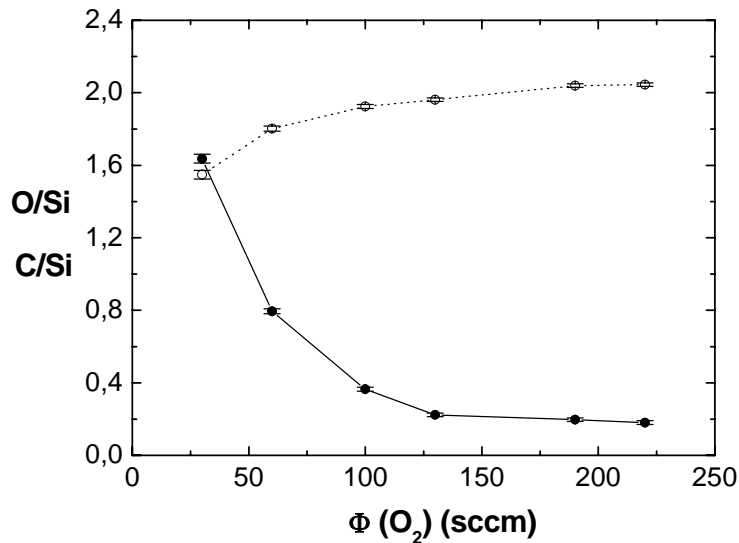
Um eine Aussage über die Homogenität der Beschichtungsprozesse zu treffen, wurden Messungen an verschiedenen Probenstellen durchgeführt und Substrate an unterschiedlichen Stellen im Reaktor platziert. Es stellte sich heraus, dass die Elementzusammensetzungen der Proben jeweils nur um etwa 0,5 at. %



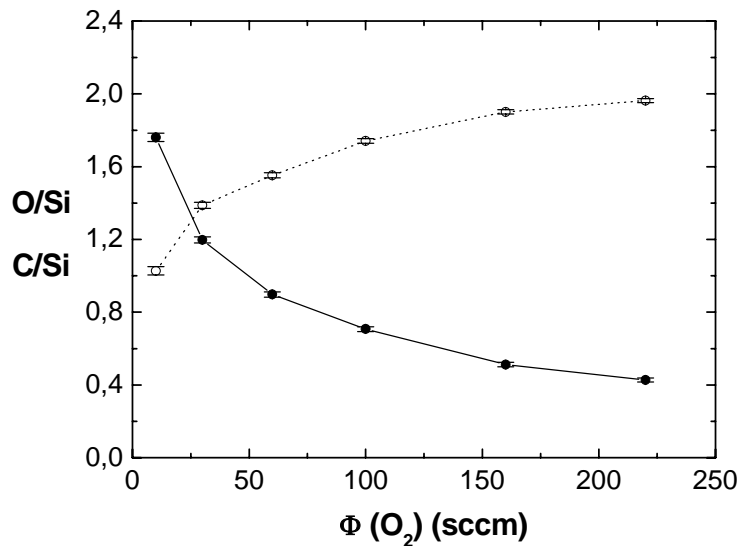
voneinander abweichen, die Schichthomogenität kann also als sehr gut bezeichnet werden.

In den Abbildungen 5.1 (a) und (b) sind die auf den Siliziumanteil normierten Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffanteile der Serien I und II dargestellt.

a)



b)



**Abbildung 5.1:** XPS-Analyse der HMDSO-Einfachschichten: Verhältnis der Elemente C/Si (durchgezogene Kurve) und O/Si (gestrichelte Kurve) gegen den Sauerstofffluss  $\Phi(O_2)$  für die Beschichtungsserien I und II.

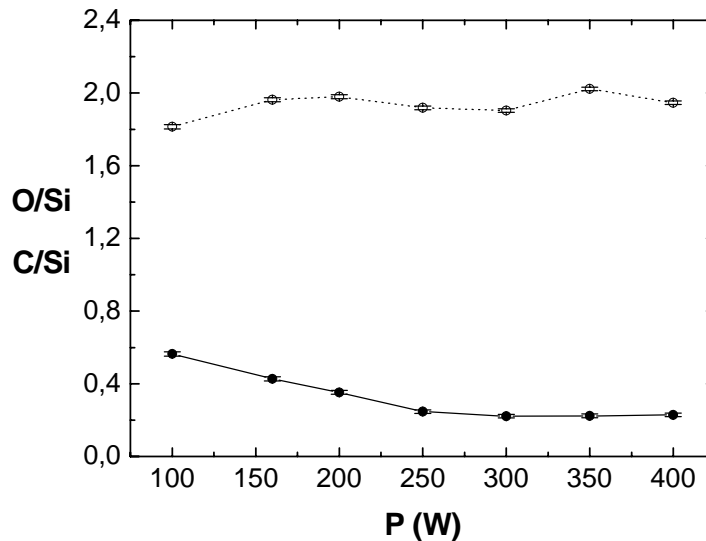
a) Serie I (P = 350 W).

b) Serie II (P = 160 W).

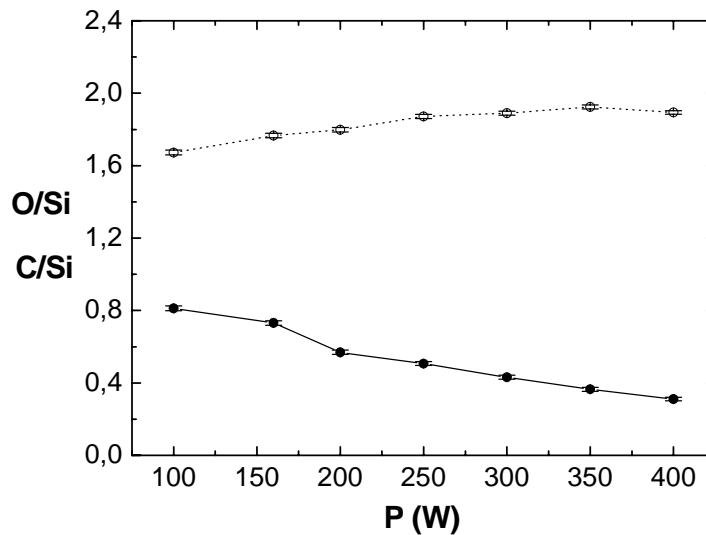
Wie man der Abbildung entnehmen kann, steigt der Sauerstoffanteil der Schichten mit zunehmendem  $O_2$ /HMDSO-Flussverhältnis und ihr Kohlenstoffanteil sinkt. Für beide Serien ist bei hohen  $O_2$ -Flüssen ein Sättigungsverhalten

bezüglich des Sauerstoffeinbaus zu beobachten, welches bei Serie I ( $P = 350 \text{ W}$ ) früher einsetzt als bei Serie II ( $P = 160 \text{ W}$ ). Bei der hohen Plasmaleistung von  $350 \text{ W}$  ändert sich die chemische Zusammensetzung der Schichten bei Sauerstoffflüssen oberhalb  $130 \text{ sccm}$  nahezu nicht mehr.

a)



b)



**Abbildung 5.2:** XPS-Analyse der HMDSO-Einfachschichten: Verhältnis der Elemente C/Si (durchgezogene Kurve) und O/Si (gestrichelte Kurve) gegen die Plasmaleistung  $P$  für die Beschichtungsserien III und IV.

a) Serie III ( $\Phi(\text{O}_2)/\Phi(\text{HMDSO}) = 22$ ).

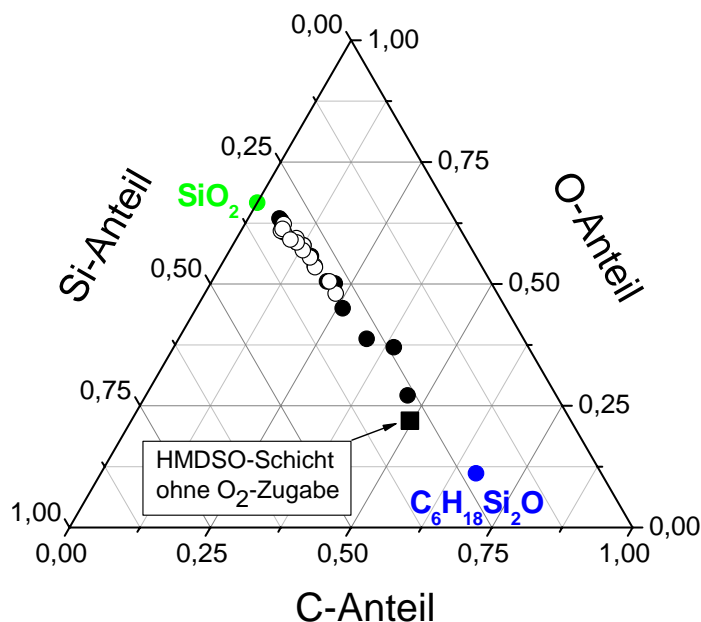
b) Serie IV ( $\Phi(\text{O}_2)/\Phi(\text{HMDSO}) = 10$ ).

Im Sättigungsbereich entspricht das O/Si-Verhältnis von 2 der Stöchiometrie anorganischer, quarzähnlicher Schichten. Bei geringerer Sauerstoffzufuhr erhöht sich der organische Anteil in den Schichten durch Einbau von Kohlen-

wasserstoff-Gruppen, die wahrscheinlich im Plasma aufgrund der geringeren Fragmentierung erhalten geblieben sind.

Die XPS-Analysen der Beschichtungsserien III und IV sind in den Abbildungen 5.2 (a) und (b) zu sehen. Man erkennt, dass sich die Erhöhung der Leistung ähnlich auf die Elementzusammensetzung der Schichten auswirkt wie die Erhöhung des Sauerstoffflusses. Mit zunehmender Plasmaleistung steigt der Sauerstoffgehalt der Schichten zu Lasten des Kohlenstoffanteils.

Dieses Verhalten deckt sich mit der in der Literatur beschriebenen Beobachtung einer verstärkten Abspaltung niedermolekularer Kohlenwasserstoffverbindungen mit zunehmender Plasmaleistung [58]. Bei den hier vorliegenden geringen Drücken werden diese leichtflüchtigen Verbindungen vermehrt aus dem Reaktor gepumpt und stehen nicht für den Schichtaufbau zur Verfügung.



**Abbildung 5.3:** Ternäres Elementverteilungsdiagramm der HMDSO-Einfachschichten.

Geschlossene Kreise: Serien I und II ( $O_2$ -Flussvariationen).

Offene Kreise: Serien III und IV (Leistungsvariationen).

