

**Analyse absoluter Dichten stabiler und
transienter Spezies mittels IR-TDLAS in einer
fluorkohlenstoffhaltigen Hochfrequenz-Entladung**

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung des akademischen Grades

doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

vorgelegt von

Onno Georg Gabriel

geboren am 23. Juni 1973

in Wuppertal

Greifswald, 07.11.2005

Dekan: Prof. Dr. Jan-Peter Hildebrandt

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Meichsner

2. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Czarnetzki

Tag der Promotion: 16. Januar 2006

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Zielstellung	5
1 Fluorkohlenstoffhaltige Hochfrequenz-Plasmen	9
1.1 Forschung und Anwendung	9
1.2 Die kapazitiv gekoppelte RF-Entladung	11
1.3 Gasphasenprozesse im Fluorkohlenstoff-Plasma	13
1.4 Wechselwirkung des Fluorkohlenstoff-Plasmas mit Oberflächen	15
1.4.1 Radikalproduktion an den Oberflächen	17
1.4.2 Schichtdeposition mittels Fluorkohlenstoffplasmen	18
1.5 Eigenschaften von a-C:F-Schichten	20
1.6 Gepulste Fluorkohlenstoffplasmen	21
2 Grundlagen der Molekülspektroskopie	23
2.1 Struktur molekularer Spektren	23
2.1.1 Vibrationsübergänge	24
2.1.2 Rotationsübergänge	26
2.2 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen	28
2.2.1 Das Linienprofil	28
2.2.2 Die Linienstärke	29
3 Apparativer Aufbau und experimentelle Durchführung	31
3.1 Versuchsapparatur	31
3.2 Der Aufbau des IR-TDLAS-Systems	33
3.3 Aufnahme der Messdaten	35
3.4 Weitere Diagnostiken und Methoden	37
3.4.1 In situ Ellipsometrie	37
3.5 Zur experimentellen Durchführung	39
3.5.1 Prozessbedingungen	39
3.5.2 Der Einfluss der Kammerwände auf die Reproduzierbarkeit der Experimente	40
3.5.3 Der Einfluss des Anpassnetzwerkes in Experimenten mit ge- pulsten Plasmen	41
4 Bestimmung absoluter Moleküldichten in Fluorkohlenstoffplasmen	42
4.1 IR-Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden	42
4.2 Die Dichten der Radikale CF, CF ₂ und CF ₃	44
4.2.1 Problematik der Dichtebestimmung	44
4.2.2 Methoden zur Bestimmung der Linienstärke	45
4.2.3 Spektrum und Linienstärken des CF-Radikals	49

4.2.4	Spektrum und Linienstärken des CF_2 -Radikals	52
4.2.5	Spektrum und Linienstärken des CF_3 -Radikals	57
4.3	Die Dichten der stabilen Spezies CF_4 und C_2F_4	58
4.3.1	Die Dichte von CF_4	58
4.3.2	Die Dichte von C_2F_4	58
5	Einfluss der Zusammensetzung der Prozessgase auf die plasmachemischen Vorgänge	61
5.1	Der Einfluss des Gasgemisches auf die Prozesse im geschlossenen Reaktor	61
6	Einfluss des Pulsens der Plasmaleistung auf Plasmachemie und Oberflächenprozesse	66
6.1	Radikal- und Moleküldichten in einem gepulsten Fluorkohlenstoffplasma	67
6.1.1	Variation der Gaszusammensetzung	67
6.1.2	Variation der RF-Leistung	69
6.1.3	Variation des Tastverhältnisses	71
6.2	Zeitkonstanten und Ratenkoeffizienten für die Plasma-off-Phase . . .	75
7	Temperaturbestimmung mittels TDLAS	82
7.1	Temperaturen in Fluorkohlenstoffplasmen	82
7.2	Bestimmung der CF_2 -Rotationstemperatur über einen Boltzmannplot	82
7.3	Bestimmung der Rotationstemperatur über die Temperaturabhängigkeit einer einzelnen Absorptionslinie	87
7.3.1	Erläuterung der Methode	87
7.3.2	Überprüfung der Methode	89
7.3.3	Ergebnisse für die CF_2 -Rotationstemperatur	90
8	Zusammenfassung der Arbeit	93
	Formelverzeichnis	97
	Anhang	99
	Literaturverzeichnis	106

Einleitung und Zielstellung

„Almost all the universe is filled with plasma.“
(Beginn einer früheren Doktorarbeit [1])

Physikalische Plasmen begegnen uns Menschen nicht erst seit wir vor ungefähr 150 Jahren begannen, sie uns technisch nutzbar zu machen. Über 99% der bekannten Materie der Welt befindet sich im Zustand des Plasmas. In den Plasmen der Sterne werden durch Fusionsprozesse die schwereren Elemente erbrütet, d.h. Produkte aus denen letztlich auch wir selbst bestehen. Die Strahlung der Sonne dient uns zum Teil als Licht, liefert uns vor allem aber die Energie, die das Leben erst ermöglicht. Auf der Erde führen Ionisationsprozesse in der Atmosphäre an den magnetischen Polen zu leuchtenden Polarlichtern und Blitze sind spektakuläre, elektrostatische Entladungen.

Künstliche, von Menschen durch Elektrizität erzeugte Plasmen sind seit langem bekannt. Schon Anfang des 18. Jahrhunderts experimentierte FRANCIS HAUKS BEE, der zur gleichen Zeit in der britischen Royal Society forschte wie ISAAC NEWTON, mit evakuierten Glaskörpern, in denen er Quecksilberdampf zum Leuchten brachte. Den Sprung zur ersten technischen Anwendung von Plasmen machte dann 1857 WERNER VON SIEMENS mit der Entwicklung des Ozonisators, einem Gerät zur Erzeugung von Ozon mittels elektrischer Entladungen.

Seitdem sind Plasmen intensiv erforscht worden und werden mittlerweile in einem breiten Spektrum von Anwendungsgebieten eingesetzt: beim Fahrzeug-, Maschinen- und Werkzeugbau, in der Energie- und Lichttechnik, in der Halbleiterproduktion, bis hin zur Umwelt-, Textil- und Medizintechnik. Nicht zuletzt wegen dieser fachübergreifenden Einsatzgebiete wird die Plasmatechnik als eine sogenannte Schlüsseltechnologie angesehen [2].

Die dabei verwendeten Plasmen werden in einem breiten Parameterbereich betrieben, der durch Plasmaparameter wie Elektronentemperatur und -dichte beschrieben wird (vergl. Abbildung 0.1). Dieser Bereich reicht von 100 Millionen Kelvin heißen, fast vollständig ionisierten, sogenannten thermischen Plasmen wie sie in experimentellen Kernfusionsreaktoren erzeugt werden, bis hin zu Niedertemperaturplasmen, die beispielsweise in der Oberflächenbearbeitung eine breite Verwendung finden. Letztgenannte Plasmen sind schwach ionisiert und befinden sich in der Regel nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. In ihnen finden durch Elektronenstöße hervorgerufene Anregungs- und Ionisationsprozesse statt, Moleküle werden dissoziiert und die Fragmente rekombinieren zu neuen Molekülen. Diese Teilchen reagieren mit dem Plasma ausgesetzten Oberflächen und führen auf diesen zur Deposition von dünnen Schichten, zur Modifizierung oder zum Abtrag des Oberflächenmaterials [3]. Dabei steigt die Neutralgastemperatur nicht weit über die Raumtemperatur, was diese Art von Plasmen interessant für eine Oberflächenbehandlung auch temperaturempfindlicher Werkstoffe werden lässt.

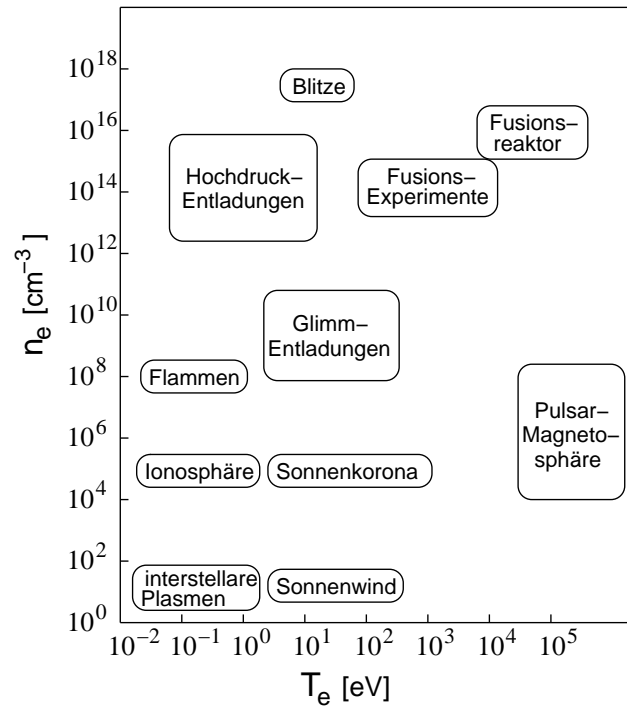


Abbildung 0.1: Die skizzenhafte Anordnung verschiedener Arten von Plasmen aus Natur und Technik in einem Dichte-Temperatur-Diagramm.

Zu dieser Art von Plasmen zählen auch die in dieser Arbeit angewendeten Hochfrequenz-Entladungen¹. RF-Plasmen zeichnen sich durch eine geringe Elektronendichte von 10^9 cm^{-3} aus, also Dichten, die im üblichen Betrieb im Niederdruckbereich ($\approx 1 \text{ Pa}$ – 100 Pa) um die 10^6 mal kleiner sind als die des Neutralgases. In der Entladung bleiben die Moleküle und Ionen auf relativ geringen Temperaturen von der Raumtemperatur bis zu einigen Hundert Grad Celcius. Die Elektronen dagegen erreichen Temperaturen von 10.000 – 30.000 K (einige Elektronenvolt) und können durch Stöße das Prozessgas elektronisch anregen, ionisieren und dissoziieren.

Neben den Temperaturen lassen sich Plasmen nach der Art ihrer Erzeugung unterteilen. Hier unterscheidet man grob zwischen kontinuierlichen, Niederfrequenz- und Hochfrequenz-Plasmen sowie solchen, die mit noch höheren Frequenzen wie Mikrowellen angeregt werden. Die Unterscheidung rechtfertigt sich durch den Einfluss auf die Physik in solchen Plasmen. In kontinuierlichen Plasmen und solchen mit Frequenzen bis in den Kilohertzbereich hinein können sowohl Elektronen als auch Ionen dem elektrischen Feld folgen. Im Falle der Niederfrequenzplasmen oszillieren also alle geladenen Teilchen eines Plasmas mit dem elektrischen Feld. Erreicht bzw. übersteigt die Frequenz den Megahertzbereich so können die Elektronen dem Feld zwar immer noch folgen, doch die schwereren Ionen nicht mehr. Ihre Plasmafrequenz liegt niedriger und sie bilden einen sogenannten statischen Ionenhintergrund vor dem sich die Elektronen bewegen. Im Mikrowellenbereich erreicht die Anregungsfrequenz schließlich auch die Plasmafrequenz der Elektronen.

Für die Plasmachemie von entscheidendem Einfluss ist die Art des Gases, mit denen die Plasmen betrieben werden. Hier liegt einer der großen Vorteile der Oberflächenbehandlung mit Plasmen gegenüber nasschemischen Verfahren: Während in chemischen Verfahren die Energie für die Reaktionen entweder nur über exotherme Reaktionen gewonnen werden kann oder durch Wärme künstlich von außen zugefügt werden muss, erlauben Plasmaverfahren eine wesentlich breitere Palette

¹Im Englischen mit „radio frequency plasma“ oder kurz „rf plasma“ bezeichnet.

an Ausgangsmolekülen für den Prozess. Die Reaktionen wie Ionisation oder Dissoziation werden durch Elektronenstoßprozesse ausgelöst, weshalb beispielsweise auch Moleküle zur Beschichtung eingesetzt werden können, bei denen das über konventionelle chemische Methoden nicht möglich ist.

Innerhalb der RF-Niedertemperaturplasmen nehmen solche, die wie in dieser Arbeit mit Fluorkohlenstoffgasen betrieben werden, eine besondere Rolle ein [4]. Diese wurden schon früh für die Anwendung entdeckt, und dementsprechend ausgeprägt ist auch die Grundlagenforschung, die auf diesem Gebiet betrieben wurde und weiter betrieben wird. Als Schlagworte für die Anwendung sei hier exemplarisch die Herstellung integrierter Schaltungen genannt, bei der Fluorkohlenstoffplasmen sowohl zum Ätzen, also dem Abtrag von Strukturen auf einem Siliziumwafer, als auch für die Deposition von dünnen, isolierenden Schichten eingesetzt werden. Eine ausführliche Übersicht über den Stand der Erforschung dieser Plasmen wird in Kapitel 1 gegeben.

Zu den zentralen Aspekten der Erforschung dieser Plasmen zählt die Messung von Teilchendichten in der Gasphase. Hier kommt es darauf an, die Dichten möglichst direkt und orts aufgelöst in der Gasphase zu erfassen, doch dabei das Plasma selbst so wenig wie möglich zu stören. Dafür bieten sich vor allem spektroskopische Methoden an. In der Spektroskopie erfolgt entweder die Messung der Absorption einer Strahlung durch die Teilchen im Plasma oder die Messung der Emission von Strahlung, die von angeregten Teilchen ausgesandt wird. Bei der Spektroskopie als Mittel zur Plasmadiagnostik wird versucht, aus den Messgrößen auf die Teilchendichten zu schließen, wobei die Kenntnis der spektroskopischen Grundlagen unerlässlich ist. Die Absorptionsspektroskopie hat dabei den Vorteil, dass auch nicht angeregte Teilchen erfasst werden können, wobei die ermittelten Dichten in der Regel die Grundzustandsdichten widerspiegeln. Diese sind in den schwach ionisierten und angeregten RF-Plasmen in etwa gleich den absoluten Teilchendichten.

Für Moleküle wie auch Radikale bietet sich die Molekülspektroskopie mit Strahlung im mittleren Infrarot an, da diese in diesem Spektralbereich für die jeweilige Spezies sehr charakteristische Verteilungen der Absorptionslinien aufweisen. Die Grundlagen der Molekülspektroskopie werden in Kapitel 2 behandelt.

Die effektivsten Quellen von Infrarotstrahlung sind Halbleiter-Laserdioden, die mittlerweile für fast beliebige Bereiche im nahen und mittleren Infraroten erhältlich sind. Neben einer äußerst schmalen Emissionsbandbreite macht vor allem die hohe Emissionsleistung diese für die Spektroskopie interessant. Die zentrale Methode zur Bestimmung von Teilchendichten in Fluorkohlenstoff-Plasmen ist in dieser Arbeit die IR-Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden (TDLAS), die in Kapitel 3 beschrieben wird. In diesem Kapitel erfolgt auch die Beschreibung des Versuchsaufbaus - und der Durchführung, sowie weiterer diagnostischer Methoden.

Diese Arbeit lässt sich auf zwei Schwerpunkte aufteilen: Der erste ist die Etablierung der Methode der IR-TDLAS auf die Messung von Moleküldichten, hier insbesondere die der Radikale CF, CF₂ und CF₃ in Fluorkohlenstoffplasmen. Dabei konnten im Vergleich zu anderen Arbeiten bestehende Kenntnisse erweitert und neue Verfahren entwickelt werden. In Kapitel 4 werden berechnete und gemessene IR-Spektren von Fluorkohlenstoffradikalen und stabilen Molekülen vorgestellt und eine Grundlage für die Messung der absoluten Dichten dieser Spezies geschaffen.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung der Radikalkinetik in Fluorkohlenstoffplasmen. Dieser wird allgemein ein großer Einfluss auf die

Plasmaprozesse insbesondere auf jene unter Einbeziehung von Oberflächenprozessen zugesprochen. So sind die Radikale CF , CF_2 und CF_3 nicht nur die direkten Produkte aus der Dissoziation der Ausgangsgase, sondern auch die Bausteine, aus denen sich in der Gasphase größere, stabile und transiente Produkte bis hin zu Oligomeren oder makroskopischen Partikeln bilden. Daneben werden die Radikale direkt oder indirekt für die Schichtbildungs- und Ätzprozesse an Oberflächen verantwortlich gemacht. Eine direkte und absolute Messung der Radikaldichten in der Gasphase ist daher für ein Verständnis der plasmachemischen Prozesse unerlässlich.

Die erzielten Ergebnisse in Fluorkohlenstoffplasmen werden in den Kapiteln 5 und 6 beschrieben. Neben Experimenten unter stationären Bedingungen in einem geschlossenen Reaktor sind dies vor allem solche, die mit einer gepulsten RF-Leistung durchgeführt wurden. Parallel zu allen Dichte-Messungen wurde die Schichtdicke auf der RF-Elektrode mittels Ellipsometrie verfolgt, um das Beschichtungs- bzw. Ätzverhalten des jeweiligen Plasma zu untersuchen.

Durch das Pulsen der RF-Entladung steht in der Anwendung wie auch der Grundlagenforschung ein weiterer Parameter zur Beeinflussung des Plasmas zur Verfügung. Durch das periodische Ein- und Abschalten der Entladung kann die Rolle der Radikale bei Gasphasen- und Oberflächenprozessen gegenüber jener der Ionen hervorgehoben werden, da Radikale in der Regel eine wesentlich längere Lebensdauer als Ionen aufweisen und die Oberflächen im Mittel einem geringeren Beschuss durch positive Ionen ausgesetzt sind. Zudem führt das Pulsen zu einem geringeren Fragmentationsgrad und zu einer geringeren Stoffumwandlung in der Gasphase.

Hier erlaubt die TDLAS eine zeitaufgelöste Messung der Radikal- und Moleküldichten während des Pulsens der Entladung. So lässt sich während der Plasmaphase die Produktion der Radikale und in der Pulspause deren Vernichtung verfolgen. Stabile Produkte wie C_2F_4 verhalten sich dagegen meist umgekehrt: Sie dissoziieren im Plasma und werden in der Pulspause durch Radikalrekombinationen gebildet. Eine Messung der Dichten erlaubt Einblicke in die plasmachemischen Prozesse (Kapitel 6).

Für die exakte Ermittlung der absoluten Teilchendichte ist die Kenntnis der Rotationstemperatur nötig, da die für die Berechnung der Dichte benötigte Liniestärke von eben dieser abhängt. Die Bestimmung der Rotationstemperatur für CF_2 wird in Kapitel 7 beschrieben. Eine übliche Methode zur Bestimmung der Rotationstemperatur ist die Messung der Absorption von einer Reihe von Linien und der Konstruktion eines sogenannten Boltzmannplots. Dies wird für CF_2 in Kapitel 7.2 durchgeführt. In einem gepulsten Plasma kann die Bestimmung der CF_2 -Rotationstemperatur auch aus der Messung der abklingenden Absorption einer *einzig*en Linie während der Pulspause erfolgen. Voraussetzung für diese erstmals in dieser Arbeit vorgestellten Methode ist eine starke Temperaturabhängigkeit der Linienstärke der Absorptionslinie. Eine Erläuterung der Methode und die damit erzielten Ergebnisse sind in Kapitel 7.3 zu finden.

Am Ende der Arbeit erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten.

1 Fluorkohlenstoffhaltige Hochfrequenz-Plasmen

1.1 Forschung und Anwendung

Fluorkohlenstoffhaltige Plasmen finden heutzutage eine breite Anwendung in einer Vielzahl von technischen Verfahren zur Oberflächenbehandlung. Als Ausgangsgase werden Moleküle mit unterschiedlichem F/C-Verhältnis verwendet, von Tetrafluormethan (CF_4) über Hexafluorethan (C_2F_6) oder Oktafluorocyclobutan ($\text{c-C}_4\text{F}_8$) bis hin zu noch höhergewichtigen Molekülen wie C_8F_{18} . Sie eignen sich sowohl zur Fertigung mikrostrukturierter Halbleiteroberflächen als auch zur Deposition von amorphen Fluorkohlenstoffschichten (im folgenden *a-C:F*-Schicht genannt), die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie das konventionell hergestellte, in vielen Anwendungen genutzte Polytetrafluorethylen¹.

In der Halbleiterindustrie wird versucht, mit Hilfe von Fluorkohlenstoffplasmen drei wichtige Anforderungen bei der Herstellung von integrierten Schaltungen zu erfüllen: Erstens *hohe Ätzraten*, die eine schnelle Produktion ermöglichen. Zweitens eine *Gleichförmigkeit* des Prozesses und eine gute Reproduzierbarkeit. Und schließlich drittens eine *Anisotropie* des Prozesses, die gewährleistet, dass die durch eine Maske auf dem Wafer vorskizzierten Strukturen durch das Plasma senkrecht zur Oberfläche in elektronische Strukturen auf den Wafer übertragen werden (sogenanntes Kontaktlochätzen) [5].

Das größte Problem bei der Verwendung von Plasmen ist die schwierige Vorhersage ihres Verhaltens. Fluorkohlenstoffplasmen sind sehr komplex, da eine große Anzahl verschiedener Spezies sowohl untereinander in der Gasphase als auch mit den Oberflächen reagieren. Optimale Betriebsparameter wie Totaldruck, Entladungsleistung, Gasart und -flüsse oder auch die Reaktorgeometrie werden daher in den allermeisten Fällen auf rein empirischem Weg gefunden. Computermodelle, die eine Beschreibung und Vorhersage des Plasmaverhaltens erlauben, gibt es bisher nur in Ansätzen und befinden sich bis heute alle noch in einem stark vereinfachenden Stadium.

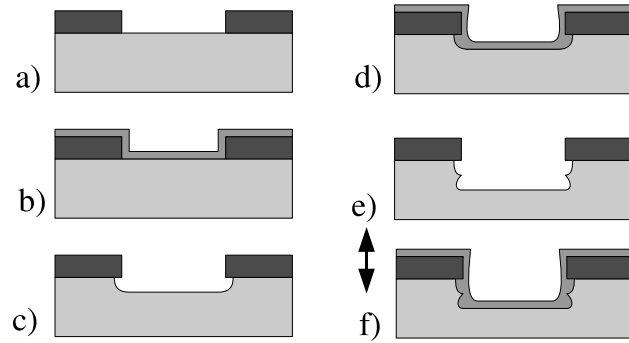
Ein Schlüsselprozess bei der Herstellung von integrierten Schaltungen (ICs) ist das Ätzen von Kontaktlöchern mit einem hohen Aspektverhältnis² zwischen den einzelnen *Layer* genannten Ebenen auf einem Wafer, wie es beispielsweise im so genannten *Boschprozess* durchgeführt wird [6, 7]. Schematisch ist dieser in Abbildung 1.1 dargestellt. Fluorkohlenstoffplasmen ermöglichen hier zudem ein *selektives Ätzen* von Siliziumdioxid gegenüber reinem Silizium, d.h. SiO_2 wird effektiver abgetragen als Si [8].

Diese Ätzselektivität wird vor allem mit der Deposition einer schützenden Polymerschicht auf dem Silizium während des Prozesses in Verbindung gebracht, die

¹PTFE, Markennamen sind u.a. TeflonTM(Firma DuPont) und Gore-Tex.

²Das Aspektverhältnis ist der Quotient aus Tiefe zur Breite.

Abbildung 1.1: Der Bosch-Prozess. a) Aufbringen der Maske, b) Erste Deposition einer a -C:F-Schicht, c) Isotropisches Ätzen, d) Beschichtung zur Seitenwand-Passivierung, e) Isotropisches Ätzen, f) Erneute Beschichtung, im Wechsel mit e) bis zum Erreichen der erforderlichen Ätz-Tiefe [12].



den direkten Kontakt des Siliziums mit den stark reaktiven Fluoratomen des Plasmas verhindert [9]. Auf Siliziumdioxid bildet sich dagegen eine Schicht mit relativ schwachen C–O-Bindungen, die leicht wieder abgetragen werden kann [8]. Ein Weg zur Erhöhung der Ätzelektivität ist daher eine Verringerung der Fluordichten im Plasma [10]. Dies kann erreicht werden durch Zumischung von Wasserstoff [11] oder durch Auswahl von Prozessgasen mit einem kleinen F/C-Verhältnis wie zum Beispiel C_4F_8 .

Mit der stetigen Verkleinerung der Strukturen von ICs werden sogenannte parasitäre Kapazitäten zu einem wachsenden Problem, da durch sie die Geschwindigkeit der Signalübertragung herabgesetzt wird. Für die Isolierschichten zwischen den Layern wird deshalb nach einem Material gesucht, dessen Dielektrizitätskonstante kleiner als die von SiO_2 ($k \approx 3,9$) ist. Hier versprechen mittels Fluorkohlenstoffplasmen abgeschiedene a -C:F-Schichten ($k \approx 1,8 - 2,9$) einen Ausweg [13, 14]. Weitere Anwendungen von Plasmen finden sich in diesem Technologiebereich im Säubern von Substraten und den Reaktorwänden.

Zu den besonderen Eigenschaften der mit Fluorkohlenstoffplasmen hergestellten a -C:F-Schichten zählen neben der kleinen Dielektrizitätskonstante eine kleine Oberflächenenergie, eine große Hydrophobie, Ölabstoßung [15], chemische Inertheit, ein kleiner Reibungskoeffizient sowie eine starke Affinität zum Binden von Proteinen (s.a. Kapitel 1.5).

Interessante Ansätze für die Nutzung dieser Schichten liegen in der Herstellung biokompatibler Materialien [16] sowie auf Grund der Wasserabweisung bei der Materialbearbeitung in der Textilindustrie.

Trotz der vielfältigen Anwendungen von Fluorkohlenstoffplasmen und der großen Zahl an Veröffentlichungen zur Thematik sind die Mechanismen der Wechselwirkungen zwischen Plasma und Oberflächen immer noch nicht im Detail verstanden.

Die Radikalchemie wird durch viele Faktoren beeinflusst. Da ist zum einen die Art und Zusammensetzung der Ausgangsgase, die über die zur Verfügung stehenden Spezies bestimmt werden. In Fluorkohlenstoffplasmen ist hier vor allem das F/C-Verhältnis der Ausgangsmoleküle zu nennen, das entscheidend die Prozesse bestimmt. Die Entladungsart und die Reaktorgeometrie bestimmen zusammen mit den Prozessparametern wie Totaldruck, Entladungsleistung, Gasflüssen und Temperaturen die sogenannten Plasmaparameter. Darunter fallen die Teilchendichten, Temperaturen und Energieverteilungen. Und schließlich beeinflussen die Oberflächen des Reaktors durch Wechselwirkungsprozesse das Plasma. Hierunter fällt auch die Oberfläche der eventuell in den Reaktor eingebrachten Substrate.

Für die Bildung von Fluorkohlenstoffschichten wie auch für das Ätzverhalten wird

eine starke Korrelation mit der Dichte von Fluorkohlenstoffradikalen (vor allem CF, CF₂, CF₃) vermutet, weshalb die Bestimmung der Dichten dieser Radikale von großem Interesse ist. Gebildet werden diese Radikale sowohl durch Prozesse in der Gasphase des Plasmas als auch durch Wechselwirkungsreaktionen des Plasmas mit Oberflächen wie der Elektrode und der Reaktorwand (Kapitel 1.3 und 1.4). Die Oberflächenprozesse, insbesondere die Produktion von Radikalen und stabilen Produkten ist wiederum ein Problem in Hinblick auf die Reproduzierbarkeit eines Prozesses, da die Radikaldichten auf diese Weise auch vom Zustand der Kammerwände abhängen.

Die experimentelle Bestimmung der Dichte von CF_x-Radikalen ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, die sich vor allem in ihrer Instabilität und der damit verbundenen kurzen Lebensdauer bis hinab zu wenigen Millisekunden begründen. Dennoch haben sich in den letzten Jahren einige Verfahren etabliert. So lassen sich mit Hilfe der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) [17, 13, 18, 19], der UV-Spektroskopie [20, 21, 22] oder der Optischen Emissionsspektroskopie [23, 24, 25, 26] orts aufgelöste Dichteprofile bestimmen, wenn auch Angaben über absolute Größen dabei nicht ohne weiteres möglich sind. Mittels der Schwellwert- oder der Elektronen-anlagerungs-Massenspektrometrie lassen sich neben größeren Molekülen auch die kleinen Radikale in absoluten Dichten bestimmen [27, 28, 29], hier allerdings nicht orts aufgelöst.

Eine weitere spektroskopische Methode zur Bestimmung absoluter Dichten, auch und vor allem der Radikaldichten, ist die in dieser Arbeit verwendete IR-Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden (TDLAS), die im Detail in den Kapiteln 2.2 und 4.2 beschrieben wird.

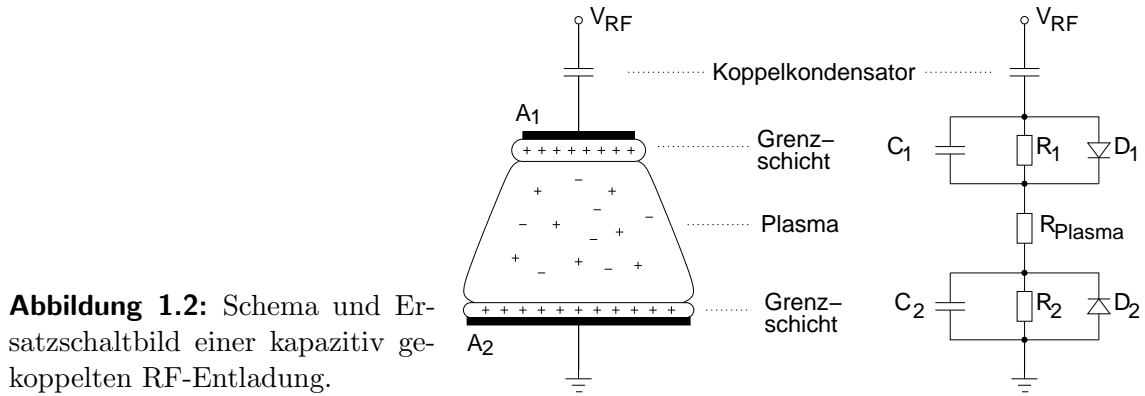
1.2 Die kapazitiv gekoppelte RF-Entladung

Zu den am häufigsten genutzten Methoden zur Erzeugung von Plasmen gehört die kapazitiv gekoppelte Hochfrequenz-Entladung. Typische Anregungsfrequenzen sind hier die sogenannten Industriefrequenzen 13,56 MHz und 27,12 MHz, die sich dadurch auszeichnen, dass sie über der Plasmafrequenz der Ionen aber unter jener der Elektronen liegen:

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_i e^2}{\epsilon_0 m_i}} \ll f_{RF} \ll f_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.1)$$

Die Ionen können daher anders als die Elektronen dem wechselnden elektrischen Feld nicht mehr folgen. In einer Näherung werden daher die Ionen als ruhender, positiv geladener Hintergrund betrachtet. Die Leistungseinkoppelung erfolgt im Wesentlichen über über Stoßprozesse durch im angelegten elektrischen Feld schwingenden Elektronen. Für eine RF-Entladung müssen daher die Elektroden nicht zwingend im direkten Kontakt mit dem Plasma stehen und können von diesem über Dielektrika getrennt sein („elektrodenfreie Entladung“). Dies ist vor allem hin Hinblick auf stark korrosive Plasmen von Bedeutung.

Die größere Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zur Beweglichkeit der Ionen führt zu einer negativen Aufladung der Elektroden und Wände in Bezug auf das Plasma. Es bilden sich vor den Elektroden eine positive Raumladungsschichten, die sogenannte Plasmagrenzschicht. In Abbildung 1.2 ist ein Schema und das Ersatz-



schaftbild einer RF-Entladung dargestellt. Die unterschiedlichen Ströme der Ionen und Elektronen in den Grenzschichten werden im Ersatzschaltbild durch Kondensatoren und Dioden repräsentiert. Dies führt zu einer nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinie, wie sie in Abbildung 1.3 gezeigt ist. Im zeitlichen Mittel müssen sich wegen des Koppelkondensators die Ströme der Elektronen und Ionen ausgleichen, wodurch sich die RF-Elektrode gegenüber dem Plasma negativ auf die sogenannte Self-Bias-Spannung auflädt.

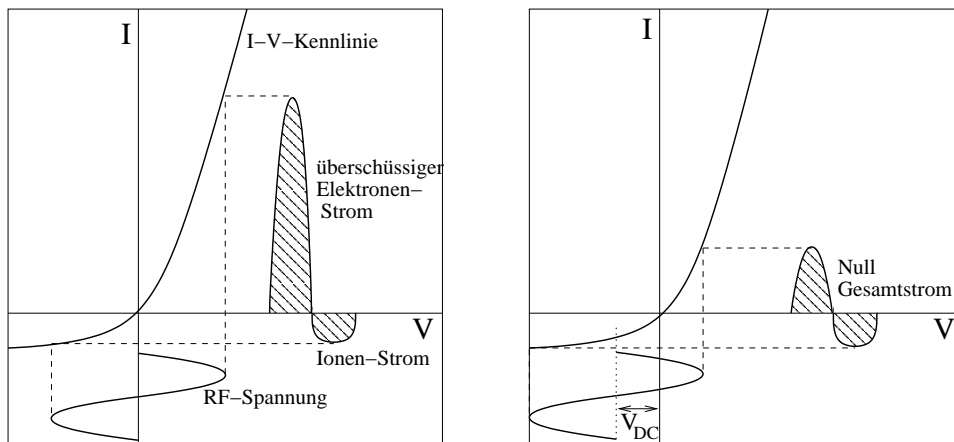


Abbildung 1.3: Zum Entstehen der Self-Bias-Spannung vor der RF-Elektrode. **Links:** Situation beim Einschalten der RF-Spannung. **Rechts:** Nach Ausgleich der Ionen- und Elektronenströme.

Kapazitiv gekoppelte RF-Entladungen bestehen häufig aus zwei planparallelen Elektroden. Die Flächen der Elektroden sind dabei nicht unbedingt gleich groß, und im Extremfall wird die geerdete Elektrode nicht extra ausgeführt, sondern durch die gesamte Reaktorwand gebildet (wie in dieser Arbeit). Das Oberflächenverhältnis kann gezielt dazu genutzt, das Potenzialgefälle in den Grenzschichten zu beeinflussen. Die Potenzialgefälle V_1 und V_2 zwischen Plasma und den beiden Elektroden hängen nämlich mit den Flächen A_1 und A_2 der Elektroden wie folgt zusammen:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^q, \quad (1.2)$$

wobei q je nach Ausgangspunkt der Herleitung Werte zwischen 2 und 4 annehmen kann [30, 31].

1.3 Gasphasenprozesse im Fluorkohlenstoff-Plasma

Durch Dissoziationsprozesse wird das Plasma zu einer Quelle von Ionen, Elektronen, neutralen Atomen und Molekülen und auch atomaren und molekularen Radikale, hier vor allem CF, CF₂ und CF₃. Durch Rekombinationsprozesse bilden sich aus diesen Fragmenten größere Moleküle, Radikale und Ionen. Wir haben es also stets mit einer großen Anzahl verschiedener Spezies zu tun.

Zu Beginn der Stoffumwandlung steht die Dissoziation der Ausgangsmoleküle in der Gasphase durch Elektronenstoßprozesse. Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionen ablaufen, lässt sich durch den Ratenkoeffizienten ausdrücken. Im Falle der eben genannten Dissoziationsreaktionen hängt er von der Energie E und der Energieverteilungsfunktion $f(E)$ der stoßenden Elektronen sowie dem reaktionsspezifischen Stoßquerschnitt $\sigma(E)$ über ein Integral ab:

$$k = \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) \sqrt{\frac{2E}{m}} f(E) dE \quad (1.3)$$

Die Stoßquerschnitte sind für Dissoziationsreaktionen in Fluorkohlenstoffplasmen in der Vergangenheit intensiv untersucht worden (siehe Tabelle 1.1). Eine andere Weise den Ratenkoeffizient k auszudrücken, ist über die Arrhenius-Gleichung möglich,

$$k = AT_e^\beta e^{-E_a/RT_e}, \quad (1.4)$$

mit der Elektronentemperatur T_e . Die Werte für die Konstanten A , β und E_a sind ebenfalls in der Literatur für viele Reaktionen angegeben worden [32, 33, 34].

Tabelle 1.1: Literaturquellen zu Dissoziationsquerschnitten verschiedener Fluorkohlenstoffe.

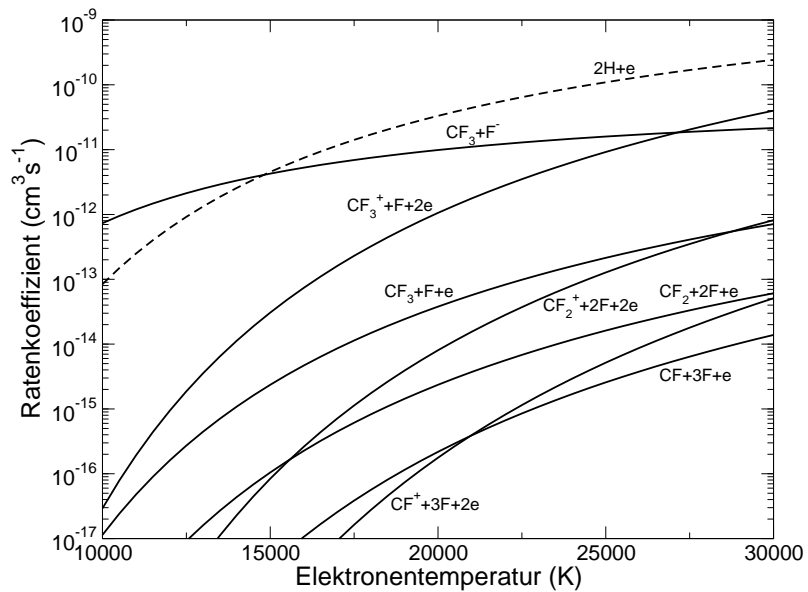
Spezies	Referenz
CF, CF ₂ , CF ₃	[35]
CF ₄	[36], [37]
C ₂ F ₆	[38], [39]
C ₃ F ₈	[40]
<i>c</i> -C ₄ F ₈	[41]
CHF ₃	[42]

So lassen sich für die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsgase CF₄ und H₂ bei der Annahme einer Elektronentemperatur von 10⁴ K unter anderem folgende Dissoziationsreaktionen durch Elektronenstoßprozesse finden [37]:

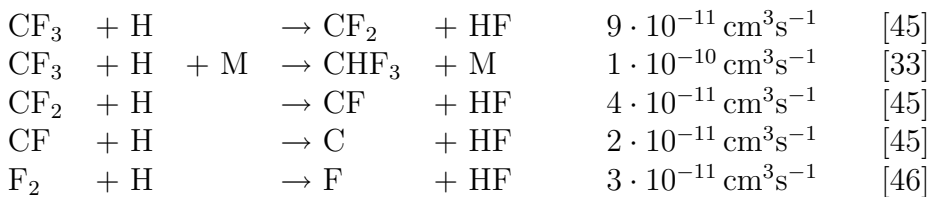
	Reaktion	Ratenkoeffizient
CF ₄ + e	→ CF ₃ + F ⁻	7,3 · 10 ⁻¹³ cm ³ s ⁻¹
H ₂ + e	→ 2H + e	8,4 · 10 ⁻¹⁴ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ₃ ⁺ + F + 2e	2,9 · 10 ⁻¹⁷ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ₃ + F + e	1,1 · 10 ⁻¹⁷ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ₂ + 2F + e	2,5 · 10 ⁻¹⁹ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ₂ ⁺ + 2F + 2e	1,0 · 10 ⁻²⁰ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF + 3F + e	1,6 · 10 ⁻²¹ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ⁺ + 3F + 2e	1,3 · 10 ⁻²³ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ₃ + F ⁺ + 2e	2,8 · 10 ⁻²⁷ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ₃ ⁺ + F ⁺ + 3e	9,7 · 10 ⁻²⁹ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ₂ ⁺ + F ⁺ + F + 3e	9,8 · 10 ⁻³⁰ cm ³ s ⁻¹
CF ₄ + e	→ CF ⁺ + F ⁺ + 2F + 2e	7,4 · 10 ⁻³⁰ cm ³ s ⁻¹

In RF-Plasmen liegt die Elektronentemperatur typischerweise im Bereich von $1 \cdot 10^4$ K bis $3 \cdot 10^4$ K. Eine Erhöhung der Elektronentemperatur von 10.000 auf 30.000 K läßt die Ratenkoeffizienten der eben genannten Reaktionen um bis zu 10 Größenordnungen ansteigen, und auch das Verhältnis der Koeffizienten untereinander wird dadurch beeinflusst (Abbildung 1.4). Die Energie der Elektronen hat deshalb einen entscheidenden Einfluss auf die plasmachemischen Prozesse.

Abbildung 1.4: Die Abhängigkeit der Ratenkoeffizienten von der Elektronentemperatur für verschiedene Elektronenstoß-Dissoziationsreaktionen von CF₄ (durchgezogene Kurven) und H₂ (gestrichelte Kurve). An den Kurven sind die jeweiligen Produkte der Dissoziation angegeben.



Die Bildung der Radikale CF₂ und CF kann auch durch weitergehende Dissoziationsprozesse stattfinden, wird aber verstärkt, wenn atomarer Wasserstoff zur Verfügung gestellt wird [43, 28, 27]. Dieser reagiert mit Fluorkohlenstoffmolekülen unter relativ großen Ratenkoeffizienten zu CHF₃ und vor allem zum äußerst stabilen HF [44]. Dabei verliert der Reaktionspartner ein Fluoratom:



Alle chemischen Ratenkoeffizienten beziehen sich in dieser Arbeit wenn nicht anders angegeben auf eine Gastemperatur von 350 K.

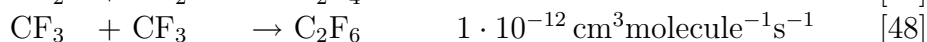
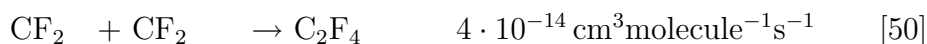
Desweiteren verlängert die Wasserstoffzumischung die Lebensdauer des CF_2 -Radikals drastisch (bis zu Faktor 50), was im Wesentlichen durch die Abnahme der CF_2 -Oberflächenreaktionen erklärt wird [27]. Eine Deaktivierung der Oberflächen kann beispielsweise durch die Bildung von stark beschichtenden Molekülen unter H_2 -Zumischungen geschehen, wofür auch der Anstieg der Beschichtungsrate unter diesen Bedingungen spräche [47]. Durch Reaktionen an den offenen Bindungen der Oberfläche werden diese dabei geschlossen.

Fluor dagegen ist in der Gasphase verantwortlich für die Verlustreaktionen der CF_x -Radikale durch Rekombinationsprozesse:



Diese Reaktionen werden umso unwahrscheinlicher, je mehr Fluor durch Wasserstoff im HF gebunden wird [33]. Auch dadurch bewirkt eine H_2 -Zumischung im Plasma eine Steigerung der CF_x -Dichten.

Ein weiterer Verlustprozess der Radikale ist ihre Rekombination mit sich selbst. Diese Reaktionen haben kleinere Ratenkoeffizienten, sind aber nicht vernachlässigbar:



Als einen weiteren Produktionsort für CF_x -Radikale haben HAVERLAG *et al.* die Plasmarandschicht vor der getriebenden RF-Elektrode ausgemacht [51]. Hier werden positive Ionen im starken elektrischen Feld auf hohe Energien beschleunigt und könnten durch Dissoziations- und Umlagerungsprozesse solche Radikale produzieren. Ihre Vermutung, dass jedes CF_3^+ -Ion in der Randschicht bis zu 20–30 Radikale produziert, konnte allerdings durch BOOTH *et al.* nicht bestätigt werden [52].

Neben den bisher genannten Prozessen sind als ein wesentlicher Ort für Erzeugungs- und Vernichtungsreaktionen der Radikale die dem Plasma ausgesetzten Oberflächen ausgemacht worden. Die Wechselwirkungen zwischen Plasma und Oberflächen(schichten) soll daher in den folgenden Kapiteln näher behandelt werden.

1.4 Wechselwirkung des Fluorkohlenstoff-Plasmas mit Oberflächen

Fluorkohlenstoffplasmen können auf unterschiedliche Weisen mit einer ihnen ausgesetzten Oberfläche wechselwirken. Zum einen kann auf der Oberfläche eine Beschichtung durch die Moleküle aus dem Plasma auftreten, die in der Regel eine Teflonartige Struktur aufweist. Zum anderen kann das Plasma eine vorhandene Schicht auf molekularer Ebene modifizieren („Plasma-Modifizierung“) oder sogar abtragen („Plasma-Ätzen“). Dabei laufen diese Prozesse gleichzeitig ab, und es hängt von den äußeren Bedingungen wie Gasart, Totaldruck, oder der RF-Leistung ab, welche von diesen dominiert. Schließlich beeinflussen die äußeren Prozessparameter die inneren Plasmaparameter wie Teilchendichten und -temperaturen und damit die für einen Oberflächenprozess zur Verfügung stehenden Moleküle.

So wurden unter Bedingungen mit großen Verhältnis von Leistung zu Druck (P/p) kaum Beschichtungen beobachtet, und wenn, dann Schichten mit einem hohen Fluorkohlenstoff-Verhältnis ($F/C \approx 1,6$). Für Bedingungen mit kleinem P/p wurden dagegen Fluor-arme Schichten gefunden ($F/C \approx 1,2$), die dafür unter hohen Beschichtungsraten entstanden [12].

Daneben hat das Potenzialgefälle zwischen Plasma und Oberfläche einen entscheidenden Einfluss: Während an der geerdeten Elektrode und den Kammerwänden lediglich das Plasmapotenzial von einigen eV eine Beschleunigung der positiven Ionen zur Oberfläche hin bewirkt, treffen auf die kapazitiv gekoppelte RF-Elektrode hochenergetische Ionen von einigen 100 eV auf. OEHRLEIN *et al.* konnten zeigen, dass mit CF_4 als Ausgangsgas auf der RF-Elektrode keine Beschichtung auftritt, da die energiereichen Ionen eine sich bildene Schicht sofort wieder abtragen. Je grösser das Potenzialgefälle zwischen Plasma und RF-Elektrode, die *Self-Bias-Spannung* ist, desto größer sind die Ätzzraten, die in Fluorkohlenstoffplasmen beobachtet werden [10, 53]. Dagegen ist in einem ECR-Plasma³ das Potenzialgefälle vor der Elektrode sehr klein (etwa 10–30 V). In diesem Plasma erfolgt daher an den Elektroden eine Schichtbildung durch Ionen, die eine viel kleinere Energie aufweisen als jene in RF-Entladungen [54].

Auf der einen Seite unterstützen die auftreffenden Ionen durch die Aktivierung der Oberfläche die Schichtbildung [54]. Diese Oberflächenaktivierung geschieht beispielsweise durch das Herausschlagen von Fluoratomen aus der Schicht, an deren Stelle sich dann Radikale wie CF_2 binden können [55]. Auf der anderen Seite können Ionen hoher Energie auch größere Fragmente aus der Schicht schlagen („Sputtern“) und somit zum Abtrag der Schicht beitragen. Die Oberflächen sind daher immer Quelle und gleichzeitig Senke für CF_x -Radikale.

Welchen Einfluss die Art der Entladung auf die Orte der Erzeugung und Vernichtung von CF_x -Radikalen hat, zeigen deutlich zwei Artikel in einer der letzten Ausgaben von „*Plasma Sources Science and Technology*“. Während die Gruppe um CZARNETZKI in einer kapazitiv gekoppelten RF-Entladung nachwies, dass CF_2 hauptsächlich an den Wänden vernichtet wird und Rekombinationen von CF_2 in der Gasphase vernachlässigbar sind [56], fanden BOOTH *et al.* in einer induktiv gekoppelten RF-Entladung, dass es gerade umgekehrt ist: CF und CF_2 werden an den Wänden produziert und im Gasraum vernichtet [57]. Erklären lässt sich dies mit den Oberflächen der Elektroden und Reaktorwände, die im Falle einer induktiven Entladung mit einer a -C:F-Schicht bedeckt sind, welche als Quelle von Radikalen bei Ionenbeschuss dienen kann. In der kapazitiv gekoppelten Entladung mit CF_4 sind die Oberflächen dagegen durch den wesentlich stärkeren Ionenbeschuss frei von solchen Schichten, der Sticking-Koeffizient ist hier größer.

Ein stark vernachlässigter Einfluss in fast allen Arbeiten ist der von der UV-Strahlung aus dem Plasma auf die Oberflächen. Mit wenigen Ausnahmen wird diese von kaum einer Gruppe berücksichtigt [58], und das obwohl VUV-Photonen sehr wohl die chemische Struktur der Schichten beeinflussen und dabei viel tiefer in die Schichten eindringen können als Ionen oder Elektronen [59].

