

**Komplexe Polykondensation von Ethylenglykol
in einem RF–Niederdruckplasma zur Bildung
funktioneller Schichten**

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

an der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ernst–Moritz–Arndt–Universität Greifswald

vorgelegt von

Jan Schäfer

geboren am 20.11.1978

in Nový Jičín

Greifswald, den 20.12.2006

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Fesser

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

2. Gutachter: Prof. RNDr. Jan Janča, DrSc.

Tag der Promotion: 23.3.2007

Erklärung

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

Tuto práci věnuji svým rodičům.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis | 11 |
| Abbildungsverzeichnis | 13 |
| Tabellenverzeichnis | 15 |
| 1 Einleitung | 17 |
| 2 Schwach ionisiertes Niedertemperaturplasma | 19 |
| 2.1 Grundlegende Charakterisierung | 19 |
| 2.2 Kapazitiv gekoppeltes RF-Niederdruckplasma | 20 |
| 2.3 Plasmatechnologische Anwendungen | 24 |
| 3 Plasmagestützte Deposition | 25 |
| 3.1 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) | 25 |
| 3.2 Kondensation im elektrischen Feld | 26 |
| 3.3 Prinzip der Temperature Forced Plasma Deposition (TFPD) | 29 |
| 3.4 Eigenschaften des Präkursors Ethylenglykol (EG) | 32 |
| 4 Schicht- und Oberflächenanalytik | 37 |
| 4.1 Berührungslose Temperaturanalyse von Oberflächen | 37 |
| 4.2 In situ FTIR-Spektroskopie | 41 |
| 4.3 Ergänzende Analyseverfahren | 45 |
| 4.3.1 Optische Ellipsometrie | 45 |
| 4.3.2 XPS, MALDI, TDS | 46 |
| 4.3.3 XRD, AFM | 48 |
| 5 Konzeption des Experimentes | 51 |
| 5.1 Aufbau der Versuchsanordnung Nevada | 51 |
| 5.2 Optimierte Probenkonfiguration | 55 |
| 5.3 Temperature Forced Plasma Deposition (TFPD) | 56 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6 | Messergebnisse und Diskussion | 59 |
| 6.1 | Funktionalität der Schichten | 59 |
| 6.2 | Temperaturverhalten während der Schichtbildung | 66 |
| 6.3 | Zusammensetzung und molekulare Struktur | 73 |
| 6.4 | Schichtmorphologie | 76 |
| 6.5 | Optische Eigenschaften | 77 |
| 7 | Strukturmodelle der Schichten | 79 |
| 7.1 | Chemisches Modell | 79 |
| 7.2 | Optisches und morphologisches Modell | 89 |
| 8 | Zusammenfassung | 93 |
| | Literatur | 97 |
| | Lebenslauf | 107 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------|---|
| Abb. | Abbildung |
| AFM | Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie |
| a.u. | arbitrary units |
| bzw. | beziehungsweise |
| d.h. | das heißt |
| EG | Ethylenglykol |
| FTIRS | Fourier Transformation Infrared Spectroscopy |
| Gl. | Gleichung |
| IMPRS | International Max Planck Research School |
| IR | Infrarot |
| IRRAS | IR Reflexion Absorption Spectroscopy |
| IRT | IR Transmission |
| Jhs. | Jahrhunderts |
| Kap. | Kapitel |
| MALDI | Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, Matrix unterstützte Laser-Desorption/Ionisation |
| ν_s | symmetrische Streckschwingung |
| ν_{as} | asymmetrische Streckschwingung |
| PACVD | Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition |
| PECVD | Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition |
| PEG | Polyethylenglykol |
| PMMA | Polymethylmethakrylat |
| RF | Radiofrequenz |
| sg. | sogenannt |
| Tab. | Tabelle |
| TDS | Thermal Desorption Spectroscopy |
| TFPD | Temperature Forced Plasma Deposition |
| VUV | Vakuum-Ultraviolett |
| XPS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy |
| XRD | X-Ray Diffractometry, Röntgendiffraktometrie |
| usw. | und so weiter |
| z. B. | zum Beispiel |
| A | Reflexions-Absorptionsgrad |
| A_i | Antoine-Konstante |
| a | integraler Reflexions-Absorptionsgrad |

