

Ellipsometrische Untersuchungen an Plasmapolymere und plasmamodifizierten Polymeroberflächen

von der Fakultät für Naturwissenschaften

der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl. Physiker Ralf Rochotzki

geboren am 28.01.1963 in Weißenfels

eingereicht am 09.04.1996

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Meichsner

Prof. Dr. rer. nat. habil. Günter Marx

Dr. rer. nat. habil. Arnulf Röseler

Tag der Verteidigung: 09.07.1996

Bibliographische Beschreibung

Ellipsometrische Untersuchungen an Plasmapolymere und plasmamodifizierten Polymeroberflächen

Dissertation der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau, Institut für Physik, Chemnitz, 1996

- 117 Seiten
- 63 Abbildungen
- 6 Tabellen
- 115 Literaturzitate

Referat

Im Mittelpunkt der Arbeit stehen zwei Prozesse, die auf der komplexen Wechselwirkung zwischen einem Niedertemperaturplasma und der dem Plasma ausgesetzten Festkörperoberfläche beruhen: Plasmamodifizierung und Plasmapolymereisation.

Mit dem zerstörungsfreien, optischen Meßverfahren der Ellipsometrie können Veränderungen der makroskopischen optischen Eigenschaften infolge der Plasmaeinwirkung nachgewiesen werden und so Rückschlüsse auf die Wechselwirkungsprozesse gezogen werden. Dazu dienen ex situ Spektralellipsometrie ($\lambda \in 300 - 800 \text{ nm}$), Ellipsometrie bei der Anregung von Oberflächenplasmonen und in situ Ellipsometrie ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), die mit Methoden der Strukturaufklärung (XPS, SIMS, FTIR) kombiniert werden.

Bei der Plasmamodifizierung von Polyethylen und Polystyren im CF_4 und O_2 Plasma kommt es durch den Eintrag neuer funktioneller Gruppen, durch Vernetzung und Aktivierung zu chemischen und morphologischen Veränderungen in einer dünnen Oberflächenschicht, die sich in einem veränderten Brechungsindex äußern. Eine Erklärung für die beobachteten Änderungen ist über die molaren Polarisierbarkeiten der neuen funktionellen Gruppen möglich. Die Untersuchungsergebnisse zum Tiefenbereich der Modifizierung sind qualitativ in guter Übereinstimmung mit den Eindringtiefen der verschiedenen Plasmaspezies.

Bei der Abscheidung dünner Plasmapolymerschichten dienen in situ und ex situ durchgeführte ellipsometrische Messungen der Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Eine deutliche Abhängigkeit des Brechungsindex von HMDSO-Plasmapolymerschichten vom spezifischen Energieeintrag ins aktive Plasmavolumen wird gefunden und modelliert. Durch nichtstationäre Prozeßführung gelingt die Herstellung von Plasmapolymerschichten mit einem Brechungsindex-Tiefenprofil.

Schlagwörter

Niedertemperaturplasma, Plasmamodifizierung, Plasmapolymereisation, Ellipsometrie, Brechungsindex, dünne Schichten, Polymer, Polystyren, Polyethylen, Hexamethyldisiloxan, Oberflächenanalyse

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung und Zielsetzung.....	5
2.	Physikalische Grundlagen und Prinzip der Ellipsometrie.....	8
2.1	Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie.....	8
2.1.1	Maxwellsche Gleichungen und makroskopische optische Konstanten.....	8
2.1.2	Polarisation / Grundgleichung der Ellipsometrie.....	10
2.1.3	Oberflächenplasmonen.....	13
2.2	Optische Modelle.....	16
2.2.1	Reflexion an isotropen planaren Medien.....	16
2.2.2	Oszillatormodell zur Beschreibung der Dispersion.....	19
2.2.3	Heterogene Systeme (Effektivmedium-Modelle).....	21
2.3	Prinzip ellipsometrischer Messungen.....	23
2.3.1	Nullellipsometrie und photometrische Ellipsometrie.....	23
2.3.2	Ellipsometrie bei der Anregung von Oberflächenplasmonen.....	25
3.	Experimentelle Realisierung.....	27
3.1	Versuchsapparatur zur Plasmamodifizierung und Schichtabscheidung.....	27
3.2	Ellipsometer.....	29
3.2.1	Spektralellipsometer und Plasmonenresonanz (ex situ).....	29
3.2.2	Einwellenlängen in situ Ellipsometer.....	31
3.3	Analyse der Meßdaten.....	33
3.3.1	Interpretation ellipsometrischer Meßdaten.....	33
3.3.2	Software und Datenreduktion.....	35
3.4	Sonstige Charakterisierungs- und Meßmethoden.....	40
4.	Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen.....	42
4.1	Wechselwirkung zwischen HF-Niederdruckentladung und Polymeroberfläche.....	42
4.2	Modifizierungsmodell.....	49
4.3	Simulationsrechnungen.....	51

4.4	Modellpolymere und Probenpräparation.....	55
4.5	Modifizierung im CF ₄ und O ₂ Plasma.....	60
4.5.1	Plasmabehandlung von Polyethylen.....	60
4.5.2	Plasmabehandlung von Polystyren.....	66
5.	Plasmapolymerschichten mit definierten optischen Eigenschaften.....	74
5.1	Plasmapolymerisation.....	74
5.2	Schichtpräparation und Auswahl einer Modellschicht.....	78
5.3	Brechungsindex und Schichtstruktur von HMDSO-Plasmapolymerschichten.....	81
5.3.1	Einfluß von Druck und Leistung.....	81
5.3.2	Dispersion.....	91
5.3.3	Zumischung von Sauerstoff bzw. Wasserstoff.....	94
5.4	Schichten mit Brechzahlgradienten.....	95
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	102
	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole.....	105
	Literaturverzeichnis.....	107
	Selbständigkeitserklärung.....	113
	Thesen.....	114
	Danksagung.....	116
	Lebenslauf.....	117

1. Einführung und Zielsetzung

Ein **Plasma** ist ein kompliziertes Vielteilchensystem elektrisch geladener und gegebenenfalls neutraler Spezies, das in vielfältigen Erscheinungsformen beobachtet und untersucht wird: vom Plasmazustand der Hochatmosphäre (Ionosphäre) bis hin zur Kernfusion.

Die Spezifik von **Niedertemperatur-Nichtgleichgewichtsplasmen**, die auch im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen, beruht auf der hohen kinetischen Energie einer Komponente - der Elektronen - und der vergleichsweise niedrigen Energie von Neutralteilchen und Ionen. Auf diese Weise sind bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen chemische und physikalische Reaktionen möglich, für die es zum Teil keine konventionelle Alternative gibt. Dies favorisiert die Niedertemperaturplasmen für eine Reihe innovativer Technologien.

Die **Plasma-Festkörper-Wechselwirkung** vollzieht sich über die Plasmagrenzschicht, die im Gegensatz zum Plasmavolumen durch eine starke Anisotropie in Teilchenkonzentrationen und Potentialverlauf gekennzeichnet ist. Dadurch können beispielsweise Ionen mit kinetischen Energien von einigen hundert Elektronenvolt auf die Festkörperoberfläche gelangen (Kap. 4.1). Die in der Grenzschicht und an den Festkörperoberflächen ablaufenden Prozesse werden durch eine Vielzahl von Elementarreaktionen bestimmt, deren komplexes Zusammenwirken bis heute nicht in allen Einzelheiten verstanden wird.

Dies trifft auch für Plasmamodifizierung und Plasmapolymerisation zu: zwei technologisch relevante Prozesse, die auf der komplexen Wechselwirkung zwischen einem Niedertemperaturplasma und der dem Plasma ausgesetzten Festkörperoberfläche beruhen.

Bei der **Plasmamodifizierung** (Kap. 4) werden Kunststoffe zur gezielten Beeinflussung der Oberfläche einem Niedertemperaturplasma nichtschichtbildender Gase ausgesetzt. Die dabei ablaufenden Prozesse wie Einbau und Anlagerung von Molekülen, Vernetzung, Aktivierung führen zu chemischen und morphologischen Veränderungen in einer **dünnen Oberflächenschicht** ohne dabei die Eigenschaften des Volumenmaterials zu verändern. In der industriellen Praxis strebt man eine Verbesserung solcher funktionellen Eigenschaften wie Härte, Benetzbarkeit, Hydrophilie/Hydrophobie oder Aussehen an /Ch94/.

Bei der **Plasmapolymerisation** (Kap. 5) steht das Aufbringen dünner Schichten im Vordergrund. Durch geeignete Verfahrensführung lassen sich diese **Plasmapolymerschichten** nahezu maßgeschneidert für verschiedenste Anwendungssituationen herstellen. Aus dem großen Feld der Möglichkeiten kristallisieren sich gegenwärtig eine Reihe von Einsatzschwerpunkten /Ag90/ heraus wie Korrosionsschutzschichten, selektive Permeations- und Diffusionsschichten, biokompatible Schichten, Kratzfestschichten und - nicht zuletzt - transparente Schichten für optische Anwendungen. Zukunftsträchtige optische Anwendungen sind Lichtleittechnik, Antireflexionsschichten oder optische Datenspeicher.

Die Untersuchung von dünnen Schichten auf unterschiedlichen - möglichst genau definierten - Substraten ist ein klassisches Aufgabengebiet des zerstörungsfreien optischen Meßverfahrens der **Ellipsometrie**. Es beruht auf der Messung der Änderung des Polarisationszustandes einer an einer Probe reflektierten elektromagnetischen Welle (Kap. 2.1), vorrangig im sichtbaren Spektralbereich, und ist daher ein sehr oberflächensensitives Verfahren.

Ellipsometrische Messungen werden in der Regel nicht durchgeführt, um die Polarisation zu messen, sondern um Informationen über die Probe, die den Polarisationszustand gestört hat, zu gewinnen.

Diese Informationen schließen beispielsweise den komplexen **Brechungsindex**, **Schichtdicken** oder die Zusammensetzung eines heterogenen Materials ein. In diesem Sinn ist Ellipsometrie eine indirekte Technik, da man die interessierenden physikalischen Größen nicht direkt aus den Meßdaten erhält, sondern diese durch geeignete Modelle interpretiert werden müssen (Kap. 2.2, 3.3).

Die Meßidee ist sehr alt und geht zurück auf P. Drude /Dr89/, der bei der Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen auf die natürlicherweise vorhandenen Oberflächenschichten stieß. Erst in den letzten 2 - 3 Jahrzehnten hat das Verfahren einen enormen Aufschwung erhalten durch die Entwicklung automatisierbarer photometrischer Ellipsometer /Mu76/ und durch die Entwicklung der Rechentechnik, die es erst ermöglicht, aus den ellipsometrischen Meßdaten die interessierenden physikalischen Größen zu gewinnen.

Es ist das **wissenschaftliche Ziel** dieser Arbeit, einen Beitrag zur Aufklärung der Plasma-Festkörper-Wechselwirkung zu liefern, indem die Veränderung der Festkörperoberfläche unter Plasmaeinwirkung mit dem optischen Meßverfahren der Ellipsometrie untersucht wird.

Die grundlegenden Untersuchungen finden an polymeren Modellsystemen statt, die Aussagen zur Kinetik der ablaufenden Prozesse und zur Tiefenskala der Oberflächenprozesse ermöglichen. Der Gedanke, aus der Veränderung der **optischen Eigenschaften** Rückschlüsse auf die Plasma-Festkörper-Wechselwirkung ziehen zu können, führt dabei zu einer Reihe von neuen Experimenten an plasmamodifizierten Oberflächen und Plasmapolymerschichten.

Zur Verifizierung der **molekularen Strukturen**, die die Änderung der makroskopischen Größe Brechungsindex bewirken, müssen die ellipsometrischen Messungen mit Untersuchungen zur Strukturaufklärung u.a. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) oder Infrarotspektroskopie kombiniert werden (Kap. 3.4).

In der Arbeit soll gezeigt werden, daß man mit ellipsometrischen Untersuchungen bei Plasmamodifizierung und Plasmapolymersation Informationen erhält, die zum einen das Resultat dieser Prozesse beschreiben und andererseits Rückschlüsse auf die Prozesse selbst zulassen.

Optische Untersuchungen bei der **Plasmamodifizierung** finden sich in der Literatur kaum. Es ist bisher nur wenig darüber bekannt, wie sich der modifizierte Bereich im Brechungsindex vom unbehandelten Polymer unterscheidet, und welche Rolle der Eintrag neuer funktioneller Gruppen dabei spielt. Auch zum **Tiefenbereich** der Modifizierung finden sich in der Literatur zum Teil widersprüchliche Angaben.

Anhand einiger exemplarischer Beispiele sollen im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeiten der Ellipsometrie bei der Bestimmung des Brechungsindex und der Dicke der modifizierten Oberflächenschicht demonstriert werden.

Zur Bewältigung der Aufgabe ist eine **Optimierung** der ellipsometrischen Meßkonfiguration durch geeignete Simulationsrechnungen notwendig. Eine Steigerung der Empfindlichkeit des Meßverfahrens bei der Bestimmung optischer Konstanten sehr dünner Schichten (wenige Nanometer) ist durch die Ausnutzung der Resonanzbedingung bei der ATR-Anregung von Oberflächenplasmonen möglich. Für die Diagnostik an plasmamodifizierten Polymeroberflächen ist dies ein neues Verfahren, das im Rahmen der Arbeit an die spezielle Situation angepaßt werden mußte und für das einige Ergebnisse gezeigt werden (Kap. 4.5.2).

Bei der Untersuchung der **Plasmapolymerisation** interessieren primär die Meßgrößen Schichtdicke und Brechungsindex. *In situ* Messungen während des Schichtwachstums erlauben darüber hinaus Aussagen zur Wachstumskinetik oder zur Ausbildung von **Gradienten in Struktur und Eigenschaften** der Plasmapolymerschicht durch nichtstationäre Prozeßführung.

Es existieren bisher kaum systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Plasmapolymerschichten von den Prozeßbedingungen. Am Beispiel einer silicium-organischen Modellschicht werden daher Zusammenhänge zwischen Struktur und Brechungsindex von Plasmapolymerschichten aufgezeigt (Kap. 5).

2. Physikalische Grundlagen und Prinzip der Ellipsometrie

2.1 Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

2.1.1 Maxwellsche Gleichungen und makroskopische optische Konstanten

Ausgehend von den **Maxwellschen Gleichungen**

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= -\dot{\vec{B}} \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \vec{j} + \dot{\vec{D}} \\ \operatorname{div} \vec{D} &= \rho \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 \end{aligned} \tag{2.1a-d}$$

sowie den dazugehörigen Materialgleichungen

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}, \quad \vec{j} = \sigma \vec{E} \tag{2.2}$$

läßt sich das Verhalten elektromagnetischer Wellen an und in Festkörpern beschreiben. Die Maxwellsche Theorie ist eine phänomenologische Theorie. Sie beschreibt die elektrischen (und damit auch die optischen) sowie die magnetischen Eigenschaften eines Mediums mit Hilfe der relativen Dielektrizität ϵ , der relativen Permeabilität μ , und der Leitfähigkeit σ .

Diese Größen sind im allgemeinen Fall Tensoren. Im Rahmen der Arbeit sollen im folgenden nur nicht-magnetische ($\mu = 1$) und isotrope Medien betrachtet werden, so daß skalare Größen zur Beschreibung ausreichen.

Die Verschiebung \vec{D} muß nicht notwendigerweise dem elektrischen Feld \vec{E} folgen können, wie es Gleichung (2.2) impliziert. Dies ist z.B. bei absorbierenden Medien nicht der Fall. Die auftretende Phasenverschiebung zwischen \vec{D} und \vec{E} wird mathematisch durch eine komplexe Größe ϵ beschrieben:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \tag{2.3}$$

Die sich aus den Maxwell Gleichungen ergebende Wellengleichung (ladungsfreies Medium, $\rho = 0$):

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \mu_0 \sigma \dot{\vec{E}} - \epsilon \epsilon_0 \mu \mu_0 \ddot{\vec{E}} = 0 \tag{2.4}$$

hat transversal polarisierte, ebene Wellen als Lösungen.

Im Falle eines **Dielektrikums** ($\sigma = 0, \epsilon'' = 0$) folgt als Lösung für eine sich in positiver z-Richtung ausbreitende ebene Welle

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{i\omega(\frac{z}{c} - t)} \quad \text{mit } c = \sqrt{\frac{1}{\epsilon \epsilon_0 \mu \mu_0}} = c_0 \sqrt{\frac{1}{\epsilon \mu}} \tag{2.5}$$

als Phasengeschwindigkeit der ebenen Welle im Medium. Führt man den Brechungsindex über die Maxwell-Relation

$$n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\epsilon} \tag{2.6}$$

ein, so läßt sich Gleichung (2.5) auch schreiben als

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{i(\frac{\omega n}{c_0} z - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(qz - \omega t)} \tag{2.7}$$

mit der Wellenzahl (Wellenvektor) $q = \frac{\omega n}{c_0} = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Es zeigt sich, daß im Fall eines leitenden Mediums die Form der Lösung (2.7) erhalten bleibt, der Brechungsindex jetzt aber als komplexe Größe angesetzt werden muß ($\tilde{n} = n + ik$).

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} e^{i\frac{\omega\tilde{n}}{c_0}z} = \vec{E}_0 e^{i(qz - \omega t)} e^{-\frac{\omega k}{c_0}z} \quad (2.8)$$

Der Realteil $\text{Re}\{\tilde{n}\} = n$ ist weiterhin ein Maß für die Phasengeschwindigkeit im Medium, wohingegen der Imaginärteil $\text{Im}\{\tilde{n}\} = k$ als Extinktionsindex ein Maß für die Abschwächung (Absorption) der Welle in einem nichttransparenten Medium ist. Nach dem Zurücklegen einer Wegstrecke

$$d_p = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (2.9)$$

in z-Richtung ist die Intensität der Welle auf den e-ten Teil abgefallen. Die Größe d_p wird Eindringtiefe genannt. Bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ beträgt sie beispielsweise für Silicium ($k = 0,019$) $2,65 \mu\text{m}$, für Gold ($k = 3,1$) $16,2 \text{ nm}$ und bei einem weitgehend transparenten Material ($k = 10^{-4}$) $0,5 \text{ mm}$.

Über die Beziehung (2.6) lassen sich der (komplexe) Brechungsindex und die dielektrische Funktion ϵ ineinander umrechnen.

$$\begin{aligned} \epsilon' &= n^2 - k^2 \\ \epsilon'' &= 2nk \\ n &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon' \right)} \\ k &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon' \right)} \end{aligned} \quad (2.10a-d)$$

Beide Größen beschreiben die optischen Eigenschaften der Materie. Der Brechungsindex \tilde{n} ist nützlich bei der Diskussion des Verhaltens elektromagnetischer Wellen, da \tilde{n} direkt in Gleichung (2.7), die das Fortschreiten einer ebenen Welle beschreibt, eingeht. Die Größe ϵ ist mit der Einführung der dielektrischen Polarisation \vec{P} verbunden.

$$\vec{D} = \epsilon\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} \quad (2.11)$$

$$\vec{P} = (\epsilon - 1)\epsilon_0\vec{E} \quad (2.12)$$

Sie verknüpft Ursache und Wirkung: einwirkendes elektrisches Feld mit der entstehenden Polarisation. In diesem Sinn ist $\epsilon(\lambda)$ eine fundamentale physikalische Größe und dient zur Beschreibung verschiedener Eigenschaften der Materie. So besteht ein enger Zusammenhang zwischen der dielektrischen Funktion und der Bandstruktur von Halbleitern /Zo91/.

2.1.2 Polarisation / Grundgleichung der Ellipsometrie

Transversale, harmonische ebene Wellen $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t)$ sind einfache Lösung der Wellengleichung (2.4) in Verbindung mit den Maxwell Gleichungen (2.1). In einem lokalen (kartesischen) Koordinatensystem mit der z-Achse in Ausbreitungsrichtung lässt sich jede in +z Richtung fortschreitende Welle \vec{E} als Überlagerung zweier orthogonaler Wellen E_x und E_y darstellen:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_x + \vec{E}_y \\ E_x(z, t) &= \text{Re}\{\vec{E}_x\} = E_{x0} \cos(qz - \omega t) \\ E_y(z, t) &= \text{Re}\{\vec{E}_y\} = E_{y0} \cos(qz - \omega t + \Delta) \end{aligned} \tag{2.13a-c}$$

E_{x0}, E_{y0} Amplitude
 Δ Phasendifferenz

Als **Polarisationszustand** einer elektromagnetischen Welle bezeichnet man das Zeitverhalten der Orientierung des \vec{E} -Vektors an einem festen Ort entlang der Ausbreitungsrichtung. Durch Elimination der Zeit t in (2.13) erhält man folgende Gleichung,

$$\frac{E_x^2}{E_{x0}^2} + \frac{E_y^2}{E_{y0}^2} - 2 \frac{E_x E_y}{E_{x0} E_{y0}} \cos \Delta = \sin^2 \Delta \tag{2.14}$$

die im allgemeinen Fall die geometrische Form einer Ellipse darstellt, deren Mittelpunkt im Koordinatenursprung liegt, deren Hauptachsen aber nicht mit den Koordinatenachsen übereinstimmen (Abb. 2.1).

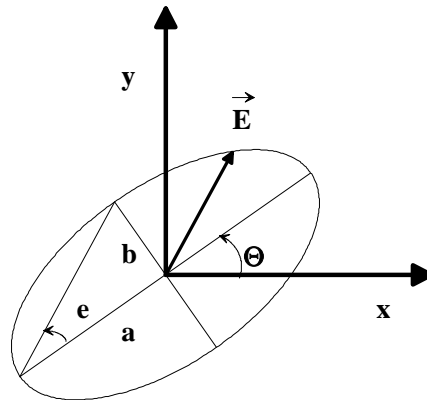


Abbildung 2.1:
 Polarisationsellipse und elektrischer Feldvektor \vec{E} beim Blick in den Strahl

Die Polarisation der Welle ist durch Amplitude und Phase der beiden orthogonalen Wellen (2.13) bestimmt. Einige Spezialfälle sind sofort ersichtlich:

$$(1) \quad \Delta = \pi, \text{ oder } 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{E_x}{E_{x0}} \pm \frac{E_y}{E_{y0}} \right)^2 = 0 \tag{2.15}$$

Die geometrische Form ist die einer Gerade; man spricht von linear polarisiertem Licht.

$$(2) \quad \Delta = \frac{\pi}{2} \text{ oder } \frac{3}{2}\pi \quad \rightarrow \quad \text{falls } E_{x0} = E_{y0} \text{ folgt } \frac{E_x^2}{E_{x0}^2} + \frac{E_y^2}{E_{y0}^2} = 1, \quad (2.16)$$

d.h. zirkular polarisiertes Licht.

Die Form der Polarisationsellipse ist eine intensitätsunabhängige Größe, die durch zwei Parameter beschrieben werden kann, z.B. durch Azimutwinkel Θ und Elliptizität $e = \arctan(b/a)$ (Abb. 2.1). Ausgehend von der Superposition zweier linear polarisierter, zueinander senkrecht stehender Wellen \vec{E}_x und \vec{E}_y läßt sich der Polarisationszustand der "Gesamtwelle" auch durch das Amplitudenverhältnis $\tan \Psi_{\text{ell}} = \frac{E_{y0}}{E_{x0}}$ und die Phasenverschiebung $\Delta_{\text{ell}} = \delta_y - \delta_x$ darstellen. Zur Darstellung kann man gleichberechtigt den komplexen Quotienten

$$\frac{\vec{E}_y}{\vec{E}_x} = \tan \Psi_{\text{ell}} e^{i\Delta_{\text{ell}}} \text{ wählen.} \quad (2.17)$$

Der Zusammenhang zwischen Θ und e sowie den Ellipsenparametern $\tan \Psi_{\text{ell}}$ und Δ_{ell} wird durch die Gleichungen (2.18) hergestellt.

$$\begin{aligned} \tan 2\Theta &= \frac{2 \tan \Psi_{\text{ell}}}{1 - \tan^2 \Psi_{\text{ell}}} \cos \Delta_{\text{ell}} \\ \sin 2e &= \frac{2 \tan \Psi_{\text{ell}}}{1 + \tan^2 \Psi_{\text{ell}}} \sin \Delta_{\text{ell}} \end{aligned} \quad (2.18a-b)$$

Aus der Form der Polarisationsellipse lassen sich demnach das Amplitudenverhältnis und die Phasenlage der beiden orthogonalen Wellen berechnen /Fu93/.

Beim Meßverfahren Ellipsometrie wird nun das Koordinatensystem (x,y) so gewählt, daß eine Achse parallel zur Einfallsebene (p) und die andere senkrecht dazu (s) liegt (Abb. 2.2). Die Einfallsebene wird dabei durch den einfallenden Strahl und den reflektierten Strahl aufgespannt.

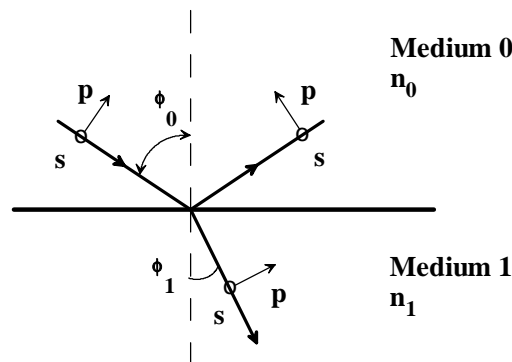


Abbildung 2.2:
 Reflexion und Brechung an der Grenzfläche zweier Medien 0 und 1.
 p: parallel zur Einfallsebene
 s: senkrecht zur Einfallsebene
 ϕ_0 : Einfallswinkel

Die Reflexionseigenschaften einer Probe werden (makroskopisch) durch komplexe Reflexionskoeffizienten \tilde{R} beschrieben, die den Zusammenhang zwischen einfallendem und reflektiertem elektrischen Feldvektor herstellen (2.19). Für den Fall parallel (p) und senkrecht (s) zur Einfallsebene schwingender

Komponenten der elektrischen Feldstärke \vec{E} sind diese Reflexionskoeffizienten im allgemeinen nach den in Kapitel 2.2.1 genannten Verfahren berechenbar.

$$E_{p,s}^r = \tilde{R}_{p,s} E_{p,s}^i \tag{2.19}$$

r reflektiert
i einfallend

Die Änderung des Polarisationszustandes bei Reflexion an einer Probe wird durch den Quotienten der komplexen Reflexionskoeffizienten der parallel und senkrechten Komponente erfaßt /Az87/:

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \tag{2.20}$$

Diese Gleichung (2.20) wird ellipsometrische Grundgleichung genannt. Ψ und Δ sind die sogenannten ellipsometrischen Winkel. Die Ellipsometrie mißt demnach das Verhältnis zwischen den Polarisationszuständen des einfallenden und reflektierten Lichtes. Die Größe $\tan\Psi$ ist ein Maß für die Änderung des Amplitudenverhältnisses, die Größe Δ für die Änderung der Phasendifferenz zwischen der parallel und senkrecht polarisierten Teilwelle.

Läßt man Licht definierten Polarisationszustandes auf die Probe einfallen, so kann man aus der Form der Polarisationsellipse nach der Reflexion auf die optischen Eigenschaften der Probe schließen, falls man ein Modell zugrunde legen kann, das beschreibt, wie die komplexen Reflexionskoeffizienten R_p und R_s von den Parametern der Probe (Brechungsindex, Schichtdicken) und den Meßparametern (Einfallswinkel, Wellenlänge) abhängen.

2.1.3 Oberflächenplasmonen

Zur Untersuchung dünner Polymerschichten, die im Extremfall nur wenige Monolagen dick sind, wurden in den vergangenen Jahren empfindliche Meßverfahren entwickelt, die die Bestimmung der optischen Eigenschaften dieser Schichten gestatten /Sw86/. Wichtige Anwendungsfelder sind z.B. mit der Langmuir-Blodgett-Kuhn-Technik aufgebaute Mehrschichtsysteme, bei denen sich interessante Anwendungen in der integrierten Optik ergeben, oder organische Schichten in wäßrigen Medien und damit verbundene Untersuchungen biologischer Reaktionen.

Eine Möglichkeit sehr oberflächenempfindlich zu messen, besteht darin, die Probe mit einer evaneszenten Welle zu untersuchen. Evaneszente Wellen haben eine Feldverteilung, die exponentiell zur Grenzfläche in der sie angeregt werden abfällt, so daß die erhaltene Information nur aus einem dünnen Oberflächenbereich - entsprechend der Eindringtiefe - stammt. Evaneszente Wellen treten z.B. bei der Anregung von Oberflächenplasmonen (surface plasmons: SP, surface electromagnetic waves: SEW, surface polaritons) in der Grenzfläche Metall/Dielektrikum auf. Unter Oberflächenplasmonen versteht man die den kohärenten longitudinalen Schwingungen von Elektronen in der Metalloberfläche zugeordneten Quasiteilchen. Oberflächenplasmonen unterscheiden sich in ihrer physikalischen Charakteristik von den als Volumenplasmonen bekannten Elektronenschwingungen im Metallvolumen oder in einem Plasma, denen die Langmuirsche Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \tag{2.21}$$

n_e Elektronendichte
 m_e Elektronenmasse

zugeordnet ist. Die Quanten dieser Volumenplasmonen haben bei Metallen eine Energie um 10 eV /He88/, die man z.B. aus Messungen der Energieverluste schneller Elektronen beim Durchgang an Metallschichten erhält.

Die Dispersionsrelation für Oberflächenplasmonen (SP), die in der Grenzfläche ($z = 0$) zweier semiinfiniter Medien Metall / Dielektrikum lokalisiert seien (Abb. 2.3), ergibt sich durch Lösung der Maxwell Gleichungen unter Berücksichtigung der Kontinuitätsbedingungen /Ra88/.

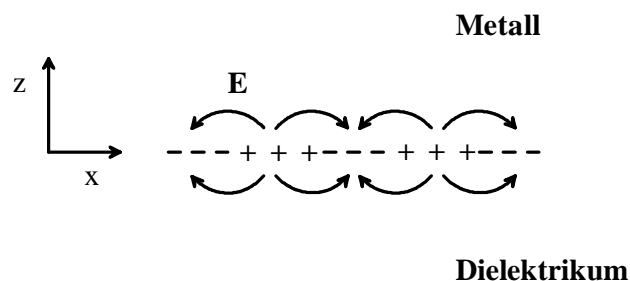


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Ladungsfluktuationen und der Feldverteilung von Oberflächenplasmonen in einer Grenzfläche Metall / Dielektrikum.

Dabei zeigt sich, daß nur p-polarisierte Wellen eine Lösung liefern /Sp91/:

$$\tilde{q}_x^{sp} = \frac{\omega}{c_0} \frac{n_M n_D}{\sqrt{n_M^2 + n_D^2}} = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{\epsilon_M \epsilon_D}{\epsilon_M + \epsilon_D}} \tag{2.22}$$

M Metall
D Dielektrikum

Für den Realteil von (2.22) erhält man bei reellem ϵ_D sowie $\epsilon_M' < |\epsilon_M''|$

$$q_x^{sp} = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{\epsilon_M' \epsilon_D}{\epsilon_M' + \epsilon_D}} \tag{2.23}$$

Der - hier nicht aufgeführte - Imaginärteil bestimmt die Propagationslänge des Oberflächenplasmons in der Grenzfläche.

Bei der Anregung von Oberflächenplasmonen mit Licht in einem einfachen Reflexionsexperiment ergibt sich die Schwierigkeit, daß die Dispersionsrelation q_x^{sp} die Lichtlinie $q_L = \frac{\omega}{c_0} n_D \sin \varphi_D$ nicht schneidet, da wegen $\epsilon_M' < 0$ immer gilt $q_x^{sp} > q_L$. Eine "Verlängerung" des Lichtwellenvektors ist daher notwendig und wird beispielsweise durch eine **ATR-Einkopplung** (ATR: abgeschwächte Totalreflexion) erreicht. Erstmals wurde von Otto /Ot68/ gezeigt, daß der Wellenvektor der evaneszenten Welle außerhalb der totalreflektierenden Grenzfläche mit dem der Oberflächenplasmonen übereinstimmt. In dieser Arbeit wurde eine Anordnung nach Kretschmann, wie sie in Abbildung 2.4 schematisch gezeigt ist, verwendet.

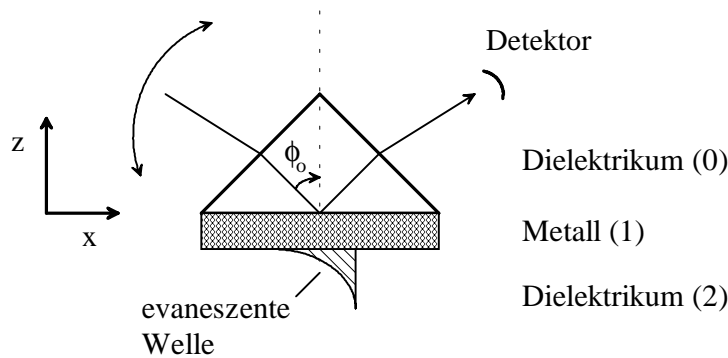


Abbildung 2.4:

Kretschmann-Konfiguration zur Anregung von Oberflächenplasmonen. Eine dünne Metallschicht ($d \approx 50$ nm) auf der Basis eines Glas-Prismas ermöglicht die resonante Anregung von SP-Wellen. φ_0 Einfallswinkel im Prisma

Bei dieser ATR-Anordnung wird der Einfallswinkel¹ (φ_0, φ_0) des Lichts variiert, bis die Projektion des Wellenvektors \vec{q} parallel zur Oberfläche

$$q_x = |\vec{q}| \sin \varphi_0 = \frac{\omega}{c_0} n_0 \sin \varphi_0 \tag{2.24}$$

der Resonanzbedingung

$$q_x = q_x^{sp} = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{\epsilon_1' \epsilon_2}{\epsilon_1' + \epsilon_2}} \tag{2.25}$$

¹ In allen Darstellungen in dieser Arbeit wird als Einfallswinkel der Einfallswinkel φ_0 im Prisma benutzt, der sich über $\varphi_0 = \beta + \arcsin(\sin(\varphi - \beta)/n_0)$ aus dem Einfallswinkel in Luft φ ergibt. β ist der Winkel zwischen Basislinie und Seitenkante des Prismas (n_0)

genügt. Die Anregung der Oberflächenplasmonen in der Grenzfläche 1 / 2 ist nur im Bereich der Totalreflexion möglich, da hier $n_0 \sin \varphi_0 > 1$. Für die gezeigte Kretschmann-Konfiguration unterscheidet sich die Anregung sichernde Wellenvektor q_x^{sp} um einen Korrekturterm Δq_x^{sp} von der Lösung (2.24), da eine dünne Metallschicht anstelle eines unendlich ausgedehnten Mediums berücksichtigt werden muß.

Für eine qualitative Diskussion der Gleichungen (2.23) und (2.24) kann dieser Korrekturterm vernachlässigt werden; für ϵ_M werden die dielektrischen Funktionen von Silber und Gold /Pa85/ eingesetzt. Abbildung 2.5 illustriert graphisch die Bedingung für die Anregung von Oberflächenplasmonen. Bei vorgegebener Anregungsfrequenz ω_0 führt nur ein bestimmter Einfallswinkel φ_0 zu einem die Resonanzanregung ermöglichenden Wellenvektor q_x . Eine Plasmonenanregung ist bei festgehaltenem Einfallswinkel auch durch Variation der Wellenlänge des Lichtes möglich. Diese Variante wurde in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht gewählt (Kap. 2.3.2).

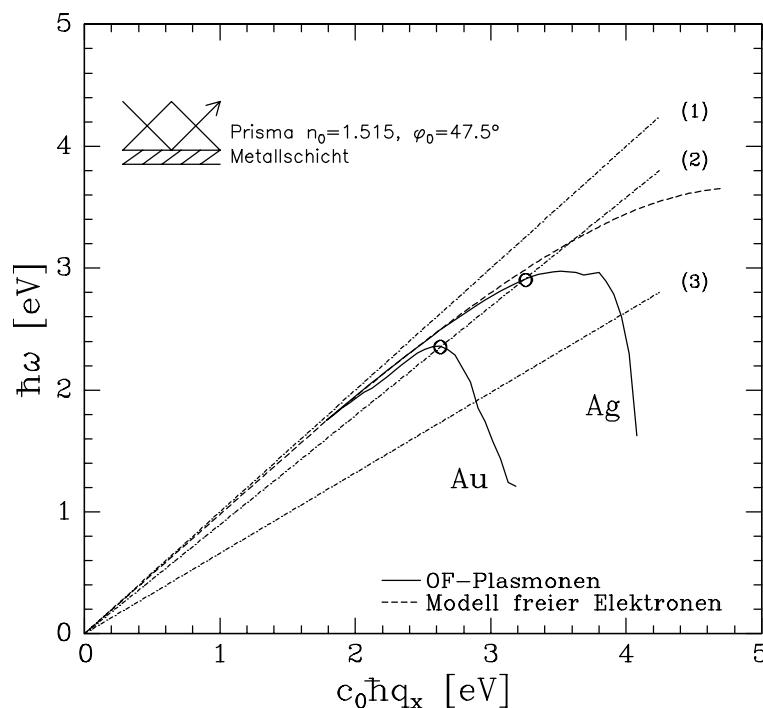


Abbildung 2.5:
 Dispersionsrelationen für die Anregung von Oberflächenplasmonen in einer Kretschmann-Konfiguration. Bei den mit einem Kreis markierten Schnittpunkten erfolgt die SP-Anregung. Der Bereich rechts der Linie (3) ist nicht erreichbar und steht für eine Anregung nicht zur Verfügung.
 (1): Lichtlinie $\omega = c_0 q_x$ (2): $\omega = \frac{c_0 q_x}{\sin \varphi_0}$ (3): $\omega = \frac{c_0 q_x}{n_0}$

Bei der experimentellen Umsetzung muß man beachten, daß es eine optimale Schichtdicke gibt, die von ϵ_M und λ abhängt, für die die reflektierte Intensität im Resonanzfall vollständig verschwindet. Eine ausführliche Monographie über Oberflächenplasmonen und die damit zusammenhängenden grundlegenden Fragen stammt von Raether /Ra88/.

2.2 Optische Modelle

2.2.1 Reflexion an isotropen planaren Medien

Fresnel'sche Reflexionskoeffizienten

Die Frage, wie die Reflexionskoeffizienten beim Übergang von einem Medium 0 in ein Medium 1 von den optischen Konstanten (\tilde{n}) sowie vom Einfallswinkel abhängen, wurde erstmals durch Fresnel beantwortet. Bei der Herleitung der nach ihm benannten Reflexionskoeffizienten nutzt man die Grenzflächenbedingung der Feldvektoren (Stetigkeit der Normalkomponente von \vec{D} und \vec{B} sowie der Tangentialkomponente von \vec{E} und \vec{H}).

Dabei reicht die Betrachtung zweier Fälle: parallel (p) und senkrecht (s) zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Den allgemeinen Fall elliptisch polarisierten Lichtes erhält man durch entsprechende Linearkombination der beiden Eigenpolarisationszustände. Die Grenzflächenbedingungen führen zu

$$\begin{aligned}\tilde{r}_{01p} &= \frac{\tilde{n}_1 \cos \varphi_0 - \tilde{n}_0 \cos \varphi_1}{\tilde{n}_1 \cos \varphi_0 + \tilde{n}_0 \cos \varphi_1} = |r_{01p}| e^{i\delta_{rp}} \\ \tilde{r}_{01s} &= \frac{\tilde{n}_0 \cos \varphi_0 - \tilde{n}_1 \cos \varphi_1}{\tilde{n}_0 \cos \varphi_0 + \tilde{n}_1 \cos \varphi_1} = |r_{01s}| e^{i\delta_{rs}}\end{aligned}\tag{2.26a-b}$$

φ_i Einfallswinkel im Medium i

Bei komplexen Brechungsindizes \tilde{n}_i sind die \tilde{r}_{ij} ebenfalls komplex.

Die in der Regel unbekanntenen Winkel φ_i mit $i > 0$ lassen sich unter Verwendung des Brechungsgesetzes von Snellius berechnen:

$$\tilde{n}_0 \sin \varphi_0 = \tilde{n}_i \sin \varphi_i \tag{2.27}$$

In dem hier gewählten lokalen Koordinatensystem gilt: $r_p = r_s$ bei $\varphi_0 = 90^\circ$ und $r_p = -r_s$ bei $\varphi_0 = 0^\circ$. Eine ausführliche Diskussion der Vorzeichenproblematik in der Optik, die von der Darstellung komplexer Größen ($n + ik \leftrightarrow n - ik$) und von der Wahl der Zeitabhängigkeit in der Darstellung der ebenen Welle (2.7) abhängt, findet sich in /Ho91/.

Substratmodell

Beim Substratmodell erfolgt die Reflexion an der Grenzfläche zweier semiinfiniter isotroper Medien, die Substrat (1) und Umgebung (0) bilden. In diesem Fall entsprechen die komplexen Reflexionskoeffizienten R_p und R_s (2.19) direkt den für diesen Fall abgeleiteten Fresnel-Koeffizienten (2.26):

$$\begin{aligned}R_p &= r_{01p} \\ R_s &= r_{01s}.\end{aligned}$$

Setzt man die Fresnel-Koeffizienten in die Gleichung (2.20) ein, so läßt sich die Funktion $\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s}$ nach der interessierenden Größe Brechungsindex \tilde{n}_1 des Substrates analytisch auflösen:

$$\tilde{n}_1 = n_0 \sin \varphi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2 \varphi_0} \tag{2.28}$$

Eine ellipsometrische Messung, die die komplexe Größe ρ liefert, erlaubt damit die direkte Bestimmung des komplexen Brechungsindex eines Substratmaterials, vorausgesetzt, der Einfallswinkel und der Brechungsindex der Umgebung sind bekannt.

Einschichtmodell

Ist das Substrat mit einer ebenen, homogenen und isotropen Schicht der Schichtdicke d bedeckt, so müssen auftretende Mehrfachreflexionen bei der Berechnung der komplexen Reflexionskoeffizienten berücksichtigt werden (Abb. 2.6).

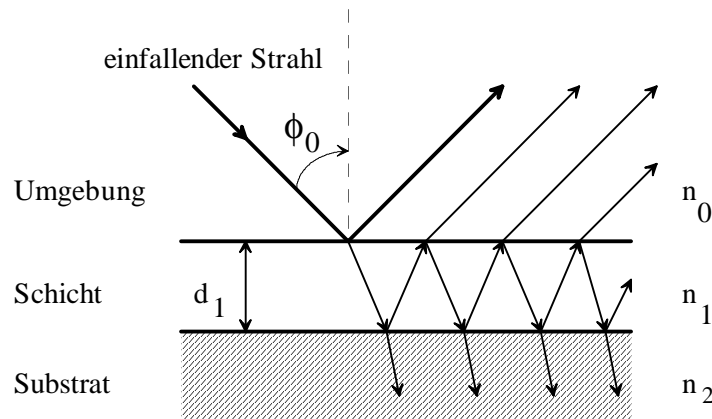


Abbildung 2.6:
Mehrfachreflexionen für ein Einschichtsystem, optisch dickes Substrat

Die total reflektierte Amplitude erhält man durch Summation über alle Teilwellen. Dies führt zu einer unendlichen geometrischen Reihe. Im Ergebnis läßt sich zeigen /Az87/, daß gilt

$$\tilde{R}_{p,s} = \frac{r_{01p,s} + r_{12p,s} e^{-i2\beta_1}}{1 + r_{01p,s} r_{12p,s} e^{-i2\beta_1}} \quad \text{mit } \beta_1 = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \quad (2.29)$$

Damit wird ρ eine transzendente Funktion von Schichtdicke, den komplexen Brechungsindizes von Schicht, Substrat und Umgebung sowie Einfallswinkel und Wellenlänge:

$$\rho = \rho(\lambda, \varphi_0, d_1, \tilde{n}_i) \quad (2.30)$$

Nur in Spezialfällen kann Gleichung (2.30) analytisch nach den interessierenden Größen (z.B. d_1 , \tilde{n}_i) aufgelöst werden. Eine Lösung erfolgt meist durch numerische Iteration (Kap. 3.3). Aus der Periodizität der Funktion $e^{-i\beta_1}$ in (2.29) resultiert eine Mehrdeutigkeit bei der Bestimmung der Schichtdicke. Die Dicke kann aus einer ellipsometrischen Messung (bei reellem n_1) nur im Rahmen der sogenannten Dickenperiodizität d_ϕ genau bestimmt werden. Diese ergibt sich aus $2\beta_1 = 2\pi$ mit $d_1 = d_\phi$ zu

$$d_\phi = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}} \quad (2.31)$$

Die Mehrdeutigkeit der Lösung für d_1 ist kein Problem, wenn d_1 in etwa bekannt ist, oder wenn Messungen bei mehreren Einfallswinkeln möglich sind.