³ECR: electron cyclotron resonance.

1.4.1 Radikalproduktion an den Oberflächen

Oberflächenprozesse werden zu einem nicht geringen Anteil für die Produktion von Radikalen verantwortlich gemacht [60, 61, 62, 52]. Der Zustand der Kammerwände eines Reaktors hat daher einen entscheidenden Einfluss auf die Radikaldichten und damit auch auf die Reproduzierbarkeit eines Prozesses [47]. Die Vorgeschichte eines Reaktors, d.h. hier vor allem die Dicke und Struktur der auf seinen Wänden abgeschiedenen Schichten, ist deshalb bei jedem Prozess zu berücksichtigen.

Es gibt verschiedene Wege einer Radikalproduktion an den Oberflächen:

- durch Oberflächenreaktionen und Reflektion der auftreffenden Teilchen, wie Neutralisation von Ionen, Dreikörper-Rekombinationen von kleineren Radikalen mit Fluor, Dissoziationsprozesse von größeren Molekülen und molekularen Ionen [52, 63],
- Sputtering und reaktives Ionenätzen [64, 65].

Für CF und CF₂ wurde eine starke Produktion an den Oberflächen durch die orts aufgelöste Vermessung von Dichtegradienten nachgewiesen [66, 67]. Die Produktion der Radikale an den Oberflächen in einem CF₄-Plasma konnte dabei durch eine Zumischung von H₂ verstärkt werden [63].

MIYATA *et al.* setzten die Reaktorwände einem Ar-Plasma aus und fanden eine Produktion von CF_x-Radikalen ausgehend von den darauf abgelagerten a-C:F-Schichten [61]. In C₄F₈-Plasmen wiesen SUSUKI *et al.* nach, dass die Produktionsprozesse für CF und CF₂ an den Kammerwänden dominierend gegenüber jenen in der Gasphase sind [62]. Dies wurde auch von BOSE *et al.* in ihrer Modellierung bestätigt [68]. Im CF₄-Plasma wurde dagegen nur dann eine nennenswerte Radikalproduktion an der Kammerwand nachgewiesen, wenn das Plasma gepulst betrieben wurde [62].

Die Gruppe um ELLEN FISHER hat verschiedene Oberflächenexperimente mit einem Plasmastrahl aus Fluorkohlenstoffen unternommen [69]. Für C₂F₆ als Prozessgas im Plasmastrahl, der auf ein Si- bzw. SiO_x-Substrat gerichtet war, stellten sie eine Oberflächenproduktion von CF₂ fest (Plasmaätzen, Streukoeffizient $\gg 1$) [13]. Wurde dem Strahl Wasserstoff zugemischt, so kam es zur Schichtdeposition, und der Streukoeffizient von CF₂ sank auf ca. 0,85, was eine Vernichtung von CF₂ an der Oberfläche bedeutet [19].

Neben der Art und Zusammensetzung der Prozessgase ist die Energie der auf die Oberflächen auftreffenden positiven Ionen entscheidend für die Radikalproduktion: In einem Ar/C₄F₈-Plasma sind CF₂-Dichte wie auch die Beschichtungsrate recht hoch. Das Erhöhen der Vorspannung auf die RF-Elektrode führt dagegen zum Schichtabtrag und in Folge dessen zu einer weiteren Erhöhung der CF₂-Dichte [70]. Erst der komplette Abtrag der Schicht führt wieder zu einer Verringerung der Radikaldichte.

Durch das Einbringen eines HTC-Polymers⁴ in ein CF₄-Plasma konnten TSEREPI *et al.* eine Erhöhung der CF₂-Produktion feststellen und vermuteten dahinter einen durch Ionen unterstützten Prozess an der HTC-Oberfläche [71].

TAKADA *et al.* fanden, dass die Stärke der Oberflächenproduktion von CF_x-Radikalen von der Art der dominierenden chemischen Bindung der Fluorkohlenstoffschichten

⁴Hexatriacontan, CH₃-(CH₂)₃₄-CH₃.

abhängt [72]. Demnach begünstigen $-\text{CF}_2$ -Bindungen stärker als $-\text{C}-\text{CF}_x$ -Bindungen die CF_x -Produktion. Besteht die Schicht dagegen überwiegend aus $\text{C}-\text{C}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen, dann ist auf Grund dieser Struktur eine CF_x -Produktion vernachlässigbar.

1.4.2 Schichtdeposition mittels Fluorkohlenstoffplasmen

Neben dem Potenzialgefälle zwischen Plasma und Oberfläche und damit der Energie der auftreffenden positiven Ionen ist die Schwelle zwischen Ätzen und Schichtdeposition durch das F/C-Verhältnis des verwendeten Ausgangsgases bestimmt. Es zeigte sich, dass nur für Ausgangsgase mit einem F/C-Verhältnis von kleiner als 3 (also beispielsweise C_3F_8 oder C_4F_8) eine Beschichtung durch das Plasma auftritt [73]. Prozesse mit CF_4 und teilweise auch mit C_2F_6 werden erst dann beschichtend, wenn Fluorfänger wie H_2 zugemischt werden [67]. So bewirkt eine H_2 -Zumischung von 25 % im CF_4 -Plasma einen Umschwung des Ätz-Verhaltens hin zur Deposition [8]. Hier ist allerdings der Ort der Beschichtung von Bedeutung: So kann es auf der geerdeten Elektrode auch in einem reinen CF_4 -Plasma sehr wohl zu einer Deposition kommen, während diese auf der RF-Elektrode auf Grund des starken Ionen-Bombardements ausbleibt [74].

Die Zugabe von Wasserstoff zu einem Fluorkohlenstoffplasma führt wie in Kapitel 1.3 beschrieben zu einer verstärkten Produktion von CF_x -Radikalen unter der Bildung des stabilen HF. Zudem können H-Atome unter Wasserstoff-reichen Bedingungen auf den Oberflächen der *a*-C:F-Schichten Fluor ersetzen bzw. extrahieren, wieder unter Bildung von HF. Dies führt dann zu amorphen Kohlen(wasser)stoff-Schichten mit einer hohen Zahl von $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen. Wasserstoff-arme Plasmabedingungen bewirken den gegenteiligen Effekt: Fluor ersetzt den Wasserstoff in den Schichten, und es entstehen eher Teflon-ähnliche Strukturen mit einem hohen Anteil von $\text{C}-\text{F}$ -Bindungen [8]. Eine Behandlung der *a*-C:F-Schichten mit einem Wasserstoffplasma kann zudem dazu genutzt werden, offene Bindungen mit Wasserstoff zu besetzen, um so die chemische Stabilität der Schicht zu erhöhen [75].

Das für die Deposition bestimmte Substratmaterial übt einen großen Einfluss auf die Schichtbildung, aber auch auf die Teilchen-Konzentrationen in der Gasphase aus [51, 76]. Die unterschiedliche Neigung zur Schichtbildung wird zudem für das selektive Ätzen von SiO_2 gegenüber Si verantwortlich gemacht: Auf SiO_2 bildet sich eine Schicht mit schwachen $\text{C}-\text{O}$ -Bindungen, die leichter durch das Sputtern der Ionen wieder abgetragen werden kann als jene reine *a*-C:F-Schicht, die sich auf Silizium bildet [9, 8].

Die Frage, welche Teilchen nun für die Beschichtung oder den Abtrag einer Schicht durch das Plasma verantwortlich sind, bleibt allerdings weiterhin offen.

Die Suche nach dem Precursor

In den 1990er Jahren haben verschiedene Autoren die Bedeutung von CF_2 für die Schichtbildung hervorgehoben [4, 77, 78, 79, 80, 81, 60]. Der Schichtbildungsprozess wurde so verstanden, dass das Ionenbombardement auf den Oberflächen für offene Bindungen sorgt („Oberflächenaktivierung“), an die CF_2 oder auch CF „andocken“ können [23, 55]. Zudem wurden Wandprozesse als die wichtigsten Vernichtungsprozesse für CF_2 und CF ausgemacht [18].

Dem widersprachen allerdings spätere, räumlich aufgelöste Messungen, nach denen die CF_2 -Dichte direkt vor den Oberflächen größer ist als in der Gasphase des Plasmas [63, 66]. Auch die relativ großen Dichten und die lange Lebensdauer von CF_2 sprechen nicht für eine hohe Reaktionswahrscheinlichkeit mit den Oberflächen [28, 47].

Spätere Überlegungen sehen das CF_2 -Radikal als Ausgangspunkt für die Polymerisation von Oligomeren im Plasma, welche dann die Schichtbildung auslösen [62, 82]. STOFFELS *et al.* wiesen mittels Elektronen-Anlagerungs-Massenspektrometrie die Existenz von größeren Fluorkohlenstoffmolekülen in CF_4 -, C_2F_6 - und C_4F_8 -Plasmen nach [83]. Diese sind umso größer und vor allem ungesättigter, je größer die Moleküle des Ausgangsgases sind. Ungesättigte Fluorkohlenstoffe wie C_2F_4 sind reaktiver als gesättigte und führen zu einer verstärkten Schichtabscheidung.

SCHABEL *et al.* haben Makromoleküle in CF_4/H_2 -Plasmen mittels Restgasanalyse nachgewiesen und erklärten deren Produktion in einem Modell durch Dreikörperreaktionen von Radikalen, vor allem CF_3 [33]. Deren Modell gehört zu den komplexesten Modellen zu Fluorkohlenstoffplasmen, berücksichtigt aber erstaunlicherweise in keiner Weise die Spezies C_2F_4 , die jedoch sehr wohl in relativ großen Dichten nachgewiesen wurde [84], u.a. auch in dieser Arbeit.

Mittels Massenspektrometrie wurden in CF_4 -Plasmen große Ionen und neutrale Moleküle mit bis zu 300 Atomeinheiten nachgewiesen, die sich durch Kettenwachstum über CF_2 -Radikale bilden [85]. Zugleich ist die Dichte dieser Makromoleküle am größten, wenn das Plasma einem Si-Substrat ausgesetzt wurde, denn das Ätzen des Siliziums bewirkt durch die Bildung von SiF_4 eine Verringerung der Verfügbarkeit von Fluor im Gasraum. Hier zeigt sich wieder, wie wichtig die Beschaffenheit der Oberflächen für die plasmachemischen Prozesse ist.

Auch TEII *et al.* fanden, dass größere Fluorkohlenstoffmoleküle zum Schichtwachstum beitragen, konnten allerdings keine direkte Korrelation zwischen der Größe der Moleküle und der Beschichtungsrate nachweisen [86].

Das Wachsen von Makromolekülen in der Gasphase von Fluorkohlenstoffplasmen kann auch zur Bildung von Partikeln führen [87] mit Durchmessern von bis zu einigen Mikrometern [88]. Ein anderer Weg zur Bildung von Partikeln ist das Sputtern einer Schicht, wobei sich die gelösten Teilchen in der Gasphase ansammeln [89]. Diese Partikel laden sich im Plasma auf Grund der hohen Elektronenbeweglichkeit negativ auf und werden daher in der Randschicht gefangen, wo sie sich akkumulieren und so die Plasmaeigenschaften beeinflussen können [89]. Nach dem Abschalten der Entladung können sie sich außerdem als Staub auf den Oberflächen niederschlagen, was bei der Produktion von mikroelektronischen Schaltkreisen zum Ausfall führen kann. Auf der anderen Seite könnten diese Partikel zur Produktion von porösen Schichten genutzt werden. Die Bildung von Partikeln in der Gasphase geschieht meist unter relativ hohen Drücken [88] und kann auch die Radikaldichten beeinflussen [90].

In Ionenstrahlexperimenten wurde nachgewiesen, dass die positiven Ionen C_2F_4^+ und C_3F_8^+ auf Si-Substraten Schichten bilden können, deren chemische Struktur kaum von der Energie der auftreffenden Ionen abhängt [91]. Dennoch kann bei den in RF-Plasmen typischen Ionisierungsgraden von 10^{-7} die Schichtbildung nicht allein durch Ionen geschehen.

1.5 Eigenschaften von *a*-C:F-Schichten

Für die Erforschung der Wechselwirkungen zwischen Plasma und Oberflächen wie auch für die technische Anwendung sind vor allem drei Charakteristika der gebildeten Schichten von Interesse: deren Dicke, deren makroskopische Struktur (Morphologie) und deren chemischer Aufbau. Dicke und Morphologie beeinflussen direkt die mechanischen Eigenschaften der Schicht, z.B. Oberflächenrauigkeit, Elastizität und Reibungskoeffizienten. Hier spielt auch der chemische Aufbau eine Rolle, der daneben auch physikalische Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Hydrophobie oder optische Parameter bestimmt.

Die Schichtdicken werden in der Regel mit großer Empfindlichkeit und Genauigkeit per Ellipsometrie bestimmt [8, 92]. Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit verwendet und wird in Kapitel 3.4.1 näher beschrieben. Weitere Methoden zur Dickenbestimmung sind bei Bekanntheit der Dichte der Schicht das Wägen der Schichtmasse (Mikrogravimetrie) oder auch die Schwingquarzmethode [93]. Allgemein lässt sich sagen, dass Fluorkohlenstoffe im Plasma eine umso größere Beschichtungsrate hervorrufen, je kleiner das F/C-Verhältnis ist [73]. Ein CF_4 -Plasma beschichtet demnach deutlich weniger als eines, das mit C_4F_8 betrieben wird.

Die Morphologie einer Schicht lässt sich direkt durch Mikroskopie erkennen, mit höherer Auflösung auch durch (Raster-)Elektronenmikroskopie. Neben der rein äußeren Erscheinung der Schichtstruktur sind auch mechanische Eigenschaften von Interesse, beispielsweise die Elastizität. Um diese zu erfassen, wird beispielsweise als Substrat der *a*-C:F-Schicht ein biegsamer Draht verwendet und untersucht, wie weit sich der Draht biegen lässt, ohne dass sich die Schicht löst. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der CF_2 -Gruppen innerhalb der Schicht die Elastizität erhöht. Solche stark Teflon-ähnliche Schichten lassen sich durch das Pulsen der Entladung erzeugen [16]. Eine höhere Vernetzung wirkt sich dagegen negativ auf die Elastizität aus [94].

Eine weitere makroskopische Eigenschaft von *a*-C:F-Schichten ist ihre elektrische Leitfähigkeit. Auch diese hängt vom F/C-Verhältnis der Schicht ab und ist umso größer, je geringer der Fluoranteil ist. So konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der C=C-Bindungen innerhalb der Schicht eine Vergrößerung der Leitfähigkeit bewirkt [95].

Übliche Verfahren zur Aufklärung der chemischen Struktur der *a*-C:F-Schichten sind die Fourier-Transformations-Infrarot(FTIR)-Spektroskopie [16, 8, 74] und die röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS) [96, 92, 12].

Die XPS ist für Fluorkohlenstoffschichten dabei die geeignetere Methode, da sie direkt Aufschluss über die vorhandenen chemischen Bindungen zulässt. Bei dieser Methode wird die Probe monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt und die kinetische Energie der aus dem Material tretenden Elektronen gemessen. Diese Energie entspricht der Differenz aus der Energie der Strahlung und der Summe aus Austrittsarbeit und Bindungsenergie. Letztere ist typisch für die Art der chemischen Bindung. Dies sind hier vor allem CF-, CF_2 -, CF_3 -, C-C- und C- CF_x -Bindungen. Mit Hilfe der XPS lassen sich neben der Anzahl der einzelnen Bindungen auch das Verhältnis der Atome C und F in den Schichten bestimmen. Typische Verhältnisse liegen zwischen 1:1,5 und 1:1,9, also stets unter dem Wert von 1:2 von Teflon, da im Plasma hergestellte *a*-C:F-Schichten nicht allein aus CF_2 -Ketten bestehen, sondern diese untereinander mehr oder weniger stark vernetzt sind. Ein höherer Anteil von

Fluor in den Schichten wird mit einer größeren Hydrophobie oder auch Ölabstoßung der Schichten verantwortlich gemacht [15].

Bei der FTIR-Spektroskopie werden Absorptionsbanden gemessen, die durch die Vibrationen verschiedener chemischer Gruppen innerhalb der Schicht hervorgerufen werden. Diese Banden liegen für die CF- und CF₂-Gruppen im Bereich 1100–1400 cm⁻¹ sowie für C=C-Bindungen im Bereich 1700–1800 cm⁻¹ [4]. Allerdings überlagern sich die Banden stark und es ist schwierig, die einzelnen Komponenten zu trennen und Aussagen über die Verteilungen innerhalb der Schicht zu treffen.

Neben der Prozessparametern Totaldruck und Entladungsleistung beeinflussen vor allem die Ausgangsgase die chemische Struktur der abgeschiedenen Schichten. Dabei zeigt sich, dass die Stöchiometrie des Ausgangsgases bzw. vereinfacht sein F/C-Verhältniss sich direkt in den Schichten widerspiegelt [97]. Eine weitere Möglichkeit, die chemische Struktur der Schichten zu verändern, ist die Zumischung von weiteren Gasen, hier vor allem Wasserstoff. Eine H₂-Zumischung führt zu eher fluorarmen Schichten, da aus den Schichten gelöstes Fluor sich mit Wasserstoff zum stabilen HF bindet. Auch kann Wasserstoff Fluor in den Schichten ersetzen [8].

1.6 Gepulste Fluorkohlenstoffplasmen

Bei gepulsten RF-Plasmen erfolgt die Ansteuerung des RF-Generators mit einem Rechtecksignal bei verschiedenen Frequenzen und Tastverhältnissen, wodurch die dem Reaktor zugeführte RF-Leistung für gewisse Zeiten komplett ein- bzw. abgeschaltet wird. Das Pulsen hat mehrere Einflüsse auf das Verhalten des Plasmas und auf die Oberflächenwechselwirkungen:

- In gepulsten Plasmen ist im Vergleich zum kontinuierlichen Betrieb der Fragmentationsgrad der Ausgangsgase niedriger, da die mittlere RF-Leistung kleiner ist.
- Während der Pulspause interagieren einzig langlebige Radikale mit den Oberflächen, da die Ladungsträger im Allgemeinen nach Abschalten der Entladung in Zeiten weit unter einer Millisekunde rekombinieren. So ist ein gezielterer Einfluss der Radikale auf die Oberflächenprozesse möglich.
- Der Einfluss von Ionen-Bombardement und UV-Strahlung des Plasmas auf die Oberflächen ist geringer. Die Prozesstemperaturen sind dadurch ebenfalls niedriger, und auch temperaturempfindlichere Materialien können bearbeitet werden.

Mit dem Pulsen steht dem Anwender also ein weiterer Prozessparameter zur Verfügung, mit dem die Eigenschaften des Plasmas gezielt beeinflusst werden können. So lassen sich mit gepulsten Plasmen die Schichtbildungsprozesse und damit die Eigenschaften der Schichten beeinflussen. In Fluorkohlenstoffplasmen bewirkt dies den verstärkten Einbau von CF₂-Gruppen in die Schichten und sorgt für eine geringere Vernetzung innerhalb der Schicht [98, 94]. Auf diese Weise steigt der Fluoranteil in den Schichten [99]. LIMB *et al.* erreichten eine Erhöhung des F/C-Verhältnisses in den Schichten auf 1,9 – also fast 2,0 wie bei Teflon – und damit einhergehend eine Erhöhung der Elastizität der Schichten. Auf diese Weise wurde eine Beschichtung

von biegsamen, dünnen Drähten möglich, wie sie in Zukunft auf Grund ihrer Oberflächenbeschaffenheit und chemischen Stabilität in der Medizin eingesetzt werden könnten [16].

In der Gasphase kann beobachtet werden, dass durch das Pulsen der Entladung die Ausgangsgase nicht mehr vollständig dissoziiert werden [99]. Ein Pulsen behindert insbesondere die Bildung von Oligomeren in der Gasphase und unterdrückt die Bildung von größeren Partikeln, was eine bessere Homogenität und Qualität der Schichten zur Folge hat [100, 87].

Daneben lassen sich durch ein Pulsen der Entladung weitere Informationen über die Reaktionskinetik in molekularen Plasmen gewinnen. Aus den Abklingkurven ergeben sich beispielsweise die Ratenkoeffizienten für Rekombinationsreaktionen. Das Verhalten der Dichten verschiedener Spezies nach Abschalten der Entladung lässt Aufschlüsse über die Dichten von nicht direkt gemessenen Spezies wie Fluorradi- kalen zu, die mit den gemessenen Spezies reagieren und so das Abklingverhalten beeinflussen [101].

2 Grundlagen der Molekülspektroskopie

2.1 Struktur molekularer Spektren

Mit der Entwicklung hochauflösender Infrarot-Spektrometer konnten in den letzten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts große Fortschritte bei der Aufklärung des Aufbaus und der Struktur von freien Molekülen, Radikalen sowie Ionen erzielt werden. So lassen die Positionen und Intensitäten der Absorptionslinien hervorgerufen durch Rotations-Schwingungs-Übergänge Rückschlüsse auf die Stärke der molekularen Kräfte, Trägheitsmomente sowie die Bindungswinkel zwischen den Atomen eines Moleküls zu. Im Umkehrschluß kann mit Hilfe bekannter spektroskopischer Größen eines Moleküls aus der gemessenen Absorption die Moleküldichte bestimmt werden, was diese Art der Spektroskopie interessant für die Plasmadiagnostik werden lässt.

Die im folgenden beschriebenen Zusammenhänge finden sich in umfassender Darstellung in den Büchern von HERZBERG [102, 103, 104] und DUXBURY [105]. Daneben seien auch die Bücher von SVANBERG [106] und THORNE et al. [107] empfohlen.

Ein Molekül besteht aus zwei oder mehr Atomen, dessen Gesamtenergie die der Einzelkomponenten unterschreitet, wodurch es zu einer stabilen, meist ionischen oder kovalenten Bindung kommt. Die Berechnung der energetischen Zustände eines Moleküls gestaltet sich auf Grund der komplexen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomkernen als kompliziert, u.a. weil letztere nicht räumlich fixiert, sondern durch Vibrationen und Rotationen des Moleküls in Bewegung sind. Die deutlich größere Beweglichkeit der Elektronen veranlasste BORN und OPPENHEIMER [108] zu der nach ihnen benannten Näherung, nach der die Bewegung der Elektronen von der der Kerne getrennt betrachtet wird. Auch ist die Vibration eines Moleküls in der Regel viel schneller als dessen Rotation, weshalb man bei der Berechnung den Hamiltonoperator in einen elektronischen Anteil, einen Vibrations- und einen Rotationsanteil aufsplitten kann,

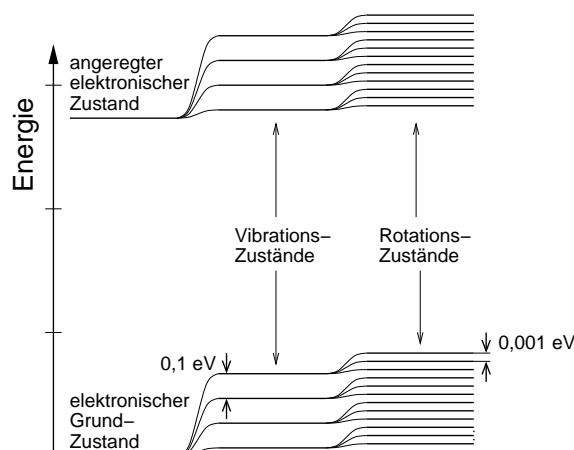
$$H = H_{el} + H_{vib} + H_{rot}$$

wobei die Gesamtwellenfunktion als Produkt der drei separaten Wellenfunktionen geschrieben werden kann:

$$\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot}.$$

Auch die Molekülspektren lassen sich daher grob in drei Bereiche teilen: Im ultravioletten und sichtbaren (optischen) Spektralbereich finden sich Absorptions- und Emissionslinien, die durch Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Niveaus hervorgerufen werden, wobei sich bei gleichzeitiger Änderung des Vibrations-

Abbildung 2.1: Typisches Schema und Größenordnungen von elektronischen und Vibrations- und Rotations-Energieniveaus in einem Molekül, nach Svanberg [106].



und Rotationszustandes komplizierte Bandenstrukturen im Spektrum ergeben. Im nahen und mittleren infraroten Spektralbereich sind Linien von Vibrations-Rotations-Übergängen innerhalb des gleichen elektronischen Niveaus zu finden. Dieser Spektralbereich wird auch bei der in dieser Arbeit verwendeten TDLAS genutzt. Und im fernen Infrarot befinden sich schließlich die reinen Rotationslinien mit ihrer relativ einfachen Bandenstruktur. Die ungefähren Grenzen und Bezeichnungen der Spektralbereiche sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Die mit den Energieniveaus zusammenhängenden Molekülspektren können für zweiatomige Moleküle noch recht einfach theoretisch abgeleitet werden. Dies wird jedoch für polyatomare Moleküle schnell sehr komplex, da eine gleichzeitige Behandlung der Wechselwirkungen unter Berücksichtigung verschiedener und variierender Kernabstände notwendig ist. Hier konnten durch die Erfassung von Symmetrieeigenschaften polyatomarer Moleküle mit Hilfe der *Gruppentheorie* große Fortschritte erzielt werden.

2.1.1 Vibrationsübergänge

Jedes Molekül mit N Atomen hat $3N$ Freiheitsgrade, je drei für die drei möglichen Translationsrichtungen der Atome. Drei dieser Freiheitsgrade beschreiben die Translation des Schwerpunktes und drei dieser Freiheitsgrade die Rotation um eben diesen. Bleiben für nichtlineare Moleküle $3N - 6$ Freiheitsgrade für mögliche Vibrations-schwingungen des Moleküls. Bei linearen Molekülen sind dies $3N - 5$ Freiheitsgrade für Schwingungen, da die Rotation um die Längsachse keine Änderung bewirkt. Für gewöhnlich fallen die Grundschnwingungen der Vibration in den Spektralbereich zwischen 500 und 4000 cm^{-1} .

Tabelle 2.1: Benennung und grobe Einteilung der Bereiche des elektromagnetischen Spektrums vom fernen Infraroten bis zum UV-Bereich.

Bezeichnung	Wellenlänge (μm)	Wellenzahl (cm^{-1})	Frequenz (Hz)
UV-Strahlung	0,001 – 0,4	25.000 – 10.000.000	$8 \cdot 10^{14}$ – $3 \cdot 10^{17}$
sichtbares Licht	0,4 – 0,75	13.300 – 25.000	$4 \cdot 10^{14}$ – $8 \cdot 10^{14}$
nahes Infrarot	0,75 – 2,5	13.300 – 4000	$1 \cdot 10^{14}$ – $4 \cdot 10^{14}$
mittleres Infrarot	2,5 – 50	4000 – 200	$6 \cdot 10^{12}$ – $1 \cdot 10^{14}$
fernere Infrarot	50 – 1000	200 – 10	$3 \cdot 10^{11}$ – $6 \cdot 10^{12}$

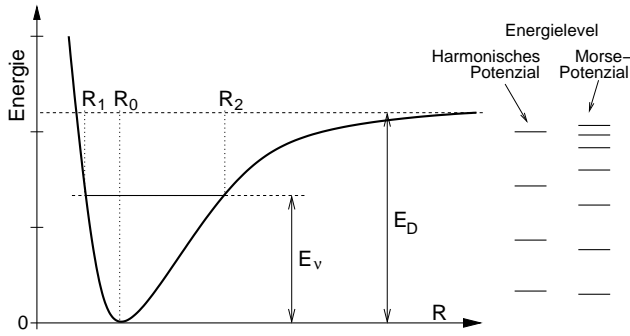


Abbildung 2.2: Morsepotenzial und Energieniveaus der Molekülschwingung, nach [107].

Die Vibrationszustände hängen vom elektronischen Zustand ab, in dem sich das Molekül befindet. In der Regel wird aber von Molekülen im elektronischen Grundzustand ausgegangen, was auch bei den in dieser Arbeit untersuchten HF-Plasmen mit ihrem sehr geringen Ionisierungs- und Anregungsgraden gerechtfertigt ist.

Zweiatomige Moleküle

Für zweiatomige Moleküle kann die Potenzialkurve zweier Atomkerne durch ein Morse-Potenzial

$$V = E_D(1 - e^{-\beta x})^2 \quad (2.1)$$

approximiert werden (siehe Abbildung 2.2), wobei E_D die Dissoziationsenergie, β eine Konstante und $x = R - R_0$ die Verschiebung der Atomkerne bezüglich ihrer Gleichgewichtsposition R_0 ist. Für kleine x führt dies zu einem parabolischen Potenzial wie bei einem klassischen harmonischen Oszillator

$$V = E_D\beta^2 x^2. \quad (2.2)$$

Löst man die sich damit ergebene Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + E_D\beta^2 x^2 \right) \Psi_\nu = E_\nu \Psi_\nu, \quad (2.3)$$

so folgen daraus die diskreten Schwingungs-Energieniveaus des Moleküls

$$E(\nu) = h\nu_0 (\nu + 1/2) \quad \text{mit } \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

bzw. ausgedrückt in der Einheit der Wellenzahl, die in der Infrarotspektroskopie üblicherweise für die Energien Verwendung findet:

$$G(\nu) = \frac{E(\nu)}{hc} = \omega_e (\nu + 1/2) \quad \text{mit } \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5)$$

mit der als Vibrationskonstante bezeichneten Größe ω_e . Die Niveaus besitzen hier also den gleichen Abstand untereinander. Anders der Fall, wenn man statt des parabolischen Potentials (2.2) das Morse-Potenzial (2.1) in die Schrödingergleichung einsetzt. Dann ergibt sich in guter Näherung als Lösung

$$G(\nu) = \omega_e (\nu + 1/2) - x_e \omega_e (\nu + 1/2)^2, \quad (2.6)$$

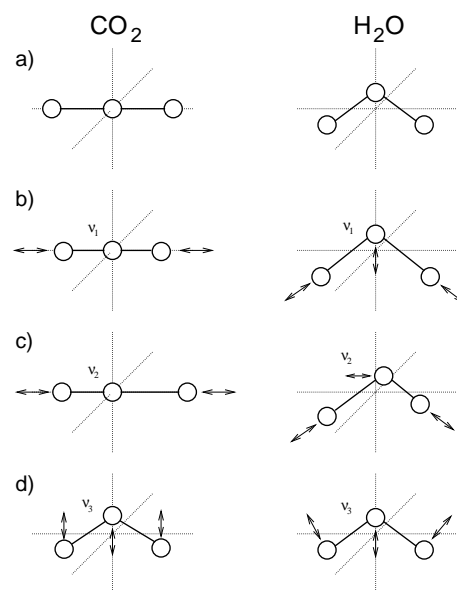


Abbildung 2.3: Die Rotations- und Schwingungsmoden in einem linearen (links) und einem nichtlinearen (rechts) dreiatomigen Molekül. (a) Rotation um alle drei Achsen. (b) Symmetrische Streckschwingung ν_1 . (c) Antisymmetrische Streckschwingung ν_2 . (d) Deformationsschwingung ν_3 .

wobei die Konstante x_e die Abweichung vom harmonischen Fall beschreibt. Hier nimmt der Abstand der Energieniveaus mit steigendem ν ab. Die Zahl der Energieniveaus bis zur Dissoziationsgrenze bleibt aber immer endlich. Daher finden sich in den Spektren stets eine begrenzte Anzahl von Vibrationsbanden.

Polyatomare Moleküle

In Abbildung 2.3 sind die Vibrationsmoden für dreiatomige Moleküle skizziert. Im Falle eines linearen dreiatomigen Moleküls (z.B. CO₂) ändert sich das Dipolmoment bei einer symmetrischen Streckschwingung nicht; die Schwingungsmode wird als nicht infrarot-aktiv bezeichnet. In allen anderen Fällen findet eine Dipolmomentänderung statt, d.h. bei diesen Moden kann Strahlung absorbiert bzw. emittiert werden.

Je nach Ausrichtung des Dipolmomentes in Bezug auf die Molekülachse wird zwischen senkrechten und parallelen Schwingungsmoden unterschieden. Diese Unterscheidung ist für die Behandlung der Rotationsmoden von Bedeutung. So finden bei H₂O oder auch CF₂ die Dipolmomentänderungen der ν_1 - und ν_2 -Moden senkrecht, die der ν_3 -Mode dagegen parallel zur Molekülachse statt.

2.1.2 Rotationsübergänge

Absorptions- wie Emissionslinien im Spektrum des nahen und mittleren Infraroten werden in der Regel durch Übergänge hervorgerufen, deren Energieniveaus im gleichen elektronischen Zustand liegen, jedoch bei einer Änderung des Vibrations- und Rotationszustandes. Ändert sich dagegen allein der Rotationszustand innerhalb des gleichen Vibrationsniveaus, so liegen die dadurch hervorgerufenen Spektrallinien meist im fernen Infraroten, also bei noch kleineren Energien.

Zweiatomige Moleküle

In einer semiklassischen Herangehensweise kann ein rotierendes zweiatomiges Molekül als *starrer Rotator* beschrieben werden. Für ein gegebenes Trägheitsmoment I

und einen Drehimpuls \mathbf{L} berechnen sich dann die Energieniveaus mit $\mathbf{L} = I\omega$ und $E = I\omega^2/2$ zu

$$E = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}.$$

In der Quantenmechanik ergibt sich der Drehimpuls zu $|\mathbf{L}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ mit $J = 0, 1, 2, \dots$ und damit die Energieniveaus zu

$$E(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}. \quad (2.7)$$

Dies ist die Lösung der Schrödingergleichung für den starren Rotator. Der genaue Lösungsweg ist beispielsweise in [109] nachzulesen.

Auch hier werden in der Spektroskopie Energien praktischerweise in Wellenzahlen ausgedrückt,

$$F(J) = \frac{E}{hc} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2Ihc} = BJ(J+1), \quad (2.8)$$

mit der Rotationskonstanten

$$B = \frac{h}{8\pi^2cI}. \quad (2.9)$$

Die Auswahlregel für die Rotationsübergänge in zweiatomigen Molekülen ist $\Delta J = 0, \pm 1$. Je nach dem Wert für ΔJ ergeben sich drei sogenannte Zweige von Absorptionslinien, der P-Zweig ($\Delta J = -1$), der Q-Zweig ($\Delta J = 0$) und der R-Zweig ($\Delta J = 1$). Für den R-Zweig sind beispielsweise die erlaubten Wellenzahlen der Spektrallinien gegeben durch

$$\nu(J+1, J) = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1), \quad (2.10)$$

also Spektrallinien mit gleichem Abstand $2B$. Ist der Rotator nicht starr, d.h. verändert sich der Abstand der Atomkerne in Folge der Fliehkräfte bei einer Rotation, so kann dies durch einen Korrekturterm ausgedrückt werden, wonach sich die Wellenzahlen der Übergänge ergeben zu

$$\nu(J+1, J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (2.11)$$

Mit größer werdendem J sind die Energieabstände also kleiner als beim vollkommen starren Rotator.

Symmetrische Kreisel

Im Gegensatz zu zweiatomigen Molekülen benötigen symmetrische Kreisel neben der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J eine Quantenzahl mehr zur Beschreibung der Rotations-Energieniveaus, da in ihnen zwei verschiedene Hauptachsenträgheitsmomente vorliegen:

$$\begin{aligned} F(J, K) &= BJ(J+1) + (A-B)K^2 && \text{(für den gestreckten Kreisel)} \\ F(J, K) &= BJ(J+1) + (C-B)K^2 && \text{(für den flachen Kreisel)} \end{aligned} \quad (2.12)$$

mit

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} J = 0, 1, 2, \dots \\ K = -J, \dots, -1, 0, 1, \dots, J \end{array} \quad (2.13)$$

K ist dabei die Quantenzahl des Drehimpulses in Bezug auf die Kreiselachse.

Eine Rotation um die Symmetrieachse beeinflusst in Folge der Fliehkräfte die Form des Moleküls. Als Ergebnis ist der Abstand zwischen den Rotationslinien nicht mehr genau $2B$, und jede Linie spaltet sich in $J + 1$ Komponenten auf. Für den gestreckten Kreisel ergibt sich

$$F(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 - D_{JJ}J^2(J + 1)^2 - D_{JK}J(J + 1)K^2 - D_{KK}K^4, \quad (2.14)$$

wobei die D -Konstanten im Vergleich zu A und B sehr klein sind.

2.2 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen

Im folgenden wird die „lineare“ Absorptionsspektroskopie beschrieben, d.h. die Störung der Besetzungsverteilung der Energieniveaus durch die Absorption von Strahlung wird vernachlässigt. Dann gilt für das Verhältnis von ein- zu austretender Strahlungsintensität bei einem Medium der Dicke L das *Beer-Lambert-Gesetz*,

$$\frac{I(\nu)}{I_o(\nu)} = e^{-k(\nu)L} \quad (2.15)$$

mit dem frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ ($[k] = \text{m}^{-1}$).

2.2.1 Das Linienprofil

Das Integral über eine einzelne Absorptionslinie ist proportional zur Konzentration n der absorbierenden Moleküle:

$$\int_{\text{Linie}} k(\nu) d\nu = S \cdot n \quad (2.16)$$

Der Proportionalitätsfaktor S wird nach der Notation von PENNER [110] die Linienstärke genannt und besitzt hier die Einheit $\text{cm} \cdot \text{Molekül}^{-1}$. Diese Linienstärke hängt von der Temperatur, aber nicht vom Druck des zu untersuchenden Gases ab. Sowohl Temperatur als auch Druck haben allerdings Einfluss auf das Linienprofil $f(\nu - \nu_0)$, das die äußere Form der Linie um das Maximum ν_0 beschreibt. Dieses Profil wird durch verschiedene Prozesse beeinflusst.

Natürliche Linienbreite

Als Konsequenz aus der endlichen Lebensdauer τ eines angeregten Zustandes folgt mit der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ für die natürliche Linien-

breite

$$\gamma_L = \frac{1}{2\pi\tau} \approx \gamma_{L,0} \frac{p}{p_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}}, \quad (2.17)$$

wobei $\gamma_{L,0}$ die Linienbreite unter Normalbedingungen (p_0, T_0) ist. Die Form der Linie wird durch die Lorentzfunktion beschrieben, wobei γ_L die halbe Breite des Profils beim halben Maximum ist:

$$f_L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L/2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_L/2)^2} \quad (2.18)$$

Aus (2.17) ergibt sich, dass sich das Lorentzprofil erst bei höheren Drücken bemerkbar macht. Typische natürliche Linienbreiten liegen für nicht-metastabile Zustände im Bereich 10^{-5} bis 10^{-2} cm^{-1} .

Dopplerverbreiterung

Bei kleineren Drücken (unter wenigen Millibar) dominiert über die natürliche Linienbreite die Dopplerverbreiterung der Linien. Sie ist ein Resultat des Dopplereffektes und führt bei einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung zu einem Gauß'schen Linienprofil

$$f_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\gamma_D} e^{-(\nu-\nu_0)^2/(2\gamma_D^2)} \quad (2.19)$$

mit der Doppler-Linienbreite

$$\gamma_D = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \frac{\nu_0}{c} \quad (2.20)$$

für Moleküle der Masse m und Temperatur T . Die Bestimmung dieser Verbreiterung ist daher eine geeignete Methode zur Bestimmung von Gastemperaturen. Im Infraroten liegt die Dopplerverbreiterung normalerweise zwischen 1 und $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

2.2.2 Die Linienstärke

Die Linienstärke für einen Absorptionsübergang von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 hängt direkt mit den Besetzungszahlen n_1 und n_2 der beiden Energieniveaus sowie den Einsteinkoeffizienten der Absorption B_{12} und der stimulierten Emission B_{21} zusammen,

$$S = \frac{1}{n} \int_{Linie} k(\nu) d\nu = \frac{h\nu_{12}}{n} (B_{12}n_1 - B_{21}n_2) \quad (2.21)$$

mit der Gesamteilchendichte n und der Wellenzahl ν_{12} des Übergangs.

Aus der Quantenstatistik folgt, dass die Besetzungsdichten n_1 und n_2 zweier Energieniveaus E_1 und E_2 eines Atoms oder Moleküls im thermodynamischen Gleichge-

wicht bei einer Temperatur T der *Boltzmann*-Verteilung folgen:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2-E_1)/k_B T} = \frac{g_2}{g_1} e^{-hc\nu_{12}/k_B T} \quad (2.22)$$

wobei g_1 und g_2 die Entartung bzw. die statistischen Gewichte der Energieniveaus darstellen. Ist die Gesamtdichte der Moleküle n gegeben, so berechnet sich die Besetzungsdichte der Moleküle im Zustand i mittels der totalen Zustandssumme Q zu

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{n}{Q} e^{-E_i/k_B T}. \quad (2.23)$$

Desweiteren hängen im Gleichgewicht die Einsteinkoeffizienten über die statistischen Gewichte zusammen:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}. \quad (2.24)$$

Mit Hilfe der Relationen (2.22), (2.23) und (2.24) lässt sich nun die Linienstärke als Funktion der Energieniveaus, der Zustandssumme sowie des Einsteinkoeffizienten ausdrücken:

$$S = h\nu_{12} \frac{g_1}{Q} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) B_{12} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{12}}{k_B T}\right)\right] \quad (2.25)$$

Der Einsteinkoeffizient B_{12} wird oft durch das Dipolmoment μ ausgedrückt, einer spektroskopischen Größe, die nur von der Molekülart und der jeweils betrachteten Molekülschwingung abhängt,

$$B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} A\mu^2, \quad (2.26)$$

mit dem für das Molekül spezifischen *Hönl-London*-Faktor A . Die Hönl-London-Faktoren für die Radikale CF, CF₂ und CF₃ sind im Anhang auf Seite 99 angegeben. Wird (2.26) in Gleichung (2.25) eingesetzt, so erhalten wir schließlich für die Linienstärke den Ausdruck

$$S = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{12} \frac{g_1}{Q} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \mu^2 A \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{12}}{k_B T}\right)\right]. \quad (2.27)$$

Die Linienstärke ist also eine von der Temperatur abhängige Funktion, die ansonsten nur von den für das jeweilige Molekül charakteristischen Größen bestimmt ist. Die Energieniveaus, der Hönl-London-Faktor, die Zustandssumme und das statistische Gewicht lässt sich für kleine Moleküle relativ einfach ermitteln [102, 103, 104]. Das Dipolmoment des Schwingungsüberganges ist dagegen oftmals eine Herausforderung. Ist dieses jedoch bekannt, so lassen sich mit (2.27) alle Linienstärken einer Absorptions-Schwingungsbande berechnen.

3 Apparativer Aufbau und experimentelle Durchführung



Abbildung 3.1: Foto der Anlage. Im Vordergrund steht der optische Tisch des TDLAS-Systems. Dahinter links die Elektronik zur Lasersteuerung und Datenaufnahme. Dahinter rechts die Vakuumkammer mit dem Ellipsometer. Rechts oben der RF-Generator und Kontrollgeräte zur Prozessführung.

3.1 Versuchsapparatur

In Abbildung 3.1 ist eine Übersichtsaufnahme der verwendeten experimentellen Anordnung gezeigt. In einer zylindrischen Vakuumkammer aus Edelstahl mit einem Durchmesser und einer Höhe von je 30 cm (Volumen ca. 20 l) wurde die RF-Elektrode als zylindrischer Kupferblock mit 8 cm Durchmesser von unten mittig in die Kammer eingeführt (siehe Schema in Abbildung 3.2). Die Gegenelektrode wird durch die geerdete Reaktorwand gebildet. Dadurch liegt hier eine stark asymmetrische Entladungsform vor, die, wie in Kapitel 1.2 beschrieben, zu einem großen Potenzialgefälle zwischen Plasma und RF-Elektrode führt.

Ein 13,56 MHz-Generator ist mit der Elektrode über ein Anpassnetzwerk verbunden, das mit einer automatischen Regelung der Kondensator-Kapazitäten den maximalen Leistungseintrag in das Plasma gewährleistet. Über einen TTL-Eingang

Abbildung 3.2: Skizze der Vakuumkammer mit Gaszufuhr, Pumpe, RF-Elektrode und den beiden Armen des Ellipsometers.

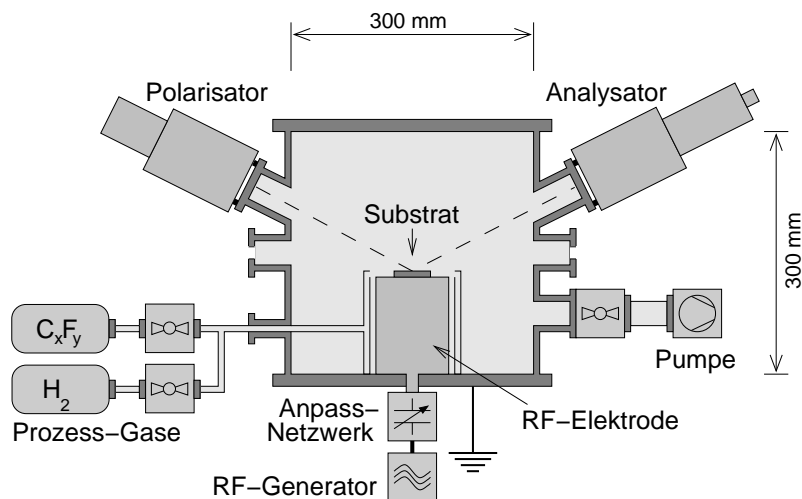
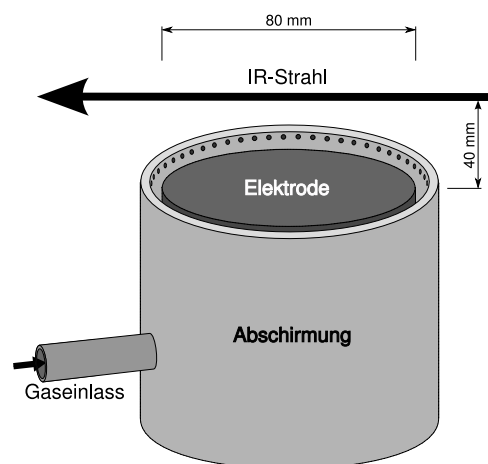


Abbildung 3.3: Skizze der RF-Elektrode im Zentrum der Vakuumkammer. Die Abschirmung ist innen hohl und dient der Zuführung der Prozessgase: Über eine Vielzahl kleiner Löcher treten die Prozessgase direkt über der Elektrode in den Reaktorraum ein.



lässt sich der RF-Generator gepulst betreiben. Dazu wird an den Eingang ein externes Rechtecksignal mit einer Amplitude von 5V und der gewünschten Pulsform angelegt.

Die geerdete Abschirmung der RF-Elektrode dient gleichzeitig der Zufuhr der Prozessgase. Diese gelangen über mehrere Gasflußregler in die Kammer und fließen dabei über eine Rohrleitung in den hohlen Innenraum der zylindrischen Elektrodenabschirmung. Am oberen Ende der Abschirmung befinden sich eine Vielzahl von Löchern, über die die Prozessgase direkt über der Elektrodenoberfläche in die Kammer gelangen (Abbildung 3.3). Ein automatisch gesteuertes Schmetterlingsventil sorgt für eine Regulierung der Pumpleistung, um darüber einen konstanten Totaldruck zu erreichen. Die chemiefeste Drehschieberpumpe erreicht dabei einen Enddruck von weniger als 0,1 Pa. Die verwendeten Geräte zur Plasmaerzeugung und zur Regelung von Totaldruck und Gasfluss sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Zwei an der Seite angebrachte Flansche sind mit KBr-Fenstern versehen, durch die der Infrarotlaserstrahl für die TDLAS durch die Kammer geführt wird. Der Strahl führt ca. 4 cm horizontal über der RF-Elektrode durch den Gasraum. Der KBr-Kristall weist eine hohe und spektral breite Transmission im mittleren Infrarot auf. Eine eingehendere Beschreibung des TDLAS-Systems erfolgt in Kapitel 3.2.

An zwei weiteren Flanschen sind der Polarisator- und der Analysatorarm des in situ Ellipsometers angebracht. Diese sind in einem 70°-Winkel montiert, wobei

der Laserstrahl (632,8 nm) des Ellipsometers auf ein Substrat auf der RF-Elektrode gerichtet ist. Die Methode der Ellipsometrie wird in Kapitel 3.4.1 beschrieben.

Tabelle 3.1: Verwendete Geräte und ihre Hersteller.