Quadrat: reine HMDSO-Schicht ohne  $O_2$ -Zugabe (s. o.).

In Abbildung 5.3 sind die XPS-Ergebnisse der Serien I-IV in einem ternären Elementverteilungsdiagramm zusammengefasst. Die Veränderungen von Plasmaleistung und Gasmischungsverhältnis bestimmen vor allem den Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil der Schichten. Der Siliziumanteil wird dagegen beim

Übergang von polymerartigen zu glasartigen Schichten nur leicht von etwa 24 at. % auf ca. 31 at. % erhöht. In dieser Auftragung ist ebenfalls deutlich erkennbar, dass die Stöchiometrien der abgeschiedenen Schichten durch Variationen des Sauerstoffanteils im Prozessgas den Bereich zwischen reiner HMDSO-Polymerschicht und Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) sehr gut abdecken.

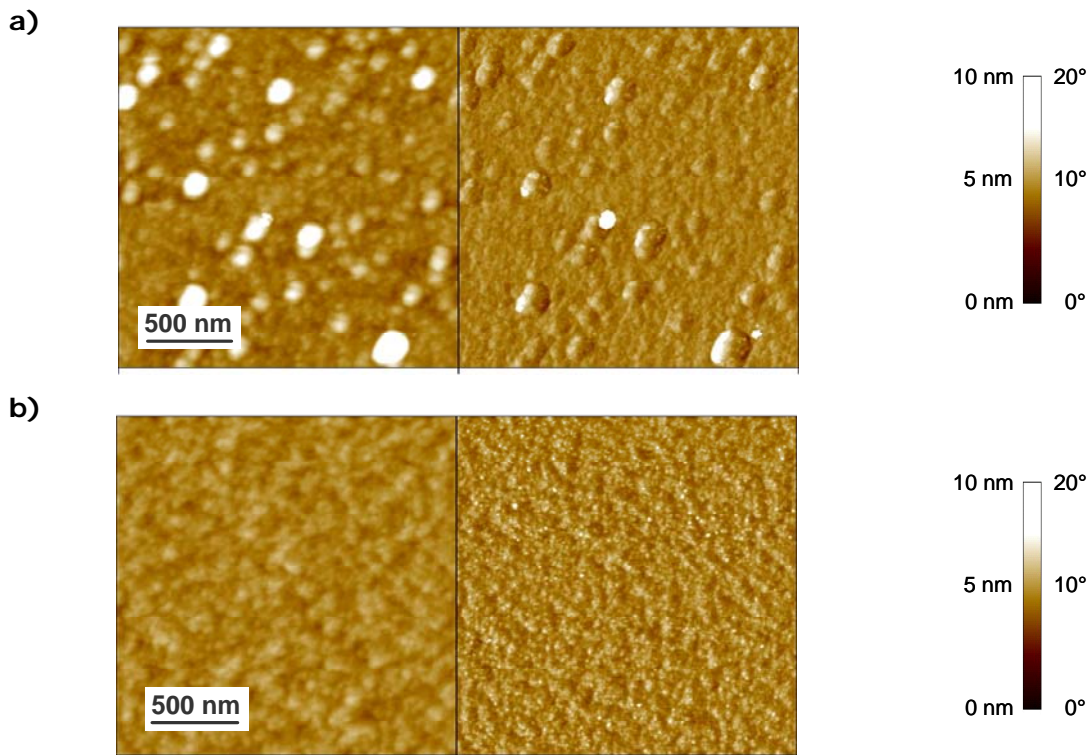
Um den Einfluss der kontaminationsbedingten Kohlenstoffanreicherung der Oberflächen abzuschätzen, wurden an einzelnen Proben winkelabhängige XPS-Analysen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Kohlenstoffkonzentrationen glasartiger Schichten um bis zu 4-5 at. % unter den für die Oberfläche gemessenen Werten liegen. Bei den polymerartigen Schichten ist dieser Effekt vernachlässigbar.

### 5.3 AFM-Analyse der HMDSO-Schichten

Um den Einfluss der Prozessparameter auf die topographische Struktur und die Dicke der Schichten zu bestimmen, wurden die Serien I und II rasterkraftmikroskopisch untersucht, da diese die deutlichsten stöchiometrischen Veränderungen zeigten. In den Abbildungen 5.4 (a) und (b) sind vergleichende AFM-Aufnahmen einer glasartigen und einer polymerartigen Schicht (Messfenster  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) zu sehen. Dargestellt sind Topographie (linke Bildhälfte) und Phasenkontrast (rechts). Die Topographien der glasartigen Schichten zeigen verschieden große, halbkugelförmige Agglomerate, die bei den polymerartigen Schichten nicht auftreten. Ein Substrateffekt kann hierbei ausgeschlossen werden, da alle Proben auf gleichen Substraten und mit identischer Vorbehandlung abgeschieden wurden. Zudem zeigte eine experimentelle Prüfung, dass die gewählte Plasma-Vorbehandlung keine signifikanten Rauigkeitsänderungen der Siliziumsubstrate verursacht.

In der Literatur wird als Erklärung für das Auftreten der Agglomerate die Bildung kleiner Tröpfchen, so genannter „quasi-liquids“, angegeben, die aufgrund der Oberflächenspannung bereits in der Gasphase zu kugelförmigen Partikeln polymerisieren und dann auf der Oberfläche kondensieren. Rauigkeiten der Oberfläche können dabei zusätzlich als Nukleationszentren dienen [14, 161]. Die Phasenkontrast-Aufnahmen geben keinen Hinweis darauf, dass die

sphärischen Partikel eine andere chemische Zusammensetzung als die sie umgebende Schicht haben.



**Abbildung 5.4:** AFM-Analyse der HMDSO-Einfachschichten: Topographische Abbildung (Amplitudensignal, links) und Phasenkontrast-Abbildung (rechts) von Schichten der Serie II ( $P = 160 \text{ W}$ ).

**a)** Glasartige Schicht ( $\Phi (\text{O}_2) = 220 \text{ sccm}$ ).

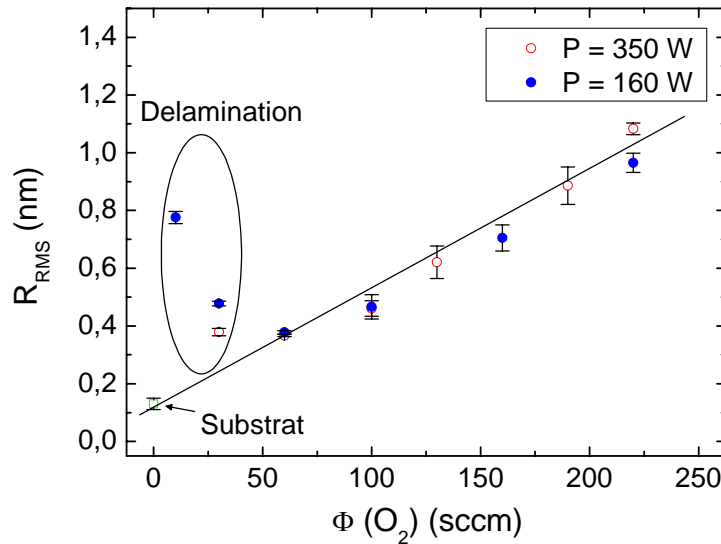
**b)** Polymerartige Schicht ( $\Phi (\text{O}_2) = 60 \text{ sccm}$ ).

In Abbildung 5.5 (a) sind die RMS-Rauigkeiten der Schichten der Serien I und II in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses aufgetragen. Sie wurden an mindestens drei verschiedenen Positionen je Probe bestimmt. Die statistischen Fehler der RMS-Werte ergeben sich aus den Standardabweichungen der Einzelmessungen. Die minimale Rauigkeit der Schichten liegt für beide Serien bei 0,38 nm bei einem Sauerstofffluss von 60 sccm. Sie steigt zu größeren Sauerstoffflüssen hin aufgrund der vermehrt auftretenden und größer werdenden Agglomerate auf bis zu 1,08 nm linear an. Die eingezeichnete Regressionsgerade schneidet die Ordinate bei 0,12 nm, was ziemlich genau dem RMS-Wert des Substrates von 0,13 nm entspricht.

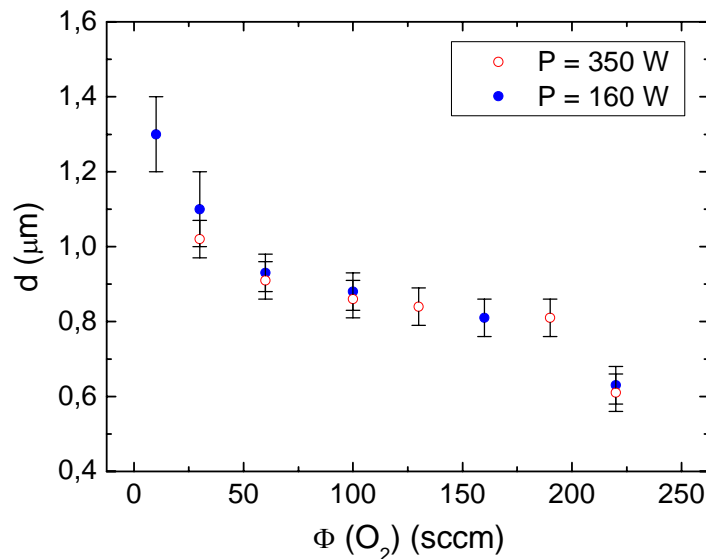
Der Anstieg der Rauigkeit bei kleinen Sauerstoffflüssen hat andere Gründe, denn die Agglomerate treten hier nicht auf. Mögliche Ursache hierfür könnte

mangelnde Schichthftung zum Substrat sein, denn bei diesen Proben konnten Delaminationserscheinungen beobachtet werden.

a)



b)



**Abbildung 5.5:** AFM-Analyse der Beschichtungsserien I und II ( $O_2$ -Variationen).

a) RMS-Rauhigkeit gegen Sauerstofffluss.

b) Schichtdicke gegen Sauerstofffluss.