Mehrschichtmodelle

Die Überlegungen zum Einschichtmodell können auch auf Mehrschichtsysteme ausgedehnt werden. Dabei bleibt die Forderung nach Homogenität, Isotropie und Parallelität der Schichten zueinander weiterhin bestehen.

Zur Ermittlung von R_p und R_s faßt man sukzessive die jeweils unterste Schicht mit dem Substrat zusammen /154/. Für ein Zweischichtsystem erhält man so

$$\mathbf{R}_{p,s} = \frac{r_{01p,s} + R_{p,s}^* e^{-i2\beta_1}}{1 + r_{01p,s} R_{p,s}^* e^{-i2\beta_1}} \quad \text{mit } R_{p,s}^* = \frac{r_{12p,s} + r_{23p,s} e^{-i2\beta_2}}{1 + r_{12p,s} r_{23p,s} e^{-i2\beta_2}} \quad (2.32)$$

Ein **Matrixformalismus** zur Berechnung der Reflexionskoeffizienten R_p und R_s für Mehrschichtsysteme wurde von Azzam und Bashara /151/ entwickelt. Eine sogenannte Streumatrix \mathbf{S} repräsentiert das gesamte Schichtsystem. Die Streumatrix \mathbf{S} entsteht durch fortlaufende Multiplikation von Interface- und Schichtmatrizen \mathbf{I} und \mathbf{L} .

Die Interfacematrizen

$$\mathbf{I}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

beschreiben die Reflexionseigenschaften der jeweiligen Grenzfläche i-j (2.26); die Schichtmatrizen

$$\mathbf{L}_i = \begin{pmatrix} e^{i\beta_i} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_i} \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

die Ausbreitung innerhalb der Schicht i. Die β_i ergeben sich analog β_1 (2.29)

Für \mathbf{S} ergibt sich

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} = \mathbf{I}_{01} \mathbf{L}_1 \mathbf{I}_{12} \mathbf{L}_2 \dots \mathbf{L}_m \mathbf{I}_{m(m+1)} \quad (2.35)$$

Die totalen Reflexionskoeffizienten kann man durch Elemente der Streumatrix ausdrücken:

$$\mathbf{R}_{p,s} = \frac{S_{21p,s}}{S_{11p,s}} \quad (2.36)$$

Dieses Verfahren ist bei einer Implementierung als Computerprogramm übersichtlicher, aber in der Regel langsamer als das der sukzessiv ermittelten Reflexionskoeffizienten.

Um die Transformation des Polarisationszustandes beim Durchlaufen einer **Kaskade optischer Bauteile** beschreiben zu können, wurden weitere Matrixformalismen entwickelt. Weit verbreitet sind der **Jones- und Mueller-Matrixformalismus**. Die Repräsentation des Lichts erfolgt bei ersterem durch den zweielementigen Jones-Vektor, wodurch nur vollständig polarisiertes Licht beschrieben werden kann, bzw. - beim Mueller-Formalismus - durch den vierelementigen Stokesvektor, der auch die Darstellung teilweise polarisierten Lichtes erlaubt. Optische Bauelemente werden jeweils durch (2x2) Jones-Matrizen und (4x4) Mueller-Matrizen dargestellt. Die fortlaufende Multiplikation der Matrizen liefert eine Systemmatrix, die auf das einfallende Licht angewendet den Zustand nach Durchlaufen der optischen Elemente ergibt /Az87, Rö90/.

2.2.2 Oszillatormodell zur Beschreibung der Dispersion

Die Beobachtung, daß verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Lichtes unterschiedlich stark gebrochen werden, d.h. im Medium unterschiedliche Phasengeschwindigkeiten haben, wird Dispersion genannt. Die Dispersion elektromagnetischer Wellen in Materie läßt sich atomistisch als Resonanzerscheinung mikroskopischer Oszillatoren deuten. Eine Herleitung findet sich beispielsweise in /Fe87/ und /He91/.

Nach der **klassischen Elektronentheorie** sind die elastisch am Atom bzw. Molekül gebundenen Elektronen verantwortlich für die Dispersion. Die elektrisch geladenen Teilchen (Ladung Q , Masse m) werden unter dem Einfluß einer einfallenden, ebenen Welle $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(qx-\omega t)}$ zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Dabei unterliegen sie nicht nur dem äußeren Feld sondern auch dem der benachbarten Atome und Moleküle. Mikroskopisch entsteht dadurch ein lokales elektrisches Feld E_{lok} . Die Wechselwirkungen im Festkörper werden in der Bewegungsgleichung (2.37) durch einen Dämpfungsterm (Dämpfungskonstante γ) berücksichtigt:

$$\ddot{x}_i + 2\gamma\dot{x}_i + \omega_{0i}^2 x_i = \frac{Q_i}{m_i} E_{\text{lok}} \quad (2.37)$$

i	Teilchensorte
$x(t)$	Auslenkung
ω_0^2	(Eigen-) Resonanzfrequenz
E_{lok}	lokale elektrische Feldstärke

Als stationäre Lösung für die Auslenkung $x(t)$ der erzwungenen Schwingung ergibt sich bei harmonischer Zeitabhängigkeit (i sei 1):

$$x = \frac{Q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i2\gamma\omega} E_{\text{lok}} \quad (2.38)$$

Die Auslenkung der Ladungen aus der Ruhelage erzeugt elektrische Dipole, deren Dichte sich makroskopisch - nach Summation über alle Teilchensorten - als Polarisation $\vec{P} = \vec{P}_0 e^{i(qx-\omega t)}$ äußert. Die Verknüpfung zum lokalen Feld wird über (2.39, 2.40) hergestellt:

$$P = \sum_i N_i Q_i x_i = \epsilon_0 N \alpha E_{\text{lok}} \quad (2.39)$$

$$P = \frac{Ne^2}{m_e} \sum_i \frac{\mu_i}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i2\gamma_i\omega)} E_{\text{lok}} \quad (2.40)$$

N	Teilchendichte
α	(atomare) Polarisierbarkeit
μ_i	Oszillatorstärke

Berücksichtigt man, daß sich die lokale elektrische Feldstärke vom äußeren Feld E unterscheidet, was bei isotropen Materialien zu

$$E_{\text{lok}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (2.41)$$

führt, dann liefert der Vergleich mit (2.12) und der Ansatz (2.6) die Dispersionsgleichung:

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{Ne^2}{3\epsilon_0 m_e} \sum_i \frac{\mu_i}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i2\gamma_i\omega)} \quad (2.42)$$

Ursache der Dispersion ist danach die Anwesenheit unterschiedlicher Oszillatoren ($i > 1$) mit den Eigenfrequenzen ω_{0i} und einer Linienbreite, die durch γ_i beschrieben wird. Der Beitrag zur gesamten

Absorption wird durch die Oszillatorstärke μ_i bestimmt. Resonante Anregungen sind durch die Elektronenübergänge im Ultraviolett bzw. die Molekülschwingungen im Infrarot gegeben (Abb. 2.7).

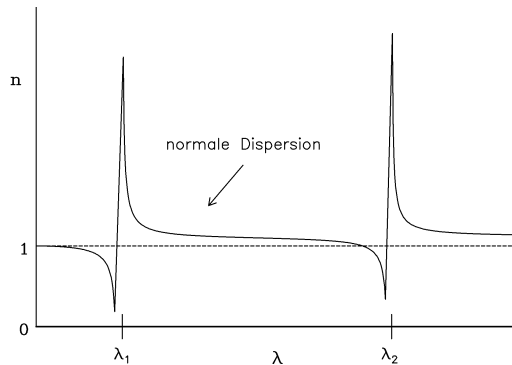


Abbildung 2.7: Schematischer Verlauf des Brechungsindex $\text{Re}\{\tilde{n}\}$ für zwei Resonanzstellen. Normale Dispersion zwischen den Resonanzen

In der Form
$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 1} = \frac{N\alpha}{3} \tag{2.43}$$

ist Gleichung (2.42) als Lorentz-Lorenz Gesetz bzw. Clausius-Mossotti-Gleichung bekannt.

Vernachlässigt man die Tatsache, daß sich das lokale Feld vom äußeren Feld unterscheidet, so erhält man statt (2.42) eine etwas andere Dispersionsbeziehung:

$$\tilde{n}^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \sum_i \frac{\mu_i}{\omega_{oi}^2 - \omega^2 - i2\gamma_i \omega} \tag{2.44}$$

Ersetzt man hier $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ und $\omega_o = \frac{2\pi c}{\lambda_o}$ so folgt nach Zusammenfassung der Konstanten

$$\tilde{n}^2 = 1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{oi}^2 - iC_i \lambda} \tag{2.45}$$

A_i, C_i, λ_{oi} Konstanten

Dieses parametrische Modell für die Dispersion des Brechungsindex wird als **Oszillatormodell** bzw. Lorentz-Oszillator Modell /Je93/ bezeichnet. Es ist primär nützlich bei der Beschreibung resonanter Absorptionspeaks, aber es kann darüber hinaus auch zur Beschreibung einer Vielzahl von Materialien dienen. Befindet man sich nämlich weitab einer Oszillatorresonanz im Bereich normaler Dispersion (Abb. 2.7), so kann der Imaginärteil im Nenner von (2.45) vernachlässigt werden. Man erhält die als **Sellmeier-Reihe** /Po67/ bekannte Formel

$$n^2 = 1 + \sum_{i=1}^N \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{oi}^2} \tag{2.46}$$

deren Parameter z.B. für viele Gläser veröffentlicht sind. Für amorphe Dielektrika wird häufig sogar nur ein Term der Sellmeier-Reihe berücksichtigt /Fo86, Je91/ und trotzdem eine hinreichend gute Beschreibung des Dispersionsverlaufs im transparenten Spektralbereich erzielt.

Bei Dielektrika und Halbleitern läßt sich der Brechungsindex über Teilen des Spektralbereichs auch durch eine **Cauchy-Dispersionsbeziehung** $n(\lambda)$ /Bo72/ mit einer exponentiellen Absorptionskante $k(\lambda)$ beschreiben.

$$\begin{aligned} n(\lambda) &= n_o + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_4}{\lambda^4} \\ k(\lambda) &= k_o e^{\beta(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_o})} \end{aligned} \tag{2.47a-b}$$

n_i, k_o, λ_o Konstanten

2.2.3 Heterogene Systeme (Effektivmedium-Modelle)

Die Anwendung der in den vorigen Abschnitten erarbeiteten Schichtmodelle setzt voraus, daß die Schichten homogen sind und voneinander durch scharfe Grenzen getrennt sind. In der Realität findet man häufig Schichtsysteme, die aus unterschiedlichen stofflichen Komponenten gemischt sind oder die nicht vernachlässigbare Oberflächenrauigkeiten besitzen (Abb. 2.8).

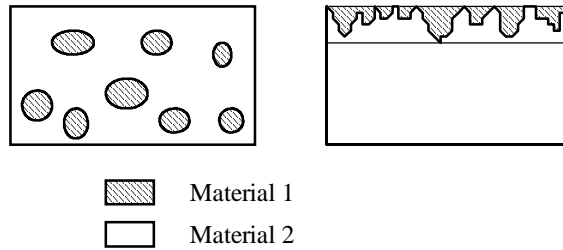


Abbildung 2.8:
Modelle heterogener Schichtstrukturen

Bei der Behandlung solcher Anordnungen nutzt man **Effektivmedium-Theorien** (EMT), deren Ziel es ist, die dielektrische Funktion $\epsilon = n^2$ des heterogenen Systems durch die (bekannten) ϵ_i der i Komponenten darzustellen. Für die Gültigkeit der in der Regel angewendeten elektrostatischen Näherung müssen die separaten Bereiche klein sein gegenüber der Wellenlänge, aber groß genug, um ihre eigene dielektrische Identität zu behalten. Bei der Herleitung der EMT nutzt man Modell-Mikrostrukturen. Zur Illustration dienen die beiden Grenzfälle (1) alle Grenzflächen parallel zum äußeren Feld und (2) alle Grenzflächen senkrecht zum äußeren Feld. Dafür erhält man in Analogie zu einer entsprechenden Schaltung von Kapazitäten

$$(1) \quad \epsilon = f_1 \epsilon_1 + f_2 \epsilon_2 \tag{2.48}$$

$$(2) \quad \frac{1}{\epsilon} = \frac{f_1}{\epsilon_1} + \frac{f_2}{\epsilon_2} \qquad f_1 + f_2 = 1 \tag{2.49}$$

Die f_i sind die Füllfaktoren, d.h. die Volumenanteile der jeweiligen Komponente.

Nach /As82/ können alle einfachen EMT-Modelle in elektrostatischer Näherung durch

$$\epsilon = \frac{\gamma \epsilon_1 \epsilon_2 + (1-\gamma) \epsilon_h (f_1 \epsilon_1 + f_2 \epsilon_2)}{(1-\gamma) \epsilon_h + \gamma (f_1 \epsilon_2 + f_2 \epsilon_1)} \tag{2.50}$$

bzw. gleichwertig durch

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + (\frac{1}{\gamma} - 1) \epsilon_h} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + (\frac{1}{\gamma} - 1) \epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + (\frac{1}{\gamma} - 1) \epsilon_h} \tag{2.51}$$

γ Geometriefaktor
 ϵ_h einbettendes Medium (host)

dargestellt werden. Der Parameter γ mit $0 \leq \gamma \leq 1$ beschreibt den Einfluß der geometrischen Form der Partikel auf das lokale elektrische Feld. Für kugelförmige Mikropartikel gilt $\gamma = 1/3$. Die Grenzfälle (1)

und (2) sind durch $\gamma=0$ bzw. $\gamma=1$ in (2.50) enthalten. Die gebräuchlichsten Effektivmedium-Theorien Lorentz-Lorenz, Maxwell-Garnett und Bruggeman setzen $\gamma=1/3$ und unterscheiden sich in der Zuordnung der ε_i worin unterschiedliche Mikrostrukturen zum Ausdruck kommen /As82/.

Lorentz-Lorenz: $\varepsilon_h = 1$

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = f_1 \frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2} + f_2 \frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2} \quad (2.52)$$

Der Vergleich von (2.52) mit (2.42, 2.43) legt nahe, daß (2.52) die Mischung von (Punkt-)Dipolen beschreibt. Wenn die separaten Phasen 1 und 2 nicht auf atomarer Ebene gemischt sind, sondern größere Bereiche existieren, dann muß die Annahme, daß Vakuum als einbettendes Medium dient fallengelassen werden. Eine der beiden Phasen wird als einbettendes Medium aufgefaßt, die andere ist darin eingeschlossen: man spricht vom Modell nach **Maxwell-Garnett:** $\varepsilon_h = \varepsilon_1$

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_1}{\varepsilon+2\varepsilon_1} = f_2 \frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{\varepsilon_2+2\varepsilon_1} \quad (2.53)$$

Sind f_1 und f_2 vergleichbar, so führt die selbstkonsistente Wahl $\varepsilon = \varepsilon_h$ zur **Bruggemann-EMA** (effective medium approximation), die sich als äußerst geeignet bei der Modellierung von Oberflächenrauigkeiten erweist /As82/:

$$0 = f_1 \frac{\varepsilon_1-\varepsilon}{\varepsilon_1+2\varepsilon} + f_2 \frac{\varepsilon_2-\varepsilon}{\varepsilon_2+2\varepsilon} \quad (2.54)$$

2.3 Prinzip ellipsometrischer Messungen

2.3.1 Nullellipsometrie und photometrische Ellipsometrie

Die Grundelemente einer ellipsometrischen Meßanordnung sind monochromatische Lichtquelle, Probe, Intensitätsdetektor und mindestens zwei Polarisatoren, deren Azimut einstellbar ist. Je nach Anordnung und Funktionsziel der Polarisatoren unterscheidet man im wesentlichen zwei verschiedene Techniken der Ellipsometrie. Das sind die klassische Nullellipsometrie sowie die photometrische Ellipsometrie.

Nullellipsometrie

Bei der Nullellipsometrie erhält man die zwei ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ durch Auswertung der Stellungen von Polarisator und Analysator, bei der eine Auslöschung des Intensitätssignals am Detektor erfolgt. Die Kombination des Polarisators mit einem meist feststehenden Kompensator ($\lambda/4$ -Plättchen) erzeugt dabei gerade die elliptische Polarisation, die durch Reflexion an der Probe in lineare Polarisation übergeht. Mit dem Analysator in Sperrichtung erhält man Null-Intensität am Detektor. Die Nullellipsometrie ist in ihrer Meßgenauigkeit nur durch die mechanischen Komponenten und deren Justierung begrenzt, sie gilt daher als sehr präzises Verfahren. Allerdings ist der Zeitaufwand zum Auffinden der Polarisator- und Analysatorstellungen, die die Auslöschung sichern, deutlich höher als die Meßzeit bei einem photometrischen Ellipsometer.

Photometrische Ellipsometrie

Bei photometrischen Ellipsometern werden die Polarisationsseigenschaften von einer oder mehreren optischen Komponenten moduliert. Das detektierte Intensitätssignal zeigt dann ebenfalls eine charakteristische Modulation, die ausgewertet wird, um Ψ und Δ zu erhalten. Sehr verbreitet ist die Modulation durch mechanische Drehung des Polarisators, Analysators oder Kompensators. Das Prinzip der Ellipsometrie mit rotierendem Analysator (RA-Anordnung) wird in Abbildung 2.9 illustriert.

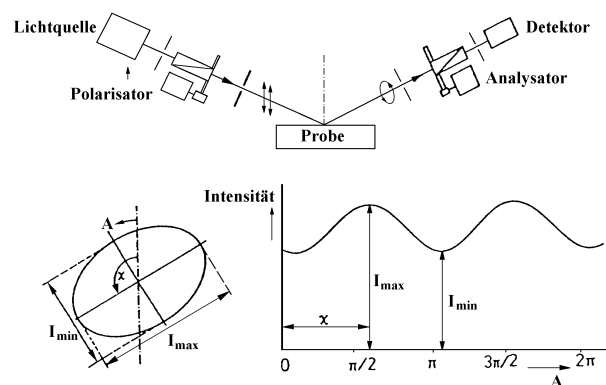


Abbildung 2.9¹:
Prinzip der photometrischen Ellipsometrie am Beispiel einer RA-Anordnung.

¹ Reproduktion mit freundlicher Genehmigung des Springer-Verlag Heidelberg /Ri84/

Pro Umdrehung wird an einer Anzahl definierter Analysatorstellungen (ca. 100) die Intensität des Signals am Detektor gemessen. Damit wird die Projektion des elliptisch polarisierten Strahls auf die Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung festgehalten. Das aufgezeichnete Signal ist sinusförmig und hat eine Periode von 180° einer Analysatorumdrehung. Eine Fourieranalyse des Signals, bei der man in der Regel nach dem ersten Glied abbricht, führt zur Bestimmung der ellipsometrischen Winkel aus den Fourierkoeffizienten /As75/.

Weitere Modulationstechniken sind die Modulation der Phase, die man erreicht, indem man den Kompensator z.B. durch einen doppelbrechenden Piezokristall ersetzt. Der Vorteil dieser Technik liegt in der erheblich gesteigerten Meßgeschwindigkeit. Piezomodulatoren arbeiten z.B. bei 50 oder 100 kHz und erlauben dadurch theoretische Meßzeiten im μs -Bereich. Ersetzt man noch den einzelnen Detektor durch Mehrkanaldetektoren, so sind auch spektrale Messungen in sehr kurzer Zeit möglich. Besonders bei *in situ* Messungen haben diese Systeme daher ihre Einsatzgebiete.

2.3.2 Ellipsometrie bei der Anregung von Oberflächenplasmonen

Ausgehend von den im Abschnitt 2.1.3 dargelegten Grundprinzipien der Anregung von Oberflächenplasmonen bietet diese Technik eine Reihe von Möglichkeiten, die optischen Eigenschaften dünner Schichten zu untersuchen. Unter Oberflächenplasmonen-Ellipsometrie werden ellipsometrische Messungen verstanden, bei denen die Anregung von Oberflächenplasmonen und die daraus resultierenden Effekte im Mittelpunkt der Meßidee stehen. In meßtechnischer Hinsicht unterscheidet sich das Verfahren nicht von der konventionellen Reflexionsanordnung. Prinzipiell hat man zwei Möglichkeiten der Anregung von Oberflächenplasmonen: (1) durch Variation des Einfallswinkels oder (2) durch Variation der Wellenlänge bei festem Einfallswinkel, der aber in der Nähe der Resonanz liegen muß.

Im folgenden soll nur Variante (1) diskutiert werden, da diese bei den vorliegenden Untersuchungen die höhere Empfindlichkeit gewährleistet und bei geeigneter Wahl der Meßparameter der spektralen Messung überlegen ist /Ro96/. Bei der **Kretschmann-Konfiguration** (Prisma-Metall-Dielektrikum) nach Abbildung 2.4, S. 14, führt die Variation des Einfallswinkels, bei fester Wellenlänge, zu einer Anregung von Oberflächenplasmonen, wenn die Resonanzbedingung (2.25) erfüllt ist. Diese Anregung, die im Bereich der Totalreflexion stattfindet, äußert sich in einem starken Minimum der reflektierten Intensität, das bei optimaler Schichtdicke der Metallschicht bis auf Null geht. Bei einer entsprechenden ellipsometrischen Messung registriert man ein Minimum in Ψ und eine Resonanz in Δ .

Abbildung 2.10 zeigt ein typisches **Resonanzspektrum** der ellipsometrischen Meßgrößen Ψ und Δ für eine Kretschmann-Konfiguration.

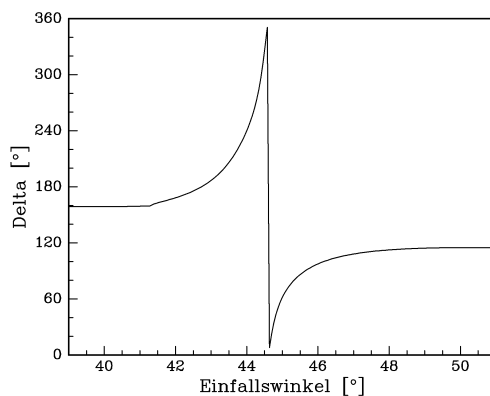


Abbildung 2.10a:
Berechnetes Δ -Spektrum für eine
ATR-Kretschmannanordnung
Au: $n=0,195$; $k=3,092$ /Pa85, S.293/
 $d=45\text{nm}$

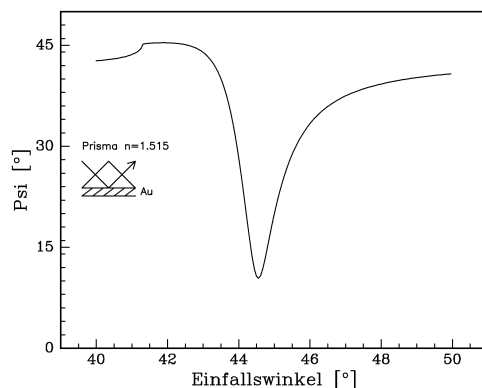


Abbildung 2.10b:
Berechnetes Ψ -Spektrum für eine
ATR-Kretschmannanordnung
Au: $n=0,195$; $k=3,092$ /Pa85, S.293/
 $d=45\text{nm}$

Die Ausprägung der Resonanz wird gestört, wenn sich eine dielektrische Probe im Eingriffsbereich der evaneszenten Welle befindet. Aus der Störung, die sich in einer Verschiebung des Resonanzwinkels und in einer Verbreiterung der Resonanzstruktur äußert, kann man die optischen Eigenschaften der Probe unter Verwendung der Fresnel'schen Formeln für Mehrschichtsysteme berechnen.

Obwohl nur p-polarisiertes Licht Oberflächenplasmonen anregt, liefert auch die in einer ellipsometrischen Messung enthaltene Phaseninformation /Ab76/ zusätzliche Daten für die Auswertung von Dünnschichtsystemen und Gradientenschichten /Ri92/. Der Vorteil der Ellipsometrie, nicht nur Intensitäten zu messen, kommt daher auch bei dieser speziellen Konfiguration zum Tragen und unterscheidet sie von der Reflexionsspektroskopie bei der Anregung von Oberflächenplasmonen.

Abbildung 2.11 zeigt die berechnete Verschiebung des Resonanzminimums in Ψ in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Dielektrikums bei bekanntem Brechungsindex. Das Dielektrikum stellt die zu untersuchende dünne Schicht dar und befindet sich bei dieser Anordnung direkt an der metallisierten Basis des Prismas. Der Anstieg der Kurve beträgt etwa $0,02 \text{ } ^\circ/\text{\AA}$. Man benötigt daher eine Winkelauflösung von ca. $0,01^\circ$, um Effekte im Monolagenbereich prinzipiell nachweisen zu können.

Für experimentelle Untersuchungen müssen die Parameter der Metallschicht (Brechungsindex, Schichtdicke) bekannt sein. Sie werden vorab in einem Experiment Prisma-Metall-Luft bestimmt. Die Anregung von Oberflächenplasmonen wird daher auch zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der metallischen Schicht selbst benutzt /St94/.

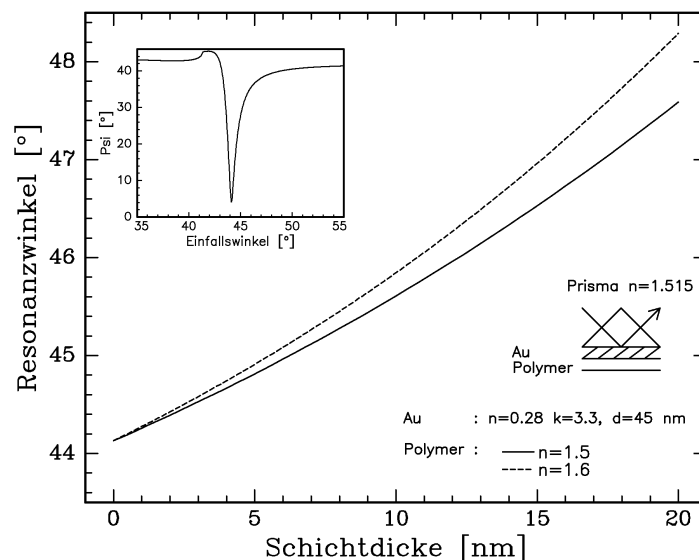


Abbildung 2.11:
Berechneter Resonanzwinkel in Ψ bei der Anregung von Oberflächenplasmonen als Funktion der Schichtdicke des Dielektrikums (Polymer).
Nebendiagramm: Resonanzkurve für Ψ bei Schichtdicke Null.

3. Experimentelle Realisierung

3.1 Versuchsapparatur zur Plasmamodifizierung und Schichtabscheidung

Die Plasmamodifizierung von Polymerproben und die Experimente zur Plasmapolymerisation wurden in einer zylindrischen Edelstahl-Vakuumkammer (Durchmesser = 30 cm, Höhe = 30 cm) durchgeführt. Abbildung 3.1 zeigt ein Schema der Anlage.

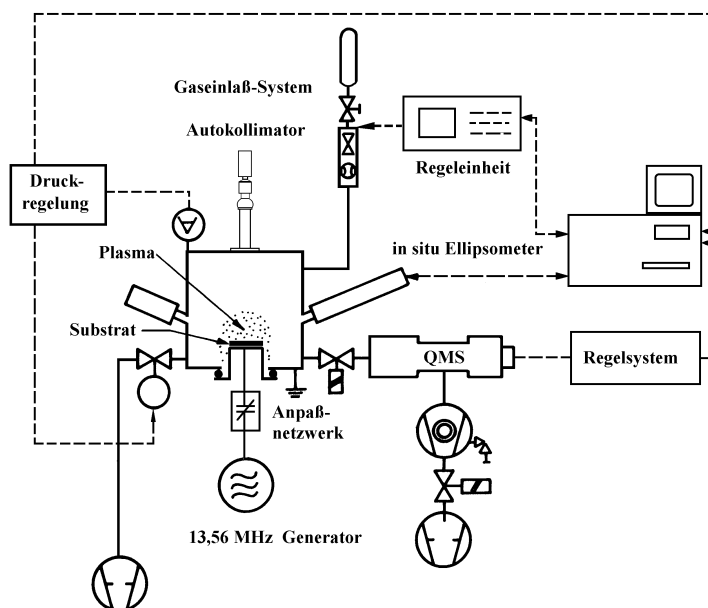


Abbildung 3.1:
Schema der Versuchsanordnung zur Plasmamodifizierung und Plasmapolymerisation.

Die Evakuierung der Rezipientenkammer erfolgt durch eine chemieresistente Vorvakuumpumpe². Damit ist ein Restvakuum im Rezipienten von ca. 0,1 Pa erreichbar, was für die Versuche bei Arbeitsdrücken meist zwischen 10 Pa und 50 Pa und bei Gasdurchstrom ausreichend ist.

Der Gaseinstrom kann an voneinander unabhängigen Gasflußreglern (mass flow controller) je nach Gasart im Bereich von 1 bis 100 sccm¹ und bei Dämpfen von 1 bis 5 sccm¹ eingestellt werden. Ein Schmetterlingsventil zwischen Vorvakuumpumpe² und Rezipient erlaubt die Drosselung der Saugleistung der Pumpe. Damit können Druck und Gaseinstrom in einem bestimmten Bereich unabhängig voneinander eingestellt werden. Die Totaldruckmessung und -regelung erfolgen mit einer automatisierten Regeleinheit, bei der entsprechende Sollgrößen vorgegeben werden können.³

Die für die Hochfrequenz-Entladung notwendige Energieversorgung wird von einem 13,56 MHz Festfrequenzgenerator⁴ gewährleistet, der die HF-Elektrode über ein automatisches Anpaßnetzwerk speist. Die HF-Elektrode wurde durch den Boden der Kammer geführt. Abweichend von der zum Teil üblichen

¹ 1 sccm (standard cubic centimeter) = 1,69 Pa l/s

² TRIVAC D 25-BCS, Leybold

³ MKS Instruments GmbH, München, Throttle Valve Controller 652A, Gas Controller 147B,

⁴ ACG-5, ENI, Gerlingen

Parallel-Platten-Anordnung stellt hier die gesamte Rezipientenwand die Gegenelektrode da, die sich auf Massepotential befindet. Diese asymmetrische Elektrodenkonfiguration bewirkt einerseits die Ausbildung einer hohen Bias-Spannung vor der HF-Elektrode, andererseits ist ein sehr guter Gasan- und -abtransport gewährleistet, da keine Behinderung der Gasdiffusion erfolgt.

Eine Neutralgasanalyse während des Plasmaprozesses ist mit einem Quadrupol-Massenspektrometer¹ (Massenbereich bis 300 amu) möglich. Dieses ist über eine 100 µm-Blende, die die Druckstufe realisiert, an der Vakuumkammer angeflanscht.

Unter einem Winkel von 70° sind die beiden Arme eines Einwellenlängen-Ellipsometers, das im Kapitel 3.2.2 beschrieben wird, an der Rezipientenwand mit entsprechenden Flanschen befestigt. Das Gerät wird als *in situ* Ellipsometer verwendet.

¹ QMG 311, Balzers

3.2 Ellipsometer

3.2.1 Spektralellipsometer und Plasmonenresonanz (ex situ)

Bei allen ex situ Messungen sowie bei den Messungen unter Nutzung der Plasmonenresonanz wurde ein kommerzielles **Spektralellipsometer**¹ verwendet. Das Spektralellipsometer besitzt eine horizontale Probenhalterung und erlaubt Messungen im Wellenlängenbereich von 250 - 830 nm, bei einem Einfallswinkel von 37,5° bis 90°. Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Systemkomponenten des Spektralellipsometers.

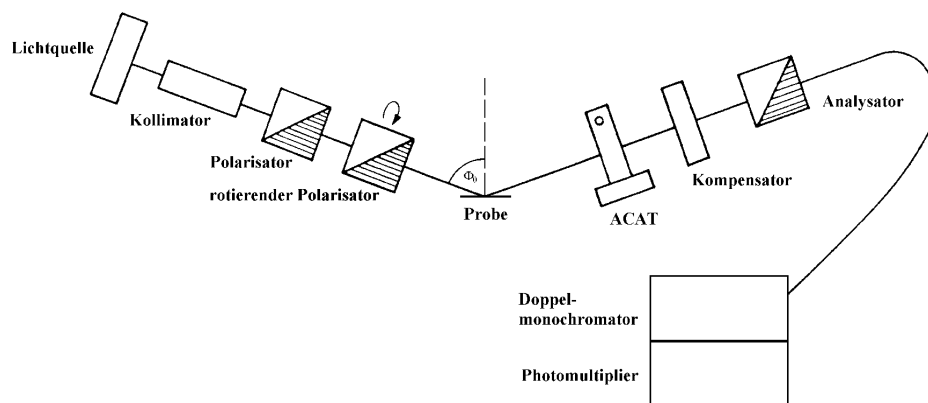


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Spektralellipsometers¹
ACAT: AutoCollimating and Alignment Telescope

Die optischen Komponenten des Spektralellipsometers sind auf einem Polarisator- und einem Analysatorarm montiert. Beide Arme sind über eine Präzisionsmechanik mit einer Goniometereinheit verbunden, die die Einstellung des Einfallswinkel auf 0,01° genau erlaubt.

Als Lichtquelle dient eine Xe-Bogenlampe² mit nahezu konstanter Intensität über dem spektralen Meßbereich. Der Kollimator besteht aus einer Lochblende und einer Sammellinse, die auf die Lochblende fokussiert ist. Damit wird ein paralleler Lichtstrahl erzeugt.

Zwei Polarisatormodule werden als feststehender Polarisator (FP) und feststehender Analysator (A) eingesetzt. Sie enthalten hochqualitative Glan-Thompson-Prismen, deren Azimut sich manuell auf 0,01° genau einstellen läßt. In der Regel wurde ein Azimut von 45° zur Einfallsebene gewählt, da dabei die Amplituden der beiden Eigenpolarisationszustände gleich groß sind. Der rotierende Polarisator (RP) besteht ebenfalls aus einem Glan-Thompson-Prisma, das in einer Hohlbohrung gehalten ist und mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit von 64 Umdrehungen pro Sekunde rotiert. Bei dieser RP-Anordnung wird der Polarisationszustand des Meßstrahls moduliert und nach Reflexion an der Probe (S) durch Projektion auf den feststehenden Analysator (A) in ein moduliertes Intensitätssignal umgewandelt. Die Kalibrierung der Polarisatoren erfolgte nach der Residuen-Methode /Mc63/.

¹ Rudolph Research, Flanders (USA), S2000, Version 2437

² Osram XBO 75W2 oder Hamamatsu L2194, 75 W

Der Probenstisch, der der horizontalen Probenaufnahme dient, kann in alle drei Raumrichtungen mit Feintrieben bewegt werden. Zusätzlich kann der Tisch bezüglich der Einfallsebene geneigt werden, um so eine eventuelle Verkippung der Probe auszugleichen.

Zur exakten Justage der optischen Bank sowie zur Einrichtung des Probenstisches vor jeder Messung dient das sich auf dem Analysatorarm befindliche ACAT (AutoCollimating and Alignment Telescope). Das ACAT besteht aus einem Kollimator und einem Teleskop mit variabler Brennweite. In Kombination mit einem auf dem Polarisatorarm positionierbaren Target erfüllt das ACAT alle Justage-Aufgaben.

Der Kompensator kann optional in den Strahlengang geschoben werden. Er enthält drei $\lambda/4$ -Plättchen, die vorab für unterschiedliche Wellenlängenbereich kalibriert wurden. Durch die Kombination einer Messung mit und ohne Kompensator läßt sich das Vorzeichen der Phasenverschiebung zwischen der p- und s-Komponente und damit der Bidrant von Δ (0 bis 180° , 180° bis 360°) bestimmen. Andererseits können die bei Ellipsometern mit rotierenden Polarisatoren fehlerkritischen Bereich um $\Delta = 180^\circ$ /As76, Ni88/ umgangen werden.

Ein Glasfaserkabel führt den Lichtstrahl in einen Doppelmonochromator, der eine Bandbreite von 0,3 bis 3 nm hat im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 830 nm. Als Detektor dient ein Photomultiplier¹, dessen Empfindlichkeit den spektralen Meßbereich begrenzt. Das erhaltene modulierte Signal wird zur Weiterverarbeitung an den Meßrechner übergeben. Für die Aufnahme eines Spektrums aus 25 Meßpunkten benötigt man eine Meßzeit von ca. 30 min.

Eine Auswertung der ellipsometrischen Meßdaten erfolgt mit der zum Spektraellipsometer gehörigen Software auf einer HP workstation bzw. mit einem anderen kommerziellen PC-Programm² (Kap. 3.3.2).

Die hier vorliegende Anordnung mit drei Polarisatoren (FPRPSA-Konfiguration) hat den Vorteil, daß sie mögliche Fehler durch eine teilweise polarisierte Lichtquelle oder durch einen Detektor mit polarisationsabhängiger Empfindlichkeit ausschließt /Fe90/. Letzteres kann gerade bei PMT-Detektoren der Fall sein. Analysiert man den Zusammenhang zwischen dem modulierten Intensitätssignal und den ellipsometrischen Meßgrößen Ψ und Δ für diese Anordnung, so zeigt sich, daß der Gleichspannungsanteil der Fourier-Analyse in die Meßgrößen nicht eingeht, so daß nur relative Intensitätsänderungen bestimmt werden müssen und beispielsweise eine Dunkelstrom-Kalibrierung nicht notwendig ist.

Als Meßgenauigkeit werden vom Hersteller typische Werte von $0,05^\circ$ für Psi und Delta angegeben.

Die Messungen bei der **Anregung von Oberflächenplasmonen** wurden mit dem Spektraellipsometer durchgeführt. Dabei wurde in der Regel bei $\lambda = 632,8$ nm gearbeitet, um Vergleiche mit den Messungen am *in situ* Ellipsometer ziehen zu können. Für die Prismen wurden am Probenstisch geeignete Anschläge und Halterungen gebaut, um Meßort und Prismenposition einfach reproduzieren zu können. Eine schematische Darstellung der Meßanordnung zeigt Abbildung 2.4, S. 14. Die Variation des Einfallswinkels ist bei dem verwendeten Spektraellipsometer nicht automatisiert. Das Goniometer wurde daher manuell bedient, was zu Meßzeiten für ein Spektrum von ca. 45 min führte.

¹ Hamamatsu R636

² WVASE32™ Ver. 2.58, J.A. Woollam Co., Inc.

3.2.2 Einwellenlängen in situ Ellipsometer

Das an der Vakuumkammer angeflanschte kommerzielle **Einwellenlängen-Ellipsometer**¹ arbeitet nach dem Prinzip eines photometrischen Ellipsometers mit rotierendem Analysator (Kap. 2.3.1). Aufgrund seiner geringen Meßzeit von ca. 1 s pro Meßpunkt ist es als *in situ* Ellipsometer konzipiert. Es ist damit möglich, die Veränderungen einer Probe (Brechungsindex, Schichtdicke) beim Beschichten, Ätzen und Modifizieren in einem Niedertemperaturplasma während des Prozesses zu verfolgen.

Die beiden Arme des Ellipsometers sind an der Vakuumkammer so angebracht, daß der Lichtstrahl unter einem Winkel von 70° auf die Oberfläche der HF-Elektrode auftrifft, wo die Proben positioniert werden. Die Quarzfenster, durch die der Laserstrahl in die Vakuumkammer einfällt, sind mit ihrer Normalen parallel zum Lichtstrahl justiert. Verwendet werden 1/2" dicke Gläser, die bei mechanischen Spannungen nur in einem sehr geringen Ausmaß doppelbrechend werden. Der Einfluß der Fenster wird in einer Kalibrierung berücksichtigt (Fensterkorrektur) /Ta90/.

Das System besteht aus den Komponenten: Laser, Polarisator $\lambda/4$ -Plättchen als Kompensator, Probe, Analysator, Detektor. Der He-Ne-Laser arbeitet bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm ($P = 0,8$ mW). Der Polarisator, ein Glan-Thompson-Prisma, ist fest auf einen Azimutwinkel von 45° eingestellt. Der Kompensator kann sich außerhalb des Strahlengangs befinden oder in den Strahlengang eingeschwenkt werden. Dadurch fällt einmal 45° linear polarisiertes und einmal zirkular polarisiertes Licht auf die Probe. Jede Messung besteht nun aus zwei Zyklen: eine Analysatorumdrehung ohne Kompensator sowie eine Umdrehung mit Kompensator im Strahlengang, die beide ausgewertet werden. Dies ermöglicht die bidrantsensitive Bestimmung von Δ und verbessert die Meßgenauigkeit in Bereichen höherer Meßfehler der RAE-Anordnung. Pro Analysatorumdrehung werden 100 Meßpunkte ausgewertet.

Als Detektor dient eine Photodiode. Der Detektor ist durch eine x-y-Einheit höhenverstellbar, so daß unterschiedliche Probendicken ausgeglichen werden können.

Wie in Abbildung 3.1 schematisch angedeutet, befindet auf dem Deckel der Vakuumkammer ein Autokollimator, der durch ein Fenster auf die Probenoberfläche gerichtet ist. Durch eine vorherige Kalibrierung ist es mit dem Autokollimator möglich, eventuelle Verkippungen der Probe bezüglich der Normalen des optischen Systems zu erkennen und als Einfallswinkelkorrektur bei der Auswertung zu berücksichtigen. Gerade bei dünnen Schichten führen fehlerhafte Einfallswinkel zu vergleichsweise hohen Fehlern bei der Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke /Ri81/.

Das Aufwachsen einer Schicht läßt sich in einem **Δ - Ψ -Graph** verfolgen. Abbildung 3.3 zeigt berechnete Δ - Ψ -Kurven für das Wachstum von Schichten unterschiedlichen Brechungsindizes auf einem Siliciumsubstrat bei einem Einfallswinkel von 70° und einer Wellenlänge von 632,8 nm. Jeder eingezeichnete Punkt stellt ein Dickenzuwachs von 3 nm dar. Schichtwachstum entspricht einer Bewegungsrichtung entgegen dem Uhrzeigersinn. Bei transparenten Schichten (hier: $n=1,4; 1,5; 1,6; 1,8$) sind die Kurven periodisch in der Δ - Ψ -Ebene. Die Dickenperiodizität berechnet sich aus (2.31). Für absorbierende

¹ PLASMOS GmbH Prozeßtechnik, München, SD2200 /Ka88/

Schichten, in Abbildung 3.3 am Beispiel einer aufwachsenden Goldschicht mit $n=0,195 + i3,092 / \text{Pa}85$, S.293/, ergeben sich hingegen keine geschlossenen periodischen Kurven mehr. Schon nach einer Dicke von ca. 150 nm erreicht die Goldschicht einen stationären Endwert. Ursache ist die Absorption des Materials, die dazu führt, daß der Substrateinfluß nicht mehr zu spüren ist. Die stationären Δ - Ψ -Werte entsprechen daher denen eines Goldsubstrates. Eine Dickenbestimmung ist nicht mehr möglich.

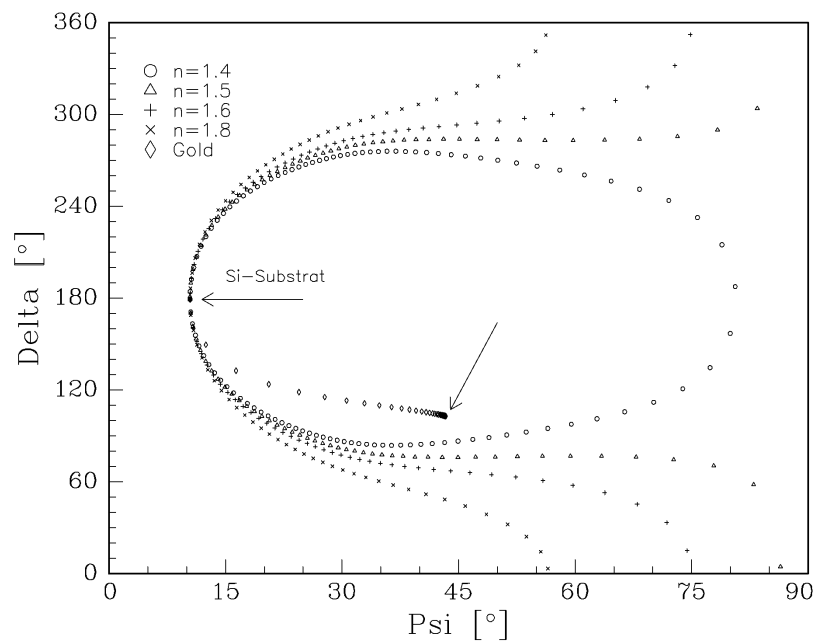


Abbildung 3.3:

Δ - Ψ -Graph für Schichtwachstum auf einem Si-Substrat ($n=3.865 + i0.02$) bei einem Einfallswinkel von 70° und einer Wellenlänge $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

Jeder Punkt stellt einen Dickenzuwachs von 3 nm dar. Der Brechungsindex des Gold beträgt $n=0,195 + i3,092 / \text{Pa}85$, S. 293/.