Gerät	Typ und Hersteller
RF-Generator	ACG-5, ENI, USA
Anpassnetzwerk	MKS π -Typ
Gasflussregler	MKS 1259BX
Kontrollgerät für Gasflussregler	4-Kanal-Kontroller 147B, MKS, USA
Drehschieberpumpe	Leybold CFS 16-25
Schmetterlingsventil	MKS 253AG
Kontrollgerät für Schmetterlingsventil	MKS 652

3.2 Der Aufbau des IR-TDLAS-Systems

Das TDLAS-System besteht aus zwei Komponenten: Einem optischen Tisch, auf dem sich die Laserstation sowie alle erforderlichen optischen Bauteile befinden. Sowie einem 19"-Schrank, in dem der Messcomputer zusammen mit den Modulen für die Laseransteuerung und die Datenaufnahme untergebracht sind.

Der optische Tisch wurde vom Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik in Freiburg entwickelt und gefertigt. Ein maßstabsgerechtes Schema zeigt Abbildung 3.4. Das Herzstück ist ein Kaltkopf der Firma Leybold, der nach dem Sterling-Prinzip Temperaturen von unter 30 K erreicht. Dies geschieht über einen geschlossenen Helium-Kreislauf, bei dem ein Kompressor das Helium auf einen Druck von 20 bar verdichtet, welches dann über Druckleitungen zum Kaltkopf geführt wird. Im Kaltkopf läuft ein Kolben mit einer Frequenz von ungefähr 2 Hz in einem Zylinder, in dem durch die Expansion des Heliums eine Abkühlung erfolgt. Danach wird das Helium wieder zum Kompressor zurückgeführt. Der Kaltkopf selbst ist mit einem Vakuum umgeben, um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu verhindern.

Die Laserdioden befinden sich in einer Laserstation, welche direkt an den Kaltkopf angeschlossen ist, von diesem aber über ein Ventil getrennt werden kann. Dadurch ist es möglich, die Laserdioden bei laufendem Kaltkopf zu wechseln. Die Halterung der Laserdioden ist direkt über dünne Kupferleitungen mit dem Kaltkopf verbunden, über die ein Wärmeaustausch und damit die Kühlung der Dioden erfolgt. Eine Heizung erwärmt die Laserdioden auf die jeweilige Betriebstemperatur von 40 K bis 100 K.

Das Abstimmen der Emissionsfrequenz erfolgt zunächst einmal durch die Variation der Betriebstemperatur der Laserdiode. Dadurch lässt sich die Frequenz in der Regel um ca. $10 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ in einem Spektralbereich von ca. $20\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$ durchstimmen, wobei auf Grund der Modenstruktur der Emission nicht jede beliebige Frequenz erreicht werden kann. Zwischen den einzelnen Lasermodeen liegen Spektralbereiche mit einer Breite von $2\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$, in denen die Laserdiode nicht emittieren kann.

Eine Feinabstimmung der Frequenz erfolgt durch die sogenannte „Sweep-Modulation“, d.h. der Aufmodulation einer Stromrampe auf den Diodengrundstrom (Abbildung 3.5). Während eines Sweeps wird der Diodenstrom linear durchfahren und durch die damit bewirkte kleine Temperaturänderung innerhalb der Diode die Emissionsfrequenz variiert. Dies kann sehr schnell, d.h. mit Pulsfrequenzen bis in den

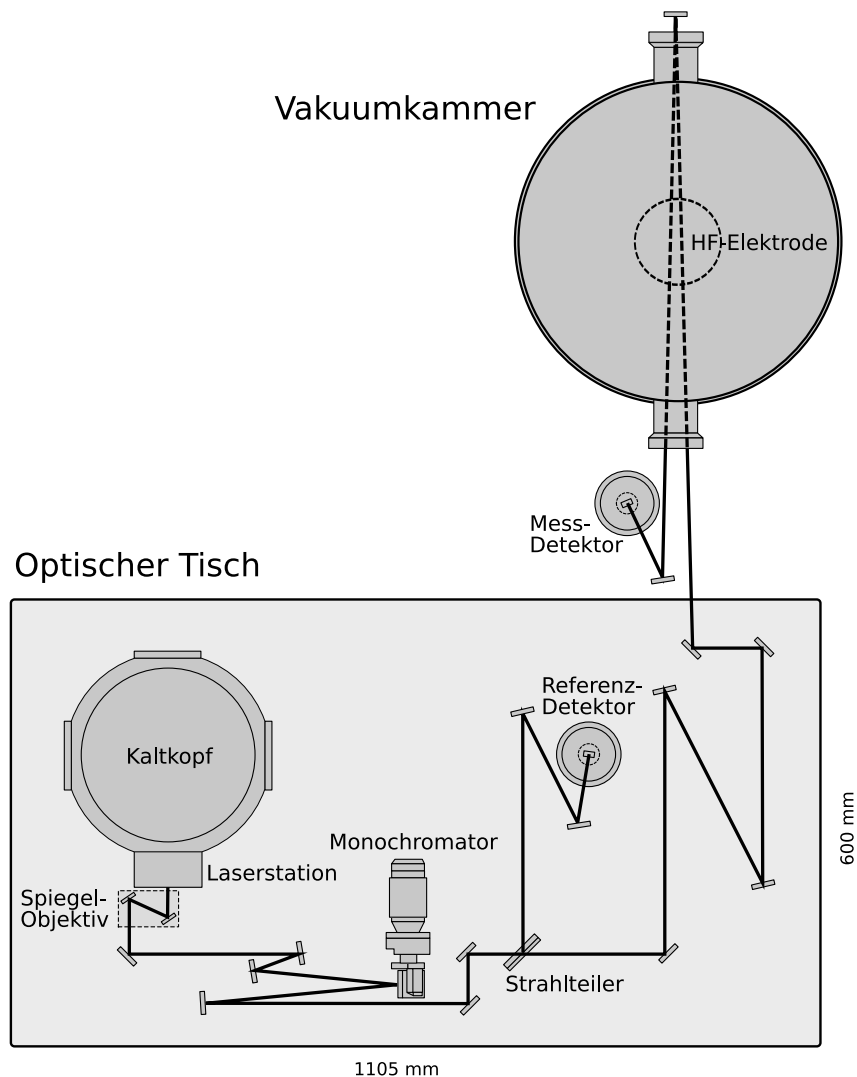


Abbildung 3.4: Skizze des IR-Strahlenganges in der verwendeten Messanordnung. Die Komponenten sind im korrekten Massstab zueinander dargestellt.

Kilohertzbereich hinein geschehen, wodurch die zeitliche Auflösung des Systems bis in den Mikrosekundenbereich hinab möglich ist.

Der IR-Laserstrahl ist wegen der durch die kleinen Abmessungen der emittierenden Fläche bedingten Brechung zunächst sehr divergent und erfolgt in einem Abstrahlwinkel von mehr als 50° . Dieser Strahl verlässt über ein Fenster aus NaCl die Laserstation und wird über mehrere Spiegel kollimiert und zum Monochromator geleitet. Dieser besteht aus einem drehbaren Gitter (Gitterkonstante = $1/90$ mm) und dient der Selektion einzelner Lasermoden.

Danach wird der Strahl in einem Strahlteiler aus NaCl in einen Referenzstrahl und den eigentlichen Messstrahl aufgeteilt. In den Strahlengang des Referenzkanals können Referenzzellen gestellt werden, die mit Gasen mit bekannten Absorptionslinien zur Identifizierung des Laserspektrums gefüllt sind. Daneben ist es möglich mit einem Germanium-Etalon die Nichtlinearität zwischen Diodenstrom und Emissionsfrequenz zu bestimmen. Diese Abhängigkeit der Emissionsfrequenz vom Diodenstrom wird „tuning rate“ genannt und kann von der Software automatisch aus den Abständen der durch das Etalon hervorgerufenen Minima und Maxima in der

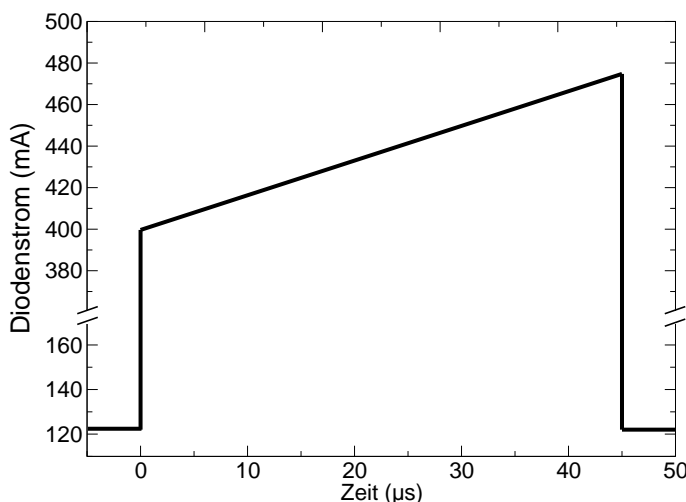


Abbildung 3.5: Verlauf des Diodenstromes während eines sogenannten „Sweeps“. Durch die Modulation mit einer solchen Stromrampe wird die Emissionsfrequenz der Laserdiode durchgestimmt.

gemessenen Intensität bestimmt werden. Diese Abstände sind schwach abhängig von der Emissionsfrequenz des Lasers und für das verwendete Etalon bekannt. So beträgt beispielsweise für eine Wellenzahl von 1000 cm^{-1} der Abstand zweier Maxima bzw. Minima $0,485\text{ cm}^{-1}$. Mit der auf diese Weise kalibrierten tuning rate ist es dann möglich, alle gemessenen Punkte des Spektrums relativ zu einem Referenzpunkt (die bekannte Position einer Absorptionslinie) korrekt darzustellen.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der „tuning rate“ ist eine Messung eines bekannten Spektrums eines Referenzgases und die manuelle Variation der Parameter der „tuning rate“ bis das gemessene und das gefittete Spektrum übereinstimmen. Diese Methode ist aufwendiger als das automatische Anpassen mittels Etalon, doch bei einer entsprechend hohen Dichte an bekannten Absorptionslinien des Referenzgases auch genauer.

Die MCT-Detektoren¹ werden zur Minimierung des Hintergrundrauschens mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Ihr Signal wird jeweils durch einen Vorverstärker verstärkt, der mit einer maximalen Abtastfrequenz von 1 MHz das Signal an die Messkarte für die Datenaufnahme des Steuerungscomputers weitergibt. Hierdurch ist die Limitierung der zeitlichen Auflösung des TDLAS-Systems gegeben: Besteht ein Spektrum beispielsweise aus 250 Messpunkten, so ist die Messung von maximal $10^6/250 = 4000$ Spektren pro Sekunde möglich, d.h. eine zeitliche Auflösung von 0,25 ms.

3.3 Aufnahme der Messdaten

Die Laseransteuerung wie auch die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgt mit der Software TDLWintel der Firma Aerodyne², die auch die dazu gehörende Elektronik zusammengestellt und geliefert hat. Der Vorteil von TDLWintel ist die Integration von Laseransteuerung, Messwertaufnahme und Auswertung in einer Anwendung, die es ermöglicht, in Echtzeit mehrere Spektrallinien gleichzeitig zu verfolgen und die daraus ermittelte Molekülkonzentration aufzuzeichnen. Nach den Gleichungen (2.15) und (2.16) folgt für die absolute Dichte n der Zusammenhang über den auch in TDLWintel die Teilchendichte bzw. -konzentration berechnet wird:

¹MCT: Mercury Cadmium Tellurid, nach dem Material des Detektor-Kristalls.

²TDLWintel V1.8.06, Aerodyne Research, Inc. mit Sitz in Billerica/USA.

$$n = \frac{1}{S \cdot L} \int_{Linie} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu. \quad (3.1)$$

Dazu werden in dem gemessenen Spektrum eine oder mehrere Absorptionslinien mit einem Voigt-Profil angefitet. Die Absorptionslinien können dabei bis zu drei verschiedenen Spezies gehören, wodurch die gleichzeitige Messung der Dichten von bis zu drei verschiedenen Molekülen möglich wird – immer vorausgesetzt, diese haben Absorptionslinien im gleichen Spektralbereich. Die Intensität ohne Absorption (I_0) wird dabei durch die Basislinie des Spektrums repräsentiert, die in TDLWintel automatisch mit einem Polynom bis zur 6. Ordnung angepasst wird. Aus der sich ergebenden Absorption der Linien wird mit der vorgegebenen Linienstärke S und der bekannten optischen Weglänge L , dem Totaldruck p und der Temperatur T der Gasphase die Konzentration der jeweiligen Spezies berechnet und ausgegeben.

In der Absorptionsspektroskopie ist die Kenntnis der optischen Weglänge nötig, die im vorliegenden Reaktor bei einem Doppelpass 90 cm beträgt. Hier liegt ein Nachteil der TDLAS: Die Absorption erfolgt entlang des gesamten optischen Weges, d.h. die gemessene Absorption ist linienintegriert und damit nur beschränkt ortsaufgelöst. Ist das Molekül, dessen Dichte bestimmt werden soll, homogen im Reaktor verteilt, ist dies kein Problem. Ist dagegen die Dichte durch eine unbekannte Verteilungsfunktion gegeben, so sind keine exakten Aussagen über die konkret an einem Ort vorliegende absolute Dichte mehr möglich.

In dieser Arbeit wurde vereinfachend eine homogene Verteilungsfunktion angenommen, da keine genauen Informationen über die Verteilungsfunktionen der neutralen Spezies vorlagen. Bei allen hier vorgestellten Messergebnissen muß daher immer bedacht werden, dass die angegebenen Dichten einen Mittelwert über die Sichtlinien darstellen. So kann die Radikaldichte in der aktiven Plasmazone über diesem Wert liegen, während sie außerhalb dieser Zone geringer ist. Über die Dichten der stabilen Spezies lässt sich grob vereinfachend eine umgekehrte Aussage treffen. Doch solange keine radialen Messungen³ der Dichten vorliegen, führt kein anderer Weg als an dieser Vereinfachung vorbei.

Aufbereitung der Rohdaten

Die Software TDLWintel liefert direkt eine Datei mit den Zeiten und der dabei ermittelten Konzentration c der jeweils vermessenen Spezies. Die verwendete Einheit der Konzentration ist das ppb⁴ und wurde in den Diagrammen dieser Arbeit in die leichter zu fassende Einheit Prozent umgerechnet. Daraus können absolute Dichten n in der Einheit Moleküle/cm³ über die Formel

$$n = 4.16 \cdot 10^{11} \cdot c \cdot p \text{ [Moleküle/cm}^3\text{]}, \quad (3.2)$$

berechnet werden, wenn die Konzentration c in Prozent und der Druck p in Pa ausgedrückt wird (bei einer angenommenen Temperatur von 300 K).

Da die Dichten in gepulsten Plasmen mit einer möglichst hohen zeitlichen Auflösung gemessen werden müssen, sind die Signale entsprechend stark verrauscht. In dieser

³Hier ist die Messung der Dichte parallel zur Elektrodenoberfläche in radialer Richtung gemeint.

⁴parts per Billion, Teilchen pro Milliarde.

Arbeit sind in der Regel die Daten von 50–100 Pulsperioden aufgenommen und diese dann gemittelt worden (Abbildung 3.6).

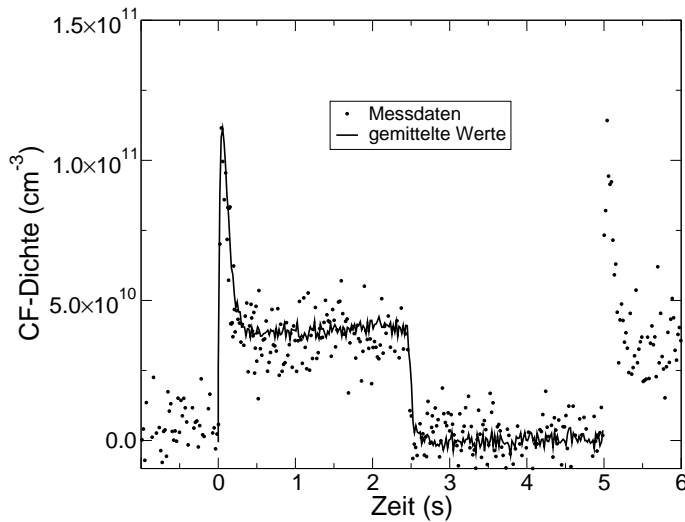


Abbildung 3.6: Aus den Rohdaten von 50 Pulsen gemittelte Verlauf der CF-Dichte im Vergleich zu den gemessenen Rohdaten (50 Pa, 5 sccm CF₄, 2 sccm H₂, 100 W, 0,2 Hz)

3.4 Weitere Diagnostiken und Methoden

3.4.1 In situ Ellipsometrie

Für die Messung von Schichtdicken von optisch transparenten dünnen Schichten hat sich die Methode der Ellipsometrie bewährt, da sich mit dieser zerstörungsfrei, ex situ wie auch in situ mit hoher Empfindlichkeit selbst dünnste Schichtdicken im Nanometerbereich erfassen lassen. Daneben liefert die Ellipsometrie Informationen über die optischen Eigenschaften der Schicht wie Brechungsindex und Absorptionskoeffizient, sowie über elektrische Eigenschaften wie die Leitfähigkeit.

Das Prinzip des Ellipsometers beruht auf der Erfassung der Änderung des Polarisationszustandes von elektromagnetischen Wellen durch die Reflektion und Brechung an der zu untersuchenden Schicht. Ellipsometer arbeiten sowohl im optischen Spektralbereich als auch mit Strahlung im UV- und IR-Spektrum. Sogenannte FTIR-Ellipsometer verbinden die Ellipsometrie mit der IR-Spektroskopie und liefern somit zusätzliche Informationen über die chemischen Bindungen innerhalb der Schicht [111, 112]. Eine ausführliche theoretische Behandlung der Ellipsometrie erfolgt im Standardwerk von AZZAM und BASHARA [113].

Erfasst werden bei der Ellipsometrie die beiden sogenannten ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ . Die Größe $\tan \Psi$ ist ein Maß für die Änderung des Amplitudenverhältnisses, die Größe Δ für die Änderung der Phasendifferenz zwischen parallel und senkrecht polarisierter Teilwelle:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (3.3)$$

Die beiden Komponenten des Reflektionskoeffizienten sind definiert als das Verhältnis der Amplituden der elektromagnetischen Wellen vor bzw. nach der Reflektion

an einer Oberfläche:

$$R_p = \frac{E_p^i}{E_p^r} \quad \text{und} \quad R_s = \frac{E_s^i}{E_s^r} \quad \text{mit} \quad i : \text{einfallend}, r : \text{reflektiert} \quad (3.4)$$

Für den einfachsten Fall zweier semiinfiniter isotroper Medien mit den Brechungsindizes n_0 und n_1 sind diese Koeffizienten durch die Fresnelschen Reflektionskoeffizienten gegeben:

$$R_p = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad \text{und} \quad R_s = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad (3.5)$$

ϕ_0 und ϕ_1 sind hier der Einfallswinkel und der Brechungswinkel beim Übergang von Medium 0 in das Medium 1.

Für komplexere Schichtmodelle wie dem einer dünnen Polymerschicht auf einem reflektierenden Substrat existieren keine solchen analytischen Lösungen mehr. Hier müssen numerische Methoden für die Lösung gefunden werden. Für die Auswertung erschwerend hinzu kommt noch eine Mehrdeutigkeit der Lösungen für die Schichtdicken und Brechungsindizes. Dies kann teilweise durch die Messung bei unterschiedlichen Einfallswinkeln bzw. durch die Verwendung eines Spektralellipsometers umgangen werden. In jedem Fall ist aber die Kenntnis eines möglichst weit der realen Situation entsprechenden Schichtmodells notwendig, für das möglichst viele Parameter schon vorab bekannt sind.

In modernen Ellipsometern wird das Schichtmodell in Echtzeit iterativ durch einen Fitting-Algorithmus an die Messdaten angepasst und so die gewünschte Größe, in der Regel eine Schichtdicke, als Ergebnis gewonnen.

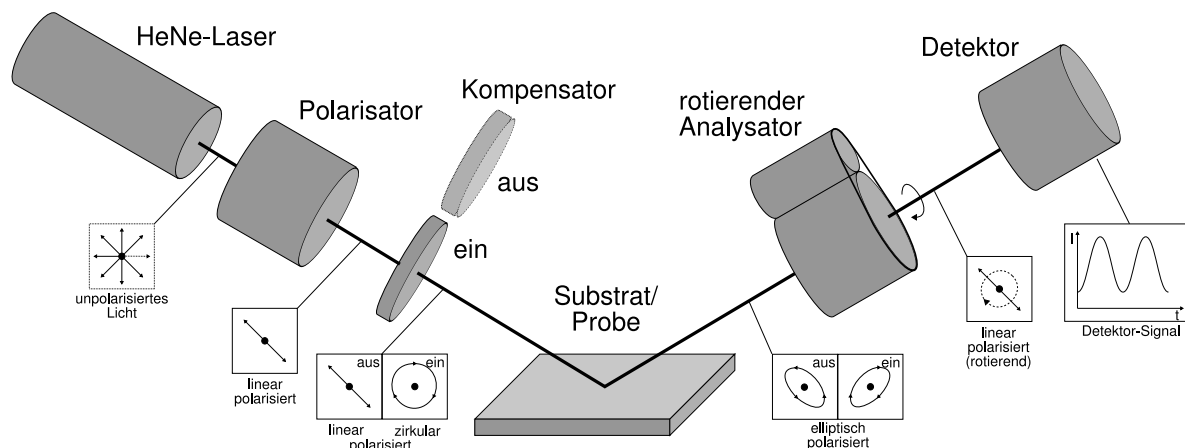


Abbildung 3.7: Skizze des apparativen Aufbaus des Ellipsometers Plasmos SD2200.

Das hier genutzte in situ Ellipsometer Plasmos SD2200 (siehe Schema in Abbildung 3.7) ist direkt mit der Vakuumkammer verbunden. Es ist ein photometrisches Ellipsometer, das mit monochromatischem Licht eines HeNe-Lasers (632,8 nm, 0,8 mW) arbeitet. Dieses wird zunächst durch einen Polarisator (Glan-Thompson) unter einem festen 45° -Winkel linear polarisiert. Das auf der RF-Elektrode liegende Substrat wird unter einem Einfallswinkel von 70° getroffen und der Strahl zum

Analysator (ebenfalls Glan-Thompson) reflektiert. Dieser wird durch einen Motor zum Rotieren gebracht, wodurch auf den Detektor linear polarisiertes Licht fällt, dessen Polarisationsrichtung gleichmäßig rotiert. Die Messung erfolgt in zwei Schritten. Dabei wird direkt hinter dem Polarisator ein Kompensator in den Strahlengang geschwenkt, der die Phasenverschiebung von 90° bewirkt. Durch die Messung mit und ohne Kompensator wird der mit einem starken Rauschen überlagerte Bereich umgangen, bei dem $|\cos \Delta| \approx 1$ ist.

Die ebenfalls von Plasmos entwickelte Software erlaubte die Berechnung der Schichtdicken in Echtzeit mit einer zeitlichen Auflösung von etwa einer Sekunde. Das verwendete Schichtmodell bestand aus einem Si-Substrat mit einer dünnen a-C:F-Schicht und Vakuum als umgebendes Medium (Abbildung 3.8). Die optischen Konstanten der Schicht sind in früheren Experimenten mit einem Spektraellipsometer ex situ für eine typische Fluorkohlenstoffschicht gewonnen worden.

n = 1 k = 0	
n = 1,4735 k = 0	a-C:F-Schicht
n = 3,8816 k = 0,02	Si-Substrat

Abbildung 3.8: Das für die ellipsometrische Auswertung verwendete Schichtmodell.

3.5 Zur experimentellen Durchführung

3.5.1 Prozessbedingungen

Die Bereiche der in dieser Arbeit verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Ein wichtiger Parameter, der sich aus den Prozessparametern ergibt ist die mittlere Verweilzeit τ_{res} der Moleküle im Reaktor, die für einen Druck p , einem Reaktorvolumen V und einem Gasfluss F gegeben ist durch

$$\tau_{res} = \frac{pV}{F}. \quad (3.6)$$

Für die hier verwendeten Totaldrücke und Gasflussraten ergeben sich damit mittlere Verweilzeiten von 10 bis 300 Sekunden.

Gearbeitet wurde mit Prozessgasen⁵ der Firmen Linde und Air Liquide. Die Substrate für die Deposition auf der RF-Elektrode bestanden aus Teilstücken von Siliziumwafern mit den Abmessungen $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$. Die 4"-Wafer der Firma Siltrox/Frankreich waren undotiert (intrinsisch) mit 100-Orientierung und einer Dicke von 500–550 μm .

⁵Reinheit: CF_4 : 99,8 %, C_2F_6 : 99,999 %, H_2 : 99,996 %, O_2 : 99,9 %.

Tabelle 3.2: Verwendete Prozessbedingungen in dieser Arbeit

Parameter	Bereich	
Totaldruck	10 – 200	Pa
Gasfluss CF_4	1 – 10	sccm
Gasfluss C_2F_6	1 – 10	sccm
Gasfluss H_2	0 – 8	sccm
Entladungsleistung	10 – 200	W
Pulsfrequenz	0.01 – 10	Hz
Tastverhältnis der Pulse	10 – 90	%

3.5.2 Der Einfluss der Kammerwände auf die Reproduzierbarkeit der Experimente

Wie im Grundlagenteil erläutert und durch eigene Experimente auch bestätigt wurde, hat der Zustand der Oberflächen in der Vakuumkammer einen entscheidenden Einfluss auf die Plasmachemie, da Teilchen aus dem Plasma sich dort ablagern oder Teile aus einer vorhandenen Schicht ins Plasma gelangen. Um dennoch definierte Wandverhältnisse und damit eine Reproduzierbarkeit der Prozesse zu gewährleisten gibt es verschiedene Wege.

Die erste Möglichkeit ist das vollständige Reinigen der Kammerwände, beispielsweise durch die Behandlung mit einem Sauerstoffplasma. Dies wurde im Laufe dieser Arbeit zwar mehrfach erfolgreich durchgeführt, doch zeigte sich, dass für ein vollständiges Abätzen der $a\text{-C:F}$ -Schichten an den Reaktorwänden eine O_2 -Behandlung von bis zu mehreren Stunden nötig ist. Diese Prozedur vor jedem Experiment durchzuführen erwies sich daher als unpraktikabel. In einem sauberen Reaktor, in dessen Edelmetallwänden womöglich außerdem noch Sauerstoff aus dem Ätzplasma eingelagert ist, muss zunächst eine Beschichtung durch das Plasma erfolgen, bevor die Radikaldichten nennenswerte Konzentrationen erreichen. Und auch dann dauert es mehrere Minuten, bis die (mittleren) Dichten einen stationären Wert erreichen, wie Abbildung 3.9 zeigt.

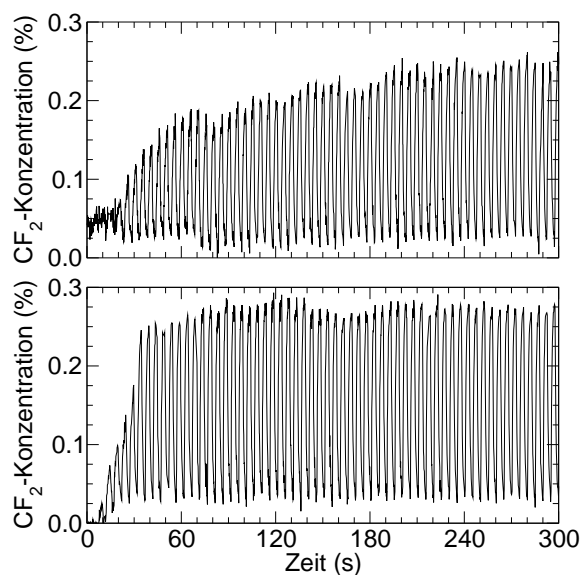


Abbildung 3.9: Der Einfluss der Reaktorwände auf die CF_2 -Konzentration im gepulsten Plasma. Oben: Die ersten drei Minuten in einem zuvor mit einem O_2 -Plasma gereinigten Reaktor. Unten: Die ersten drei Minuten in einem „eingefahrenen“ Reaktor (50 Pa, 5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 50 W, 0.2 Hz).

Eine zweite Möglichkeit wäre ein Auskleiden der Kammerwände mit Platten aus

Silizium und ein Heizen dieser auf mehrere Hundert Grad Celsius. Dies wird in der Industrie zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit erfolgreich durchgeführt, da es auf diese Weise gar nicht erst zu einer Schichtbildung an den Wänden kommt und Silizium bei der Bearbeitung von Silizium-Wafern sowieso schon im Reaktor vorhanden ist. Diese Methode war allerdings in dieser Arbeit technisch nicht realisierbar.

Deshalb wurden alle Experimente in einem „eingefahrenen“ Reaktor durchgeführt. Das bedeutet, dass alle Experimente nach einer definierten Vorlaufzeit durchgeführt wurden, d.h. dass durch die Kontamination der Wände konstante Randbedingungen vorlagen. Für gepulste Entladungen waren dies Zeiten von 5 bis 10 Minuten. Im Falle der Experimente im geschlossenen Reaktor mit kontinuierlichem Plasma wurden die Experimente mehrfach wiederholt, wobei sich schon nach dem dritten oder vierten Durchlauf kaum Veränderungen zum vorigen Experiment zeigten.

3.5.3 Der Einfluss des Anpassnetzwerkes in Experimenten mit gepulsten Plasmen

Für die Experimente mit gepulsten Plasmen erwies sich die Geschwindigkeit des Anpassnetzwerkes als zu langsam. Die automatische Regelung der Kondensatorkapazitäten benötigt für die Leistungsoptimierung Zeiten von mehreren Sekunden, was dazu führt, dass in einem gepulsten Plasma mit Frequenzen von ca. einem Hertz die Regelung nicht mehr hinreichend schnell realisiert werden kann. In Abbildung 3.10 ist der Einfluss dieser Regelung auf die CF_2 -Dichten im gepulsten Plasma gezeigt: Das automatische Anpassen der Kondensatorkapazitäten führt zu einem anderen Dichteverlauf im Vergleich zu fixierten Kapazitäten. Hier wurde deshalb so verfahren, dass das Anpassnetzwerk auf einen optimalen Wert für ein kontinuierliches Plasma bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen (Druck, Leistung, Gaszusammensetzung) eingestellt wurde. Bei der Messung im gepulsten Plasma war die automatische Regelung des Anpassnetzwerkes dann abgeschaltet.

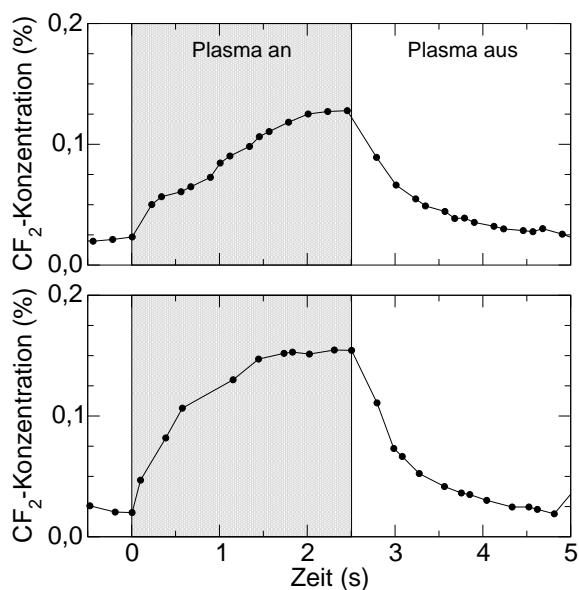


Abbildung 3.10: Einfluss des Anpassnetzwerkes auf die CF_2 -Dichten im gepulsten Plasma. Oben: mit automatischer Regelung der Kapazitäten. Unten: Kondensatorkapazitäten fixiert. (50 Pa, 5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 50 W, 0.2 Hz).

4 Bestimmung absoluter Moleküldichten in Fluorkohlenstoffplasmen

4.1 IR-Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden

Die Infrarot-Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden (TDLAS) ist eine Methode zur Vermessung von Absorptionslinien und die daraus erfolgende Ableitung von physikalischen Größen wie beispielsweise der Moleküldichte. Es handelt sich hier um Absorptionslinien im mittleren Infraroten, d.h. um solche, die in der Regel durch Vibrations-Rotations-Übergänge innerhalb eines Moleküls hervorgerufen werden. Diese Region wird auf Grund ihrer für jedes Molekül charakteristischen Liniengruppen auch „fingerprint“-Region genannt.

Die TDLAS erreicht eine hohe spektrale Auflösung bei gleichzeitig großer Strahlintensität, d.h. einem großen Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Ähnliche spektrale Auflösungen erreichen zwar auch konventionelle interferometrische IR-Spektrometer, doch geht dies hier immer auf Kosten der Intensität und damit eines stärkeren Rauschens des Messsignals.

Die Entwicklung von Laserdioden begann in den 1960ern Jahren mit GaAs-Halbleitern, deren Emissionsfrequenz zunächst auf den Spektralbereich des nahen Infraroten beschränkt war [114, 115, 116]. Die Dioden mussten auf tiefe Temperaturen ($< 80\text{ K}$) gekühlt werden und konnten wegen der nötigen hohen Stromdichten nur gepulst betrieben werden. Kontinuierlich zu betreibende Dioden waren ab 1970 verfügbar und der Bereich des mittleren Infraroten konnte in den 80ern durch die Entwicklung von leistungsstarken Laserdioden aus Bleisalzen erschlossen werden (Abbildung 4.1 rechts).

Diese mit weniger als einem Millimeter im Durchmesser sehr kleinen Halbleiter erreichen Emissionsleistungen bis in den Milliwatt-Bereich hinein und sind die effektivsten Strahlungsquellen im Infraroten mit Wirkungsgraden über 50 %. Die spektrale Auflösung wird neben der Apparatfunktion des Spektrometers im Wesentlichen durch die Halbwertsbreite des Laser bestimmt und liegt für diese Laserdioden bei Werten von $0,001\text{ cm}^{-1}$. Dies ist eine Größenordnung kleiner als die Dopplerbreite der Absorptionslinien von Gasen im Niederdruckbereich, wodurch es möglich wird, deren Rotationslinien spektral aufzulösen und das Linienprofil zu vermessen.

In Abbildung 4.1 ist links das Schema des p-n-Überganges einer Laserdiode dargestellt. Das Material des p- und n-Halbleiters ist so stark dotiert, dass ohne eine angelegte Spannung das Niveau der Fermienergie im Valenzband des p-Halbleiters und im Leitungsband des n-Halbleiters liegt. Wird nun eine Spannung in Größe der Bandlücke ($V \approx E_g/e$) in Durchlassrichtung an die Diode angelegt, so entstehen

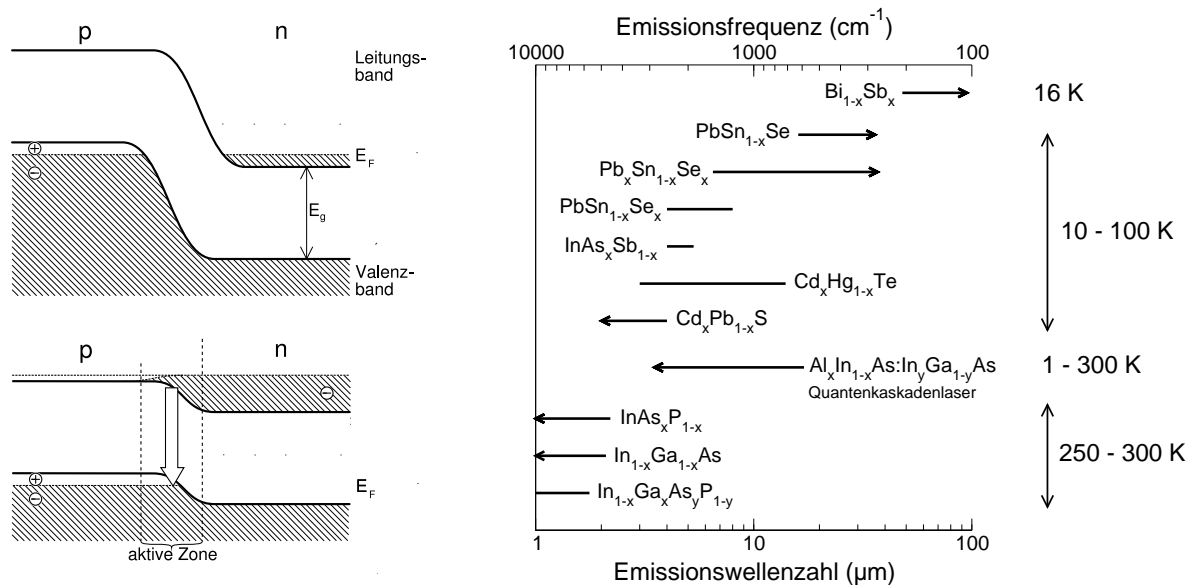


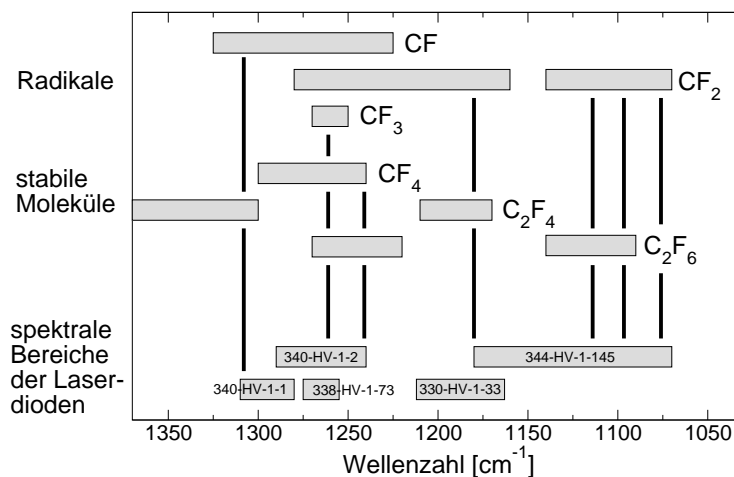
Abbildung 4.1: Rechts: p-n-Übergang eines Halbleiter-Diodenlasers. Oben: Bändermodell ohne angelegte Spannung. Unten: Situation bei angelegter Spannung in Durchlassrichtung. Links: Verschiedene Materialien für Laserdioden und ihre spektralen Bereiche (aus [105]).

Ströme von Elektronen aus dem n-Bereich in den p-Bereich und von Löchern in die umgekehrte Richtung. In der sogenannten aktiven Zone, wo p- und n-Halbleiter aufeinander treffen, kommt es zu Elektronen-Loch-Rekombinationen unter der Abgabe von elektromagnetischer Strahlung. In dieser Zone liegt die für Laserstrahlung notwendige Besetzungsinversion vor, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon in der Zone absorbiert wird ist kleiner als die, dass das Photon durch induzierte Emission ein weiteres Photon produziert. Die zweite Bedingung für Laserstrahlung, der Resonator, ist durch die Seitenkanten der Laserdiode gegeben, wenn diese entlang einer Kristallebene geschnitten sind. Der hohe Brechungsindex des Diodenmaterials sorgt für eine ausreichende Reflektion der Strahlung an diesen Flächen in das Diodenmaterial zurück.

In dieser Arbeit fanden fünf verschiedene Laserdioden Verwendung, die alle von der Firma Laser Components gefertigt wurden. Betrieben werden sie bei Temperaturen zwischen 40 K und 90 K mit Diodenströmen von bis zu einem Ampere. Die Emissionsleistungen lagen dabei in der Regel zwischen 0.2 mW und 1 mW. In Abbildung 4.2 sind die Spektralbereiche der Absorptionslinien verschiedener Spezies in Fluorkohlenstoffplasmen denen der Emissionsbereiche der verwendeten Laserdioden gegenübergestellt.

Es konnten damit die Dichten aller drei Radikale CF , CF_2 und CF_3 mit absoluten Werten ermittelt werden. Lediglich die Dichten des Radikals CF_3 erwiesen sich als außerordentlich schwierig zu messen, da alle gefundenen CF_3 -Absorptionslinien von CF_4 -Linien überlagert wurden. Die vermessenen stabilen Spezies sind CF_4 und C_2F_4 . Spektren von C_2F_6 , CH_4 , C_2H_4 und COF_2 konnten aufgenommen werden, aber Dichtebestimmungen fanden im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

Abbildung 4.2: Spektralbereiche der in dieser Arbeit verwendeten Laserdioden (unten) und die Spektralbereiche der Absorptionslinien verschiedener Plasmaspezies (oben). Die senkrechten Linien markieren Positionen im Spektrum, die eindeutig Fluorkohlenstoffspezies zugeordnet werden konnten und für Experimente verwendet wurden.



4.2 Die Dichten der Radikale CF , CF_2 und CF_3

4.2.1 Problematik der Dichtebestimmung

Die größte Herausforderung bei der Bestimmung von CF_x -Radikaldichten liegt in der kurzen Lebensdauer dieser Spezies bedingt durch ihre Reaktivität. Anders als bei stabilen Molekülen ist deshalb für die spektroskopische Untersuchung eine fortlaufende Produktion des Radikals in möglichst reiner Form notwendig. Bei der Herstellung auf chemischem Weg, durch Pyrolyse und erst recht mit Hilfe von Plasmen, hat man es jedoch meistens mit einem Gemisch vieler Spezies zu tun, was die Zuordnung der jeweiligen Absorptionslinien erschwert. Die Radikaldichten in einem Plasma sind zudem recht klein und liegen bei maximal einigen Prozent der Gesamtteilchendichte, meistens jedoch mehrere Größenordnungen darunter. Um dennoch eine hinreichend große Absorption durch die Radikale zu erreichen, kann diese durch die Verwendung von Spiegeln erhöht werden, die den IR-Strahl mehrfach durch den Reaktor reflektieren¹.

Die technische Anwendung von Fluorkohlenstoffplasmen hat zu einer intensiven Untersuchung der IR-Spektren von Fluorkohlenstoffradikalen geführt, wodurch die spektralen Positionen der Absorptionslinien zu einem großen Teil bekannt sind. So gelang POWELL und LIDE mittels Mikrowellenspektroskopie schon in der 1960er Jahren eine Untersuchung der geometrischen Struktur von CF_2 im Grundzustand und damit einhergehend die Bestimmung der Rotationskonstanten an Absorptionslinien im ν_3 -Band um 1113 cm^{-1} [117]. MATHEWS gelang das gleiche für den ersten angeregten Zustand von CF_2 mittels UV-Spektroskopie [118]. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie entdeckten HERR und PIMENTEL als erste die ν_2 -Bande von CF_2 um 668 cm^{-1} [119]. Und für das CF_3 -Radikal fanden 1966 CARLSON und PIMENTEL drei der vier Absorptionsbanden im FTIR-Infrarotspektrum [120].

Ausgehend von diesen Vorarbeiten wurde dann ab den 1980er Jahren die Absorptionsspektroskopie mittels IR-Laserdioden (TDLAS) ungefähr zeitgleich von Gruppen in Japan und in Cambridge/England für die zunächst relative, später absolute Bestimmung von CF_x -Radikaldichten eingesetzt.

Das **CF-Radikal** wurde erstmals 1981 von der Gruppe um HIROTA in der Gas-

¹Sogenannte „multi path cells“. Typische Anordnungen sind die der White-Zelle oder auch der Herriott-Zelle.

phase mittels TDLAS nachgewiesen und eine Reihe seiner Spektrallinien identifiziert [121]. Erste Bestimmungen absoluter Dichten in Plasmen erfolgten in den 1990ern von MAGANE *et al.* [122] und NAKANAGA *et al.* [123], die aber auf einer falschen Annahme für den Wert des Dipolmomentes beruhten. In der Dissertation von ABRAHAM wird ein berechneter Wert für das Dipolmoment genannt, mit dem dann genaue Messungen absoluter Dichten möglich sind [124].

Absorptionslinien der ν_1 Bande des **CF₂ Radikals** wurden 1981 von DAVIES *et al.* mittels TDLAS identifiziert. Sie bestimmten einen genauen Wert für das Bandenzentrum ($1225,0793\text{ cm}^{-1}$) und auch erste Werte für die Rotationskonstanten [125]. Zwei Jahre später erfolgte selbiges von der gleichen Gruppe für die ν_3 -Bande um $1114,4435\text{ cm}^{-1}$ [126]. Eine FTIR-Messung der beiden Banden und eine genauere Bestimmung der Rotationskonstanten erfolgte durch BURKHOLDER *et al.* [127]. Die Bandenstärken der ν_1 -Bande wurde Ende der 1980er von zwei Gruppen aus einem Vergleich mit UV-Spektroskopie-Messungen heraus bestimmt [128, 20]. Mittlerweile liegt auch ein berechneter Wert für diese Bandenstärke vor [129].

Die TDLAS-Messung am **CF₃-Radikal** erwies sich stets als kompliziert, weil die meisten Linien durch Linien des in Fluorkohlenstoffplasmen immer vorkommenden CF₄ überdeckt werden [124]. Dennoch gelang der Gruppe um HIROTA 1983 in einer 60 Hz-Entladung mit CF₃I eine erste Messung von CF₃-Linien im ν_3 -Band und auch eine Bestimmung der Rotationskonstanten dieser Bande. Die Bestimmung der Liniestärke gelang 1988 durch ORLANDO *et al.* [130]. Absolute Messungen von CF₃ in Plasmen wurden daraufhin auch in Japan durchgeführt [43].

Die Gruppe um TOSHIO GOTO begann in den 90er Jahren mit der systematischen TDLAS-Messung der Dichten aller drei CF_x-Radikale in CF₄-, C₂F₆-, CHF₃- und C₄F₈-Plasmen [131, 132, 61, 60, 133]. Erste orts aufgelöste Messungen sowie die damit einhergehende Aufklärung der Verlustmechanismen von CF₂ und CF₃ an Oberflächen unternahm 1993 HIKOSAKA *et al.* [27]. Ab Mitte der 90er wurden auch in Eindhoven/Niederlande Fluorkohlenstoffplasmen mittels TDLAS untersucht. Ergebnisse waren einerseits die Dichten der CF_x-Radikale [51] in gepulsten Plasmen als auch die Gastemperatur [134].

In den USA nutzen die Gruppen um OEHRLEIN und ANDERSON die TDLAS zur Messung von CF, CF₂, CO und C₂F₄ in anwendungsnahen induktiv gekoppelten C₄F₈/O₂-Ätzplasmen [53, 135, 84]. LITTAU *et al.* haben CF_x-Radikaldichten und die CF₂-Rotationstemperatur in CHF₃-Plasmen bestimmt [136]. In der Dissertation von ABRAHAMS werden anschaulich die Schwierigkeiten bei der Detektierung von CF_x-Radikalen im Plasma beschrieben [124]. So war es nicht möglich, in CF₄-Plasmen die Dichten der Radikale CF, CF₂ und CF₃ zu messen, da die Absorptionslinien entweder durch CF₄-Linien überdeckt wurden oder unterhalb der Messgrenze lagen. Dies gelang erst in C₂F₆-Plasmen. Wie in dieser Arbeit war bei ihnen der optische Weg ein einfacher Doppelpass durch den Reaktor.

4.2.2 Methoden zur Bestimmung der Liniestärke

Für die Bestimmung der absoluten Konzentration der absorbierenden Moleküle ist die Kenntnis der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Liniestärke notwendig. Sind alle spektroskopischen Größen bekannt, so lässt sich die Liniestärke mittels Gleichung (2.27) berechnen. Das Dipolmoment wurde in der Vergangenheit von verschiedenen Gruppen für CF und CF₂ bestimmt. Ein Vergleich dieser Werte ist in

Abbildung 4.3 zu sehen. Ist das Dipolmoment nicht bekannt, so stehen andere Methoden wie im Folgenden beschrieben zur Verfügung.