In Abbildung 5.5 (b) ist die Dicke  $d$  der Schichten gegen  $\Phi(O_2)$  aufgetragen. Sie wurde an durch Abkleben erzeugten Kanten ebenfalls mittels AFM gemessen. Man erkennt, dass die Schichtdicke mit zunehmendem  $O_2$ -Fluss von etwa  $1,3 \mu\text{m}$  auf bis zu  $0,63 \mu\text{m}$  kontinuierlich abnimmt. Die Abnahme der Depositionsrate kann darauf zurückgeführt werden, dass durch vermehrte Sauerstoff-

zufuhr im Plasma Reaktionen mit Wasserstoff und Kohlenwasserstofffragmenten zu  $H_2O$ , sowie CO- und COH-Verbindungen gefördert werden [11, 59]. Diese sind unter Plasmabedingungen leichtflüchtig und werden über das Pumpsystem aus der Reaktorkammer entfernt. Der durch die Sauerstoffzugabe bedingte Mehrverbrauch an Monomergas ist insbesondere für einen technischen Einsatz von HMDSO-Plasmabeschichtungen von Bedeutung.

#### 5.4 Sputter-Tiefenprofilierung mit SNMS

Die Steuerbarkeit des organischen bzw. anorganischen Schichtcharakters macht die HMDSO-Plasmaabscheidung in anwendungstechnischer Hinsicht sehr attraktiv. Insbesondere lassen sich Gradienten- und Multilagensysteme durch wenige Parametervariationen im gleichen Prozess herstellen. Damit wachsen auch die Anforderungen an die Analytik, denn solche Systeme machen eine tiefenabhängige Quantifizierung erforderlich. Wünschenswert ist darüber hinaus eine quantitative Bestimmung des Wasserstoffanteils, der mittels XPS nicht detektiert werden kann.

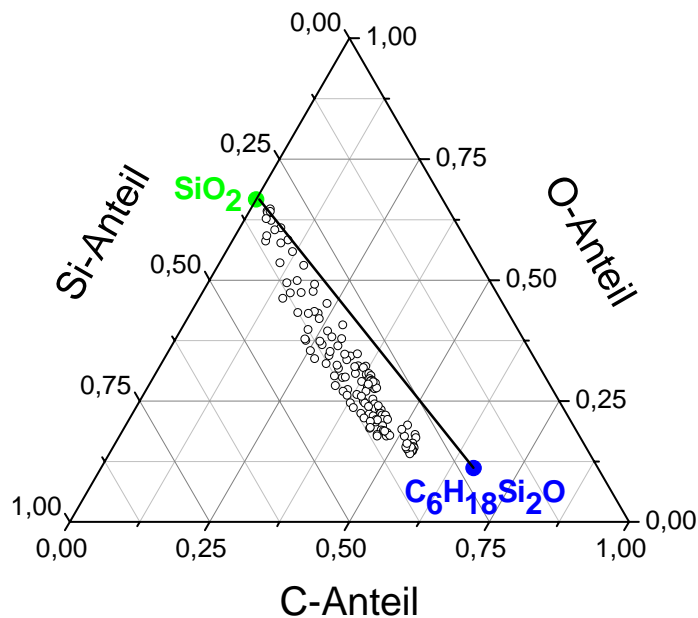
Die SNMS-Untersuchungen wurden an einem HMDSO-Multilagensystem durchgeführt. Das Schichtsystem besteht aus insgesamt neun Einzellagen, wobei beginnend am Silizium-Substrat abwechselnd eine polymerartige Schicht (1) und eine glasartige Schicht (2) aufgebracht wurden. Die Prozessparameter beim Abscheiden von Schicht (1) und Schicht (2) wurden jeweils sorgfältig konstant gehalten. Sie sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

**Tabelle 5.2:** Prozessparameter bei der Abscheidung des HMDSO-Multilagensystems.

	$\Phi_{HMDSO}$ <i>sccm</i>	$\Phi_{O_2}$ <i>sccm</i>	P <i>W</i>	p <i>mbar</i>	t <i>s</i>
<b>Schicht 1</b>	60	0	160	0,04	60
<b>Schicht 2</b>	10	220	350	0,21	30

Die zur Quantifizierung der SNMS-Signalintensitäten notwendigen relativen Empfindlichkeitsfaktoren wurden aus Messungen an den gemäß Tabelle 5.1 hergestellten Einzelschichten ermittelt.

Analog zu der Darstellung der XPS-Ergebnisse wurden die mit SNMS tiefenabhängig gemessenen Konzentrationswerte der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium zunächst in ein ternäres Diagramm eingetragen (siehe Abbildung 5.6). Man erkennt, dass die Messergebnisse in dieser Darstellung entlang der Verbindungslinie zwischen den Phasen HMDSO ( $C_6H_{18}Si_2O$ ) und  $SiO_2$  streuen.

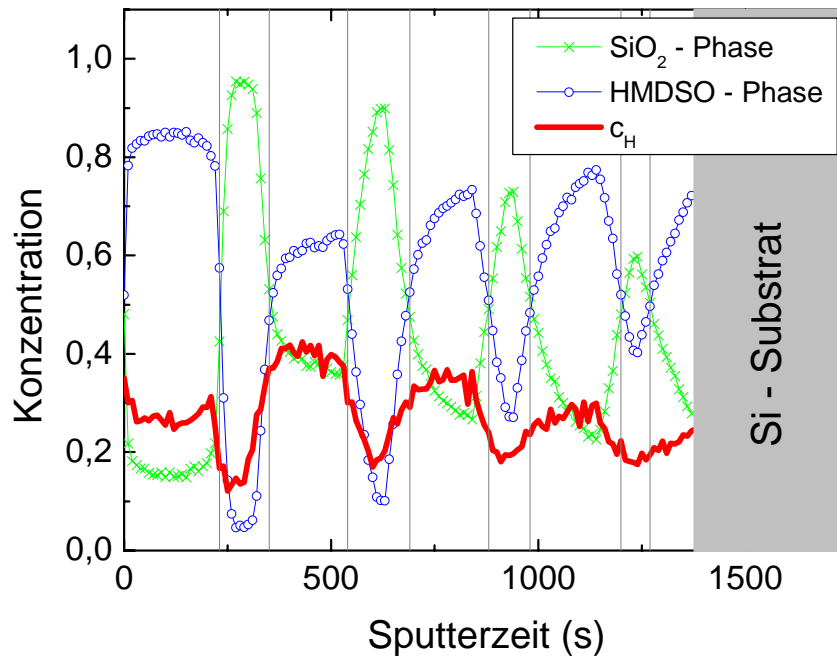


**Abbildung 5.6:** Ternäres Elementverteilungsdigramm der Konzentrationswerte des SNMS-Tiefenprofils an dem HMDSO-Multilagensystem (vgl. Tabelle 5.2).

Die zugehörige Stöchiometrie lässt sich also für die gemessenen Konzentrationsverhältnisse stets als Mischung einer  $SiO_2$ - und einer HMDSO-Phase darstellen. Je näher ein Messpunkt an einem der Endpunkte der Verbindungslinie liegt, desto größer ist der zugehörige Phasenanteil. In Abbildung 5.7 ist das SNMS-Sputterzeitprofil des Multilagensystems dargestellt. Dabei sind direkt die Phasenanteile für die glasartige und die polymerartige Phase als Funktion der Sputterzeit aufgetragen. Sie ergeben sich daher aus dem reziproken Abstand der mit SNMS gemessenen Stöchiometriepunkte von den Endpunkten  $SiO_2$  bzw. HMDSO.



Zusätzlich ist in Abbildung 5.7 der Verlauf der Wasserstoffkonzentration  $c_H$  gezeigt. In Anlehnung an die Vorgehensweise von Sopka und Oechsner [162] wurde zur Bestimmung von  $c_H$  das Verhältnis der SNMS-Intensitäten für die SiH-Moleküle und die Si Atome  $c_H = k \cdot I_{SiH}/I_{Si}$  herangezogen. Der Kalibrierungsfaktor  $k$  wurde aus den Messungen an gesputterten, wasserstoffhaltigen a-Si:H Schichten übernommen [163].



**Abbildung 5.7:** SNMS-Tiefenprofil des HMDSO-Multilagensystems gemäß Tabelle 5.2: Auftragung der  $SiO_2$ - und HMDSO-Phasenanteile und der Wasserstoffkonzentration  $c_H$  gegen die Sputterzeit.

Wie man der Abbildung entnehmen kann, zeichnen sich die neun Einzellagen des Wechselschichtsystems deutlich voneinander ab. Aus prozesstechnischer Sicht können demzufolge stabile Systeme aus polymer- und glasartigen Lagen realisiert werden, ohne dass Ionenbombardement im Plasma und Diffusionsprozesse eine vollständige Durchmischung des Systems bewirken. Betrachtet man die oberste glasartige Lage (Sputterzeit 230-360 s), so zeigen die SNMS-Ergebnisse für diese einen  $SiO_2$ -Phasenanteil von ca. 95 %, was einen sehr hohen Wert darstellt. Sie bestätigen zudem die XPS-Ergebnisse der bei gleichen Prozessbedingungen abgeschiedenen Schicht.

Mit zunehmender Analysetiefe kann man in Abbildung 5.7 eine Einschnürung der Phasenanteile beobachten. Ursache hierfür sind wahrscheinlich durch den

Sputterprozess der Abtragung bedingte Diffusion sowie Rand- oder Bodeneffekte eines nicht exakt definierten Sputterkraters. Kraterrandeffekte entstehen aufgrund von Stromdichte-Inhomogenitäten an der zur Maskierung des Analysebereiches verwendeten Kupferabdeckung. Sie können nicht durch die Detektionsoptik des verwendeten Spektrometers ausgeblendet werden [163]. Der gemäß der beschriebenen Vorgehensweise ermittelte Wasserstoffgehalt in der polymerartigen Schicht beträgt zwischen 30 at. % und 40 at. %, während er in der glasartigen Schicht zwischen 10 at. % und 20 at. % liegt. Hierbei sind tiefer liegende Einzellagen aufgrund des Einschnürungseffektes außer acht gelassen. Die in Abbildung 5.7 gezeigten  $c_H$ -Werte liegen durchaus im Konzentrationsbereich vergleichbarer, in der Literatur beschriebener Systeme. So ermittelten Mackova et al. mittels ERDA (elastic recoil detection analysis) in reinen HMDSO-Plasmen (ohne  $O_2$ -Zugabe) Wasserstoffgehalte zwischen 38 at. % und 52 at. % [164]. Kreissig et al. detektierten mit dieser Methode Wasserstoffkonzentrationen um 10 at. % in quarzähnlichen HMDSO-Schichten [165]. Eine genaue Kalibrierung der Wasserstoffbestimmung in dem vorliegenden Schichtsystem würde zusätzliche Messungen, z. B. mit der standardfreien Absolutmethode ERDA, erforderlich machen.