3.3 Analyse der Meßdaten

3.3.1 Interpretation ellipsometrischen Meßdaten

Die Ellipsometrie liefert nicht direkt die physikalisch relevanten Größen einer Probe wie Brechungsindizes, Schichtdicken oder Mischungsverhältnisse von Komponenten. Nach der Messung eines Spektrums von $(\Psi^{\text{exp}}, \Delta^{\text{exp}})$ -Paaren bedarf es einer **Interpretation** der ellipsometrischen Meßdaten, die sich in drei Schritten vollzieht: die Auswahl eines physikalischen Modells, die Parametrisierung des Modells und schließlich die Anpassung des sich aus dem Modell ergebenden theoretischen Modell-Spektrums $(\Psi^{\text{mod}}, \Delta^{\text{mod}})$ an die experimentellen Daten.

Das gewählte **Modell** sollte die Probe möglichst exakt und physikalisch sinnvoll beschreiben. Dazu gehört z.B. die Entscheidung, ob ein unbeschichtetes Substrat oder ein Ein- bzw. Mehrschichtsystem vorliegt, ob bestimmte Vorgaben für die Brechungsindizes und Schichtdicken möglich sind.

Bei der **Parametrisierung** wird jeder Schicht i eine dielektrische Funktion und damit ein $n_i(\lambda)$ und eine Schichtdicke d_i zugeordnet. Eine weitergehende Parametrisierung kann darin bestehen, daß bestimmte Annahmen für den Verlauf des Brechungsindex $n_i(\lambda)$ getroffen werden, wie es im Abschnitt 2.2 beschrieben wurde (Oszillatormodell, Cauchy-Dispersion, EMT-Modell). In der vorliegenden Arbeit wurde neben der Cauchy-Dispersionsgleichung (2.47), deren Anwendung z.B. in /Fe90/ berichtet wird, vor allem Gleichung (2.46) mit $N = 1$ (eingliedrige Sellmeier-Reihe) zur Modellierung des Dispersionsverlaufs der untersuchten Polymere im transparenten Spektralbereich verwendet. Die Verwendung eines eingliedrigen Sellmeier-Ansatzes wird in /Je91/ als erfolgreich berichtet.

Bei der **Anpassung** werden die Parameter des Modells unter Minimierung einer Fehlerfunktion iterativ optimiert. Die Anpassungsprozedur sollte dabei nicht nur den Lösungsvektor \vec{p}_{min} der interessierenden Parameter liefern sondern ebenfalls Fehlergrenzen und Aussagen zur Qualität der Anpassung, was wiederum zur Änderung des Start-Modells führen kann (Abb. 3.4).

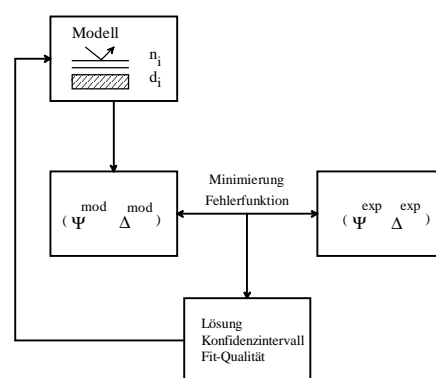


Abbildung 3.4:
Interpretation ellipsometrischen Daten, schematisch

Die Berechnung der ellipsometrischen Größen Ψ^{mod} und Δ^{mod} entsprechend der Grundgleichung (2.20) ist auch bei komplizierten Mehrschichtsystemen relativ einfach, wenn die Schichten isotrop und homogen

sind und die jeweiligen optischen Konstanten bekannt sind /Az87, Bo80/. Nur in wenigen Spezialfällen allerdings gelingt eine analytische Inversion der transzendenten Grundgleichung (2.20), um so die optischen Konstanten zu erhalten: z.B. beim schichtfreien, ebenen Substrat, wenn der Brechungsindex einer Phase (in der Regel Luft) bekannt ist. In den meisten Fällen erfolgt die Inversion der Grundgleichung daher mit Hilfe numerischer Iterationsalgorithmen z.B. auf der Basis des Marquardt-Levenberg-Verfahrens (Abs. 3.2), das sich bei der mehrdimensionalen, nichtlinearen Optimierung bewährt hat.

Eine Messung des komplexen Koeffizienten ρ bei einer Wellenlänge und einem Einfallswinkel liefert zwei reelle Werte (Ψ , Δ), so daß prinzipiell zwei unbekannte Größen bestimmbar sind. Die Bestimmung von mehr als zwei Modellparametern gelingt nur, wenn zusätzliche, unabhängige Messungen durchgeführt werden. Üblicherweise variiert man die Systemparameter Wellenlänge (spektroskopische Ellipsometrie /As76/) oder Einfallswinkel (Mehrwinkel-Ellipsometrie /Bu86/) oder kombiniert beides /Al88, Wo88/.

3.3.2 Software und Datenreduktion

Die Reduktion der ellipsometrischen Meßdaten auf die interessierenden Parameter der Probe (Brechungsindex, Schichtdicke) erfordert z.T. einen erheblichen rechentechnischen Aufwand. Die Fortschritte auf dem Gebiet der Ellipsometrie in den letzten Jahren sind daher wesentlich der Entwicklung leistungsfähiger Rechner und Software zu schulden. Datenreduktion bedeutet in diesem Zusammenhang die Anpassung einer Modellfunktion, die nichtlinear von einem Satz unbekannter Parameter p_k ($k = 1 \dots M$) abhängt, an vorliegende Meßspektren mit dem Ziel den Parametersatz \vec{p}_{\min} zu ermitteln, der die Fehlerfunktion minimiert. Als Fehlerfunktion dient

$$\chi^2 = \frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi_i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta_i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

N Anzahl der (Ψ , Δ)-Paare
M Anzahl der variablen Parameter
 σ^{exp} Standardabweichung der Meßwerte

Die Verwendung von χ^2 anstelle der ungewichteten Gaußschen Fehlerquadrate hat eine Reihe von Vorteilen /Je93/:

- stark fehlerbehaftete Meßpunkte gehen in den Fit mit einer geringeren Wichtung ein,
- bei geeigneter Transformation der Fehler ist der Fit unabhängig von der Meßdatenrepräsentation,
- χ^2 ist ein quantitatives Maß für die Fitqualität: $\chi^2 \approx 1$ bedeutet einen guten Fit, der statistisch in die Fehlergrenzen der Meßdaten fällt,
- die Berechnung von Fehlergrenzen und Parameterkorrelationen ist möglich.

An dieser Stelle soll auf einige **Standardverfahren zur numerischen Minimierung** von χ^2 eingegangen werden, da das von uns verwendete kommerzielle Programm¹ zur Auswertung der ellipsometrischen Messungen und auch die eigenentwickelten PC-Programme zur numerischen Simulation der Empfindlichkeit ellipsometrischer Messungen auf ihnen basieren (z.B. Abb. 2.11, Fit in Abb. 4.14, Abb 4.17).

a) Gradientenmethode

Die Richtung des stärksten Abstiegs ("steepest descent") einer Funktion ist durch deren negativen Gradienten gegeben. Wird das Minimum einer Funktion gesucht, so muß man sich entgegen der Gradientenrichtung bewegen, womit man folgende Iterationsvorschrift erhält:

$$\vec{p}_{n+1} = \vec{p}_n + \delta \vec{p}_n = \vec{p}_n + s [-\nabla_{\vec{p}} \chi^2] \quad (3.2)$$

Das Problem bei dieser Herangehensweise ist die Schrittweitenregelung über den Parameter s . Ist die Schrittweite zu klein, wird man sich nur sehr langsam dem Minimum der Funktion nähern; ist sie zu groß, so schießt man über das Minimum hinaus und benötigt ebenfalls viele Iterationen, um \vec{p}_{\min} zu finden. Eine automatische Schrittweitenregelung (z.B. nach /En91/) kann die Konvergenz des Verfahrens verbessern. Die Anwendung des Gradientenverfahrens wird trotzdem erheblich erschwert, wenn sich

¹ WVASE32™ Ver. 2.58, J.A. Woollam Co., Lincoln, USA

lokale Minima in der Umgebung der gesuchten Lösung befinden. Die Konvergenz des Verfahrens kann dann nicht gesichert werden.

b) Taylor-Methode (Quadratische Minimierung)

In der Nähe des Minimums wird die Modellfunktion nach den gesuchten Parametern entwickelt. Nach /Pr92/ ist ein quadratischer Ansatz möglich:

$$\chi^2(\vec{p}) \approx \gamma - \vec{d} \cdot \vec{p} + \frac{1}{2} \vec{p} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{p} \quad (3.3)$$

γ	konstanter Term
\vec{d}	Vektor mit M Komponenten
\mathbf{D}	M x M Matrix

Wenn die Näherung exakt ist, gelangt man in einem einzigen Schritt von der momentanen Lösung \vec{p}_n zur Lösung \vec{p}_{\min} über

$$\vec{p}_{\min} = \vec{p}_n + \mathbf{D}^{-1} \cdot (-\nabla \chi^2(\vec{p}_n)) \quad (3.4)$$

Falls (3.3) eine schlechte lokale Näherung darstellt, erhält man nicht \vec{p}_{\min} sondern \vec{p}_{n+1} analog dem Gradientenverfahren. Zur Lösung von (3.3) benötigt man die Matrix \mathbf{D} , die die Matrix der 2. Ableitungen von χ^2 ($D_{kl} = \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial p_k \partial p_l}$) darstellt ("Hessian Matrix").

Der Algorithmus versagt, wenn man sich fern vom Minimum befindet und eine quadratische Näherung nicht gerechtfertigt ist. Er ist sehr effektiv in der Nähe des Minimums.

c) Marquardt-Levenberg-Verfahren

Die Idee, die dem Marquardt-Levenberg-Verfahren /Le44, Ma63/ zugrunde liegt, ist die stufenlose Interpolation zwischen dem Gradientenverfahren, das sich durch eine gute Konvergenz fernab vom Minimum auszeichnet, und dem Verfahren der quadratischen Minimierung, das Vorteile in der Nähe des Minimums hat. Das Marquardt-Levenberg-Verfahren hat ein sehr gutes Konvergenzverhalten und hat als ein Verfahren der nichtlinearen Approximation weitverbreitete Anwendung bei der Auswertung ellipsometrischer Spektren gefunden /Je93/. Von Marquardt wurde ein Iterationsparameter Λ eingeführt, der die Diagonalelemente der Hessian Matrix variiert, da diese gerade den Gradienten $\nabla \chi^2$ skalieren (auch einheitenmäßig). Die Matrix \mathbf{A}

$$\mathbf{A} = \mathbf{D} + \Lambda \mathbf{I} \quad (3.5)$$

\mathbf{I} Einheits-Diagonal-Matrix

ersetzt \mathbf{D} , so daß $\delta \vec{p}_n = \mathbf{A}^{-1}(-\nabla \chi^2)$. Für große Λ ergibt sich das Gradientenverfahren und für kleine Λ ($\Lambda \rightarrow 0$) das Verfahren der quadratischen Minimierung /We90, Co95/. Ist die Fehlerfunktion nach einem Iterationsschritt deutlich kleiner geworden, so wird Λ vermindert, ist sie größer geworden, so wird Λ erhöht und der Iterationsschritt nochmals ausgeführt.

Die Wahl der Startbedingungen kann aber auch beim Marquardt-Levenberg-Verfahren entscheidend für die Lösungsfindung sein. In jüngerer Zeit wird versucht, die Start-Näherung mittels Programmen auf der Basis neuronaler Netzwerke zu erhalten /Ur92/.

Nach Abschluß der Iteration beschreiben Konfidenzintervall und Parameterkorrelation die Qualität des Fits. Beide Größen erhält man aus Elementen der Kovarianz-Matrix, die bis auf einen konstanten Faktor mit \mathbf{D}^{-1} übereinstimmt.

Zur Illustration der Fit-Qualität dienen die folgenden Abbildungen (Abb. 3.5 - 3.7). Es erfolgten Messungen an einer dünnen Polystyrenschicht auf Silicium mit einem thermischen Oxid von 182,38 nm Dicke bei drei verschiedenen Einfallswinkeln. Die Abbildungen zeigen die experimentellen Meßpunkte und den Fit für eine homogene Polystyrenschicht.

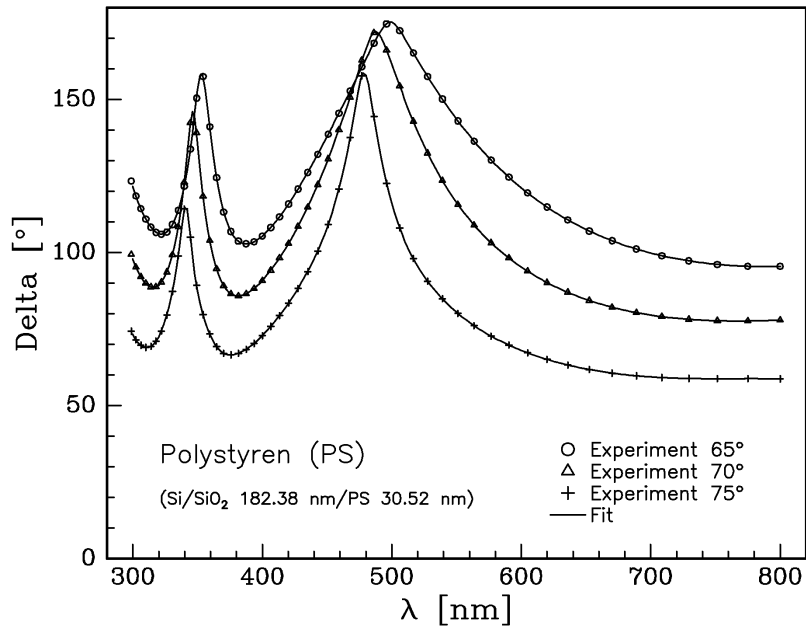


Abbildung 3.5:
Experimentelle Daten $\Delta=\Delta(\lambda)$ und Fit für eine Polystyrenschicht auf Si/SiO₂.

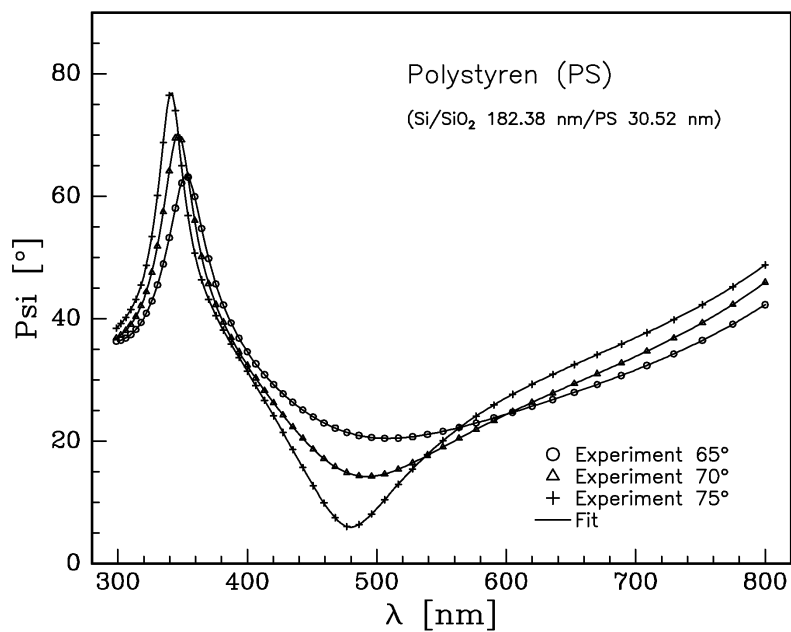


Abbildung 3.6:
Experimentelle Daten $\Psi=\Psi(\lambda)$ und Fit für eine Polystyrenschicht auf Si/SiO₂.

Der Fit wurde unter der Annahme einer homogenen, transparenten Schicht durchgeführt. Für den Dispersionsverlauf wurde ein Ansatz nach (2.46) mit einem Oszillator gewählt (einfache Sellmeier-Formel). Dabei ergab sich für χ^2 ein Wert von 15,0.

Ein zweiter Fit mit einem Cauchy-Dispersionsmodell ergab einen geringfügig kleineren Wert für χ^2 von 14,2. Im Vergleich ergeben sich auch für $n(\lambda)$ etwas andere Verläufe, die aber im Rahmen der Fehlergrenzen zusammenfallen (Abb. 3.7).

Zusätzlich wurde noch ein direkter Fit in Abbildung 3.7 eingezeichnet, der sich ergibt, wenn $n(\lambda)$ nicht parametrisiert wird, sondern bei jeder gemessenen Wellenlänge frei bestimmt wird. Dies ist üblicherweise nicht empfehlenswert, da sich jedes Rauschen im Meßspektrum sofort im Dispersionsverlauf widerspiegelt. Im vorliegenden Fall sind das die Bereiche um 350 und 500 nm, bei denen $\Delta \rightarrow 180^\circ$, was bei Ellipsometrie mit rotierenden Polarisatoren zu einer erhöhten Meßgenauigkeit führt [Ni88]. Demgegenüber erzwingen parametrisierte Dispersionsverläufe eine Kontinuität über dem Wellenlängenbereich und eliminieren so experimentelles Rauschen bzw. meßtechnische Unzulänglichkeiten.

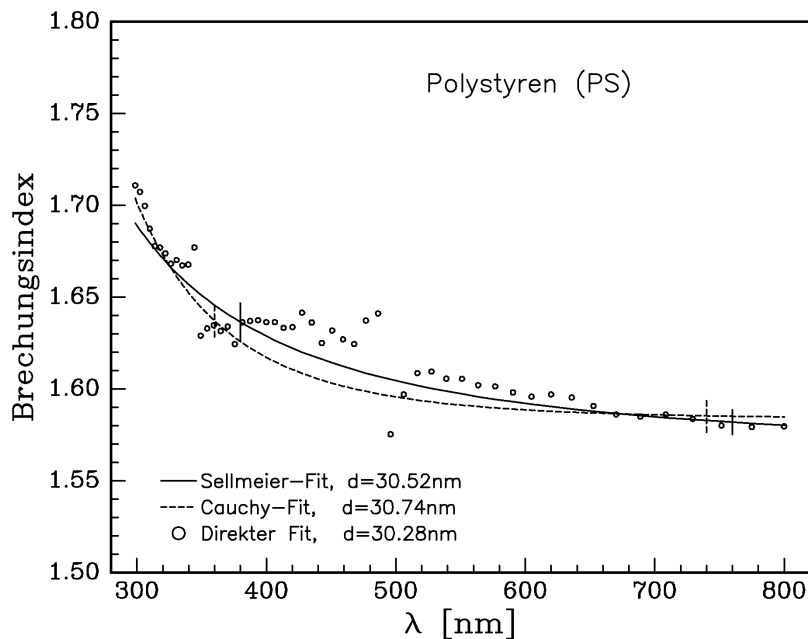


Abbildung 3.7:

Brechungsindex einer Polystyrenschicht, hergestellt mit Tauchverfahren auf Silicium/Siliciumoxid. Die zugrundeliegenden Fit-Modelle sind

- (a) Sellmeier: $n^2 = 1 + \frac{A_0 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ $A_0 = 1,452 \pm 0,018$; $\lambda_0 = 139,55 \pm 3,25$
- (b) Cauchy: $n = n_0 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_4}{\lambda^4}$ $n_0 = 1,5847 \pm 0,0077$; $n_2 = -0,0016 \pm 0,003$;
 $n_4 = 0,0011 \pm 0,0002$
- (c) Direkt: n wird unabhängig für jede Wellenlänge bestimmt

Die Korrelationsmatrizen (Tab. 3.1) für die beiden Fit-Modelle zeigen, daß Schichtdicke und Brechungsindex nicht völlig unabhängig voneinander bestimmt werden können. Die Wahl eines geeigneten

Substrates (hier: Si/SiO₂ Interface-Schicht, $d = 182$ nm) kann zu einer Verbesserung der Parameterkorrelation führen. Zusätzlich führt die Parametrisierung mit Oszillator- bzw. Cauchy-Modellierung zu einer gewissen Entkopplung von Brechungsindex und Schichtdicke. Beim Cauchy-Fit sind allerdings die Parameter n_2 und n_4 stark korreliert, was sich in einem unverhältnismäßig großen Konfidenzintervall für n_2 äußert. Der negative Wert für n_2 ist kein Hinweis darauf, daß das Spektrum $n(\lambda)$ physikalisch nicht sinnvoll wäre (n muß monoton fallen im transparenten Bereich) sondern n_2 wird durch n_4 geeignet kompensiert. Allerdings verdeutlicht dieses Beispiel die Problematik der Verwendung des Cauchy-Modells: es ist möglich, daß im Ergebnis des Fits physikalisch nicht sinnvolle Brechungsindexverläufe entstehen. Die Entscheidung, welches Modell zur Beschreibung der Probe geeignet ist, muß gegebenenfalls unter Einbeziehung anderer Meß- und Analyseverfahren getroffen werden.

	d	A₀	λ₀
d	1	-0,78	0,48
A₀	-0,78	1	-0,91
λ₀	0,48	-0,91	1

	d	n₀	n₂	n₄
d	1	-0,21	-0,39	0,46
n₀	-0,21	1	-0,76	0,65
n₂	-0,39	-0,76	1	-0,99
n₄	0,46	0,65	-0,99	1

Tabelle 3.1:
Korrelationsmatrix für Sellmeier- und Cauchy-Fit zu Abbildung 3.7.
d: Schichtdicke

3.4 Sonstige Charakterisierungs- und Meßmethoden

Für weitergehende Untersuchungen an den im Rahmen der Arbeit untersuchten konventionellen Polymeren und Plasmapolymerschichten wurden einige Analysemethoden verwendet, die z.T. als Serviceleistungen in Anspruch genommen wurden. Diese sollen an dieser Stelle kurz erläutert werden sollen.

XPS und SIMS

Für die Aufklärung der atomaren Zusammensetzung erfolgten Messungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, Al $K\alpha$, $h\nu=1486,6$ eV). XPS-Messungen liefern Informationen über chemische Bindungszustände der Atome im oberflächennahen Bereich und erlauben quantitative Aussagen über Element- und Verbindungskonzentrationen. Die Informationstiefe wird durch die escape depth der ausgelösten Rumpfelektronen bestimmt, die im Bereich weniger Nanometer liegt. Kombiniert man XPS-Messungen mit einem Ionenstrahlabtrag der Schichten, so kann man ein Element-Tiefenprofil der Schicht erhalten.

Erwartet man Veränderungen der Zusammensetzung in einem Oberflächenbereich von wenigen Nanometern, so ermöglichen winkelaufgelöste Messungen (ARXPS) eine Abschätzung von Strukturgradienten z.B. in der Oberfläche plasmamodifizierter Polymere. Ein Schema der experimentellen Anordnung bei ARXPS-Messungen zeigt Abbildung 3.8. Die Informationstiefe ändert sich mit dem Einfallswinkel, wobei sie bei senkrechter Inzidenz am größten ist. Aus Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln lassen sich somit Aussagen zu Strukturgradienten ableiten. Dabei muß man berücksichtigen, daß ca. 95% der Signalintensität aus einem Tiefenbereich von 3λ stammen. Die Größe λ stellt die mittlere freie Weglänge für unelastische Kollisionen (escape depth, sampling depth) der ausgelösten Photoelektronen dar. Da für λ Werte zwischen 1 und 3 nm angegeben /De93, S. 10/ werden, beschränkt sich der Untersuchungsbereich ca. auf die obersten 10 nm.

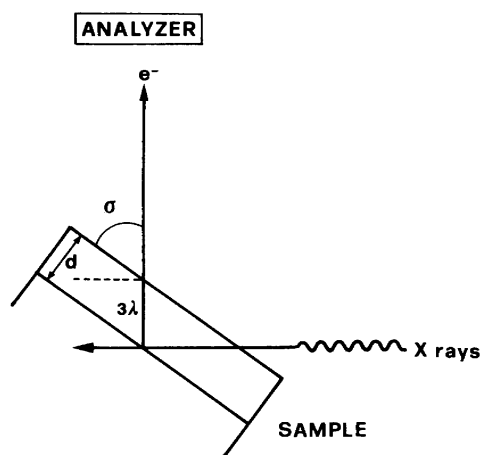


Abbildung 3.8¹:
Geometrische Situation bei ARXPS (winkelaufgelöste XPS)
 λ : mittlere freie Weglänge der ausgelösten Elektronen
 d : Informationstiefe
 σ : Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysator
/De93/

XPS-Messungen an den im Rahmen der Arbeit hergestellten Plasmapolymerschichten wurden am Physikalischen Institut der Universität Münster in der Gruppe von Prof. A. Benninghoven durchgeführt. Dort erfolgten auch zusätzliche Messungen mittels **Sekundärionenmassenspektrometrie** (Primärstrahl Ar^+ ,

¹ Reproduktion mit freundlicher Genehmigung der VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim

5 keV, Ionenstromdichte $27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Mit diesem Verfahren ist der Nachweis aller Elemente einschließlich Wasserstoff möglich. Darüber hinaus liefert es detaillierte molekulare Informationen. Die gewählten Meßbedingungen entsprechen der sogenannten statischen **SIMS**. Im Gegensatz dazu dienen dynamische SIMS-Messungen bei Stromdichten bis zu einigen A/cm^2 dem gleichzeitigen Abtrag der Schicht, was aber zur Zerstörung der Polymerstruktur führen würde.

Eine Analyse der ausgelösten Ionen mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-SIMS), wie sie in der Arbeitsgruppe von Prof. Benninghoven erfolgte, erlaubt eine quasisimultane Registrierung aller beobachteten Massen. Beide Meßverfahren XPS und SIMS ergänzen sich in ihren Analyseigenschaften. Das Meßsystem sowie die technischen Parameter sind in /Be92/ beschrieben; eine Diskussion der Meßtechnik in Bezug auf die Charakterisierung von Polymeroberflächen findet sich in /Re93/.

XPS- und ARXPS-Messungen an den plasmamodifizierten Polymeren wurden freundlicherweise von Herrn S. Mähl vom Fachbereich Physik der Universität Osnabrück durchgeführt.

Mikrogravimetrie

Zur Bestimmung der Dichte der Plasmapolymerschichten wurden die verwendeten Siliciumsubstrate vor und nach der Beschichtung mit einer Mikrowaage (Sartorius A7014) vermessen. Die Meßgenauigkeit der Mikrowaage beträgt $1\mu\text{g}$. Aus der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicke und der bekannten Substratfläche kann die Dichte der Schichten berechnet werden.

FTIR-Spektroskopie

FTIR-Spektroskopische Untersuchungen an den Polymeren, die in der Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, dienten der weiteren Strukturaufklärung. Aufgrund der Probensituation - in der Regel dünne Schichten - kamen spezielle ATR-Techniken bzw. die IR Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) zum Einsatz. Die Messungen und die verwendeten Meßtechniken werden ausführlich von Nitschke /Ni96/ (Plasmamodifizierung) und Friedrich /Fr91/ (Plasmapolymerisation) beschrieben.

AFM, STM

Messungen zur Topographie und Oberflächenrauigkeit der Proben wurden im Lehrstuhl Analytik an Festkörperoberflächen der TU Chemnitz-Zwickau mit AFM (atomic force microscopy) und STM (Scanning Tunnel Microscopy) /Ha91/ durchgeführt.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Neutralgaszusammensetzung in der Niederdruckgasentladung wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 311) ausgeführt. Die Neutralgasüberführung erfolgte über ein differentiell gepumptes Vakuumsystem. Bei der Interpretation der in dieser Arbeit gezeigt Massenspektren muß berücksichtigt werden, daß im Massenspektrometer eine Nachionisation stattfindet, die eine Fragmentierung der nachzuweisenden Neutralen bewirkt.

4. Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen

4.1 Wechselwirkung zwischen HF-Niederdruckentladung und Polymeroberfläche

Die Begriffe Hochfrequenz (HF)-Niederdruckentladung und Plasma werden in dieser Arbeit nahezu synonym verwendet, obwohl strenggenommen der Plasmabegriff wesentlich weiter gefaßt werden muß.

Unter **Plasma** versteht man ein System elektrisch geladener (Ionen, Elektronen) und gegebenenfalls neutraler Teilchen, das sich im Zustand der Quasineutralität befindet und bei dem kollektive Wechselwirkungen aufgrund elektromagnetischer Kräfte eine signifikante Rolle spielen. Die Bedingung der Quasineutralität eines Plasmas ist erfüllt, wenn man ein Beobachtungsvolumen $V \geq \lambda_D^3$ wählen kann und eine Beobachtungszeit $\tau \geq \frac{1}{\omega_p}$. Die Größen λ_D (Debye-Länge) und ω_p (Plasmafrequenz) sind charakteristische Kenngrößen eines Plasmas:

$$\begin{aligned} \lambda_D &= \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \\ \omega_p &= \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \end{aligned} \tag{4.1a-b}$$

Bei Niederdruckentladungen ($0,1 < p < 100$ Pa) ist der Ionisierungsgrad mit $10^{-6} - 10^{-3}$ gering. Elektronen und Ionen/Neutralteilchen sind untereinander nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Energie der Elektronen liegt im Bereich von 1 - 8 eV (10000 - 80000 K), wohingegen die Ionen etwa bei Zimmertemperatur bleiben (300 K). Die Debye-Länge liegt typischerweise im μm -Bereich, die Plasmafrequenz der Elektronen im GHz, die der Ionen bei wenigen MHz.

Die Erzeugung und Aufrechterhaltung des Plasmas erfolgt bei HF-Entladungen durch die Einkopplung eines elektrischen Feldes mit Frequenzen f im MHz-Bereich: 3 MHz ... 30 MHz. 13,56 MHz ist als Industriefrequenz weit verbreitet und wurde auch in dieser Arbeit als Anregungsfrequenz genutzt. Die Anregungsfrequenz $\omega = 2\pi f$ liegt über der Plasmafrequenz der Ionen, so daß diese dem äußeren Feld nicht mehr folgen können.

Der Leistungseintrag erfolgt daher im wesentlichen über die Elektronen, die aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit dem äußeren Feld (phasenverschoben) folgen und bei Stößen ihre kinetische Energie dissipieren. Für die durch das Elektronengas im zeitlichen Mittel absorbierte (ohmsche) Leistung gilt:

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \langle \text{Re}\{\sigma\} \vec{E}^2 \rangle \\ &= \frac{n_e e^2 E_0^2}{2m_e} \frac{v_e}{v_e^2 + \omega^2} \end{aligned} \tag{4.2}$$

σ Elektronen HF-Leitfähigkeit
 v_e Elektronen Stoßfrequenz

Neben der ohmschen Heizung kommen als Heizmechanismen noch Sekundärelektronenemission an den Elektroden und die sogenannte Schichtkantenheizung /So89/ in Betracht. Bei der erstgenannten werden die an den Elektroden durch auftreffende energiereiche Photonen, schnelle Neutrale bzw. in der Randschicht beschleunigte Ionen herausgeschlagenen Elektronen ihrerseits in der Randschicht beschleunigt und besitzen beim Eintreten in den Plasmakörper genügend Energie, um verschiedenste

Elementarprozesse auszulösen. Die Schichtkantenheizung kommt durch die Kontraktion und Expansion der Elektronenfront entsprechend dem anliegenden Wechselfeld zustande.

Im allgemeinen ist man aber bei HF-Entladungen weitgehend unabhängig von den bei Gleichspannungsglimmentladungen zur Aufrechterhaltung des Plasmas notwendigen Elektrodenphänomenen. Die im Plasmavolumen und in der Plasmagrenzschicht ablaufenden Prozesse der Ladungsträgergeneration und -vernichtung dominieren die Plasmachemie. Der Betrieb einer HF-Entladung ist daher auch möglich, wenn eine Elektrode mit einer isolierenden Schicht bedeckt ist, wie dies z.B. bei der Plasmapolymersation oder der Plasmamodifizierung von Polymeren der Fall ist. Die Isolatorschicht besitzt einen kapazitiven Widerstand, der die Einkopplung praktisch nicht behindert.

In Niederdruckentladungen ist aufgrund der geringen Teilchendichte der Energieaustausch durch Strahlung und Stöße zwischen den energiereichen Elektronen und den schweren Teilchen verhindert. Hinzu kommt, daß bei elastischen Stößen der Energietransfer zwischen den leichten Elektronen und den schweren Ionen sehr ineffizient ist. Man spricht von einem nichtisothermen Plasma, das sich aus energiereichen Elektronen und einer Mehrzahl relativ "kalter" Ionen und Neutralteilchen zusammensetzt. Das Plasma einer Niederdruckentladungen ist daher ein Niedertemperaturplasma. Unelastische Stöße zwischen Elektronen und Neutralteilchen führen zu Ionisation, Anregung metastabiler Zustände und Radikalbildung. Die Wechselwirkung der so entstehenden Plasmaspezies (Elektronen, Ionen, Radikale, metastabile Neutrale, Strahlung) mit der Polymeroberfläche bestimmt den Modifizierungsprozeß.

Die **Teilchen-Wechselwirkung** eines Niedertemperaturplasmas mit einer Polymerprobe, die sich im Plasma oder auf einer Elektrode befindet, vollzieht sich über die Plasmagrenzschicht. Deren plasmadiagnostische Analyse und Modellierung ist schwierig, da eine Reihe der für das ideale Plasma gemachten Annahmen (Quasineutralität, homogenes Feld) hier gerade nicht zutreffen. Einige vereinfachte Annahmen sollen an dieser Stelle zum Verständnis der Wechselwirkungsprozesse beitragen.

Die hohe Beweglichkeit der Elektronen - im Vergleich zu den trägen **Ionen** - führt dazu, daß sich eine dem Plasma ausgesetzte Probe negativ auflädt, bis das sich dadurch ausbildende Potential zu einem - im stationären Fall - gleich großen Fluß von Elektronen und positiven Ionen auf die Probe führt.

Im Fall der kapazitiv gekoppelten HF-Elektrode kann dieses Verhalten durch ein elektrisches Ersatzschaltbild mit entsprechend gepolten Dioden beschrieben werden /Kö85/. Das sich an der Elektrode einstellende konstante Potential, man spricht vom (self) Bias-Potential bzw. der Biasspannung, hängt von der Größe der Teilkapazitäten zwischen Plasma und den Elektrodenflächen ab (Abb. 4.1). Für Entladungen bei niedrigem Druck und der Annahme rein kapazitiver Grenzschichten wurde dieses Konzept von Köhler et.al. experimentell bestätigt /Kö85/.

Die sich vor der Elektrode aufbauende positive Raumladung bewirkt, daß die Ionen in dem zugehörigen Randschichtpotential vom Plasma kommend beschleunigt werden und im Mittel mit Energien von einigen 100 V auf die Oberfläche treffen.

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 illustrieren den Einfluß von Entladungsleistung (4.2) bzw. Druck (4.3) auf die sich ausbildende negative Biasspannung nach Messungen im verwendeten Plasmareaktor (Kap. 3.1). Die Bias-Spannung steigt mit zunehmender Leistung und abnehmendem Druck.

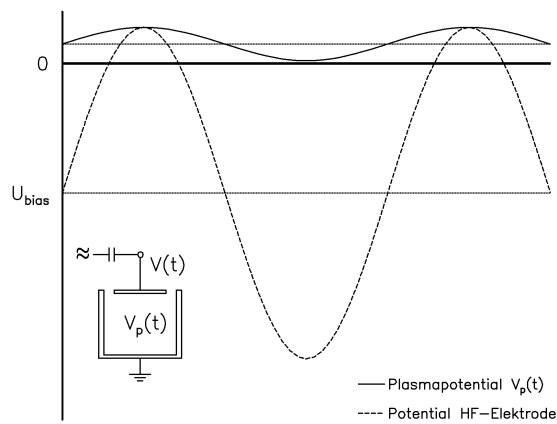


Abbildung 4.1:
 Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs von Plasmapotential $V_p(t)$ und des Potentials der HF-Elektrode $V_{HF}(t)$ für eine asymmetrische Entladungsgeometrie mit kapazitiver Einkopplung. (nach /Kö85/)

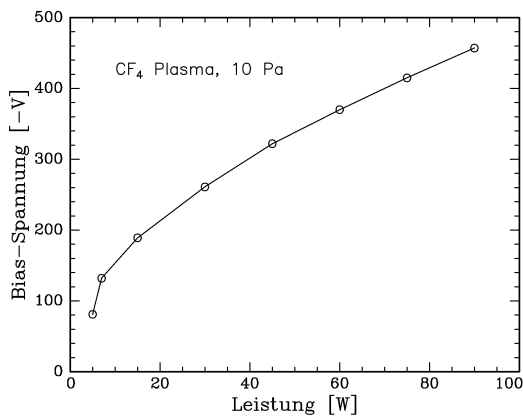


Abbildung 4.2:
 Einfluß der Entladungsleistung auf die Höhe der Bias-Spannung, CF₄ Plasma, 10 Pa

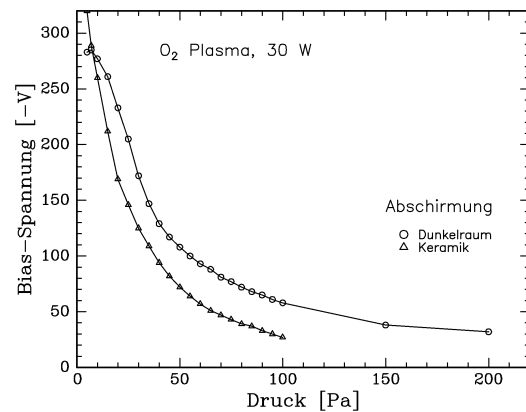
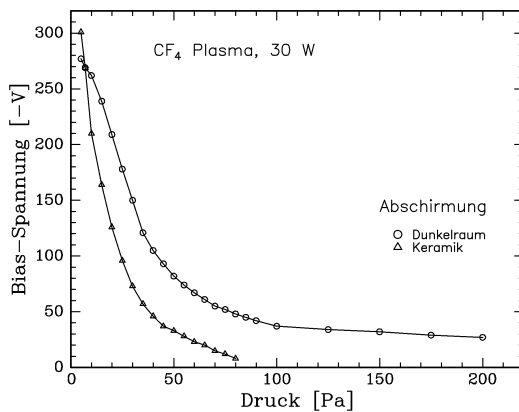


Abbildung 4.3a, b:
 Einfluß des Entladungsdruckes auf die Höhe der Bias-Spannung.

a) CF₄ Plasma, 30 W b) O₂ Plasma, 30 W

Abschirmung der Zylindermantelflächen der Elektrode durch Dunkelraumabschirmung bzw. Keramikmantel.

Das Flächenverhältnis $A_{\text{HF}}/A_{\text{Masse}}$ der beiden Elektroden (HF- zu Masse-Elektrode) bestimmt ebenfalls die Größe der negativen Bias-Spannung U_{bias} /Kö85, Ka88a/. In Abbildung 4.3 wurde das effektive Flächenverhältnis durch unterschiedliche Abschirmung der HF-Elektrode verändert. Im Fall der Dunkelraumabschirmung wirkt tatsächlich nur die Deckfläche der zylindrischen HF-Elektrode als Elektrodenfläche, im Fall der Keramikabschirmung greift das HF-Feld teilweise durch die Zylindermantelflächen durch und vergrößert so effektiv das Verhältnis $A_{\text{HF}}/A_{\text{Masse}}$, was über die Änderung der Randschichtkapazitäten zu einer Verringerung der Bias-Spannung führt.

Die mittlere maximale Energie der vom Plasma zur HF-Elektrode beschleunigten Ionen

$$W_{\text{ion}} = e(\bar{V}_p - U_{\text{bias}}) \tag{4.3}$$

wird nur beim stoßfreien Durchlaufen der Randschicht erreicht. Im betrachteten Druckbereich der Plasmodifizierung und Plasmapolymersation (5 - 100 Pa) führen Stöße innerhalb der Randschicht schon zu einer Verschiebung der Ionen-Energieverteilung zu niedrigeren Energien /Ko95, Ze96/ (Abb. 4.4).

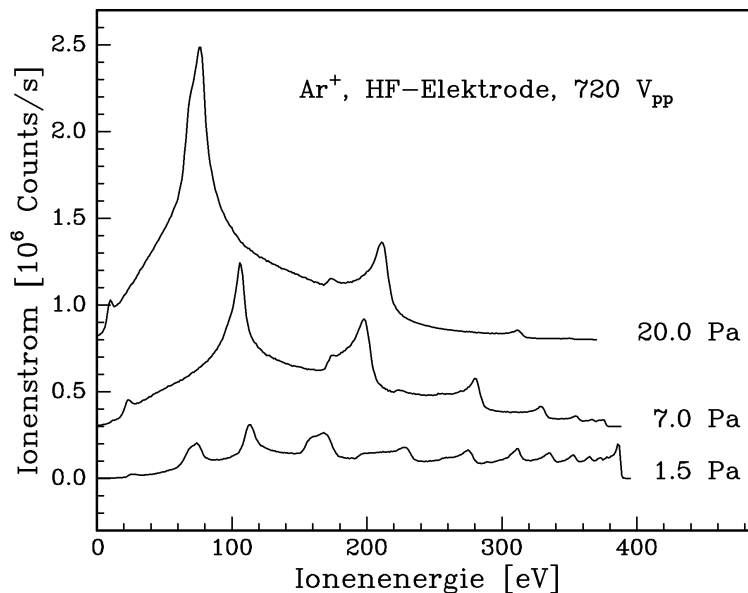


Abbildung 4.4:

Gemessene Ionen-Energieverteilung an der HF-Elektrode einer kapazitiv gekoppelten Niederdruckentladung (Ar, 5sccm, Elektrodenabstand 5 cm, $U = 720 \text{ V}_{\text{pp}}$, 150W). Mit Zunahme des Druckes (1,5 Pa, 7 Pa, 20 Pa) beobachtet man eine Abnahme der mittleren Energie $\langle E \rangle$ durch Stoßprozesse in der Randschicht bei gleichzeitiger Abnahme der Bias-Spannung U_{Bias} /Ze96/.

p [Pa]	1,5	7,0	20,0
U_{Bias} [V]	-334	-309	-281
$\langle E \rangle$ [eV]	207,4	157,5	112,1

Die in den Festkörper eindringenden Ionen bzw. durch Umladung gebildeten **schnellen Neutralteilchen** werden durch elektronische Wechselwirkungen abgebremst. Sie dissipieren ihre Energie unter Anregung von Phononen und Bildung von Defekten in einer mittleren Eindringtiefe (Abb. 4.5), die wesentlich von der Teilchenenergie, vom Einfallswinkel, vom Charakter der Sorptionsschicht und von der

Mikrostruktur des Polymers abhängt /Zi88/. Die Energie der Ionen ist ausreichend, um Molekülbindungen zu brechen und damit Kettenbruch bzw. Radikalbildung zu verursachen. Tabelle 4.1 zeigt die Energien von typischen in Polymeren auftretenden kovalenten Bindungen.

Bindung	Bindungsenergie [kJ/mol]	Energie pro Bindung [eV]
C - C	347	3,57
C - C _{aromatisch}	410	4,22
C - H	414	4,26
O - H	460	7,74
C - O	351	3,62
C - F	439	4,52
Si - O	368	3,79
Si - C	288	2,97

Tabelle 4.1: Chemische Bindungsenergien kovalenter Bindungen /Gr93/

Bei gegebener Ionenenergie lässt sich die Eindringtiefe in ein Polymer auf der Basis eines Stoßkaskaden-Modells /Zi85/ abschätzen. Wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich, wird sich die Wirkungstiefe der eindringenden Ionen unter den Bedingungen einer Niederdruckentladung auf wenige Nanometer beschränken.

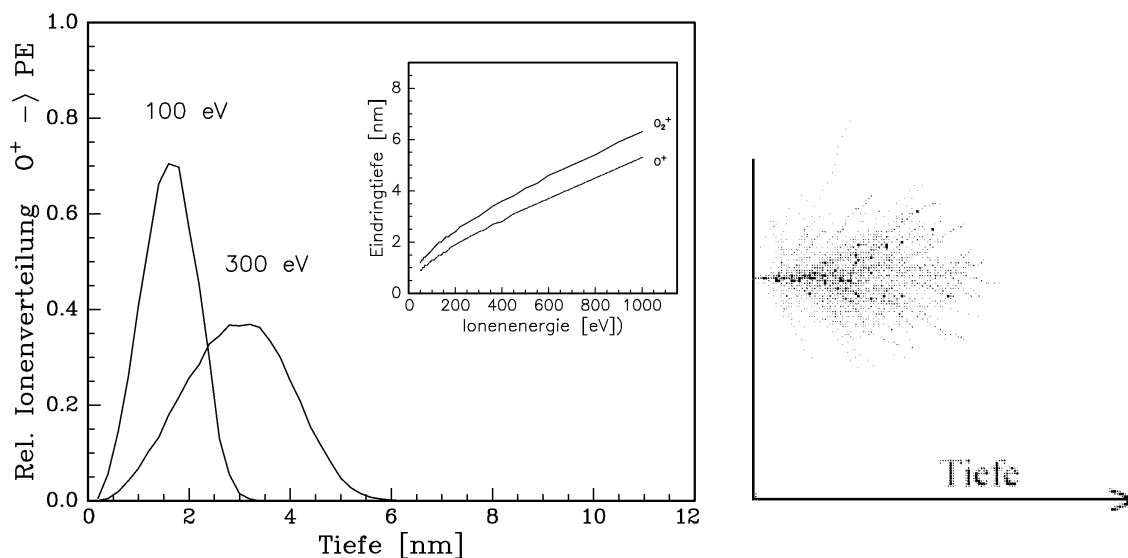


Abbildung 4.5a, b:

Monte-Carlo-Simulation des Ionenbombardements von Polyethylen mit Sauerstoff. Berechnung mit dem Programm TRIM (TRansport of Ions in Matter, /Zi85/), senkrechte Inzidenz

a) Relative Ionenverteilung von O⁺ Ionen in PE für Ionenenergie von 100 eV und 300 eV.