| | |
|-----------------------|---|
| a_d | Geräteparameter |
| α | Absorptionskoeffizient |
| c_p | Wärmekapazität |
| d | Schichtdicke |
| E_{X-Y} | Bindungsenergien |
| e | Elementarladung |
| ε_0 | elektrische Feldkonstante |
| $\hat{\varepsilon}_i$ | dielektrische Funktion |
| ϵ | Emissionsgrad |
| ϕ, Ψ | ellipsometrische Winkel |
| ϕ_B | Brewsterscher Polarisationswinkel |
| $\Delta_B H$ | Bildungsenthalpie |
| I_0, I_{Tr} | einfallende bzw. austretende Strahlungsintensität |
| k | imaginärer Teil des Brechungsindex |
| k_B | Boltzmannkonstante |
| λ | Wärmeübergangszahl bzw. Wellenlänge (je nach Kontext) |
| m_e | Masse des Elektrons |
| M_{mol} | Molmasse |
| N_A | Avogadro-Zahl |
| n | realer Teil des Brechungsindex |
| n_e, n_i | Konzentration der Elektronen bzw. Ionen |
| ν | Wellenzahl |
| p | Druck |
| Q_k | Kondensationswärme |
| Q_r | Reaktionswärme |
| q_d^r | Wärmeleistung der Strahlungswechselwirkung |
| R | universelle Gaskonstante |
| r, R_{Sch}, R_0 | Reflexionsgrad |
| ρ | Dichte bzw. Reflexivität (je nach Kontext) |
| S | die Fläche des Substrates |
| σ | Oberflächenrauigkeit |
| T, T_d, T_e | Temperatur |
| t | Zeit |
| τ | Depositionsdauer |
| w_k | Kühlleistung |
| z^i | Ionisationsgrad |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Charakterisierung der Plasmarandschicht | 21 |
| 2.2 | Energieverteilung der Ionen Ar^+ | 22 |
| 2.3 | VUV-Emission unterschiedlicher Plasmen | 23 |
| 3.1 | Polykondensation von EG | 26 |
| 3.2 | Oxidation von EG im Plasma | 26 |
| 3.3 | Elektrobenetzung | 28 |
| 3.4 | Mechanismus der Benetzung einer Oberfläche mit einem Plasmapolymere | 30 |
| 3.5 | Morphologie der Schichten nach der 1. Phase der TFPD | 31 |
| 3.6 | Phasendiagramm | 35 |
| 4.1 | IR-Spektraländerungen der Oberfläche und gemessene Temperatur | 39 |
| 4.2 | IRRAS | 43 |
| 4.3 | Schema eines Ellipsometers | 46 |
| 4.4 | $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ -Fraktalstrukturen | 49 |
| 5.1 | Versuchsapparatur Nevada | 53 |
| 5.2 | IRRAS-Justage in der Nevada | 54 |
| 5.3 | Sandwich-Struktur der Konfiguration von Probe und Elektrode | 55 |
| 6.1 | Korrigierte IRRAS-Spektren von PEG-Schichten nach TFPD | 61 |
| 6.2 | Qualitative Analyse des IRRAS-Spektrums von PEG-Schichten | 62 |
| 6.3 | FTIRRA-Spektroskopie in den Experimentgruppen 1, 7, 6 | 63 |
| 6.4 | FTIRRA-Spektroskopie in den Experimentgruppen 4, 5 | 64 |
| 6.5 | FTIRRA-Spektroskopie in den Experimentgruppen 2, 3 | 65 |
| 6.6 | Temperatur-Analyse in den Experimentgruppen 1, 7, 6 | 67 |
| 6.7 | Temperatur-Analyse in den Experimentgruppen 4, 5 | 68 |
| 6.8 | Temperatur-Analyse in den Experimentgruppen 2, 3 | 69 |
| 6.9 | Temperatur und Spektralverhalten während der TFPD | 70 |
| 6.10 | Temperaturbedingungen für TFPD | 71 |
| 6.11 | XPS-Analyse im Detail | 72 |
| 6.12 | XPS-Analyse der PEG-Schichten | 73 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.13 | TDS-Messungen, Übersichtsspektrum | 74 |
| 6.14 | TDS-Messungen, Temperaturstabilität der Schicht | 74 |
| 6.15 | MALDI-TOF-Messung | 75 |
| 6.16 | Oligomerstruktur von EG | 76 |
| 6.17 | AFM-Aufnahmen der PEG-Schichten | 77 |
| 6.18 | Brechungsindex und Schichtdicke der PEG-Schichten | 78 |
| 7.1 | Zum chemischen Modell der PEG-Schichten I. | 81 |
| 7.2 | Zum chemischen Modell der PEG-Schichten IIA. | 84 |
| 7.3 | Zum chemischen Modell der PEG-Schichten IIB. | 85 |
| 7.4 | Molekulare Zusammensetzung der Schichten | 86 |
| 7.5 | Gesamte Bilanz der Reaktionsprodukte | 86 |
| 7.6 | Temperatureffekt und Spektralverschiebung | 87 |
| 7.7 | Korrelation des Brechungsindex und der IR-Spektralkante | 88 |
| 7.8 | Rauhigkeit und Schichtdicke der Nevada-Proben | 89 |
| 7.9 | Elektrobenetzung in Nevada | 90 |
| 7.10 | Anteil von freien OH-Gruppen in der Schicht und Brechungsindex | 91 |
| 7.11 | Solvatationstest in der Gruppe 7 | 92 |
| 8.1 | Überblick über die wichtigsten Daten des Projektes | 95 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Vergleich der PECVD mit der TFPD | 32 |
| 3.2 | Physikalische Eigenschaften des Präkursors Ethylenglykol | 33 |
| 4.1 | Bindungsenergien der ausgewählten chemischen Bindungen | 40 |
| 4.2 | Charakteristische Molekül-Schwingungen | 42 |
| 4.3 | Ausgewählte Massenfragmente zur Interpretation der Schichtstrukturen . . | 48 |
| 5.1 | Eigenschaften und Prozessparameter in der Versuchsanlage Nevada | 52 |
| 5.2 | Physikalische Eigenschaften des Siliziumsubstrates | 56 |
| 5.3 | Übersicht zu den Experimentgruppen | 57 |
| 7.1 | Vergleich des chemischen Modells mit Ergebnissen der XPS-Analyse | 83 |