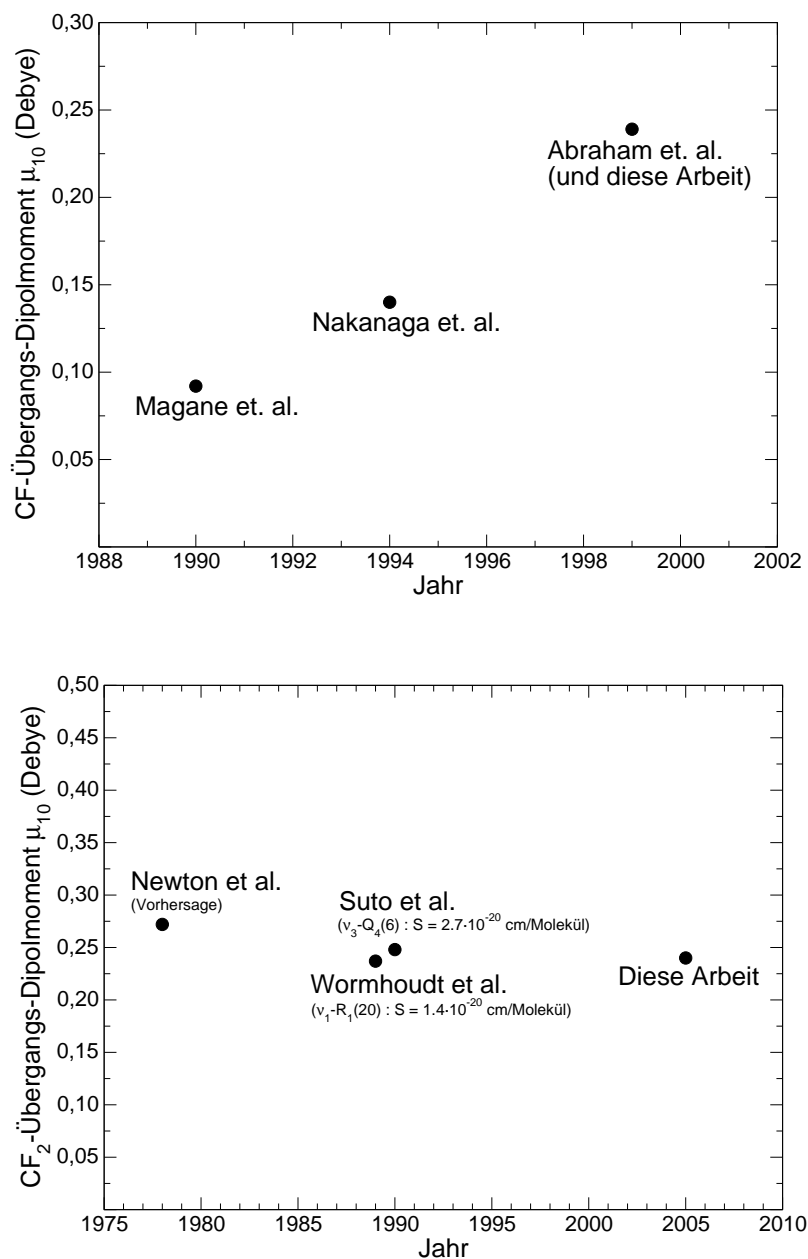


Abbildung 4.3: Dipolmomente für die Radikale CF und CF₂ (ν_3 -Bande) aus der Literatur.

Berechnung der Linienstärke aus der Bandenstärke

Oftmals ist statt der Stärke einer einzelnen Absorptionslinie die Stärke der gesamten Vibrations-Absorptionsbande bekannt, wie sie beispielsweise mittels FTIR-Spektroskopie und durch Kalibrierung mit UV-Spektroskopie bestimmt werden kann. Nach ORLANDO *et al.* [128, 137] ist das Verhältnis der Stärke S einer einzelnen Absorptionslinie zur Stärke S_B der gesamten Absorptionsbande

$$\frac{S}{S_B} = \frac{g_1 A}{Q_{rot} Q_{ns}} \exp\left(-\frac{E_1 hc}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

mit dem statistischen Gewicht g_1 und der Energie E_1 des unteren Niveaus des Vibration-Rotation-Überganges, dem Hönl-London-Faktor A , der Rotationszustandssumme Q_r und der Kern-Spin-Zustandssumme Q_{ns} . Wege zur Berechnung dieser Größen sind für die Radikale CF, CF₂ und CF₃ im Anhang (S. 99) angegeben. Die aus der Literatur bekannten Werte für die Stärken verschiedener Vibrationsbanden sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Berechnung der Linienstärke aus der Stärke einer Referenzlinie

Ist die Stärke S_{ref} einer Referenzlinie bei ν_{ref} im selben Vibrationsband bekannt, so lässt sich über (2.27) die unbekannte Stärke einer anderen Linie durch das Verhältnis der Linienstärken berechnen:

$$\frac{S}{S_{ref}} = \frac{\nu}{\nu_{ref}} \frac{A}{A_{ref}} \frac{g_1}{g_{1,ref}} \exp\left(-\frac{E_1 - E_{1,ref}}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

Durch die Bildung des Verhältnisses entfällt das oft unbekanntes Übergangs-Dipolmoment μ_{10} . Wichtig ist aber die Kenntnis der Quantenzahlen der Übergänge, damit die verschiedenen Faktoren korrekt berechnet werden können. In Tabelle 4.2 sind in der Literatur beschriebene Linienstärken aus verschiedenen Vibrationsbanden der CF_x-Radikale angegeben.

Tabelle 4.1: In der Literatur beschriebene Vibrationsbandenstärken der Radikale CF, CF₂ und CF₃.

Spezies	Bande	Schwingung	Bandenzentrum	S_B (cm/Molekül)	Referenz
CF	ν_1	sym C–F	1286.1281 cm ⁻¹	$1,00 \cdot 10^{-17}$	[123] ^a
CF ₂	ν_1	sym C–F	1220 cm ⁻¹	$1,70 \cdot 10^{-17}$	[138] ^a
				$1,5 \pm 0,4 \cdot 10^{-17}$	[128] ^b
				$1,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-17}$	[20] ^b
				$1,74 \cdot 10^{-17}$	[129] ^c
	ν_2	δ CF ₂	668 cm ⁻¹	$1,30 \cdot 10^{-19}$	[138] ^a
	ν_3	asym C–F	1113 cm ⁻¹	$3,42 \cdot 10^{-17}$	[138] ^a
CF ₃	$a_1 \nu_1$	sym C–F	1097 cm ⁻¹	$2,60 \cdot 10^{-17}$	[20] ^b
				$2,80 \cdot 10^{-17}$	[139] ^b
	$a_1 \nu_2$	o–p δ CF ₃	703 cm ⁻¹	$1,10 \cdot 10^{-17}$	[138] ^a
	$e \nu_3$	asym C–F	1251 cm ⁻¹	$1,83 \cdot 10^{-18}$	[138] ^a
				$1,03 \cdot 10^{-16}$	[138] ^a
$e \nu_4$	δ CF ₃	512 cm ⁻¹	$3,2 \pm 0,8 \cdot 10^{-17}$	[130] ^b	
			$9,96 \cdot 10^{-19}$	[138] ^a	

^aVorhersage, ^bMessung, ^cBerechnung**Tabelle 4.2:** Linienstärken verschiedener Absorptionslinien der CF_x-Radikale.

Spezies	Bande	Übergang	ν (cm ⁻¹)	S (cm/Molekül)	Referenz
CF	ν_1	R ₁ (4,5)	1301,0034	$2,43 \cdot 10^{-19}$	[140] ^{ab}
		R ₂ (4,5)	1301,0117	$2,27 \cdot 10^{-19}$	[140] ^{ab}
CF ₂	ν_1	^r Q ₃ (9)	1243,0185	$9,0 \pm 2,0 \cdot 10^{-21}$	[137, 141] ^b
		^p R ₁ (20)	1240,50	$1,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-20}$	[20] ^b
	ν_3	^q Q ₄ (6)	1113,6870	$2,7 \cdot 10^{-20}$	[139] ^b
CF ₃	ν_3	^r R ₁₆ (20)	1264,739	$1,4 \cdot 10^{-20}$	[128] ^b

^aVorhersage, ^bMessung,

4.2.3 Spektrum und Linienstärken des CF-Radikals

Das CF-Radikal hat einen elektronischen ${}^2\Pi$ -Grundzustand, der in die beiden Zustände ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ aufgespalten ist. Der ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand liegt um 77.1 cm^{-1} ($1,5 \cdot 10^{-19}\text{ J}$) niedriger als der ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Die Aufspaltung resultiert aus der Λ -Dopplung der Absorptionslinien und ist für ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand größer als für den ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Für den ersten Zustand lassen sich die beiden Linien noch mit dem TDLAS-Spektrometer unter den hier vorliegenden Gasdrücken auflösen, während für letzteren die Aufspaltung kleiner ist als die Dopplerbreite der Linien.

Für das CF-Radikal existieren Ab-initio-Berechnungen des Dipolmomentes, womit die direkte Berechnung der Linienstärke mittels (2.27) möglich wird. Der aktuellste Wert für das Dipolmoment wird in der Dissertation von ABRAHAMS [124] genannt und liegt bei $0,236\text{ Debye}^2$ (vergleiche Abbildung 4.3 oben). In Abbildung 4.4 ist das berechnete Spektrum von CF dargestellt. Einen Vergleich mit einem von NAKAMURA *et al.* gemessenen Spektrum zeigt Abbildung 4.6. Die Berechnungen wurde mit dem im Anhang auf Seite 99 angegebenen Zusammenhängen durchgeführt.

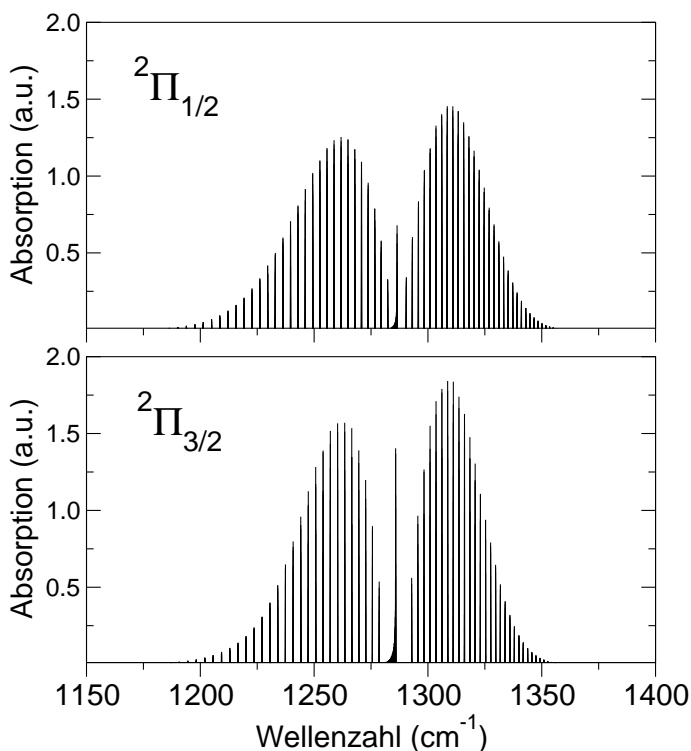


Abbildung 4.4: Berechnetes Spektrum des CF-Radikals für die beiden elektronischen Grundzustände ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$.

Das CF-Radikal ist nicht einfach zu detektieren, da dieses Radikal in den untersuchten Plasmen nur sehr geringe Dichten erreicht, die in der Regel um ein bis drei Größenordnungen unter denen von CF₂ oder CF₃ liegen. Dennoch gelang es, einen Spektralbereich zu finden, in dem einzelne CF-Linien separat, d.h. ohne Überlagerung durch Absorptionslinien anderer Spezies lagen und diese eindeutig zuzuordnen. Abbildung 4.5 zeigt die beiden gemessenen R(7,5)-Absorptionslinien bei $1308,5\text{ cm}^{-1}$ aus dem ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand von CF. Für die beiden Linien ergibt sich für eine Temperatur von 300 K eine Linienstärke von $3,49 \cdot 10^{-19}\text{ cm/Molekül}$.

Die in dieser Arbeit verwendeten beiden ${}^2\Pi_{1/2}$ R(7,5)-Linien haben von allen CF-Absorptionslinien die zweitgrößte Linienstärke, wodurch eine hinreichend große

²1 Debye = $3,33564 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$

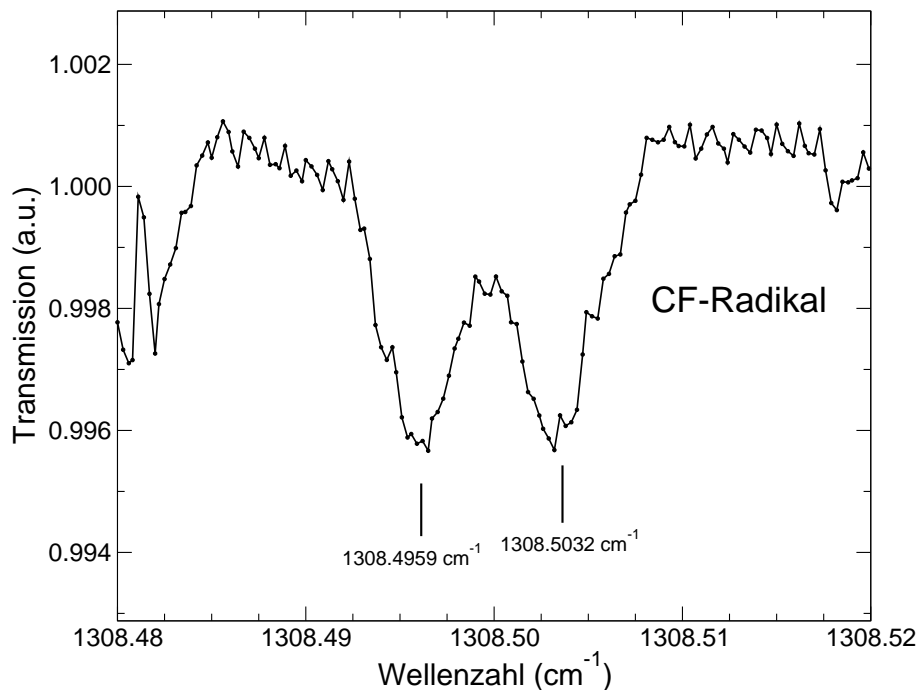


Abbildung 4.5: Das Linien-Dublett ${}^2\Pi_{1/2}$ R(7,5) des CF-Radikals bei $1308,5\text{ cm}^{-1}$. Die Absorption der Linien beträgt ungefähr ein halbes Prozent.

Absorption trotz der geringen optischen Weglänge gewährleistet wurde. Für den Spektralbereich $1300\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$ sind die berechneten Linienstärken in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Im berechneten Spektrum ist außerdem zu erkennen, dass die stärksten ${}^2\Pi_{3/2}$ -Linien eine noch größere Absorption aufweisen als die von ${}^2\Pi_{1/2}$ R(7,5). Dies liegt nicht etwa an einer größeren Linienstärke dieser Linien, sondern daran, dass für ${}^2\Pi_{3/2}$ -Linien der Abstand des Linien-Dubletts kleiner ist als der der Dopplerverbreiterung, welche bei ungefähr $0,001\text{ cm}^{-1}$ liegt. Die berechneten oder auch gemessenen Absorptionsprofile der Linien kommen daher durch die Superposition zweier Absorptionslinien zustande. Dadurch wird die Absorption größer als jene von einzelnen Linien.

Diese Absorptionslinie des CF-Radikals weist keine große Temperaturabhängigkeit auf. Die Linienstärke fällt von ca. $3,5 \cdot 10^{-19}$ bei 300 K auf $2,0 \cdot 10^{-19}$ cm/Molekül bei 600 K. Das bedeutet, dass in den in dieser Arbeit verwendeten Plasmen sich die CF-Linienstärke kaum ändert. Deshalb wurden diese Dichten mittels der Linienstärke bei einer Temperatur von 300 K berechnet.

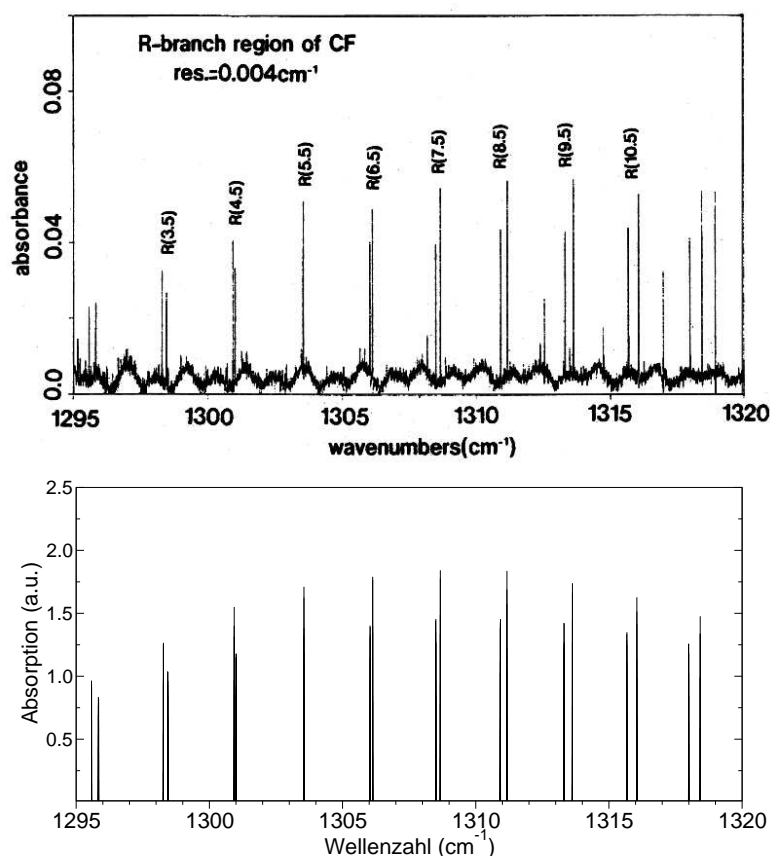


Abbildung 4.6: Mittels FTIR-Spektroskopie von Nakamura et al. [123] gemessene CF-Absorptionslinien (oben) und derselbe Spektralbereich in dieser Arbeit berechnet (unten).

Tabelle 4.3: Berechnete Positionen und Linienstärken verschiedener Vibrations-Rotations-Absorptionslinien des CF-Radikals im R-Zweig der beiden elektronischen Grundzustände. Als Rotationstemperatur wurde ein Wert von 300 K verwendet.

Linie	$^2\Pi_{1/2}$		Linie	$^2\Pi_{3/2}$	
	Position (cm ⁻¹)	Linienstärke (10 ⁻¹⁹ cm/Mol.)		Position (cm ⁻¹)	Linienstärke (10 ⁻¹⁹ cm/Mol.)
R 3.5 f	1298,4431	2,50	R 3.5 f	1298,2744	1,57
R 3.5 e	1298,4351	2,50	R 3.5 e	1298,2742	1,57
R 4.5 f	1301,0107	2,90	R 4.5 f	1300,9326	1,88
R 4.5 e	1301,0028	2,90	R 4.5 e	1300,9323	1,88
R 5.5 f	1303,5431	3,20	R 5.5 f	1303,5515	2,11
R 5.5 e	1303,5353	3,20	R 5.5 e	1303,5512	2,11
R 6.5 f	1306,0402	3,40	R 6.5 f	1306,1309	2,27
R 6.5 e	1306,0326	3,40	R 6.5 e	1306,1305	2,27
R 7.5 f	1308,5020	3,49	R 7.5 f	1308,6706	2,34
R 7.5 e	1308,4946	3,49	R 7.5 e	1308,6700	2,34
R 8.5 f	1310,9284	3,50	R 8.5 f	1311,1703	2,35
R 8.5 e	1310,9213	3,50	R 8.5 e	1311,1696	2,35
R 9.5 f	1313,3195	3,42	R 9.5 f	1313,6297	2,29
R 9.5 e	1313,3125	3,42	R 9.5 e	1313,6290	2,29
R 10.5 f	1315,6749	3,26	R 10.5 f	1316,0489	2,19
R 10.5 e	1315,6682	3,26	R 10.5 e	1316,0480	2,19

4.2.4 Spektrum und Linienstärken des CF_2 -Radikals

Das CF_2 -Radikal ist ein nichtlineares dreiatomiges Molekül mit C_{2v} -Symmetrie. Es kann als ein nahezu gestreckter symmetrischer Kreisel beschrieben werden, womit sich die Rotationsenergieniveaus nach (2.14) berechnen lassen. Ein etwas genauerer Zusammenhang, der auch Asymmetrie-Effekte berücksichtigt, ist durch die Gleichungen (8.7) und (8.8) im Anhang gegeben.

In dieser Arbeit wurden fast ausschließlich Absorptionslinien der ν_3 -Bande für die Bestimmung von CF_2 -Konzentrationen verwendet. Linien aus dem Spektrum der ν_1 -Bande wurden bei 1180 cm^{-1} beobachtet, aber deren genaue Position nicht eindeutig identifiziert.

Die ν_3 -Bande ist eine parallele Bande, deren Zentrum bei einer Position von $1114,4435\text{ cm}^{-1}$ liegt [126]. Es wurden Linien sowohl aus dem P-Zweig als auch aus dem Q-Zweig eindeutig identifiziert und mit verschiedenen Methoden deren Linienstärken berechnet. Um zu absoluten Radikaldichten zu gelangen, liegen für das CF_2 -Radikal sowohl Referenzwerte für Linienstärken als auch für Bandenstärken diverser Vibrationsbanden vor (Kapitel 4.2.2). Aus diesen ergeben sich für das Dipolmoment der ν_3 -Bande Werte zwischen $0,235$ Debye und $0,27$ Debye. In dieser Arbeit wurde ein Wert von $0,24$ Debye vorausgesetzt, ein Mittelwert aus den zuletzt veröffentlichten Werten (Abbildung 4.3).

Das Spektrum der ν_3 Bande wurde mit Hilfe der bekannten Rotationskonstanten berechnet. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.7. In den Maxima der beiden Zweige P und Q sind mit den vorhandenen Laserdioden zwei schmale Spektralbereiche eindeutig identifiziert worden, also Bereiche, in denen CF_2 -Linien mit maximaler Linienstärke liegen. Im R-Zweig, in dem noch etwas stärkere CF_2 -Absorptionslinien liegen, gelang dies dagegen nicht, da keine Laserdiode eine entsprechende Mode in diesem Spektralbereich aufwies.

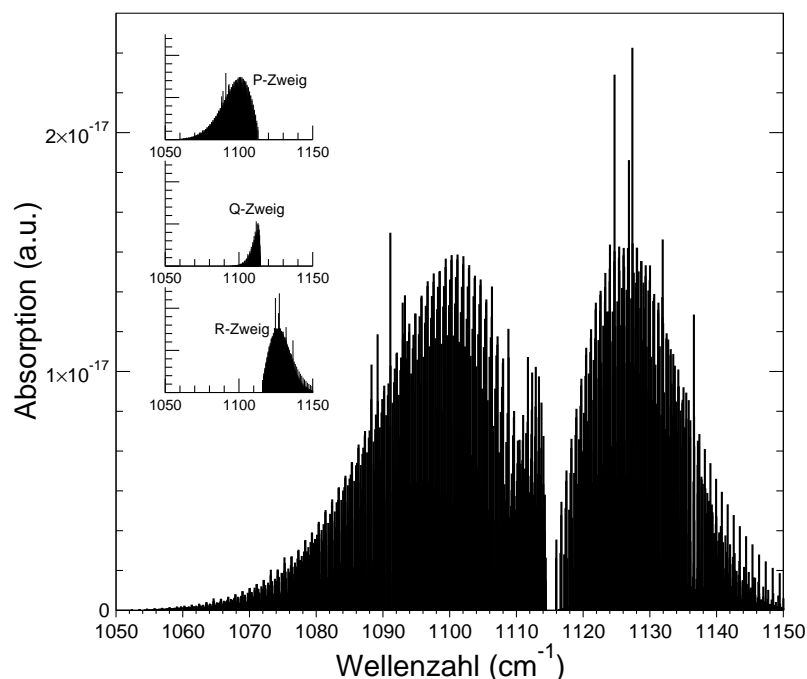


Abbildung 4.7: Berechnetes Spektrum der ν_3 -Bande des CF_2 -Radikals. In den eingefügten kleinen Diagrammen sind der P-, Q- und R-Zweig einzeln dargestellt.

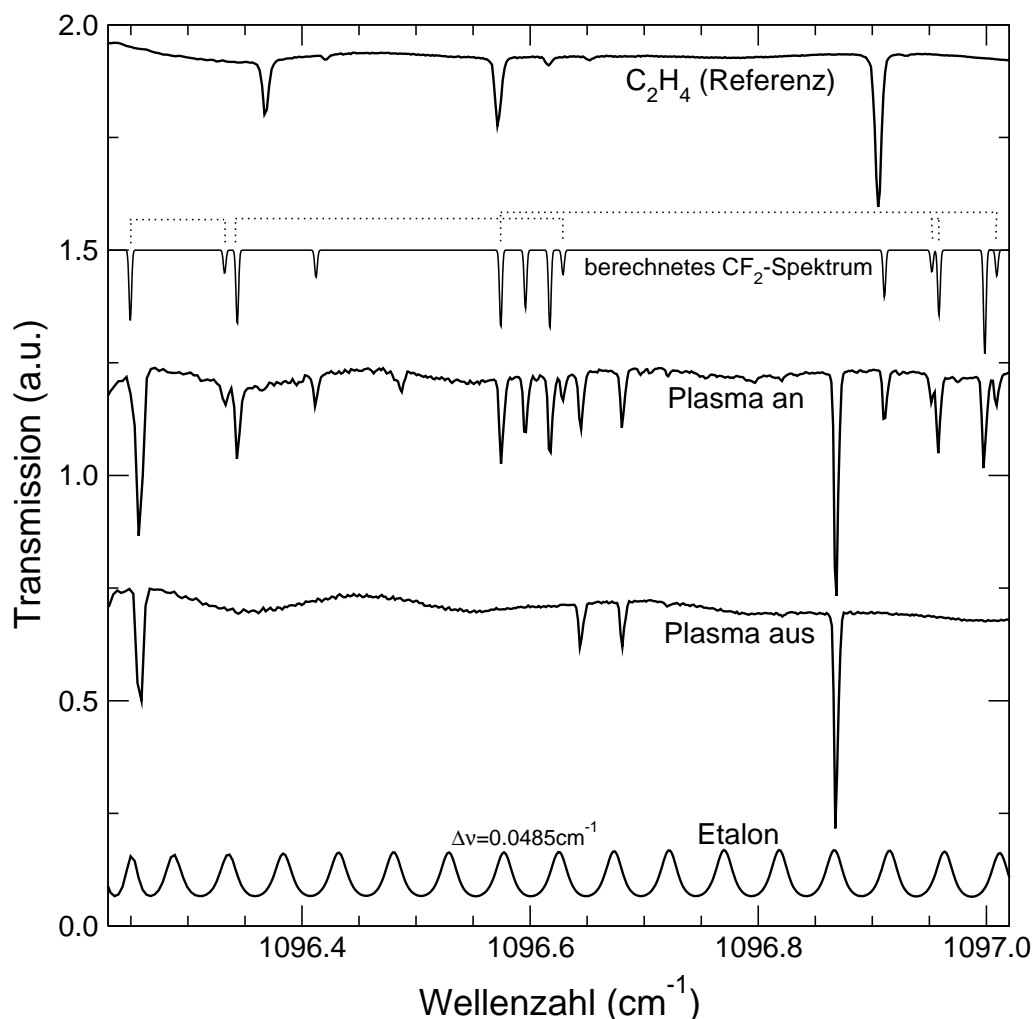


Abbildung 4.8: IR-Spektren im Spektralbereich 1096–1097 cm^{-1} . Ganz oben das Spektrum des Referenzgases C_2H_4 , gefolgt von einem berechneten CF_2 -Spektrum bei dem auch Linienpaare (s. Text) markiert sind. Es folgen die Spektren bei ein- bzw. abgeschaltetem Plasma sowie ganz unten das Etalonsignal.

Die Absorptionslinien des CF_2 -Radikals waren von allen Radikalen am einfachsten zu finden. Zum einen lagen diese oftmals isoliert vor, d.h. sie waren nicht überdeckt von den Absorptionslinien anderer Spezies. Zum anderen ist ihre Absorption relativ groß, da die CF_2 -Dichten bei den meisten Prozessbedingungen mindestens eine Größenordnung über der von CF oder CF_3 liegen.

Im P-Zweig der ν_3 -Bande des CF_2 -Radikals konnten zwischen 1096 cm^{-1} und 1097 cm^{-1} eine ganze Reihe von Absorptionslinien identifiziert werden, wie Abbildung 4.8 zeigt. Ferner sind durch den Vergleich des während des eingeschalteten Plasmas aufgenommenen Spektrums mit dem, das nach Abschalten der RF-Leistung aufgenommen wurde, vier Absorptionslinien zu erkennen, die offensichtlich zu einer stabilen Spezies gehören. Diese ist im Plasma produziert worden, aber um welches Molekül es sich dabei handelt, ist bis dato unbekannt. Ein Vergleich mit bekannten Spektren zeigt, dass es sich dabei nicht um CF_4 , CH_4 , CHF_3 , C_2F_6 oder C_2H_4 handelt.

Der hier gezeigte Spektralbereich von 1096 cm^{-1} bis 1097 cm^{-1} ist unter spektroskopischen Gesichtspunkten sehr interessant. Wie aus der Zusammenfassung der

identifizierten Absorptionslinien in Tabelle 4.4 ersichtlich, werden die Linien durch Übergänge mit $K_a = 0$ bis $K_a = 10$ hervorgerufen. Die Rotationsenergieniveaus symmetrischer Kreisel sind auf Grund der K-Doppelung für $K_a > 0$ zweifach entartet, denn für $+K_a$ wie $-K_a$ liefert Gleichung (2.14) den gleichen Wert für das Energieniveau. Für kleine K_a tritt jedoch bei CF_2 durch den stärkeren Einfluss der Asymmetrie eine sichtbare Aufhebung der Entartung auf, die umso stärker ist, je kleiner K_a ist. Der Abstand der Absorptionslinien durch diese Asymmetrie-aufspaltung übersteigt dann die durch den Dopplereffekt hervorgerufene Linienbreite.

Im gemessenen Spektralbereich sind vier solche Linienpaare zu finden, und zwar für $K_a = 1, 2, 3$ und 4 . Die Abstände der Paare sind in dieser Reihenfolge $0,435 \text{ cm}^{-1}$, $0,286 \text{ cm}^{-1}$, $0,083 \text{ cm}^{-1}$ und $0,006 \text{ cm}^{-1}$, also wie erwartet mit sinkendem K_a kleiner werdend. Das Verhältnis der Linienstärken in diesen Linienpaaren ist 3:1, je nachdem ob der Übergang von eo/oe oder von oo/ee -Niveaus aus geht [126]. Auch dieses Verhältnis ist im Spektrum zu beobachten. Ab $K_a = 5$ sind die Liniendoublets nicht mehr aufzulösen.

Tabelle 4.4: Berechnete CF_2 -Linienstärken bei 300 K für verschiedene Linien im P-Zweig der ν_3 -Bande. Die Positionen sind der Arbeit von DAVIES *et al.* entnommen [126].

Übergang						Position	Linienstärke	
J''	K''_a	K''_c	\rightarrow	J'	K'_a	K'_c	(cm^{-1})	($\text{cm}/\text{Molekül}$)
17	10	7		16	10	6	1096,4123	$1,22 \cdot 10^{-20}$
18	8	11		17	8	10	1096,9106	$2,29 \cdot 10^{-20}$
19	7	12		18	7	11	1096,5959	$2,92 \cdot 10^{-20}$
20	4	16		19	4	15	1096,9522	$1,18 \cdot 10^{-20}$
20	4	17		19	4	16	1096,9584	$3,55 \cdot 10^{-20}$
20	5	16		19	5	15	1096,6173	$4,14 \cdot 10^{-20}$
21	0	21		20	0	20	1096,9986	$5,83 \cdot 10^{-20}$
21	1	20		20	1	19	1096,5743	$4,31 \cdot 10^{-20}$
21	1	21		20	1	20	1097,0091	$1,44 \cdot 10^{-20}$
21	2	19		20	2	18	1096,3433	$4,09 \cdot 10^{-20}$
21	2	20		20	2	19	1096,6288	$1,36 \cdot 10^{-20}$
21	3	19		20	3	18	1096,3322	$1,27 \cdot 10^{-20}$
21	3	21		20	3	20	1096,2495	$3,82 \cdot 10^{-20}$

Im Q-Zweig der ν_3 -Bande des CF_2 -Radikals konnten im Spektralbereich um 1113 cm^{-1} fünf Absorptionslinien eindeutig identifiziert werden (Abbildung 4.9). Die Positionen und Linienstärken sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. In Abbildung 4.10 wird ein von BURKHOLDER *et al.* veröffentlichtes Spektrum mit Absorptionslinien aus drei Q-Zweig-Serien von CF_2 einem in dieser Arbeit berechnetem Spektrum gegenübergestellt. Bis auf die hier nicht berücksichtigte Asymmetrie-Dopplung stimmen Messung und Berechnung sehr gut überein.

Die Temperatur-Abhängigkeit der Stärke der $\text{Q}_3(3)$ -Linie von CF_2 ist größer als die der Linie ${}^2\Pi_{1/2} \text{ R}(7,5)$ von CF , denn sie fällt von $3,1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}/\text{Molekül}$ bei 300 K auf $1,1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}/\text{Molekül}$ bei 600 K. Die Temperaturabhängigkeit ist also zu groß, als dass sie unberücksichtigt bleiben kann. In Kapitel 7.3 wird ein aus diesem Umstand entwickeltes Verfahren für die Bestimmung der Rotationstemperatur im Plasma beschrieben. Da diese Temperatur sich in gepulsten Plasmen zeitlich stark

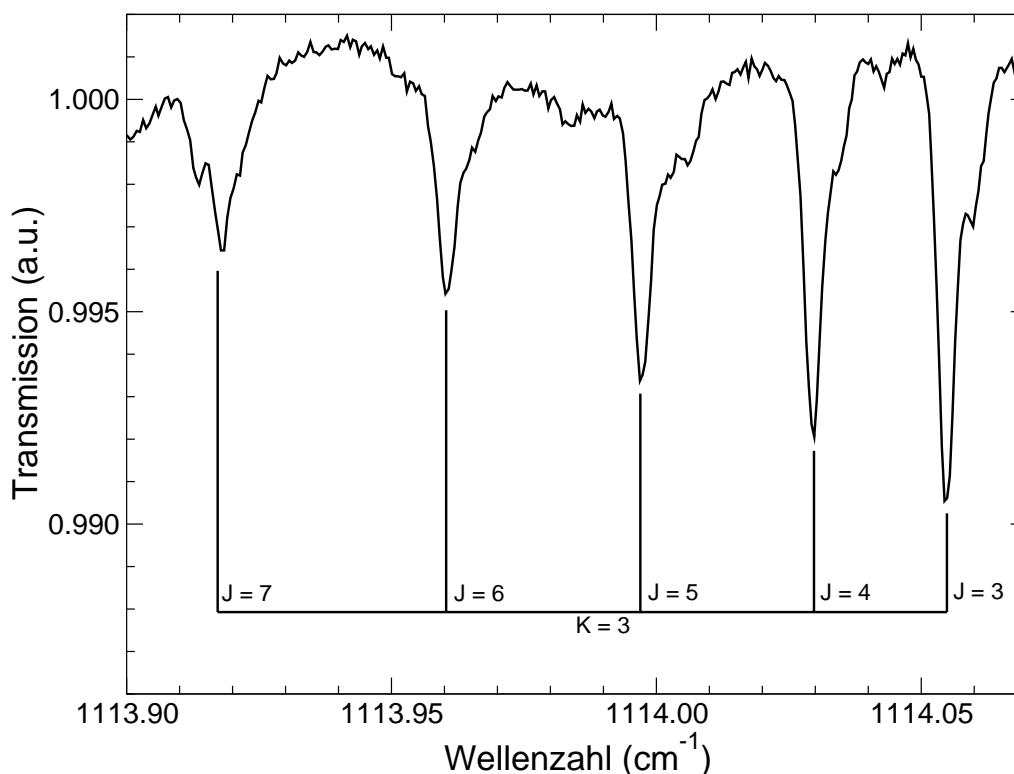


Abbildung 4.9: Gemessenes Spektrum von CF₂. Zu sehen sind Absorptionslinien für $K_a = 3$ aus dem Q-Zweig der ν_3 -Bande um 1113 cm^{-1} .

ändert, muss bei einer solchen starken Temperaturabhängigkeit der Linienstärke die Teilchendichte jedes einzelnen Messpunktes entsprechend an diese angepasst werden. Die Alternative ist die Auswahl einer Absorptionslinie, die eine schwächere Temperaturabhängigkeit aufweist, wie es beispielsweise für die Absorptionslinie P₁₀(17) bei $1096,4123 \text{ cm}^{-1}$ der Fall ist.

Tabelle 4.5: Berechnete CF₂-Linienstärken bei 300 K für verschiedene Linien im Q-Zweig der ν_3 -Bande. Die Positionen sind der Arbeit von DAVIES *et al.* entnommen [126].

		Übergang				Position	Linienstärke	
J''	K''_a	K''_c	\rightarrow	J'	K'_a	K'_c	(cm^{-1})	($\text{cm}/\text{Molekül}$)
3	3	0		3	3	1	1114,0547	$3,08 \cdot 10^{-20}$
4	3	1		4	3	2	1114,0294	$2,34 \cdot 10^{-20}$
5	3	2		5	3	3	1113,9977	$1,87 \cdot 10^{-20}$
6	3	3		6	3	4	1113,9605	$1,55 \cdot 10^{-20}$
7	3	4		7	3	5	1113,9605	$1,30 \cdot 10^{-20}$

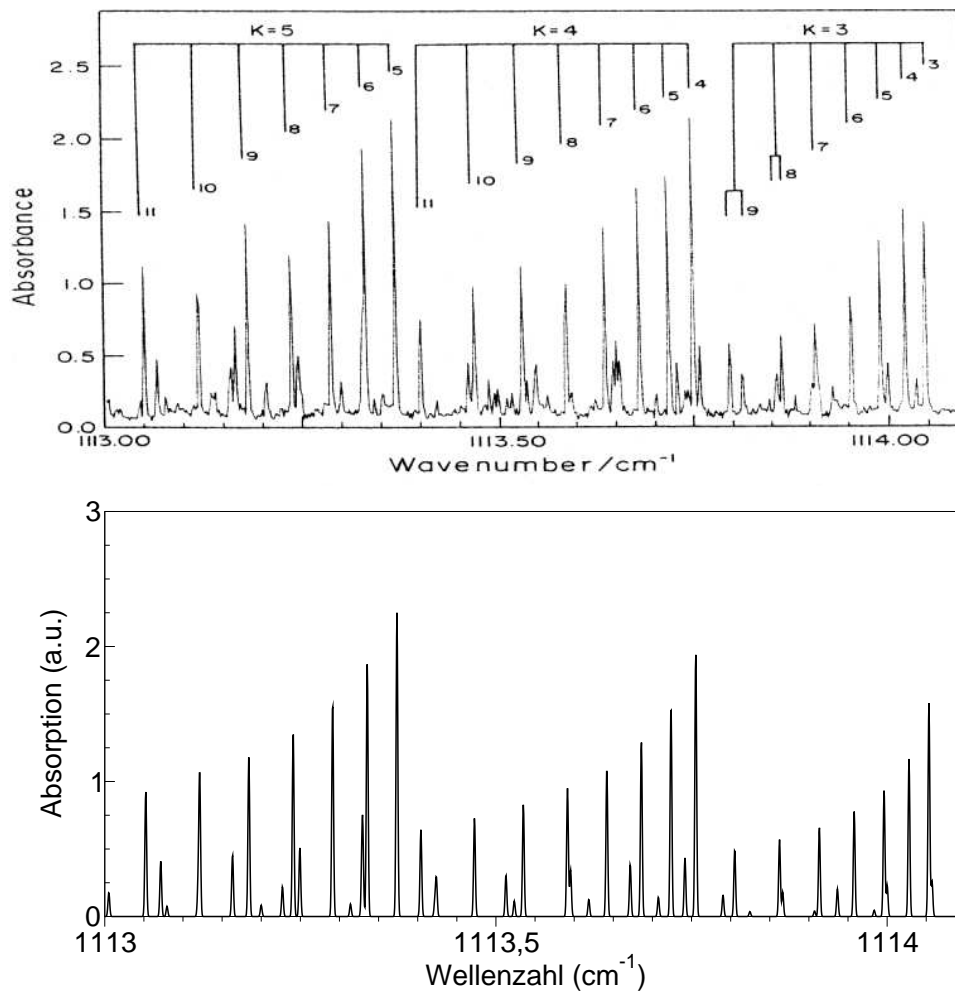


Abbildung 4.10: Ausschnitt aus dem Q-Zweig der $\text{CF}_2\text{-}\nu_3$ -Bande. Oben ein von BURKHOLDER *et al.* gemessenes FTIR-Spektrum [127], im Vergleich das berechnete Spektrum (unten).

4.2.5 Spektrum und Linienstärken des CF₃-Radikals

Das CF₃ Radikal ist ein vieratomiges Molekül mit C_{3v}-Symmetrie und kann als ein abgeflachter, symmetrischer Kreisel beschrieben werden [142]. Die Absorptionslinien sind nicht einfach zu finden, da sie in den zugänglichen Spektralbereichen von denen des CF₄-Moleküls überdeckt werden. Dennoch gelang die Identifizierung einiger Linien.

In Abbildung 4.11 ist das gemessene Spektrum um 1261 cm⁻¹ dargestellt. Die auf den ersten Blick sichtbaren Absorptionslinien gehören alle zu CF₄. Durch diese überlagert liegen in dem Bereich zwei Linien von CF₃, deren Linienstärke berechnet wurde wie sie in Tabelle 4.6 aufgeführt sind. Die Schwierigkeit lag in der Trennung der beiden Absorptionen, die durch CF₃ und CF₄ hervorgerufen werden. Diese Trennung geschah in dieser Arbeit durch die Messung der Absorption im Spektralbereich mit CF₄ und CF₃ und eine gleichzeitige Messung der Absorption bei *puren* CF₄-Linien. Die Differenz ergibt den Wert für die Absorption des CF₃-Radikals (Abbildung 4.12). Mit Hilfe der Linienstärke konnte dann die CF₃-Konzentration berechnet werden.

Der hier gezeigte Spektralbereich war leider nur in der ersten Phase der Arbeit zugänglich. Bei späteren Versuchen den Spektralbereich wiederzufinden, stellte sich heraus, dass die Charakteristik der Laserdiode sich geändert hatte: Die entsprechende Lasermode war nicht mehr erreichbar. Alle Versuche, andere CF₃-Absorptionslinien in noch zugänglichen Spektralbereichen zu finden, waren bis zum Ende der Arbeit nicht erfolgreich.

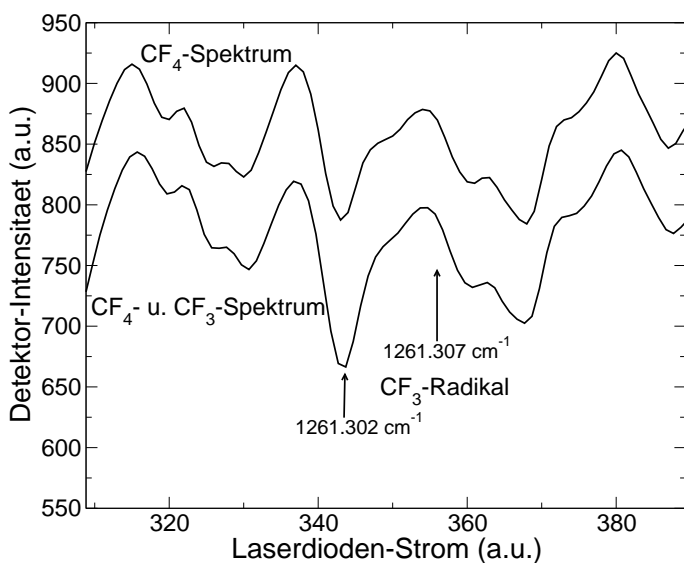


Abbildung 4.11: Gemessenes CF₄/CF₃-Spektrum. Markiert sind die zwei Positionen von CF₃-Absorptionslinien.

Tabelle 4.6: Gemessene und berechnete Linienstärken für CF₃ (Q-Zweig der ν_3 -Bande) bei einer Temperatur von 300 K.

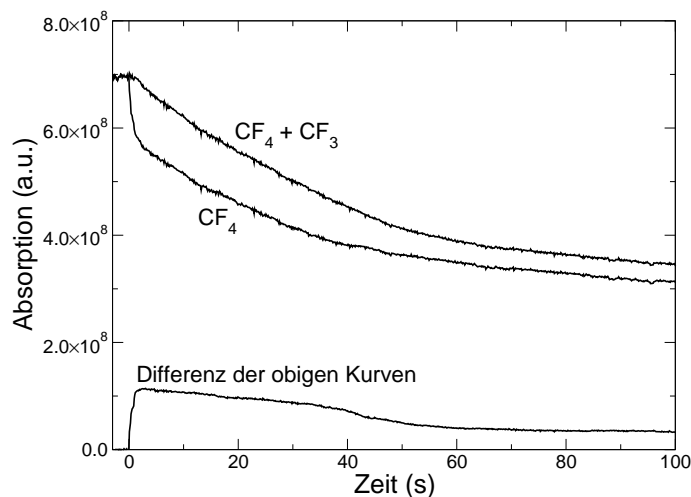
Übergang						Position ^a		Linienstärke (cm/Molekül)	
J''	K''	l	\rightarrow	J'	K'	(cm ⁻¹)	aus BS ^b	aus LS ^c	
20	2	-1		20	3	1261,3018	$2,050 \cdot 10^{-20}$	$1,969 \cdot 10^{-20}$	
20	2	-1		20	3	1261,3067	$2,050 \cdot 10^{-20}$	$1,972 \cdot 10^{-20}$	

^aYAMADA und HIROTA [142],

^bLinienstärke berechnet aus der Bandenstärke ($1,1 \cdot 10^{-16}$ cm/Molekül) [143],

^cLinienstärke berechnet aus der Stärke der Linie $rR_{16}(20)$ ($1,4 \cdot 10^{-20}$ cm/Molekül) [128].

Abbildung 4.12: Die Differenz aus der Absorption von Spektralbereichen mit einer Mischung von CF_4 - und CF_3 -Linien (ganz oben) und solchen mit reinen CF_4 -Linien (darunter) ergibt die Absorption durch CF_3 (unten) (Geschlossener Reaktor mit 50 Pa, 67% CF_4 /33% H_2 , 50 W).



4.3 Die Dichten der stabilen Spezies CF_4 und C_2F_4

4.3.1 Die Dichte von CF_4

Linien von CF_4 sind überall im Spektralbereich zwischen $1250\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ zu finden. Ein Beispiel zeigt Abbildung 4.11, bei dem CF_4 -Linien jene von CF_3 überlagern. Für diese Linien wurden die Linienstärken durch Kalibrierung mittels eines reinen CF_4 -Gases ermittelt. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.7: Gemessene Positionen und kalibrierte Linienstärken für CF_4 .

Position (cm^{-1})	Linienstärke ($\text{cm}/\text{Molekül}$)
1261,2920	$5,2 \cdot 10^{-22}$
1261,2948	$9,2 \cdot 10^{-22}$
1261,2972	$1,0 \cdot 10^{-21}$
1261,3020	$1,3 \cdot 10^{-21}$
1261,3045	$4,0 \cdot 10^{-22}$

4.3.2 Die Dichte von C_2F_4

C_2F_4 ist ein unter Plasmabedingungen stark polymerisierendes Molekül. Bei Drücken über dem Normaldruck kommt es bei C_2F_4 zudem zu Reaktionen mit sich selbst, wodurch eine Lagerung in Druckflaschen ausgeschlossen wird. Es ist daher nicht kommerziell erhältlich.

Für die Identifizierung von C_2F_4 -Absorptionslinien war die Herstellung des Gases notwendig. Dies geschah durch Pyrolyse von Teflon im Vakuum. Geschieht diese bei einer Temperatur von 580°C , so ist der Grad der CF_2 -Produktion aus Teflon am höchsten und damit ebenso der von C_2F_4 durch die Rekombination zweier CF_2 -Radikale. Das produzierte Gas wurde kontinuierlich über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kältefalle abgepumpt. Das in der Falle ausgefrorene Gas wurde dann durch Erwärmen wieder freigesetzt und damit eine Referenzgaszelle befüllt.

Das produzierte Gasgemisch ist mit einem Massenspektrometer untersucht worden, um die Reinheit des Gases zu überprüfen. Abbildung 4.13 zeigt das Ergebnis der Analyse. Man beachte den fehlenden Peak bei 119 amu (C_2F_5^+), der auf das Vorhandensein von C_2F_6 hinweisen würde. Spuren von C_3F_6 und C_4F_8 sind dagegen

detektierbar. Es erfolgte keine absolute Kalibrierung des Spektrums, aber schon die relativen Messungen weisen auf einen sehr hohen C_2F_4 -Anteil hin. In Abbildung 4.14 ist das FTIR-Spektrum des produzierten Gases dargestellt. Auch dieses Spektrum weist keinerlei Absorptionslinien anderer Fluorkohlenstoffe als C_2F_4 auf, was auf eine hohe Reinheit schließen lässt.