Das Nebenbild zeigt die Eindringtiefe von O⁺ und O₂⁺ Ionen in PE als Funktion der Ionenenergie

b) Stoßkaskade von O⁺ Ionen in PE für Ionenenergie 300 eV (maximale Eindringtiefe 6 nm)

Im Gegensatz zu den Ionen spielen die **Elektronen** bei der Plasmodifizierung eher eine untergeordnete Rolle. Durch das Raumladungspotential gelangen die Elektronen nur stark gebremst auf die Probenoberfläche. Der geringe Wirkungsquerschnitt für unelastische Wechselwirkungen bei typischen Energien < 5 eV führt dazu, daß man den Beitrag der Elektronen zur Modifizierung vernachlässigen kann.

Von wesentlicher Bedeutung für die durch das Plasma initiierten Oberflächenreaktionen sind **Radikale** und metastabil angeregte Neutralteilchen, die durch Diffusion zu den Oberflächen gelangen. Unter sogenannten Afterglow- oder Downstream-Bedingungen wird beispielsweise gezielt der Einfluß der Ionen reduziert, so daß radikalische Reaktionen die Plasma-Festkörper-Wechselwirkung bestimmen. Radikale sind hochreaktive Neutrale, die im oberflächennahen Bereich eine Reihe chemischer Reaktionen auslösen. Demgegenüber beruht die Wirksamkeit der angeregten Neutralteilchen darauf, daß sie durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche abgeregt werden und ihre Anregungsenergie ganz oder teilweise abgeben. Dies kann auch unter Aussendung von Strahlung geschehen.

Durch vielfältige Anregungs- und Rekombinationsprozesse sind Niedertemperaturplasmen generell Quellen intensiver elektromagnetischer **Strahlung**, die ebenfalls mit dem Festkörper in Wechselwirkung tritt und photochemische Reaktionen hervorrufen kann.

Abbildung 4.6 zeigt die Absorption für Polyethylen und Polystyren im Wellenlängenbereich von 70 - 300 nm. In Hinblick auf die Modifizierung von Polymeren spielt die im Vakuum-UV Bereich emittierte Strahlung eine besondere Rolle, da organische Polymere in diesem Wellenlängenbereich unterhalb von 200 nm ($E > 6$ eV) sehr starke Absorptionen zeigen, die von der dissoziativen Anregung von C - C und C - H σ -Bindungen stammen /Ho94/. Die Absorptionsstruktur um 200 nm beim Polystyren wird durch die Anregung des aromatischen π -Elektronensystems hervorgerufen.

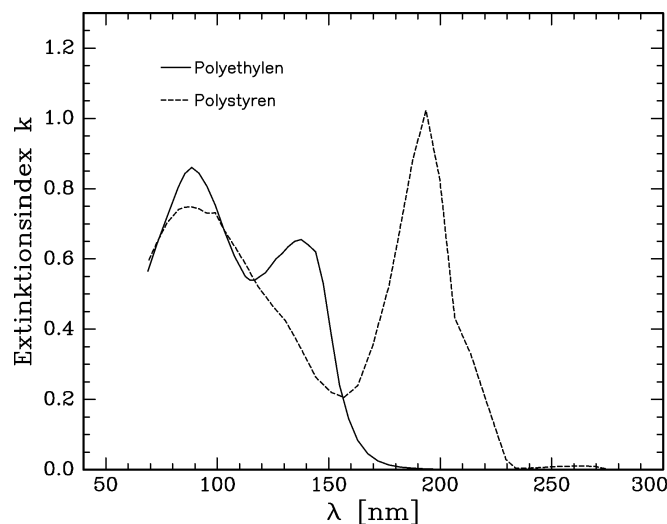


Abbildung 4.6:
Extinktionsindex k für Polyethylen /Pa80/ und Polystyren /In77/ als Funktion der Wellenlänge im Vakuum-Ultraviolett

Die Eindringtiefe der Strahlung beträgt nach Gleichung (2.9) in den Bereichen stärkster Absorption 10 - 15 nm. Die VUV-Strahlung ist energetisch genug, um Degradationsprozesse auszulösen. Eine ausführliche Diskussion der dabei ablaufenden Mechanismen wie z.B. Radikalbildung, Oxidation, Kettenbruch, Kettenwachstum - auch am Beispiel des Polystyren - findet sich in /Rå92/.

Der jeweilige Anteil von Strahlung und Ionen bei der Plasmamodifizierung wird allerdings in der Literatur kontrovers diskutiert. Es ist zu erwarten, daß in einem dünnen Oberflächenbereich die ablaufenden Reaktionen durch die direkte Wirkung von Ionen und freien Radikalen dominiert werden, wohingegen in tieferliegenden Bereichen die VUV-Strahlung bestimmend ist. Deren Einfluß nimmt mit zunehmender Bestrahlungszeit zu. Oberflächenradikale können durch Antransport freier Radikale aus dem Plasmaraum, durch energetischen Beschuß mit Ionen oder schnellen Neutralteilchen, aber auch durch VUV-Strahlung erzeugt werden.

Die **thermische Belastung** der Festkörperoberfläche hängt stark von den gewählten Entladungsbedingungen ab. Der Wärmeeintrag könnte gerade bei Polymeren zu einer unerwünschten Pyrolyse führen. Dies wird durch Untersuchungen zur thermischen Ausdehnung polymerer Substrate in einer Niederdruckentladung von N₂ allerdings nicht bestätigt. Im üblichen Arbeitsbereich von Druck und Leistung ($p = 5 - 100 \text{ Pa}$, $P < 50 \text{ W}$) wird eine Temperatur von ca. 50°C nicht überschritten /Ro92^a/.

4.2 Modifizierungsmodell

Bei der Wechselwirkung eines Niederdruckplasma mit einer Polymeroberfläche beobachtet man generell drei Phänomene:

(1) Materialabtrag durch Plasmaätzen

Durch physikalische Effekte (sputtering) und chemische Reaktionen zwischen Plasmaspezies und Polymer, bei denen flüchtige Reaktionsprodukte gebildet werden, wird Polymermaterial von der Oberfläche entfernt: die Schichtdicke verringert sich. Häufig werden O_2 -Plasmen zum plasmachemischen Ätzen von Polymeren verwendet.

(2) Materialdeposition durch Plasmapolymerisation

In Plasmen organischer Gase und Dämpfe (z.B. C_nH_m , HMDSO) erfolgen Schichtbildungsreaktionen auf den dem Plasma ausgesetzten Oberflächen: Schichtwachstum.

(3) Oberflächenmodifizierung

In diesem Fall sind weder Materialabtrag noch -deposition Ziel der Plasmabehandlung sondern die Initiierung bestimmter Oberflächenreaktionen wie der Einbau neuer funktioneller Gruppen oder die Änderung des Vernetzungsgrades. Im Mittelpunkt stehen die Änderung der Struktur und der Zusammensetzung des Polymers. Als Arbeitsgase dienen in der Regel nichtschichtbildende Gase wie N_2 , H_2 , NH_3 aber auch CF_4 und O_2 .

Im allgemeinen wirken diese drei Prozesse gleichzeitig und überlagern sich gegenseitig. Sie stellen jeweils nur einzelne Aspekte der komplexen Plasma-Festkörper-Wechselwirkung dar. Bei den vorliegenden Entladungsbedingungen zur Plasmamodifizierung spielen Schichtwachstumsprozesse nur eine untergeordnete Rolle. **Modifizierung** und **Materialabtrag** dominieren die an der Polymeroberfläche ablaufenden Prozesse (Abb. 4.7) und stehen in Konkurrenz zueinander.

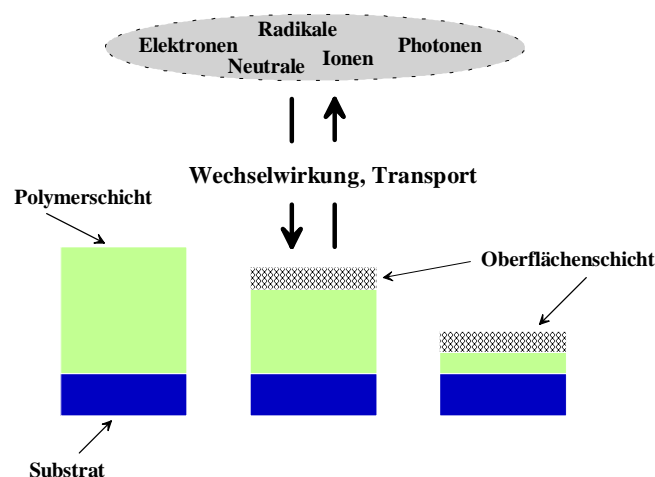


Abbildung 4.7:

Schematische Darstellung der Plasma-Polymer-Wechselwirkung. Materialabtrags- und Modifizierungsprozesse konkurrieren miteinander.

Dies führt zur Ausbildung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen beiden Prozessen in dessen Folge eine modifizierte Oberflächenschicht entsteht, die sich strukturell und in ihrer Dicke nicht mehr ändert sondern sich als Modifizierungsfront quasi in den Festkörper hineinbewegt. Bei Untersuchungen an plasmamodifizierten Polymerschichten muß diese Dynamik immer berücksichtigt werden. Die totale Ätzrate ist - nach einem kurzen Einschwingen - konstant, wie mikrogravimetrische *in situ* Messungen an entsprechenden Polymerfolien belegen /Me95/.

Ausgehend von den Überlegungen im Abschnitt 4.1 wird sich der modifizierte Oberflächenbereich über eine Tiefe von wenigen Nanometern erstrecken, die der Eindringtiefe der Plasmaspezies entspricht. Diffusions- und Transportprozesse im Festkörper werden diese nicht wesentlich vergrößern. Der Einfluß der VUV-Strahlung wird aufgrund der kurzen Behandlungszeiten, die maximal wenige Minuten erreichen, nur von untergeordneter Bedeutung sein.

4.3 Simulationsrechnungen

Die bisherigen Überlegungen zur Plasmamodifizierung von Polymeren lassen eine Veränderung des Polymers nur in einer relativ dünnen Oberflächenschicht erwarten. Eine Aufgabe der ellipsometrischen Messung an plasmamodifizierten Polymeren wird es sein, einerseits die **Dicke** der modifizierten Oberflächenschicht zu bestimmen, um so Anhaltspunkte für die Wirkungstiefe der Plasmabehandlung zu erhalten, andererseits können Änderungen im **Brechungsindex** Hinweise auf chemische und strukturelle Veränderungen in der modifizierten Oberflächenschicht geben.

Bei der Untersuchung dieser Situation stößt man auf das klassische ellipsometrische Problem, daß die **Separation von Schichtdicke und Brechungsindex** Schwierigkeiten bereiten kann. Bei einem komplexen Brechungsindex der Schicht ist eine Separation bei einer Einzelwellenlängenmessung prinzipiell nicht möglich, da nur zwei unabhängige Meßgrößen (Δ , Ψ) vorliegen und drei Größen (Schichtdicke, n , k) zu bestimmen sind. Im Falle dielektrischer, d.h. transparenter Schichten ($k = 0$), ist die Separation nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich, da - insbesondere bei dünnen Schichten - Brechungsindex und Schichtdicke stark korrelieren /Ar92/. Entwickelt man nämlich Gleichung (2.20) für ein Einschichtsystem (2.29) und eine Schichtdicke $d \ll \lambda$, so erhält man /As76/ in erster Näherung

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\delta(\tan\Psi e^{i\Delta})}{\tan\Psi e^{i\Delta}} = \frac{\delta \tan\Psi}{\tan\Psi} + i \delta\Delta = \frac{4\pi \text{id}n_0 \cos\varphi_0}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)(\varepsilon_2 \cot^2\varphi_0 - \varepsilon_0)} \quad (4.4)$$

ε_i	n_i^2
0, 1, 2	Umgebung, Schicht, Substrat
φ_0	Einfallswinkel

Aus der Gleichung (4.4) folgt, daß für reelle ε_i $\delta \tan\Psi = 0$ gelten muß, da sich für die rechte Seite der Gleichung ein rein imaginärer Ausdruck ergibt. Bei Messungen an dünnen dielektrischen Schichten auf einem dielektrischen Substrat können demnach Brechungsindex und Schichtdicke nicht gleichzeitig bestimmt werden, da Ψ nicht auf Änderungen dieser Größen reagiert.

Setzt man **massive Polymerproben** (Plattenstärke ≥ 1 mm) einer Niederdruckentladung aus, so liegt bei der ellipsometrischen Analyse gerade diese Situation vor. Eine dünne modifizierte Oberflächenschicht entsteht auf einem dielektrischen Substrat. Abbildung 4.8 zeigt den Einfluß der Plasmabehandlung auf die ellipsometrischen Meßgrößen Δ und Ψ bei Variation des Einfallswinkel ($\lambda = 632,8$ nm). Messungen vor und nach der Plasmabehandlung zeigen, daß man deutliche Effekte in Δ sieht, wohingegen Ψ nahezu unbeeinflusst bleibt. Die Beobachtung, daß Ψ am Brewsterwinkel nicht auf Null zurückgeht, ist auf eine nicht vollständige Unterdrückung des Rückseitenreflexes, die hier durch Aufrauung der Probenunterseite erfolgte, zurückzuführen.

Prinzipiell ist der **Nachweis von Modifizierungseffekten** damit zwar möglich, die Frage über welche Tiefe sich die Modifizierung erstreckt und welcher Brechungsindex vorliegt ist allerdings ohne weitergehende Annahmen nicht beantwortbar.

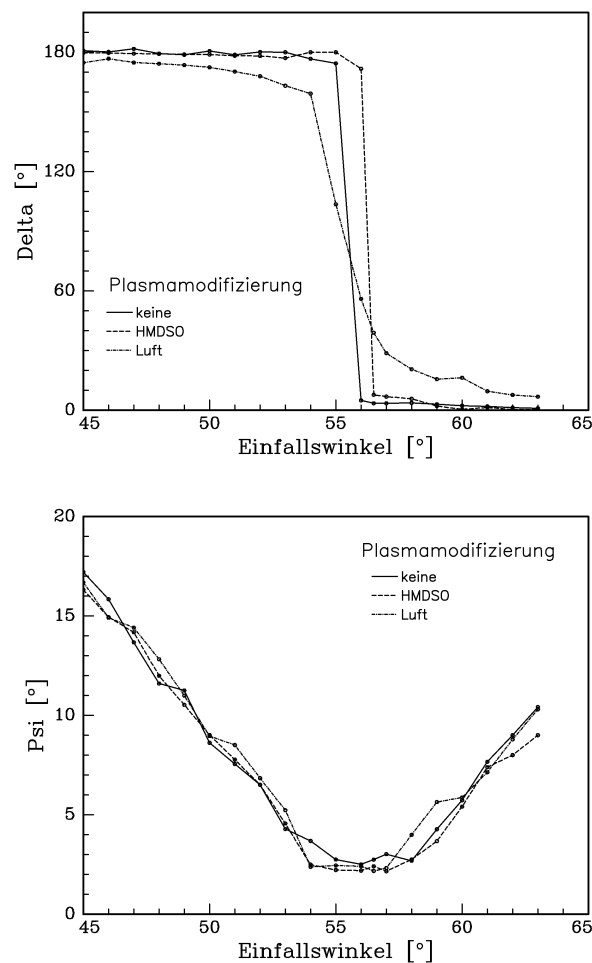


Abbildung 4.8:

Einfluß einer Plasmabehandlung auf die ellipsometrischen Winkel Delta (oben) und Psi (unten) bei einer Messung an einer massiven Polymerprobe (PMMA¹, d = 1 cm) unter Variation des Einfallswinkels ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$),
 Plasmabedingungen: Luft (30 Pa, 40 W, 240 s), HMDSO² (8 Pa, 30 W, 5 s)

Aus diesem Grund wurden die Polymere als **dünne Schichten** (Dicke d ca. 20 ... 40 nm) auf bekannten Substraten präpariert. Die Probleme bei der Auswertung der ellipsometrischen Messungen sind zwar prinzipiell die gleichen, trotzdem bietet die Präparation der Polymerproben als dünne Schichten einige Vorteile:

- (1) Eine modifizierte Oberflächenschicht mit einer Schichtdicke im nm-Bereich läßt sich bei einer Gesamtschichtdicke von maximal 40 nm besser detektieren, da - im Gegensatz zur Messung an einem Substrat - der gestörte Bereich der Polymerschicht 10 - 20 % der Gesamtschichtdicke ausmachen kann.
- (2) Durch Variation des Substratmaterials oder durch definierte Zwischenschichten läßt sich die Empfindlichkeit ellipsometrischer Messungen erhöhen (Abb. 4.9).

¹ PMMA, Polymethylmethacrylat: $[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]_n$ /Do93/
² chemische Spezifizierung Tab. 5.1, S. 80

- (3) Es sind auch Messungen abweichend von der konventionellen Reflexionsanordnung möglich, wie beispielsweise in einer ATR-Anordnung (Anregung von Oberflächenplasmonen).
- (4) Für die Auswertung ist es von Vorteil, daß für die dielektrische Funktion üblicher Substratmaterialien wie z.B. Silicium Literaturwerte vorliegen.

Die Frage, wie sich die Modifizierung einer Polymerschicht in den ellipsometrischen Meßgrößen Δ und Ψ niederschlägt, soll anhand der folgenden Abbildungen 4.9a-d diskutiert werden.

Als Ausgangssituation "vor" der Modifizierung diene eine 30 nm dicke Schicht mit einem Brechungsindex $n = 1,6$. Durch die Modifizierung soll sich in einer 5 nm dünnen Oberflächenschicht der Brechungsindex auf 1,65 erhöht haben, die Gesamtschichtdicke soll bei 30 nm unverändert geblieben sein.

Die Abbildungen 4.9a-d zeigen für verschiedene Schicht/Substrat-Kombinationen jeweils die berechnete Differenz $d\Delta$ und $d\Psi$, die sich durch Subtraktion der beiden berechneten Spektren ("nach" Modifizierung, "vor" Modifizierung) ergibt. Man erkennt, daß bei einem Siliciumsubstrat die Dicke der SiO_2 Zwischenschicht die Empfindlichkeit der ellipsometrischen Messung erhöhen kann.

Bei dem natürlichen Oxid (Dicke ca. 1,5 nm) sind die Änderungen in Δ und Ψ vergleichsweise gering (Abb. 4.9a). Dies trifft besonders für Δ zu, da hier der oben beschriebene Fall (dünne dielektrische Schicht auf einem nahezu dielektrischen Substrat) realisiert ist (Silicium hat im sichtbaren Spektralbereich ein k von ca. 0,02). Die Verwendung einer oxydischen Zwischenschicht von 50 nm Dicke (Abb. 4.9b) bzw. von 180 nm Dicke (Abb. 4.9c) führt zu um ca. eine Größenordnung höheren Werten für $d\Psi$ und $d\Delta$ - wenn auch nicht über dem gesamten Spektralbereich. Nochmals eine Verbesserung um eine Größenordnung erhält man bei Verwendung einer ATR-Kretschmannanordnung (Abb. 2.4, S. 14).

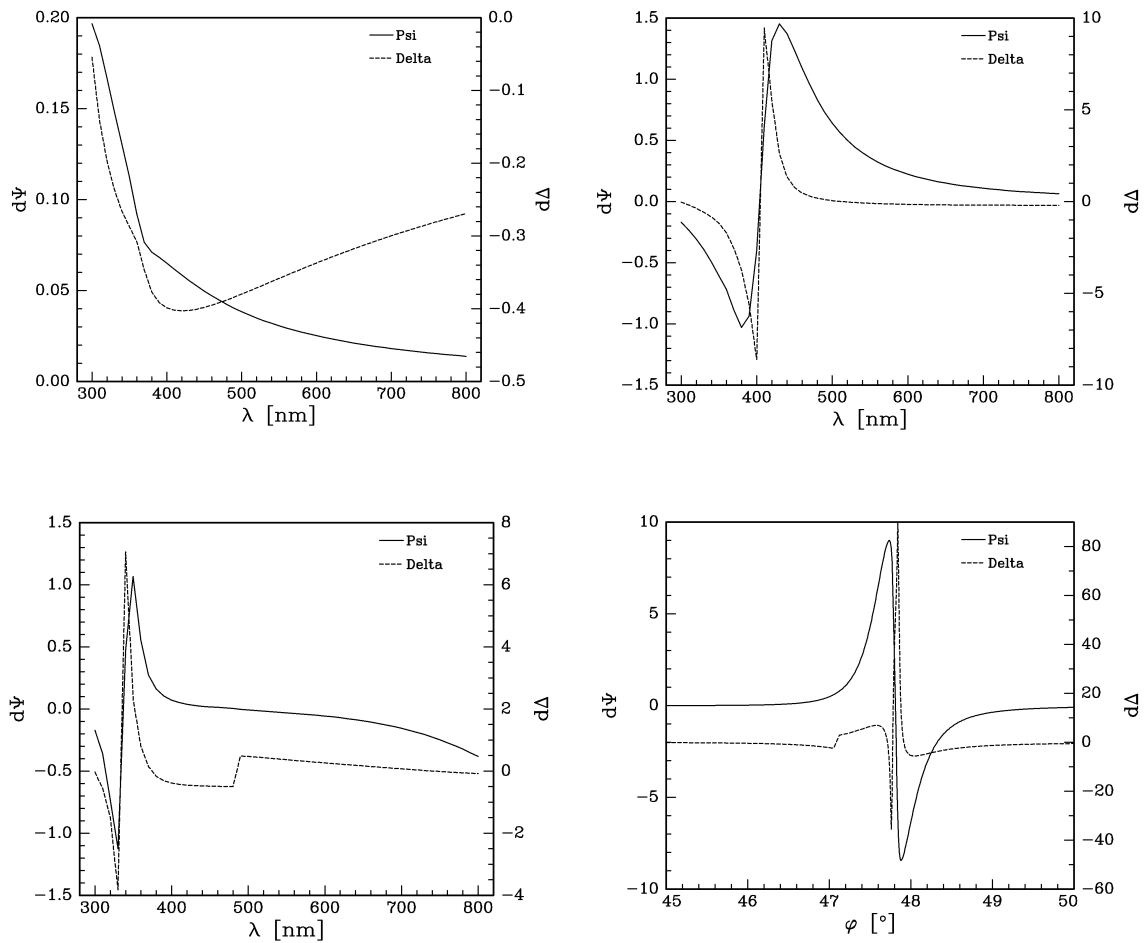


Abbildung 4.9a-d: a b
c d

Berechnete Differenz in Δ und Ψ bei der Simulation einer Oberflächenmodifizierung unter Variation der Meßkonfiguration:

a, b, c: konventionelle Reflexionsanordnung, Siliciumsubstrat mit SiO_2 Zwischenschicht, $\varphi=70^\circ$

d: ATR-Kretschmann-Konfiguration (Abb. 4.12)

φ : Einfallswinkel im Prisma, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$; BK7: $n=1,515$, Ag: $n=0,093+i4,205$

a (Luft / $n=1,65$ 5nm / $n=1,60$ 25nm / SiO_2 1,5nm / Si) - (Luft / $n=1,60$ 30nm / SiO_2 1,5nm / Si)

b (Luft / $n=1,65$ 5nm / $n=1,60$ 25nm / SiO_2 50nm / Si) - (Luft / $n=1,60$ 30nm / SiO_2 50nm / Si)

c (Luft / $n=1,65$ 5nm / $n=1,60$ 25nm / SiO_2 180nm / Si) - (Luft / $n=1,60$, 30nm / SiO_2 180nm / Si)

d (BK7 / Ag 50nm / $n=1,65$ 5 nm / $n=1,60$ 25 nm / Luft) - (BK7 / Ag 50nm / $n=1,60$ 30 nm / Luft)

4.4 Modellpolymere und Probenpräparation

Für die Untersuchungen zur Plasmamodifizierung von Polymeren wurde **Polyethylen (PE)** und **Polystyren (PS)** als Modellmaterial gewählt: PE als Vertreter der aliphatischen Polymere, PS als Polymer, das eine aromatische Ringstruktur enthält. Beide Materialien wurden von der Fa. Goodfellow¹ als Plattenmaterial bezogen und sind nach Herstellerangaben frei von Zusatzstoffen. Die Strukturformeln und ausgewählte Eigenschaften finden sich in Tabelle 4.2.

Eigenschaften	Polyethylen LD	Polyethylen UHMW	Polystyren
Strukturformel	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$		$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
Dichte [g/cm ³]	¹ 0,92	0,94	1,05
n _D ²⁰	² 1,51	1,53	1,59
Dielektrizitätszahl (1 MHz)	¹ 2,2 - 2,35	2,3	2,4 - 3,1
Schmelztemperatur [°C]	² 110 - 125		180
spez. Wärme [kJ/kg/K]	¹ 1,9	1,9	1,2
Wärmeleitfähigkeit [W/m/K]	¹ 0,33	0,42 - 0,51	0,1 - 0,13
Molekulargewicht x 100 000	² 0,2 - 0,6	2 - 4	3
Seitenketten je 1000 C-Atome	² 65	3 - 5	
Struktur	² amorph	teilkristallin	amorph

Tabelle 4.2: Ausgewählte Eigenschaften von Polyethylen und Polystyren
¹ Goodfellow Katalog ² /Do93/

Die grundlegenden Eigenschaften der Polymere werden bestimmt durch deren molekulare Struktur. Bei dem linearen, aliphatischen Polyethylen beobachtet man - je nach Herstellung - eine unterschiedliche Anzahl von Seitenketten, was zu Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) und Polyethylen höherer Dichte (PE-HD bzw. PE-UHMW) führt. In Rahmen der Arbeit wurde nur mit PE-LD gearbeitet. Bei PE-LD führt das Vorhandensein einer größeren Anzahl von Seitenketten zu einem niedrigeren Kristallisationsgrad und niedrigerem Brechungsindex /As91/. Bei den C-Atomen, die an den Kreuzungspunkten einer Seitenkette sitzen, sind drei Valenzen wiederum mit C-Atomen verbunden und nur eine mit einem H-Atom. Das sind Schwachstellen in der Kette, die empfindlich auf Degradationsmechanismen reagieren /Do93/.

¹ Goodfellow GmbH, Bad Nauheim

Beim Polystyren sind die Phenylsubstituenten (Benzolringe) ataktisch im Kettenverband angeordnet. Daher bilden sich keine kristallinen Zonen und Polystyren besitzt eine hohe Transparenz.

Für die grundlegenden Untersuchungen zur Plasmamodifizierung unter Verwendung der konventionellen Ellipsometeranordnung werden die Polymere als dünne Schichten auf verschiedenen Substraten - insbesondere Silicium - präpariert. Dazu wurde ein in der Literatur /Cr78/ beschriebenes **Tauchverfahren** (dip coating, film casting) für unsere Zwecke modifiziert.

Das jeweilige Polymer wird zunächst gelöst: Polyethylen in Toluol¹ ($C_6H_5-CH_3$) bei Temperaturen oberhalb 75 °C (ca. 0,3 %ig), Polystyren in Chloroform¹ ($CHCl_3$) bei etwa 30 °C (ca. 0,5 %ig). Beim Eintauchen eines Substrates in die Lösung wird dieses benetzt, so daß beim nachfolgenden Absenken der Lösung eine dünne Polymerschicht auf dem Substrat verbleibt. Vor der Beschichtung werden die Substrate im Ultraschallbad des entsprechenden Lösungsmittels gereinigt. Eine schematische Darstellung der Tauchapparatur zeigt Abbildung 4.10.

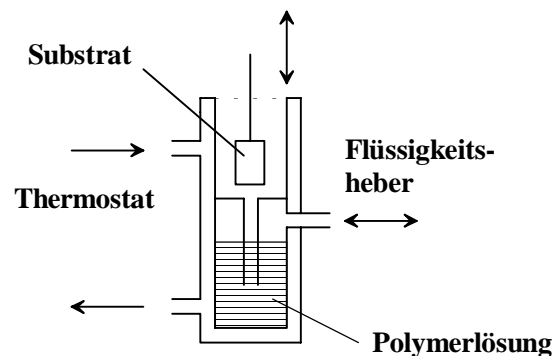


Abbildung 4.10:
Schematische Darstellung der Apparatur zur Herstellung von Tauchschichten

Bei dem Tauchverfahren entstehen an den Rändern der Proben Schichtdickengradienten. In Abhängigkeit von der Spotgröße des Ellipsometers müssen die Proben daher ausreichend groß genug gewählt werden (ca. 20 x 35 mm), um im Meßgebiet weitgehend planparallele Schichten zu erzielen. Die Dickeninhomogenität in Tauchrichtung liegt typischerweise unter 3%. Ein weiteres Problem bei dieser Präparationstechnik sind die zum Teil auftretenden Streifendefekte, die in der Literatur /Pe83/ mit periodischen Meniskusinstabilitäten erklärt werden. Mit zunehmender Tauchgeschwindigkeit nimmt die Streifendichte ab. Durch die relativ große Spotgröße des Spektrellipsometers (nominell: \varnothing 5 mm) werden die Messungen durch diese Effekte kaum beeinflusst.

Die erreichbaren Schichtdicken variieren je nach Temperatur, Konzentration und Ablaufgeschwindigkeit der Lösung und liegen zwischen 20 und 60 nm (Abb. 4.11). Die Qualität der Schichten wurde mit AF-M²-Messungen (Abs. 3.4) überprüft. Die Polystyrenschichten sind durchgehend sehr uniform und glatt, wohingegen die Polyethylenschichten nicht völlig frei von pinholes sind /Me93/. Nach einer Temperung oder mehrstündiger Lagerung in Vakuum lassen sich keine Lösungsmittelreste mehr in den Polymerschichten nachweisen /Mä96/.

¹ Merck, Hohenbrunn, Qualität reinst

² AFM Atomic Force Microscopy (Kap. 3.4)

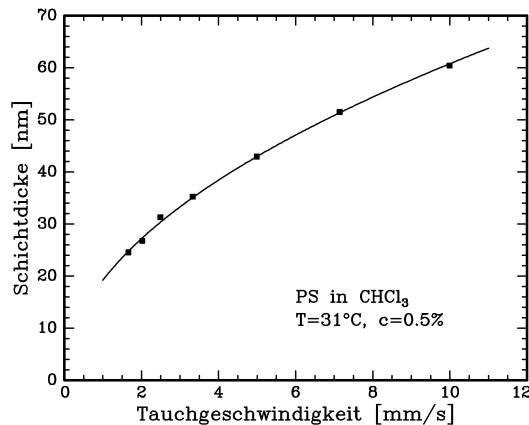


Abbildung 4.11:
Abhängigkeit Polymerschichtdicke d von der Tauchgeschwindigkeit v : $d \sim \sqrt{v}$
Polystyren, 0,5%ig in CHCl_3 , $T = 31^\circ\text{C}$

Es ist bekannt, daß Polymerschichten eine ausgeprägte optische Anisotropie zeigen können, die aus unterschiedlichen Brechungsindizes für parallel (n_p) und senkrecht (n_s) polarisiertes Licht resultiert. Eine einfache Möglichkeit n_p und n_s aus ellipsometrischen Messungen zu rekonstruieren wird z.B. in /Sa81, Ka93/ beschrieben. Sie besteht darin, Messungen bei verschiedenen Winkeln zu einer Vorzugsrichtung (z.B. der Ablaufrichtung der Polymerlösung) durchzuführen. Für die Untersuchungen dieser Arbeit erfolgten die Messungen immer parallel zur Ablaufrichtung der Polymerlösung. Der so erhaltene Brechungsindex stellt einen mittleren Brechungsindex dar, der zur Beschreibung der Modifizierungseffekte dient. Darüber hinaus konnte bei Messungen an PS-Schichten mit dem oben angedeuteten Verfahren keine Anisotropie nachgewiesen werden. PE-Schichten wurden diesbezüglich nicht untersucht.

ATR-Anordnung (Ellipsometrie bei der Anregung von Oberflächenplasmonen)

Bei den Messungen unter Verwendung der Plasmonenresonanz (Abs. 2.1.3) wurde die Kretschmann-Anordnung gewählt. Die ellipsometrischen Messungen erfolgten bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Für die Modifizierung ergibt sich eine Probenkonfiguration nach Abbildung 4.12.

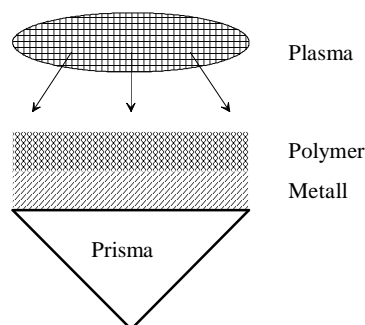


Abbildung 4.12:
Probenkonfiguration für Plasmabehandlung bei ATR-Anordnung

Die Probenpräparation und Auswertung erfolgte in mehreren Schritten:

1. Aufdampfen der Metallschicht mit einer Dicke zwischen 40 und 50 nm
2. Bestimmung der optischen Konstanten und der Dicke der Metallschicht
3. Aufbringen der Polymerschicht
4. Bestimmung der optischen Konstanten und der Dicke der unmodifizierten Polymerschicht
5. Modifizierungsexperiment
6. Bestimmung der optischen Eigenschaften der modifizierten Polymerschicht.

Als Prismen wurden $90^\circ (\pm 8')$ Prismen¹ aus BK7 Glas ($n_{632,8\text{nm}} = 1,515$) mit einer Basisfläche von 20×25 mm verwendet.

Das Aufbringen der **Metallschicht** auf der Basis des Prismas erfolgt durch **Vakuumbedampfung** in einem separaten Bedampfungspumpstand bei einem Restdruck von $p_0 < 10^{-3}$ Pa. Die Prismen befinden sich während der Bedampfung in ca. 10 cm Entfernung von der Dampfquelle. Bei einer solchen Anordnung muß aufgrund der Verdampfercharakteristik /Sc75/ mit einer Schichtdickenverteilung d_s auf dem ebenen Substrat gerechnet werden:

$$d_s = d_0 \cos^m \alpha \quad (4.5)$$

d_0 Schichtdicke bei $\alpha=0$
 α Winkel zur Normalen der dampfabgebenden Fläche

Der Exponent m ist experimentell zu ermitteln und liegt zwischen 1 und 4. Bei einer effektiven Spotgröße von ca. 10 mm, d.h. $\alpha \sim 3^\circ$, bedeutet das eine relative Schichtdickenänderung über der Spotfläche von unter 0,5%. Als Metall wurde Silber bzw. Gold verwendet. Silber ist aufgrund seiner dielektrischen Funktion sehr gut für die Anregung von Oberflächenplasmonen geeignet, allerdings besitzt es nicht die nötige chemische Stabilität /Ab76/. Aus diesem Grund wurde meist mit Gold als Schichtmaterial gearbeitet. Um bei der Bedampfung die optimale Schichtdicke um $\pm 10\%$ zu erreichen, wurde die Materialwaage kalibriert und das Metall jeweils vollständig verdampft. Der Brechungsindex und die Dicke der Metallschicht wurden dann vor dem Aufbringen der Polymerschicht ellipsometrisch in einer Messung gegen Luft bestimmt.

Die **Rauhigkeit** der Metallschicht hat bei den ATR-Messungen einen merklichen Einfluß auf die Meßgrößen, da die Anregung der Oberflächenplasmonen gerade in der Grenzschicht Metall/Dielektrikum erfolgt. Zur Abschätzung der Rauhigkeit der Metallschichten wurden AFM- und STM-Messungen (Kap. 3.4) durchgeführt. Diese Messungen ergaben im Scanbereich von $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ eine Rauhigkeit von ca. 1,5 nm für Gold und Silber. Die Rauhigkeit muß bei der Auswertung der Messungen mit Oberflächenplasmonen-Ellipsometrie berücksichtigt werden. Dies ist durch die Einführung einer EMA-Zwischenschicht zwischen Metall und Polymer möglich und führt zu einer deutlichen Verbesserung der Fitqualität (Abb. 4.13).

¹ Spindler & Hoyer, Göttingen

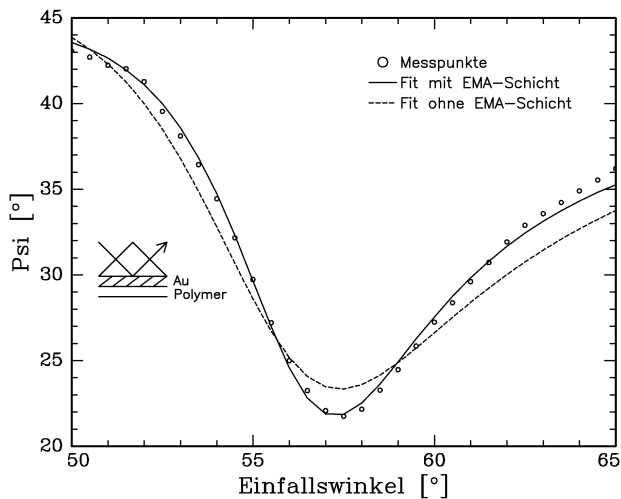


Abbildung 4.13:

Berücksichtigung der Rauigkeit der Metallschicht durch EMA-Zwischenschicht zwischen Metall und Polymer für das System:

BK7 ($n=1,515$) / Au ($n=0,29+i3,31$; $d=51,7$ nm) / PS ($n=1,67$; $d=36,6$ nm) / Luft

EMA-Schicht: ($d=1,2$ nm, 50%)

Für die Präparation der Polymerschicht auf dem Prisma war das oben beschriebene Tauchverfahren ungeeignet. Aus diesem Grund wurden die Schichten aus der Lösung aufgeschleudert (**spin coating**). Dazu wurden die zu beschichtenden Prismen in einer Zentrifuge¹ geeignet gehalten und die Polymerlösung mit einer Pipette aufgetropft.

Für die Versuche bei der Anregung von Oberflächenplasmonen wurden ausschließlich Polystyrenschichten präpariert. In einer Reihe von Vorversuchen wurde ein optimaler Parametersatz bestimmt, bei dem sich qualitativ gute Schichten herstellen ließen (Lösungstemperatur $T = 25^\circ\text{C}$, Konzentration $c = 0,5\%$, Rotationsgeschwindigkeit $\omega = 3000$ U/min). Die Schichtdicken lagen bei ca. 30 nm.

¹ Janetzki T 30

4.5 Modifizierung im CF₄ und O₂ Plasma

4.5.1 Plasmabehandlung von Polyethylen

In dem folgenden Abschnitt sollen Modifizierungseffekte an dünnen Polyethylenschichten (Anfangsschichtdicke 30 nm) dargestellt werden. Ausgehend von den bisher dargelegten Modellvorstellungen kann man erwarten, daß sich die modifizierte Oberflächenschicht in einer verhältnismäßig kurzen Zeit ausbildet. Im weiteren Verlauf des Modifizierungsprozesses schiebt sich die Modifizierungsschicht in die Polymerschicht hinein wobei es zu einer stetigen Verringerung der Gesamtschichtdicke kommt. Die optischen Eigenschaften der Polyethylenschicht werden daher mit zunehmender Modifizierungszeit durch den Brechungsindex der modifizierten Oberflächenschicht geprägt. Bei der Untersuchung der Plasmamodifizierung wurde diese Dynamik des Prozesses ausgenutzt.

Als Substrat diente ein Siliciumwafer mit einem thermischen Oxid von 188,83 nm. Die Proben wurden spektral im Bereich von 1,55 ... 4,15 eV (298 nm ... 800 nm) in Schritten von 0,05 eV und bei drei Einfallswinkeln (65°, 70°, 75°) vermessen.

Fluorierung im CF₄ Plasma

Für erste Überlegungen wurde für die modifizierte Polyethylenschicht zunächst eine Auswertung im Einschichtmodell vorgenommen. Die so ermittelten Werte für Brechungsindex und Schichtdicke sind nur im Fall einer homogenen Schicht exakt, ansonsten stellen sie Pseudowerte dar. Abbildung 4.14 zeigt die Abhängigkeit des so ermittelten Pseudobrechungsindex ($\lambda = 632,8$ nm) und der Schichtdicke von der Modifizierungszeit.

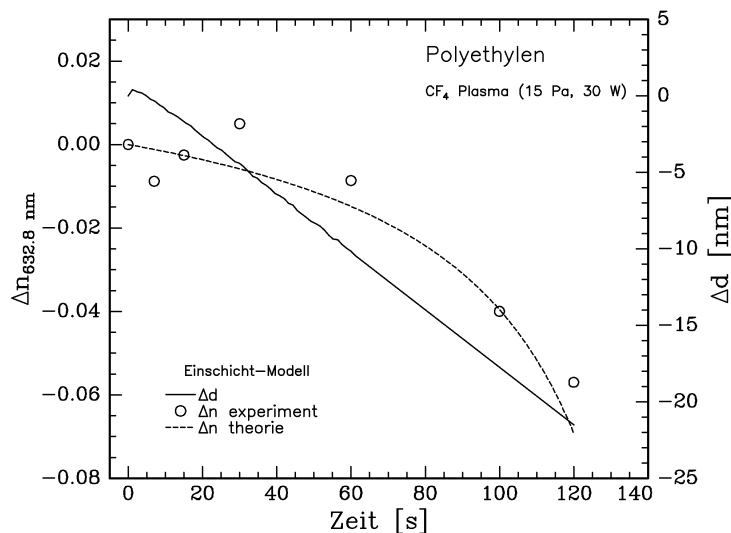


Abbildung 4.14:

Änderung des Pseudobrechungsindex Δn und der Schichtdicke Δd einer Polyethylenschicht als Funktion der Behandlungszeit (Auswertung im Einschichtmodell).

Der eingezeichnete theoretische Verlauf $\Delta n_{\text{theorie}}$ ergibt sich aus einem Zweischichtmodell, bei dem Brechungsindex (1,34) und Schichtdicke (3,9 nm) der oberen (modifizierten) Schicht sich im Zeitverlauf nicht ändern.

Bis auf den Anfangsbereich kann man einen linearen Abfall der Gesamtschichtdicke erkennen. Der Pseudobrechungsindex (Auswertung im Einschichtmodell, $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) bleibt bei sich verringernder Schichtdicke nicht konstant sondern nimmt ebenfalls ab. Für den Abtrag einer homogenen Schicht wäre dies nicht verständlich. Offensichtlich trifft das gewählte Einschichtmodell nicht die physikalische Situation.

Bei einer nachfolgenden Analyse der ellipsometrischen Meßdaten unter Verwendung eines **Zweischichtmodells** bestehend aus einer dünnen modifizierten Oberflächenschicht und einer darunterliegenden unmodifizierten Schicht findet man, daß sich nach sehr kurzer Zeit stationäre Modifizierungsbedingungen eingestellt haben (Abb. 4.15a), was durch XPS- und FTIR-Messungen /Ni96/ bestätigt wird.

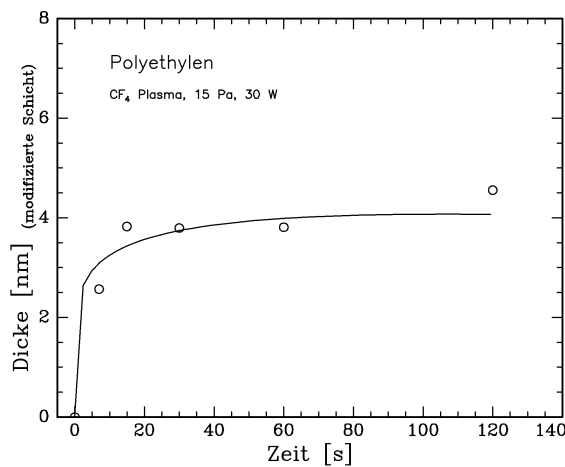


Abb. 4.15a

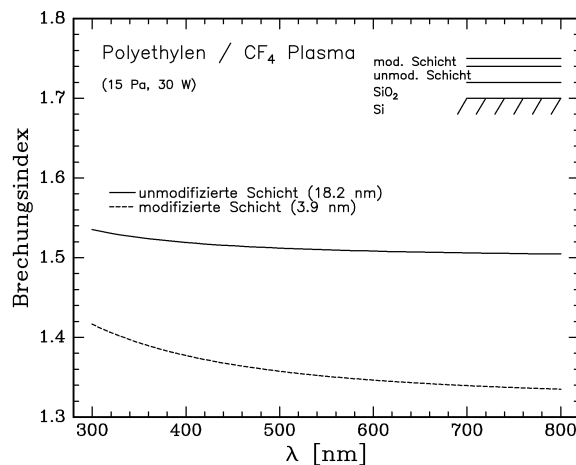


Abb. 4.15b

Abbildung 4.15a, b:

Ausbildung einer modifizierten Oberflächenschicht bei der Plasmamodifizierung von Polyethylen (CF₄ Plasma, 15 Pa, 30 W). Analyse der ellipsometrischen Meßdaten mit einem Zweischichtmodell für die Polyethylenschicht.