## 5.5 Reibungs- und Verschleißminderung von Elastomeren

Im Folgenden soll ein viel versprechendes, neues Anwendungsbeispiel von HMDSO-Beschichtungen vorgestellt werden, das auf Grundlage der vorangegangenen Untersuchungen entwickelt wurde. Hierzu wurden Platten aus hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR - hydrogenated nitrile butadiene rubber) und nicht hydriertem NBR mit HMDSO/ $O_2$ -Prozessen beschichtet. Ziel war es, Verbesserungen der tribologischen Materialeigenschaften dieser Elastomere zu erzielen.

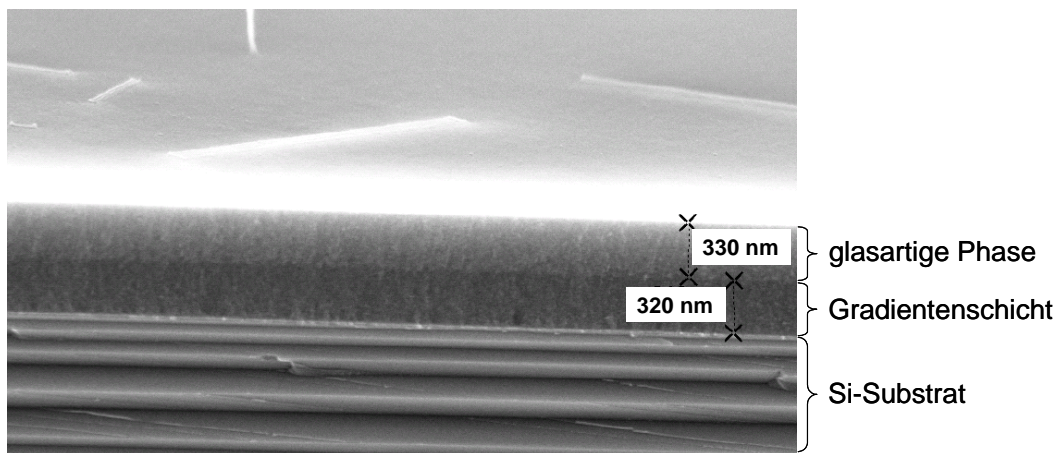
NBR und HNBR werden häufig als Grundmaterialien zur Herstellung statischer und dynamischer Dichtungen in der Automobilindustrie und anderen Industriebereichen eingesetzt. Sie haben eine besonders hohe Zugfestigkeit und zeigen nur geringe plastische Verformbarkeit. Darüber hinaus verbinden sie eine

außergewöhnlich gute Beständigkeit gegen Mineralöle und andere Schmierstoffe mit einer guten Tieftemperaturflexibilität [166].

### *Schichtabscheidung*

Nach dem Evakuieren der Plasmakammer wurden die Substrate für ca. 1 Minute einem Helium-Plasma ausgesetzt. Diese Art der Vorbehandlung wird in der Literatur „CASING“ (crosslinking by activated species of inert gases) genannt [167, 168]. Sie wird insbesondere zum Reinigen, Aktivieren und Vernetzen von Polymeroberflächen eingesetzt [169-171]. Durch Variation des Sauerstoffflusses von 0 auf 220 sccm bei konstantem HMDSO-Fluss von 10 sccm und einer Plasmaleistung von 160 W wurden Gradientenschichten von ca. 1  $\mu\text{m}$  Dicke auf NBR und 320 nm Dicke auf HNBR abgeschieden. Durch Beibehalten des maximalen Sauerstoffflusses wurde bei den HNBR-Mustern eine zusätzliche, 330 nm dicke, glasartige Phase abgeschieden.

Die Schichtdicken wurden elektronenmikroskopisch an erzeugten Bruchkanten auf Si-Wafern bestimmt. Das Querschnittsprofil des für HNBR-Substrate entwickelten Schichtsystems ist in Abbildung 5.8 zu sehen.



**Abbildung 5.8:** Querschnittsprofil des HMDSO-Gradientenschichtsystems für HNBR-Substrate. Hier: SEM-Aufnahme einer auf Si-Wafer erzeugten Bruchkante.

Die Gradientenschicht stellt einen Übergang von einem flexiblen, polymerartigen Material am Interface zum Substrat zu einer harten, glasartigen Schichtoberfläche dar. Die polymerartige Phase sorgt dabei einerseits für eine

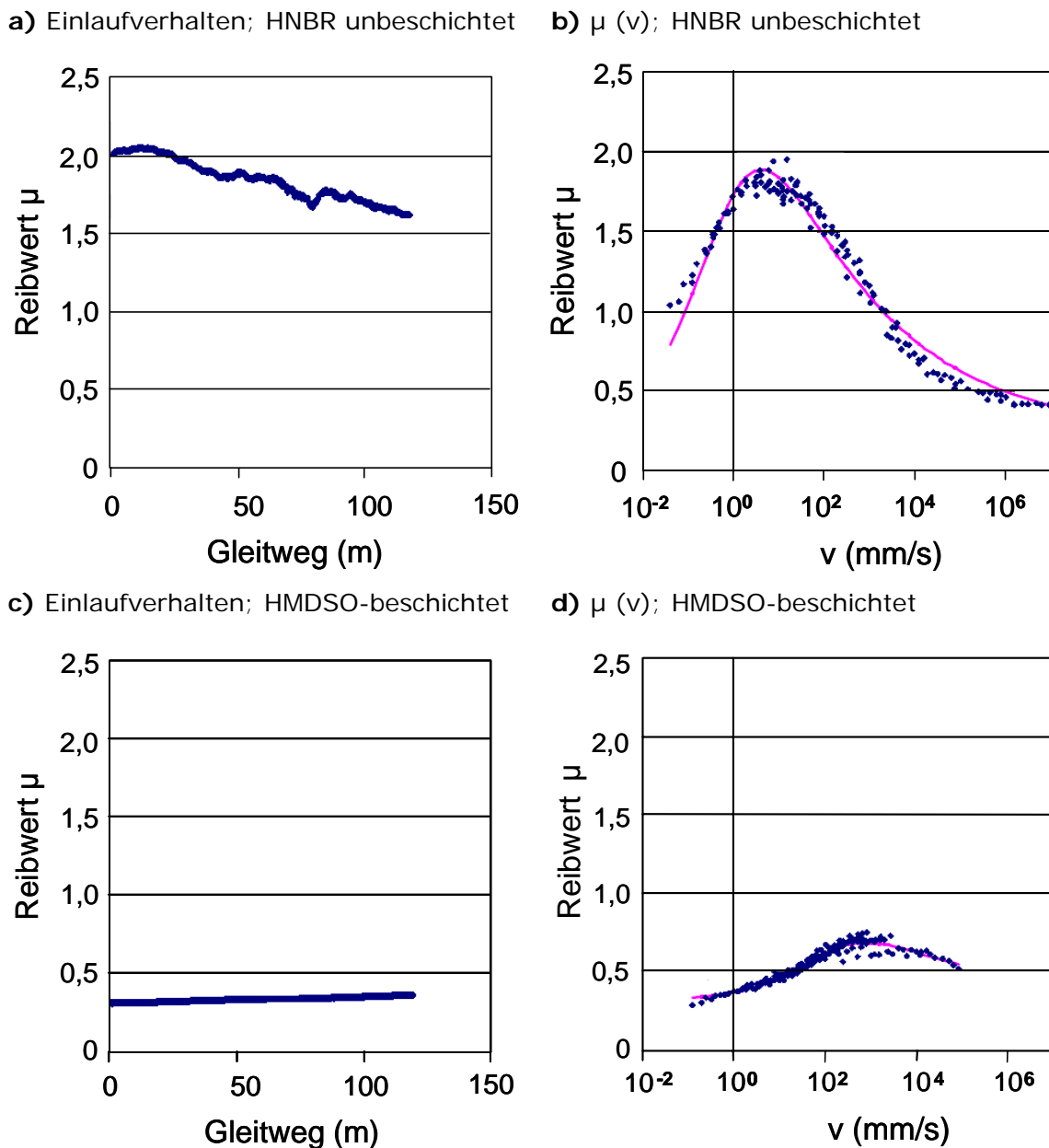
gute Anbindung an das Substrat und zum anderen kann sie durch ihre hohe Elastizität den Schichtstress der glasartigen Oberfläche aufnehmen [165]. Auf diese Weise können Schichtdelaminationen vermieden werden.

### *Tribologische Tests*

Die Resultate der Reibwertmessungen an den HMDSO-beschichteten HNBR-Platten und unbehandelten Referenzproben sind in den Abbildungen 5.9 (a)-(d) dargestellt. Das Einlaufverhalten, d. h. die Abhängigkeit des Reibwertes vom Gleitweg, ist in den Abbildungen 5.9 (a) und (c) dargestellt. Man erkennt, dass die Beschichtung zu einer deutlichen Reduzierung des Reibwertes der Elastomere um ca. 75-85 % führt. Zudem ist der Reibwert über den gesamten Gleitweg hinweg nahezu konstant.

Die Reib-Masterkurve beschreibt die Abhängigkeit des Reibwertes  $\mu$  von der Gleitgeschwindigkeit  $v$ . Die Versuchsdurchführung ist so angelegt, dass stets stationäre Reibung gemessen wird. In der Reib-Masterkurve des unbeschichteten Substrates (5.9 (b)) lassen sich zwei Bereiche unterscheiden: Der gummielastische Bereich ist durch einen deutlichen Anstieg des Reibwertes mit zunehmender Geschwindigkeit gekennzeichnet. Wird die Gleitgeschwindigkeit über das Dämpfungsmaximum hinaus erhöht, findet eine lokale Verhärtung des Elastomers im Kontaktbereich statt, was unter anderem zu einer Verminderung der effektiven Kontaktfläche der Reibpartner und daraus folgend zu einer Abnahme des Reibwertes  $\mu$  führt [119].

Der Vergleich mit Abbildung 5.9 (d) zeigt, dass die deutliche Reibungsminderung durch die HMDSO-Beschichtung über einige Größenordnungen der Reibgeschwindigkeit hinweg bestehen bleibt. Insbesondere können Stick-Slip-Effekte vermindert werden, denn die Neigung zu Stick-Slip wird vor allem durch die Diskrepanz von Haft- und Gleitreibung bestimmt [172]. Eine Beschichtung, wie sie hier beschrieben ist, kann diesen Effekt erbringen. Erst bei Relativgeschwindigkeiten größer als 10 m/s gleichen sich die Reibwerte von beschichteter und unbeschichteter Probe an, was wahrscheinlich auf eine Schichtdelamination in diesem Bereich zurückzuführen ist.