Ein TDLAS-Spektrum zeigt Abbildung 4.15. Zu diesem Spektralbereich lagen keine Referenzgase vor, weshalb sich die Positionen im Spektrum nur grob mittels des Monochromators zu $1180\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ bestimmen ließen. Die relativen Positionen der Linien untereinander sind mittels des Germanium-Etalons bestimmt worden.

Die Linienstärken dieser Absorptionslinien sind mit Hilfe des produzierten C_2F_4 -Gases kalibriert worden. Es zeigte sich, dass bei Wiederholungen dieser Messungen mit später produzierten C_2F_4 -Gasen große Schwankungen in den Ergebnissen von bis zu 100 % festzustellen waren. Die Schwankungen werden auf Probleme bei der Umfüllung des C_2F_4 -Gases von dem bei der Produktion verwendeten Sammelbehälter in die Referenzgaszelle zurückgeführt. Für die TDLAS-Messung waren Drücke von weniger als 300 Pa nötig, da bei höheren Drücken die Absorptionslinien im Bereich um 1180 cm^{-1} nicht mehr aufgelöst werden konnten. Für diese kleinen Drücke war die Apparatur zur Umfüllung des C_2F_4 -Gases nicht ausgelegt, und Lecks können zu verschiedenen Restgasanteilen in der Referenzgaszelle geführt haben.

Eine andere Methode zur Linienstärkenbestimmung für C_2F_4 ist der Vergleich mit der Abklingrate von CF_2 im gepulsten Plasma. Wenn, wie im Kapitel 6 gezeigt werden wird, der Verlust von CF_2 nach Abschalten der Entladung hauptsächlich auf Prozesse 2. Ordnung, hier die Rekombination zweier CF_2 -Radikale zu C_2F_4 , zurückzuführen ist, so kann der Anstieg und damit der absolute Wert der C_2F_4 -Dichte aus dem direkten Vergleich mit den CF_2 -Kurven abgeleitet werden. Auf diese Weise sind die in Abbildung 4.15 mit angegebenen Linienstärken ermittelt worden.

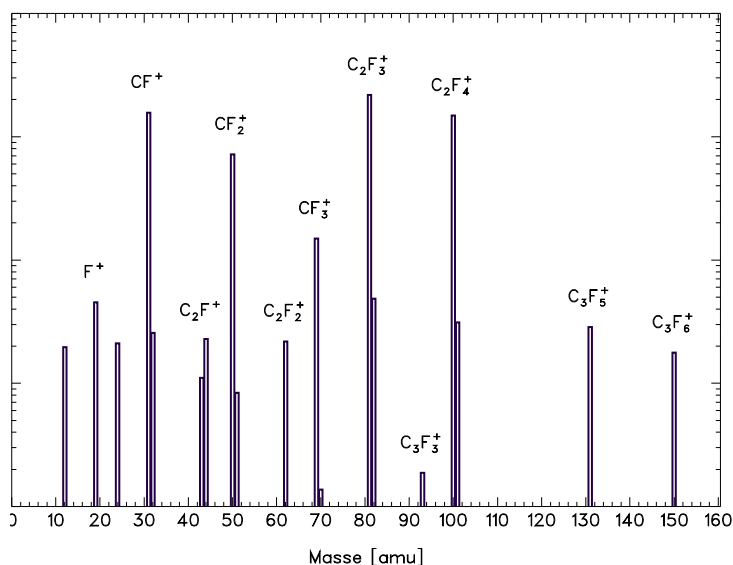


Abbildung 4.13: Massenspektrum von synthetisch hergestelltem C_2F_4 (mein Dank an Martin Geigl für diese Messung).

Abbildung 4.14: FTIR-Spektrum von synthetisch hergestelltem C_2F_4 . Dargestellt ist das gemessene FTIR-Spektrum zusammen mit dem aus der NIST-Datenbank [144], sowie skizziert die Spektralbereiche ausgewählter typischer stabiler Spezies in Fluorkohlenstoffplasmen.

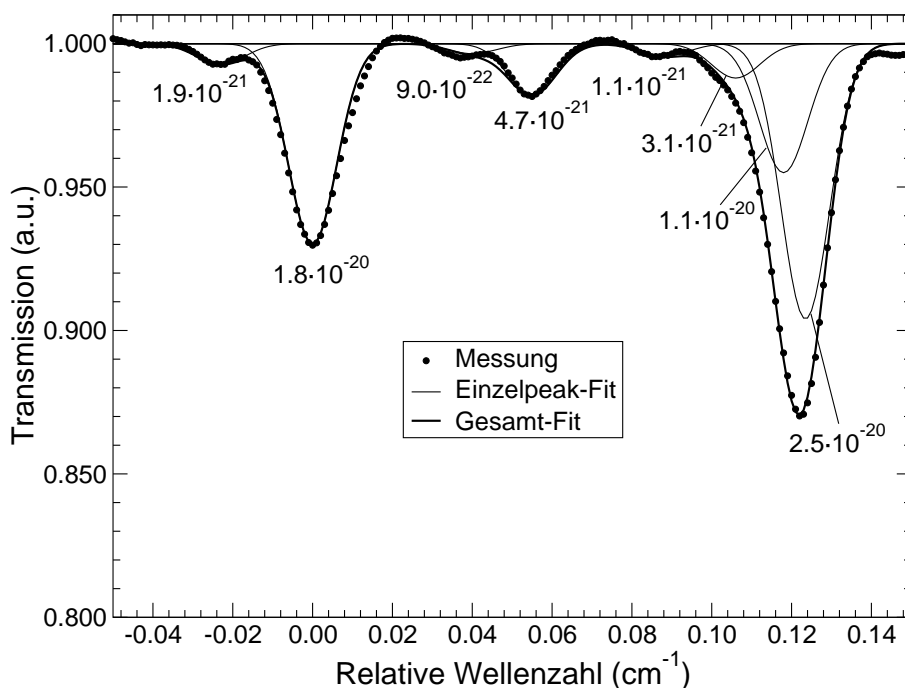
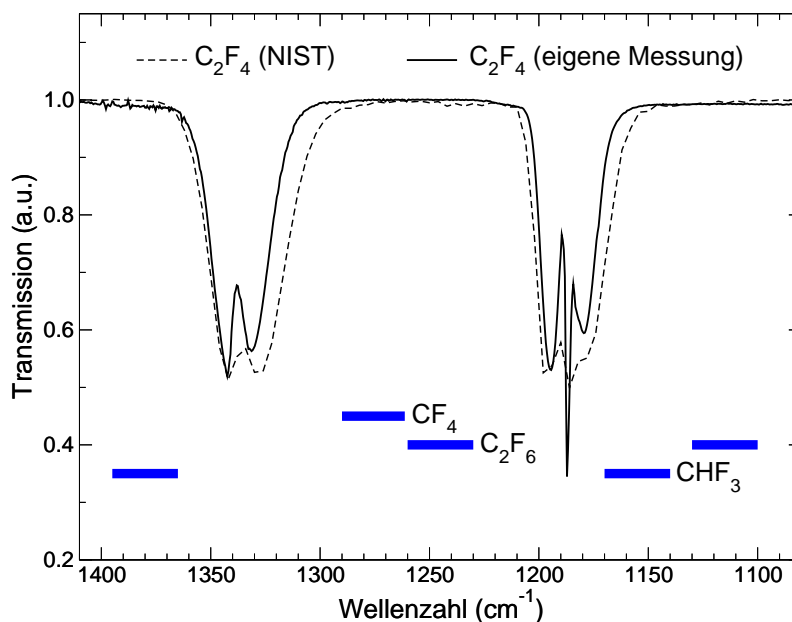


Abbildung 4.15: IR-Spektrum einiger C_2F_4 -Absorptionslinien um 1180 cm^{-1} mit relativen Spektralpositionen. Zu den einzelnen Peaks sind die kalibrierten Linienstärken in $cm/\text{Molekül}$ mit angegeben.

5 Einfluss der Zusammensetzung der Prozessgase auf die plasmachemischen Vorgänge

5.1 Der Einfluss des Gasgemisches auf die Prozesse im geschlossenen Reaktor

Prozesse, die in einem geschlossenen Reaktor, d.h. ohne Gasaustausch stattfinden, sind für die praktische Anwendung selten relevant. Das liegt daran, dass die für den Prozess zur Verfügung stehende Teilchenzahl begrenzt ist und eben nur aus der Menge besteht, die sich am Start des Prozesses im Reaktor befindet. Zudem sind die Bedingungen zeitlich nicht konstant, wodurch der Prozess nicht gleichförmig verläuft. Dementsprechend selten sind solche Prozesse untersucht worden. Aus Sicht der Grundlagenforschung lassen sich dennoch einige interessante Ergebnisse durch Experimente in geschlossenen Reaktoren gewinnen. Dies betrifft vor allem die Wechselwirkung zwischen Oberflächenprozessen und Teilchendichten in der Gasphase.

In Abbildung 5.1 ist ein typisches Beispiel für die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke auf der RF-Elektrode im geschlossenen Reaktor zu sehen. Während des Prozesses lassen sich demnach drei charakteristische Phasen unterscheiden: In den ersten Sekunden nach Zünden der Entladung wird eine bereits vorhandene Schicht auf dem Substrat um wenige Nanometer abgetragen. Die Ätzrate nimmt dabei kontinuierlich

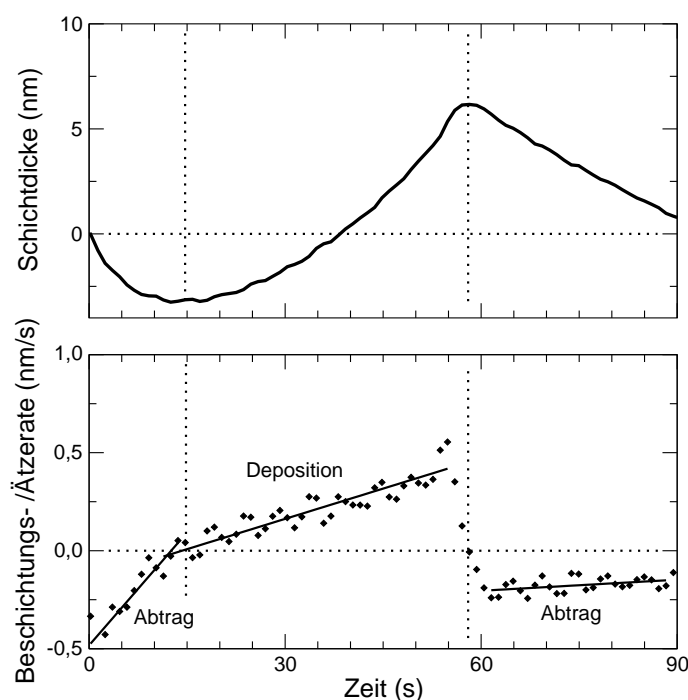


Abbildung 5.1: Die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke auf der RF-Elektrode (oben) und die daraus abgeleitete Beschichtungsrate (unten) im geschlossenen Reaktor (50 Pa, 100 W, 33 % CF₄, 67 % H₂).

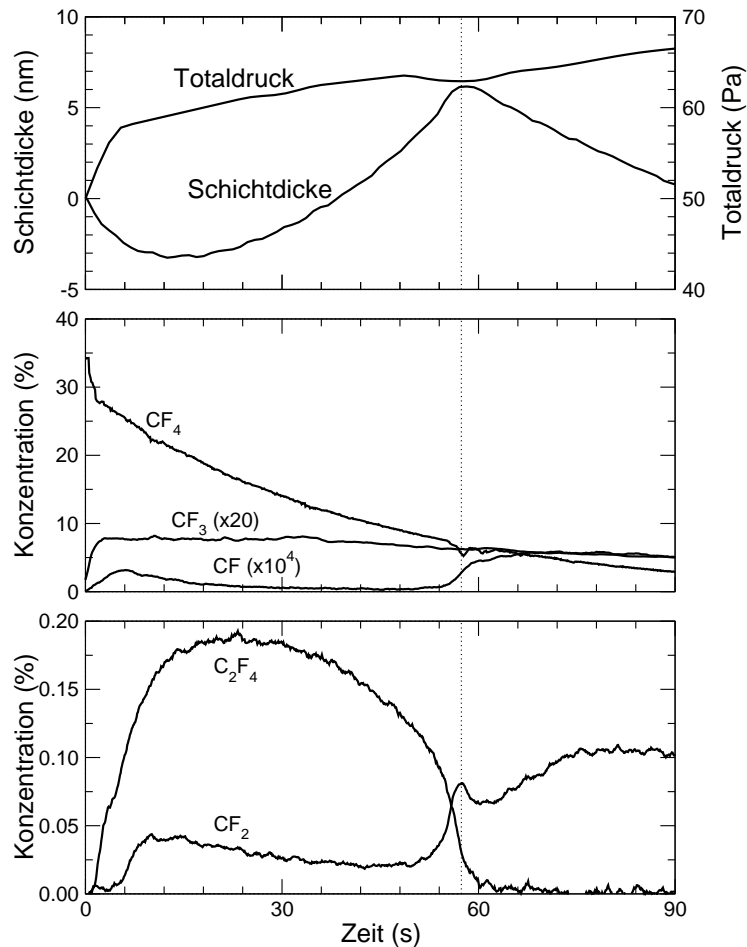


Abbildung 5.2: Zeitliche Verläufe von Schichtdicke und Totaldruck (ganz oben) sowie der Teilchendichten im geschlossenen Reaktor unter Wasserstoff-reichen Bedingungen (50 Pa, 100 W, 33 % CF_4 , 67 % H_2).

ab und das System geht über in die zweite Phase. In dieser wirkt das Plasma beschichtend, wobei die Beschichtungsrate linear zunimmt. Die Schichtdicke erreicht so ein Maximum. An diesem Zeitpunkt verändert sich das System innerhalb weniger Sekunden und schwenkt von einem beschichtenden Regime in ein ätzendes. Die Schichtdicke nimmt wieder ab, wobei unter gewissen Prozessbedingungen die Schicht komplett abgetragen werden kann.

Die Experimente wurden unter zwei verschiedenen Gasmischungen durchgeführt. Einmal mit einem kleinen H_2 -Anteil (67 % CF_4 , 33 % H_2) und zum zweiten mit einem großen H_2 -Anteil (33 % CF_4 , 67 % H_2). Der Reaktor wurde mit dem Gasgemisch gefüllt und die Gasflüsse bei Erreichen eines Drucks von 50 Pa abgeschaltet. Dann wurde die Entladung gezündet und gleichzeitig interessierende Teilchenkonzentrationen mittels TDLAS sowie ellipsometrisch die Schichtdicke auf der RF-Elektrode gemessen. Zu den untersuchten Spezies zählen CF_4 , C_2F_4 sowie die Radikale CF , CF_2 und CF_3 .

Abbildung 5.2 zeigt die Ergebnisse für die zeitlichen Verläufe der Schichtdicke, des Totaldruckes sowie der Teilchenkonzentrationen im geschlossenen Reaktor bei 50 Pa unter Wasserstoff-reichen Bedingungen. Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen einen Vergleich von Wasserstoff-reichen Bedingungen und Wasserstoff-armen Bedingungen jeweils bei RF-Leistungen von 50 W und 100 W. In diesen Diagrammen ist die Zusammensetzung der Gasphase logarithmisch aufgetragen, d.h. die Flächen entsprechen dem jeweiligen Anteil an der Gesamtteilchenzahl in der Gasphase unter Berücksichtigung der Druckänderungen. Ein Vergleich der beiden Abbildungen

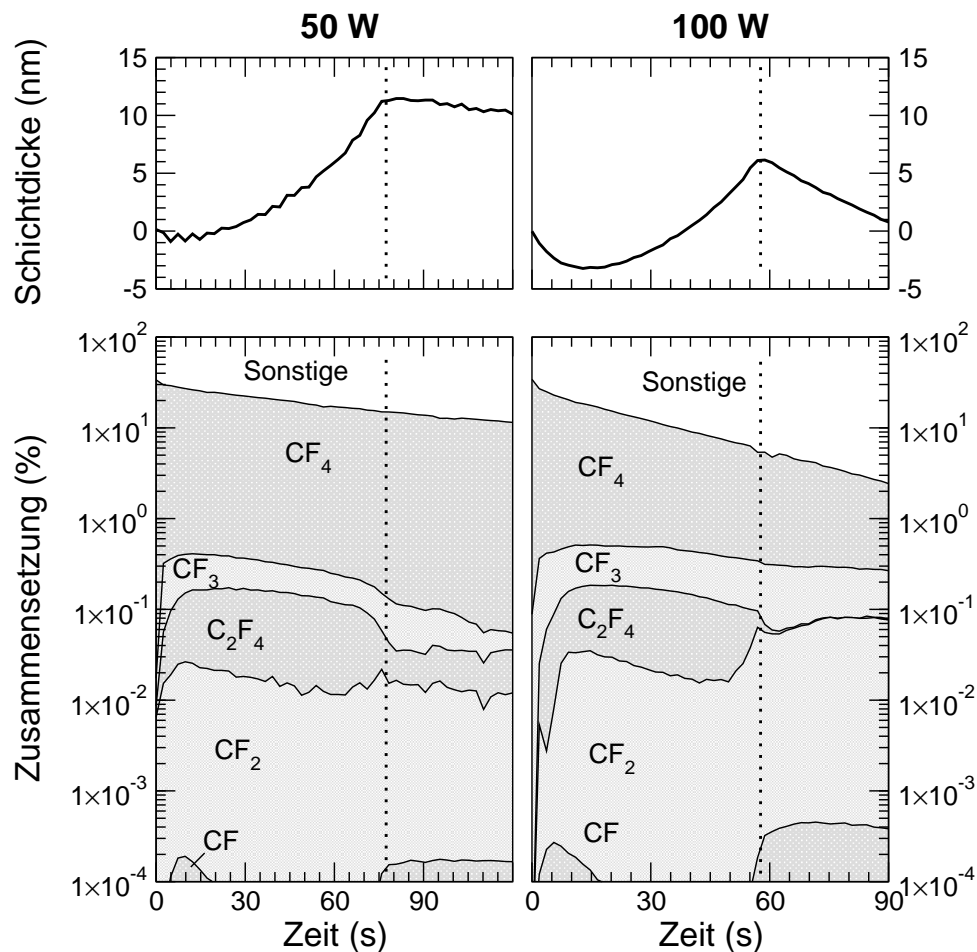


Abbildung 5.3: Zeitliche Verläufe der Schichtdicke und der Gasphasenzusammensetzung im geschlossenen Reaktor für zwei verschiedene RF-Leistungen bei Wasserstoff-reichen Bedingungen (50 Pa, 33 % CF_4 , 67 % H_2).

zeigt, dass die Reaktionskinetik in der Hauptsache von der Gasmischung abhängt und weniger von der RF-Leistung. Eine höhere RF-Leistung wirkt sich hauptsächlich in einer Beschleunigung der Prozesse aus.

Das Ausgangsgas CF_4 zeigt ein erwartetes Verhalten. Nach dem Einschalten der Entladung wird es zunächst zum Teil dissoziiert, so dass die CF_4 -Konzentration innerhalb der ersten drei Sekunden um ca. 20 % fällt. Im Gegenzug steigen die Konzentrationen der Dissoziationsprodukte CF_3 , CF_2 und CF auf zusammen weniger als ein halbes Prozent, wobei CF_3 mit 0,4 % das häufigste Radikal ist. Der Totaldruck im Reaktor steigt von 50 Pa auf 60 Pa, also genau so weit wie es zu erwarten wäre, wenn jedes der dissoziierten CF_4 -Moleküle zu genau zwei Folgeprodukten führen würde. Nur dissoziiert CF_4 zu *mindestens* zwei Produkten, und hinzu kommt die Wasserstoff-Dissoziation, die, wie in früheren Arbeiten festgestellt wurde, sehr schnell abläuft und schon nach kurzer Zeit fast vollständig abgeschlossen ist [145]. Um die nur leicht steigenden Drücke und die kleinen Dichten der CF_x -Radikale zu erklären, müssen daher entweder Moleküle und Radikale der Gasphase entzogen werden (durch Schichtbildungsprozesse) oder die Fragmente zu größeren Molekülen rekombinieren. Doch treten C_2F_6 , C_3F_8 und ähnliche Moleküle nicht in Konzentrationen von bis zu 20 % auf, wie massenspektroskopischen Untersuchungen zeigten [86].

Gegen einen Verlust der Radikale durch Schichtbildungsprozesse spricht zunächst

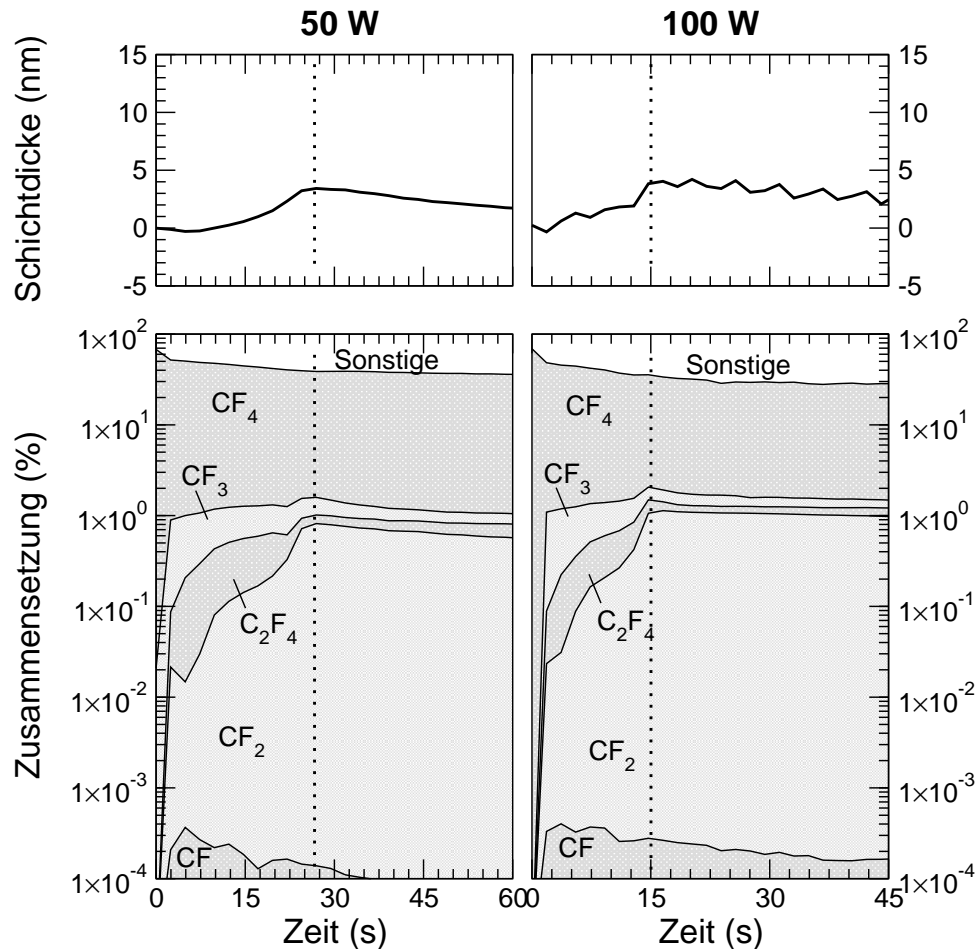


Abbildung 5.4: Zeitliche Verläufe der Schichtdicke und der Gasphasenzusammensetzung im geschlossenen Reaktor für zwei verschiedene RF-Leistungen bei Wasserstoff-armen Bedingungen (50 Pa, 67 % CF₄, 33 % H₂).

der Abfall der Schichtdicke direkt nach Einschalten der RF-Entladung. Doch darf hier nicht vergessen werden, dass diese Schichtdicke auf einem Substrat auf der RF-Elektrode gemessen wurde. An dieser kommt es auf Grund der vorgelagerten Plasmagrenzschicht mit einem Potenzialgefälle von einigen Hundert Elektronenvolt zu einem starken Beschuss durch positiven Ionen. Die viel größeren Oberflächen der Reaktorwände sind diesem dagegen nicht bzw. in einem sehr viel kleineren Maße ausgesetzt. Hier kann es auch in der Anfangsphase des Prozesses sehr wohl zu Schichtbildungsprozessen kommen, die die kleinen Radikaldichten erklären würden.

Im weiteren Verlauf des Prozesses sinkt die CF₄-Dichte im Falle der Wasserstoff-armen Bedingungen immer weiter ab, während sie bei Wasserstoff-reichen Bedingungen nach ungefähr 30 Sekunden einen stationären Wert einnimmt. Relativ schnell, d.h. innerhalb weniger Sekunden wird C₂F₄ produziert, sei es aus der Rekombination zweier CF₂-Radikale oder durch Wandprozesse. In der Phase der Beschichtung des Substrates ist die C₂F₄-Dichte stets am größten, während sie nach dem Umschwingen in ein ätzendes Regime stark abfällt (teilweise unterhalb der Nachweisgrenze). Umgekehrt verhalten sich die Radikale, deren Dichten am größten während der Phasen des Ätzens der Schicht sind. Die Dichte von CF₂ sinkt dagegen während der Phase des Beschichtens leicht ab. Alles in allem spricht dies dafür, dass die Radikale wenigstens zum Teil durch Ätzprozesse an den Wänden produziert werden, während

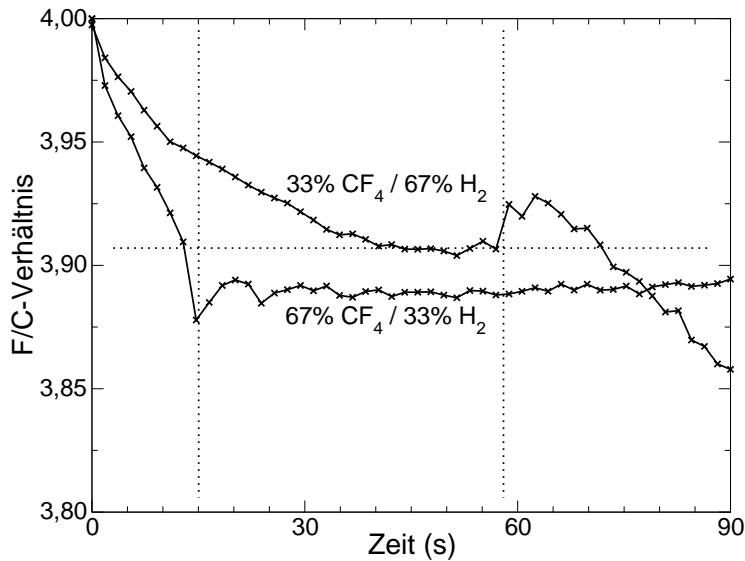


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der Verhältnisse von Fluor- zu Kohlenstoffatomen in der Gasphase. Das Verhältnis wurde aus allen gemessenen Dichten (CF, CF₂, CF₃, CF₄ und C₂F₄) bestimmt (50 Pa, 100 W). Markiert sind die Zeitpunkte des Umschlages vom beschichtenden zum ätzenden Regime.

ihre Dichte durch Beschichtungsprozesse entweder über den direkten Einbau in die Schichten oder über den Umweg der Bildung anderer schichtbildender Teilchen in der Gasphase sinkt.

Es ist die interessante Frage zu klären, warum sich die plasmachemischen Prozesse im geschlossenen Reaktor so radikal ändern. Das ätzende Verhalten zu Anfang des Prozesses kann dadurch erklärt werden, dass ein reines CF₄-Plasma durch die hohe Fluordichte stets zum Abtrag einer Schicht führt. Die durch Dissoziationsprozesse freigewordenen Fluor-Radikale müssen daher erst über Reaktionen mit Wasserstoff im plasmachemisch stabilen HF gebunden werden, bevor der Schichtbildungsprozess beginnen kann. Die in der Gasphase direkt gebildeten CF_x-Radikale und die über Rekombinationsreaktionen produzierten höhergewichtigen Moleküle und Radikale können sich dann mit der durch Ionenbeschuss aktivierten Substratoberfläche auf der Elektrode verbinden und so eine Schicht wachsen lassen. Dabei sinkt das Verhältnis der Fluor- zu Kohlenstoffatomen der gemessenen Fluorkohlenstoffe (siehe Abbildung 5.5), da das Fluor in HF gebunden wird, wie in Abbildung 5.5 gezeigt. Die Dichten der schichtbildenden Spezies nehmen ab, und wenn sie eine kritische Grenze unterschreiten, werden die Ätzprozesse wieder dominant gegenüber den Schichtbildungsprozessen. Diese Grenze liegt bei den hier vorliegenden Prozessbedingungen bei einem F/C-Verhältnis von etwa 3,9.

Durch die Ätzprozesse steigen kurzzeitig die Radikaldichten und das F/C-Verhältnis in der Gasphase wieder an. Unter Wasserstoff-reichen Bedingungen sinkt die CF₄-Dichte dabei weiter ab, und es darf vermutet werden, dass es auch an den Reaktorwänden zu Schichtbildungen kommt, da die Gesamtzahl der Fluor- und Kohlenstoffatome in der Gasphase weiter abnimmt. Dies ist unter Wasserstoff-armen Bedingungen anders, denn hier stellt sich die CF₄-Konzentration auf einen konstanten Wert von etwa 30% der Gesamtteilchenzahl ein.

Was den Zeitpunkt des plötzlichen Umschlag von der Beschichtung zum Ätzen angeht, so bleibt festzuhalten, dass dieser umso früher geschieht, je höher die RF-Leistung ist. Eine höhere Leistung bewirkt also eine schnellere Stoffumwandlung. Auf der anderen Seite geschehen die Prozesse auch umso schneller, je kleiner der Wasserstoff-Anteil ist. Frühere Untersuchungen der Dichte des molekularen Wasserstoffs im Reaktor mittels OES zeigten, dass der Umschlag des Regimes mit dem Verbrauch des freien molekularen Wasserstoffs zusammenfällt [145].

6 Einfluss des Pulsens der Plasmaleistung auf Plasmachemie und Oberflächenprozesse

In gepulsten Plasmen unterliegen alle Moleküldichten einer starken Zeitabhängigkeit. Stabile Moleküle werden in der Plasmaphase vorwiegend durch Elektronenstoß dissoziiert und dadurch neutrale und geladene Molekülfragmente und Atome produziert, während in der Zeit nach der Abschaltung der Entladung Ladungsträger und neutrale Radikale rekombinieren und stabile Produkte entstehen. An den Oberflächen konkurrieren während der Plasmaphase Depositions- und Ätzprozesse, während in der Pulspause durch den Wegfall des Ionenbeschusses die Ätzprozesse stark zurückgehen und dafür die Deposition in Bedeutung gewinnt. Aus Sicht des Anwenders ist das Pulsen der Entladung damit ein weiterer zur Verfügung stehender Parameter zur Steuerung der Plasma-Eigenschaften, über den die Wechselwirkung des Plasmas mit einer Oberfläche beeinflusst werden kann.

Die Pulsung der RF-Entladung geschieht mit verschiedenen Frequenzen bei verschiedenen Tastverhältnissen¹. Ein weiterer möglicher Pulsparameter wäre die Form des Pulses, beispielsweise eine sinusförmige Veränderung der RF-Leistung. Diese Arbeit beschränkt sich dagegen auf den Rechteckpuls, d.h. dass komplette Ein- und Abschalten der Entladung.

Es wurden systematisch der Einfluss der Parameter RF-Leistung, Totaldruck und Gasflüsse auf die zeitlichen Abhängigkeiten der Moleküldichten mittels TDLAS untersucht. Parallel erfolgte eine ellipsometrische Messung der Schichtdicke auf der Elektrode. Für einen Anwender ist der Einfluss der oben aufgeführten Parameter im Zusammenhang mit der Pulsform auf die Prozesse an den Oberflächen entscheidend, beispielsweise die optimalen Parameter für eine größtmögliche Beschichtungs- oder Ätzrate. Aus Sicht der Grundlagenforschung steht das Interesse an einem besseren Verständnis der Plasma-Oberflächen-Wechselwirkungen im Vordergrund. In diesem Kapitel werden grundlegende Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Radikale im Verbund mit Oberflächenprozessen in gepulsten Plasmen dargestellt. Es liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, eine (womöglich vollständige) Modellierung dieser Prozesse vorzunehmen. Doch die hier vorgestellten Ergebnisse können eine Grundlage für einen solchen Schritt bilden.

¹Das Tastverhältnis ist das Verhältnis der Zeit der Plasmaphase zur Gesamtperiodendauer.

6.1 Radikal- und Moleküldichten in einem gepulsten Fluorkohlenstoffplasma

6.1.1 Variation der Gaszusammensetzung

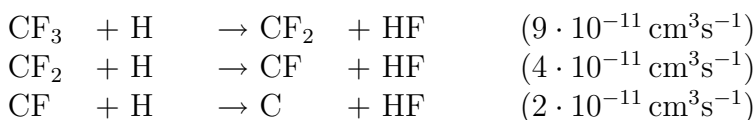
In Abbildung 6.1 sind die gemessenen Dichten von CF, CF₂ und C₂F₄ im gepulsten CF₄-Plasma unter Variation der Wasserstoffzumischung gezeigt. Der Gesamtgasfluss liegt dabei stets bei 10 sccm, wobei der Anteil von H₂ daran von einem reinen CF₄-Plasma (0 % H₂) bis zu einer Zumischung von 50 % H₂ variiert.

Grundsätzlich gilt, dass die Dichten der Radikale in der Phase der RF-Entladung durch Produktionsprozesse wie der Dissoziation ansteigen und nach Abschalten der Entladung durch Vernichtungsprozesse wie der Rekombination wieder abfallen. Umgekehrt verhalten sich die Dichten von stabilen Molekülen wie C₂F₄ im gepulsten Plasma, die im Plasma in der Regel abfallen und nach Abschalten der Entladung durch Rekombinationen kleinerer Radikale ansteigen.

Das beobachtete Verhalten unter verschiedenen Wasserstoffzumischungen lässt sich in drei Kategorien einteilen:

- *Keine Wasserstoffzumischung:* Im reinen CF₄-Plasma sind die Radikaldichten von CF und CF₂ am kleinsten. Nach dem Einschalten des Plasmas erreichen die Dichten schnell einen stationären Wert und fallen nach Abschalten der Entladung schnell wieder ab. C₂F₄ ist nicht detektierbar.
- *Kleine Wasserstoffzumischungen:* Bei einem Anteil von H₂ am Gesamtgasfluss von 20 oder 30 % sind die Dichten von CF₂ und CF maximal. Für CF wird nach Einschalten der Entladung ein kurzzeitiges Maximum der Dichte beobachtet. Auch die C₂F₄-Dichte ist unter diesen Bedingungen am höchsten.
- *Grosse Wasserstoffzumischungen:* Hier liegen die beobachteten Dichten von CF₂ und C₂F₄ wieder niedriger, sind aber immer noch größer als im reinen CF₄-Plasma. Der Verlauf der CF-Dichte ist bei 50 % H₂-Zumischung der gleiche wie im reinen CF₄-Plasma.

Die stärkere Produktion der Radikale bei Wasserstoffzumischung kann, wie in Kapitel 1 beschrieben, auf mehrere Einflüsse zurückgeführt werden: Wasserstoff dient zum einen als Fluorfänger, in dem es mit diesem das stabile HF bildet. Auf diese Weise werden Rekombinationsreaktionen der Radikale mit Fluor unterdrückt. Daneben kann atomarer Wasserstoff unter relativ großen Ratenkoeffizienten sukzessive Fluor von den Radikalen abstrahieren und HF bilden [45]:



Damit liessen sich die hohen Radikaldichten sowie die kurzzeitigen Maxima der CF-Dichte bei kleinen Wasserstoffzumischungen erklären. Befindet sich dagegen sehr viel Wasserstoff im Reaktor, so sinkt auf Grund der genannten Reaktionen die Radikaldichte wieder ab, da die Vernichtung der Radikale deren Produktion übersteigt.

Wie in Kapitel 6.2 gezeigt werden wird, hat die Wasserstoffzumischung desweiteren einen starken Einfluss auf die CF₂-Abklingkurven. Generell gilt, dass der Abfall der CF₂-Dichte im Vergleich zur CF-Dichte sehr viel langsamer abläuft [51].

An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Anstieg der C_2F_4 -Dichte nach Abschalten des Plasmas mit dem Abfall der CF_2 korreliert, sprich, ein größerer Abfall der CF_2 -Dichte in der Abklingphase entspricht einem größeren Anstieg der C_2F_4 -Dichte. Wird C_2F_4 in Folge der Rekombination zweier CF_2 -Radikale gebildet, dann muß dies auch der Fall sein. Dieser Umstand wurde genutzt, um aus den gemessenen Kurven die C_2F_4 -Dichte zu kalibrieren und daraus die bereits im Kapitel 4.3.2 angegebenen C_2F_4 -Linienstärken zu ermitteln.

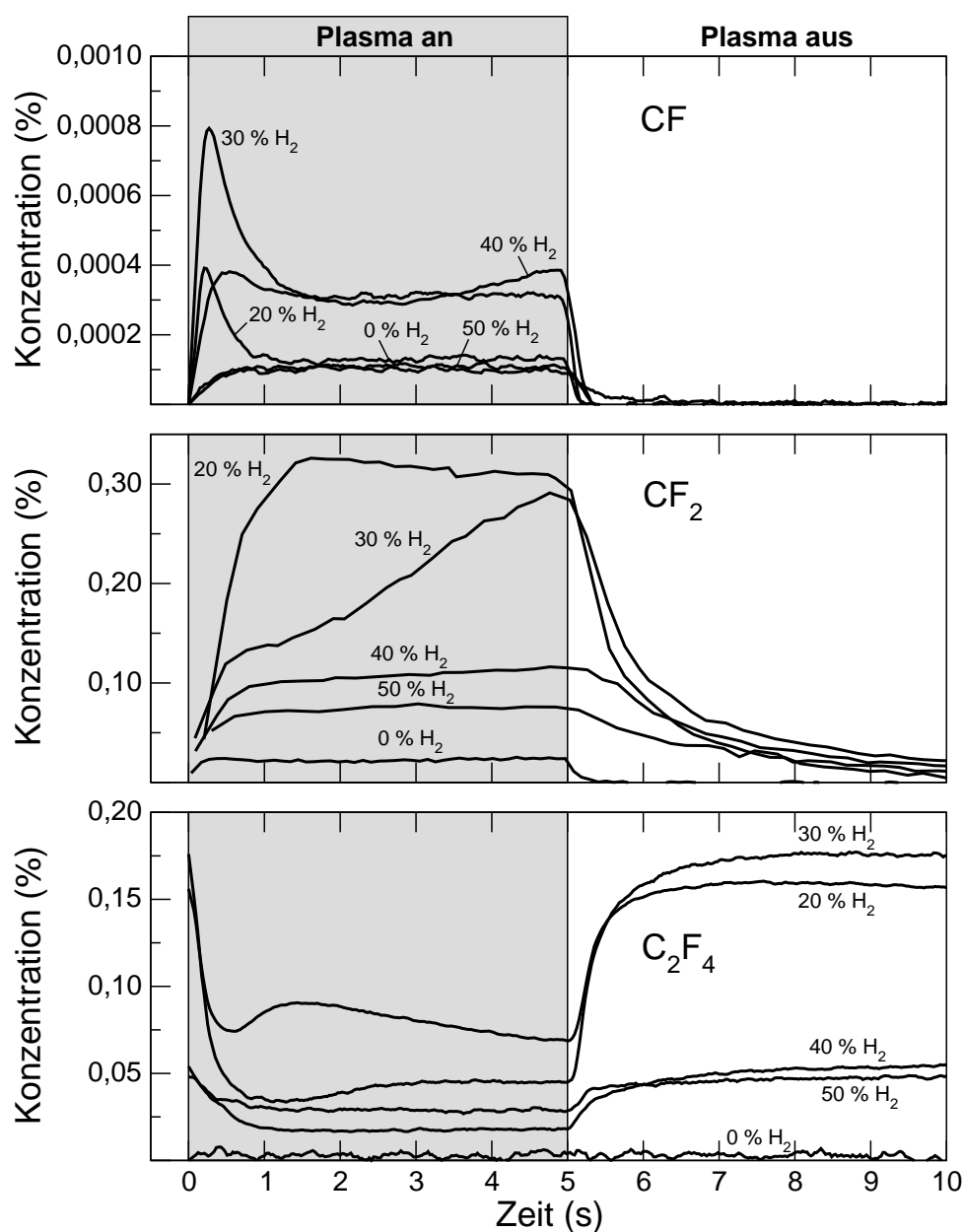


Abbildung 6.1: Zeitliche Verläufe der Dichten von CF (oben), CF₂ (mitte) und C₂F₄ (unten) unter verschiedenen Wasserstoffzumischungen zu CF₄. (50 Pa, 10 sccm Gesamtfluss, 50 W, 0.1 Hz)

6.1.2 Variation der RF-Leistung

In einem weiteren Experiment wurde die RF-Leistung variiert und der Einfluss auf die Moleküldichten untersucht. In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse dargestellt. Durch die Erhöhung der RF-Leistung vergrößert sich die Elektronendichte im Plasma, wodurch die durch Elektronenstöße ausgelösten Dissoziationsprozesse zunehmen und damit der Fragmentationsgrad in der Gasphase erhöht wird (vergleiche Abbildung 1.4). Daneben vergrößert sich die mittlere Randschichtspannung vor der RF-Elektrode: Positive Ionen werden bei höheren RF-Leistungen mit größeren Energien zur Oberfläche hin beschleunigt und damit Ätzprozesse verstärkt [10]

Die Messdaten zeigen mit zunehmender RF-Leistung eine Zunahme der gemessenen Dichte der Radikale, wobei sich für das CF-Radikal ab 50 W keine großen Unterschiede mehr ergeben. Für RF-Leistungen unter 100 W erreichen die CF₂-Dichten während der eine Sekunde dauernden Plasmaphase im Reaktor keinen stationären Endwert. Ab 100 Watt verändert sich der Dichteverlauf auch für CF₂ nur noch wenig. Die Stoffumwandlung und der Fragmentierungsgrad erreichen dann in der verwendeten Versuchsanordnung ihren maximalen Grad.

Auch in dieser Messung zeigt sich eine Korrelation zwischen CF₂- und C₂F₄-Dichte. Je stärker die CF₂-Dichte nach Abschalten der Entladung abfällt, desto stärker steigt die C₂F₄-Dichte an. Und in gleicher Weise wie C₂F₄ im Plasma dissoziiert steigt die CF₂-Dichte an. Die Dichten beider Spezies sind durch Dissoziations- und Rekombinationsprozesse stark gekoppelt.

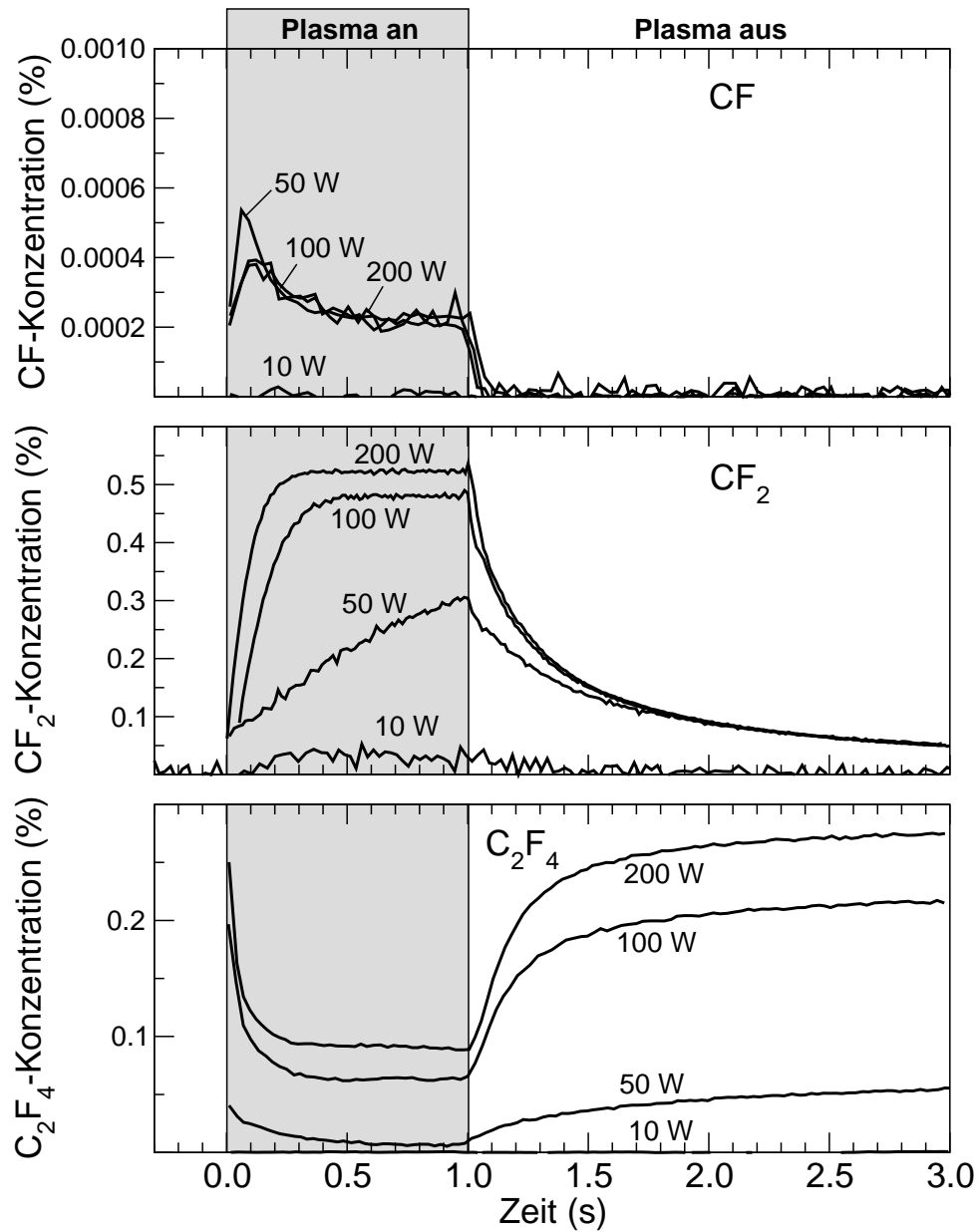


Abbildung 6.2: Zeitliche Verläufe der Dichten von CF, CF₂ und C₂F₄ bei verschiedenen RF-Leistungen. (50 Pa, 5 sccm CF₄, 2 sccm H₂, $t_{an} = 1$ s, $t_{aus} = 2$ s)

6.1.3 Variation des Tastverhältnisses

Das Pulsen der RF-Entladung soll den Einfluss des Ionenbombardements auf der RF-Elektrode verringern und den der Radikale an Schichtbildungs- oder Ätzprozessen erhöhen. In einer RF-Entladung, die nicht kontinuierlich in Betrieb ist, rekombinieren Ionen und Elektronen in weniger als einer Millisekunde nach Abschaltung der Entladung. Dagegen können die Radikale mit ihren größeren Lebensdauern auch in dieser Phase noch mit den Oberflächen reagieren bzw. in der Gasphase zu größeren, stabilen Produkten bis hin zu Oligomeren rekombinieren. Die Lebensdauern reichen dabei im Fall von CF_2 bis in den Sekundenbereich, während das CF-Radikal wie gezeigt innerhalb einer Zehntelsekunde verschwindet.

Das Tastverhältnis ist hier das Verhältnis der Plasma-an-Zeit zur gesamten Pulsdauer in Prozent. Je größer das Tastverhältnis ist, desto länger dauert die Plasma-phase im Vergleich zur gesamten Periodendauer und damit auch der Einfluss der Ionen im Vergleich zu dem der Radikale.

In Abbildung 6.3 sind die Dichten von CF im gepulsten CF_4/H_2 -Plasma unter verschiedenen Tastverhältnissen der Pulse dargestellt. Das Tastverhältnis wurde dabei von 10 % (kurze Plasmaphase) bis 90 % (Plasma fast kontinuierlich) bei einer Periodendauer von 5 Sekunden variiert. Abbildung 6.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Dichten von CF_2 unter gleichen Bedingungen. In der oberen Abbildung wurden die Dichten aus der Absorption der Linie $\text{Q}_3(3)$ bei $1114,0547 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt, in der unteren Abbildung dagegen mit Hilfe der Linie $\text{P}_{10}(17)$ bei $1096,4123 \text{ cm}^{-1}$. Auf die Unterschiede wird am Ende dieses Abschnitts detaillierter eingegangen.