4.15a: Die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht erreicht nach kurzer Zeit einen stationären Wert von ca. 4 nm.

4.15b: Der Brechungsindex der modifizierten Oberflächenschicht unterscheidet sich deutlich von dem anfänglichen Wert ($t = 60 \text{ s}$). $\chi^2 = 16,2$

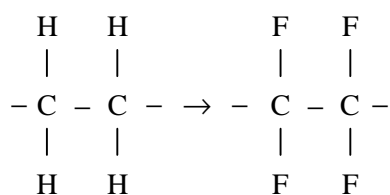
Bei den ellipsometrischen Messungen erkennt man das daran, daß sich die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht nach kurzer Behandlungszeit nicht mehr ändert (Abb. 4.15a). Auch der Brechungsindex der Modifizierungsschicht erfährt keine Änderung mehr.

Abbildung 4.15b zeigt die Dispersion der Modifizierungsschicht im Vergleich zum unmodifizierten Material. Der Brechungsindex der Modifizierungsschicht ist signifikant kleiner als der des unmodifizierten Materials und zeigt eine starke Dispersion. Bei dem zugehörigen Fit wurde über alle modifizierten Proben gemittelt.

Die in Abbildung 4.14 dargestellte Dynamik des Pseudobrechungsindex kann damit aus dem gleichzeitigen Wirken von Schichtabtrag und Modifizierung erklärt werden. Der eingezeichnete theoretische Verlauf $\Delta n_{\text{theorie}}$ ergibt sich gerade aus dieser Modellvorstellung, daß sich eine modifizierte Oberflächenschicht ($n_{632,8}=1,34$) mit fester Schichtdicke $d = 3,9$ nm in das Polymer ($n_{632,8}=1,51$) hineinbewegt. Die Dicke des unmodifizierten Materials nimmt mit der Ätzrate stetig ab. Die in der Bildunterschrift angegebenen Werte für den Brechungsindex und die Schichtdicke der modifizierten Oberflächenschicht ergaben sich durch einen unabhängigen Fit dieses Modells an die Meßwerte in Abbildung 4.14. Sie stimmen sehr gut mit den im Zweischichtmodell erhaltenen Werten überein, so daß dieser Ansatz gerechtfertigt scheint.

Der leichte Anstieg der im Einschichtmodell errechneten Schichtdicke innerhalb der ersten Sekunden Plasmabehandlung (Abb. 4.14) ist der Einstellung des stationären Gleichgewichts zwischen Eintrag und Abtrag geschuldet. Modellrechnungen zeigen, daß der Einbau von Fluor in eine dünne Oberflächenschicht bei gleichzeitigem Ersatz von Wasserstoff zu einer Dickenzunahme führt. Mikrogravimetrische in situ Messungen zeigen gleichzeitig eine Massenzunahme in diesem Zeitabschnitt.

Der für die modifizierte Schicht gemessene Brechungsindex (Abb. 4.15b) paßt gut zu dem aus der Literatur berichteten Brechungsindex für PTFE (Polytetrafluorethylen) von $n_D^{20} = 1,35$ /Do93, S. 323/. Durch Wasserstoffabstraktion kommt es anscheinend zur Bildung PTFE-ähnlicher Strukturen im Polymer:



XPS-Strukturuntersuchungen (Abb. 4.16) an den im CF₄-Plasma behandelten Polyethylenschichten liefern ein C/F-Verhältnis von ca. 1,2 für den oberflächennahen Bereich, das sich bereits nach ca. 10 s eingestellt hat. Die Peak-Separation (Abb. 4.16) des C1s-Peaks läßt darüber hinaus - bei nahezu unverändertlichem C/F-Verhältnis - eine Zunahme der CF₂-Bindungen auf Kosten der CF-Bindungen mit der Behandlungszeit erkennen. Diese strukturellen Details können mit den ellipsometrischen Messungen allerdings nicht aufgelöst werden.

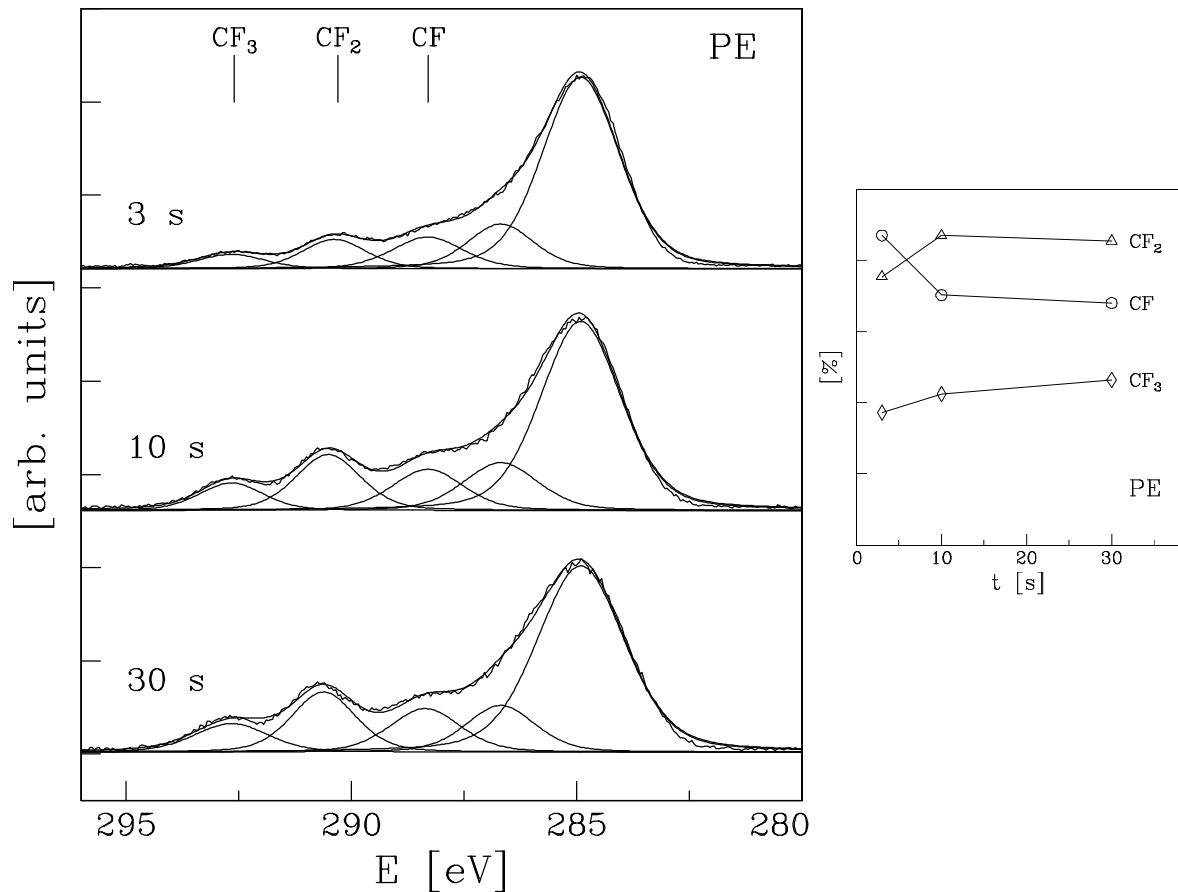


Abbildung 4.16:

Plasmamodifizierung von Polyethylen (CF_4 , 10 Pa, 30 W)

links: XPS-Spektrum (C1s-Peak) für verschiedene Modifizierungszeiten.

rechts: Anteil von CF_x -Gruppen in Abhängigkeit von der Modifizierungszeit ($\text{CF} + \text{CF}_2 + \text{CF}_3 = 100\%$)

Der Versuch, den modifizierten Oberflächenbereich nicht nur mit einem Zweischichtmodell, sondern mit einer Gradientenschicht zu beschreiben, gelang nicht. Die *in situ* Messungen an modifizierten Polystyren im folgenden Abschnitt 4.5.2 legen zwar eine Tiefenstruktur der Modifizierung nahe, die sich durch diese Messungen aber nicht sicher belegen läßt. Der Übergang vom Einschichtmodell zum Zweischichtmodell für die modifizierte Polyethylenschicht bringt beim Fit eine deutliche Verringerung der Fehlerfunktion. Die Fitqualität ändert sich dabei nicht, wenn man für die modifizierte Oberflächenschicht die Bedingung der Transparenz fallen läßt. Aus dieser Sicht scheint die Einführung eines komplexen Brechungsindex für die Modifizierungsschicht nicht notwendig. Bei einem Übergang zu Mehrschichtmodellen zeigen die Parameter Brechungsindex und Schichtdicke eine sehr starke Korrelation, so daß eine bessere Auflösung des Tiefenprofils nicht möglich war.

Oxydation im O₂ Plasma

Aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie sind die Adhäsionseigenschaften von Polyethylen für viele Anwendungen nicht ausreichend. Aus diesem Grund ist seit einiger Zeit die Plasmaoxydation von Polyethylen Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen. Im Mittelpunkt stehen dabei die durch die Plasmabehandlung verbesserten Adhäsionseigenschaften /St94/, die auf den Einbau sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen zurückgeführt werden.

XPS-Messungen an plasmaoxydierten Polyethylenschichten (10 Pa, 300 V_{eff}, 10 s, Masselektrode), die im Rahmen dieser Arbeit präpariert wurden, ergaben eine Sauerstoffkonzentration von ca. 17% (Tab. 4.3). Im XPS-Spektrum lassen sich aus der Verbreiterung des C1s-Peaks eine Reihe sauerstoffhaltiger Molekülgruppen (Hydroxyl OH, Carbonyl C=O, Carboxyl COOH, u.a.) aufgrund der bekannten chemischen Verschiebung der Bindungsenergie nachweisen /Mä96/.

	C	O	N	Si	S
unmodifiziert	99,15%	0,15%	0,63%	0,05%	0,03%
modifiziert	81,36%	16,78%	0,77%	0,96%	0,13%

Tabelle 4.3:
Zusammensetzung der Polyethylen-Oberfläche in Atom-Prozent nach XPS-Analyse
Modifizierungsbedingungen: O₂, 10 Pa, 300 V_{eff}, 10 s, Masselektrode

Die veränderte chemische Zusammensetzung der Polymeroberfläche führt wiederum zu veränderten optischen Eigenschaften, die ellipsometrisch nachgewiesen werden können.

Wie die Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen, sind die Veränderungen im Brechungsindex durch die Plasmaabehandlung in einer Sauerstoff-Entladung im Vergleich zur Fluorierung nicht so stark ausgeprägt. Auch die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht ist tendenziell kleiner (< 4 nm). Nach wenigen Sekunden Plasmabehandlung wird ein stationäres Gleichgewicht zwischen Abtrag und Modifizierung erreicht. In /Fr95/ werden beispielsweise 2 - 4 s Behandlungszeit für die maximale Oxydierung von Propylenoberflächen angegeben. Ursache für die schnelle Einstellung kann die hohe Ätzrate bei der Verwendung von Sauerstoff sein, die zu einem intensiven, fortwährenden Abtrag des modifizierten Bereichs führt.

Bei der Oxydation von Polyethylen beobachtet man eine Zunahme des Brechungsindex in der Modifizierungsschicht. Dies ist durch den Eintrag der sauerstoffhaltigen Gruppen erklärbar, deren molare Polarisierbarkeit R_{LL} nach Lorentz/Lorenz (vgl. (2.43))

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{2} V$$

V Molvolumen

die der CH_x-Gruppen übersteigt (Tab. 4.4). Diese Betrachtung liefert auch eine Erklärung für die Verringerung des Brechungsindex bei der im vorigen Abschnitt diskutierten Fluorierung: für Fluoratome wird in /Kr76/ die niedrigste molare Polarisierbarkeit angegeben (Tab. 4.4).

R _{LL} [cm ³ /mol]	3,62	4,65	5,64	2,55	4,79	5,83	7,21	6,24	25,51	0,9
Gruppe	=CH-	-CH ₂ -	-CH ₃	-OH	=C=O	-COH	-COOH	-COO-	-C ₆ H ₅ ar	-F

Tabelle 4.4: Der Beitrag ausgewählter funktioneller Gruppen zur molaren Polarisierbarkeit R_{LL} (λ=589 nm) /Kr76/

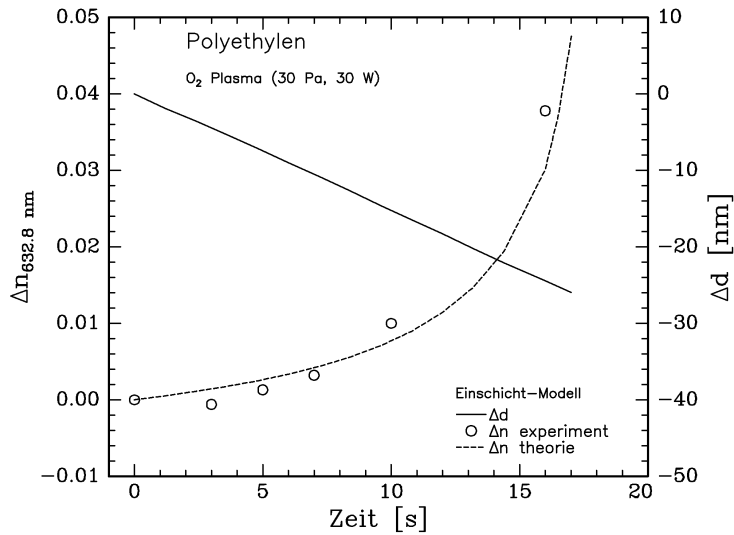


Abbildung 4.17: Änderung des Pseudobrechungsindex Δn und der Schichtdicke Δd einer Polyethylen-schicht als Funktion der Behandlungszeit (Auswertung im Einschichtmodell). Der eingezeichnete theoretische Verlauf Δn_{theorie} ergibt sich aus einem Zweischichtmodell, bei dem Brechungsindex (1,555) und Schichtdicke (3,1 nm) der oberen (modifizierten) Schicht sich im Zeitverlauf nicht ändern.

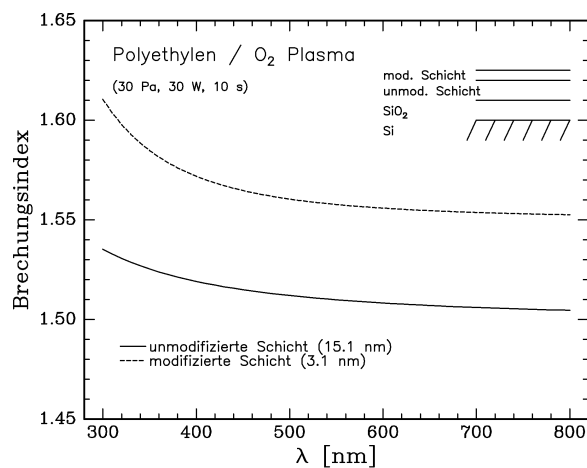


Abbildung 4.18: Ausbildung einer modifizierten Oberflächenschicht bei der Plasmodifizierung von Polyethylen (O₂ Plasma, 30 Pa, 30 W, 10 s). Analyse der ellipsometrischen Meßdaten mit einem Zweischichtmodell für die Polyethylenschicht. χ² = 6,8

4.5.2 Plasmabehandlung von Polystyren

Ausgehend von dem im Kapitel 4.2 dargelegten Modifizierungsmodell und den Ergebnissen bei der Plasmamodifizierung von Polyethylen sollen in diesem Abschnitt ausgewählte Experimente zur ellipsometrischen Charakterisierung des modifizierten Oberflächenbereichs von Polystyren dargestellt werden.

Fluorierung im CF_4 Plasma

Die beschriebenen Präparationsmöglichkeiten für Polystyren eröffnen die Möglichkeit ellipsometrische Untersuchungen bei der Anregung von Oberflächenplasmonen durchzuführen.

Abbildung 4.19 zeigt die ellipsometrische Meßgröße Ψ als Funktion des Einfallswinkels bei Messungen an einer plasmamodifizierten Polystyrenschicht nach verschiedenen Modifizierungszeiten. Das dem Fit (durchgezogene Kurven) zugrundeliegende Zweischichtmodell wird im folgenden erläutert.

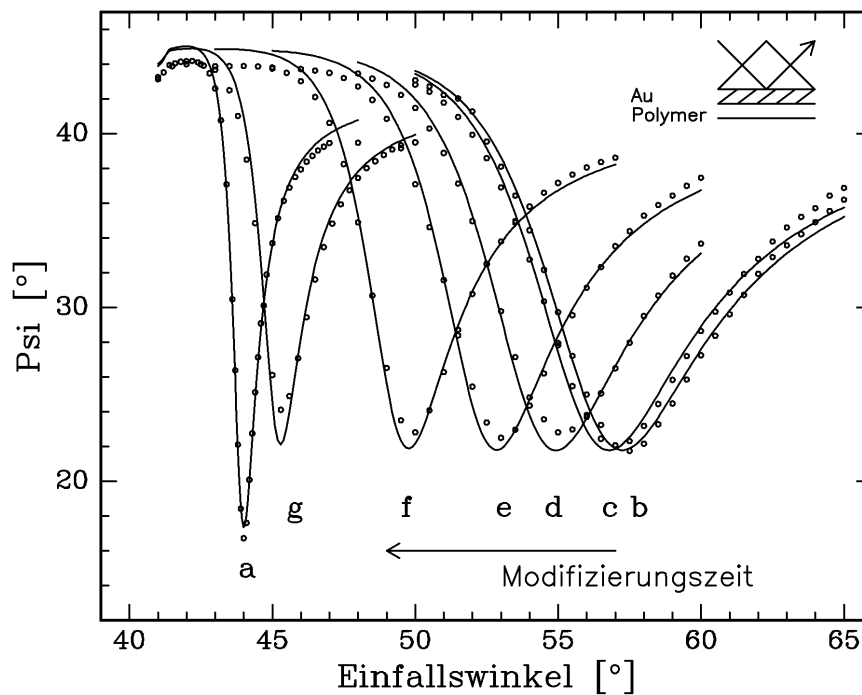


Abbildung 4.19:

Ψ als Funktion des Einfallswinkels ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) bei der Modifizierung von Polystyren in einem CF_4 Plasma (10 Pa, 30 W, 4 sccm) zu verschiedenen Modifizierungszeiten. $\chi^2 < 16$

- a) ohne Polymer (Au: $n=0,288\pm 0,008$, $k=3,315\pm 0,007$, $d=51,7\pm 0,4 \text{ nm}$)
- b) unmodifizierte Polymerschicht
- c)-g) im Plasma modifizierte Polymerschicht ($t = 20, 60, 120, 240, 540 \text{ s}$)

Die den Fit-Kurven zugrunde liegenden Modelle sind:

a) Prisma ($n=1,515$) / Au / EMA / Luft)

b) Prisma / Au / EMA / PS1

c)-g) Prisma / Au / EMA / PS1 / PS2

mit EMA: 1,2 nm ($f = 50\%$)

PS1: unmodifizierte Schicht ($n=1,65$) PS2: Modifizierungsschicht ($n=1,946$)

Mit Messung a) wurden die optischen Konstanten und die Schichtdicke der Goldschicht, die als Resonator dient, bestimmt. Kurve b) zeigt die Messung und den Fit für die unmodifizierte Polystyrenschicht. Durch das Einbringen einer dielektrischen Schicht in den Eingriffsbereich der evaneszenten Welle verschiebt sich mit Kurve a) gezeigte Resonanz zu höheren Einfallswinkeln und wird breiter. Für die unmodifizierte Polystyrenschicht wird $n = 1,65$ und $d = 36,6 \text{ nm}$ bestimmt. Die Kurven c) - g) stellen Messungen nach unterschiedlichen Modifizierungszeiten in einem CF_4 Plasma dar. Die mit der Modifizierung verbundene Dickenabnahme führt die Resonanzkurve wieder näher an Kurve a) heran. Nach 600 s Modifizierungszeit - diese Kurve wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit eingezeichnet - ist die Polystyrenschicht vollständig abgetragen und die Meßkurve liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit deckungsgleich mit der Ausgangskurve a).

Wertet man die Meßkurven zunächst im Einschichtmodell aus, so erhält man für den Brechungsindex und die Schichtdicke den in Abbildung 4.20 gezeigten Verlauf.

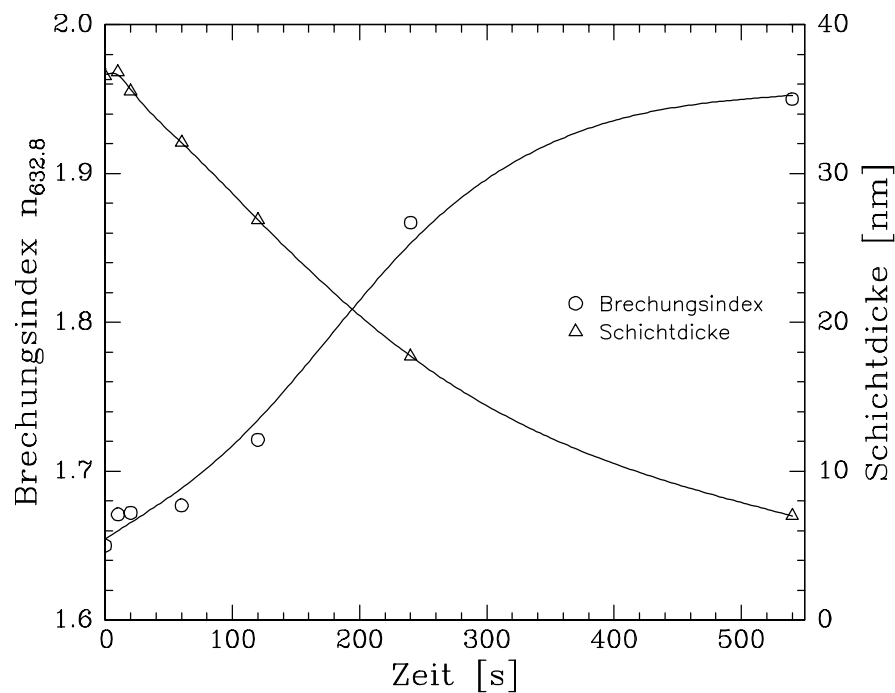


Abbildung 4.20:
Brechungsindex und Schichtdicke einer Polystyrenschicht in Abhängigkeit von der Modifizierungszeit (CF_4 , 10 Pa, 30 W, 4 sccm). Auswertung im Einschichtmodell

Wie beim Polyethylen erkennt man eine stetige Verringerung der Gesamtschichtdicke - bis auf einen kurzen Anlaufbereich. Die Ätzrate verringert sich ab ca. 300 s Modifizierungszeit. In diesem Zeitabschnitt erreicht auch der Brechungsindex, der von ca. 1,65 auf 1,95 ansteigt, seine höchsten Werte. Die Verringerung der Ätzrate ist daher darauf zurückzuführen, daß das unmodifizierte Polymer bereits nahezu vollständig abgetragen wurde und nun der chemisch stabilere, fluorierte Bereich an der Reihe ist.

Der Verlauf des Brechungsindex, der deutlich zwei Extremlagen zeigt, unterstützt die Anwendung eines Zweischichtmodells für die Polystyrenschicht.

Die Brechungsindizes für den modifizierten und den unmodifizierten Teil der Schicht sind durch die oben genannten Werte gegeben. Die Dicken der beiden Schichten wurden in der Anpassung variabel gehalten. Man erhält für die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht und der darunterliegenden unmodifizierten Schicht den in Abbildung 4.21 gezeigten zeitlichen Verlauf.

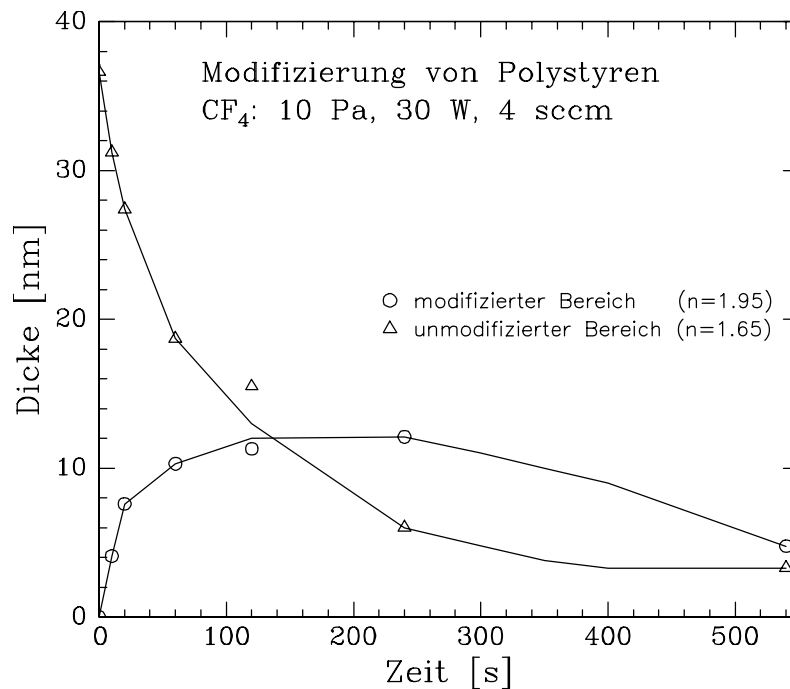


Abbildung 4.21:
Dickenverläufe der modifizierten Oberflächenschicht und der unmodifizierten Schicht während einer Plasmamodifizierung (CF₄, 10 Pa, 30 W, 4 sccm).
Auswertung der ellipsometrischen Messungen an modifizierten Polystyrenschichten (Abb. 4.19) im Zweischichtmodell

Abbildung 4.21 zeigt, daß die Modifizierungsschicht bereits nach 20 s sehr deutlich erkennbar ist und nach maximal 60 s Behandlungszeit vollständig ausgeprägt ist. Unter Annahme eines Zweischichtmodells wurde eine Dicke des modifizierten Oberflächenbereiches von ca. 10 ± 2 nm berechnet. Der Umstand, daß bei 540 s Behandlungszeit in diesem Modell trotzdem noch ein Rest unmodifizierte Schicht verbleibt, obwohl die Oberflächenschicht schon abgetragen wird, bedarf noch weiterer Untersuchung und Erklärung. Wahrscheinlich ist, daß sich durch die Plasmamodifizierung ein Strukturgradient in der Oberfläche ausbildet, der im Rahmen des Zweischichtmodells natürlich nicht richtig beschrieben werden kann und diesen Effekt verursacht. Allerdings führt die Anwendung von Mehrschichtmodellen, ohne daß man weitreichende Annahmen macht, auch zu keiner besseren Beschreibung.

In einer weiteren Versuchsserie wurden Polystyrenschichten einem CF₄ Plasma zur Modifizierung ausgesetzt und anschließend in einem O₂ Plasma abgetragen. Die Abtragsrate sollte von strukturellen Veränderungen im Polymer abhängig sein. Die Ergebnisse dieser *in situ* Messungen sollen im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

In situ Messungen zu Modifizierung und Schichtabtrag

Für diese Untersuchungen wurden Polystyrenschichten mit einer Schichtdicke von ca. 37 nm durch das Tauchverfahren auf einem Siliciumwafer mit einer 45,25 nm dicken SiO₂ Schicht präpariert.

Die ellipsometrischen Messungen wurden *in situ* während der Modifizierung im CF₄ Plasma und dem nachfolgenden Abtrag im O₂ Plasma bei $\lambda = 632,8$ nm durchgeführt. Die CF₄ Modifizierung erfolgte bei 5 Pa, um bei einer hohen Bias-Spannung einen möglichst intensiven Ionenbeschuß und deutliche Modifizierungseffekte zu erreichen. Der nachfolgende Abtrag im O₂ erfolgte bei 100 Pa. Bei diesem hohen Druck liegt die Bias-Spannung unter 50 V (Abb. 4.3b) und durch die häufigeren Stöße kommt es zusätzlich zu einer Thermalisierung der einfallenden Ionen. Unter diesen Bedingungen ist die Ionenenergie sehr gering, so daß der Schichtabtrag über plasmachemische Reaktionen erfolgt und kaum durch (strukturindifferentes) physikalisches Ätzen (sputtern).

Zur Charakterisierung des Schichtabtrags wurde die Größe $d\Psi/dt$ gewählt. Bei konstantem Brechungsindex der abzutragenden Schicht stellt $d\Psi/dt$ ein Maß für die Dickenänderung dar. Durch die Krümmung der Trajektorie in der Δ - Ψ -Ebene (Abb. 4.22a) ist der Zusammenhang zwischen Dickenänderung und $d\Psi/dt$ allerdings nur näherungsweise linear. Bei etwa gleichen Anfangsdicken ist trotzdem in dieser Darstellung ein sehr empfindlicher Vergleich des ablaufenden Abtragsprozesses möglich, und es müssen keine Annahmen über Schichteigenschaften getroffen werden!

Abbildung 4.22b zeigt den Verlauf $d\Psi/dt$ für die Modifizierung und nachfolgenden Schichtabtrag einer Polystyrenschicht bei Variation der Modifizierungszeit.

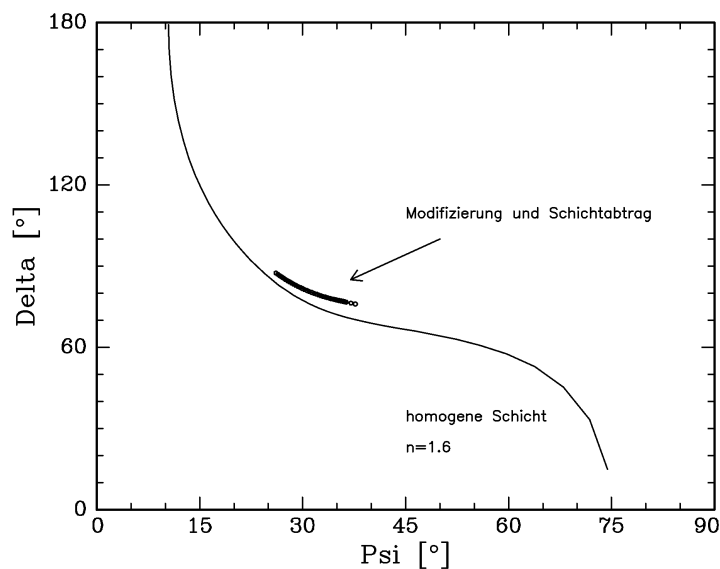


Abbildung 4.22a:

Modifizierung und nachfolgender Schichtabtrag einer PS-Schicht dargestellt in der Δ - Ψ -Ebene; zum Vergleich homogene Schicht mit $n=1,6$. Substrat: Si / SiO₂ 45,25 nm

Modifizierung: CF₄ Plasma, 5 Pa, 30 W, 4 sccm, 10 s

Abtrag: O₂ Plasma, 100 Pa, 30 W

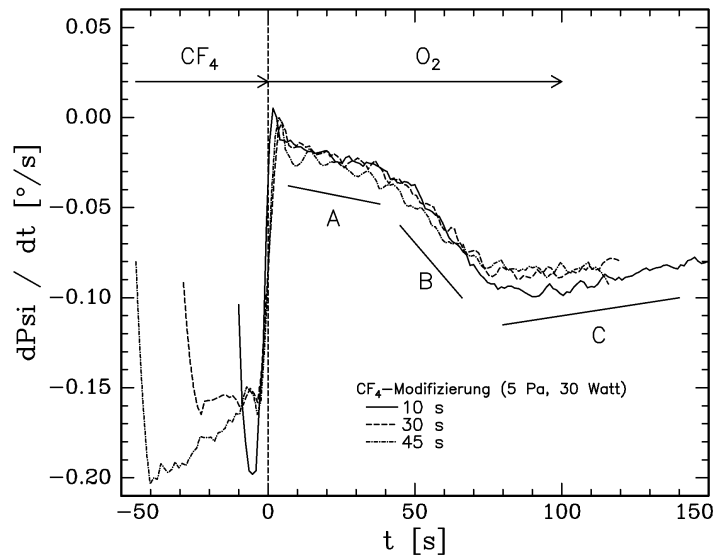


Abbildung 4.22b:

$d\Psi/dt$ in Abhängigkeit von der Ätzzeit $t > 0$ einer plasmamodifizierten PS-Schicht

Modifizierung: CF₄ Plasma, 5 Pa, 30 W, 4 sccm, 10, 30, 45 s

Abtrag: O₂ Plasma, 100 Pa, 30 W

Man erkennt in Abbildung 4.22b, daß für $t > 0$ alle drei Meßkurven zusammenfallen, obwohl die vorhergehende Modifizierung unterschiedlich lang war (10, 30, 45 s). Dies bestätigt, daß bereits nach kurzer Zeit - offensichtlich unter 10 s - die Modifizierungsschicht ausgeprägt ist und sich in Dicke und Struktur nicht mehr ändert. Im Bereich des Schichtabtrags im Sauerstoffplasma ($t > 0$) kann man deutlich drei Bereiche, hier mit A, B, C gekennzeichnet, unterscheiden. Diese Bereiche werden folgendermaßen interpretiert:

Bereich A ist der oberflächennahe Bereich, der Bereich mit der stärksten Fluorierung. Mittels IR-Spektroskopie (Abb. 4.23) und XPS (Abb. 4.24) lassen sich die strukturellen Veränderungen durch den Fluoreintrag nachweisen. Zu vermuten ist auch eine stärkere Vernetzung aufgrund des intensiven Ionenbeschusses. Die "Abtragsrate" ($d\Psi/dt$) ist niedrig. Dies ist in Übereinstimmung mit /Mo87/, wo für ein fluoriertes Polymer eine im Vergleich zum Polystyren niedrigere Ätzrate im Sauerstoffplasma festgestellt wird.

Im **Bereich C** wird das unmodifizierte Polymer abgetragen. Die Ätzrate ist hier hoch. Wird eine Polystyrenschicht ohne vorherige CF₄ Modifizierung in einem Sauerstoffplasma unter gleichen Bedingungen (100 Pa, 30 W) geätzt, so erhält man gerade einen Verlauf wie in diesem Bereich C. Daß $d\Psi/dt$ nicht konstant ist, obwohl die Ätzrate in diesem Bereich konstant ist, wie mikrogravimetrische Messungen belegen /Me93/, resultiert aus dem gekrümmten Verlauf der $\Delta\Psi$ -Kurve (Abb. 4.22a). Selbst bei konstanter Schichtdickenänderung nimmt Ψ aufgrund dieser Krümmung relativ immer weniger ab. Dieser

Effekt ist allen drei Bereichen überlagert, ohne daß dies die Interpretation stört. Im Bereich A beobachtet man einen - vom Vorzeichen her - anderen Anstieg der Kurve. Möglicherweise ist dies durch einen gleichzeitig veränderten Brechungsindex zu erklären. Auch nach den ca. 150 s Ätzen im Sauerstoffplasma verbleiben immer noch ca. 10 nm Polymer auf dem Si/SiO_2 -Substrat.

Bereich B stellt einen Übergangsbereich zwischen A und C dar. Man erkennt, daß die Ätzrate nahezu linear von dem (betragsmäßig) niedrigen Wert der oberflächennahen, fluorierten Modifizierungsschicht auf den höheren Wert für das unmodifizierte Polymer steigt. Bereich B ist durch einen Strukturgradienten gekennzeichnet, der mit der Entfernung von der Oberflächenschicht abflacht bis der Bereich unmodifizierten Polymers erreicht wird. Dieser Strukturgradient ist durch einen Gradienten in der Element-Konzentration gekennzeichnet, wie winkelaufgelöste XPS-Messungen (AR-XPS) belegen (Abb. 4.24). Gleichzeitig muß auch ein Gradient der Defektstellenkonzentration angenommen werden, wie ein Vergleich mit Abbildung 4.5 nahelegt.

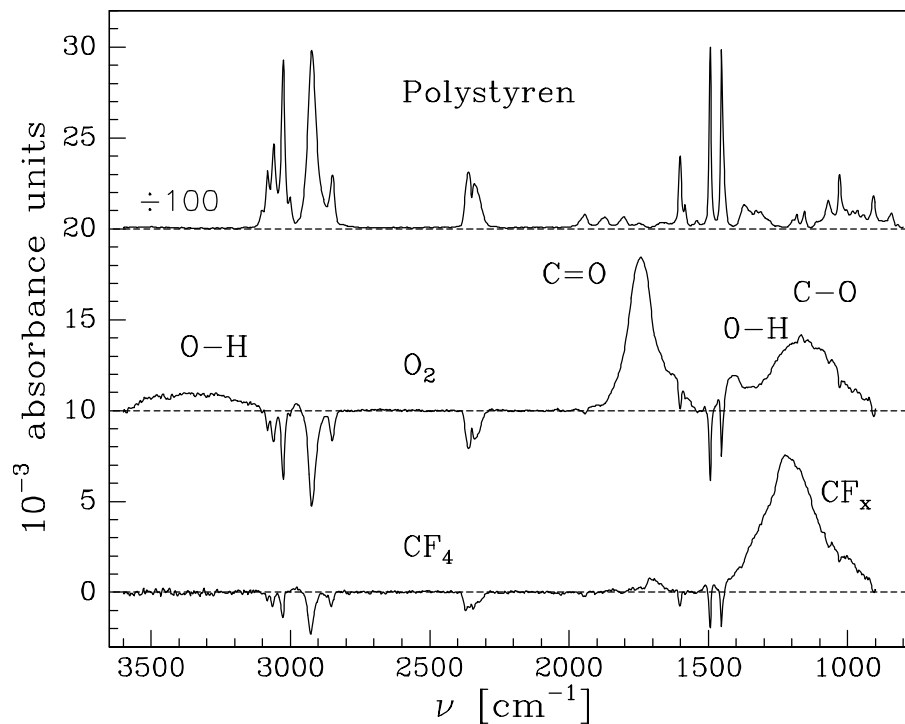


Abbildung 4.23:

FTIR-Spektroskopie bei der Modifizierung von Polystyren im CF_4 - und O_2 Plasma bei identischen Entladungsbedingungen (5 Pa, 30 W, 3 s)
Das Übersichtsspektrum für Polystyren wurde um den Faktor 100 gestaucht; die Spektren für die CF_4 und O_2 Modifizierung stellen Differenzspektren dar. /Ni96/

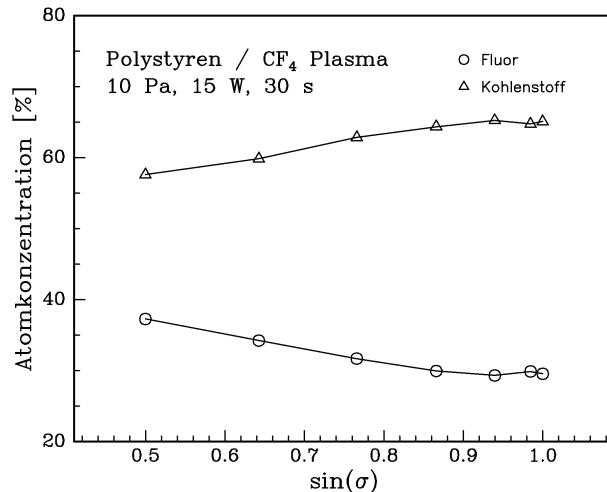


Abbildung 4.24:

Atomkonzentration (F, C) im Ergebnis winkelaufgelöster XPS-Messungen (AR-XPS) an einer plasma-modifizierten PS-Schicht; die Sauerstoffkonzentration liegt konstant bei ca. 5%

σ : Winkel zwischen Probenoberfläche und Analysatorachse

Modifizierung (CF₄, 10 Pa, 15 W, 30 s)

Abbildung 4.24 kann man entnehmen, daß bei senkrechter Inzidenz die gemessene Atomkonzentration am niedrigsten ist, während sie zu flacheren Einfallswinkel zunimmt. Das ist verständlich, wenn man beachtet, daß bei senkrechter Inzidenz die Informationstiefe am größten ist (Abb. 3.8, S. 40) und unter der Voraussetzung, daß die Fluorkonzentration mit der Tiefe abnimmt. Dies bestätigt qualitativ die Annahmen im Zusammenhang mit der Ausbildung eines Brechungsindexprofils. Die ellipsometrisch bestimmte Modifizierungstiefe von 4 ... 12 nm liegt im Grenzbereich der Nachweisbarkeit mit diesem Verfahren.

Oxydation im O₂ Plasma

Neben dem Einbau sauerstoffhaltiger Gruppen, der sich mit Hilfe infrarotspektroskopischer Untersuchungen belegen läßt (Abb. 4.23), müssen bei der Plasmamodifizierung von Polystyren auch morphologische Veränderungen in Betracht gezogen werden. Durch den - besonders bei niedrigem Druck - intensiven Ionenbeschuß kommt es zu einer teilweisen Zerstörung der aromatischen Struktur im Polystyren. Dies könnte eine Ursache für den beobachteten niedrigeren Brechungsindex der Modifizierungsschicht (Abb. 4.25) sein, da aliphatische Polymere generell einen niedrigeren Brechungsindex haben als aromatische /Do93/ (siehe auch Tab. 4.4, S. 65). Allerdings müßte dieser Effekt auch bei der Modifizierung in CF₄ zum Tragen kommen; dort wurde allerdings eine deutliche Brechungsindexerhöhung beobachtet.

Generell ist der ellipsometrisch beobachtbare Modifizierungseffekt im Sauerstoffplasma sehr gering ausgeprägt, da die Modifizierungstiefe meist unter 5 nm liegt. Ursache dafür ist die hohe Ätzrate im Sauerstoffplasma, die zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Materialabtrag und Modifizierung führt.

In dem ausgewählten Beispiel (Abb. 4.25) wurde durch die Modifizierung bei einem Druck von 5 Pa gleichzeitig ein intensiver Ionenbeschuss realisiert. Die anfänglich 36,0 nm dicke Polystyrenschicht befand sich auf einem Siliciumwafer mit einem thermischen Oxid von 153,31 nm. Nach 5 s Modifizierungszeit verblieb eine PS-Schicht von ca. 27 nm auf dem Wafer. Es wurden vor und nach der Modifizierung Messungen im Wellenlängenbereich von 300 ... 800 nm durchgeführt bei den Einfallswinkeln 65°, 70°, 72°. Für die modifizierte Oberflächenschicht ergab die Auswertung im Zweischichtmodell eine Dicke von 6,8 nm, bei einem leicht verminderten Brechungsindex.

Da die Fitroutine sehr empfindlich auf die Wahl der Startwerte reagiert, wurde bei festgehaltener Dicke der modifizierten Schicht und Vorgabe des Brechungsindex für den unmodifizierten Bereich die Fehlerfunktion χ^2 (3.1) ermittelt, die im Nebenbild von Abbildung 4.25 zu sehen ist. Man erkennt ein Minimum bei ca. 7 nm Dicke der Oberflächenschicht. Allerdings variiert χ^2 für alle Rechnungen nur zwischen ca. 7,4 und 7,6. Trotzdem liefert diese Prozedur den Hinweis auf die Ausbildung einer Oberflächenschicht, da sich bei gleicher Herangehensweise aber unter Verwendung der Messungen an der unmodifizierten Polystyrenschicht ein monoton ansteigender Verlauf für χ^2 ergab, wobei gleichzeitig der Brechungsindex der modifizierten Schicht sich dem des unmodifizierten PS annäherte. Dies war im Fall der modifizierten PS-Schicht nicht gegeben.