Kapitel 1

Einleitung

The Helix [1], Ende des 23. Kapitels: *...obwohl er Physiker war, wusste er, dass die wichtigen Objekte paarweise auftreten.* Mit diesen Worten hat sich James D. Watson auf die von ihm und den Kollegen Crieg und Bragg entdeckte Doppelstruktur der DNA-Spirale beschwingt bezogen. Die neugierige Suche nach verborgenen Gegenstücken ist sowohl Hintergrundgeschichte der vorliegenden Arbeit als auch ein philosophisches Phänomen hinsichtlich der Verbindungen zwischen Materie und lebendiger Welt. Biokompatibilität ist somit ein Schlagwort der Arbeit. Die organische Anbindung dieser Dissertation an die brennenden Themen der modernen Oberflächentechnologien ist ein bescheidener Versuch, das menschliche Wissen hierüber ein kleines Stück weiter voranzutreiben.

Im 16. Jahrhundert entstanden die ersten grundlegenden Ideen zur funktionellen Verbindung des menschlichen Körpers mit prothetischen Erzeugnissen. Bahnbrechend war die Arbeit von Ambroise Paré (*Dix livres de la Chirurgie*, Paris 1564) in der Chirurgie. Künstliche Apparate (Beine, Hände, Nasen, Zähne, Augen usw.) sollen nicht nur die mechanische Funktion erfüllen, sondern auch mit menschlichem Gewebe verträglich sein. Biokompatibilität gewinnt mit der Entwicklung neuer Materialien an Bedeutung. Zum Trend hat wesentlich die Entwicklung von Kunststoffen am Ende des 19. Jhs. beigetragen. In den 50er Jahren des 20. Jhs. wurden die Materialien wie z.B. Polymethylmethakrylat in der Knochenprothetik verwendet und mit vertiefter Erfahrung zeigen sich die Fragen nach den Oberflächeneigenschaften als wesentlich. Die Anforderungen werden dabei immer größer und erfordern eine hohe Spezialisierung. Die Oberflächen sollen beispielsweise die Adhäsion von Zellen maximieren oder minimieren, die Adsorption von Proteinen vermeiden oder ein Auslösen von allergischen Körperreaktionen hindern. In diesem Anwendungsbereich besitzen die Plasmaverfahren ein hohes Potenzial. Die Verfahren der Plasma-Modifizierungen und Beschichtungen haben sich seit dem Ende der 1970er Jahre in der Industrie durchgesetzt. PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) ist heutzutage eine Standard-Technologie, deren Etablierung mit dem Aufstieg der Halbleiterindustrie verbunden ist und in immer neuen Anwendungsgebieten zum effektiven

Einsatz kommt. Als ein Beispiel aus dem Medizin-Bereich kann die Beschichtung von künstlichen Arterien mit einem fluorierten Plasmapolymer genannt werden.