Interessant ist bei den Verläufen der CF-Konzentration, dass deren Konzentration zwar innerhalb von ein bis zwei Sekunden ein konstantes Niveau erreicht, dabei aber unmittelbar nach Einschalten der Entladung ein kurzzeitiges Maximum durchläuft. Ein solches Maximum ist auch in den Abbildungen 6.1 und 6.2 für CF zu finden. Es tritt erst ab einem Tastverhältnis von 30 % auf, aber wird ab 40 % mit größeren Tastverhältnissen wieder schwächer. Bei Plasma-an-Zeiten von 0,5 und 1,0 Sekunden tritt dieses Maximum nicht auf, obwohl die Dauer der kurzzeitigen Erhöhung der CF-Dichte selbst weniger als 0,5 Sekunden dauert. Der starke Rückgang des Phänomens für Tastverhältnisse ab 40 % spricht dafür, dass dessen Ursache bei längeren Plasma-an-Zeiten abnimmt. Als Ursache für die kurzzeitige Erhöhung der CF-Dichte nach Einschalten der Entladung sollen hier drei mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden:

- Die Dissoziation von größeren Molekülen und Radikalen unter Abspaltung eines CF-Radikals,
- Oberflächenprozesse, bei denen CF-Radikale beispielsweise durch den Beschuss mit positiven Ionen aus einer *a*-C:F-Schicht generiert werden,
- Eine Reaktion von CF_2 mit atomarem Wasserstoff, wie sie in den Kapiteln 6.1 und 1.3 beschrieben wird.

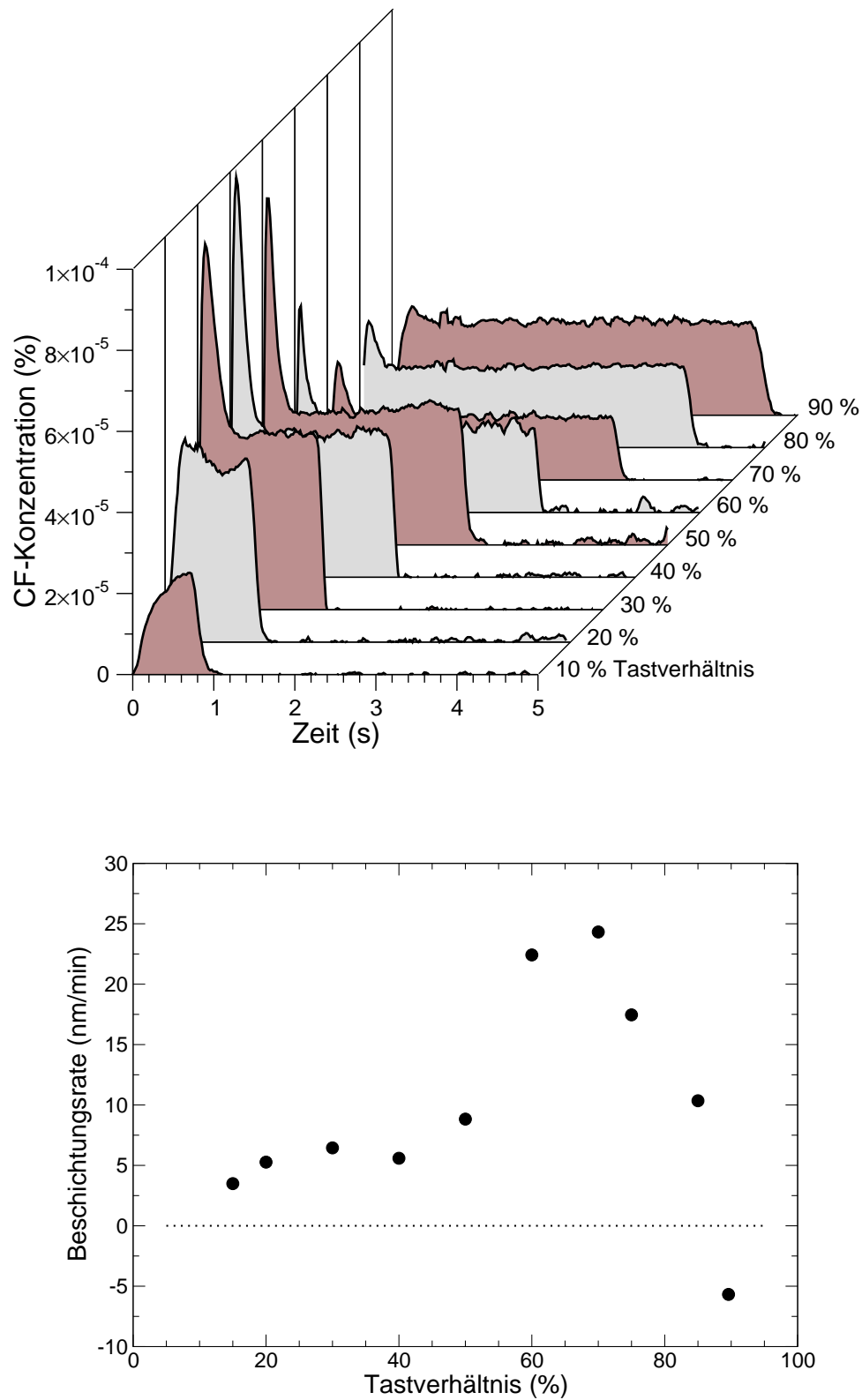


Abbildung 6.3: Zeitliche Verläufe der Dichten von CF (oben) bei verschiedenen Tastverhältnissen und die parallel gemessene Beschichtungsrate (unten) (50 Pa, 5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 100 W, 0,2 Hz).

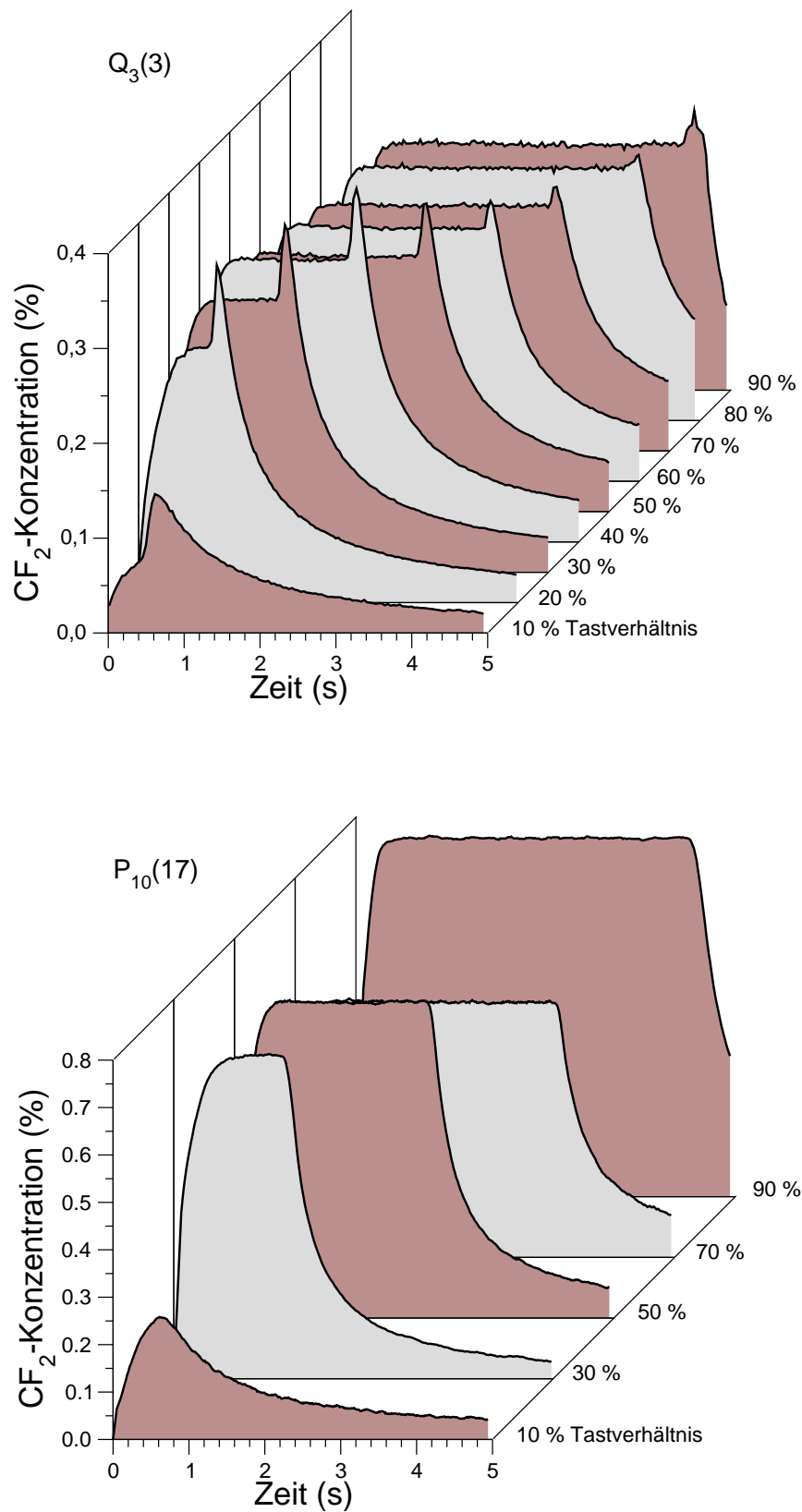


Abbildung 6.4: Vergleich der CF_2 Dichteverläufe im gepulsten Plasma gemessen mit der Absorptionslinie $Q_3(3)$ (oben) und $P_{10}(17)$ (unten) aus der ν_3 -Bande. (50 Pa, 5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 100 W, 0,2 Hz)

Für die erste Möglichkeit, der Produktion durch Elektronenstoss-Dissoziation, kommen folgende Reaktionen in Frage:

	Reaktion	Ratenkoeffizient	Referenz
1)	$\text{CHF}_3 + e \rightarrow \text{CF} + \text{HF} + \text{F} + e$	$6,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[42]
2)	$\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF} + 3\text{F} + e$	$1,6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[37]
3)	$\text{CF}_3 + e \rightarrow \text{CF} + 2\text{F} + e$	$3,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[146]
4)	$\text{CF}_2 + e \rightarrow \text{CF} + \text{F} + e$	$1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[146]

Für andere Moleküle konnten in der Literatur keine Dissoziationsreaktionen gefunden werden, bei denen CF ein Produkt ist. Für C_2F_4 gibt es eine Reaktion, bei der das Ion CF^+ als Produkt entsteht, allerdings mit einem verschwindend kleinen Ratenkoeffizienten von $1,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3\text{Molekül}^{-1}\text{s}^{-1}$ [147]. Wegen der sehr kleinen Ratenkoeffizienten kommen auch die Reaktionen 1) und 2) nicht für die starke CF-Produktion am Anfang der Entladung in Frage. Bleiben die Dissoziationen von CF_2 und CF_3 . Wie aber gleich gezeigt wird, kommt zumindest CF_2 ebenfalls nicht als Quelle in Betracht.

Vorher soll noch die CF-Produktion aus dem ionengestützten Ätzen einer *a*-C:F-Schicht genauer betrachtet werden. Abbildung 6.3 (unten) zeigt die Beschichtungsrate bei verschiedenen Tastverhältnissen unter gleichen Prozessbedingungen wie jene bei den Dichtemessungen. Unter allen Bedingungen kommt es zu einer Schichtbildung, mit Ausnahme des Prozesses bei einem Tastverhältnis von 90 %, bei dem die Schicht wie auch in einer kontinuierlichen Entladung unter gleichen Bedingungen abgetragen wird. Hier ist der Einfluss des Ionenbombardements auf die RF-Elektrode zu gross als dass sich eine Schicht bilden könnte.

Eine maximale Beschichtungsrate tritt dagegen bei einem Tastverhältnis zwischen 60 und 70 % auf. Gleichzeitig sind unter diesen Bedingungen die Dichten von CF und CF_2 kleiner als bei anderen Tastverhältnissen; also ein Hinweis darauf, dass diese Radikale wenn auch vielleicht nicht direkt, so doch zumindest indirekt zum Schichtwachstum beitragen. Unter ätzenden Bedingungen steigt die Dichte der Radikale dagegen an und ist hier für CF_2 sogar am höchsten.

Könnten die Schichtprozesse nun für das kurzzeitige Maximum der CF-Dichte verantwortlich sein? Die Beschichtungsrate nimmt mit einem steigenden Tastverhältnis nicht gleichförmig zu, sondern durchläuft ein niedriges Plateau zwischen den Tastverhältnissen 20 % und 50 %, also genau den Bedingungen, bei denen das Maximum der CF-Dichte am deutlichsten ausgeprägt ist.

Die in gepulsten Plasmen abgeschiedenen *a*-C:F-Schichten weisen in der Regel einen geringeren Vernetzungsgrad auf als solche, die mit kontinuierlichen Entladungen hergestellt wurden [98, 94]. Der Fluoranteil ist in diesen Schichten damit größer, da es weniger C-C-Bindungen gibt [99]. Gering vernetzte Schichten lassen sich allerdings im Plasma auch leichter wieder ätzen. Das könnte das CF-Maximum erklären. Ein größeres Tastverhältnis in Richtung kontinuierliche Entladung würde dagegen eine stärkere Vernetzung innerhalb der Schichten und damit eine Reduzierung der Höhe des CF-Maximums bewirken. Dies deckt sich auch mit Beobachtungen von TAKADA *et al.*, die eine Fluorkohlenstoffschicht als Quelle für CF_x -Radikale für den Fall ausmachten, dass die Schicht einen hohen Anteil von CF_2 -Bindungen enthält [72].

Eine CF-Produktion aus CF_2 könnte entweder direkt durch Elektronenstoss-Dissoziation von CF_2 oder durch eine Reaktion von CF_2 mit atomarem Wasserstoff geschehen. Gegen diese Prozesse als Grund für das CF-Maximum sprechen die Verläufe

der CF_2 -Dichten: Wie aus den CF_2 -Kurven (Abbildung 6.4) ersichtlich, ist die CF_2 -Dichte am Ende eines Pulses und damit auch zu Beginn des kommenden Pulses umso größer, je kürzer die Phase ohne Entladung ist. Es dürfte erwartet werden, dass bei der Produktion von CF aus CF_2 die CF-Dichte mit der von CF_2 korreliert. Das kurzzeitige CF-Maximum ist dagegen am größten bei einem Tastverhältnis von 30 % und wird bei größeren Tastverhältnissen wieder kleiner. Auch zeigen die CF-Verläufe in Abbildung 6.1 ein solches Maximum nur bei H_2 -Zumischungen von 20 und 30 %, bei höheren H_2 -Zumischungen dagegen nicht, was gegen einen Wasserstoff-unterstützten Prozess spricht.

Der unterschiedliche Dichteverlauf für CF_2 in Abbildung 6.4 ist der unterschiedlichen Abhängigkeit der Linienstärke von der Rotationstemperatur geschuldet. Die Temperatur-Abhängigkeiten der Linien $\text{Q}_3(3)$ und $\text{P}_{10}(17)$ der ν_3 -Bande von CF_2 werden im Kapitel 7 in den Abbildungen 7.2 und 7.10 gezeigt und werden detailliert im Zusammenhang mit der Bestimmung der CF_2 -Rotationstemperatur diskutiert. Während die Linienstärke von $\text{Q}_3(3)$ mit der Erhöhung der Rotationstemperatur stark abfällt, steigt diese für $\text{P}_{10}(17)$ erst an bevor sie wieder etwas abfällt. Die Abbildungen der CF_2 -Dichten zeigen die bei konstanter Linienstärke² gemessenen Werte. Da die Rotationstemperaturen im Plasma 50–200 K über der Raumtemperatur liegen können und nach Abschalten der Entladung schnell wieder auf die Raumtemperatur abfallen (siehe Kapitel 7), erreicht die mit der $\text{Q}_3(3)$ -Linie gemessene Absorption nach Abschalten der Entladung ein scheinbares kurzzeitiges Maximum. Die Linienstärke der $\text{P}_{10}(17)$ -Linie ändert sich dagegen kaum für Rotationstemperaturen zwischen 300 und 500 K, womit die mit dieser Linie gemessenen Dichten nicht einer solchen Verfälschung unterliegen.

6.2 Zeitkonstanten und Ratenkoeffizienten für die Plasma-off-Phase

Das Abklingverhalten eines Radikals wird durch viele Reaktionen bestimmt, die sich vereinfacht für ein homogenes Plasma in zwei Klassen einteilen lassen: Reaktionen erster und zweiter Ordnung. Diese lassen sich zusammengefasst in einer Bilanzgleichung für die Radikaldichte n schreiben als

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n - 2k_2 n^2. \quad (6.1)$$

In dem Term erster Ordnung lassen sich neben echten Reaktionen erster Ordnung auch Verlustprozesse durch Diffusion und Oberflächenreaktionen integrieren. In der obigen Formulierung werden in dem effektiven Koeffizienten k_1 alle diese Reaktionen zusammengefasst. Dabei ist zu bedenken, dass die Dichten der Reaktionspartner wie auch die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit einer Oberfläche zeitlich meist nicht konstant sind, weshalb auch k_1 nicht konstant ist. Ohne die genaue Kenntnis der in Frage kommenden Reaktionen bleibt aber kein anderer Ausweg, als in einer ersten Näherung von einem konstanten k_1 auszugehen.

²Zeitlich veränderliche Linienstärken sind in der Software TDLWintel nicht vorgesehen. Das würde auch einen Input der aktuell gültigen Rotationstemperatur erfordern, der bis jetzt nicht zu leisten ist.

Daneben umfasst der Koeffizient k_2 solche Reaktionen, in denen zwei Radikale beteiligt sind. Dies ist vor allem die Rekombination zweier Radikale, eventuell unter Beteiligung eines dritten Stoßpartners, der auch die Reaktorwand darstellen kann.

Eine Lösung obiger Differentialgleichung ist

$$n(t) = \left[\left(2\frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{n_0} \right) e^{k_1 t} - 2\frac{k_2}{k_1} \right]^{-1}. \quad (6.2)$$

Diese reduziert sich im Falle allein vorliegender Reaktionen erster Ordnungen zu

$$n(t) = n_0 e^{-k_1 t} \quad (6.3)$$

bzw. für reine Reaktionen zweiter Ordnungen zu

$$n(t) = \left(2k_2 t + \frac{1}{n_0} \right)^{-1}. \quad (6.4)$$

Um zu entscheiden, ob eine Abklingkurve den einen oder anderen Fall oder eine Überlagerung aus beiden repräsentiert, kann das Verhältnis n_0/n gebildet werden, das für allein vorherrschende Reaktionen zweiter Ordnungen eine lineare Zeitabhängigkeit aufweist:

$$\frac{n_0}{n(t)} = 2k_2 n_0 t + 1. \quad (6.5)$$

In Abbildung 6.5 sind beispielhaft die berechneten zeitlichen Verläufe der Dichte für einen Vernichtungsprozess 2. Ordnung und für einen Vernichtungsprozess aus 1. und 2. Ordnung sowie die dazugehörigen zeitlichen Verläufe von n_0/n dargestellt. Den Abklingkurven der Dichte ist nicht direkt anzusehen, auf welcher Art von Prozess sie zurückgehen. Auch eine logarithmische Darstellung kann dies nicht klären. Wird dagegen n_0/n über der Zeit aufgetragen, so ist nur für reine Prozesse zweiter

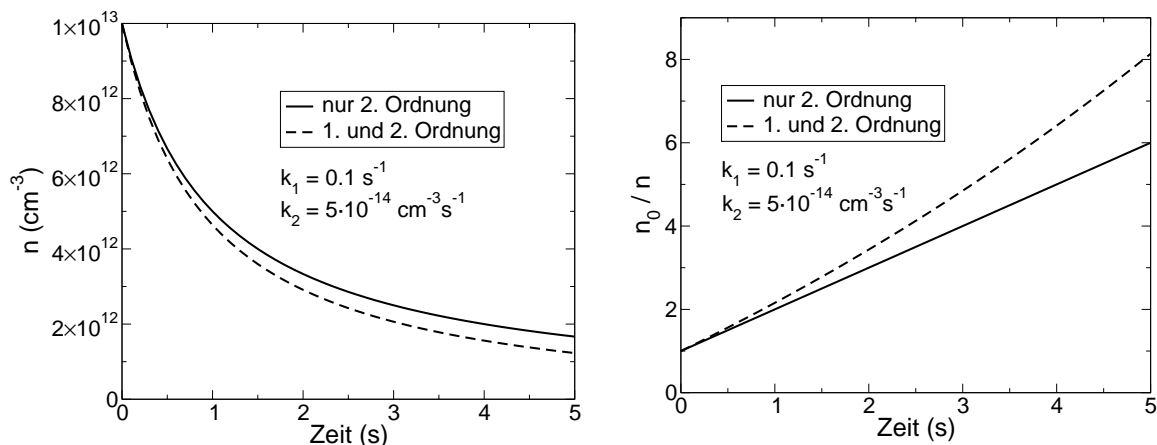


Abbildung 6.5: Links: Berechnete Abklingkurven für einen reinen Prozess 2. Ordnung und einem Prozess aus 1. und 2. Ordnung. Rechts: Die dazugehörige Zeitabhängigkeit von n_0/n für diese beiden Abklingkurven.

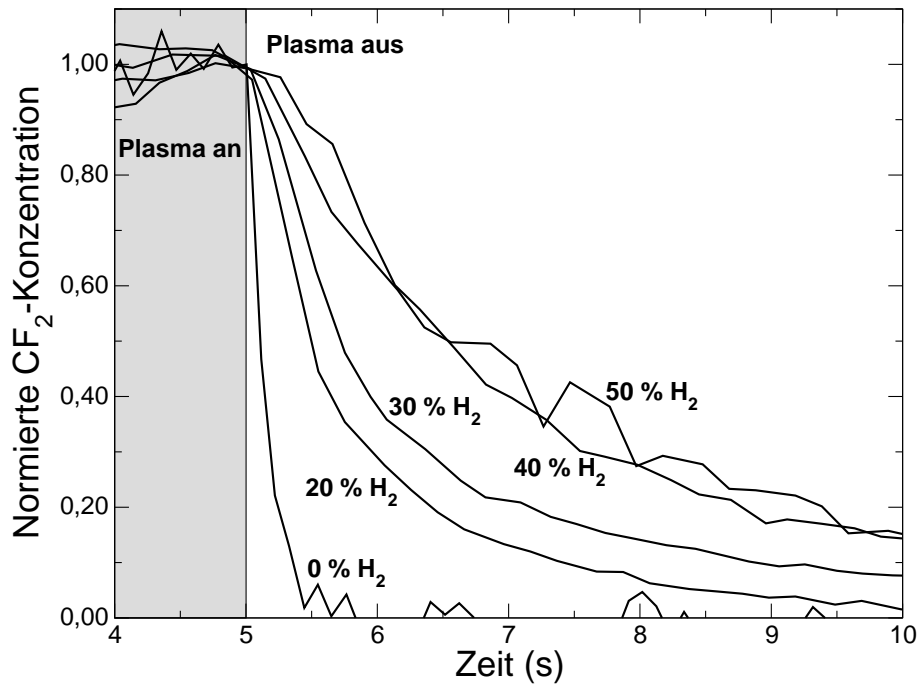


Abbildung 6.6: Normierte Abklingkurven für Prozesse mit verschiedenen Wasserstoffzumischungen im CF_4 -Plasma (50 Pa, 10 sccm Gesamtfluss, 50 W, 0.1 Hz).

Ordnung eine lineare Zeitabhängigkeit gegeben.

Zeitkonstanten für die CF_2 -Abklingphase bei Variation der Wasserstoffzumischung

Werden die in Abbildung 6.1 gezeigten CF_2 -Dichteverläufe auf den Zeitpunkt der Plasmaabschaltung normiert, so ergibt sich das in Abbildung 6.6 gezeigte Bild. Auf den ersten Blick fällt auf, dass CF_2 in der Phase ohne Plasma umso langsamer abgebaut wird, je höher die Wasserstoffzumischung ist. Während die Zeitkonstante des CF_2 -Abfalls im reinen CF_4 -Plasma ungefähr eine Zehntelsekunde beträgt, liegt sie bei Wasserstoffzumischungen im Bereich von einer und mehr Sekunden.

Diese Abklingkurven lassen sich *nicht* mit einem Prozess 2. Ordnung allein beschreiben, wie in Abbildung 6.7 zu erkennen ist: Es liegen für n_0/n keine linearen Zeitabhängigkeiten vor, wobei die Abweichung von der Linearität umso größer wird, je weniger Wasserstoff zugemischt wird.

Die Rekombination zweier CF_2 -Radikale zu C_2F_4 stellt den wesentlichen Prozess zweiter Ordnung in Fluorkohlenstoffplamen dar. Der Ratenkoeffizient wurde wie in Kapitel 1.3 erwähnt von SHARP *et al.* in einer direkten Messung mittels UV-Absorption an CF_2 zu $4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ gemessen [50]. Von anderen Gruppen wurden auch höhere Werte von $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ bis $7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ bestimmt [148, 77, 48]. Alle diese Werte erwiesen sich in dieser Arbeit als zu groß. Mit einem Wert von $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ist dagegen eine Beschreibung der hier gezeigten CF_2 -Abklingkurven möglich. Der Ratenkoeffizient k_2 für die Rekombination zweier CF_2 -Radikale sollte nicht von der Wasserstoffzumischung abhängen, weshalb er auch hier konstant gehalten wurde.

Es sind also Reaktionen erster Ordnung, die die verschiedenen schnellen CF_2 -Abklingkurven von CF_2 bei der Variation der Wasserstoffzumischung bewirken. Für die ge-

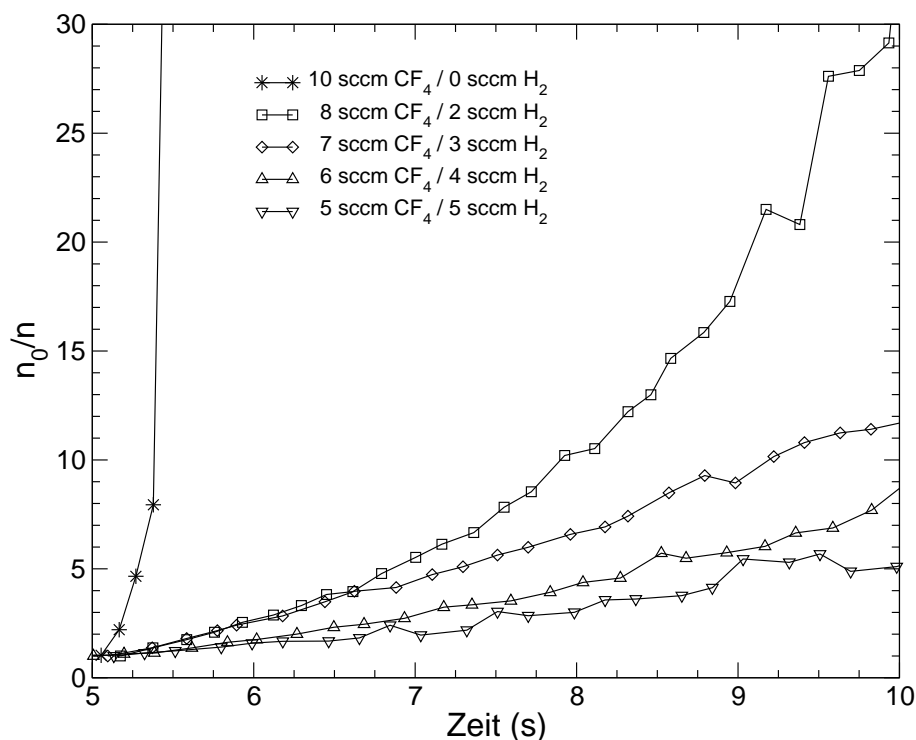


Abbildung 6.7: Die Zeitabhängigkeit von n_0/n für die CF_2 -Dichten nach Abschalten der Entladung in Prozessen mit verschiedenen Wasserstoffzumischungen im CF_4 -Plasma (50 Pa, 10 sccm Gesamtfluss, 50 W, 0.1 Hz).

messenen Kurven wurde ein effektiver Ratenkoeffizient k_1 ermittelt, der in sich alle Reaktionen erster Ordnung vereint. Dieser stellt keinen echten Ratenkoeffizient im eigentlichen Sinne dar, da in ihm auch die Teilchendichten der Reaktionspartner (etwa H und F) enthalten sind. Streng genommen ist dieses k_1 daher nicht zeitlich konstant. Allerdings kann eine Zeitabhängigkeit von k_1 mit dem vorliegenden Datenmaterial nicht bestimmt werden: Mit einer hinreichend großen Zahl an Parametern könnte *jede* Funktion beschrieben werden, aber das bedeutet nicht, dass dann noch eine physikalische Relevanz der Parameter abgeleitet werden. Es wird daher im folgenden ein zeitlich konstantes k_1 vorausgesetzt.

In Abbildung 6.8 ist das Ergebnis für die verschiedenen k_1 dargestellt. Für ein reines CF_4 -Plasma ist dieser sehr groß ($6,8\text{s}^{-1}$) und damit hauptverantwortlich für den sehr schnellen CF_2 -Abfall unter diesen Bedingungen. Mit steigender Zumischung von Wasserstoff fällt k_1 ab und wird immer unbedeutender: Die Abklingkurven entsprechen mehr und mehr einem Prozess zweiter Ordnung. Wie ist dies zu erklären?

In Kapitel 1.3 sind verschiedene Verlustreaktionen von CF_2 in der Gasphase beschrieben worden. Als Reaktionen erster Ordnung kommen hier vor allem die Reaktionen von CF_2 mit atomarem Fluor und Wasserstoff in Frage. Im reinen CF_4 -Plasma sind die Fluordichten sehr hoch, da für jedes aus CF_4 dissoziiertes CF_3 -Radikal ein Fluoratom frei wird, für jedes CF_2 -Radikal zwei Fluoratome und für jedes CF-Radikal sogar drei. Daneben sind die CF_2 -Wechselwirkungen mit den Oberflächen zu berücksichtigen. Die Gruppe um CZARNETZKI fand hohe Sticking-Koeffizienten mit Werten von 0,2 (RF-Elektrode) und 0,7 (geerdete Reaktorwand), die eine hohe Wahrscheinlichkeit für den Verlust von CF_2 an den Oberflächen nahelegen [56]. Dies erklärt das schnelle Abklingen der CF_2 -Dichte im reinen CF_4 -Plasma.

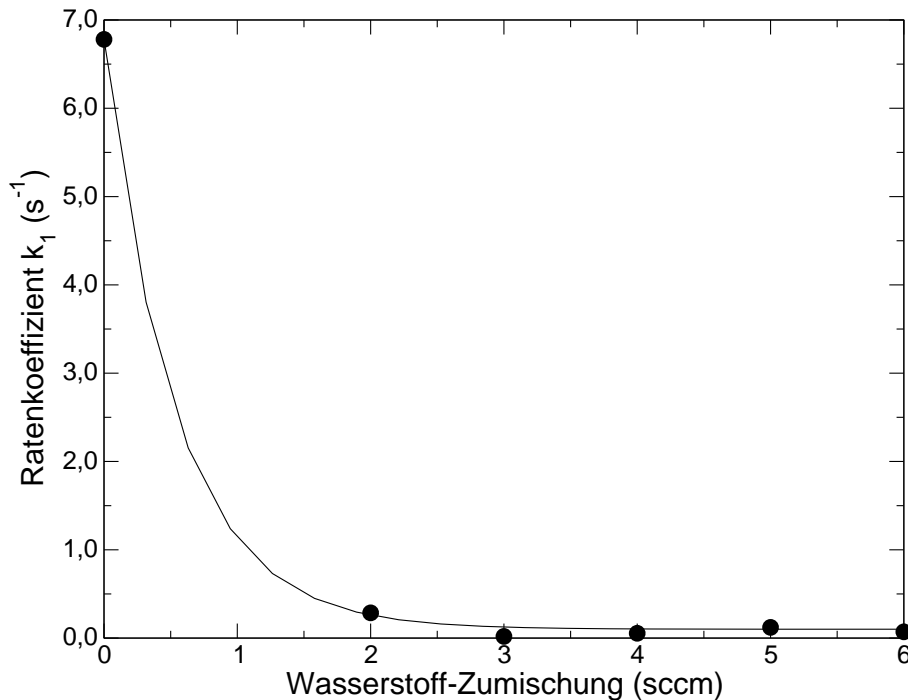


Abbildung 6.8: Ermittelte Werte für den effektiven Ratenkoeffizient k_1 für die in Abbildung 6.1 dargestellten CF_2 -Abklingkurven.

Wird nun Wasserstoff zugemischt, wird Fluor in HF gebunden. Zusätzlich kommt es zur Bildung von $a\text{-C:F}$ -Schichten an den Oberflächen, für die die Reaktionswahrscheinlichkeit von CF_2 im Vergleich zur sauberen Reaktorwand viel kleiner ist [57, 27]. So wird die Rekombination zweier CF_2 -Radikale der dominante Verlustprozess für CF_2 , wie es auch durch die zunehmende Linearität der Zeitabhängigkeit von n_0/n in Abbildung 6.7 deutlich wird.

Den Einfluss der Reaktorwand auf das CF_2 -Abklingverhalten zeigt auch sehr deutlich Abbildung 6.9. Die Abbildung zeigt die Abklingkurven von CF_2 im reinen CF_4 -Plasma für zwei verschiedene Reaktor Konfigurationen: in der ersten sind die Wände des Reaktors „sauber“, d.h. frei von $a\text{-C:F}$ -Schichten; wohingegen in der zweiten

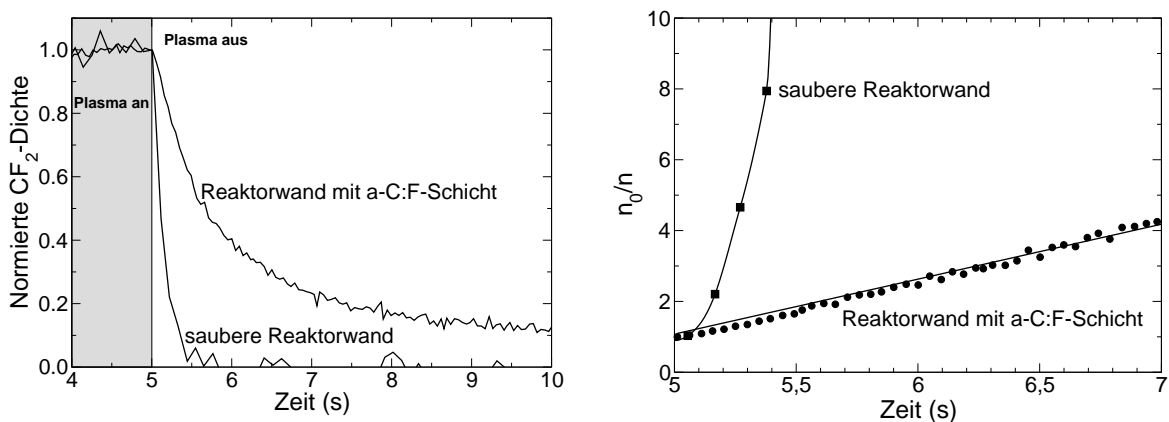


Abbildung 6.9: Verhalten von CF_2 nach Abschalten der Entladung im reinen CF_4 -Plasma in einem sauberen Reaktor im Vergleich zu einem Reaktor mit einer $a\text{-C:F}$ -Schicht an den Wänden (50 Pa, 10 sccm CF_4 , 50 W, 0,1 Hz) **Links:** normierte Dichte, **rechts:** das dazugehörige Verhalten von n_0/n .

Konfiguration die Wände mit genau so einer Schicht bedeckt sind. In einem „eingefahrenen“ Reaktor, d.h. mit Fluorkohlenstoffschichten an den Wänden, nimmt die CF_2 -Dichte nach Abschalten der Entladung sehr viel langsamer ab. Dies geht soweit, dass n_0/n in diesem Fall eine fast lineare Zeitabhängigkeit erreicht, in diesem Fall also die Vernichtungsprozesse fast ausschließlich aus Prozessen 2. Ordnung bestehen. Die CF_2 -Verluste an den Wänden sind im Gegensatz zum Prozess mit sauberen Reaktorwänden vernachlässigbar geworden.

Zeitkonstanten für die CF_2 -Abklingphase bei Variation der RF-Leistung

Ist der Ratenkoeffizient k_2 für verschiedene Wasserstoff-Zumischungen noch konstant, so können die CF_2 -Abklingkurven für verschiedene Entladungsleistungen im gepulsten Plasma nicht mehr mit dem gleichen k_2 beschrieben werden.

Abbildung 6.10 zeigt im linken Teil ähnliche CF_2 -Dichteverläufe wie sie schon in Abbildung 6.2 zu sehen waren, allerdings hier bei einem größeren CF_4 -Anteil am Gasfluss und längeren Puls- und Pausenzeiten. Die CF_2 -Dichten liegen wieder umso höher, je größer die Entladungsleistung ist. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die zum Zeitpunkt des Abschaltens der Entladung normierten Dichten von CF_2 und die Abklingkurven. Die Dichte fällt umso schneller ab, je höher die RF-Leistung in der Plasmaphase zuvor war. Zum Zeitpunkt des Abschaltens der Entladung müssen also je nach RF-Leistung verschiedene Zusammensetzungen der Gasphase und Oberflächeneigenschaften vorliegen. Auch hier ist es nicht möglich, das Abklingverhalten allein mit einem Prozess erster oder allein mit einem Prozess zweiter Ordnung zu beschreiben.

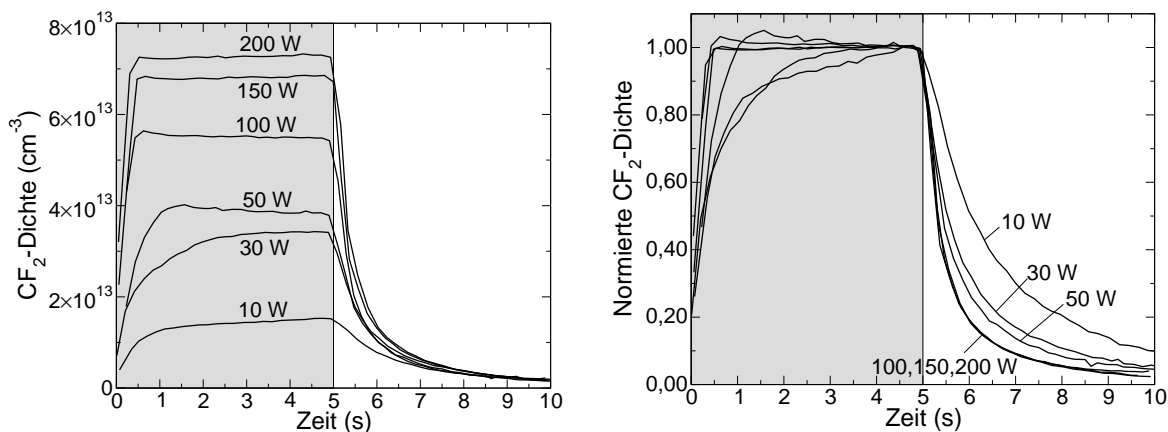


Abbildung 6.10: Links: CF_2 -Dichten bei verschiedenen RF-Leistungen im gepulsten Plasma. Rechts: Die gleichen Kurven auf den Wert zum Zeitpunkt des Abschaltens der Entladung normiert (50 Pa, 8 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 0,1 Hz).

Auch ist es nicht möglich, die Abklingkurven mit einem konstanten k_2 zu beschreiben. Vielmehr muss für jede Abklingkurve sowohl k_1 als auch k_2 angepasst werden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 6.11: Während k_1 mit steigender RF-Leistung nur leicht abfällt, steigt der Wert für k_2 von $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 10 W auf den Wert von $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ab 100 W an. Die Ursache für dieses Verhalten bleibt allerdings unbekannt. Eine anderer Ratenkoeffizient auf Grund einer anderen Temperatur im Plasma bedingt durch Änderung der RF-Leistung kommt als Erklärung nicht in Frage, da das Abklingverhalten von CF_2 in den ersten 5 Sekunden nach Abschalten

der Entladung gemessen wurde. Wie Kapitel 7 gezeigt wird, sinken die während der Plasmaphase vorliegenden höheren Temperaturen nach Abschalten der Entladung innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde auf Raumtemperatur ab. Alle Abklingkurven wurden also praktisch für Raumtemperatur gemessen.

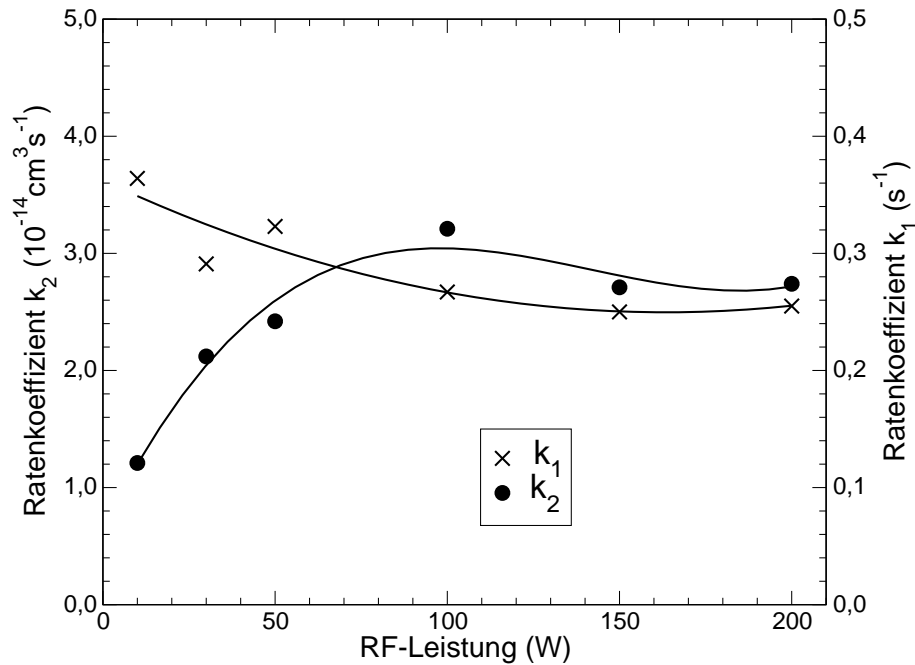


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der ermittelten effektiven Ratenkoeffizienten k_1 und k_2 von der RF-Leistung (50 Pa, 8 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 0,1 Hz).

7 Temperaturbestimmung mittels TDLAS

7.1 Temperaturen in Fluorkohlenstoffplasmen

Da sich die in dieser Arbeit verwendeten RF-Plasmen nicht einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden, ist der Temperaturbegriff kritisch und mit einer gewissen Sorgfalt zu verwenden. Für Moleküle werden die Translations- oder kinetische Gastemperatur T_{kin} , die Rotationstemperatur T_{rot} sowie die Vibrationstemperatur T_{vib} unterschieden. Während die kinetische Temperatur für alle Moleküle die gleiche sein sollte, variieren die letzten beiden je nach Art des Moleküls [149].

Typischerweise gilt $T_{kin} \lesssim T_{rot} \ll T_{vib}$, wobei die Temperaturen stark von der Art der Entladung abhängen. In den in dieser Arbeit verwendeten kapazitiv gekoppelten RF-Entladungen liegen die Rotationstemperaturen meist etwas über der Raumtemperatur. So wurden für CF Rotationstemperaturen von 350 ± 40 K in CHF₃-Plasmen [43, 136] und für CF₂ Temperaturen von 350 ± 20 K in CF₄-Plasmen gemessen [150]. Auch Modellrechnungen bestätigen Rotationstemperaturen von 40–60 K über der Raumtemperatur [151]. In induktiv gekoppelten RF-Entladungen ist die Energiedichte höher, so dass die Rotationstemperaturen ebenfalls höher liegen. Hier wurden für CF Werte im Bereich von 1000 K gemessen [152], für das C₂-Molekül auch schon 1800 K [149]. Auch in ECR- und Mikrowellen-Plasmen kommen höhere Rotationstemperaturen vor, so 700 K für das CF und CF₂-Radikal [153] oder 600 K für das CH₃-Radikal [154].

7.2 Bestimmung der CF₂-Rotationstemperatur über einen Boltzmannplot

Die Linienstärke ist abhängig von der Rotationstemperatur und bei einer angenommenen Boltzmannverteilung der Rotationsenergieniveaus innerhalb eines Vibrationszustandes ergibt sich für sie die in Gleichung (2.16) beschriebene Form. Wird in diese der Ausdruck aus Gleichung (2.15) eingesetzt, so erhält man

$$\int k(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{12} \frac{g_1}{Q} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \mu^2 A \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{12}}{k_B T}\right)\right] \cdot n. \quad (7.1)$$

Für alle Linien innerhalb einer Vibrationsbande können die konstanten Terme zusammengefasst werden, wobei sich auch der Ausdruck in den eckigen Klammern für benachbarte Linien kaum ändert:

$$\int k(\nu) d\nu = C g_1 A \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right). \quad (7.2)$$

Ein Logarithmieren und Umstellen der Gleichung führt zu

$$\ln \frac{1}{g_1 A} \int k(\nu) d\nu = -\frac{E_1}{k_B T} + C. \quad (7.3)$$

Wird also der Term auf der linken Seite, der Logarithmus der *gewichteten Absorption* jeder einzelnen Linie, über den jeweiligen Wert für $-E_1/k_B$ der Linien aufgetragen, so ist das Ergebnis eine Gerade mit der Steigung $1/T$. Ein solches Diagramm wird *Boltzmannplot* genannt. Auf diese Weise kann aus den gemessenen Absorptionen mehrerer Linien einer Vibrationsbande die Rotationstemperatur bestimmt werden.

Mit dem Boltzmannplot ist es also möglich, die Rotationstemperatur einer Spezies im Plasma zu bestimmen. Auf der anderen Seite ist ein Boltzmannplot nur dann möglich, wenn die Verteilung der Energieniveaus der Boltzmannverteilung folgt. Mit einem erfolgreichen Boltzmannplot kann also gleichzeitig die für die Berechnung der Linienstärke gemachte Annahme einer Boltzmannverteilung der Niveaus bestätigt werden.

Um die Methode des Boltzmannplots anzuwenden werden Messdaten mit höchster Genauigkeit für die Absorption benötigt, wobei die Linienstärken der Absorptionslinien eine möglichst unterschiedliche Temperaturabhängigkeit aufweisen sollten. Eine solche unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Linienstärken ist durch die Linien im Spektralbereich um $1096\text{--}1097\text{ cm}^{-1}$ gegeben (Abbildung 4.8).

Die in Kapitel 7.2 beschriebene Methode zur Bestimmung der CF_2 -Rotationstemperatur mittels eines Boltzmannplots wurde auf 11 CF_2 -Linien in dem Spektralbereich von 1096 cm^{-1} bis 1097 cm^{-1} angewendet. Für einen Boltzmannplot werden die Logarithmen der gewichteten Absorptionen von jeder dieser Linie über der Energie des unteren Niveaus aufgetragen. Die Werte für die Energieniveaus E_1 und das

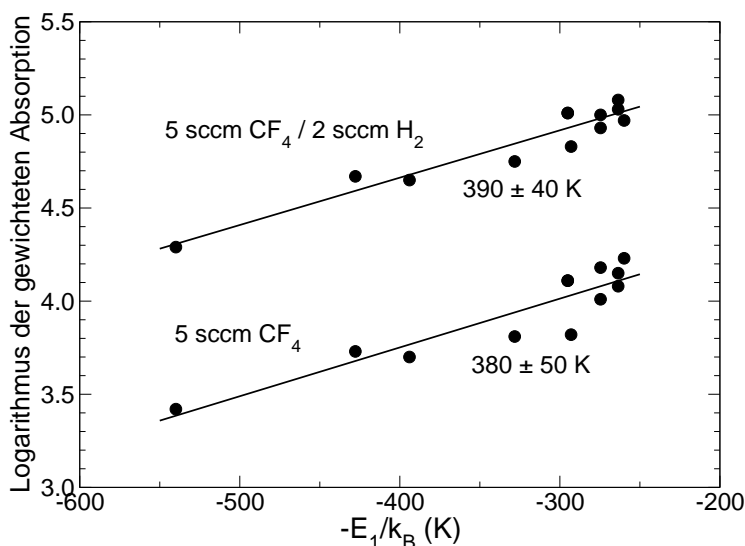


Abbildung 7.1: Zwei Boltzmannplots mit 11 verschiedenen CF_2 -Absorptionslinien im reinen CF_4 -Plasma und unter Zumischung von Wasserstoff (50 Pa, 100 W).