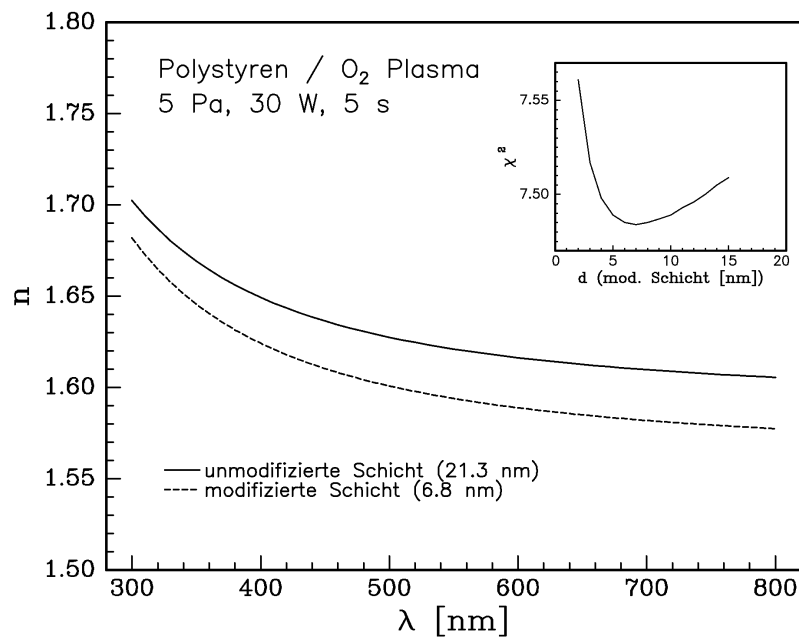


Abbildung 4.25:

Ausbildung einer modifizierten Oberflächenschicht bei der Plasmamodifizierung von Polystyren (O₂ Plasma, 5 Pa, 30 W, 5 s). Analyse der ellipsometrischen Meßdaten mit einem Zweischichtmodell für die Polystyrenschicht. Der Fehler δn für die modifizierte Schicht beträgt ca. 0,03. Das Nebenbild zeigt den Verlauf der Fehlerfunktion χ^2 bei festgehaltener Dicke der modifizierten Oberflächenschicht.

5. Plasmapolymerschichten mit definierten optischen Eigenschaften

5.1 Plasmapolymerisation

Schon seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts ist bekannt, daß sich auf den Elektroden und Wänden einer Niederdruckentladung dünne Schichten abscheiden, wenn mit organischen Gasen oder Dämpfen gearbeitet wird. Neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen haben fluorhaltige und siliciumorganische Verbindungen weite Verbreitung als Arbeitsgas (Monomer) gefunden. Eine Substanz der letzteren Klasse steht auch im Mittelpunkt der Untersuchungen dieses Abschnitts.

Der Prozeß der Schichtabscheidung wird Plasmapolymerisation genannt, da die Schichten Eigenschaften haben, die denen konventioneller Polymere ähnlich sind. Im Gegensatz zur chemischen Polymerisation ist das Vorhandensein von Mehrfachbindungen oder Ringverbindungen in den Monomeren allerdings *nicht* Voraussetzung für Plasmapolymerisationsreaktionen.

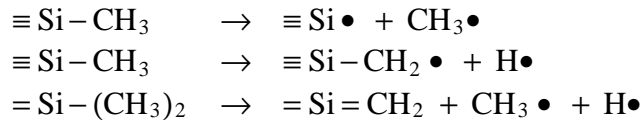
Plasmapolymerschichten sind in der Regel hoch vernetzt, pinhole frei - auch bei Dicken im nm-Bereich - und zeigen gute Haftung auf einer Vielzahl von Substraten. Häufig sind sie optisch transparent. Die Prozesse im Plasma und an den angrenzenden Oberflächen, die zur Schichtbildung führen, sind sehr komplex und sind bis heute im Detail noch nicht geklärt.

Die im Plasma ablaufenden Dissoziations- und Ionisationsprozesse bewirken eine Fragmentierung des Ausgangsmoleküls. Die Fragmente (Atome, Ionen und Radikale), die ihrerseits plasmachemischen Umwandlungen unterliegen, gelangen durch Diffusion (Neutralteilchen) und gerichteten Transport (Ionen) zu den plasmabegrenzenden Oberflächen insbesondere den Elektroden. Dort werden schichtbildende Spezies beim Wachstum des Plasmapolymers verbraucht.

Die Tatsache, daß bei Drücken um 100 Pa die Radikalkonzentration im Gasraum 10^3 bis 10^5 mal größer als die der Ionen sein kann und daher Radikal-Molekül-Reaktionen bevorzugt ablaufen, führte zur Entwicklung eines Polymerisationsmechanismus auf der Basis der Radikalchemie mit den drei Schritten Initiierung, Fortpflanzung und Termination. Die Umsetzung des Modells am Beispiel ungesättigter C_nH_m -Monomere /Ti77/ und für Methyl-Silicium-Monomere /Wr87/ erlaubt eine nicht nur qualitative Diskussion der Kinetik der Plasmapolymerisation. Diese kinetischen Modelle beinhalten eine Reihe freier Parameter (Ratenkoeffizienten), die man nur durch Anpassung an die experimentell gemessenen Raten erhält.

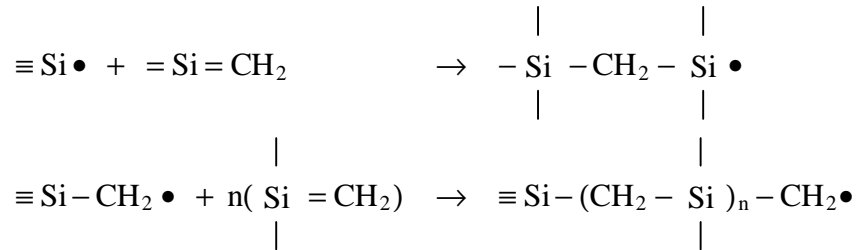
Bei diesem Polymerisationsmechanismus bleiben allerdings Fragen nach der Rolle und dem quantitativen Beitrag der ionisch initiierten Reaktionen - sowohl im Plasma als auch auf den Oberflächen - unbeantwortet. Besonders bei niedrigen Drücken sind diese nicht zu vernachlässigen. Für Methyl-Silicium-Monomere seien an dieser Stelle einige typische Reaktionen aufgeführt /Be81, Wr90/, da diese Stoffgruppe dem in der Arbeit hauptsächlich als Monomer verwendeten HMDSO (Tab. 5.1, S. 80) nahe kommt.

- (1) Die Initiierung verläuft hauptsächlich über den Bruch von Si-C, C-H und Si-H Bindungen durch Elektronenstoß oder UV-Photonen.

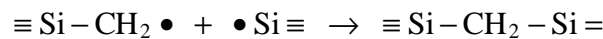


In Sekundärreaktionen können weitere Radikale wie z.B. $\equiv \text{Si}-\text{CH}_2\cdot$ gebildet werden.

- (2) Fortpflanzungsreaktionen, die zum Kettenwachstum führen, sind z.B.



- (3) Durch die hohe Radikaldichte sind allerdings Terminationsreaktionen sehr wahrscheinlich, z.B.



Durch den Beschuß der aufwachsenden Schicht mit Ionen, Elektronen und VUV-Strahlung kommt es zu einer fortwährenden Aktivierung der Oberfläche durch die Schaffung freier Bindungen. Dadurch sind auch in der bereits abgeschiedenen Schicht jederzeit Fragmentierung, Vernetzung aber auch Wiederabtrag möglich. Es entsteht in der Regel eine weitgehend amorphe aber hochvernetzte Polymerstruktur, die sich von der Struktur konventioneller Polymere, die aus sich wiederholenden - meist kettenförmig angeordneten - molekularen Einheiten bestehen, deutlich unterscheidet.

Plasmapolymerschichten sind durch einen anfänglich hohen Gehalt an freien Radikalen gekennzeichnet, der eine Nachvernetzung ermöglicht, aber auch nachträgliche Reaktionen wie z.B. Oxydation durch Luftsauerstoff. Diese **Alterungsprozesse** können sich über einen längeren Zeitraum erstrecken (Abb. 5.1), wobei die größten Veränderungen kurz nach dem Belüften stattfinden. Der kontinuierliche Einbau von Luftsauerstoff läßt sich mittels IR-Spektroskopie durch das Anwachsen der Si-O bzw. der C-O-Banden belegen /Po93%. Die Brechungsindizes im Abschnitt 5.3 beziehen sich in der Regel immer auf Proben direkt nach der Herstellung ohne Belüftung.

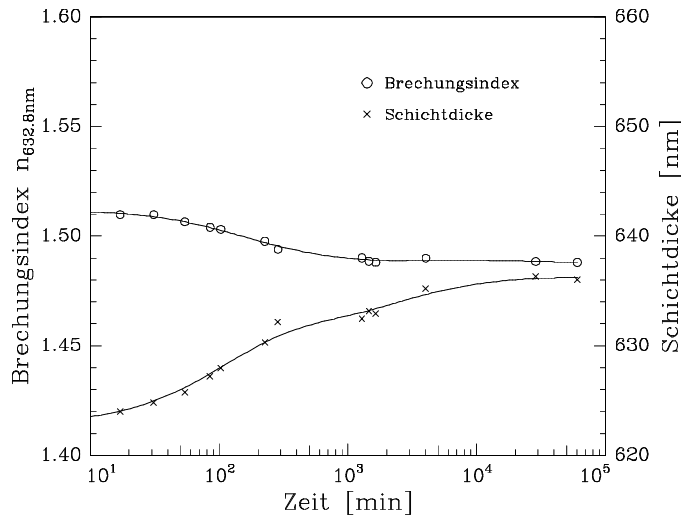


Abbildung 5.1:
 Alterung einer Plasmapolymerschicht an Luft
 (Herstellung: HMDSO (Tab. 5.1, S. 80), $p = 30 \text{ Pa}$, $P = 70 \text{ W}$, $Q = 6,5 \text{ Pa l/s}$)

Die Plasmabedingungen und damit die möglichen Reaktionskanäle hängen stark von den äußeren, experimentell einstellbaren Abscheidebedingungen ab. Dazu zählen in erster Linie Druck, Leistung, Anregungsfrequenz, Reaktorgeometrie, Gasfluß. Diese bestimmen schließlich die inneren Plasmaparameter wie Elektronendichte, Dichte der verschiedenen Spezies, Energieverteilung der Elektronen und Ionen oder die Verweilzeit der Spezies.

Auf der Suche nach Parametern, die eine einheitliche Beschreibung der Plasmapolymerisation selbst bei unterschiedlichen äußeren Entladungsbedingungen ermöglichen, wurde von Yasuda /Ya78/ die zusammengesetzte Größe

$$\frac{P_{HF}}{Q M} \tag{5.1}$$

P_{HF} HF-Leistung
 Q Gastrom
 M Molmasse des Monomers

als Prozeßparameter eingeführt. Bei gleichem Prozeßparameter sollen die Schichteigenschaften der Plasmapolymere identisch sein. Dabei wird implizit angenommen, daß der Entladungsdruck und andere Faktoren wie Reaktorgeometrie oder Anregungsfrequenz ebenfalls konstant gehalten werden /Mo90/.

Vom Standpunkt der Mikrophysik stellt dieser Parameter die Energie pro Teilchen dar. Die grundlegende Annahme dabei ist, daß die chemischen Veränderungen der Reaktanten, die bei deren Fluß durch die Plasmazone auftreten, allein von der ins Plasmavolumen investierten Energie abhängen. Qualitativ läßt sich folgendermaßen argumentieren: eine Erhöhung der HF-Leistung erhöht zwar linear (in erster Näherung) die Elektronendichte n_e , so daß sich die Reaktionsrate im Plasma ebenfalls erhöhen würde; bei gleichzeitiger Erhöhung des Gasstromes verringert man aber die Verweilzeit der Spezies, was den erhöhten Leistungseintrag gerade kompensiert.

Die Einführung von Ähnlichkeitsparametern erhält in neuerer Zeit eine weitergehende Begründung aus Untersuchungen zur Ausbildung chemischer Quasigleichgewichte in reaktiven Plasmen. Von Rutscher /Ru93/ wird die spezifische Energie

$$\frac{P_{\text{HF}} \tau}{V} \quad (5.2)$$

τ Verweilzeit

V Plasmavolumen

als Ähnlichkeitsparameter gefunden. Bieg /Bi81/ findet bei der Plasmapolymerisation von Kohlenwasserstoffen unter Variation des Druckes p eine Abhängigkeit der Konzentration aromatischer Gruppen in den Schichten und im Gasraum von dem Parameter $\frac{P_{\text{HF}}}{Q \log p}$.

Fest steht, daß sich durch Variation der Abscheidebedingungen Struktur und Eigenschaften der Plasmapolymere z.T. über einen extrem weiten Bereich beeinflussen. Dies ist eine Ursache für die Vielzahl möglicher Anwendungen für Plasmapolymere als Korrosionsschutzschichten /Ch85, Sc80/, selektive Permeationsschichten und Diffusionsbarrieren /No84, In88/, biokompatible Schichten /Ra90/, Kratzfestschichten /Wo95/ und transparente Schichten für optische Anwendungen /Da90, Le78/.

5.2 Schichtpräparation und Auswahl einer Modellschicht

Die Herstellung der Plasmapolymerschichten erfolgte in der im Abschnitt 3.1 beschriebenen Vakuumkammer. Gute Bedingungen für ein Schichtwachstum sind im Druckbereich von ca. 8 Pa bis maximal 100 Pa gegeben. Die eingekoppelte Hochfrequenzleistung liegt typischerweise unter 100 W. Als Substrate dienen Silicium-Wafer, die auf der HF-Elektrode positioniert werden.

Als **Ausgangsmonomer** für die Schichtherstellung steht eine Vielzahl unterschiedlicher organischer Verbindungen zur Verfügung. In der Anwendung weit verbreitet sind höhere Kohlenwasserstoffe, Fluor-Kohlenwasserstoffe und vor allem die große Gruppe der silicium-organischen Verbindungen. Viele dieser Verbindungen sind unter Normalbedingungen Flüssigkeiten mit einem ausreichend hohen Sättigungsdampfdruck, so daß eine problemlose Einleitung der Dämpfe in die Vakuumkammer möglich ist. Nur wenn sehr hohe Gasdurchströme realisiert werden sollen, ist eine zusätzliche Heizung notwendig.

Vergleicht man die Brechungsindizes der unter gleichen Prozeßbedingungen aus unterschiedlichen Ausgangsverbindungen hergestellten Plasmapolymerschichten miteinander (Abb. 5.2), so stellt man fest, daß trotz sehr unterschiedlicher Struktur der Monomere die Brechungsindexvariation nur etwa 0,1 beträgt. Der Versuch, die Größe des Brechungsindex mit strukturellen Eigenschaften der Monomere zu korrelieren, gelingt in diesem Zusammenhang nicht. Allenfalls deutet sich der höhere Brechungsindex von Dekan, VMDSO- bzw. HMDSN-Plasmapolymerschichten in dem höheren Wert für das (flüssige) Monomer an.

Die geringe Variation im Brechungsindex der Schichten legt die Auswahl einiger Modellschichten nahe, bei denen weitergehende Versuche unter Variation der Herstellungsbedingungen erfolgen.

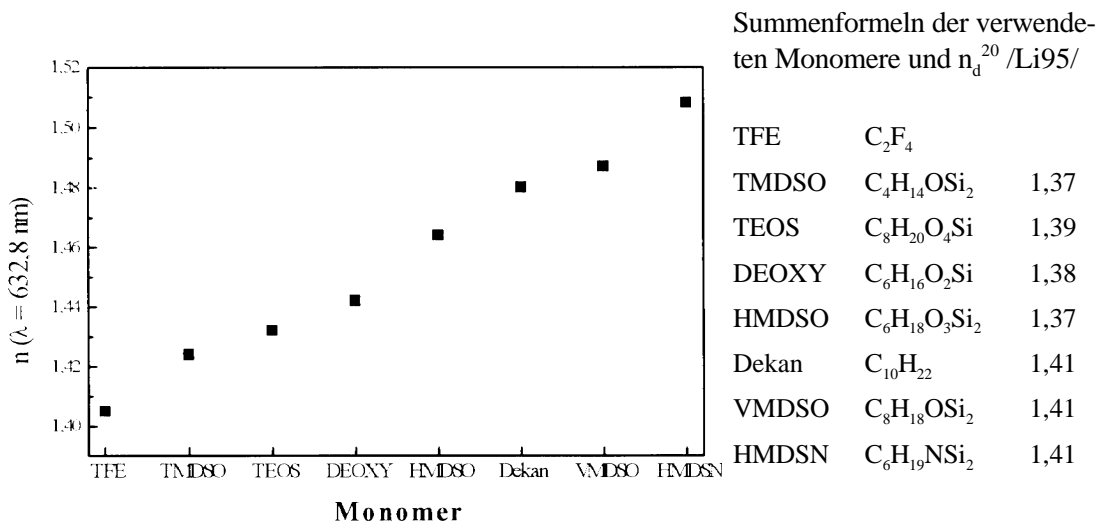


Abbildung 5.2:
Brechungsindex von Plasmapolymerschichten bei Variation des Monomers (Tab. 5.1, S. 80)
Herstellung: P = 20 W, p = 25 Pa, d = 350 .. 450 nm (Dekan: 25 W, 20 Pa, 40 nm)

Abbildung 5.3 zeigt die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Entladungsdruck für einige ausgewählte Monomerarten bei sonst gleichen Entladungsbedingungen. Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Tetraethylorthosilicat (TEOS) sind Vertreter der Siloxane und daher chemisch ähnlich. Beim Hexamethyldisilazan (HMDSN) erfolgt die Brückenbildung zwischen den Siliciumatomen nicht über Sauerstoff, sondern über eine NH-Gruppe. Tetrafluorethen (TFE, C_2F_4) ist ein Vertreter der Fluor-Kohlenstoffe. Einige ausgewählte Eigenschaften dieser Monomere finden sich in Tabelle 5.1.

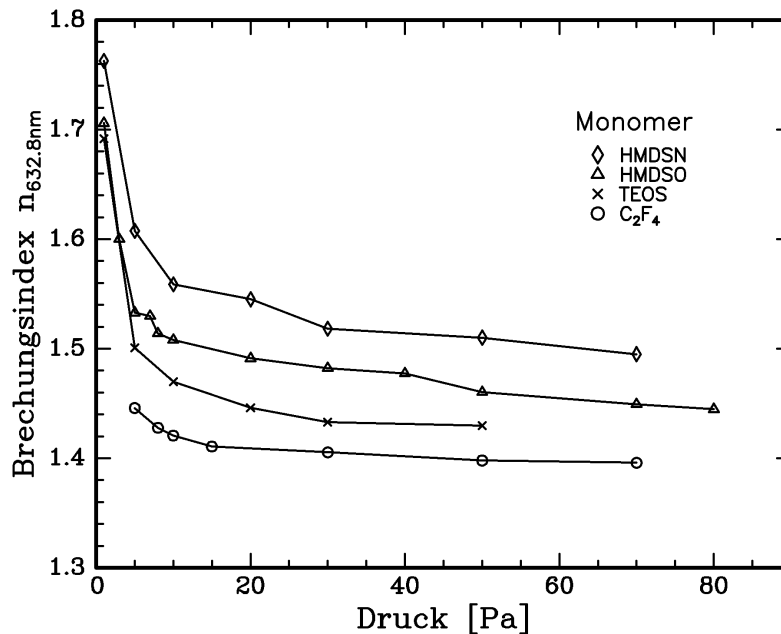


Abbildung 5.3:
Brechungsindex ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) von Plasmapolymerschichten als Funktion des Entladungsdruckes ($P = 25 \text{ W}$). Variation der Monomerart (Tab. 5.1, S. 80)

Bei den silicium-organischen Monomeren zeigt sich ein Anstieg des Brechungsindex bei niedrigem Entladungsdruck. Bei der Fluor-Kohlenstoff-Verbindung C_2F_4 ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt. Die durch die Variation des Entladungsdruckes erreichten Änderungen im Brechungsindex liegen um 0,2 bis 0,3 und sind größer als die Unterschiede, die durch die Wahl des Monomers entstehen. Anscheinend haben die Bedingungen der Schichterstellung einen größeren Einfluß auf die Eigenschaften der Plasmapolymere als die stoffliche Zusammensetzung der Ausgangsmoleküle. Aus diesem Grund wurde der Einfluß der Entladungsbedingungen auf die Struktur und die Eigenschaften der Plasmapolymerschichten detaillierter untersucht. Dies ist Gegenstand der Kapitel 5.3 und 5.4.

Bei diesen Untersuchungen habe ich mich auf das Ausgangsmonomer **Hexamethyldisiloxan** (HMDSO) als Modellsubstanz beschränkt. **HMDSO** gehört zur Gruppe der Siloxane, deren hohe Polymerisationsneigung in der Literatur berichtet wird /Ya85, S. 109/. Siloxane sind Si-O-Ketten bei denen sich am Siliciumatom organische Substituenten befinden; man spricht von silicium-organischen Verbindungen.

Die Bildung von Makromolekülen über Siloxanbrücken (Si-O-Si) ist sehr ausgeprägt und führt zu einer Vielfalt von Si-O-Verbindungen (Silicate, Silicone, Quarz), wobei sowohl Ketten- und Bandstrukturen, als auch Schichtstrukturen und Raumnetze gebildet werden können /Po93^a/.

Unter Normalbedingungen ist HMDSO eine farblose Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von -68 °C und einem Dampfdruck bei Zimmertemperatur (25 °C) von 3,7 kPa. Der Brechungsindex der HMDSO-Plasmapolymerschichten liegt im mittleren Bereich der bisher gefundenen Brechungsindizes (Abb. 5.3) und zeigt gleichzeitig deutliche Effekte bei der Änderung der Entladungsbedingungen. Die Strukturformel und einige Eigenschaften finden sich in Tabelle 5.1.

Monomer	Molgewicht [g/mol]	Dichte [g/cm ³]	n _D	T _{liq-gas} [°C]
HMDSO (Hexamethyldisiloxan) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	162,38	0,7638	1,3774	99
HMDSN (Hexamethyldisilazan) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{Si} - \text{NH} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	161,39	0,7741	1,4090	125
TEOS (Tetraethylorthosilikat) $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 - \text{O} \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2 - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	208,33	0,9320	1,3928	168,8
C ₂ F ₄ (Tetrafluorethen) $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100,02	1,519		-75,9

Tabelle 5.1:
Übersicht über die wichtigsten verwendeten Monomere und ausgewählte Eigenschaften /Li95/.

5.3 Brechungsindex und Schichtstruktur von HMDSO-Plasmapolymerschichten

5.3.1 Einfluß von Druck und Leistung

Mit dem Zünden des Plasmas beginnt die **plasmachemische Umwandlung** des Ausgangsmonomers im Gasraum über vielfältige Fragmentations- und Kombinationsprozesse. Erst nach einer Einschwingzeit, die im Bereich einiger Minuten liegen kann, wird eine stationäre Gaszusammensetzung erreicht.

Abbildung 5.4 illustriert die Einstellung des plasmachemischen Gleichgewichtszustandes in einer HMDSO-Entladung anhand typischer Molekülbruchstücke durch zeitaufgelöste Neutralgas-Massenspektrometrie. Die Zeit bis zum Erreichen der stationären Gaszusammensetzung, die in diesem Fall bei ca. 100 s liegt, wird vor allem durch das Verhältnis von aktivem Plasmavolumen zum inaktiven Reaktorvolumen bestimmt [Zy91]. Die eigentliche Reaktionszeit im aktiven Plasmavolumen ist sehr kurz ($10^{-3} \dots 10^0$ s); die langen Einstellzeiten entstehen durch den diffusionsbestimmten Gasaustausch zwischen Plasma- und Reaktorvolumen

Da Plasmapolymerschichten die Zusammensetzung der Gasphase in gewisser Hinsicht widerspiegeln, würde sich das Einschwingen in das plasmachemische Gleichgewicht in deutlich inhomogenen Schichten äußern, was in einer Reihe von Experimenten auch beobachtet wurde. Aus diesem Grund besteht in der verwendeten Vakuumkammer die Möglichkeit, das Substrat *in situ* abzudecken und erst bei Bedarf dem Plasma auszusetzen.

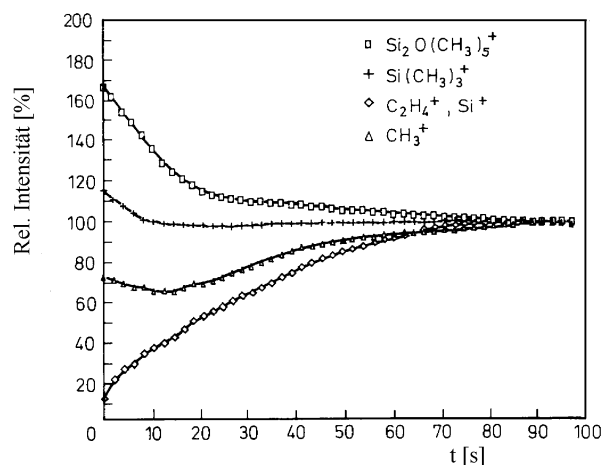


Abbildung 5.4:

Neutralgas-Massenspektrum ausgewählter Komponenten bei der plasmachemischen Umwandlung von HMDSO in einer HF-Entladung mit Gasstrom /Ro93/.

Der stationäre Endwert wurde auf 100% normiert. ($Q = 4$ sccm, $P = 40$ W, $p = 15$ Pa)

Durch Variation der Entladungsparameter - vorrangig Druck und Leistung - lassen sich die Zusammensetzung der Gasphase, aber auch die Wechselwirkungen der Plasmaspezies mit der Substratoberfläche gezielt verändern. Dies äußert sich in der Abhängigkeit der Schichteigenschaften oder der Wachstumsrate von den Entladungsparametern.

Variiert man den **Entladungsdruck**, so wird sich das in zweifacher Hinsicht auf die Plasmapolymerisationsprozesse auswirken: bei niedrigem Druck steigt die auf die Teilchenzahl bezogene mittlere Energie, was zu einem verstärkten plasmachemischen Abbau des Gases führt, gleichzeitig erhöht sich die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen durch den Anstieg der Bias-Spannung und die Verringerung von Stößen in der Randschicht. Das Zusammenspiel der Prozesse im Gasraum und auf der Oberfläche der wachsenden Schicht bestimmt wiederum die Schichteigenschaften. Abbildung 5.5 zeigt den Brechungsindex, die Dichte und die Wachstumsrate von HMDSO-Plasmapolymerschichten in Abhängigkeit vom Druck.

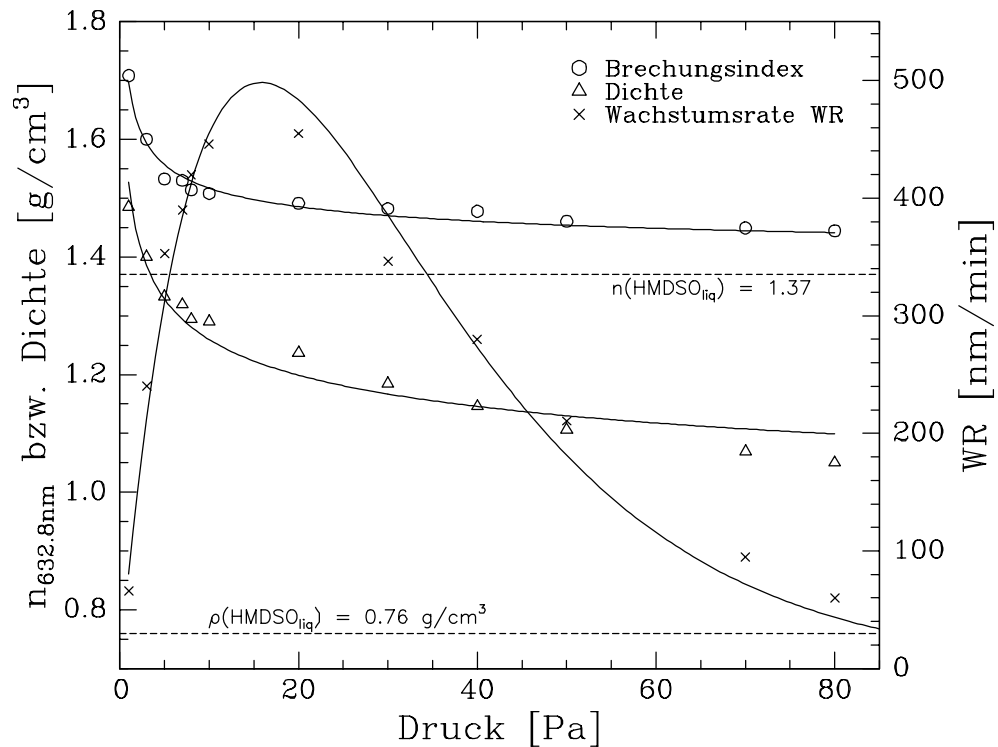


Abbildung 5.5:
Brechungsindex $n_{632.8nm}$, Dichte und Wachstumsrate WR von HMDSO-Plasmapolymerschichten in Abhängigkeit vom Entladungsdruck ($P=25$ Watt, $d = 400$ nm). Zum Vergleich sind für Dichte und Brechungsindex die Werte des Ausgangsmonomers HMDSO angegeben.

Der **Brechungsindex** steigt zu niedrigen Drücken stark an, während er sich zu hohen Drücken dem Brechungsindex für das (flüssige) Ausgangsmonomer nähert. Dabei variiert er zwischen 1,71 und 1,44, wobei die deutlichsten Veränderungen bei Drücken unter 10 Pa auftreten.

Einen ähnlichen funktionellen Verlauf findet man für die **Dichte** der Schichten, die mikrogravimetrisch durch Wägen der Substrate vor und nach der Beschichtung bestimmt wurde. Die Dichte fällt monoton von ca. $1,49 g/cm^3$ bei niedrigem Druck auf $1,05 g/cm^3$ bei hohem Druck.

Der Versuch, den Verlauf des Brechungsindex mit dem der Dichte über die Lorentz-Lorenz-Beziehung (2.43) zu korrelieren, gelingt allerdings nicht. Das ist ein deutlicher Hinweis, daß die beobachtete

Abhängigkeit des Brechungsindex kein Effekt der Porosität ist, sondern sich die chemische Zusammensetzung der Schichten durch die Variation des Druckes ändert. Die Ergebnisse im folgenden Kapitel (5.4) führen dementsprechend auch zu einer Effektivmedium-Modellierung unter Berücksichtigung einer sich ändernden Schichtzusammensetzung.

Die **Wachstumsrate** zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 15 Pa. Der Abfall der Wachstumsrate bei hohen Drücken hin ist der energetischen Situation im Gasraum geschuldet: durch die Zunahme der Stoßfrequenz der Elektronen mit dem Druck verringert sich die Energie, die sie zwischen den Stößen aufnehmen können und die plasmachemische Umwandlung des Monomers wird vermindert. Der Abfall der Wachstumsrate zu niedrigen Drücken hin ist primär nicht auf eine Verarmung der Gasphase an Ausgangsmonomer zurückzuführen, sondern mehr auf die verstärkte Fragmentierung des Monomers und den intensiveren Ionenbeschuß, der zu einer fortwährenden Desorption der zunächst locker an der Oberfläche gebundenen Oligomere führt.

XPS-Messungen an den Proben bestätigen die sich mit dem Druck ändernde atomare Zusammensetzung der Schichten. In Abbildung 5.6 werden dazu die bei $p = 3$ Pa und bei $p = 50$ Pa abgeschiedenen HMDSO-Plasmapolymerschichten untereinander und mit dem flüssigen Ausgangsmonomer verglichen. Die bei 3 Pa abgeschiedene Schicht wurde stellvertretend für "harte" Plasmabedingungen ausgewählt. Bei diesem Druck ist der Energieeintrag pro Teilchen im Plasmavolumen sehr hoch und auch die Bias-Spannung, die wiederum die Energie des Ionenbombardements auf das Substrat bestimmt. Hoher Druck und/oder niedrige Leistung stehen demgegenüber als Synonym für "weiche" Plasmabedingungen.

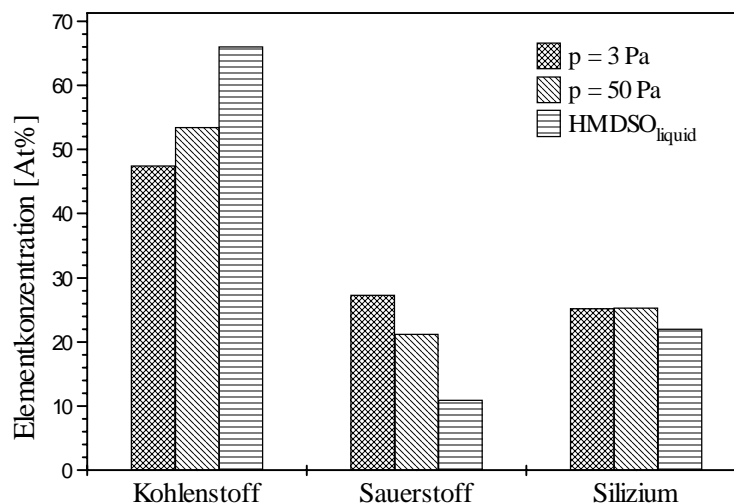


Abbildung 5.6:
Atomare Zusammensetzung der bei unterschiedlichem Druck p abgeschiedenen HMDSO-Plasmapolymerschichten im Vergleich mit dem Ausgangsmonomer. XPS-Messungen, $[C]+[O]+[Si]=100\%$

Die XPS-Messungen zeigen, daß der Siliciumgehalt der Plasmapolymerschichten mit dem des Monomers nahezu übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, daß in der Entladung kaum siliciumhaltige flüchtige

Verbindungen gebildet werden. Bei beiden Plasmapolymerschichten ist der Sauerstoffgehalt auf Kosten des Kohlenstoffs erhöht. Dieser Effekt kann mit dem plasmachemischen Abbau des Monomers erklärt werden, in dessen Folge sich nach Abspalten von Methylgruppen flüchtige Kohlenwasserstoffe bilden, die abgepumpt werden und so den Reaktionsraum verlassen. Er ist bei harten Plasmabedingungen stärker ausgeprägt, da das Ausgangsmonomer mehr fragmentiert wird. Ein Verlust an Sauerstoff durch die Bildung flüchtiger Kohlenoxide wäre zunächst auch denkbar, allerdings ist die Si-O-Bindung schwerer zu brechen als die Si-C-Bindung (vgl. Bindungsenergien in Tab. 4.1, S. 46), so daß Sauerstoff bevorzugt mit in die Schicht eingebaut wird. Die Tendenz, die schon beim Brechungsindex und der Dichte beobachtet wurde, daß sich die Eigenschaften der Schichten mit zunehmenden Entladungsdruck dem des Ausgangsmonomers annähern, trifft auch auf die atomare Zusammensetzung zu.

Für eine zusätzliche Strukturaufklärung wurden statische **TOF-SIMS** Messungen an den beiden Plasmapolymerschichten durchgeführt. Die Bildung der Sekundärionen wird bei den gewählten Analysebedingungen (Kap. 3.4) primär durch die chemische Struktur des Polymers und die Stabilität der entstehenden Fragmente bestimmt /Be87/. Für die Aufnahme der Spektren wurden die ersten Monolagen durch Sputtern entfernt, um den Einfluß organischer Adsorbatschichten auszuschließen. Die SIMS-Spektren der positiven Fragmentionen beider Schichten (Abb. 5.7) spiegeln die Auswirkung der Plasmabedingungen auf die Schichtstruktur wider.

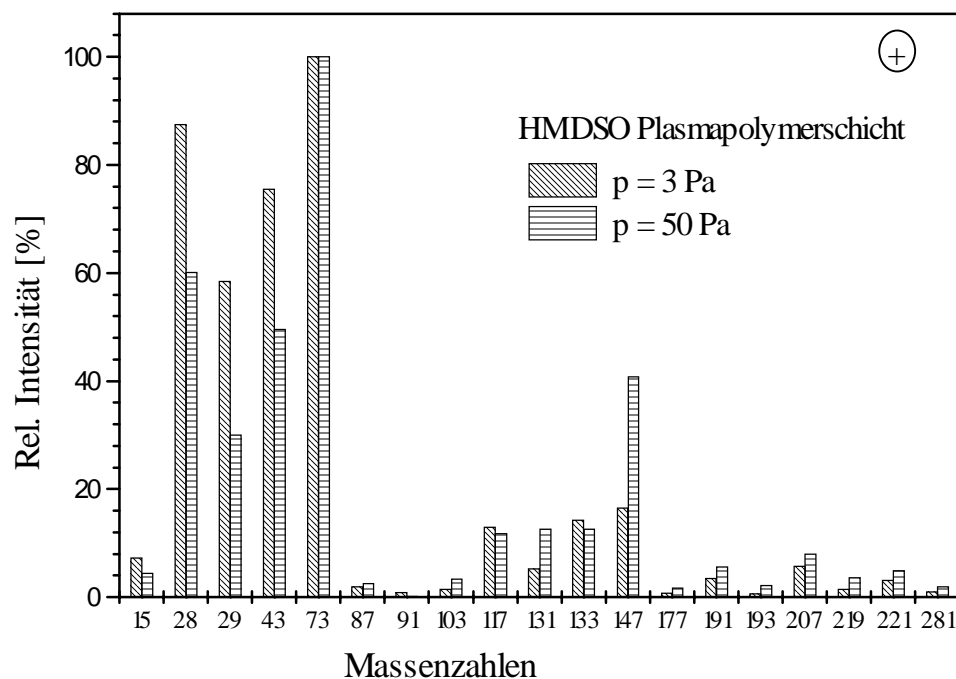
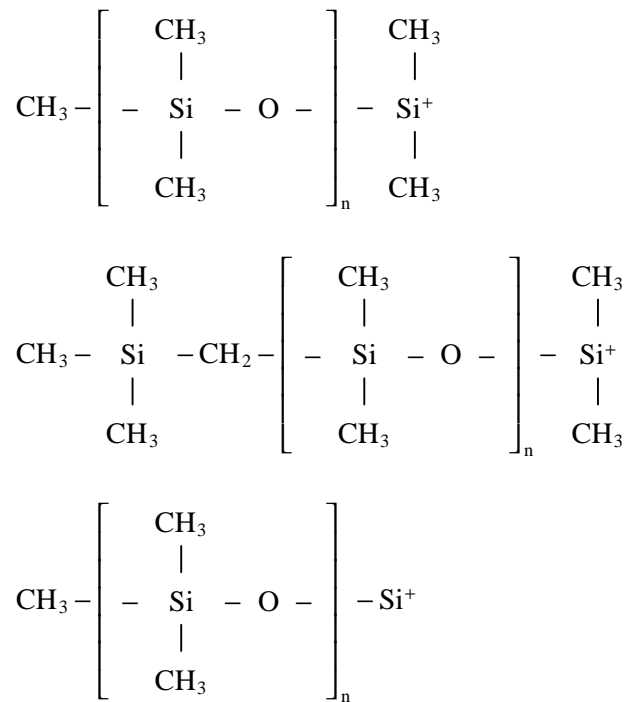


Abbildung 5.7:
SIMS-Spektrum positiver Ionen für HMDSO-Plasmapolymerschichten (Normierung: MZ 73 = 100%).
Schichtherstellung: wie Abb. 5.5

Man beobachtet bei den bei niedrigem Druck abgeschiedenen Plasmapolymerschichten ein verstärktes Auftreten niedermolekularer Bruchstücke (bis etwa Massenzahl 91), während bei hohem Druck die höhermolekularen Bruchstücke bevorzugt auftreten. Diese Beobachtung spricht für die starke Fragmentierung des Ausgangsmonomers bei harten Plasmabedingungen in deren Folge auch kleinere Molekülbruchstücke in die Schicht eingebaut werden. Dies würde eine Erklärung für die beobachtete höhere Dichte liefern. Die auftretenden Bruchstückionen lassen sich in der Mehrzahl als typische Siloxan-Strukturen Si-O-Si identifizieren und sind Fragmente der Art:



Die Anzahl der Repetitionseinheiten n variiert zwischen 0 und 3, zum Teil sind auch Methylgruppen durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Der Sauerstoff bleibt aber anscheinend in der Regel am Silicium gebunden, wie schon weiter oben argumentiert wurde. Die im Kapitel 5.1 postulierten CH_2 -Brücken, über die wesentlich Kettenwachstum und Vernetzung stattfindet, treten in den gefundenen Fragmenten auch auf.

Messungen mit **IR-Spektroskopie** an den Schichten /Po93/ ermöglichen anhand der integralen Absorption ausgewählter Molekülbanden Aussagen zur Änderung der chemischen Struktur der Plasmapolymerschichten in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen (Abb. 5.8). Die Meßmethodik und Gerätetechnik sind in /Fr91, Po93³/ beschrieben. Wie schon die XPS-Analyse gezeigt hatte, nimmt der Anteil an sauerstoffhaltigen Gruppen mit zunehmendem Druck ab, während CH- und SiCH_3 -Bindungen zunehmen. Interessant ist noch der Verlauf der SiH-Bande, da hier zunächst eine Methylgruppe abgetrennt werden muß, bevor Wasserstoff die freie Bindung belegt. Die Bande kann daher als Maß für die plasmachemische Dekomposition des Monomers gewertet werden, die mit abnehmendem Druck stetig ansteigt. Auch die IR-Spektroskopie zeigt, daß die stärksten Veränderungen bei Drücken unterhalb 10 Pa stattfinden. Das Auftreten von C=O Doppelbindungen - wenn auch mit geringer Intensität - im IR-Spektrum

steht nicht im Widerspruch zu den beim SIMS-Spektrum vorgeschlagenen Fragmentationen. Ersetzt man zwei am Silicium gebundene Methylgruppen durch ein Wasserstoffatom und eine Aldehydgruppe, so ändert sich die Massenzahl nicht:

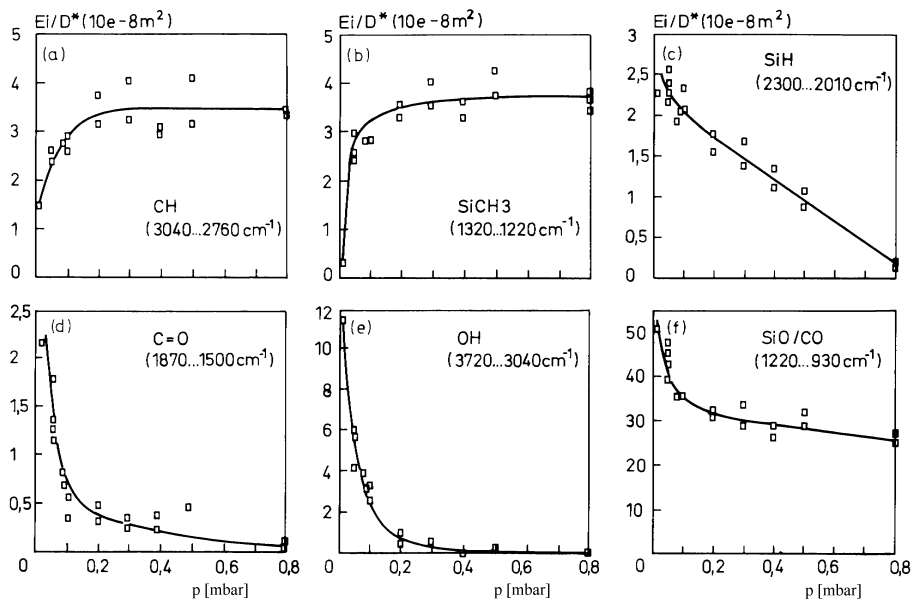
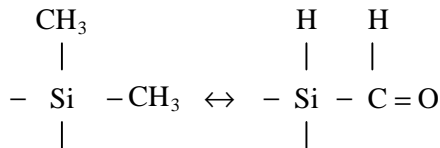


Abbildung 5.8:
 Abhängigkeit der Zusammensetzung von HMDSO-Plasmapolyerschichten vom Entladungsdruk. (IR-Analyse, E_i/D^* integrale Extinktion ausgewählter Molekülbanden bezogen auf die Schichtdicke) nach /Po93/

Der **Variation von Druck und Leistung** bei der Schichtherstellung sind praktische Grenzen gesetzt. Neben dem Zündkriterium muß man beachten, daß man bei extremen Bedingungen auch extreme Schichteigenschaften erhält. In Richtung hohe Leistungen/niedriger Druck wird eine Grenze meist dann erreicht, wenn schon im Gasraum verstärkt Polymerisation einsetzt, die sich in einer Pulverbildung äußert. Die entstehenden Schichten sind dann extrem spröde und platzen vom Substrat leicht ab. Bei niedrigen Leistungen und hohen Drücken entstehen hingegen ölige, klebrige Schichten. Leistungserhöhung bzw. Druckerniedrigung führen zu einer Erhöhung der spezifischen Energie pro Teilchen und verursachen tendenziell ähnliche Schichteigenschaften. In einer Reihe von Versuchen wurden bei konstantem Gasdurchstrom die Parameter Druck und Leistung variiert und jeweils Brechungsindex und Wachstumsrate bestimmt. Abbildung 5.9 zeigt den

Brechungsindex dieser Schichten als Funktion des Druckes, mit der HF-Leistung als Parameter. Der qualitative Verlauf für den Brechungsindex, wie er schon in den Abbildungen 5.3 und 5.5 gefunden wurde, wird auch hier bestätigt. Wie zu erwarten war, steigt mit höherer Leistung der Brechungsindex an.