**Abbildung 5.9:** Reibwertmessungen in Abhängigkeit des Gleitweges ( $T = 30\text{ °C}$ ,  $v = 50\text{ mm/s}$ ) und der Gleitgeschwindigkeit („Reib-Masterkurven“) für eine a) und b) unbeschichtete HNBR-Referenzprobe, c) und d) HMDSO-beschichtete HNBR-Probe.

Um zu überprüfen, ob sich durch eine HMDSO-Plasmabeschichtung auch die Abriebbeständigkeit von Elastomeren verbessern lässt, wurden für die NBR-Proben Verschleißtests mit einem Stift-Scheibe-Tribometer durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die lineare Verschleißrate der beschichteten NBR-Proben unter den gewählten Versuchsbedingungen nur ca.  $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m/km}$  beträgt, während sie bei unbeschichteten NBR-Proben etwa drei Größenord-

nungen höher liegt. Vor allem bewirkt die Beschichtung ein deutliches Heraus-  
zögern des massiven Verschleißes, wie er bei einem unbeschichteten Material  
auftritt. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine HMDSO-Gradientenschicht zu  
erheblichen Verbesserungen der tribologischen Materialeigenschaften von  
Elastomeren beitragen kann.

# **Kapitel 6**

Zusammenfassung  
und Ausblick

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Fluorkohlenstoff- und Siloxan-basierte Plasmapolymerschichten hinsichtlich ihrer strukturellen und funktionalen Eigenschaften untersucht. Die Schichten wurden im Rahmen des BMBF-Projektes „Nano-Funktionalisierung von Grenzflächen für Daten-, Textil-, Gebäude-, Medizin-, Bio- und Raumfahrttechnik“ hergestellt. Die Abscheidung erfolgte an Parallelplatten-Reaktoren des Fraunhofer-Instituts für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, FhIGB, in Stuttgart. Zur Schichtcharakterisierung kamen zahlreiche mikroskopische, spektroskopische und anwendungsspezifische Analyseverfahren zum Einsatz. Der überwiegende Teil der Messungen wurde an Laborgeräten des Instituts für Oberflächen- und Schichtanalytik, Ifos GmbH, in Kaiserslautern durchgeführt.

### *Fluorkohlenstoffschichten*

Die Untersuchungen zur Fluorkohlenstoff-Plasmapolymersisation konzentrierten sich auf die Herstellung und Analyse ultra-dünner Schichten. Dies wurde durch gepulste Plasmaprozesse realisiert, bei denen ein Gasgemisch aus  $\text{CHF}_3$  und Argon verwendet wurde. Das Wachstumsverhalten der Schichten wurde in Abhängigkeit der in das Plasma eingespeisten Leistung untersucht, die den Fragmentationsgrad der Precursoren bestimmt. Dickere, im kontinuierlichen (cw-) Modus hergestellte  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Schichten wurden als Referenzproben gegenübergestellt. Als Modellsubstrate für die Analysen wurden Silizium-Wafer verwendet.

Die Elementzusammensetzung der Oberfläche und die Schichtstruktur wurden mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) analysiert. Dabei konnte eine sehr homogene Schichtabscheidung nachgewiesen werden. Mit zunehmender Plasmaleistung von 4 W auf 70 W wurde eine Erhöhung der Depositionsrate detektiert. Diese resultiert daher, dass bei höheren Leistungen im Plasma mehr  $\text{C}_x\text{F}_y$ -Radikale produziert werden, die zum Schichtwachstum beitragen.

Durch Entfaltung der C1s-Signale wurde die Entwicklung der C-C-, CF-,  $\text{CF}_2$ - und  $\text{CF}_3$ -Bindungsanteile der aufwachsenden Schichten untersucht. Dabei



konnte festgestellt werden, dass der  $\text{CF}_2$ -Anteil bei zunehmender Leistung stärker anwächst als die  $\text{CF}$ - und  $\text{CF}_3$ -Bindungsanteile. Dies deutet darauf hin, dass die in der Literatur für  $\text{CF}_4$ - und  $\text{C}_2\text{F}_6$ -Entladungen postulierten Verkettungsreaktionen von  $\text{CF}_2$ -Radikalen an  $\text{C}_x\text{F}_y$ -Radikale im Plasma auch hier eine wichtige Rolle für den Schichtbildungsprozess spielen.

Winkelaufgelöste XPS-Messungen zeigten im Bereich einer mittleren Analysetiefe von etwa 1-3 nm keine signifikanten Änderungen der Schichtstruktur. Unter der Annahme einer geschlossenen Filmoberfläche wurde eine Abschätzung der maximalen Dicken der im Pulsbetrieb abgeschiedenen Schichten vorgenommen. Aus der Abschwächung der  $\text{O}1s$ -Signalintensität des Substrates wurde ein Wert von etwa 2,2 nm ermittelt.

Röntgenreflektometrie (XRR) - Analysen bestätigen diese Abschätzung. Durch die Anwendung dieser Methode konnte eine zuverlässige Dickenbestimmung für die  $\text{CHF}_3$ - und die  $\text{C}_3\text{F}_6$ -Beschichtung im Bereich von 0,8 nm bis zu 1  $\mu\text{m}$  gezeigt werden. Die beste Anpassung von theoretisch berechneten an gemessene Röntgenreflektivitäten gelang bei Verwendung von Einschichtmodellen. Die XRR- und die winkelaufgelösten XPS-Analysen legen somit eine homogene Tiefenstruktur der Schichten nahe.

Die Topographie der Oberflächen wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Hierbei wurde eine leichte Rauheitszunahme mit steigender Plasmaleistung gegenüber dem unbeschichteten Substrat detektiert. Mit RMS-Werten von weniger als 0,3 nm sind die Schichten insgesamt äußerst glatt. Ein Inselwachstum, wie es für andere Fluorkohlenstoff-Systeme in der Literatur beschrieben ist, konnte nicht festgestellt werden.

Statische Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) - Analysen ergaben, dass der unmittelbare Beginn der Schichtbildung mit einer gleichmäßigen Belegung der Silizium-Substrate mit  $\text{SiF}$  und kleineren Fluorkohlenstofffragmenten einhergeht. Mit zunehmender Schichtdicke wurden auch längerkettige Verbindungen detektiert, die ebenso homogen auf der Oberfläche verteilt sind. Die gemeinsame Betrachtung von AFM-, XPS-, und ToF-SIMS-Analysen lässt demzufolge nur den Schluss eines homogenen Wachstumsverhaltens der hier abgeschiedenen Schichten zu.

Durch Kontaktwinkelanalysen wurde gezeigt, dass der gewählte Abscheidungsprozess eine gezielte Reduzierung der Benetzbarkeit verschiedener Substrate

ermöglicht. Dabei genügen Schichtdicken von weniger als 3 nm zur Erreichung eines teflonartigen Charakters mit Oberflächenenergien um 20 mN/m. Dieses Ergebnis ist aus technologischer Sicht besonders interessant, da viele Eigenschaften von Werkstoffoberflächen unmittelbar mit der Oberflächenenergie verknüpft sind.

Eine neue Applikationsmöglichkeit ultra-dünner Fluorkohlenstoffschichten wurde ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellt. Durch die Plasmabehandlung von PET-Folien konnten die optischen Eigenschaften anschließend aufgedampfter Silber-Nanoclusterschichten, die als funktionales Element von Sicherheitslabels dienen, gezielt beeinflusst werden. Dies konnte auf Veränderungen der Clusterstruktur zurückgeführt werden. Langzeittests an vollständig prozessierten Proben haben ergeben, dass die Schichten optisch stabil bleiben, was einen praktischen Einsatz möglich erscheinen lässt.

#### *Siloxan-Schichten*

Für die Siloxan-Schichten auf Basis des Monomers Hexamethyldisiloxan (HMDSO) galt es zunächst, diejenigen Prozessparameter zu identifizieren, die ihren organischen bzw. glasartigen Charakter bestimmen. Hierzu wurde eine umfangreiche Beschichtungsmatrix angefertigt und der Einfluss von Leistungseintrag und Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas auf die Elementkomposition der resultierenden Schichten systematisch analysiert. Bei allen Proben konnte auch hier eine sehr gute Schichthomogenität nachgewiesen werden.

Die XPS-Analyse ergab, dass Veränderungen von Plasmaleistung und Gas-mischungsverhältnis vor allem den Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil der Schichten determinieren, während der Siliziumanteil nahezu unverändert bleibt. Die beiden Parameter wirkten sich in ähnlicher Weise auf die Elementzusammensetzung aus, allerdings zeigten sich ausgeprägtere stöchiometrische Veränderungen durch Variation der Sauerstoffzufuhr. Bei niedrigen Leistungen und Sauerstoffflüssen wurden kohlenstoffreiche Schichten abgeschieden, was vermutlich an einer geringeren Fragmentierung von Kohlenwasserstoffgruppen im Plasma liegt. Mit zunehmenden Sauerstoffflüssen nahm der Sauerstoffanteil der Schichten zunächst stark zu, wobei ein ausgeprägtes Sättigungsverhalten beobachtet werden konnte. Im Sättigungsbereich entspricht das O/Si-Verhältnis von 2 der Stöchiometrie anorganischer, quarzähnlicher Schichten. Die

Variation des Sauerstoffanteils im Prozessgas ermöglicht eine sehr genaue, reproduzierbare und einfache Steuerbarkeit des Schichtcharakters.

Die im Rasterkraftmikroskop beobachtete Oberflächentopographie der Schichten wird durch das Auftreten halbkugelförmiger Agglomerate bestimmt. Diese entstehen durch Bildung kleiner Tröpfchen in der Gasphase, die zu kugelförmigen Partikeln polymerisieren und sich auf der Oberfläche niederschlagen. Die Untersuchungen zeigten, dass diese umso deutlicher in Erscheinung treten, je glasartiger die Schichten sind. Zwischen Rauigkeit und Sauerstoffanteil des Gasgemisches konnte ein linearer Zusammenhang nachgewiesen werden. Weiterhin wurde eine deutliche Reduzierung der Abscheiderate mit zunehmendem Sauerstoffanteil im Prozessgas detektiert, was auf die Bildung leichtflüchtiger Verbindungen im Plasma zurückgeführt werden konnte. Im Hinblick auf großtechnische Anwendungen gilt es daher, ein Optimum zwischen Sauerstoffeinbau in die Schichten und Materialverbrauch zu finden.