Tabelle 7.1: Spektroskopische Größen der 11 für den Boltzmannplot verwendeten CF_2 -Linien aus dem P-Zweig der ν_3 -Bande.

J	K	ν (cm^{-1})	E_1/k_B (K)	A_{JK}	g_l	g_1
17	10	1096.4123	-539.93	0.3176	4	280
18	8	1096.9106	-427.77	0.3904	4	296
19	7	1096.5959	-393.98	0.4211	4	312
20	5	1096.6173	-328.20	0.4573	4	328
20	4	1096.9522	-295.10	0.4683	1	82
20	4	1096.9584	-295.10	0.4683	3	246
21	3	1096.3322	-292.98	0.4784	1	86
21	2	1096.6288	-274.59	0.4839	1	86
21	2	1096.3433	-274.59	0.4839	3	258
21	1	1096.5743	-263.55	0.4873	3	258
21	1	1097.0091	-263.55	0.4873	1	86
21	0	1096.9986	-259.87	0.4884	3	258

Produkt aller drei statistischen Gewichte $g_1 = g_J \cdot g_K \cdot g_l$ für das untere Energieniveau sowie die Hönl-London-Faktoren A_{JK} sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Das Gewicht g_l kann für die beiden Linien des Dubletts der Asymmetrie-Aufspaltung Werte von 1 oder 3 annehmen, bzw. den Wert 4, wenn die beiden Linien sich überlappen und nicht mehr aufgelöst werden können, wie es für $K \geq 5$ der Fall ist. Die Werte für g_J und g_K sind über die im Anhang angegebenen Zusammenhänge berechnet worden.

In Abbildung 7.1 sind zwei Boltzmannplots für eine Messung im kontinuierlichen Plasma bei zwei verschiedenen Prozessbedingungen dargestellt. Im reinen CF_4 -Plasma (50 Pa, 100 W) konnte aus der Steigung der Geraden eine CF_2 -Rotations-temperatur von 380 ± 50 K ermittelt werden. Für die gleichen Bedingungen aber mit einer Zumischung von 2 sccm Wasserstoff lag diese nur leicht höher bei 390 ± 40 K.

In einem nächsten Schritt geht es um die zeitaufgelöste Messung der Rotationstemperatur im gepulsten Plasma. Mit der Software TDLWintel ist es möglich, Absorptionslinien von bis zu drei verschiedenen Spezies getrennt voneinander zu untersuchen. Diese Möglichkeit wurde genutzt, um die Absorption von drei CF_2 -Linien

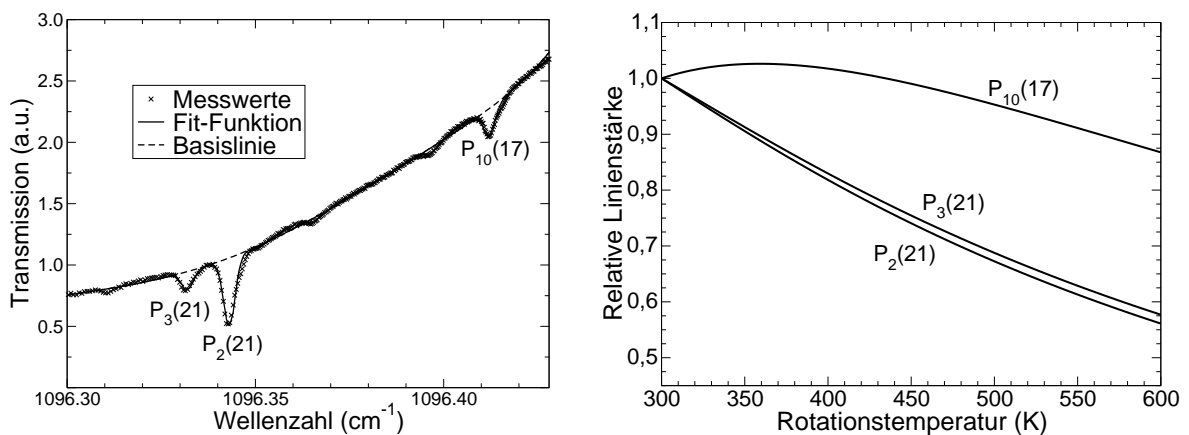


Abbildung 7.2: Links: Spektrum um 1096 cm^{-1} mit drei Absorptionslinien von CF_2 aus dem P-Zweig der ν_3 -Bande. rechts: Normierte Temperaturabhängigkeit der Linienstärke der drei Absorptionslinien.

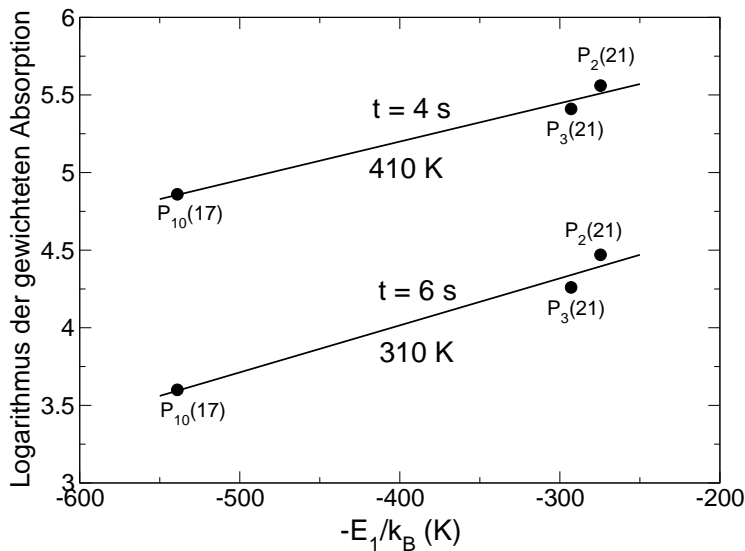


Abbildung 7.3: Zwei Boltzmannplots aus gemessenen Werten der Absorption im gepulsten Plasma. Zum Zeitpunkt $t = 5$ s wird das Plasma abgeschaltet (50 Pa, 8 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 100 W, 0,1 Hz).

getrennt voneinander und zeitaufgelöst zu messen. Es handelt sich dabei um drei benachbarte Linien, die auch schon in dem in Abbildung 7.1 gezeigten Boltzmannplot Verwendung fanden. Ein Spektrum ist in linken Teil von Abbildung 7.2 dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung ist die normierte Temperaturabhängigkeit von deren Linienstärken dargestellt. Die Linie $P_{10}(17)$ weist dabei eine deutlich andere Temperaturabhängigkeit als die beiden anderen Linien $P_2(21)$ und $P_3(21)$ auf. Eine weitere für einen Boltzmannplot günstige Eigenschaft dieser Linien sind deren Energien der unteren Niveaus, die weit auseinander liegen und so den Fehler verringern, der einem solchen Boltzmannplot mit nur drei Linien anhaftet.

Zwei Beispiele für einen solchen Boltzmannplot zeigt Abbildung 7.3. Im oberen Graph sind gemessene Werte für die Absorption der drei Linien während des Plasmas ($t = 4$ s) eingegangen und in dem unteren Graph Werte aus der Phase ohne Plasma ($t = 6$ s). Im ersten Fall ergibt sich eine Temperatur von 410 K und in zweiten eine von 310 K. Die Abbildung 7.4 zeigt das gesamte Ergebnis der Auswertung für alle Zeitpunkte eines Pulses. Es zeigt die Zeitabhängigkeit der Rotationstemperatur im gepulsten Plasma mit einer Zeitauflösung von 50 Millisekunden.

Die Zeitkonstante für das Erreichen der Rotationstemperatur von 410 K nach Ein-

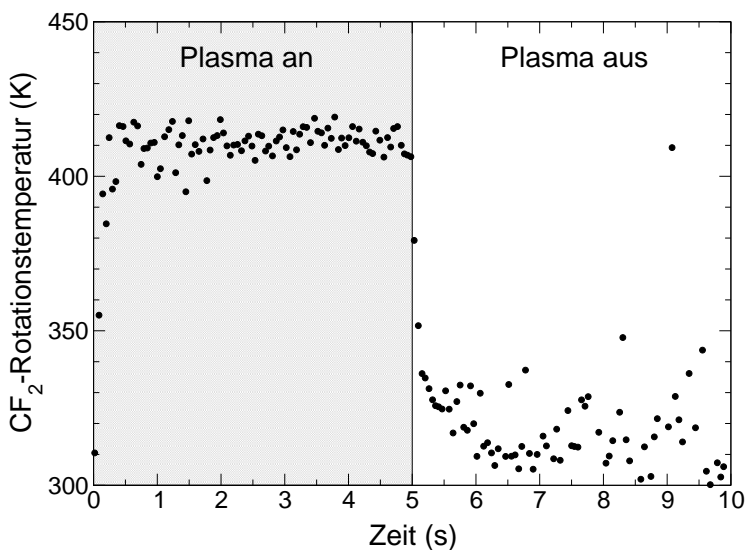


Abbildung 7.4: Zeitlicher Verlauf der CF_2 -Rotationstemperatur im gepulsten Plasma (50 Pa, 8 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 100 W, 0,1 Hz).

schalten der Entladung beträgt in diesem Beispiel 0,1 Sekunde, während die Zeitkonstante für den Abfall der Temperatur bei ungefähr 0,2 Sekunden liegt. Die Temperatur stellt sich also schneller auf den Wert im Plasma ein als sie nach dem Abschalten wieder auf Raumtemperatur zurückfällt.

Mittels des eben beschriebenen Boltzmannplots wurden die CF_2 -Rotationstemperaturen in gepulsten Plasma ermittelt (siehe Abbildungen 7.5 und 7.6. Wie erwartet steigt die Rotationstemperatur im Plasma mit steigender RF-Leistung auf einen Maximalwert an, welcher für die in Abbildung 7.5 angegebenen Bedingungen für 200 W bei 430 K liegt. Dagegen wird die Rotationstemperatur bei sehr kleiner Entladungsleistung (10 W) kaum größer als die Raumtemperatur.

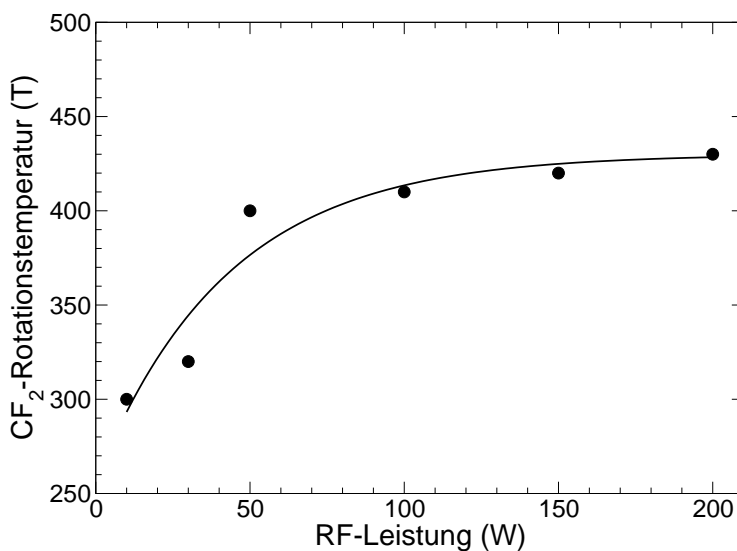


Abbildung 7.5: Die CF_2 -Rotationstemperatur im gepulsten Plasma für verschiedene RF-Leistungen (50 Pa, 8 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , $t_{an} = 5$ s, $t_{aus} = 5$ s)

Das gleiche gilt für die Temperaturen bei einer Variation des Tastverhältnisses. Für sehr kurze Plasmazeiten liegt die Temperatur tiefer als für lange Plasmazeiten. Interessanterweise gibt es ein Minimum der Rotationstemperatur bei einem Tastverhältnis von 70 %. Wie in Abbildung 6.4 auf Seite 6.4 zu erkennen ist, nimmt auch der scheinbare Sprung der CF_2 -Dichte nach Abschalten der Entladung bei diesen Bedingungen ein lokales Minimum ein. Das Minimum ist also ein realer Temperatureffekt, dessen Ursachen bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden konnten.

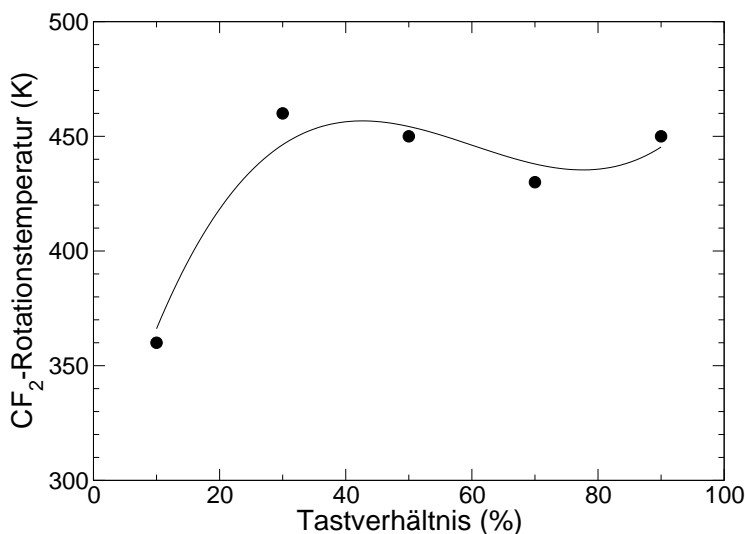


Abbildung 7.6: Die CF_2 -Rotationstemperatur im gepulsten Plasma für verschiedene Tastverhältnisse (50 Pa, 5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 100 W, 0.2 Hz)

7.3 Bestimmung der Rotationstemperatur über die Temperaturabhängigkeit einer einzelnen Absorptionslinie

7.3.1 Erläuterung der Methode

Eine weitere in dieser Arbeit entwickelte Methode für die Bestimmung der Rotationstemperatur beruht auf der Temperaturabhängigkeit der Linienstärke einer einzelnen Absorptionslinie. Die Annahme ist hierbei, dass die Rotationstemperatur der gemessenen Spezies im gepulsten Plasma über der Raumtemperatur liegt (typischerweise im Bereich von 350–450 K) und sich periodisch mit der Pulsfrequenz ändert. Nach dem Abschalten der Entladung fällt diese Temperatur während der Pulspause in kurzer Zeit auf die Temperatur des Hintergrundgases ab, welche ungefähr bei der Raumtemperatur liegt. Diese Methode funktioniert daher nur bei stabilen Molekülen oder bei Radikalen mit vergleichsweise großer Lebensdauer, wie beispielsweise CF_2 . Kurzlebige Radikale wie CF können sich nicht auf das termische Gleichgewicht bei Raumtemperatur einstellen, da dazu eine Reihe von Stößen notwendig sind, die diese auf Grund ihrer hohen Reaktivität nicht mehr „erleben“.

Welchen Einfluss die Rotationstemperatur auf die gemessene Teilchendichte haben kann, zeigt an einem realen Beispiel Abbildung 7.7. Die im unteren Teil der Abbildung dargestellte Messung der CF_2 -Dichte erfolgte über die Linie $\text{Q}_3(3)$, deren Temperaturabhängigkeit in Abbildung 7.10 auf Seite 91 dargestellt ist.

Ein Abfall der CF_2 -Rotationstemperatur von ca. 430 K auf die bei 300 K liegende Temperatur des Hintergrundgases bewirkt einen Anstieg der Linienstärke von $1,9 \cdot 10^{-20}$ cm/Molekül auf $3,1 \cdot 10^{-20}$ cm/Molekül (siehe Abbildung 7.7 oben). Der Anstieg der Linienstärke wiederum bewirkt einen Anstieg der gemessenen Absorption, da die CF_2 -Radikale nun stärker absorbieren. Die Software für die Berechnung der Teilchendichte aus der gemessenen Absorption setzt eine konstante Linienstärke voraus, weshalb eine Erhöhung der Absorption eine Erhöhung der durch die Software berechneten Dichte bewirkt.

Dem beobachteten kurzzeitigen Anstieg der gemessenen Dichte nach Abschalten der Entladung entgegengesetzt ist der Abfall der CF_2 -Dichte durch Rekombinationsprozesse (siehe Abbildung 7.7 unten). Es überlagern sich hier zwei gegenläufige Prozesse, die Erhöhung der Absorption durch die Verringerung der Rotationstemperatur und der Verlust durch Rekombinationsprozesse. Wenige Zehntelsekunden später ist die Temperatur auf konstante 300 K abgefallen, d.h. die gemessene Abklingkurve wird nur noch durch die Verlustprozesse bestimmt.

Hier setzt nun die Methode zur Bestimmung der Rotationstemperatur aus dem Abklingverhalten an. Aus dem hinteren Teil der Abklingkurve, d.h. für Zeiten größer als wenige Zehntelsekunden nach Abschalten der Entladung, wird der genaue Verlauf bestimmt. Dazu wird angenommen, dass entweder lediglich der Rekombinationsprozess $\text{CF}_2 + \text{CF}_2$ für die CF_2 -Verluste verantwortlich ist, oder auch falls notwendig Prozesse 1. Ordnung hinzugezogen. Der Verlauf wird dazu mit der Gleichung (6.2) bzw. der Gleichung (6.4) angefitet.

Dann wird der ermittelte zeitliche Verlauf extrapoliert bis zum Zeitpunkt des Abschaltens. Auf diese Weise erhält man die tatsächliche CF_2 -Dichte zum Zeitpunkt des Abschaltens, hier genannt $n_{0,real}$. Aus dem Verhältnis dieser Dichte zur tatsächlich

gemessenen Dichte $n_{0,meas}$ kann nun die Linienstärke zum Zeitpunkt des Abschaltens ermittelt werden:

$$S(T_{plasma}) = \frac{n_{0,meas}}{n_{0,real}} \cdot S(T = 300 \text{ K}) \quad (7.4)$$

Ist die Temperaturabhängigkeit der Linienstärke bekannt, kann die dazugehörige Rotationstemperatur T_{plasma} ermittelt werden. Dies ist die Rotationstemperatur am Ende der Plasmaphase.

In einem nächsten Schritt kann angenommen werden, dass die Rotationstemperatur vom Wert T_{plasma} exponentiell auf den Wert von 300 K abfällt, bzw. analog während des Einschaltens der Entladung ansteigt. Die Geschwindigkeit des Temperaturabfalls bzw. -anstiegs wird aus einem Vergleich von berechnetem Dichteverlauf mit dem tatsächlich gemessenen Dichteverlauf bei konstanter Rotationstemperatur ermittelt. Am Ende erhält man einen berechneten Dichteverlauf, der mit dem gemessenen Verlauf zusammenfällt, wie in Abbildung 7.7 unten rechts gezeigt ist. Für die meisten Prozessbedingungen konnten so die gemessenen Dichteverläufe in sehr guter Übereinstimmung mit dem hier vorgestellten Modell approximiert werden.

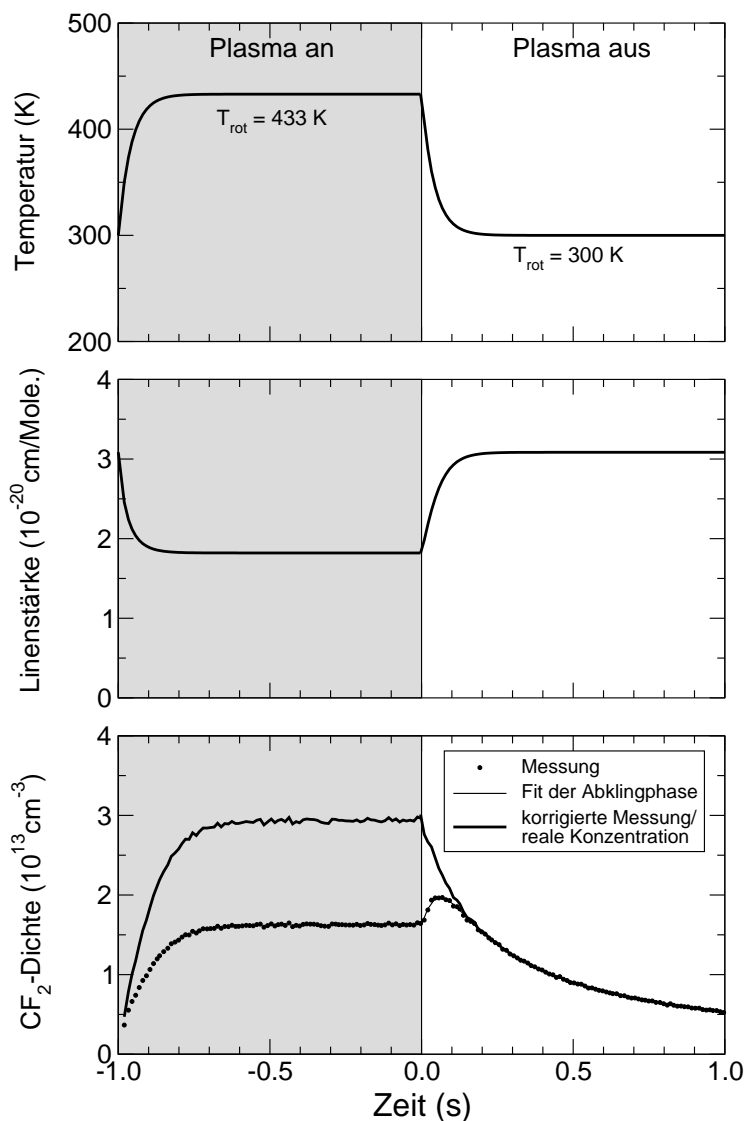


Abbildung 7.7: Skizze des Zusammenhangs zwischen der Temperaturänderung beim Abschalten des Plasmas (oben), der Linienstärke (mitte) und der mit der Linie $Q_3(3)$ gemessenen Radikalkonzentration von CF_2 im gepulsten Plasma (unten).

Ist der zeitliche Verlauf der Linienstärke mit dieser Methode ermittelt, so lassen sich schließlich die gemessenen Dichten in reale, d.h. tatsächlich vorhandene Dichten umrechnen.

7.3.2 Überprüfung der Methode

Bleibt die Frage, ob es sich bei der (scheinbaren) Erhöhung der CF_2 -Dichte nach Abschalten des Plasmas um einen echten Temperatureffekt oder vielleicht nicht doch um ein Resultat der plasmachemischen Prozesse handelt, beispielsweise die tatsächliche Produktion von CF_2 aus der Rekombination von CF mit F .

Dazu wurden Vergleichsmessungen mit einer anderen CF_2 -Absorptionslinie unternommen, deren Linienstärke eine andere Temperaturabhängigkeit aufweist als die der Linie $\text{Q}_3(3)$. Es handelt sich um die Linie $\text{P}_{10}(17)$ aus dem P-Zweig der ν_3 -Bande. Die Temperaturabhängigkeiten der beiden Linien sind für $\text{P}_{10}(17)$ in Abbildung 7.2 und für $\text{Q}_3(3)$ in Abbildung 7.10 dargestellt. Während die Linienstärke für $\text{Q}_3(3)$ mit der Erhöhung der Rotationstemperatur ab 300 K stark abfällt (ca. Faktor zwei für eine Erhöhung auf 500 K), steigt diese bei der Linie $\text{P}_{10}(17)$ leicht an und fällt erst ab 350 K wieder etwas ab, d.h. diese Linienstärke ändert sich im Temperaturbereich 300-600 K so gut wie nicht.

Folgerichtig wird mit der $\text{Q}_3(3)$ -Linie eine Erhöhung nach Abschalten des Plasmas gemessen, während dies mit der $\text{P}_{10}(17)$ -Linie nicht der Fall ist (Abbildung 7.8). Beides sind Absorptionslinien des CF_2 -Radikals, daher sollte bei gleichen Prozessbedingungen das von der Plasmachemie bestimmte Abklingverhalten identisch sein. Offensichtlich muß der Unterschied im Abklingverhalten auf die spektroskopisch bedingte Änderung der Absorption beruhen. Was mit der Temperaturabhängigkeit der Linienstärken leicht zu erklären ist.

Einen weiteren Hinweis, dass die Rotationstemperatur von CF_2 im gepulsten Plasma stark schwankt, liefert eine Messung bei kleinen Drücken (Abbildung 7.9). Hier ist die eingebrachte Energie pro Teilchen besonders hoch, weshalb auch ein höherer Wert für die Temperaturen zu erwarten ist. Desweiteren ist bei kleinen Drücken das Verhältnis von aktivem Plasmavolumen zum Puffervolumen im Reaktor größer, was zu einer höheren mittleren Temperatur führt. Tatsächlich ist die scheinbare

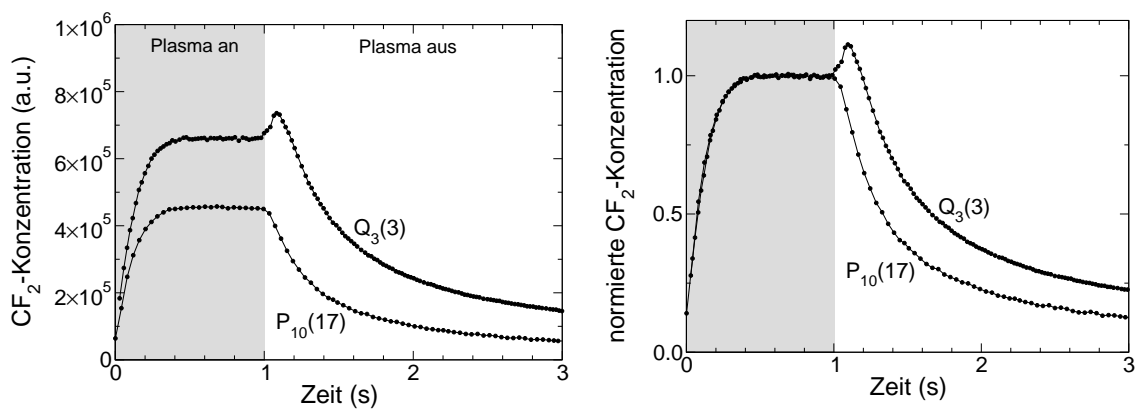
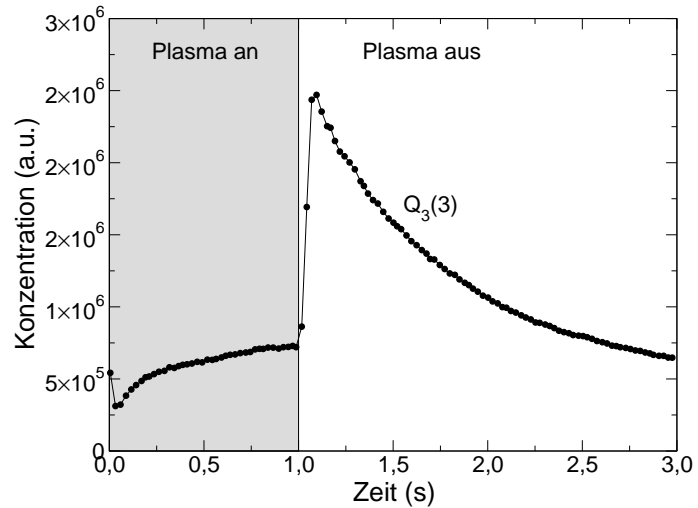


Abbildung 7.8: Links: Mittels zwei verschiedener Absorptionslinien gemessene CF_2 -Konzentration im gepulsten Plasma (50 Pa, 5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 100 W, 1 sec an, 2 sec aus). Rechts: Die gleichen Kurven zum Zeitpunkt des Abschaltens des Plasmas auf eins normiert.

Abbildung 7.9: Gemessene CF_2 -Dichte im Plasma mit niedrigem Druck (10 Pa, 5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 100 W, 1 sec an, 2 sec aus). Beim Einschalten des Plasma sinkt die gemessene CF_2 -Dichte, beim Abschalten steigt sie kurzzeitig stark an.



Erhöhung der gemessenen Dichte beim Abschalten des Plasma besonders groß. Hinzu kommt aber noch ein weiterer Effekt, der nur bei diesen extremen Prozessbedingungen beobachtet wurde: Beim Einschalten des Plasmas sinkt die gemessene Dichte kurzzeitig etwas ab. Auch dies ist nicht mit plasmachemischen Prozessen zu erklären, wohl aber mit der Veränderung der Rotationstemperatur: diesmal in die entgegen gesetzte Richtung, d.h. eine Erhöhung von Raumtemperatur auf den Wert im Plasma.

Dieser Effekt wurde in dieser Form nur bei diesem niedrigen Druck gemessen. Für andere Prozessbedingungen mit hohem Leistungs/Druck-Verhältnis war lediglich eine Verzögerung des Anstiegs beim Einschalten des Plasmas zu messen, wenn auch keine solche Verringerung der Dichte wie Abbildung 7.9 sie zeigt. Dies liegt an dem schnellen Anstieg der CF_2 -Dichte nach dem Einschalten der Entladung. Dieser Anstieg ist schneller als das Abklingen nach Abschalten der Entladung. Daher kompensiert der Anstieg der Dichte auch besser die durch den Temperaturanstieg hervorgerufene scheinbare Abnahme der gemessenen Dichte.

7.3.3 Ergebnisse für die CF_2 -Rotationstemperatur

Der Spektralbereich um $1113\text{--}1114\text{ cm}^{-1}$ weist drei Serien von CF_2 -Linien aus dem Q-Zweig der ν_3 -Bande auf, von denen eine Serie ($K = 3$) in dieser Arbeit nachgewiesen wurde (Abbildung 4.9). Eine Rotationstemperatur läßt sich über einen Boltzmann-Plot für diese Absorptionslinien nicht bestimmen. Der Grund dafür ist die fast identische Temperaturabhängigkeit der Stärken dieser Linien, wie sie im rechten Teil von Abbildung 7.10 deutlich in der normierten Darstellung erkennbar ist. Auf der anderen Seite haben diese Linien zwar untereinander eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit der Linienstärke, dafür ist die relative Änderung mit der Temperatur insgesamt sehr groß. Hier eignet sich für die Bestimmung der Rotationstemperatur die im vorigen Kapitel beschriebene Methode über die Temperaturabhängigkeit einer einzelnen Absorptionslinie.

In der Abbildung 7.11 ist die mit dieser Methode ermittelte Abhängigkeit der CF_2 -Rotationstemperatur von der RF-Leistung P dargestellt. Das Ergebnis stimmt gut mit dem durch einen konventionellen Boltzmannplot gewonnenen Ergebnis überein (Abbildung 7.5), was für die Korrektheit der verwendeten Methode zur Bestimmung der Rotationstemperatur spricht.

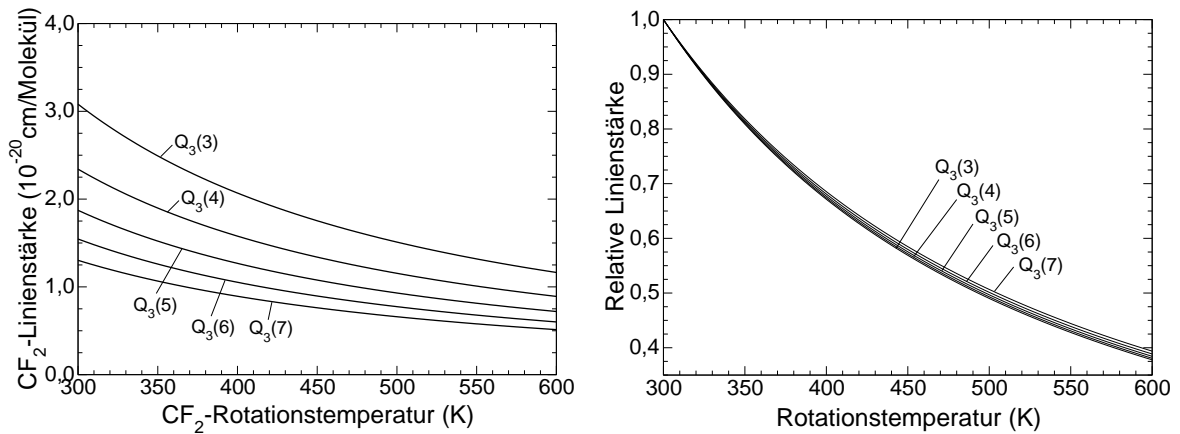


Abbildung 7.10: Links: Abhängigkeit der Linienstärken von CF_2 -Linien aus dem Q-Zweig im ν_3 -Band von der Rotationstemperatur. Rechts: Die gleichen Linienstärken auf eins für $T_{rot} = 300$ K normiert.

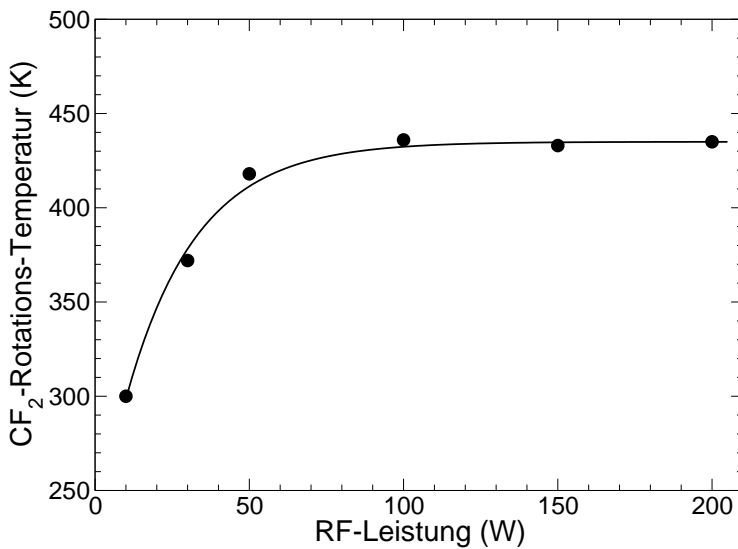
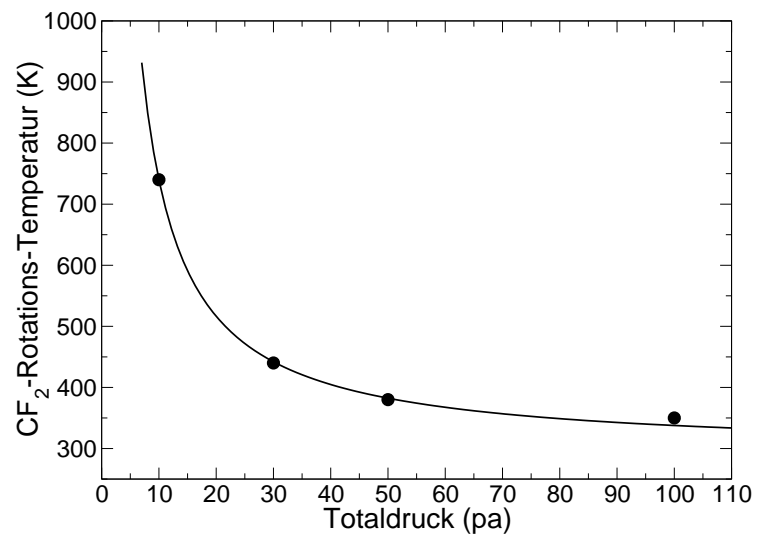


Abbildung 7.11: Abhängigkeit der CF_2 -Rotations-Temperatur von der Entladungsleistung (50 Pa, 5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , $t_{on} = 1$ s, $t_{off} = 2$ s).

In Abbildung 7.12 ist schließlich die Abhängigkeit der CF_2 -Rotationstemperatur vom Totaldruck p der Entladung dargestellt. Hier zeigen sich die oben erwähnten hohen CF_2 -Rotationstemperaturen, wie sie bei kleinen Totaldrücken auftreten. Bei 10 Pa sind dies ungefähr 750 K, die höchste in dieser Arbeit ermittelte Rotations-Temperatur.

Abbildung 7.12: Abhängigkeit der CF_2 -Rotations-temperatur vom Totaldruck der Entladung (5 sccm CF_4 , 2 sccm H_2 , 100 W, $t_{on} = 1$ s, $t_{off} = 2$ s).



8 Zusammenfassung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurden fluorkohlenstoffhaltige RF-Plasmen mit der Methode der Infrarot-Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden (TDLAS) untersucht. Eine parallele Messung der Schichtdicke erfolgte in situ auf einem Substrat auf der RF-Elektrode mittels monochromatischer Ellipsometrie. Die damit gewonnenen Ergebnisse zu Molekül- und Radikaldichten im Plasma und der Schichtdicke auf dem Substrat lassen Rückschlüsse auf die Prozesse in der Gasphase sowie die Wechselwirkungen zwischen Plasma und Oberflächen zu. Das Verständnis dieser plasmachemischen Vorgänge ist für die technische Anwendung dieser Art von Plasmen unerlässlich und stellt eine notwendige Voraussetzung für weitergehende Optimierungen an der Prozessführung dar.

Die eingesetzte Art der Gasentladung, die kapazitiv gekoppelte RF-Entladung, gehört zu den am häufigsten in der Anwendung eingesetzten Typen. In diesem Fall handelt es sich um eine mit 13,56 MHz betriebene Entladung, bei der die Elektroden stark asymmetrisch angeordnet sind. Die Gegenelektrode wird durch die geerdete Reaktorwand gebildet, während sich die kleinere, planare RF-Elektrode (Durchmesser 8 cm) ungefähr in der Mitte des Reaktors befindet. Auf diese Weise kommt es zu einem großen Potenzialgefälle vor der RF-Elektrode und somit zu hohen Energien der zur Elektrodenoberfläche hin beschleunigten positiven Ionen aus dem Plasma.

Als Prozessgas kam eine Mischung aus CF_4 und H_2 zum Einsatz. Der zugemischte Wasserstoff dient dabei vor allem als Fluorfänger, in dem er mit Fluor das plasmachemisch äußerst stabile HF bildet. Durch die Verringerung der Fluordichte kommt es gleichzeitig zu einer Erhöhung der Dichten kohlenstoffhaltiger Radikale, der Bildung größerer Fluorkohlenstoffmoleküle sowie einer Zunahme der Beschichtungsraten.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Mit der Methode der TDLAS lassen sich absolute Molekül- und Radikaldichten in einer RF-Entladung bestimmen. Absorptionslinien von Vibrations-Rotations-Übergängen der Radikale CF , CF_2 , CF_3 sowie der stabilen Moleküle CF_4 und C_2F_4 wurden in dieser Arbeit identifiziert und aus der gemessenen Absorption absolute Dichten dieser Spezies abgeleitet. Mit der Methode ist die direkte Messung von absoluten Grundzustandsdichten möglich, wobei diese zudem mit sehr hoher zeitlicher Auflösung in Milli- und Mikrosekunden erfolgen kann. Dadurch wird die Methode zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit von Teilchendichten in gepulsten Entladungen einsetzbar. Der Hauptnachteil der Methode liegt in der eingeschränkten Ortsauflösung, da die Absorption jeweils entlang des gesamten optischen Weges durch den Reaktor erfolgt. Die gemessenen Dichten stellen also stets einen Mittelwert über diesen Weg dar.

2) Bei Kenntnis der Rotationskonstanten und des Übergang-Dipolmomentes einer Vibrationsbande ist die Berechnung des Absorptionsspektrums dieser Bande möglich. Dies erfolgte für die Radikale CF und CF_2 (ν_3 -Bande). Durch diese Berechnungen wird zum einen die Identifizierung der gemessenen Spektralbereiche erleichtert und zum anderen die für die Messung benötigten Linienstärken gewonnen.

3) Für die Bestimmung absoluter Dichten ist die Kenntnis der Linienstärken der jeweils gemessenen Absorptionslinien nötig. Eine direkte Berechnung der Linienstärke eines Überganges ist aber nur möglich, wenn alle spektroskopischen Daten insbesondere die Stärke des Dipolmomentes des Überganges vorliegen. Ist dies nicht der Fall, so kann für stabile Spezies die Linienstärke aus einer Kalibrierungsmessung gewonnen werden. Daneben muss für eine exakte Berechnung der Teilchendichte in einem Plasma die Temperaturabhängigkeit der Linienstärke bekannt sein, da die Temperaturen der Moleküle im Plasma in der Regel über der Raumtemperatur liegen und mit den Prozessbedingungen variieren. Dies gilt insbesondere für den Fall, dass sich die Linienstärke stark mit der Rotationstemperatur ändert. Nur in Ausnahmefällen ist die Linienstärke eines Überganges für die im Plasma auftretenden Temperaturen annähernd konstant.

4) Die Konzentrationen der Radikale CF , CF_2 und CF_3 erreichen in den hier verwendeten RF-Plasmen Werte, die im Normalfall unter einem Prozent liegen. Für die Konzentration von CF ist dies eine Größenordnung von $10^{-4}\%$, während CF_2 und CF_3 Konzentrationen in Größenordnungen von $0,01\%$ bis $0,1\%$, unter extremen Bedingungen auch über 1% erreichen. Die Konzentration von CF_4 liegt naturgemäß sehr hoch, da es fortlaufend von außen zugeführt wird und auch durch Rekombinationen stets neu gebildet wird. Die gemessenen Konzentrationen liegen etwas unter denen der Mischung des Ausgangsgases, wobei der Dissoziationsgrad von CF_4 im Plasma Werte zwischen 10 und 30 Prozent erreicht. Das stabile Molekül C_2F_4 kommt in gleichen Größenordnungen wie das CF_2 Radikal vor. Lediglich unter den nichtstationären Bedingungen in einem geschlossenen Reaktor können die Verhältnisse der Konzentrationen stark von dem eben beschriebenen abweichen.

5) Die gemessenen Dichten hängen stark vom Zustand der Wände der Vakuumkammer ab. Ob diese vorher gereinigt wurden oder ob diese durch vorherige Prozesse mit einer Fluorkohlenstoffschicht kontaminiert sind hat einen starken Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Plasma und Oberfläche. In einer gepulsten Entladung ist gezeigt worden, dass das Abklingverhalten des Radikals CF_2 in der Pulspause stark vom Zustand der Wände beeinflusst wird. Eine Fluorkohlenstoffschicht an den Wänden verhindert CF_2 -Verluste an eben diesen und lässt die Rekombination zweier CF_2 -Radikale in der Gasphase zum dominanten Verlustprozess werden. Dagegen liegen an einer sauberen Wand aus Edelstahl die CF_2 -Verluste viel höher als jene in der Gasphase. CF kommt nur in geringen Dichten in der Entladung vor, deren Absolutwerte aber ebenfalls von den Prozessen an den Kammerwänden und der Elektrode bestimmt werden. Wie auch für CF_2 steigt die CF -Dichte unter ätzenden Bedingungen an, während sie in einem beschichtenden Plasma niedriger liegt.

6) Die Temperaturabhängigkeit der Linienstärken ist für verschiedene Linien berechnet worden. Für Absorptionslinien des CF_2 -Radikals aus dem Q-Zweig der ν_3 -Bande ist diese Abhängigkeit sehr groß. Eine korrekte Messung der CF_2 -Dichten ist mit diesen also nur möglich, wenn die Rotationstemperatur von CF_2 bekannt ist.

7) Mit Hilfe eines Boltzmannplots mit 11 Absorptionslinien aus dem P-Zweig der ν_3 -Bande des CF_2 -Radikals gelang die Bestimmung der CF_2 -Rotationstemperatur in der RF-Entladung. Diese lag in der Regel bei Werten zwischen 350 und 450 K. Für kleine Totaldrücke und hohe Leistungen ergaben sich Werte von bis zu 750 K.

8) Die genutzte Messmethode erlaubte die zeitgleiche und zeitaufgelöste Mes-

sung der Absorptionen dreier verschiedener Linien. Aus dem Verhältnis der Logarithmen der gewichteten Absorption dieser drei Linien (Boltzmannplot) konnte die Zeitabhängigkeit der CF_2 -Rotationstemperatur in einer gepulsten Entladung bestimmt werden. Es zeigte sich, dass diese Temperatur sehr schnell in einer Zehntelsekunde und schneller auf ein konstantes Niveau im Plasma ansteigt, während sie in der Pulspause etwas langsamer mit Zeitkonstanten von 0,2 bis 0,3 Sekunden auf die Temperatur des Hintergrundgases wieder abfällt. Eine solche zeitabhängige Messung der Rotationstemperatur mit dieser hohen Zeitaufösung wurde erstmals in dieser Arbeit vorgenommen.

9) Die Messung der CF_2 -Dichte mit Hilfe der Absorption einer Linie des Q-Zweigs der ν_3 -Bande bei Annahme einer konstanten Linienstärke führt zu unkorrekten Ergebnissen, da diese Stärke eine starke Abhängigkeit von der Rotationstemperatur aufweist. Dennoch und gerade wegen dieser starken Temperaturabhängigkeit der Linienstärke kann aus den gemessenen Verläufen der Absorption die Rotationstemperatur in einem gepulsten Plasma abgeleitet werden und mit dieser die gemessenen Werte für die Dichte korrigiert werden. Der Vorteil einer solchen in dieser Arbeit erstmalig angewandten Methode liegt in der einfachen Messung der Absorption einer einzelnen Linie. Erforderlich für die Methode ist neben der starken Temperaturabhängigkeit der Linienstärke auch eine hinreichend große Lebensdauer der jeweiligen Spezies, denn die Zeitkonstante der Lebensdauer muss größer sein als die des Temperaturausgleichs in der Pulspause.

Eine Herausforderung in der praktischen Anwendung der Methode der IR-TDLAS liegt in dem Emissionsverhalten der Laserdioden, das sich mit der Zeit ändern kann. Einmal genutzte Spektralbereiche stehen deshalb bei späteren Messungen nicht notwendigerweise weiterhin zur Verfügung. Daher wird die Identifizierung von neuen Spektralbereichen mit Absorptionslinien der gesuchten Spezies auch in Zukunft von Bedeutung bleiben. Dies gilt sowohl für weitere Linien des CF-Radikals als auch für solche des CF_3 -Radikals. Weiterhin sind eine ganze Reihe von stabilen Spezies unbeobachtet geblieben, deren Vorhandensein in einem CF_4/H_2 -Plasma aber in der Vergangenheit beispielsweise durch Massenspektrometrie nachgewiesen wurde. Genannt seien hier C_2F_6 , C_3F_6 , C_3F_8 und C_4F_8 sowie CH_4 und CHF_3 .

Eine Verbesserung der Methode der TDLAS liegt in der Beseitigung ihres Hauptnachteils, der eingeschränkten Ortsauflösung auf Grund der linienintegrierten Messung. Auswege sind hier zum einen linienintegrierte Messungen über mehrere versetzte Absorptionswege senkrecht zur Zylinderachse des Reaktors und eine daran anschließende sogenannte Abel-Inversion, über die das radiale Dichteprofil der Spezies rekonstruiert werden kann. Ein anderer Weg ist die Kombination der TDLAS mit einer Methode wie der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF), mit der zwar nur relative Dichten gemessen werden können, diese aber dafür orts aufgelöst. Mit der TDLAS-Messung wird dann das mit LIF gewonnene relative Dichteprofil auf absolute Werte kalibriert. Für beide Wege ist der Aufbau einer neuen Vakuumkammer notwendig, deren Konstruktion an die spektroskopischen Notwendigkeiten einer orts aufgelösten Dichtemessung, insbesondere der optimalen Anordnung der Fensteröffnungen angepasst ist.

Die Methode der IR-TDLAS mit Bleisalz-Laserdioden wird sicherlich noch einige Jahre lang ihre große Rolle bei der Bestimmung absoluter Teilchendichten in Plasmen und anderen Gassystemen halten und weiter ausbauen können. Nicht un-

erwähnt bleiben soll hier aber die sich abzeichnende weitere technische Entwicklung, die in Form von Quantenkaskaden-Laserdioden weitere Verbesserungen in der Anwendbarkeit der Methode, hier vor allem einen Betrieb bei annähernd Raumtemperatur bringen wird. Erleichtert wird die Anwendung dieses neuen Typs von Laserdioden durch die Ergebnisse und Methoden, die bis dahin mit der hier angewandten IR-TDLAS erzielt und entwickelt wurden.