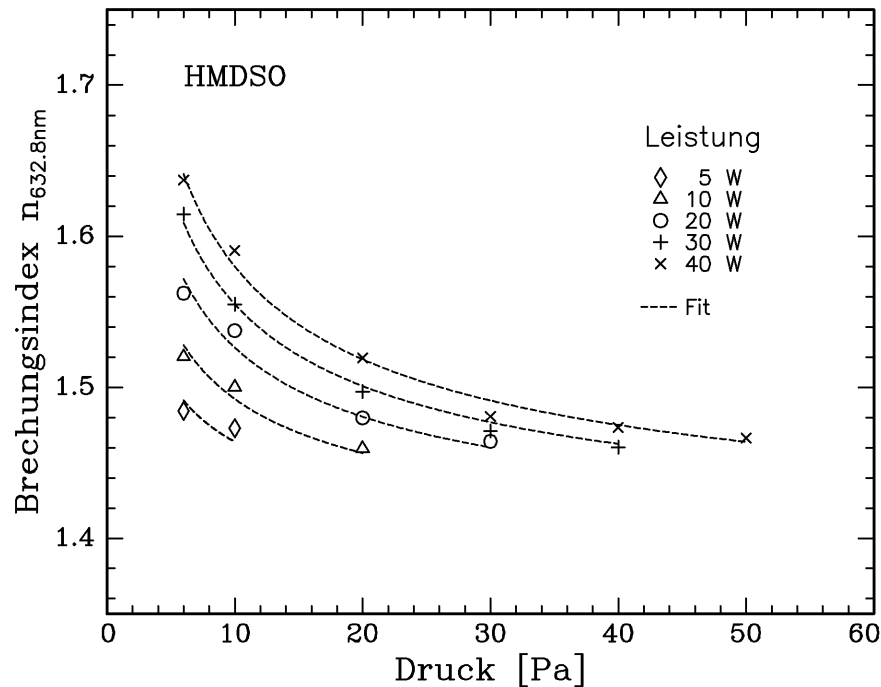


Abbildung 5.9:

Brechungsindex ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) von HMDSO-Plasmapolymerschichten als Funktion von Entladungsdruck p und HF-Leistung P . Fit: $n = n_0 + c \cdot P^a / p^b$
(Gasfluß: 4 sccm, Schichtdicke ca. 400 nm)

Bei der Frage, ob für das untersuchte Parameterfeld von Druck und Leistung die Definition eines Ähnlichkeitsparameters nach Kap. 5.1, möglich ist, muß man berücksichtigen, daß sich mit änderndem Druck auch die Größe der aktiven Entladungszone - das eigentliche Plasmavolumen - ändert. Faßt man als spezifische Energie w den Leistungseintrag pro Gasmenge im Plasmavolumen V_p auf, so erhält man

$$w = \frac{P_{\text{HF}}}{p V_p} \quad (5.3)$$

Diesen Ausdruck erhält man aus dem Ähnlichkeitsparameter von Yasuda (5.1) durch die Substitution

$$Q = \frac{pV}{t} \quad (5.4)$$

wenn man das Reaktorvolumen V durch das Plasmavolumen V_p ersetzt und den Einfluß der Verweilzeit t vernachlässigt. Letzteres ist gerechtfertigt, da die eigentliche Reaktionszeit, die die plasmachemische Umwandlung des Ausgangsmonomers im Plasmavolumen bestimmt, klein gegenüber der mittleren Verweilzeit im Reaktor ist.

Das Plasmavolumen V_p ist wiederum vom Entladungsdruck p abhängig: bei hohem Druck ist die (leuchtende) Entladungszone auf den elektrodennahen Bereich beschränkt, während bei niedrigem Druck ausgedehnte Bereiche der Vakuumkammer vom Plasma erfüllt sind und die Randschicht verhältnismäßig dick ist.

Zur Ermittlung der Abhängigkeit $V_p = V_p(p)$ wurden an einer ähnlichen Elektrodengeometrie Sondenmessungen zur Bestimmung der Ionendichte in Abhängigkeit vom senkrechten Abstand h zur HF-Elektrode durchgeführt (Abb. 5.10).

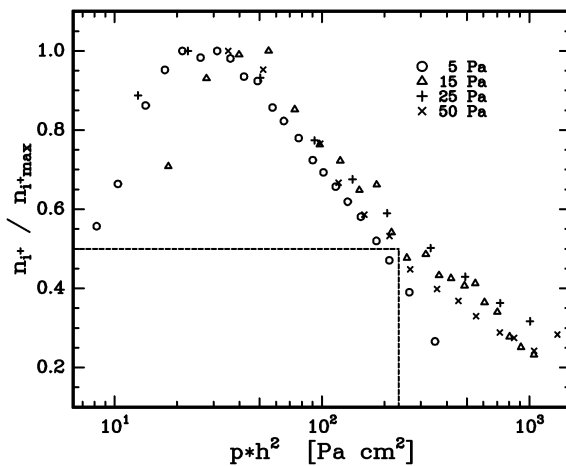


Abbildung 5.10:
 Normierte Ionendichte $n_1^+/n_{1\max}^+$ über $p \cdot h^2$.
 p : Entladungsdruck (O_2)
 h : Abstand zur HF-Elektrode

Trägt man die bei unterschiedlichen Drücken erhaltenen Meßwerte über $p \cdot h^2$ auf, so fallen die verschiedenen Meßkurven in einer zusammen. Die Messungen legen demnach eine Abhängigkeit

$$h \sim \frac{1}{\sqrt{p}} \tag{5.5}$$

nahe. Obwohl die Randschicht kontinuierlich über die Vorschicht in das Plasma übergeht kann man doch z.B. den 50 % Abfall¹ der Ionendichte als Ort der Randschichtkante auffassen, so daß man mit (5.5) einen Zusammenhang zwischen Randschichtdicke und Druck erhält. Das aktive Plasmavolumen V_p wird nun durch die Dicke der Randschicht und die geometrischen Bedingungen (Abb. 5.11) bestimmt.

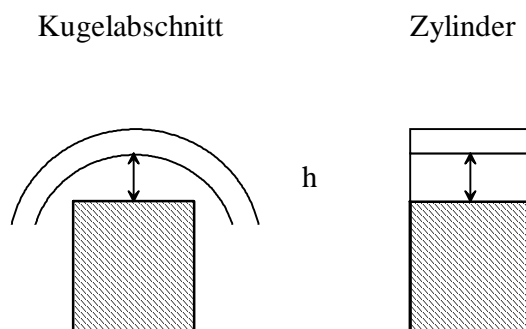


Abbildung 5.11:
 Einfache Modellgeometrien für das Plasmavolumen mit einer Randschichtdicke h bei zylindrischer HF-Elektrode.

¹ Der Wert ist willkürlich gewählt; entscheidend ist ein Zusammenhang zwischen Ionendichte und Randschichtdicke /Bi91/. Die funktionale Abhängigkeit $p \cdot h^2$ wird davon nicht berührt.

Für die in Abbildung 5.11 gezeigten einfachen Modellgeometrien Kugelabschnitt bzw. Zylinder ergeben sich folgende Abhängigkeiten für das Plasmavolumen und damit für den eingeführten Ähnlichkeitsparameter w:

<u>Kugelabschnitt</u>	<u>Zylinder</u>	
$V_K = \frac{\pi h^2}{3} (3r - h)$	$V_Z = Ah$	(5.6a-b)
da $h \ll 3r$ folgt $V_K \sim h^2$		(5.7)

und mit (5.5) folgt für das Plasmavolumen V_p

$V_p \sim \frac{1}{p}$	$V_p \sim \frac{1}{\sqrt{p}}$	(5.8a-b)
------------------------	-------------------------------	----------

Für den oben eingeführten Ähnlichkeitsparameter spezifische Energie erhält man:

$$w = \frac{P_{HF}}{p V_p} = \frac{P_{HF}}{p^b} \tag{5.9}$$

mit $0 \leq b \leq \frac{1}{2}$ für die Grenzfälle Kugelabschnitt bzw. Zylinder

Beim Versuch die Brechungsindizes von Abbildung 5.9 als Funktion von w darzustellen $n = n(\frac{P_{HF}}{p^b})$, muß berücksichtigt werden, daß sich im Grenzfall $p \rightarrow \infty$ bzw. $P_{HF} \rightarrow 0$ der Brechungsindex des (flüssigen) Monomers ergeben sollte ($n_0 = 1,37$). Ein Ansatz, der das berücksichtigt,

$$n = n_0 + \frac{A}{p^b} \tag{5.10}$$

$n_0 = 1,37$
 $A = A(P_{HF})$, Fit-Parameter

liefert bei Berücksichtigung aller Meßpunkte ($P_{HF} = 10 \text{ W} \dots 40 \text{ W}$) für $b = 0,48 \pm 0,05$ bei einer mittleren quadratischen Abweichung $\chi^2 < 8 \cdot 10^{-5}$. Bei der Kurve mit den meisten Meßpunkten ($P_{HF} = 40 \text{ W}$) ergibt sich $b = 0,51 \pm 0,02$. Im folgenden wird daher b bei 0,5 fixiert. Dies Abhängigkeit entspricht der bereits diskutierten Zylindergeometrie für das Plasmavolumen. Angesichts eines Elektrodendurchmessers von ca. 10 cm bei vergleichsweise kleinem h ist das Ergebnis verständlich.

Für den Fitparameter $A=A(P_{HF})$ muß die Bedingung $A(0)=0$ erfüllt sein, um den Grenzfall $n_0 = 1,37$ auch bei $P_{HF} \rightarrow 0$ zu sichern. Abweichend von (5.9) wird keine lineare Abhängigkeit zwischen A und P_{HF} beobachtet sondern ein unterproportionaler Verlauf (Abb. 5.12). Dies deutet auf eine Sättigung bei der plasmachemischen Umwandlung hin. Ein höherer Leistungseintrag erzeugt mehr Folgeprodukte infolgedessen die Konzentration umsetzbarer Ausgangsmoleküle sinkt.

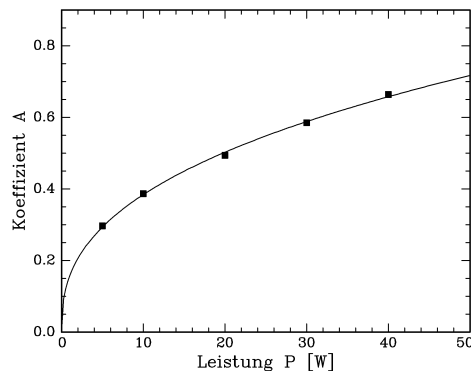


Abbildung 5.12:
 Fit-Parameter A (5.10) als Funktion
 der Entladungsleistung.
 Die Anpassung liefert $A=c \cdot P^a$
 ($c = 0,157$, $a = 0,388$, $\chi^2 = 4,7 \cdot 10^{-5}$)

Es zeigt sich, daß sich der Brechungsindex der bei unterschiedlichen Entladungparameter abgeschiedenen HMDSO-Plasmapolymerschichten, sehr gut durch eine funktionelle Abhängigkeit der Art

$$n = n_0 + \frac{c \cdot P_{\text{HF}}^a}{p^b} \quad (5.11)$$

mit $n_0 = 1,37$ (Brechungsindex des Monomers)

$c = 0,157$, $a = 0,388$, $b = 0,5$

dargestellt werden kann. Der gefundene einfache Zusammenhang berücksichtigt die aus der Literatur bekannten prinzipiellen Abhängigkeiten von Leistung und Druck unter Einbeziehung der konkreten Reaktionsbedingungen.

5.3.2 Dispersion

Das Dispersionsverhalten der Plasmapolymerschichten hängt in komplizierter Weise von der elektronischen Struktur des Materials ab. Die Modellvorstellungen, die in Kap. 2.2.2 erarbeitet wurden, reichen in der Regel nicht aus, einen direkten Zusammenhang zwischen der physikalisch-chemischen Struktur der Plasmapolymerschichten und dem Brechungsindex mit seiner spektralen Abhängigkeit herzustellen. Eine qualitative Diskussion unter Berücksichtigung des Einflusses der Abscheidebedingungen ist daher Inhalt dieses Abschnittes.

Bei nicht zu hohen Werten der spezifischen Energie (5.3) sind die von uns untersuchten HMDSO-Plasmapolymerschichten - wie die meisten konventionellen Polymere - im sichtbaren Spektralbereich transparent und zeigen keine selektiven Absorptionslinien. In diesem Bereich, zwischen den Resonanzstellen der Elektronenübergänge im UV und den Molekülschwingungen im IR, zeigen die Plasmapolymere normale Dispersion, die mit Sellmeier- oder Cauchy-Modellen beschrieben werden kann.

Der transparente Bereich der Schichten erstreckt sich zu höheren Wellenlängen hin über den uns meßtechnisch zugänglichen hinaus, während er beim Übergang zum UV/VUV mit einer Absorptionskante meist knapp unterhalb 300 nm endet. Von Mota et.al. /Mo95/ wird beispielsweise für HMDSO-Plasmapolymerschichten, die bei geringer spezifischer Energie (15 Pa, 10 W) hergestellt wurden, ein Extinktionsindex k von ca. $1 \cdot 10^{-4}$ bei 4 eV (310 nm) berichtet. Dies ist in Übereinstimmung mit eigenen spektroskopischen Messungen von M. Friedrich /Po93/.

Ein Problem kann bei Schichten auftreten, die bei einer hohen spezifischen Energie hergestellt werden. Man beobachtet starke Streuverluste in den Schichten, wenn durch Gasphasenpolymerisation gebildete Pulverpartikel in die wachsende Schicht eingebaut wurden.

Bei *in situ* ellipsometrischen Messungen ($\lambda = 632,8$ nm) beobachtet man, daß beim Aufwachsen von HMDSO-Plasmapolymerschichten die $\Delta(\Psi)$ -Kurven auch für dicke Schichten über mehrere Perioden (2.31) im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinander liegen. Das wäre bei opaken Schichten nicht möglich und erlaubt es uns (bis auf Ausnahmen, die im Kap. 5.4 beschrieben werden) $k = 0$ zu setzen. Eine quantitative Bestimmung des sehr kleinen Extinktionsindex mit der zur Verfügung stehenden ellipsometrischen Technik ist praktisch nicht möglich, da die Genauigkeit bei der Bestimmung von k bei $k \rightarrow 0$ signifikant nachläßt /As76/.

Abbildung 5.13 zeigt den Dispersionsverlauf von HMDSO-Plasmapolymerschichten, die unter Variation des Entladungsdruckes hergestellt wurden. Zu sehen ist der typisch unstrukturierte Verlauf mit normaler Dispersion. Bis auf eine Verschiebung im absoluten Wert lassen sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Proben erkennen. Den Dispersionskurven liegen Messungen zwischen 300 und 800 nm bei drei Einfallswinkeln (65° , 70° , 75°) und einer Schrittweite von 5 nm zugrunde. Die Auswertung der Meßkurven erfolgte mit einem einfachen Sellmeier-Fit. Die "Resonanzfrequenz" λ_0 liegt bei ca. 120 nm und verschiebt sich mit steigendem Druck leicht zu niedrigeren Wellenlängen. Die Fitqualität χ^2 ist mit 4 bei der 10 Pa Schicht am besten, sie liegt sonst bei $\chi^2 = 10$.

Zum Vergleich wurden die nach (5.11) berechneten Brechungsindizes bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ in die Abbildung eingetragen. Bei 30 Pa, 10 W ist eine Grenze beim Übergang zu ölig, klebrigen Schichten erreicht.

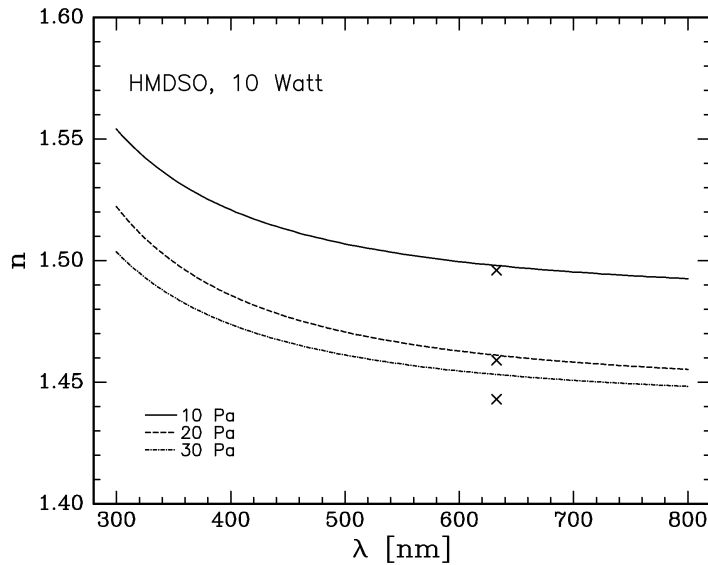


Abbildung 5.13: Dispersion von HMDSO-Plasmapolymerschichten ($P = 10 \text{ W}$, $p = 10, 20, 30 \text{ Pa}$)
 Fit-Modell: Sellmeier, Zum Vergleich sind bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ die nach (5.11) berechneten Brechungsindizes eingetragen.

Um das Dispersionsverhalten unterschiedlicher Materialien untereinander vergleichen zu können, benutzt man die Abbe-Zahl v_d , die das Verhältnis Brechung zu Dispersion beschreibt.

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c} \tag{5.12}$$

- d $\lambda = 587,56 \text{ nm}$
- F $\lambda = 486,13 \text{ nm}$
- C $\lambda = 656,27 \text{ nm}$

Der Nenner $n_f - n_c$ wird auch als Hauptdispersion bezeichnet. Eine großer Wert für die Dispersion bedeutet eine starke Änderung des Brechungsindex mit der Wellenlänge.

Trägt man die optischen Daten für die in unterschiedlichsten Experimenten (Leistung, Druck, Gasstrom, Anregungsfrequenz) hergestellten HMDSO-Plasmapolymerschichten in einem v - n -Diagramm auf (Abb. 5.14), so sieht man, daß die Plasmapolymere nicht aus dem für optische Gläser üblichen v - n -Zusammenhang herausfallen. Sie zeigen typischerweise niedrigere Brechungsindizes als die anorganischen Gläser, da ihnen die - bei Gläsern vorhandenen - Schwermetallionen als (hoch)polarisierbare Einschlüsse fehlen. Nur in Ausnahmefällen - bei extremer Prozeßführung - kommt man in den Bereich der Schwerflint-Gläser. Generell ist nicht zu erwarten, daß man mit Plasmapolymeren in Bereiche hoher Brechzahl bei niedriger Dispersion (hohe Abbe-Zahl) vordringen kann.

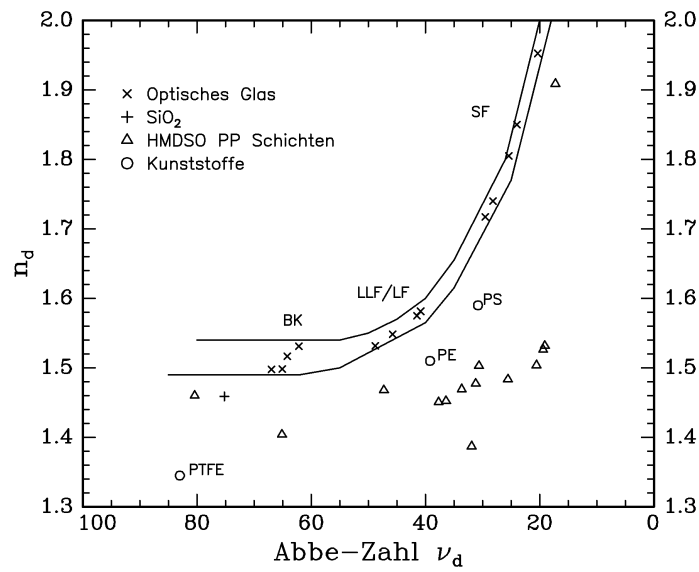


Abbildung 5.14:

Abbe-Diagramm von HMDSO-Plasmapolymerschichten im Vergleich mit anderen

Materialien. $\nu_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C)$

Gläser: **BorKron**, **LeichtFlint**, **SchwerFlint**

Kunststoffe: **PolyEthylen**, **PolyStyren**, **PolyTetraFluorEthylen**

5.3.3 Zumischung von Sauerstoff bzw. Wasserstoff

Eine **Variation des Monomers** kann durch die Wahl einer chemisch anderen Verbindung erfolgen, wie es im Abschnitt 5.2 getan wurde, oder durch gezielte **Zumischung** reaktiver oder nichtreaktiver Gase. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Varianten exemplarisch untersucht. In diesem Abschnitt sollen einige ausgewählte Experimente zur Zumischung von Sauerstoff und Wasserstoff zeigen, welche Änderungen prinzipiell zu erwarten sind.

So wurde in einigen Versuchsreihen Sauerstoff bzw. Wasserstoff zu HMDSO zugemischt und so die Zusammensetzung des Ausgangsgases verändert. Ersetzt man bei gleichem Totaldruck eine bestimmte Menge HMDSO durch Sauerstoff oder Wasserstoff, so beobachtet man eine Verringerung bzw. Erhöhung des Brechungsindex $n_{632,8\text{nm}}$ um bis zu 0,05 (Abb. 5.15). Systematische Untersuchungen erfolgten dabei allerdings nicht. Die im gewählten Experiment erreichten geringen Änderungen deuten auch darauf hin, daß - analog der Diskussion im Kapitel 5.2 - für die Variation des Brechungsindex die Entladungsbedingungen selbst einen größeren Einfluß haben als die Wahl des Monomers oder etwaige Beimischungen.

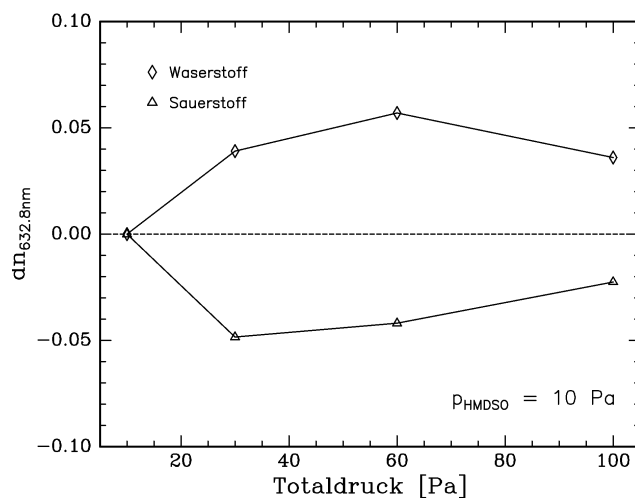


Abbildung 5.15:
Änderung im Brechungsindex ($\lambda=632,8\text{ nm}$)
von HMDSO-Plasmapolymerschichten bei
Zumischung von O_2 bzw. H_2 ,
 $P_{\text{tot}} = P_{\text{HMDSO}} + P_{\text{H}_2/\text{O}_2}$
($P = 25\text{ W}$, $d = 400\text{ nm}$, $p_{\text{HMDSO}} = 10\text{ Pa}$)

IR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß bei Sauerstoffzumischung erwartungsgemäß insbesondere der Anteil von CH_2 -Brücken im Plasmapolymer zurückgeht. Auch die Intensität von Molekülschwingungen der Art Si-CH_x verringert sich. Bei einem ausreichenden Angebot des reaktiven Sauerstoff erfolgt die Vernetzung der Schichten anscheinend über die energetisch günstige Si-O-Si -Brücke: die Struktur der Plasmapolymere wird dem SiO_2 ($n_{\text{SiO}_2} = 1.46$) ähnlicher.

Die Zumischung von Wasserstoff dürfte hingegen **Terminationsreaktionen** fördern. Als Folge dieser Abbruchreaktionen werden im Mittel kleinere Molekülbausteine in die Schichten eingebaut. Eine damit verbundene höhere Dichte der Schichten könnte - neben strukturellen Veränderungen - eine Erklärung für den beobachteten höheren Brechungsindex bei Wasserstoffzumischung sein.

5.4 Schichten mit Brechzahlgradienten

In der Lichtleittechnik und der optischen Signalverarbeitung besteht ein beträchtliches Interesse daran, Polymere als Fasermaterial einzusetzen und die traditionellen Gläser zu ersetzen /Ko91/. Dies betrifft weniger den Bereich der langreichweitigen Übertragung, da die Transmissionseigenschaften der Polymere momentan einige Größenordnungen schlechter als die der Gläser sind, als vielmehr Anwendungen bei denen kurze Kommunikationsstrecken im Vordergrund stehen: von LAN's (local area networks) bis hin zu optischen Schichtstrukturen direkt auf dem Chip. Dabei werden nicht so hohe Anforderungen an die optische Transmission gestellt, wichtiger sind die Möglichkeiten zu Faserkopplung und Strukturierbarkeit, wo Polymere Vorteile besitzen. Zur Erzielung hoher Übertragungsbandbreiten benötigt man in jedem Fall Lichtleitstrukturen, deren Brechzahl im Faserkern nicht konstant ist, sondern die ein definiertes Brechungsindexprofil zum Mantel hin aufweisen.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß sich der Brechungsindex von Plasmapolymerschichten einfach und reproduzierbar durch Variation der Abscheidebedingungen verändern läßt. Da dies auch *in situ* während eines Beschichtungsprozesses möglich ist, kann der Brechungsindex der Schicht während des Aufwachsens geändert werden, so daß optische Gradientenschichten entstehen. In diesem Abschnitt soll dies am Beispiel des HMDSO illustriert werden.

Die Änderungen im Brechungsindex sind am stärksten ausgeprägt, wenn man Extremwerte des spezifischen Energieeintrags wählt. Um die auf diese Weise mögliche Variation im Brechungsindex zu erfassen, wurde eine Prozeßführung bei niedrigem Druck und im **abgeschlossenen Reaktor**, d.h. bei Gasdurchstrom Null, gewählt.

Bei dieser Prozeßführung kann sich während des Schichtwachstums kein plasmachemisches Gleichgewicht einstellen, da ein fortwährender Verbrauch des Monomers durch dessen Einbau in die aufwachsende Schicht stattfindet und kein Monomer nachgeliefert wird. Das äußert sich in einer stark zeitabhängigen **Gaszusammensetzung** (Abb. 5.16a). Das **Schichtwachstum** ist aus diesem Grund ebenfalls zeitabhängig und geht nach hinreichend langer Entladungszeit infolge des Verbrauchs des Monomers gegen Null (Abb. 5.16b).

Die **chemische Struktur** der so hergestellten Schichten spiegelt den komplizierten Prozeß der Umwandlung des Ausgangsgases bis zum vollständigen Verbrauch (Wachstum Null) wider. Abbildung 5.17a zeigt das Tiefenprofil der atomaren Zusammensetzung für eine HMDSO-Plasmapolymerschicht, die im abgeschlossenen Reaktor hergestellt wurde. Im Ergebnis kann die Ausbildung eines **Brechungsindex-Tiefenprofils** beobachtet werden (Abb. 5.17b).

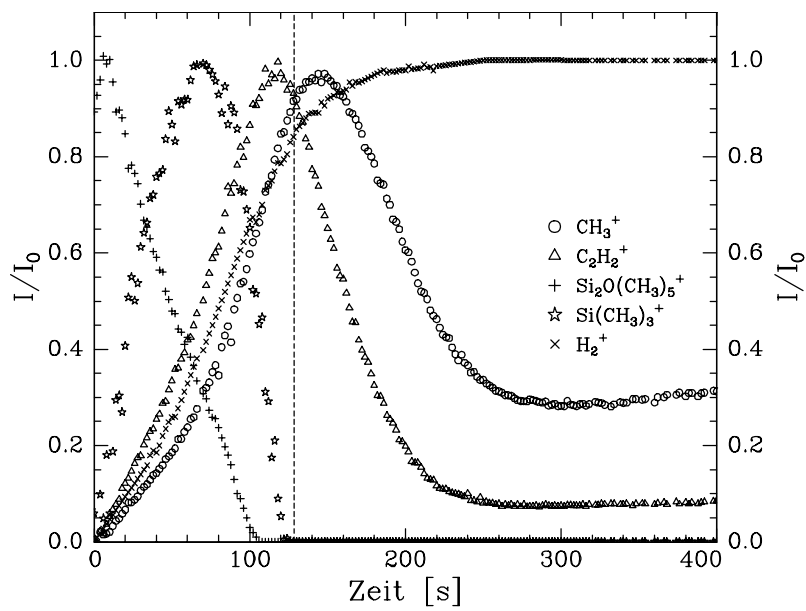


Abbildung 5.16a

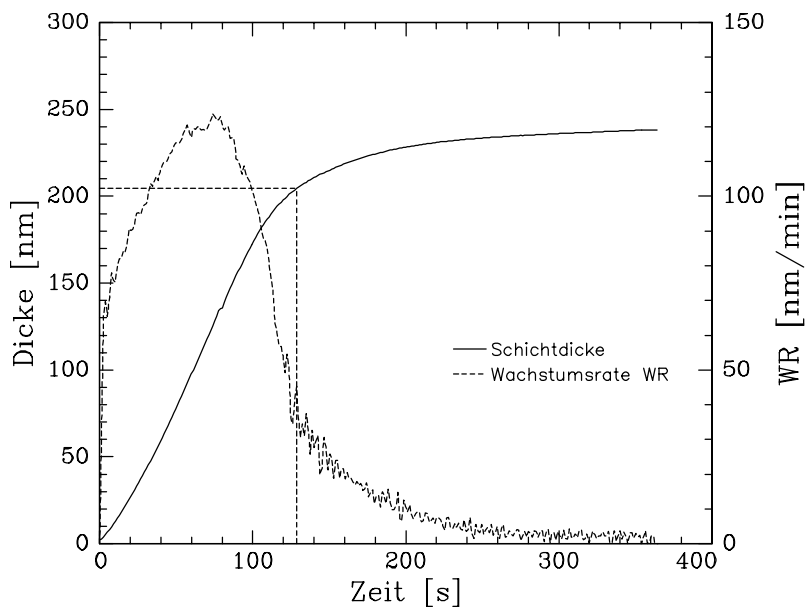


Abbildung 5.16b

Abbildung 5.16a, b:

HMDSO-Plasmapolymerisation im abgeschlossenen Reaktor ($p_0 = 8 \text{ Pa}$, $P = 30 \text{ W}$)

- Zeitverlauf der Gaszusammensetzung anhand ausgewählter Moleküle (massenspektrometrische Neutralgasanalyse, Intensitäten normiert auf Maximum I_0)
- Wachstumsrate WR und Dickenverlauf (*in situ* Ellipsometrie) in Abhängigkeit von der Entladungsdauer. Für die Berechnung der Dicke wurde das in Abb. 5.17b gezeigte Brechungsindexprofil genutzt.

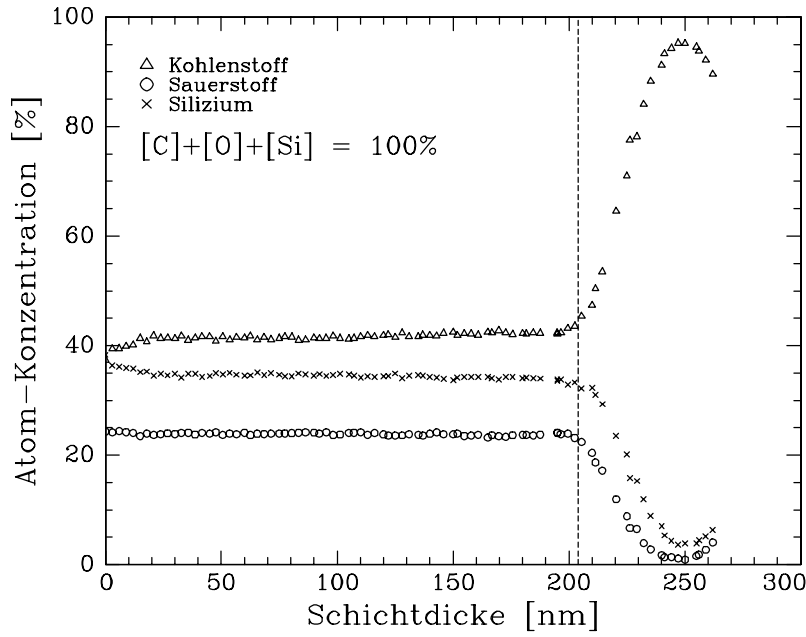


Abbildung 5.17a

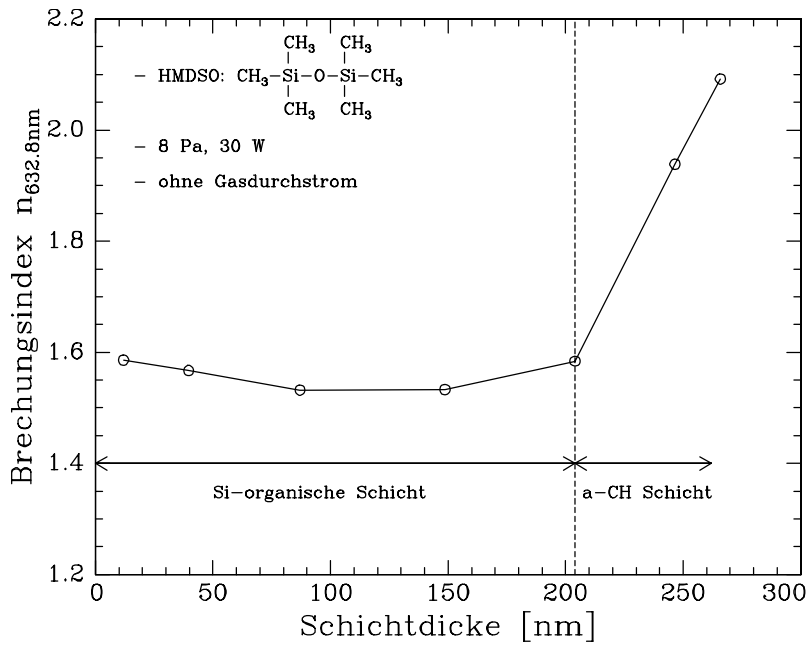


Abbildung 5.17b

- Abbildung 5.17a, b:
 HMDSO-Plasmapolymerisation im abgeschlossenen Reaktor ($p_0 = 8 \text{ Pa}$, $P = 30 \text{ W}$)
 a) Tiefenprofil der atomaren Zusammensetzung (XPS + Ionenstrahlabtrag)
 b) Tiefenprofil des Brechungsindex ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Für die Meßpunkte mit $n > 1,8$ ist $k \neq 0$.

Die Analyse der Gaszusammensetzung (Abb. 5.16a) im abgeschlossenen Reaktor zeigt, daß das Monomer, welches durch das Fragment $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$ repräsentiert wird, kontinuierlich abgebaut wird und nach ca. 100 s nicht mehr nachweisbar ist. In der Folge dieses plasmachemischen Abbaus entstehen eine Reihe von Folgeprodukten (silicium-organische Spezies, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff), die sich anhand ausgewählter Bruchstückionen identifizieren lassen. Die Konzentration der siliciumhaltigen Molekülspezies bestimmt die **Wachstumsrate** (Abb. 5.16b). Dies kann man am fast zeitgleichen Maximum von Wachstumsrate und - stellvertretend - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ sowie dem daran anschließenden Abfall sehen. Nach dem Verbrauch der siliciumhaltigen Spezies finden sich nur noch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe (C_2H_2^+ , CH_3^+) im Gasraum. Die Wachstumsrate fällt weiter ab, bis sie schließlich in einer extrem wasserstoffreichen Entladung nahezu Null erreicht.

Für das **XPS-Tiefenprofil** (Abb. 5.17a) der derart hergestellten Schichten wurden diese mit einem Ionenstrahl (Ar^+ , 5 keV) schrittweise abgetragen. Ausgehend vom Substrat ($d = 0$) erkennt man einen relativ dicken homogenen Bereich, der ca. 80% der Gesamtschichtdicke von 260 nm ausmacht. Dieser Bereich entstand während der ersten 120 s der Beschichtung, als im Gasraum noch siliciumhaltige Spezies vorhanden waren. Die erstaunliche Homogenität dieses Bereichs steht scheinbar im Widerspruch zu der drastischen Änderung, die sich in dieser Zeit im Gasraum vollzieht. Anscheinend besteht eine Präferenz zum Einbau der energetisch günstigen Siloxanstruktur $\text{C}_x\text{O}_y\text{Si}_z$, solange im Gasraum alle Atomsorten angeboten werden. Der ganz leichte Anstieg im Kohlenstoffgehalt, den man in Abbildung 5.17a erkennen kann, rührt möglicherweise vom zusätzlichen Einbau von Kohlenwasserstoffverbindungen her, der aber aufgrund der sehr viel höheren Wachstumsrate der Siliciumorganika kaum ins Gewicht fällt. Erst nach dem vollständigen Verbrauch der silicium- bzw. sauerstoffhaltigen Komponenten im Gasraum wächst nun bei sehr niedriger Wachstumsrate eine kohlenstoffreiche Schicht auf.

Die strukturelle Inhomogenität der Schicht zeigt sich auch in dem **Brechungsindex-Tiefenprofil**. Zur Bestimmung des Profils wurde folgende Herangehensweise gewählt: Mit Hilfe eines metallischen Shutters ist es möglich, die sich auf der Elektrode befindende Probe während der Entladung entweder dem Plasma auszusetzen oder abzudecken. Zur Beschichtung der Probe wird die Abdeckung schnell und ohne Unterbrechung der Entladung an die geerdete Reaktorwand geführt und die Probe so dem Plasma ausgesetzt. Nach einer bestimmten Beschichtungszeit wird die Probe wieder abgedeckt. In mehreren Versuchsserien erfolgte nun die Schichtabscheidung auf dem Substrat erst nach einer gewissen Brenndauer t der Entladung (z.B. $t = 0, 50, 100$ s) für einen kurzen Zeitabschnitt δt . Die Beschichtung wurde beendet, wenn die in δt erreichte Schichtdicke ca. 30 bis 60 nm betrug. Die so zu verschiedenen Zeitpunkten der Entladung hergestellten Schichten stellen quasi Ausschnitte aus dem Zeitverlauf der Entladung im abgeschlossenen Reaktor dar. Eine anschließende spektralellipsometrische Analyse dieser Schichten liefert Brechungsindex und Dispersion, wobei für diese dünnen Schichten in guter Näherung ein konstanter Brechungsindex angenommen werden kann (Einschichtmodell). Aus den Messungen zu verschiedenen Zeiten t kann das Brechungsindex-Tiefenprofil der Schichten rekonstruiert werden, ohne daß Annahmen über die Form des Profils getroffen werden müssen.

Neben dem bereits in Abbildung 5.17b gezeigten Verlauf wurde das Brechungsindex-Profil auch für Schichten ermittelt, die bei höherem Anfangsdruck im abgeschlossenen Reaktor hergestellt wurden (Abb. 5.18).

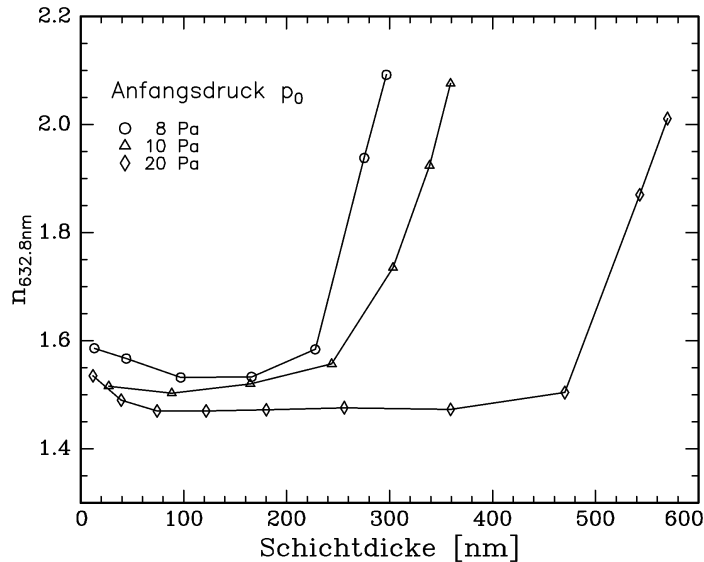


Abbildung 5.18:
Brechungsindex-Tiefenprofil ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) für HMDSO-Plasmapolymerschichten, hergestellt im abgeschlossenen Reaktor ($P = 30 \text{ W}$, $p = 8 \text{ Pa}$, 10 Pa , 20 Pa)
Für die Meßpunkte mit $n > 1,8$ ist $k \neq 0$.

Man erkennt deutlich **zwei unterschiedliche Bereiche** im Brechungsindex-Verlauf. Der erste Bereich beginnt an der Substratoberfläche und umfaßt ca. 80% der Gesamtschichtdicke. Er ist durch einen nahezu konstanten Brechungsindex gekennzeichnet, der Werte annimmt, wie sie aus den Durchstromexperimenten bekannt sind und die typisch für Polymermaterialien sind (1,46 ... 1,58). Dabei deutet der geringe Brechungsindexanstieg in der Nähe des Substrates auf die Ausbildung einer (haftvermittelnden) Interface-Schicht zwischen Substrat und Plasmapolymerschicht hin.

Der sich daran anschließende zweite Bereich ist wesentlich dünner und durch einen starken Anstieg des Brechungsindex auf Werte ≈ 2 gekennzeichnet. Die Schichten sind auch nicht mehr transparent, sondern haben einen Extinktionsindex $k_{632,8\text{nm}}$ zwischen 0,01 und 0,13 ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Der Brechungsindexanstieg erfolgt über eine Dicke $< 100 \text{ nm}$. Der abrupt einsetzende Anstieg im Brechungsindex erklärt sich aus der beobachteten ebenso scharf einsetzenden Änderung der chemischen Zusammensetzung, wie es für die bei 8 Pa hergestellte Schicht in Abbildung 5.17 zu sehen ist.

Ausgehend von den Untersuchungen zur Gaszusammensetzung läßt sich feststellen, daß in einem eng begrenzten Abschnitt ein Übergang stattfindet vom überwiegenden Einbau polymerbildender Bausteine zum Einbau eines höherbrechenden Materials. Da für dieses höherbrechende Material nur Kohlenstoff und Wasserstoff als Schichtbildner in Frage kommen (Abb. 5.16a), entsteht eine sogenannte amorphe Kohlenwasserstoffschicht. Für solche a-C:H-Schichten, die gezielt in Entladungen hergestellt werden, die

von vornherein nur C_nH_m -Verbindungen enthalten, sind aus der Literatur Brechungsindizes um 2,0 bekannt /Co89, Or88, Vo92/ bei $k \neq 0$.

Daß die in Abbildung 5.18 gezeigte Gradientenstruktur, die durch eine Anzahl Einzelmessungen rekonstruiert wurde, sehr gut mit der tatsächlichen Struktur übereinstimmt, zeigt Abbildung 5.19. Es wird das Spektrum $\{\Delta_{\text{exp}}(\lambda), \Psi_{\text{exp}}(\lambda)\}$ einer vollständigen Gradientenschicht (Beschichtungszeit $t = 420$ s) mit dem theoretischen Spektrum verglichen, daß sich aus den 7 Einzelschichten nach Abb. 5.18 ergibt. Trotz der Tatsache, daß die Schichten in unterschiedlichen Beschichtungsexperimenten hergestellt wurden, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Damit wird eine notwendige Voraussetzung für die gewählte Herangehensweise bei der Profilbestimmung, die Reproduzierbarkeit des Plasmapolymersationsprozesses, eindrucksvoll bestätigt. Die Abweichung der Spektren bei Wellenlängen $\lambda < 350$ nm rührt daher, daß der Extinktionsindex $k(\lambda)$ der obersten a-C:H-Schicht durch den gewählten Ansatz (2.47b) nicht ausreichend gut beschrieben wird.

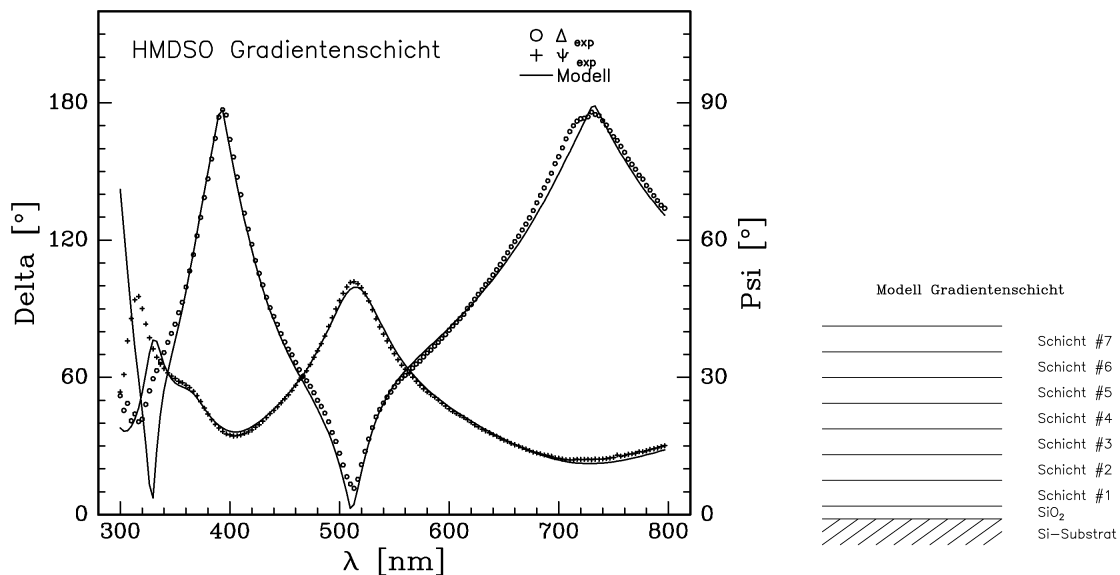


Abbildung 5.19:

Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Spektrum einer HMDSO-Gradientenschicht ($\chi^2 = 3,8$). Das theoretische Spektrum ergibt sich aus einem Stapel von 7 Schichten nach Abb. 5.18.