Mittels Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) wurde eine tiefenabhängige Elementquantifizierung an einem HMDSO-Wechselschichtsystem, bestehend aus glasartigen und polymerartigen Lagen, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung zu den XPS-Resultaten an Einfachschichten. Aus dem Intensitätsverhältnis von SiH-Molekülen und Si-Atomen ließ sich auch der Wasserstoffgehalt ermitteln. Hierzu wurde der Kalibrierungsfaktor aus Messungen an gesputterten a-Si:H-Schichten entnommen. Im Tiefenprofil zeichneten sich die verschiedenen Einzellagen deutlich voneinander ab. Damit demonstrieren die Resultate sowohl die prozesstechnische Realisierbarkeit als auch die tiefenaufgelöste analytische Quantifizierbarkeit solcher Multilagensysteme.

Ein potentielles, neues Anwendungsgebiet von HMDSO-Prozessen, wurde ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellt. Hierzu wurden Gradientenschichten auf Elastomersubstraten, die unter anderem zur Herstellung statischer und dynamischer Dichtungen dienen, abgeschieden. Die Gradientenschichten bilden einen Übergang von einem flexiblen, polymerartigen Material am Interface zum Substrat zu einer harten, glasartigen Schichtoberfläche. Durch anwendungsnahe, tribologische Tests konnte eine deutliche Reduzierung des Reibwertes um bis zu 85 % sowie eine Verschleißminderung um bis zu drei Größenordnungen demonstriert werden.

### *Ausblick*

Im Hinblick auf weiterführende Arbeiten sind plasmadiagnostische Messungen sowohl für die Fluorkohlenstoff- als auch für die HMDSO-Beschichtung von großem Interesse. Auf Grundlage der hier vorgestellten Resultate könnten diese einen wichtigen Beitrag für ein besseres Verständnis der Plasma-Festkörper-Wechselwirkung beider Systeme leisten. Im Falle der gepulsten Fluorkohlenstoff-Abscheidung wäre hierzu ein zeitaufgelöster Nachweis der Radikalkonzentrationen notwendig, um die für die Schichtbildung relevanten Plasmaspezies zu identifizieren.

Aus schichtanalytischer Sicht wären insbesondere ergänzende Messungen zur SNMS-Tiefenprofilierung von HMDSO-Schichten sinnvoll. Hier ist in erster Linie an eine Kalibrierung der Wasserstoffkonzentration, z. B. mittels elastischer Rückstreuendetektionsanalyse (ERDA), zu denken. Auch methodische Verbesserungen zur Reduzierung von Kraterrandeffekten, beispielsweise durch eine Weiterentwicklung der Detektionsoptik, wären sehr hilfreich.

In der vorliegenden Arbeit sind interessante, neue Applikationsmöglichkeiten von Fluorkohlenstoff- und HMDSO-Prozessen aufgezeigt worden. Sie bilden nur einen kleinen Teil der im gesamten Projekt erarbeiteten Anwendungen. So zeigen die am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik in Stuttgart durchgeführten Wachstumsexperimente von Fibroblasten auf  $\text{CHF}_3$ -funktionalisierten Objektträgern, dass die Schichten ein hohes Potenzial zum Design zellselektiver Oberflächen haben. Auf diesem relativ jungen und interdisziplinären Forschungsgebiet gilt es insbesondere, ein tiefergehendes Grundlagenverständnis der Wechselwirkungsmechanismen von Zellen und Oberflächen zu entwickeln.

Im Falle der HMDSO-Prozesse wären Weiterentwicklungen von flexiblen Multilagen-Dünnschicht-Systemen auf Kunststoffoberflächen sehr interessant. Diese könnten beispielsweise als Gas- und Flüssigkeitsbarrieren für Verpackungen von Nahrungsmitteln oder Arzneimitteln genutzt werden. Das Anwendungspotenzial von Fluorkohlenstoff- und Siloxan-Plasmabeschichtungen ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft und bietet noch viel Raum für weiterführende Ideen und Lösungen.

## Literaturverzeichnis

- [1] St. Kröpke, A. Holländer, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **32** No. 10 (2001) 781
- [2] K. Schade, F. Stahr, O. Steinke, U. Stefan, *Vakuum in Forschung und Praxis* **3** (2005) 148
- [3] M. Haupt, J. Barz, U. Vohrer, H. Hilgers, C. Oehr, *Vakuum in Forschung und Praxis* **6** (2005) 329
- [4] M. Haupt, C. Oehr, R. Ruhfaß, R. Schmidt in: *GMM-Fachbericht 50, Elektronische Baugruppen – Aufbau und Fertigungstechnik*, DVS-Verlag, Düsseldorf, 2006
- [5] R. d'Agostino in: R. d'Agostino, P. Favia and F. Fracassi (Eds.), *Plasma Processing of Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997
- [6] U. Vohrer, D. Hegemann, C. Oehr, *Anal. Bioanal. Chem.* **375** (2003) 929
- [7] Gesamtantrag „Nano-Funktionalisierung von Grenzflächen für Daten-, Textil-, Gebäude-, Medizin-, Bio- und Raumfahrttechnik“ (FKZ 03N8022), 2003
- [8] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 85<sup>th</sup> Ed., Boca Raton, 2004
- [9] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, and F. Illuzzi in: R. d'Agostino (Ed.), *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Academic Press, Boston, 1990
- [10] R. d'Agostino, P. Capezzuto, G. Bruno, and F. Cramarossa, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 1287
- [11] A.M. Wróbel and M.R. Wertheimer in: R. d'Agostino (Ed.), *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Academic Press, Boston, 1990
- [12] R. Balkova, J. Zemek, V. Cech, J. Vanek, R. Prikryl, *Surf. Coat. Technol.* **174-175** (2003) 1159
- [13] B. Jacoby, W. Bock, M. Haupt, H. Hilgers, M. Kopnarski, J. Molter, C. Oehr, T. Rühle, M. Wahl, *Vakuum in Forschung und Praxis* **4** (2006) 12

- [14] D. Hegemann, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1999
- [15] A. Grüniger, A. Bieder, A. Sonnenfeld, P. Rudolph von Rohr, U. Müller, R. Hauert, Surf. Coat. Technol. **200** (2006) 4564
- [16] H. Frey, G. Kienel, Dünnschichttechnologie, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987
- [17] G. Janzen, Plasmatechnik, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1992
- [18] L. Bergmann, C. Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik 5 – Vielteilchen-Systeme, Walter de Gruyter, Berlin, 1992
- [19] F. Fracassi in: R. d'Agostino, P. Favia and F. Fracassi (Eds.) Plasma Processing of Polymers, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997
- [20] G. Franz, Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [21] R. A. Haefer, Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Springer-Verlag, Berlin, 1987
- [22] G. Kienel, K. Röhl, Vakuumbeschichtung 2 – Verfahren und Anlagen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995
- [23] B. Chapman, Glow Discharge Processes, John Wiley and Sons, New York, 1980
- [24] K. Schade, G. Suchaneck, H.-J. Tiller, Plasmatechnik, Verlag Technik GmbH, Berlin, 1990
- [25] C. Courteille, Ch. Hollenstein, J.-L. Dorier, P. Gay, W. Schwarzenbach, A.A. Howling, E. Bertran, G. Viera, R. Martins, A. Marcarico, J. Appl. Phys. **80** (1996) 2069
- [26] H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, 1985
- [27] V. Yvanev, Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 2003
- [28] K. Rieß, Dissertation, Universität Halle Wittenberg, 2001
- [29] N. Morosoff in: R. d'Agostino (Ed.), Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, Academic Press, Boston, 1990
- [30] E. Kay, J. Coburn, and J. Dilks, Top. Curr. Chem. **94** (1980) 1
- [31] C. Oehr, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **208** (2003) 40
- [32] R.J. Jensen, A.T. Bell, D.S. Soong, Plasma Chem. Plasma Process. **3** (1983) 163
- [33] B.D. Ratner in: R. d'Agostino, P. Favia and F. Fracassi (Eds.), Plasma Processing of Polymers, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997

- [34] G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, P. Favia, and R. d'Agostino, *Macromolecules* **35** (2002) 8920
- [35] C. Oehr, M. Müller, B. Elkin, D. Hegemann, U. Vohrer, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 25
- [36] E. Kay and A. Dilks, *Thin Solid Films* **78** (1981) 309
- [37] D. Theirich, K.P. Ningel, J. Engemann, *Surf. Coat. Technol.* **86-87** (1996) 628
- [38] P. Heger, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2001
- [39] B.D. Ratner, A. Chilkoti, G.P. Lopez in: R. d'Agostino (Ed.), *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Academic Press, Boston, 1990
- [40] J.W. Coburn, and H.F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 391
- [41] H. Yasuda, *Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering*, Marcel Dekker, New York, 2005
- [42] F.D. Egitto, V. Vukanovic, and G.N. Taylor in: R. d'Agostino (Ed.), *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Academic Press, Boston, 1990
- [43] R. d'Agostino, F. Cramarossa, and F. Illuzzi, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 2754
- [44] A. Granier, D. Berthomieu, J.P. Deville, M. Ducarrion, J. Durand, A. Goullet, P. Leprince, C. Marliere, P. Raynaud, Y. Segui, G. Turban and M. Vervoloet, *Le Vide Sci. Tech. Appl.* **284** (1997) 162
- [45] G. Stipan, C. Laubner, *Kunststoffe* **88** (1998) 2030
- [46] G. Grundmeier, *Galvanotechnik* **11** (2005) 2720
- [47] A. Bieder, A. Gruniger, P. Rudolf von Rohr, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 928
- [48] E. Schmachtenberg, F.R. Costa, S. Göbel, *J. Appl. Polym. Sci.* **99** (2006) 1485
- [49] A. Grüniger, P. Rudolf von Rohr, *Surf. Coat. Technol.* **174-175** (2003) 1043
- [50] G. Czeremuskin, M. Latreche, M. R. Wertheimer, *Proc. Annu. Tech. Conf. Soc. Vac. Coaters* **505** (2003) 586
- [51] M. Walker, F. Meermann, J. Schneider, K. Bazzoun, J. Feichtinger, A. Schulz, J. Krüger, U. Schumacher, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 947