Formelverzeichnis

- A_J, A_{JK} – Hönl-London-Faktor
- $A, B, C, D_{JJ}, D_{JK}, D_{KK}$ – Rotationskonstanten
- c – Lichtgeschwindigkeit (in m/s)
- E – Energie (in J)
- F – Energie (in cm^{-1})
- g – statistisches Gewicht
- h – Plancksches Wirkungsquantum (in Js)
- $I(\nu)$ – Wellenzahlabhängige Strahlungsintensität (in W/m^2)
- $I_0(\nu)$ – Strahlungsintensität ohne absorbierendes Medium (in W/m^2)
- J, K – Rotations-Quantenzahlen
- $k(\nu)$ – Wellenzahlabhängiger Absorptionskoeffizient (in $\text{cm}^2/\text{Molekül}$)
- k_B – Boltzmann-Konstante (in J/K)
- k_B – Boltzmann-Konstante (in J/K)
- k_i – Ratenkoeffizient (in cm^{-3}/s bzw. in cm^{-6}/s)
- L – optische Weglänge (in cm)
- M – Molekulare Masse (in kg)
- μ – Dipolmoment (in Debye)
- n – Teilchendichte (in cm^{-1})
- n_i – Besetzungsdichte
- ν – Wellenzahl (in cm^{-1})
- p – (Total-)Druck (Pa)
- P – (HF-)Leistung (W)
- Q – Zustandssumme
- Q_r – Rotations-Zustandssumme

Q_{nk} – Kern-Spin-Zustandssumme

S – Linienstärke (in cm/Molekül)

S_B – Bandenstärke (in cm/Molekül)

T – (kinetische) Temperatur (in K)

T_{rot} – Rotationstemperatur (in K)

T_{vib} – Vibrationstemperatur (in K)

Anhang

Methoden zur Berechnung spektroskopischer Größen der CF_x-Radikale

Die Größen der Energieniveaus, der Zustandssummen, der statistischen Gewichte sowie der Hönl-London-Faktoren hängen lediglich von den Rotationskonstanten und den Quantenzahlen des Überganges ab sowie im Falle der Zustandssumme von der Temperatur. Ihre Berechnung ist in den Standardwerken von HERZBERG [102, 103, 104] nachzulesen oder auch in guten Zusammenfassungen und mit dem Fokus auf die CF_x-Radikale in den Dissertationen von MARUYAMA [140] und ABRAHAMS [124].

Das CF-Radikal

Das CF-Radikal ist ein zweiatomiges Molekül mit einem ²Π-Grundzustand, der sich in einen ²Π_{1/2}- und einen ²Π_{3/2}-Zustand aufspaltet. Die Vibration-Rotations-Übergänge wiederum spalten sich auf Grund der Δ-Dopplung in je zwei Linien auf. Nach [121] sind die Matrixelemente gegeben durch

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle {}^2\Pi_{1/2} | \mathbf{H} | {}^2\Pi_{1/2} \rangle \\ &= -A/2 + D + (B - A_J - D)(J + 1/2)^2 - D(J + 1/2)^4 \pm (p/2)(J + 1/2) \\ H_{33} &= \langle {}^2\Pi_{3/2} | \mathbf{H} | {}^2\Pi_{3/2} \rangle \\ &= -A/2 + 3D + (B + A_J + 3D)[(J + 1/2)^2 - 2] - D(J + 1/2)^4 \\ H_{13} &= \langle {}^2\Pi_{1/2} | \mathbf{H} | {}^2\Pi_{3/2} \rangle \\ &= \{B - \gamma/2 + p/4 - 2D[(J + 1/2)^2 - 1]\} \sqrt{(J + 1/2)^2 - 1} \end{aligned} \quad (8.1)$$

Die Werte der Konstanten sind in Tabelle 8.1 angegeben. Das + und das – im letzten Term der Gleichung für H_{11} bezieht sich auf die f- bzw. e-Komponente des Δ-Doublets. Für die Energielevel in beiden elektronischen Zuständen ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} F_{1/2}^{\pm} &= \frac{H_{11}^{\pm} + H_{33}}{2} + \sqrt{\left(\frac{H_{11}^{\pm} - H_{33}}{2}\right)^2 + H_{13}^2} \\ F_{3/2}^{\pm} &= \frac{H_{11}^{\pm} + H_{33}}{2} - \sqrt{\left(\frac{H_{11}^{\pm} - H_{33}}{2}\right)^2 + H_{13}^2} \end{aligned} \quad (8.2)$$

Tabelle 8.1: Molekulare Konstanten für das CF-Radikal

	v = 0		v = 1	
	NAKANAGA ^a	KAWAGUCHI ^b	NAKANAGA	KAWAGUCHI
ν_0 (cm ⁻¹)	0.0000	0.0000	1286.1280	1286.1281
B (cm ⁻¹)	1.407522	1.4075321	1.3893481	1.389323
D (10 ⁻⁶ cm ⁻¹)	6.642	6.64	6.610	6.56
p (cm ⁻¹)	0.00868	0.008580	0.00862	0.00852
A_J^{eff} (cm ⁻¹)	-0.0002010	-0.000212	-0.0002008	-0.000211
A (cm ⁻¹)	71.11	71.11	76.46054	76.4600
γ (cm ⁻¹)	—	-0.0028	—	-0.0028

^aNAKANAGA *et al.*, 1994 [123],^bKAWAGUCHI *et al.*, 1981 [121]

Die Wellenzahl eines Überganges ist dann für die Grundschiwingung gegeben durch

$$\begin{aligned}\nu^\pm &= F_{1/2}^\pm(v=1) - F_{1/2}^\pm(v=0) + \nu_0 \\ \nu^\pm &= F_{3/2}^\pm(v=1) - F_{3/2}^\pm(v=0) + \nu_0\end{aligned}\quad (8.3)$$

Die Linienstärken dieser Übergänge sind gegeben durch

$$S = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{12} \frac{A_J}{Q_{rot}} \mu^2 \exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right). \quad (8.4)$$

Die Hönl-London-Faktoren der Niveaus ist berechnen sich je nach ΔJ zu

$$\begin{aligned}A_J &= \frac{J^2 - \Omega^2}{J} && \text{für } \Delta J = -1, \\ A_J &= \frac{\Omega(2J+1)}{J(J+1)} && \text{für } \Delta J = 0, \\ A_J &= \frac{(J+1)^2 - \Omega^2}{J+1} && \text{für } \Delta J = +1\end{aligned}\quad (8.5)$$

wobei Ω je nach elektronischem Niveau entweder gleich 1/2 oder 3/2 ist.

Die Rotationszustandssumme läßt sich über

$$Q_{rot} = 2 \sum_{\Omega=1/2,3/2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{E''(J)}{k_B T}} \quad (8.6)$$

berechnen.

Das CF₂-Radikal

CF₂ kann in guter Näherung als gestreckter symmetrischer Kreisel beschrieben werden. Die Energielevel der oberen und unteren Rotationsniveaus im ν_1 - und ν_3 -Band können mittels

$$F(J, K) = \left(A - \frac{1}{2}(B + C)\right)K^2 + \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) - D_{JJ}J^2(J + 1)^2 - D_{JK}K^2J(J + 1) - D_{KK}K^4 + F' \quad (8.7)$$

berechnet werden. Die Werte der Konstanten sind für das ν_1 - und das ν_3 -Band in Tabelle 8.2 angegeben. F' stellt einen Term zweiter Ordnung aus der Störungsrechnung dar, gegeben durch

$$F' = \frac{(B - C)^2}{64(A + 1/2(B + C))} \left[\frac{-[J(J + 1) - K(K + 1)][J(J + 1) - (K + 1)(K + 2)]}{K + 1} + \frac{[J(J + 1) - K(K - 1)][J(J + 1) - (K - 1)(K - 2)]}{K - 1} \right]. \quad (8.8)$$

Damit lassen sich die Linienpositionen sehr genau berechnen. Allerdings berücksichtigen diese Gleichungen nicht die Aufspaltungen der Linien auf Grund der Asymmetrie des CF_2 -Moleküls. Diese wird jedoch erst bei großen J meßbar und dann ergeben die eben genannten Gleichungen den Mittelwert des Liniendoubletts.

	$v = 0$	$v = 1$	$v = 3$	Tabelle 8.2: Molekulare Konstanten für das ν_1 - und das ν_3 -Band des CF_2 -Radikals (alle Größen in cm^{-1}) [127].
ν_0	0.00000	1225.08435	1114.44262	
A	2.9472085	2.9565020	2.9050008	
B	0.417212974	0.4149371	0.4154175	
C	0.364659661	0.3651042	0.3600839	
D_{JJ} ($\cdot 10^7$)	4.343808	4.634	4.111	
D_{JK} ($\cdot 10^6$)	-2.25741	-2.353	-2.362	
D_{KK} ($\cdot 10^5$)	9.55643	9.8681	9.2720	

Die weiteren für die Berechnung der Linienstärken notwendigen Größen berechnen sich wie folgt. Das statistische Gewicht ist das Produkt aus den drei Gewichten

$$\begin{aligned} g_J &= 2J + 1 \\ g_K &= 1 \\ g_l &= \begin{cases} 1 & \text{für Übergänge von } ee \text{ oder } oo \text{ Niveaus} \\ 3 & \text{für Übergänge von } eo \text{ oder } oe \text{ Niveaus} \end{cases} \end{aligned} \quad (8.9)$$

und die Rotations- und die Kern-Spin-Zustandssummen sind

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\pi}{ABC}\right) \left(\frac{kT}{hc}\right)^3} \\ Q_{ns} &= (2I + 1)^2 = 4. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Das ν_1 -Band ist wie auch das ν_2 -Band ein sogenanntes \perp -Band. Für ein solches ist

der Hönl-London-Faktor

$$\begin{aligned}
 A_{JK} &= \frac{(J-1 \mp K)(J \mp K)}{4J(2J+1)} && \text{für den P-Zweig } (\Delta J = -1) \\
 A_{JK} &= \frac{(J+1 \pm K)(J \mp K)}{4J(J+1)} && \text{für den Q-Zweig } (\Delta J = 0) \\
 A_{JK} &= \frac{(J+2 \pm K)(J+1 \pm K)}{4(J+1)(2J+1)} && \text{für den R-Zweig } (\Delta J = +1)
 \end{aligned} \tag{8.11}$$

Bei den +/- -Zeichen gilt das obere im Fall von $\Delta K = 1$ und das untere im Fall von $\Delta K = -1$.

Das ν_3 -Band dagegen ist ein sogenannten ||-Band. Hier sind die Hönl-London-Faktoren gegeben durch

$$\begin{aligned}
 A_{JK} &= \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)} && \text{für den P-Zweig } (\Delta J = -1) \\
 A_{JK} &= \frac{K^2}{J(J+1)} && \text{für den Q-Zweig } (\Delta J = 0) \\
 A_{JK} &= \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} && \text{für den R-Zweig } (\Delta J = +1)
 \end{aligned} \tag{8.12}$$

Das CF₃-Radikal

CF₃ kann in guter Näherung als gestreckter symmetrischer Kreisel beschrieben werden. Die statistischen Gewichte sind

$$\begin{aligned}
 g_J &= 2J + 1 \\
 g_K &= \begin{cases} 1 & \text{für } K = 0 \\ 2 & \text{für } K \neq 0 \end{cases} \\
 g_l &= \begin{cases} 4 & \text{für } K = 0 \text{ oder Vielfaches von } 3 \\ 2 & \text{für } K \text{ nicht Vielfaches von } 3 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{8.13}$$

und die Rotations- und die Kern-Spin-Zustandssummen sind

$$\begin{aligned}
 Q_r &= \frac{1}{3} \sqrt{\left(\frac{\pi}{B^2 C}\right) \left(\frac{kT}{hc}\right)^3} \\
 Q_{ns} &= (2I + 1)^3 = 8
 \end{aligned} \tag{8.14}$$

Das ν_3 -Band ist ein \perp -Band, und folglich sind die Hönl-London-Faktoren wie für das ν_1 -band von CF₂ durch Gleichung (8.11) gegeben.

Danksagung

Mit der Fertigstellung dieser Arbeit endet für mich auch ein ganzer Lebensabschnitt. Neun Jahre in Greifswald waren eine tolle Zeit, privat wie im Studium und später im Beruf. In dieser Stadt und an ihrer Uni habe ich mich außerordentlich wohl gefühlt, fand Freunde und habe viel gelernt, sowohl auch in Zeiten knapper Kassen die Finanzierung der Arbeiten wie auch fürs Leben. Den Menschen, die mich auf diesem Weg begleitet haben, möchte ich an dieser Stelle danken.

Prof. Dr. Jürgen Meichsner danke ich für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, diese Arbeit zu vollenden. Ich danke ihm insbesondere für seine Bemühungen, auch in Zeiten knapper Kassen „seine Leute“ zu halten und die Finanzierungen der Arbeiten zu sichern, für sein offenes Ohr zu jeder Zeit, seine kompetente Kritik und die vielen Anregungen und nicht zuletzt für die Freiheit, die für eine wissenschaftliche Arbeit so unerlässlich ist.

Meiner gesamten Arbeitsgruppe im Institut für Physik an der Universität Greifswald danke ich für die Jahre der Kollegialität und Freundschaft. Namentlich erwähnt seien jene, mit denen ich unmittelbar zusammen gearbeitet habe: Dr. Ronny Brandenburg, Kristian Dittmann, Dmitry Drozdov, Peter Druckrey, Martin Geigl, Serguei Grabovski, Sebastian Käding, Dr. Bert Krames, Dr. Konstantin Li, Uwe Meißner, Silke Peters, Milena Pfafferott, Jan Schäfer, Serguei Stepanov, Mathias Wilsnack. Auch den Kollegen Dr. Jürgen Behnke, Dr. Peter Michel, Dr. Helmar Scheibner und Dr. Hans-Erich Wagner mein Dank für ihre Kritik und ihre Anregungen.

Anfang 2005 durfte ich ein halbes Jahr lang am Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik in Greifswald arbeiten. Mein Dank für diese Möglichkeit an Dr. Jürgen Röpcke, nicht zuletzt aber auch für seine offenherzige Unterstützung meiner Arbeit an der Uni. Es war eine spannende und lehrreiche Zeit, wofür ich dem gesamten Team dankbar bin: Sven Glitsch, Dietmar Gött, Dr. Frank Hempel, Stephan Saß, Dr. Gabi Stancu, Stefan Welzel, Henrik Zimmermann.

In Greifswald weint man zweimal, heißt ein Stadtsprichwort. Einmal, wenn man kommt und einmal, wenn man geht. Ich kann hier nicht alle aufzählen, die das erste verhindert und das zweite umso schwieriger für mich machten. Andreas Groth, Dr. Holger Testrich und Dr. Jan Vorberger waren während des Hauptstudiums meine einzigen Kommilitonen, aber bessere hätte es kaum geben können. René Bussian und Dr. Vasile Vartolomei sei gedankt für lange Gespräche und Unterstützung im Geiste. Den „Ostfriesen“ und Freunden Dr. Willm Heiken, Jens Nehuis, Jens Hoppen, Wilko Onken, Helge Willkoweit, und Jan Witthöft mein Dank für ihre Hilfe, Freundschaft und ein Stück Heimat. Holt jau munter!

Meinen Eltern Hanna und Hartmut Gabriel und meinen Geschwistern mein Dank für ihre Unterstützung in all den Jahren, für ihre Liebe und das Gefühl, immer ein Zuhause zu haben. Und nicht zuletzt Hana Svobodová dafür, dass es sie gibt.

Greifswald/Eindhoven im November 2005, Onno G. Gabriel

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß diese Arbeit bisher von mir weder an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald noch einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zum Zwecke der Promotion eingereicht wurde. Ferner erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die darin angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Unterschrift des Promovenden

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Onno Georg Gabriel
Geburtsdatum: 23. Juni 1973
Geburtsort: Wuppertal
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

1980 – 1984 Grundschule in Dollart (ein Dorf in Ostfriesland)
1984 – 1986 Orientierungsstufe in Bunde
1986 – 1994 Ubbo-Emmius-Gymnasium Leer/Ostfriesland,
Leistungskurse in Physik und Mathematik

Zivildienst

1994 – 1996 15-monatiger Zivildienst beim Verein für Körperbehinderte und ihre Freunde im Landkreis Leer

Studium und Diplom

1996 – 2001 Studium der Physik an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
Oktober 2001 Diplom in Physik, Thema der Diplomarbeit: „Charakterisierung von Schichtbildungsprozessen in organischen Molekülplasmen mittels FTIR-Spektroskopie“

Wissenschaftlicher Werdegang und Promotionsstudium

2001 – 2005 Doktorand am Institut für Physik der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
2001 – 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
Januar–Juni 2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Niedertemperaturplasmaphysik in Greifswald
Juli–Oktober 2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
ab November 2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Eindhoven (TU/e) in den Niederlanden

Literaturverzeichnis

- [1] STOFFELS, E. ; STOFFELS, W.W.: *Electrons, Ions and Dust in a Radio-Frequency Discharge*, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, Diss., 1994
- [2] BUNDESMINISTERIUM FÜR FORSCHUNG UND BILDUNG: *Informationsbroschüre Plasmatechnik*. 2000
- [3] YASUDA, H.: *Plasma Polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985
- [4] *Kapitel 2*. In: AGOSTINO, R. d' ; CRAMAROSSA, F. ; FRACASSIS, F. ; ILLUZZI, F.: *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Academic Press, San Diego, 1990
- [5] TACHI, S.: Impact of Plasma Processing on Intragrated Circuit Technology Migration: From 1 μm to 100 nm and beyond. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003), Nr. 5, S. S131
- [6] LÄRMER, F. ; SCHILP, A.: *Patent Nos. DE4241045 (1992), US5,501,893 (1996)*
- [7] CRAIGIE, C. J. D. ; SHEEHAN, T. ; JOHNSON, V. N. ; BURKETT, S. L. ; MOLL, A. J. ; KNOWLTON, W. B.: Polymer Thickness Effects on Bosch etch profiles. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002), Nr. 6, S. 2229
- [8] MARRA, D. C. ; AYDIL, E. S.: Effect of H₂ Addition on Surface Reactions During CF₄/H₂ Plasma Etching of Silicon and Silicon Dioxide Films. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997), Nr. 5, S. 2508
- [9] FANG, S. ; CHIANG, C. ; FRASER, D.: The Role of Polymer Deposited in Differential Dielectric Etch. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), Nr. 3, S. 1092
- [10] GABORIAU, F. ; FERNANDEZ-PEIGNON, M.-C. ; CARTRY, G. ; CARDINAUD, Ch.: Etching Mechanisms of Si and SiO₂ in Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas: Correlation Between Plasma Species and Surface Etching. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005), Nr. 2, S. 226
- [11] DOH, H.-H. ; K.-W. WHANG, J.-H. K.: Effect of Hydrogen Addition to Fluorocarbon Gases (CF₄, C₄F₈) in Selective SiO₂/Si Etching by Electron Cyclotron Resonance Plasma. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (1996), Nr. 3, S. 1088

- [12] LABELLE, C. B. ; DONNELLY, V. M. ; BOGART, G. R. ; OPILA, R. L. ; KORNBLIT, A.: Investigation of Fluorocarbon Plasma Deposition from $c\text{-C}_4\text{F}_8$ for Use as Passivation During Deep Silicon Etching. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004), Nr. 6, S. 2500
- [13] CAPPS, N. E. ; MACKIE, N. M. ; FISHER, E. R.: Surface Interactions of CF_2 Radicals During Deposition of Amorphous Fluorocarbon Films from CHF_3 Plasmas. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), Nr. 9, S. 4736
- [14] THEIL, J. A.: Fluorinated Amorphous Carbon Films for Low Permittivity Interlevel Dielectrics. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (1999), Nr. 6, S. 2397
- [15] CHASE, J. E. ; BOERIO, F. J.: Deposition of Plasma Polymerized Perfluoromethylene-Dominated Films Showing Oil-Repellency. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003), Nr. 3, S. 607
- [16] LIMB, S.J. ; GLEASON, K.K.: Flexible Fluorocarbon Wire Coatings by Pulsed Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997), Nr. 4, S. 1814
- [17] HARGIS, P. J. ; KUSHNER, M. J.: Detection of CF_2 Radicals in a Plasma Etching Reactor by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982), Nr. 9, S. 779
- [18] BOOTH, J. P. ; HANCOCK, G. ; PERRY, N. D. ; TOOGOOD, M. J.: In: *J. Appl. Phys.* 66 (1989), Nr. 11, 5251 S
- [19] BUTOI, C. I. ; MACKIE, N. M. ; WILLIAMS, K. L. ; CAPPS, N. E. ; FISHER, E. R.: Ion and Substrate Effects on Surface Reactions of CF_2 Using C_2F_6 , $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ and Hexafluoropropylene Oxide Plasmas. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000), Nr. 6, S. 2685
- [20] WORMHOUDT, J. ; MCCURDY, K.E.: Measurements of the Strengths of Infrared bands of CF_2 . In: *Chemical Physics Letters* 158 (1989), Nr. 6, S. 480
- [21] O'NEILL, J. A. ; SINGH, J.: Role of the Chamber Wall in Low-Pressure High-Density Etching Plasmas. In: *J. Appl. Phys.* 77 (1995), Nr. 2, S. 497
- [22] CRUDEN, B.A. ; GLEASON, K.K. ; SAWIN, H. Time Resolved Ultraviolet Absorption Spectroscopy of Pulsed Fluorocarbon Plasmas. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 2, S. 915
- [23] AGOSTINO, R. d' ; CRAMAROSSA, F. ; COLAPRICA, V. ; D'ETTOLE, R.: Mechanisms of Etching and Polymerization in Radiofrequency Discharges of $\text{CF}_4\text{-H}_2$, $\text{CF}_4\text{-C}_2\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{F}_6\text{-H}_2$, $\text{C}_3\text{F}_8\text{-H}_2$. In: *J. Appl. Phys.* 54 (1983), Nr. 3, S. 1284
- [24] KISS, L.D.B. ; SAWIN, H.H.: Power Modulation Study of Chemical Kinetics in RF Discharges. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 12 (1992), Nr. 4, S. 495
- [25] HANCOCK, G. ; SUCKSMITH, J. P. ; TOOGOOD, M. J.: In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), 3269 S

- [26] CRUDEN, B. A. ; RADO, M. V. V. S. ; SHARMA, S. P. ; MEYYAPPAN, M.: Fourier-Transform Infrared and Optical Emission Spectroscopy of $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Mixtures in a Inductively Coupled Plasma. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), Nr. 9, S. 5053
- [27] HIKOSAKA, Y. ; TOYODA, H. ; SUGAI, H.: Spatial Distribution and Surface Loss of CF_2 and CF_3 Radicals in a CF_4 Etching Plasma. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), S. L353
- [28] HIKOSAKA, Y. ; TOYODA, H. ; SUGAI, H.: Drastic Change in CF_2 and CF_3 Kinetics Induced by Hydrogen Addition into CF_4 Etching Plasma. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), S. L690
- [29] STOFFELS, E. ; STOFFELS, W. W. ; TACHIBANA, K.: Electron Attachment Mass Spectroscopy as a Diagnostics for Electronegative Gases and Plasmas. In: *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998), Nr. 1, S. 116
- [30] ANDERS, A.: *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. Wiley, New York, 2000
- [31] KONUMA, M.: *Film Deposition by Plasma Techniques*. Springer, Berlin, 1999. – 2397 S
- [32] HO, P. ; JOHANNES, J. E. ; BUSS, R. J.: Modeling the Plasma Chemistry of C_2F_6 and CHF_3 Etching of Silicon Dioxide, with Comparisons to Etch Rate and Diagnostic Data. In: *J. Vac. Sci. Technol A* 19 (2001), Nr. 5, S. 2344
- [33] SCHABEL, M. J. ; PETERSON, T. W. ; MUSCAT, A. J.: Macromolecule Formation in Low Density CF_4 Plasmas: The Influence of H_2 . In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), Nr. 3, S. 1389
- [34] VASENKOV, A. V. ; LI, X. ; OEHRLEIN, G. S. ; KUSHNER, M. J.: Properties of $c\text{-C}_4\text{F}_8$ Inductively Coupled Plasmas. II. Plasma Chemistry and Reaction Mechanism for Modeling of $\text{Ar}/c\text{-C}_4\text{F}_8$ Discharges. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004), Nr. 3, S. 511
- [35] TARNOVSKY, V. ; BECKER, K.: In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 7868 S
- [36] BONHAM, R. A.: Electron Impact Cross Section Data for Carbon Tetrafluoride. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994), S. 4157
- [37] CHRISTOPHOROU, L. G. ; OLTHOFF, J. K. ; RAO, M. V. V. S.: Electron Interactions with CF_4 . In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996), Nr. 5, S. 1341
- [38] POLL, H. U. ; MEICHSNER, J.: In: *Contrib. Plasma Phys.* 27 (1987), 359 S
- [39] CHRISTOPHOROU, L. G. ; OLTHOFF, J. K.: Electron Interactions with C_2F_6 . In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27 (1998), S. 1
- [40] CHRISTOPHOROU, L. G. ; OLTHOFF, J. K.: Electron Interactions with C_3F_8 . In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27 (1998), S. 889
- [41] CHRISTOPHOROU, L. G. ; OLTHOFF, J. K.: Electron Interactions with $c\text{-C}_4\text{F}_8$. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30 (2001), Nr. 2, S. 449

- [42] CHRISTOPHOROU, L. G. ; OLTHOFF, J. K. ; RAO, M. V. V. S.: Electron Interactions with CHF₃. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1997), S. 1
- [43] MARUYAMA, K. ; SAKAI, A. ; GOTO, T.: Measurement of the CF₃ Radical Using Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993), S. 199
- [44] RYAN, K. R. ; PLUMB, I. C.: In: *Plasma Chem. Plasma Process.* 4 (1984)
- [45] TSAI, C. ; MCFADDEN, D. L.: In: *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 2471 S
- [46] ZELENOV, V. V. ; KUKUI, A. S. ; DODONOV, A. F. ; ALEINIKOV, N. N. ; KASHTANOV, S. A. ; TURCHIN, A. V.: In: *Khim. Fiz.* 10 (1991), 1121 S
- [47] HIKOSAKA, Y. ; SUGAI, H.: Radical Kinetics in a Fluorocarbon Etching Plasma. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), S. 3040
- [48] PLUMB, I.C. ; RYAN, K.R.: A model of the chemical processes occurring in CF₄/O₂ discharges used in plasma etching. In: *Plasma Chem. Plasma Process.* 6 (1986), S. 205
- [49] PEETERS, J. ; HOEYMISSEN, J. V. ; VANHAELEMEERSCH, S. ; VERMEYLEN, D.: In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), 1257 S
- [50] SHARPE, S. ; HARNETT, B. ; SETHI, H.S. ; SETHI, D. S.: Absorption Cross-Sections of CF₂ in the A¹B₁-X¹A₁ Transition at 0.5 nm Intervals and Absolute Rate Constant for 2CF₂ → C₂F₄ at 298K.
- [51] HAVERLAG, M. ; STOFFELS, W.W. ; STOFFELS, E. ; KROESEN, G.M.W. ; HOOG, F.-J. de: Production and Destruction of CF_x Radicals in Radio-Frequency Fluorocarbon Plasmas. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), Nr. 2, S. 384
- [52] BOOTH, J.-P. ; CUNGE, G. ; CHABERT, P. ; SADEGHI, N.: CF_x Radical Production and Loss in a CF₄ Reactive Ion Etching Plasma: Fluorine Rich Conditions. In: *J. Appl. Phys.* 85 (1999), Nr. 6, S. 3097
- [53] SCHAEPKENS, M. ; MARTINI, I. ; SANJUAN, E. A. ; LI, X. ; OEHRLEIN, G. S. ; PERRY, W. L. ; ANDERSON, H. M.: Gas-Phase Studies in Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001), Nr. 6, S. 2946
- [54] OEHRLEIN, G.S. ; ZHANG, Y. ; VENDER, D. ; HAVERLAG, M.: Fluorocarbon High-Density Plasmas. I. Fluorocarbon Film Deposition and Etching Using CF₄ and CHF₃. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994), Nr. 2, S. 323
- [55] INAYOSHI, M. ; ITO, M. ; HORI, M. ; GOTO, T. ; HIRAMATSU, M.: Surface Reaction of CF₂ Radicals for Fluorocarbon Film Formation in SiO₂/Si Selective Etching Process. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998), S. 233
- [56] FENDEL, P. ; FRANCIS, A. ; CZARNETZKI, U.: Sources and Sinks of CF and CF₂ in a cc-RF CF₄-Plasma Under Various Conditions. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005), S. 1

- [57] BOOTH, J.-P. ; ABADA, H. ; CHABERT, P. ; GRAVES, D. B.: CF and CF₂ Radicals Kinetics and Transport in a Pulsed CF₄ ICP. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005), S. 273
- [58] MASSINES, F. ; GOUDA, G.: A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. In: *J. Phys. D* 31 (1998), Nr. 24, S. 2411
- [59] ROCHOTZKI, R. ; NITSCHKE, M. ; ARZT, M. ; MEICHSNER, J.: In: *Phys. Status Solidi A* 145 (1994), 289 S
- [60] GOTO, T. ; HORI, M.: Radical Behavior in Fluorocarbon Plasma and Control of Silicon Oxide Etching by Injection of Radicals. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996), S. 6521
- [61] MIYATA, K. ; HORI, M. ; GOTO, T.: CF_x Radical Generation by Plasma Interaction With Fluorocarbon Films on the Reactor Wall. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), S. 2083
- [62] SUZUKI, C. ; SASAKI, K. ; KADOTA, K.: Surface Productions of CF and CF₂ Radicals in High-Density Fluorocarbon Plasmas. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998), Nr. 4, S. 2222
- [63] SASAKI, K. ; FURUKAWA, H. ; SUZUKI, C. ; KADOTA, K.: Enhancement of Surface Productions of CF_x Radicals by the Addition of H₂ into CF₄ Plasmas. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 8 (1999), S. L954
- [64] HAVERLAG, M. ; STOFFELS, W.W. ; STOFFELS, E. ; BOER, J.H.W.G. den ; KROESEN, G.M.W. ; HOOG, F.-J. de: High-Resolution Infrared Spectroscopy of Etching Plasmas. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 4 (1995), S. 260
- [65] CUNGE, G. ; BOOTH, J.P.: In: *J. Appl. Phys.* 85 (1999), 3952 S
- [66] BOOTH, J.-P.: Optical and Electrical Diagnostics of Fluorocarbon Plasma Etching Processes. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 8 (1999), S. 249
- [67] SASAKI, K. ; FURUKAWA, H. ; KADOTA, K. ; SUZUKI, C.: Surface Production of CF, CF₂ and C₂ Radicals in High-Density CF₄/H₂ Plasmas. In: *J Appl. Phys.* 88 (2000), Nr. 10, S. 5585
- [68] BOSE, D. ; RAUF, S. ; HASH, D. B. ; GOVINDAN, T. R. ; MEYYAPPAN, M.: Monte Carlo Sensitivity Analysis of CF₂ and CF radical densities in a a-C₄F₈ plasma. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004), Nr. 6, S. 2290
- [69] FISHER, E. R.: A Review of Plasma-Surface Interactions During Processing of Polymeric Materials Measures Using the IRIS Technique. In: *Plasma Process. Polym.* 1 (2004), S. 13
- [70] ITABASHI, N. ; KATO, K. ; NISHIWAKI, N ; GOTO, T. ; YAMUDA, C. ; HIROTA, E.: In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), L1565 S

- [71] TSEREPI, A. D. ; DEROUARD, J. ; BOOTH, J.-P. ; SADEGHI, N.: CF₂ Kinetics and Related Mechanisms in the Presence of Polymers in Fluorocarbon Plasmas. In: *J. Appl. Phys.* 81 (1997), Nr. 5, S. 2124
- [72] TAKADA, N. ; IIDA, T. ; SHIBAGAKI, K. ; SASAKI, K.: Chemical Bonds of Fluorocarbon Films Which Can Be a Source of CF_x Radicals. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004), Nr. 2, S. 413
- [73] COBURN, J. W. ; WINTERS, H. F.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1979), 391 S
- [74] SHIRAFUJI, T. ; STOFFELS, W. W. ; MORIGUCHI, H. ; TACHIBANA, K.: Silicon Surfaces Treated by CF₄, CF₄/H₂ and CF₄/O₂ RF Plasmas: Study by in situ Fourier Transform Infrared Ellipsometry. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997), Nr. 2, S. 209
- [75] SHIEH, J.-M. ; TSAI, K.-C. ; DAI, B.-T.: Reduction of Etching Plasma Damage on Low Dielectric Constant Fluorinated Amorphous Carbon Films by Multiple H₂ Plasma Treatment. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002), Nr. 4, S. 1476
- [76] SENDA, S. ; SHIOMI, T. ; FUJITA, K. ; HORI, M. ; GOTO, T.: Behaviors of CF and CF₂ Radicals at Near Surface and Etching Characteristics of SiO₂ and Si in ECR C₄F₈/Ar Plasma. In: *International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Vol. 2*. Nagoya, Japan, 2001, S. 35
- [77] KITAMURA, M. ; AKIYA, H. ; URISU, T.: In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 7 (1989), Nr. 1, 14 S
- [78] SAMUKAWA, S.: In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), 6080 S
- [79] SMUKAWA, S. ; FURUOYA, S.: Polymerization for Highly Selective SiO₂ Plasma Etching. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), S. L1289
- [80] TAKAHASHI, K. ; HORI, M. ; KISHIMOTO, S. ; GOTO, T.: CF_x ($x = 1 - 3$) Radicals Controlled by On-Off Modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma and Their Effects on Polymer Film Deposition. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994), S. 4181
- [81] O'NEIL, J.A. ; SINGH, J.: In: *J. Appl. Phys.* 76 (1994), 5967 S
- [82] CRUDEN, B. A. ; GLEASON, K. K. ; SAWIN, H. H.: Relationship of CF₂ concentration to deposition rates in the pyrolytic chemical vapor deposition process. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002), Nr. 2, S. 690
- [83] STOFFELS, W. W. ; STOFFELS, E. ; TACHIBANA, K.: Polymerization of Fluorocarbons in Reactive Ion Etching Plasmas. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998), Nr. 1, S. 87
- [84] BARELA, M. J. ; ANDERSON, H. M. ; OEHRLEIN, G. S.: Role of C₂F₄, CF₂ and Ions in C₄F₈/Ar Plasma Discharges Under Active Oxide Etch Conditions in An Inductively Coupled GEC Cell Reactor. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005), Nr. 3, S. 408

- [85] SCHWARZENBACH, W. ; CUNGE, G. ; BOOTH, J.-P.: High Mass Positive Ions and Molecules in Capacitively-Coupled Radio-Frequency CF_4 Plasmas. In: *J. Appl. Phys.* 85 (1999), S. 7562
- [86] TEII, K. ; HORI, M. ; GOTO, T. ; ISHII, N.: Precursors of Fluorocarbon Film Growth Studied by Mass Spectroscopy. In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), Nr. 10, S. 7185
- [87] YEON, C.-K. ; WHANG, K.-W.: Study of Particle Formation and its Control by a Radio Frequency Power Modulation in the Reactive Ion Etching Process of SiO_2 with CF_4/H_2 Plasma. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997), Nr. 1, S. 66
- [88] TAKAHASHI, K. ; TACHIBANA, K.: Solid Particle Production in Fluorocarbon Plasmas I: Correlation with Polymer Film Deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001), Nr. 5, S. 2055
- [89] HAVERLAG, M. ; STOFFELS, E. ; STOFFELS, W.W. ; BOER, J.H.W.G. den ; KROESEN, G.M.W. ; HOOG, F.-J. de: High-Resolution Infrared Spectroscopy Applied to Powder Formation Plasma Transport and Surface Processes. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994), S. 4202
- [90] TAKAHASHI, K. ; TACHIBANA, K.: Solid Particle Production in Fluorocarbon Plasmas II: Gas Phase Reactions for Polymerization. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002), Nr. 2, S. 305
- [91] FUOCO, E. R. ; HANLEY, L.: Large Fluorocarbon Ions Can Contribute to Film Growth During Plasma Etching of Silicon. In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), Nr. 1, S. 37
- [92] LI, X. ; LING, L. ; HUA, X. ; FUKASAWA, M. ; OEHRLEIN, G. S. ; BARELA, M. ; ANDERSON, H. M.: Effects of Ar and O_2 Additives on SiO_2 Etching in C_4F_8 -Based Plasmas. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003), Nr. 1, S. 284
- [93] AUMAILLE, K. ; VALLEE, C. ; GRANIER, A. ; GOULLET, A. ; GABORIAU, F. ; TURBAN, G.: A Comparative Study of Oxygen/Organosilicon Plasmas and Thin $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ Films Deposited in a Helicon Reactor. In: *Thin Solid Films* 359 (2000), S. 188
- [94] MARTIN, I. T. ; MALKOV, G. S. ; BUTOI, C. I. ; FISHER, E. R.: Comparison of Pulsed and Downstream Deposition of Fluorocarbon Materials from C_3F_8 and *c*- C_4F_8 Plasmas. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004), Nr. 2, S. 227
- [95] SHIMMURA, T. ; SODA, S. ; SAMUKAWA, S. ; KOYANAGI, M. ; HANE, K.: Effects of Fluorocarbon Gas Species on Electrical Conductivity and Chemical Structure of Deposited Polymer in SiO_2 Etching Process. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (2004), Nr. 2, S. 533
- [96] TAKAHASHI, K. ; HORI, M. ; GOTO, T.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), Nr. 4, 2004 S

- [97] TRUESDALE, E. A. ; SMOLINSKY, G.: The Effect of Added Hydrogen on the RF Discharge Chemistry of CF_4 , CHF_3 and C_2F_6 . In: *J. Appl. Phys.* 50 (1979), Nr. 11, S. 6594
- [98] HYNES, A. M. ; SHENTON, M. J. ; BADYAL, J. P. S.: Pulsed Plasma Polymerization of Perfluorocyclohexane. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 4220
- [99] LABELLE, C. B. ; OPILA, R. ; KORNBLIT, A.: Plasma Deposition of Fluorocarbon Thin Films from $c\text{-C}_4\text{F}_8$ Using Pulsed and Continuous RF Excitation. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005), Nr. 1, S. 190
- [100] WATANABE, Y. ; SHIRATANI, M. ; KUBO, Y. ; OGAWA, I. ; OGI, S.: In: *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988), 1263 S
- [101] CUNGE, G. ; CHABERT, P. ; BOOTH, J.-P.: Absolute Fluorine Atom Concentrations in Fluorocarbon Plasmas Determined From CF_2 Loss Kinetics. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 12, S. 7750
- [102] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume I, Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger, Malabar, Florida, 1989
- [103] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Krieger, Malabar, Florida, 1991
- [104] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Krieger, Malabar, Florida, 1991
- [105] DUXBURY, G.: *Infrared Vibration-Rotation Spectroscopy*. Wiley, 2000
- [106] SVANBERG, S.: *Atomic and Molecular Spectroscopy*. Springer, 2001
- [107] THORNE, A. ; LITZEN, U. ; JOHANSSON, S.: *Spectrophysics*. Springer, 1999
- [108] BORN, M. ; OPPENHEIMER, J.R.: In: *Annalen der Physik* 84 (1927), 457 S
- [109] PAULING, L. ; WILSON, E. B.: *Introduction to Quantum Mechanics*. New York, 1935
- [110] PENNER, S. S.: *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities*. Addison-Wesley Massachusetts, 1959
- [111] KROESSEN, G. M. W. ; LEE, H.-J. ; MORIGUCHI, H. ; MOTOMURA, H. ; SHIRAFUJI, T. ; TACHIBANA, K.: Investigations of Surface Chemistry of Silicon Substrates Etched in a RF-Biased Inductively Coupled Fluorocarbon Plasma Using Fourier-Transform Infrared Ellipsometry. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998), Nr. 1, S. 225
- [112] RÖSELER, A.: Spectroscopic Ellipsometry in the Infrared. In: *Infrared Physics* 21 (1982), S. 349
- [113] AZZAM, R. M. A. ; BASHARA, N. M.: *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio, 1987

- [114] HALL, R. N. ; FENNER, G. E. ; KINGSLEY, J. D. ; SOLTYS, T.S. ; CARLSON, E. O.: Coherent Light Emission from GaAs junctions. In: *Phys. Rev. Lett.* 9 (1962), S. 366
- [115] NATHAN, M. I. ; DUMKE, W. P. ; BURNS, G. ; HILL, F. D. ; LASHER, G. J.: Stimulated Emission of Radiation from GaAs p-n junctions. In: *Appl. Phys. Lett.* 1 (1962), S. 62
- [116] QUIST, T. M. ; REDIKER, R. H. ; KEYES, R. J. ; KRAG, W. E. ; LAX, B. ; MCWHORTER, AL. L. ; ZEIGER, H. J.: Semiconductor Maser of GaAs. In: *Appl. Phys. Lett.* 1 (1962), S. 91
- [117] POWELL, F. X. ; LIDE, D. R.: In: *J. Chem. Phys.* 45 (1966), 1067 S
- [118] MATHEWS, C. W.: In: *Can. J. Phys.* 45 (1967), 2355 S
- [119] HERR, K. C. ; PIMENTEL, G. C.: In: *App. Opt.* 4 (1965), 25 S
- [120] CARLSON, G. A. ; PIMTEL, G. C.: In: *J. Chem. Phys.* 44 (1966), 4053 S
- [121] KAWAGUCHI, K. ; YAMADA, C. ; HAMADA, Y. ; HIROTA, E.: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the CF Radical. In: *J. Mol. Spectrosc.* 86 (1981), Nr. 136
- [122] MAGANE, M. ; ITABASHI, N. ; NISHIWAKI, N. ; GOTO, T. ; YAMADA, C. ; HIROTA, E.: Measurements of the CF Radical in DC Pulsed CF₄/H₂ Discharge Plasma Using Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990), Nr. 5, S. L829
- [123] NAKANAGA, T. ; ITO, F. ; TAKEO, H.: High-Resolution FTIR Spectrum of the CF Radical. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 165 (1994), S. 88
- [124] ABRAHAM, I. C.: *Infrared Absorption Spectroscopy of Neutral Fragment Molecules and Other Species in Halocarbon Plasma Discharges*, University of Wisconsin-Madison, Diss., 1999
- [125] DAVIES, P. B. ; LEWIS-BEVAN, W. ; RUSSEL, D. K.: Infrared Diode Laser Spectrum of the ν_1 Band of CF₂. In: *J. Chem. Phys.* 75 (1981), Nr. 12, S. 5602
- [126] DAVIES, P.B. ; HAMILTON, P.A. ; ELLIOT, J.M. ; RICE, M.J.: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the ν_3 Band of CF₂. In: *J. Mol. Spectros.* 102 (1983), S. 193
- [127] BURKHOLDER, J.B. ; HOWARD, C.J.: Fourier Transform Spectroscopy of the ν_1 and ν_2 Fundamental Bands of CF₂. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 127 (1988), S. 362
- [128] ORLANDO, J.J. ; REID, J. ; SMITH, D.R.: In: *Chemical Physics Letters* 147 (1987), 300 S
- [129] PETERSON, K. A. ; MAYRHOFFER, R. C. ; SILBERT III, E. L. ; WOODS, R. C.: In: *J. Chem Phys.* 94 (1991), Nr. 1, 414 S

- [130] ORLANDO, J. J. ; SMITH, D. R.: Time-Resolved Tunable Diode Laser Detection of Products of the Infrared Multiphoton Dissociation of Hexafluoroacetone: A Line-Strength and Band-Strength Measurement for CF_3 . In: *K. Phys. Chem.* 92 (1988), S. 5147
- [131] MIYATA, K. ; TAKAHASHI, K. ; KISHIMOTO, S. ; HORI, M. ; GOTO, T.: CF_x ($x = 1 - 3$) Radical Measurements in ECR Etching Plasma Employing C_4F_8 Gas by Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995), S. L444
- [132] MIYATA, K. ; HORI, M. ; GOTO, T.: Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy Measurements of CF_x ($x = 1 - 3$) Radical Densities in Electron Cyclotron Resonance Plasmas Employing C_4F_8 , C_2F_6 , CF_4 and CHF_3 Gases. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), Nr. 4, S. 2343
- [133] MARUYAMA, K. ; OHKOUCHI, K. ; GOTO, T.: Kinetics of CF_x ($x=1-3$) Radicals and Electrons in RF $\text{CF}_4\text{-H}_2$, $\text{CHF}_3\text{-H}_2$ and $\text{CF}_4\text{-O}_2$ Plasmas. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996), S. 4088–4095
- [134] HAVERLAG, M. ; STOFFELS, E. ; STOFFELS, W.W. ; KROESEN, G.M.W. ; HOOG, F.-J. de: Measurement of the Gas Temperature in Fluorocarbon Radio Frequency Discharges Using Infrared Absorption Spectroscopy. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), Nr. 2, S. 380
- [135] SCHAEPKENS, M. ; OEHRLEIN, G. S.: A Review of SiO_2 Etching Studies in Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas. In: *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), Nr. 3, S. C211
- [136] LITTAU, M. E. ; SOWA, M. J. ; CECCHI, J. L.: Diode Laser Measurements of CF_x Species in a Low-Pressure, High-Density Plasma Reactor. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002), Nr. 5, S. 1603
- [137] ORLANDO, J.J. ; REID, J. ; SMITH, D.R.: Time-Resolved Tunable Diode Laser Detection of Products of CF_2HCL IRMPD: A Linestrength Measurement for CF_2 . In: *Chemical Physics Letters* 141 (1987), Nr. 5, S. 423
- [138] NEWTON, J. H. ; PERSON, W. B.: Dipole moment derivatives and infrared intensities. IV. Prediction of absolute infrared intensities of the fundamental vibrations of CF_2 and CF_3 radicals. In: *J. Chem. Phys.* 68 (1978), Nr. 6, S. 2799
- [139] SUTO, O. ; STEINFELD, J.: In: *Chem. Phys. Lett.* 168 (1990), 181 S
- [140] MARUYAMA, K.: *Studies on CF_x radicals in RF fluorocarbon etching plasmas*, Nagoya University, Diss., 1996
- [141] BROWN, C. E. ; ORLANDO, J. J. ; REID, J. ; SMITH, D. R.: In: *Chem. Phys. Lett.* 147 (1988), 300 S
- [142] YAMADA, C. ; HIROTA, E.: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the $\text{CF}_3 \nu_3$ band. In: *J. Chem. Phys.* 78 (1983), Nr. 4, S. 1703

- [143] MIYATA, K.: *Studies on fluorocarbon plasma chemistry in an electron cyclotron resonance etching plasma*, Nagoya University, Diss., 1998
- [144] NIST CHEMICAL WEBBOOK: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Webpage, 2005
- [145] LERCH, R.: *Emissionsspektroskopische Untersuchungen von Niederdruckentladungen in molekularen Gasen*, Universität Greifswald, Diplomarbeit, 2000
- [146] KOCHUBEI, V. ; MOIN, F.: In: *Kinet. Katal.* 11 (1971), 712 S
- [147] FONT, G. I. ; MORGAN, W. L. ; MENNENGA, G.: In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), 3530 S
- [148] CHOWDHURY, P. K. ; RAO, K. V. S. R. ; MITTAL, J. P.: In: *J. Phys. Chem.* 92 (1988), 102 S
- [149] CRUDEN, B. A. ; RAO, M. V. V. S. ; SHARMA, S. P. ; MEYYAPPAN, M.: Neutral Gas Temperature Estimates in a Inductively Coupled CF₄ Plasma by Fitting Diatomic Emission Spectra. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), Nr. 11, S. 8955
- [150] HAVERLAG, M. ; HOOG, F.-J. de ; KROESEN, G.M.W.: Vibrational and Rotational Excitation in a Capazitivly Coupled 13.56 MHz Radio Frequency CF₄ Plasma Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 9 (1991), Nr. 2, S. 327
- [151] JOSEPH, E. A. ; ZHOU, B. ; SANT, S. P. ; OVERZET, L. J. ; GLOECKNER, M. J.: Investigation and Modeling of Plasma-Wall Interactions in Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004), Nr. 3, S. 689
- [152] ABADA, H. ; CHABERT, P. ; BOOTH, J.-P. ; ROBICHE, J.: Gas Temperature Gradients in a CF₄ Inductive Discharge. In: *J. Appl. Phys.* 92 (2002), Nr. 8, S. 4223
- [153] NAKAMURA, M. ; HORI, M. ; GOTO, T. ; ITO, M. ; ISHII, N.: Spatial Distribution of the Absolute Densities of CF_x Radicals in Fluorocarbon Plasmas Determined From Single-Path Infrared Laser Absorption and Laser-Induced Fluorescence. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 2, S. 580
- [154] STANCU, G. D.: *Absorption Spectroscopic Studies of the Methyl and Boron Monoxide Radical*, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Diss., 2004