Herstellung: abgeschlossener Reaktor, $p = 10$ Pa, $P = 30$ W, $t = 420$ s

Die Tatsache, daß man bei den HMDSO-Gradientenschichten diese beiden **strukturellen Grenzlagen** finden kann (silicium-organische, polymerähnliche Schichten bzw. amorphe Kohlenwasserstoffschichten), erlaubt einen empirischen Ansatz für die Erklärung der Abhängigkeit $n(p)$ des Brechungsindex vom Entladungsdruck der homogenen HMDSO-Plasmapolymerschichten (Abb. 5.5, S. 82). Brechungsindex und Dichte ρ der Schichten entstehen durch die effektive Mischung zweier Komponenten, die bei den unterschiedlichen Drücken mit unterschiedlichen Anteilen f_i am Aufbau der Schicht beteiligt sind. Ohne

die Komponenten im einzelnen genauer kennzeichnen zu wollen, legen die bisherigen Ergebnisse nahe, daß eine Komponente als silicium-organisches Polymer zu charakterisieren ist ($n_1 \approx 1,4$; $\rho_1 \approx 1 \text{ g/cm}^3$) und die andere Komponente vergleichsweise hohe Werte für Brechungsindex und Dichte hat ($n_2 \approx 2$; $\rho_2 \approx 2,4 \text{ g/cm}^3$), wie sie für amorphe Kohlenwasserstoffschichten berichtet werden /Vo92/.

Bei vorgegebenen Dichten ρ_i läßt sich das Mischungsverhältnis der Komponenten aus der experimentell gemessenen Dichte ρ (Abb. 5.5, S. 82) der Schichten ermitteln. Es gilt:

$$\rho = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2 \quad (5.13)$$

mit $f_1 + f_2 = 1$ folgt

$$f_1 = \frac{\rho_2 - \rho}{\rho_2 - \rho_1} \quad (5.14)$$

Nach (2.52, 2.54) erhält man den effektiven Brechungsindex n der Mischschicht unter Verwendung des Lorentz/Lorenz oder Bruggemann-EMA Modells.

Zur Modellierung des effektiven Brechungsindex n der bei unterschiedlichem Druck abgeschiedenen HMDSO-Schichten müssen die Parameter n_1 , n_2 , ρ_1 , ρ_2 unter Minimierung der Fehlerfunktion ζ (5.15) angepaßt werden.

$$\xi = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z \sqrt{(n_1^{\text{exp}} - n_1)^2} \quad (5.15)$$

n_1^{exp}	gemessener Index der Schichten
n_1	berechneter effektiver Brechungsindex
z	Anzahl der Meßpunkte

Im Ergebnis der EMA-Modellierung wurden folgende Parameter ermittelt: $n_1=1,464$, $n_2=2,101$, $\rho_1=1,088$, $\rho_2=2,710$ ($\zeta = 0,02$). Diese liegen im erwarteten Bereich und unterstützen damit den Modellansatz. Für die Modellierung wurde n_2 als reelle Größe angesetzt ($k=0$).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Nach einer Darstellung der physikalischen Grundlagen der Ellipsometrie und der experimentellen Ausgangssituation wird in dieser Arbeit die **Plasma-Festkörper-Wechselwirkung** am Beispiel der beiden Prozesse Plasmamodifizierung und Plasmapolymersation untersucht.

Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung des **Brechungsindex** von plasmamodifizierten Polymeroberflächen und von Plasmapolymerschichten, der durch die Plasmabedingungen beeinflusst wird. Aus diesem Grund erfolgt im Kapitel 4.1 eine ausführliche Diskussion der möglichen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Plasma und Festkörperoberfläche. Es wird herausgearbeitet, daß Plasmamodifizierung und -polymerisation nur zwei unterschiedliche Aspekte der Plasma-Festkörper-Wechselwirkung betonen: einerseits die Veränderung der Oberfläche durch Reaktionen mit den Plasmaspezies und andererseits die Materialdeposition durch Schichtwachstum. Parallel dazu hat das Plasma auch immer eine materialabtragende Funktion durch plasmachemisches Ätzen, die - besonders bei der Analyse der Plasmamodifizierung - berücksichtigt werden muß.

Untersuchungsgegenstand waren einerseits konventionelle Polymere (PE, PS), die Niedertemperatur-Plasmen nichtschichtbildender Gase (CF_4 , O_2) ausgesetzt wurden, um in einem dünnen Oberflächenbereich eine chemische und strukturelle Modifizierung zu erhalten. Für die Präparation der ausgewählten Modellpolymere Polyethylen und Polystyren legten ellipsometrische **Simulationsrechnungen** Dünnschichttechniken nahe.

Andererseits wurden die in Plasmen organischer Dämpfe - vorrangig HMDSO - abgeschiedenen Plasmapolymerschichten untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde - neben anderen Diagnostikmethoden - in erster Linie das optische **Meßverfahren** Ellipsometrie zur Charakterisierung dünner Polymerschichten eingesetzt. Dieses in der Theorie anerkannte Verfahren erweist sich auch in der Praxis als äußerst empfindliches Meßinstrument bei der Untersuchung von Plasmamodifizierung und Plasmapolymersation. Eine Anpassung der Ellipsometrie bei der Anregung von Oberflächenplasmonen an die Meßsituation bei der Modifizierung von Polymeroberflächen wurde erfolgreich durchgeführt.

Durch vergleichende Untersuchungen mit XPS, SIMS und FTIR gelingt teilweise eine Korrelation zwischen molekularer Struktur und den makroskopischen optischen Eigenschaften.

Plasmamodifizierung

Ausgehend von einem anschaulichen, physikalisch begründeten Modifizierungsmodell führen zunächst Simulationsrechnungen bezüglich der Empfindlichkeit ellipsometrischer Messungen zu einer Optimierung der Meßkonfiguration. Insbesondere wurden bei der Verwendung von Silicium als Substratmaterial gezielt oxydische Zwischenschichten zur Erhöhung der Meßempfindlichkeit genutzt.

Der Aufbau einer ATR-Anordnung zur Anregung von Oberflächenplasmonen (Kretschmann-Konfiguration) führte zu einer weiteren Steigerung der ellipsometrischen Meßempfindlichkeit, besonders bei extrem dünnen Schichten mit Schichtdicken unter 10 nm. Die Anwendung dieses speziellen

ellipsometrischen Verfahrens zur Analyse plasmamodifizierter Polymere findet sich in der Literatur nicht. Die ausgewählten Ergebnisse haben daher einen hohen Neuigkeitsgrad.

Im Ergebnis der Messungen wird ein Zweischichtmodell zur Interpretation der Modifizierung der Polymerschichten herangezogen. Die Vorstellung, daß sich eine Modifizierungsschicht mit konstanter Dicke und konstantem Brechungsindex ausbildet, die durch den gleichzeitig erfolgenden Schichtabtrag zunehmend die optischen Eigenschaften der dünnen Schicht bestimmt, wird durch den experimentellen Befund bestätigt.

Bei Polyethylen führt die Fluorierung zu einer Brechungsindexerniedrigung, die Oxydation zu einer Erhöhung des Brechungsindex in der modifizierten Oberflächenschicht. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit den - aus der Literatur bekannten - molaren Polarisierbarkeiten der unter Plasmaeinwirkung in der Oberfläche neu gebildeten funktionellen Gruppen.

Die Modifizierung von Polystyren im O_2 Plasma führt zu einer Verringerung des Brechungsindex in der Modifizierungsschicht. Die durch Strukturanalysen nachgewiesenen sauerstoffhaltigen Gruppen haben zwar eine höhere molare Polarisierbarkeit als lineare CH_x -Gruppen; allerdings ist sie um ca. den Faktor 4 niedriger als die molare Polarisierbarkeit der aromatischen Ringstruktur, die durch das Ionenbombardement im Plasma teilweise zerstört wird. In der Summe erfolgt eine Brechungsindexerniedrigung.

Die bei der Fluorierung von Polystyren beobachtete Brechungsindexerhöhung für die modifizierte Oberflächenschicht kann mit dieser Argumentation nicht erklärt werden. Vielleicht liefert die Substitution von Wasserstoff in der Phenylgruppe durch Fluor einen Erklärungsansatz; allerdings sind molekulare Daten dazu nicht vorhanden. Hier sind noch weitergehende Untersuchungen notwendig.

Die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht liegt unter 12 nm, typische Werte sind ca. 5 nm.

Hinweise auf die Existenz eines Übergangsbereichs in der modifizierten Oberflächenschicht lieferten *in situ* Messungen bei Modifizierung und nachfolgendem Schichtabtrag.

Plasmapolymerisation

Die Untersuchung dünner Schichten auf bekannten Substraten (vorrangig Silicium) ist ein klassisches Aufgabengebiet der Ellipsometrie. Trotzdem finden sich in der Literatur nur wenige systematische Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften von Plasmapolymeren.

In dieser Arbeit wurden eine Reihe interessanter Fragestellungen bearbeitet: z.B. wie der Brechungsindex von den Entladungsbedingungen beeinflusst wird. Obwohl die meisten Messungen an dem Modell-Plasmapolymer HMDSO (Hexamethyldisiloxan) erfolgten, werden einige allgemeingültige Aussagen gewonnen. So steigt der Brechungsindex der silicium-organischen Plasmapolymere mit dem spezifischen Energieeintrag ins Plasma. Die gefundene Abhängigkeit wird durch Modellvorstellungen zur Größe des aktiven Plasmavolumens gestützt. Der Energieeintrag läßt sich - bei sonst konstanten Bedingungen - durch eine Verringerung des Entladungsdrucks bzw. eine Erhöhung der eingespeisten HF-Leistung steigern und erlaubt so die Herstellung von Plasmapolymerschichten mit einem definierten Brechungsindex, der zudem über weite Bereiche variiert werden kann.

Durch eine nichtstationäre Prozeßführung (abgeschlossener Reaktor) gelingt die Herstellung von Plasmapolymerschichten mit einem Brechungsindex-Tiefenprofil. Die Entstehung des Profils ist auf die

beobachtete zeitabhängige plasmachemische Umwandlung des Ausgangsgases zurückzuführen, in deren Folge sich die Zusammensetzung der Gasphase und die der Schichten drastisch ändert.

Durch die geeignete Einbeziehung anderer Meßverfahren wie Infrarotspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie gelingt ein Beitrag zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Bei der Untersuchung von Gradientenschichten hat das zerstörungsfreie Meßverfahren Ellipsometrie unstrittige Vorteile, die anhand einiger exemplarischer Untersuchungen unter Beweis gestellt werden.

Zukünftige Untersuchungen sollten gezielt die Frage des Brechungsindexgradienten im Oberflächenbereich plasmamodifizierter Polymere beinhalten. Dazu können *in situ* Messungen während der Plasmamodifizierung eventuell sogar mit dem Verfahren der Oberflächenplasmonen-Ellipsometrie erfolgen.

Weiterführende Untersuchungen sind auch durch die Umsetzung neuer Entwicklungen auf dem Gebiet der Ellipsometrie möglich. Dies sind beispielsweise der Vorstoß in die traditionell nicht untersuchten Wellenlängenbereiche Infrarot /Rö90/ oder Ultraviolett /Zu95/ sowie die Entwicklung von Geräten mit extrem kurzer Meßzeit, die es erlauben Schichtwachstumsprozesse zeitaufgelöst *in situ* und spektral zu untersuchen.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

AFM	atomic force microscopy	PE	Polyethylen
ar	aromatisch	PMMA	Polymethylmethacrylat
ARXPS	angle resolved (winkelaufgelöste) XPS	PS	Polystyren
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	PTFE	Polytetrafluorethylen
BK7	BorKron-Glas	RA	rotierender Analysator
D	Dielektrikum	RAE	~ Ellipsometrie
DEOXY	Dimethyldiethoxysilan	SF	Schwerflintglas
EMA	effective medium approximation	SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
EMT	Effektivmedium-Theorie	SP	surface plasmons
FTIR	Fouriertransform Infrarotspektroskopie	STM	scanning tunnel microscopy
HD	high density	TEOS	Tetraethylorthosilicat
HF	Hochfrequenz	TFE	Tetrafluorethen
HMDSN	Hexamethyldisilazan	TMDSO	Tetramethyldisiloxan
HMDSO	Hexamethyldisiloxan	TOF	time of flight (Flugzeit)
IR	Infrarot	TRIM	Transport of Ions in Matter /Zi85/
LD	low density	UHMW	ultra high molecular weight
LF	Leichtflintglas	VIS	sichtbarer Spektralbereich
LL	Lorentz/Lorenz	VMDSO	Divinyltetramethylsiloxan
lok	lokal	VUV	Vakuum Ultraviolett
M	Metall	WR	Wachstumsrate
MS	Massenspektrometrie	XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
α	atomare Polarisierbarkeit, Winkel (4.5)	μ	relative Permeabilität
β	Prismenwinkel (S. 14)	μ_0	absolute Permeabilität
β	Konstante	μ_i	Oszillatorstärke
χ^2	gewichtete Fehlerfunktion	v, v_d	Wellenzahl, Abbe-Zahl
Δ	Phasendifferenz, ellipsom. Winkel Delta	v_e	Elektronenstoßfrequenz
δ	Phase	Θ	Azimutwinkel
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante	ρ	Quotient der Reflexionskoeffizienten, Ladungsträgerdichte, Massendichte
ϵ'	$\text{Re}\{\epsilon\}$	σ	Winkel (S. 40)
ϵ''	$\text{Im}\{\epsilon\}$	σ	Leitfähigkeit, Standardabweichung
ϵ_0	absolute Dielektrizitätskonstante	τ	Verweilzeit
ϕ, φ	Einfallswinkel	ω	Kreisfrequenz, Rotationsgeschwindigkeit
γ	Dämpfungskonstante	ω_0	Eigenfrequenz
γ	Geometriefaktor, Konstante	ω_p	Plasmafrequenz
λ	Wellenlänge	ξ	Fehlerfunktion
λ	Iterationsparameter, Informationstiefe	Ψ	Amplitudenverhältnis, ellipsometrischer Winkel Psi
λ_0	Resonanzwellenlänge, Konstante		
λ_D	Debye-Länge		

a	kleine Ellipsenhalbachse, Fitparameter	n_D	$n(\lambda = 589,3 \text{ nm})$
A, A_i	Fläche, Konstante	n_d	$n(\lambda = 587,6 \text{ nm})$
\vec{B}	magnetische Induktion	n_e	Elektronendichte
b	große Ellipsenhalbachse, Fitparameter	n_i^+	Ionendichte
c	Fitparameter, Konzentration	\vec{P}	Polarisation
c	Lichtgeschwindigkeit (im Medium)	p	Druck
c_0	Lichtgeschwindigkeit (in Vakuum)	p	parallel
\vec{D}	elektrische Verschiebung	\vec{p}	Parametervektor
D	M x M Matrix	P, \bar{P}	Leistung
\vec{d}	Vektor (3.3)	Q	Gasdurchstrom
d	Schichtdicke	Q	Ladung
d_ϕ	Dickenperiodizität	q, \tilde{q} , \vec{q}	Wellenzahl, Wellenvektor
d_p	Eindringtiefe	R	molare Polarisierbarkeit
E	Energie	\vec{r}	Ortsvektor
\vec{E}, \vec{E}_0	elektrische Feldstärke, Amplitude	r	Radius
e	Elliptizität, Elementarladung	R, \tilde{R}	Reflexionskoeffizient (komplex)
f	Füllfaktor	r, \tilde{r}	Fresnel Koeffizienten
\vec{H}	magnetische Feldstärke	Re	Realteil
h	Abstand zur HF-Elektrode, Höhe	S	Streumatrix
I	Interfacematrix, Einheits-Diagonal-Matrix	s	senkrecht
i	komplexe Einheit $\sqrt{-1}$	s	Schrittweitenparameter
Im	Imaginärteil	T	Temperatur
\vec{j}	Stromdichte	t	Zeit
k	$\text{Im}\{\tilde{n}\}$	U_{bias}	Biasspannung
L	Schichtmatrix	V	molares Volumen, Volumen
l	Zählvariable	v	Tauchgeschwindigkeit
M	molare Masse	V_{eff}	Effektivwert der Spannung
M	Anzahl variabler Parameter	V_{HF}	Potential der HF-Elektrode
m	Masse	V_K	Volumen Kugelabschnitt
m_e	Elektronenmasse	V_p	Plasmapotential, Plasmavolumen
N	Anzahldichte, Anzahl Meßgrößen	V_{pp}	Spitze-Spitze-Spannung
n	$\text{Re}\{\tilde{n}\}$	V_Z	Zylindervolumen
\tilde{n}	Brechungsindex (komplex)	w	spezifische Energie
n_0	Monomer-Brechungsindex	x	Ortskoordinate
n_0, n_2, n_4	Fitparameter Cauchy-Modell	z	Ortskoordinate, Anzahl der Meßpunkte

Literaturverzeichnis

Die Zahlenangabe in [] Klammern ist die jeweilige ISBN-Nummer.

- Ab76 Abelès, F.: *Surface electromagnetic waves ellipsometry*, Surf. Sci. 56(1976)237-251
- Ag90 Agostino, R. d' (Ed.): *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*, Academic Press, Boston, San Diego, 1990, [0-12-200430-2]
- Al88 Alterovitz, S.A.; Woollam, J.A.; Snyder, P.G.: *Variable angle spectroscopic ellipsometry*, Solid State Technol. 31(1988)3,99-102
- As75 Aspnes, D.E.; Studna, A.A.: *High precision scanning ellipsometer*, Appl. Optics 14(1975)1,220-228
- As76 Aspnes, D.E.: *Spectroscopic ellipsometry of solids*, in: Optical properties of solids. New developments. pp. 801-846, ed.B.O. Seraphin, North-Holland Publ., 1976
- As82 Aspnes, D.E.: *Optical properties of thin films*, Thin Solid Films 89(1982)249-262
- As91 Ashok, J.; Varaprasad, P.L.H.; Birch, J.R.: Polyethylene (C₂H₄)_n, in: /Pa91/, S. 957-974
- Az87 Azzam, R.M.A.; Bashara, N.M.: *Ellipsometry and polarized light* North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1987, [0-444-87016-4]
- Be81 Bell, A.T.: *The mechanism and kinetics of plasma polymerization*, in: Topics in Current Chemistry, Vol. 94, Plasma Chemistry III, Springer Verlag, Berlin, 1980
- Be87 Benninghoven, A.; Ruedenauer, F.G.; Werner, H.W.: *Secondary Ion Mass Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987
- Be92 Benninghoven, A.; Wiedmann, L.: *Oberflächenanalytik an Plasmapolymerschichten*, in: Dünnschichttechnologien '92, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992 [3-18-401249-2]
- Bi81 Bieg, K.W.: *Hydrocarbon plasma emission as a means to monitor plasma polymerization*, Thin Solid Films 84(1981)411
- Bi91 Biehler, S.: *Theorie der Randschicht eines schwach ionisierten Hochfrequenz-Plasmas*, Diss. Ruhr-Universität Bochum, 1991
- Bo72 Born, M.: *Optik*, S. 501 ff, Springer Verlag, Berlin, 1972 [3-540-05954-7]
- Bo80 Born, M.; Wolf, E.: *Principles of Optics*, Pergamon Press, London, 6. Ed. 28(1980)
- Bu86 Bu-Abbud, G.H.; Bashara, N.M.; Woollam, J.A.: *Variable wavelength, variable angle ellipsometry including a sensitivities correlation test*, Thin Solid Films 138(1986)27-41
- Ch85 Cho, D.L.; Yasuda, H.K.; Mittal, K.L.: *Adhesion, barrier, and passivation characteristics of plasma polymerized thin films*. Plenum, New York, 1985
- Ch94 Chan, C.M.: *Polymer surface modification and characterization*, Hanser, München, 1994 [3-446-15870-7]
- Co89 Collins, R.W.: *Realtime ellipsometry characterization and process monitoring for amorphous carbon deposition*, Materials Science Forum 52/53(1989)341-364
- Co95 Comfort, J.C.; Urban III, F.K.: *Numerical techniques useful in the practice of ellipsometry*, Thin Solid Films 270(1995)78-84

- Cr78 Cranfill, B.: *Preparation of ultrathin polyethylene foils by film casting*
Rev. Sci. Instrum. 49(1978)2,264-265
- Da90 Davies, D.H.; Miller, R.H.; Maki, S.: *Optical applications of plasma polymer films*,
Polym. Mater. Sci. Eng. 62(1990)343-347
- De93 Desimoni, E.; Zamboni, P.G.: *Spectroscopies for surface characterization*, in /Sa93/
- Do93 Domininghaus, H.: *Plastics for engineers: materials, properties, applications*
Hanser, München, Wien, New York, Barcelona, 1993, [3-446-15723-9]
- Dr89 Drude, P.: *Über Oberflächenschichten (I, II)*,
Ann. d. Phys. u. Chem. 36(1889)532-560,865-897
- En91 Engeln-Müllges, G.; Reuter, F.: *Formelsammlung zur numerischen Mathematik mit Turbo-Pascal-Programmen*, S. 147ff, BI-Wiss. Verlag, Mannheim, Wien, 1991, [3-411-15003-3]
- Ex94 Extrand, C.W.: *Spin coating of very thin polymer films*,
Polym. Engineering and Sci. 34(1994)5,390-394
- Fe87 Feynman, R.P.: *Vorlesungen über Physik, Bd. 2*, S. 206-209, S. 627-636
Oldenburg Verlag, München, Wien, 1987 [3-486-20020-8]
- Fe90 Ferrieu, F.; Lecat, J.H.: *Spectroscopic ellipsometry for the characterization of thin films*,
J. Electrochem. Soc. 137(1990)7,2203-2208
- Fo86 Forouhi, A.R.; Bloomer, I.: *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*, Physical Review B 34(1986)10,7018-7026
- Fr91 Friedrich, M.: *Multireflection arrangements for the NIR spectroscopy of thin films*,
Meas. Sci. Technol. 2(1991)938-940
- Fr95 Friedrich, J.; Wigant, L.; Unger, W. et.al.: *Oberflächenvorbehandlung von Polypropylen in elektrischen Entladungen*, Coating (1995)4,123-127
- Fu93 Fukarek, W.: *Ellipsometrische Dickenbestimmung*, in: Herrman, D.: Schichtdickenmessung,
S. 292-350, Oldenbourg-Verlag, München, 1993 [3-486-22203-1]
- Gr93 Gruenwald, G.: *Plastics: how structure determines properties*
Hanser München, Wien, 1993, [3-446-16520-7]
- Ha91 Hamann, C.; Hietschold, M.: *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie, Berlin, 1991
- He88 Hellwege, K.H.: *Einführung in die Festkörperphysik*,
Springer-Verlag, Berlin 1988 [3-540-18927-0], S. 450
- He91 Heavens, O.S.: *Insight into optics*, Wiley & Sons, New York, 1991 [0-471-92901-8]
- Ho91 Holm, R.T.: *Convention confusions*, in /Pa91/ S. 21-55
- Ho94 Holländer, A.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Wertheimer, M.R.: *Vacuum-Ultraviolet-induced oxidation of polyethylene*, Macromolecules 27(1994)2893-2894
- In77 Inagaki, T.; Arakawa, E.T.; Hamm, R.N.; Williams, M.W.: *Optical properties of polystyrene from the near-infrared to the x-ray region and convergence of optical sum rules*,
Physical Review B 15(1977)6,3243-3253
- In88 Inagaki, N.: *Gas separation membranes plasma-polymerized from mixtures of silanes and fluorocarbons*, J. Appl. Polymer Sci: Appl. Polym. Symp. 42(1988)327-338

- Je91 Jellison, G.E.: *Examination of thin SiO₂ films on Si using spectroscopic polarization modulation ellipsometry*, J. Appl. Phys. 69(1991)11,7627-7634
- Je93 Jellison, G.E.: *Data analysis for spectroscopic ellipsometry*, Thin Solid Films 234(1993)416-422
- Ka88 Kamilli, R.; Paduschek, P.: *Schichtdickenmessung mit Ellipsometrie*, Productronic 6(1988),80-84
- Ka88^a Kaufmann, H.R.; Rossnagel, S.M.: *Analysis of area-ratio effect for radio-frequency diode*, J. Vacuum Science & Technol. A6(4)(1988)2572-2573
- Ka 93 Kasten, H.; Strobl, G.: *Investigation of optical anisotropy at polymer surfaces and in thin polymer films by variable angle ellipsometry*, Fresenius J. Anal. Chem. 346(1993)300-302
- Kö85 Köhler, K.; Coburn, J.W.; Horne, D.E.; Kay, E.; Keller, J.H.: *Plasma potentials of 13.56-MHz argon glow discharges in a planar system*, J. Appl. Phys. 57(1985)1,59-66
- Ko91 Koike, Y.: *High-bandwidth graded-index polymer optical fibre*, Polymer 32(1991)10,1737-1745
- Ko95 Kortshagen, U.: *Electron and ion distribution functions in rf and microwave plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol. 4(1995)172-182
- Kr76 Krevelen van, D.W.: *Properties of polymers*, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1976 [0-444-40955-6]
- Le44 Levenberg, K.: *Quart. Appl. Math.* 2(1944)164-168
- Le78 Lee, J.C.: *Multilayer optical interference coatings via glow discharge polymerization techniques*, Appl. Optics 17(1978)2645-2647
- Li95 Lide, D.R. (Ed.): *CRC Handbook of Chemistry and physics*, 76th Edition, 1995 CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, [0-8493-0476-8]
- Ma63 Marquardt, D.W.: *An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters* J. Soc. Indust. Appl. Math. Vol. II, No. 2, Juni(1963)
- Mä96 Mähl, S.; Lachnitt, J.; Niemann, R. et.al.: *Innovative methods for a deconvolution of XPS-spectra from plasma oxidized polyethylene*, zur Publikation angenommen in: Surface Interface Analysis (1996)
- Mc63 McCrackin, F.L.; Passaglia, E.; Stromberg, R.R.; Steinberg, H.L.: *Measurement of the thickness and refractive index of very thin films and the optical properties of surfaces by ellipsometry*. J. of Research of the Nat. Bureau of Standards - A 67A(1963)4,363-377
- Me93 Meichsner, J.: *Grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung physikalisch-chemischer Prozesse bei der Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen*, Zwischenbericht zum F&E-Vorhaben 13N6115 des BMFT, TU Chemnitz-Zwickau, 1993
- Me95 Meichsner, J.; Nitschke, M.; Rochotzki, R.; Zeuner, M.: *Fundamental investigations in plasma modification of polymers*, Surf. & Coatings Technol. 74-75(1995)227-231
- Mo87 Moss, S.J.: *Polymer degradation in reactive-gas plasmas*, Polymer Degradation and Stability 17(1987)205-222
- Mo90 Morosoff, N.: *An introduction to plasma polymerization*, in: /Ag90/
- Mo95 Mota, R.P.; Galvao, D.; Durrant, S.F.: *HMDSO plasma polymerization and thin film optical properties*, Thin Solid Films 270(1995)109-113

- Mu76 Muller, R.H.: *Present status of automatic ellipsometers*, Surface Sci. 56(1976)19-36
- Ni88 Nijs, J.M.M. de; Silfhout, A. van: *Systematic and random errors in rotating-analyzer ellipsometry*, J. Opt. Soc. Am. A 5(1988)6,773-781
- Ni96 Nitschke, M.: *Infrarotspektroskopische Charakterisierung plasmamodifizierter Polymeroberflächen*, Diss. TU Chemnitz-Zwickau, 1996, <http://www.tu-chemnitz.de/cgi-bin/nph-archiv/1996/0005>
- No84 Nomura, H.; Kramer, P.W.; Yasuda, H.: *Preparation of gas separation membranes by plasma polymerization with fluoro compounds*, Thin Solid Films 118(1984)187-195
- Or88 Orzeszko, S.; Woollam, J.A.: *Optical properties of ion-beam-deposited ion-modified diamond-like (a-C:H) carbon*, J. Appl. Phys. 64(1988)5,2611-2616
- Ot68 Otto, A.: Z. Phys. 216(1968)398
- Pa80 Painter, L.R.; Arakawa, E.T.; Williams, M.W.; Ashley, J.C.: *Optical properties of polyethylene: measurement and applications*, Radiation Research 83(1980)1-18
- Pa85 Palik, E.D. (Ed.): *Handbook of Optical Constants of Solids I*, Academic Press, 1985, [0-12-544420-6]
- Pa91 Palik, E.D. (Ed.): *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Academic Press, 1991, [0-12-544422-2]
- Pe83 Peterson, I.R.; Russell, G.J.; Roberts, G.G.: *A new model for the deposition of w-Tricosenoic acid Langmuir-Blodgett film layers*, Thin Solid Films 109(1983)371
- Po67 Pohl, R.W.: *Optik und Atomphysik*, Springer-Verlag, Berlin, 1967
- Po93 Poll, H.U.; Meichsner, J.; Arzt, M.; Friedrich, M.; Rochotzki, R.; Kreyßig, E.: *Optical properties of plasma polymer films*, Surf. & Coatings Technol. 59(1993)365-370
- Po93^a Poll, H.U.: *Optische Eigenschaften von Plasmapolymerschichten*, Schlußbericht zum F&E-Vorhaben 13N5940 des BMFT, TU Chemnitz-Zwickau, 1993
- Pr92 Press, W.H.: *Numerical recipes in C: the art of scientific computing* Cambridge University Press, Cambridge, New York, Oakleigh, 1992, [0-521-43108-5]
- Ra88 Raether, H.: *Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer-Verlag Berlin, 1988, [3-540-17363-3]
- Ra90 Ratner, B.D.; Chilkoti, A.; Lopez, G.P.: *Plasma deposition and treatment for biomaterial applications*, in: /Ag90, 463-516/
- Rå92 Rånby, B.; Rabek, J.F.: *Photodegradation of polymer materials*, in: Comprehensive Polymer Science, S. 253-283, ed. Allen, G.; Aggarwal, S.L.; Russo, S.; Pergamon Press, Oxford, New York, 1992, [0-08-037071-3]
- Re93 Reed, N.M.; Vickerman, J.C.: *The application of static secondary ion mass spectroscopy (SIMS) to the surface analysis of polymer materials*, in: /Sa93/ S. 83-162
- Ri81 Riedling, K.: *Error effects in the ellipsometric investigation of thin films*, Thin Solid Films 75(1981)355-369
- Ri84 Riedling, K.: *Dynamische in situ-Ellipsometrie für Grundlagenuntersuchungen und Prozeßkontrolle*, Fresenius Z. Anal. Chem. 319(1984)706-711

- Ri92 Rivory, J.; Frigerio, J.M.; Marques, C.: *Characterization of interfacial index gradients by spectroscopic ellipsometry at variable angle of incidence*, Optics Communications 89(1992)482-492
- Rö90 Röseler, A.: *Infrared Spectroscopic Ellipsometry*, Akademie-Verlag Berlin 1990, [3-05-500623-2]
- Ro92 Rochotzki, R.; Arzt, M.; Friedrich, M.; Poll, H.U.: *Zum Einfluß der Herstellungsparameter auf die Eigenschaften und Struktur von Plasmapolymerschichten (HMDSO)*, Wiss. Z. TU Chemnitz-Zwickau 34(1992)4,287-296
- Ro92^a Rochotzki, R.; Friedrich, M.: *Temperature measurements of polymer substrates (PMMA) in an rf discharge*, IEE Proceedings-A 139(1992)2,61-64
- Ro93 Rochotzki, R.; Arzt, M.; Blaschta, F.; Kreyßig, E.; Poll, H.U.: *Optical properties of plasma polymer films (HMDSO)*, Thin Solid Films 234(1993)463-467
- Ro96 Rochotzki, R.; Marke, S.; Meichsner, J.: *Plasmamodification of polymer films studied by surface plasmons ellipsometry*, zur Publikation eingereicht Surf. & Coatings Technol. (1996)
- Ru93 Rutscher, A.; Wagner, H.E.: *Chemical quasi-equilibria: a new concept in the description of reactive plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol. 2(1993)279-288
- Sa81 Samuels, R.J.: *Application of refractive index measurements to polymer analysis*, J. Appl. Polym. Sci. 26(1981)1383-1412
- Sa93 Sabbatini, L.; Zambonin, P.G. (Ed.): *Surface Characterization of advanced polymers*, VCH Weinheim, 1993, [3-527-28512-1]
- Sc75 Schiller, S.; Heisig, M.: *Bedampfungstechnik*, S. 32-40, Verlag Technik, Berlin, 1975
- Sc80 Schreiber, H.P.; Wertheimer, M.R.; Wrobel, A.M.: *Corrosion protection by plasma-polymerized coatings*, Thin Solid Films 72(1980)487-493
- So89 Sommerer T.J.; Hitchon, W.N.G.; Lawler J.E.: *Electron heating mechanisms in helium rf glow discharges: a self-consistent kinetic calculation*, Phys. Rev. Lett. 63(1989)21,2361
- Sp91 Sprokel, G.J.; Swalen, J.D.: *The attenuated total reflection method*, in /Pa91/, S. 75ff.
- St94 Steinmüller-Nethl, D.; Kovacs, R.; Gornik, E.: *Excitation of surface plasmons on titanium nitride films: determination of the dielectric function*, Thin Solid Films 237(1994)277-281
- St94^b Strobel, M.; Lyons, C.S.; Mittal, K.L. (Eds.): *Plasma surface modification of polymers*, VSP Utrecht, 1994
- Sw86 Swalen, J.D.: *Optical properties of LB films*, J. Mol. Electron.2(1986)155-181
- Ta90 Tamme, M.: *In situ Prozeßkontrolle mit Hilfe eines photometrischen Meßverfahrens*, Diplomarbeit Fachhochschule München, 1990
- Ti77 Tibbitt, J.M.; Jensen, R.; Bell, A.T.; Shen, M.: *A model for the kinetics of plasma polymerization*, Macromolecules 10(1977)647-653
- Ur92 Urban III, F.K.; Park, D.C.; Tabet, M.F.: *Development of artificial neural networks for real time, in situ ellipsometry data reduction*, Thin Solid Films 220(1992)247-253
- Vo92 Vogel, M.; Stenzel, O.; Grünewald, W.: *Electrical and optical properties of amorphous carbon layers : limits of the isotropic layer model*, Thin Solid Films 209(1992),195-206
- We90 Weber, M.: *Turbo Pascal Tools*, Vieweg, Braunschweig, 1990, [3-528-24543-3]

- Wi90 Winde, H.: *Allgemeine Chemie*, Universitätsverlag Jena, 1990, [3-86007-006-2]
- Wo88 Woollam, J.A.; Snyder, P.G.; Rost, M.C.: *Variable angle spectroscopic ellipsometry : A nondestructive characterization technique for ultrathin and multilayer materials*
Thin Solid Films 166(1988),317-323
- Wo95 Wohlrab, C.; Hofer, M.: *Plasmapolymerisation für die Hartstoffbeschichtung von Kunststofflinsen*, Vakuum in Forschung und Praxis (1995)2,97-105
- Wr87 Wróbel, A.M.: *Mechanism of plasma polymerization of N-silyl-substituted cyclodisilazane; structure and properties of polymer film*, Plasma Chem. Plasma Process. 7(1987)429-450
- Wr90 Wróbel, A.M.; Wertheimer, M.R.: Plasma-polymerized organosilicones and organometallics, in: /Ag90/, S. 163-268
- Ya78 Yasuda, H.; Hirotsu, T.: *Critical evaluation of conditions of plasma polymerization*, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edition, 16(1978)743-759
- Ya85 Yasuda, H.: *Plasma polymerization*, Academic Press, London, 1985, [0-12-7687600-2]
- Ze96 Zeuner, M.: *Ion energy distributions in a dc biased rf discharge*, to be published (1996)
- Zi85 Ziegler, J.F.; Biersack, J.P.; , Littmark, J.: *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, New York, 1985 [0-08-021603-X]
- Zi88 Ziegler, J.F.; Manoyan, J.M.: *The stopping of ions in compounds*, Nucl. Instr. Methods B35(1988)215-228
- Zo91 Zollner, S.: *Ellipsometrische Untersuchungen an Halbleitern und Halbleiteroberflächen mit Folgerungen zum Mechanismus des elektronischen Transports heißer Ladungsträger*, Diss. Universität Stuttgart, 1991
- Zu95 Zuber, A.; Kaiser, N.; Stehlé, J.L.: *Variable-angle spectroscopic ellipsometry for deep UV characterization of dielectric coatings*, Thin Solid Films 261(1995)37-43
- Zy91 Zyn, V.I.: *Flowless systems in plasma chemical kinetics*, in: Advances in low-temperature plasma chemistry, technology, applications, Vol. 3 (ed. Boenig, H.V.) [87762-746-0]

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Thesen

1. Das optische Meßverfahren Ellipsometrie erweist sich als geeignete Meßmethode bei der Untersuchung der Plasma-Polymer-Wechselwirkung in einem Niedertemperaturplasma.
2. Simulationsrechnungen zur Optimierung der ellipsometrischen Meßkonfiguration führen zu einer hohen Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Brechungsindizes und Schichtdicken. Für die Untersuchung dünner Polymerschichten auf dem Standardsubstrat Silicium erreicht man durch das gezielte Aufbringen oxydischer Zwischenschichten eine signifikante Verbesserung der Meßempfindlichkeit.
3. Die Verwendung einer ATR-Anordnung nach Kretschmann verbessert die Empfindlichkeit des Verfahrens nochmals, da eine Resonanzsituation für die Messung ausgenutzt werden kann.
4. Bei der Plasmamodifizierung führt das dynamische Gleichgewicht von Materialabtrag und Modifizierung zu einer stationären, modifizierten Oberflächenschicht, deren Brechungsindex und Schichtdicke sich nach einem Einschwingen nicht mehr ändern. Die typische Zeitdauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts liegt bei Oxydation um 5 s, bei Fluorierung unter 20 s.
5. Die gemessenen Modifizierungstiefen zwischen ca. 4 und 12 nm liegen an der unteren Grenze im Bereich der Eindringtiefen der Ionen. Für die obere Grenze muß der Einfluß der VUV-Strahlung bei langen Behandlungszeiten in Betracht gezogen werden. Die Modifizierungstiefen bei Sauerstoffbehandlung sind tendenziell kleiner als bei der Fluorierung. Ursache ist die höhere Abtragsrate im Sauerstoffplasma, die zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Modifizierung und Abtrag zuungunsten der Modifizierung führt.
6. Bei der Plasmamodifizierung von Polyethylen wird eine Erhöhung bzw. Erniedrigung des Brechungsindex der Modifizierungsschicht im Sauerstoff- bzw. Fluorplasma beobachtet. Strukturuntersuchungen mit XPS und FTIR zeigen den Einbau neuer funktioneller Gruppen, deren molare Polarisierbarkeit die Brechungsindexänderung erklären kann.
7. Bei der Plasmamodifizierung von Polystyren beobachtet man im Sauerstoffplasma eine Verringerung des Brechungsindex der Modifizierungsschicht. Ursache ist wahrscheinlich die teilweise Zerstörung der aromatischen Ringstruktur durch das Ionenbombardement im Niederdruckplasma, was mit einer Verringerung der molaren Polarisierbarkeit verbunden ist. Dies kann durch den Eintrag sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen nicht kompensiert werden. Bei der Fluorierung von Polystyren wird hingegen eine Erhöhung des Brechungsindex beobachtet, die bei sehr langen Behandlungszeiten Werte um 1,9 erreicht.

8. Die optischen Eigenschaften von Plasmapolymerschichten lassen sich mittels Ellipsometrie geeignet untersuchen. *In situ* Messungen erlauben darüber hinaus Untersuchungen zur Wachstumskinetik der Schichten.
9. Der Brechungsindex von Plasmapolymerschichten wird wesentlich durch die Prozeßführung und die Entladungsbedingungen bestimmt. Die chemische Struktur der Ausgangsgase spielt hingegen eine untergeordnete Rolle.
10. Durch geeignete Prozeßführung ist der Brechungsindex silicium-organischer Plasmapolymerschichten in weiten Grenzen (von ca. 1,45 bis über 2,0) definiert variierbar.
11. Für HMDSO-Plasmapolymerschichten findet sich eine Abhängigkeit des Brechungsindex von dem spezifischen Energieeintrag ins aktive Plasmavolumen. Die Zusammensetzung der Schicht wird damit durch die plasmachemischen Prozesse im Gasraum bestimmt.
12. Nichtstationäre Prozeßführung im abgeschlossenen Reaktor führt zu Plasmapolymerschichten, die eine inhomogene Struktur aufweisen. Die gemessene atomare Zusammensetzung im Tiefenprofil äußert sich in einem entsprechenden Profil der makroskopischen Größe Brechungsindex.
13. Die ausgewählten Modellpolymere (PE, PS), die plasmamodifizierten Polymerschichten und die Plasmapolymerschichten zeigen im untersuchten Spektralbereich von 300 bis 800 nm normale Dispersion, die mit einem einfachen Oszillator- bzw. Cauchy-Modell beschrieben werden kann. Eine Absorption ist in der Regel vernachlässigbar.
14. Durch geeignete Prozeßführung bei Plasmamodifizierung und Plasmapolymerisation läßt sich der Brechungsindex von Polymeren gezielt beeinflussen.

Danksagung

Bei allen Personen, die in irgendeiner Weise an dem Gelingen dieser Arbeit Anteil hatten, möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt

... Herrn Prof. Dr. J. Meichsner für die fachliche Betreuung der Arbeit. Seine Anregungen und die ständige Bereitschaft zum vertiefenden Gespräch waren sehr hilfreich. Danken möchte ich auch für den gewährten Spielraum bei der Ausgestaltung des Themas.

... Herrn Prof. Dr. D. Gerlich, in dessen Lehrstuhl "Gasentladungs- und Ionenphysik" die Arbeit erstellt wurde, und der die Themenbearbeitung stets unterstützte.

... Herrn Prof. Dr. H.U. Poll für die Einführung in die Plasmaphysik und die hilfreiche Begleitung bei der Bearbeitung des Abschnitts über optische Eigenschaften von Plasmapolymere.

... Herrn Prof. H. Arwin (Linköping Institute of Technology, Schweden) für wertvolle Diskussionen zum Thema der Arbeit sowie die Möglichkeit eine Reihe von Probenserien in seinem Labor zu untersuchen.

... Frau Dr. M. Arzt für viele anregende Diskussionen und Hilfestellungen bei allen Fragen der Plasmopolymerisation und massenspektrometrischen Neutralgasanalyse.

... Herrn Dr. M. Zeuner für die langjährige gute Zusammenarbeit und hilfreiche Diskussionen zu Fragen der Gasentladungsphysik.

... allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Gasentladungsphysik", die durch kollegiale Zusammenarbeit für eine angenehme Arbeitsatmosphäre sorgten. Besonders möchte ich dabei Frau Dipl. Ing. A. Steinrücken, Frau R. Markert, Herrn Dr. M. Nitschke und Herrn Dipl. Phys. B. Krames hervorheben.

... Herrn Dr. F. Blaschta für die qualifizierte Hilfe bei Literaturrecherchen.

... Herrn Dipl. Phys. S. Mähl (Universität Osnabrück) für die Ausführung einer Anzahl von XPS-Messungen an plasmamodifizierten Polymeroberflächen.

... den Herren A. Paul, H. Wendler, A. Tschee und S. Marke für die Durchführung einer Reihe von Messungen.

... meinen Eltern und meiner Frau, die mich bei der Arbeit immer unterstützten und den nötigen Rückhalt gaben.

Lebenslauf

Ralf Rochotzki



geboren: am 28.01.1963 in Weißenfels / Sachsen-Anhalt
als Sohn von Johann Rochotzki und Elisabeth Rochotzki, geb. Michniewski

Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

09/69 - 09/77 Polytechnische Oberschule in Krumpa

09/77 - 07/81 Erweiterte Oberschule in Mücheln
Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife, 02.07.1981

11/81 - 04/83 Grundwehrdienst

09/83 - 8/88 Physik-Direktstudium an der Technischen Universität Chemnitz
Diplomarbeit zum Thema: Reibung und Verschleiß von Hartstoffschichten
Diplomhauptprüfung Physik, 01.08.1988

09/88 - 08/90 Wissenschaftlicher Mitarbeiter für Mikromechanik/Sensorik
bei FORON Haushaltgeräte

09/90 - 12/91 Forschungsstipendiat an der TU Chemnitz-Zwickau

01/92 - 04/96 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der TU Chemnitz-Zwickau