- [52] G. F. Leu, A. Brockhaus, J. Engemann, *Surf. Coat. Technol.* **173-174** (2003) 928
- [53] D. Hegemann, C. Oehr, U. Vohrer, *Kunststoffe* **88** (1998) 11
- [54] A.A. Radzig, B. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer-Verlag, Berlin, 1985
- [55] R. Lamendola, R. d'Agostino, and F. Fracassi, *Plasmas Polym.* **2**, No. 3 (1997) 147
- [56] A. Schwabedissen, Ch. Soll, A. Brockhaus, and J. Engemann, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8**, No. 3 (1999) 440
- [57] J. Röpcke, G. Rivalde, M. Osiac, K. Li, and J. Meichsner, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **22**, No. 1 (2002) 139
- [58] M.R. Alexander, F.R. Jones, and R.D. Short, *Plasmas Polym.* **2**, No. 4 (1997) 277
- [59] M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, *Surf. Coat. Technol.* **188-189** (2004) 756
- [60] K. Li, O. Gabriel, J. Meichsner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 588
- [61] I. Tajima and M. Yamamoto, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **23** (1985) 615
- [62] B.C. Trasferetti and C.U. Davanzo, *Macromolecules* **37** (2004) 459
- [63] S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, P. Esena, M. Tontini, M. Milani, V. Cassio, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 953
- [64] L. Zuri, M.S. Silverstein, and M. Narkis, *J. Appl. Polym. Sci.* **62** (1996) 2147
- [65] F. Benitez, E. Martinez, J. Esteve, *Thin Solid Films* **377-378** (2000) 109
- [66] P. Raynaud, B. Despax, Y. Segui, H. Caquineau, *Plasma Processes and Polymers* **2** (2005) 45
- [67] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Surf. Coat. Technol.* **174-175** (2003) 253
- [68] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Plasmas Polym.* **6**, No 4 (2001) 221
- [69] H. Bubert and J.C. Rivière in: H. Bubert and H. Jenett (Eds.): *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [70] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden-Prairie, Minnesota 55344, 1992



- [71] H. Haken, H.C. Wolf, Atom- und Quantenphysik, 6. Aufl., Springer, Berlin, 1996
- [72] M.P. Seah and W.A. Dench, Surf. Interface Anal. **1** (1979) 2
- [73] G. Beamson and M.R. Alexander, Surf. Interface Anal. **36** (2004) 323
- [74] D. Briggs and J.C. Rivière in: D. Briggs, M.P. Seah (Eds.): Practical Surface Analysis, 2<sup>nd</sup> Ed., Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester, 1990
- [75] F. Eschen, M. Heyerhoff, H. Morgner and J. Vogt, J. Phys.: Condensed Matter **7** (1995) 1961
- [76] M.P. Seah in J.M. Walls (Ed.): Methods of Surface Analysis, Cambridge University Press, Cambridge, 1989
- [77] D.A. Shirley, Phys. Rev. B **5** (1972) 4709
- [78] B.P. Tonner, T. Droubay, J. Denlinger, W. Meyer-Ilse, T. Warwick, J. Rothe, E. Kneidler, K. Pecher, K. Nealson, T. Grundl, Surf. Interface Anal. **27** (1999) 247
- [79] [www.lasurface.com/xps/index.php](http://www.lasurface.com/xps/index.php)
- [80] [www.xpsdata.com](http://www.xpsdata.com)
- [81] [www.nist.gov/srd/nist20.htm](http://www.nist.gov/srd/nist20.htm)
- [82] G. Beamson and D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta ESCA300 Database, John Wiley and Sons, Chichester, 1992
- [83] C.D. Wagner, Faraday Discuss. Chem. Soc. **60** (1975) 291
- [84] C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond, Anal. Chem. **51** (1979) 466
- [85] C.D. Wagner in: D. Briggs, M.P. Seah (Eds.): Practical Surface Analysis, 2<sup>nd</sup> Ed., Vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester, 1990
- [86] Dimension<sup>TM</sup> 3000/5000 Instruction Manual, Digital Instruments Inc., Santa Barbara, California 93103, 1996
- [87] B. Jacoby, Diplomarbeit, Universität Mainz, 2002
- [88] Y. Kim and C.M. Lieber, Science **257** (1992) 375
- [89] K.L. Babcock, C.B. Prater, Application Note **11**, Digital Instruments Inc., Santa Barbara, California 93117, 1995
- [90] G.M. Zorn, Analytical Application Note, Siemens AG Corporate Research ZFE BT MR 32, 1994
- [91] <http://ia.physik.rwth-aachen.de/methods/xray/www-xray-de.pdf>
- [92] R. Ohr, Dissertation, Universität Mainz, 2003
- [93] J. Lösch, Ifos GmbH Kaiserslautern, persönliche Mitteilung, 2006

- [94] H. Düsterhöft, M. Riedel, B.-K. Düsterhöft, Einführung in die Sekundärionen-Massenspektrometrie –SIMS–, Teubner, Leipzig, 1999
- [95] M. Wahl, Präsentation, IBM Speichersysteme GmbH, Mainz, 2001
- [96] W. Göpel, Ch. Ziegler in: W. Naumer, W. Heller (Eds.), Untersuchungsmethoden in der Chemie, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1997
- [97] A.M. Belu, D.J. Graham, D.G. Castner, *Biomaterials* **24** (2003) 3635
- [98] M. von Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, H. Hilgers, M. Kopnarski, *Vakuum in Forschung und Praxis* **2** (2005) 73
- [99] J. Windeln, C. Bram, H.L. Eckes, D. Hammel, J. Huth, J. Marien, H. Roehl, C. Schug, M. Wahl, A. Wienss, *Appl. Surf. Sci.* **179** (2001) 167
- [100] C.H. Becker, K.T. Gillen, *Anal. Chem.* **56** (1984) 1671
- [101] A. Wucher, *Fresenius J. Anal. Chem.* **364** (1993) 3
- [102] H. Gnaser, H. Oechsner, H.-J. Schneider, *Appl. Surf. Sci.* **120** (1997) 220
- [103] H. Oechsner in: H. Oechsner (Ed.), *Thin Film and Depth Profile Analysis. Topics in Current Physics*, Vol. 37, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [104] W. Bock, M. Kopnarski, H. Oechsner, *Vakuum in Forschung und Praxis* **1** (1998) 21
- [105] H. Oechsner, *Springer Series in Chemical Physics* **19** (1982) 106
- [106] H. Oechsner, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **143** (1995) 271
- [107] W. Bock, M. Kopnarski, H. Oechsner, *Fresenius J. Anal. Chem.* **353** (1995) 510
- [108] A.W. Neumann, D.Y. Kwok, *Adv. Coll. Int. Sci.* **81** (1999) 167
- [109] H. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [110] D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Poly. Sci.* **13** (1969) 1741
- [111] H. Lechner, *Die Kontaktwinkelmessung: Ein Verfahren zur Bestimmung der freien Grenzflächenenergie von Festkörpern*, Krüss GmbH, 1993
- [112] *Stoffdatenbank von Krüss GmbH*, Hamburg, 2001
- [113] S.L. Flegler, J.W. Heckmann, K.L. Klomprens, *Elektronenspektroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995

- [114] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer and J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3<sup>rd</sup> Ed., Springer, 2003
- [115] C.E. Lyman, D.E. Newbury, J.I. Goldstein, D.B. Williams, A.D. Romig Jr., J.T. Armstrong, P. Echlin, C.E. Fiori, D.C. Joy, E. Lifshin and K.R. Peters, Scanning Electron Microscopy, X-ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy. A Laboratory Workbook, Plenum Press, New York, 1990
- [116] L. Reimer und G. Pfefferkorn, Raster-Elektronenmikroskopie, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [117] P.F. Schmidt, Praxis der Elektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Expert Verlag, Renningen, 1994
- [118] [www.igb.fraunhofer.de/WWW/Service/OA/Analytik-Anlagen/dt/REM-EDX.html](http://www.igb.fraunhofer.de/WWW/Service/OA/Analytik-Anlagen/dt/REM-EDX.html)
- [119] J. Molter, Freudenberg Forschungsdienste KG Weinheim, persönliche Mitteilung, 2006
- [120] J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley and Sons, New York, 1980
- [121] J. Molter, Freudenberg Forschungsdienste KG Weinheim, Präsentation, 2006
- [122] N.M. Mackie, D.G. Castner, E.R. Fisher, Langmuir **14** (1998) 1227
- [123] A.E. Lefohn, N.M. Mackie, E.R. Fisher, Plasmas Polym. **4** (1998) 197
- [124] C. Oehr, M. Müller, B. Elkin, D. Hegemann, U. Vohrer, Surf. Coat. Technol. **116-119** (1999) 25
- [125] V. Panchalingam, X. Chen, C.R. Savage, R.B. Timmons, R.C. Eberhart, J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. **54** (1994) 123
- [126] J. Finster, Surf. Interface Anal. **12** (1988) 309
- [127] R. d'Agostino, P. Favia, and F. Fracassi, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. **28** (1990) 3387
- [128] V. Yvanev, S. Krischok, A. Opitz, H. Wurmus, J.A. Schaefer, N. Schwesinger, S.-I.-U. Ahmed, Surf. Sci. **566-568** (2004) 1229
- [129] L. Wu, C. Zhu, M. Liu, Desalination **192** (2006) 234
- [130] P. Favia, V.H. Perez-Luna, T. Boland, D.G. Castner, and B.D. Ratner, Plasmas Polym. **1**, No. 4 (1996) 299

- [131] G. Cunge and J.P. Booth, *J. Appl. Phys.* **85**, No. 8 (1999) 3952
- [132] M. Haverlag, W.W. Stoffels, E. Stoffels, G.M.W. Kroesen, and F.J. de Hoog, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, No. 2 (1996) 384
- [133] P.J. Cumpson, *Surf. Interface Anal.* **31**, No. 1 (2001) 23
- [134] <http://www.lasurface.com/xps/imfpgrapher.php>
- [135] P.J. Cumpson, M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **25**, No. 6 (1997) 430
- [136] F. Richter, *Physikalische Blätter* **52** (1996) 355
- [137] J. Robertson, *Diam. Rel. Mat.* **2** (1993) 984
- [138] M. Weiler, K. Lang, E. Li, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1314
- [139] S. Das Sarma and P. Tamborenea, *Phys. Rev. Lett.* **66**, No. 3 (1991) 325
- [140] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, R. Ohr, D. Chu, J. Robertson, *Diam. Rel. Mat.* **13** (2004) 1416
- [141] J. Robertson, *ASME Tribology Vol.* **9** (1999) 39
- [142] G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, R. d'Agostino, *Diam. Rel. Mat.* **12** (2003) 2020
- [143] P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, R. d'Agostino, *Surf. Coat. Technol.* **169-170** (2003) 609
- [144] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d'Agostino, *Plasma Processes and Polymers* **1** (2004) 164
- [145] I.S. Gilmore, M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **24**, No. 11 (1996) 746
- [146] M. von Gradowski, *Dissertation, Universität Mainz*, 2007
- [147] S.R. Coulson, I. Woodward, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C. Willis, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8836
- [148] H.W. Fox, W.A. Zismann, *J. Colloid Sci.* **5** (1950) 514
- [149] E.N. Dalal, *Langmuir* **3** (1987) 1009
- [150] B. Elkin, J. Mayer, B. Schindler, U. Vohrer, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 836
- [151] C. Oehr, B. Janocha, D. Hegemann, U. Vohrer, H. Brunner, *Vakuum in Forschung und Praxis* **5** (2000) 313
- [152] J. Barz, M. Haupt, K. Pusch, M. Weimer, C. Oehr, *Plasma Processes and Polymers* **3** (2006) 540
- [153] [www.identif.de/content\\_brandsealing.html](http://www.identif.de/content_brandsealing.html)
- [154] J. Bosbach, F. Stietz und F. Träger, *Physikalische Blätter* **57** (2001) 59

- [155] Broschüre "Nano Colour Coatings", Identif GmbH Erlangen, 2005
- [156] V. Kumar Kaushik, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **56** (1991) 273
- [157] M.T. Anthony, M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **6** (1984) 95
- [158] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1995
- [159] R. Domnick, Identif GmbH Erlangen, Präsentation, 2006
- [160] M.R. Alexander, R.D. Short, F.R. Jones, M. Stollenwerk, J. Zabold, W. Michaeli, *J. Mat. Sci.* **31** (1996) 1879
- [161] S.A. Letts, D.W. Myers, L.A. Witt, *J. Vacuum Sci. Technol.* **19** (1981) 3
- [162] J. Sopka, H. Oechsner, *Journal of Non-Crystalline Solids* **114** (1989) 208
- [163] W. Bock, Ifos GmbH Kaiserslautern, persönliche Mitteilung, 2006
- [164] A. Mackova, V. Perina, Z. Stryhal, J. Pavlik, M. Svec, A. Quédé, P. Supiot, G. Borvon, A. Granier, P Raynaud, *Surface Science* **566-568** (2004) 1143
- [165] U. Kreissig, R. Gago, M. Vinnichenko, P. Fernández-Hidalgo, R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **219-220** (2004) 908
- [166] Th. Rühle, Freudenberg Forschungsdienste KG Weinheim, persönliche Mitteilung, 2005
- [167] R.H. Hansen, H. Schonhorn, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **4** (1966) 203
- [168] H. Schonhorn, F.W. Ryan, R.H. Hansen, *J. Adhes.* **2** (1970) 93
- [169] W.L. Wande, R.J. Mammone, *J. Appl. Polym. Sci.* **43** (1991) 1589
- [170] Y. Yao, X. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **48** (1993) 57
- [171] Y. Yao, *J. Adhes. Sci. Technol.* **7** (1993) 63
- [172] B.N.J. Persson, *Sliding Friction – Physical Principals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1998

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 2.1</b>	Mechanismus der Plasmapolymerisation nach Yasuda	12
<b>Abb. 2.2</b>	Plasma- und Prozessparameter bei der PECVD	13
<b>Abb. 2.3</b>	Polymerisations- und Ätzbedingungen bei der Fluorkohlenstoff-Beschichtung	17
<b>Abb. 2.4</b>	Normierte Depositionsrate in Abhängigkeit des F/C-Verhältnisses des Monomers	18
<b>Abb. 2.5</b>	Aktiviertes Wachstumsmodell der Fluorkohlenstoff-Plasmapolymerisation	20
<b>Abb. 2.6</b>	Strukturformel von Hexamethyldisiloxan (HMDSO)	22
<b>Abb. 2.7</b>	a) Schematische Darstellung des verwendeten Reaktortyps b) Kleiner Zylinderreaktor zur Abscheidung von Fluorkohlenstoffschichten c) DIN A3-Reaktor zur Abscheidung von HMDSO-Schichten	25
<b>Abb. 3.1</b>	a) Schematische Darstellung des Photoionisationsprozesses b) Röntgenfluoreszenz und Auger-Übergang	29
<b>Abb. 3.2</b>	a) Universalkurve der XPS nach Seah und Dench b) Winkelabhängigkeit der Informationstiefe bei der ARXPS	31
<b>Abb. 3.3</b>	Schematische Darstellung eines Halbkugelanalysators	33
<b>Abb. 3.4</b>	Messprinzip der Röntgenreflektometrie	40
<b>Abb. 3.5</b>	Zerstäubungsprozess einer Festkörperoberfläche durch ein energiereiches Primärion	43
<b>Abb. 3.6</b>	Schematische Darstellung zur Bestimmung von Vorrück- und Rückzugsrandwinkeln	50
<b>Abb. 4.1</b>	XPS-Übersichtsspektrum einer CHF <sub>3</sub> -Schicht auf Si-Substrat	58
<b>Abb. 4.2</b>	a) F1s-Signale von CHF <sub>3</sub> -Schichten auf Si-Substraten für verschiedene Plasmaleistungen P b) F1s-Signale von C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> -Schichten auf Si-Substraten für unterschiedliche Biasspannungen U <sub>Bias</sub>	59

<b>Abb. 4.3</b>	<b>a)</b> Peakentfaltung der C1s-Signale bei CHF <sub>3</sub> -Schichten <b>b)</b> C1s-Signale der CHF <sub>3</sub> -Schichten auf Si-Substraten für verschiedene Plasmaleistungen P <b>c)</b> Peakentfaltung der C1s-Signale bei C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> -Schichten <b>b)</b> C1s-Signale der C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> -Schichten auf Si-Substraten für unterschiedliche Biasspannungen U <sub>Bias</sub>	60
<b>Abb. 4.4</b>	Elementverteilung der CHF <sub>3</sub> -Schichten auf Silizium als Funktion von P	62
<b>Abb. 4.5</b>	Relative CF <sub>x</sub> -Bindungsanteile der CHF <sub>3</sub> -Schichten auf Silizium als Funktion von P	63
<b>Abb. 4.6</b>	ARXPS-Messungen der bei P = 70 W, dc = 0,1 auf Silizium abgeschiedenen CHF <sub>3</sub> -Schicht	65
<b>Abb. 4.7</b>	XPS-Detailspektren der bei P = 70 W, dc = 0,1 auf PET-Folie abgeschiedenen CHF <sub>3</sub> -Schicht	66
<b>Abb. 4.8</b>	Elementverteilung der CHF <sub>3</sub> -Schichten auf PET-Folien als Funktion der Plasmaleistung P	66
<b>Abb. 4.9</b>	XRR-Messungen von CHF <sub>3</sub> - und C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> -Schichten	67
<b>Abb. 4.10</b>	AFM-Aufnahmen der CHF <sub>3</sub> -Schichten auf Silizium <b>a)</b> unbeschichtetes Substrat <b>b)</b> Bei P = 4 W abgeschiedene Schicht <b>c)</b> Bei P = 70 W hergestellte Schicht <b>d)</b> RMS-Rauhigkeit als Funktion von P	69
<b>Abb. 4.11</b>	ToF-SIMS-Spektrum der bei P = 50 W auf Silizium hergestellten CHF <sub>3</sub> -Schicht	71
<b>Abb. 4.12</b>	ToF-SIMS Fragment-Signalintensitäten von CHF <sub>3</sub> -Schichten auf Si-Substraten als Funktion von P	73
<b>Abb. 4.13</b>	Laterale Intensitätsverteilung von CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> -Fragmenten für verschiedene CHF <sub>3</sub> -Schichten auf Silizium	74
<b>Abb. 4.14</b>	Oberflächenenergien der CHF <sub>3</sub> -Schichten in Abhängigkeit der Plasmaleistung <b>a)</b> polarer und disperser Anteil auf Silizium <b>b)</b> gesamte Oberflächenenergie auf Silizium <b>c)</b> polarer und disperser Anteil auf PET <b>d)</b> gesamte Oberflächenenergie auf PET	75

<b>Abb. 4.15</b>	Optisches Verhalten von Silber-Nanoclusterschichten auf CHF <sub>3</sub> -beschichteten PET-Folien a) Opt. Transmission T als Funktion der Wellenlänge b) Oberflächenenergie der Folien in Abhängigkeit von T <sub>min</sub> c) Fotografische Aufnahme der Folien	79
<b>Abb. 4.16</b>	XPS-Übersichtsspektren von Silber-Nanoclusterschichten auf beschichteten und unbeschichteten PET-Folien	80
<b>Abb. 4.17</b>	AFM-Aufnahmen von Silber-Nanoclusterschichten auf beschichteten und unbeschichteten PET-Folien	81
<b>Abb. 5.1</b>	XPS-Analyse von HMDSO-Einfachschichten: Variation des Sauerstoffanteils im Prozessgas a) P = 350 W b) P = 160 W	86
<b>Abb. 5.2</b>	XPS-Analyse von HMDSO-Einfachschichten: Variation des Leistungseintrags a) $\Phi(O_2)/\Phi(HMDSO) = 22$ b) $\Phi(O_2)/\Phi(HMDSO) = 10$	87
<b>Abb. 5.3</b>	Ternäres Elementverteilungsdiagramm der HMDSO-Einfachschichten	88
<b>Abb. 5.4</b>	AFM-Aufnahmen zweier HMDSO-Schichten (P = 160 W) a) $\Phi(O_2)/\Phi(HMDSO) = 22$ b) $\Phi(O_2)/\Phi(HMDSO) = 6$	90
<b>Abb. 5.5</b>	AFM-Analyse der HMDSO-Einfachschichten a) RMS-Rauhigkeit als Funktion des Sauerstoffflusses b) Schichtdicke als Funktion des Sauerstoffflusses	91
<b>Abb. 5.6</b>	Ternäres Elementverteilungsdiagramm des SNMS-Tiefenprofils eines HMDSO-Multilagensystems	93
<b>Abb. 5.7</b>	SNMS-Tiefenprofil des HMDSO-Multilagensystems	94
<b>Abb. 5.8</b>	SEM-Aufnahme (Querschnittsprofil) eines HMDSO-Gradientenschichtsystems	96
<b>Abb. 5.9</b>	Reibwertmessungen in Abhängigkeit des Gleitweges und der Reibgeschwindigkeit unbeschichteter und HMDSO-beschichteter Elastomere	98