Die erstaunlichen Erfolge des menschlichen Bemühens stellen eine offensive Herausforderung an eigene Kreativität und die Lust, neue Wege zu erforschen, dar. Der Inhalt dieser Arbeit war die Untersuchung der Plasma-Wand-Wechselwirkung. Am Anfang stand zunächst ein FTIR-Spektrometer und eine Idee. Die Idee war, einen neuen Plasmareaktor zu konstruieren, der die Spektroskopie von organischen Oberflächen im Plasma ermöglicht. Darüber hinaus sollte in dem Reaktor - „Nevada“ bezeichnet - Temperatur der Probenoberfläche gesteuert und hoch empfindlich gemessen werden können. Eine Besonderheit des Reaktors liegt in der Möglichkeit, die Probenoberfläche um mehr als 30 K abzukühlen. Die experimentelle Arbeit widmet sich damit einer neuen, unkonventionellen Technologie. Durch die Kombination von physikalischer Kondensation und PECVD wurde eine Erweiterung der chemischen Synthese im Plasma erreicht. Dank dieses Verfahrens kann man auch jene organischen Moleküle verbinden, die bei der konventionellen PECVD keine stabilen Dünnschichten bilden. Die auf diese Art und Weise hergestellten funktionellen dünnen Schichten besitzen neue interessante Eigenschaften.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Methodik des Experimentes in der Versuchsanlage „Nevada“, präsentiert die gemessenen Daten, stellt eine Reihe von zusätzlichen Untersuchungen zur Charakterisierung der erzeugten dünnen Schichten vor und interpretiert auf Grund der experimentellen Resultate den gesamten Prozess der neuen Plasmadeposition. Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen: im grundlagenorientierten Teil werden die PECVD und die charakteristischen Eigenschaften des Plasmas beschrieben, die Besonderheiten der Temperature Forced Plasma Deposition (TFPD) erklärt und die eingesetzten Messmethoden zur Oberflächen- und Schichtdiagnostik behandelt. Im experimentellen Teil wird die Versuchsanlage Nevada beschrieben, die Methodik des Experimentes konkretisiert, die Messungen werden dargestellt, ausgewertet und diskutiert. Die wichtigsten Resultate werden zum Schluss in Kurzform zusammengefasst.

Die ganze Arbeit hätte nicht zu Stande kommen können, ohne die eigene tief persönliche Motivation, inspirationsreiche Kreativität und ein passendes Umfeld, wie die Betreuung von Herrn Professor Meichsner, die IMPRS, die Hilfsbereitschaft meiner Freunde in Brno, Greifswald, Prag, Štramberk, Berlin und Dessau, meine Partnerin Pavla und die Unterstützung meiner Eltern. Danke.

Kapitel 2

Schwach ionisiertes Niedertemperaturplasma

2.1 Grundlegende Charakterisierung

Das schwach ionisierte Niedertemperaturplasma ist ein dem Gas ähnlicher Zustand der Materie, der neben den neutralen Atomen und Molekülen insbesondere durch freie Elektronen und Ionen charakterisiert ist und sich in einem thermodynamischen Ungleichgewicht befindet. Die mittleren Elektronenenergien liegen dabei im Bereich von einigen eV, während die kinetische Energie der Ionen und neutralen Gasteilchen durch die Raumtemperatur vorgegeben wird.

Laut Definition muss das Plasma folgende Kriterien erfüllen: Die Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger wird schon in Abständen abgeschirmt, die mehrmals kleiner sind als die Ausdehnung des Plasmas. Die charakteristische Abschirmungslänge, die Debye-Länge, die aus der Ableitung und Lösung der Poisson-Gleichung für das elektrostatische Abschirmungspotenzial im Raum der freien Ladungsträger folgt, wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}} \quad (2.1)$$

wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante, k_B die Boltzmannkonstante, T_e die Elektronentemperatur, e die Elementarladung und n_e die Elektronkonzentration bezeichnen.

Die effektive Abschirmung wird durch die Anzahl der Teilchen in dem der Debye-Länge entsprechenden Volumen erreicht. In solchen Volumen \mathcal{V} , die die Debye-Länge überschreiten verhält sich das Plasma elektrostatisch quasineutral und die folgende Bedingung wird erfüllt:

$$\int_{\mathcal{V}} (n_i z^i - n_e) dV \approx 0, \quad (2.2)$$

wobei n_i die Konzentrationen der Ionen und z^i den Ionisationsgrad darstellen.

Die weitreichende elektromagnetische Wechselwirkung einer großen Anzahl von Teilchen untereinander verursacht kollektive Eigenschaften des Plasmas, die deutlich erscheinen, wenn die mittlere Stoßfrequenz kleiner ist als die Frequenz jener Plasma-Oszillationen, die dadurch entstehen, dass die Elektronen um solche Stellen schwingen, in denen die lokale Neutralität erreicht werden kann. Die Plasmafrequenz der Elektronen wird durch folgende Relation gegeben:

$$\Omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}}, \quad (2.3)$$

wobei m_e die Masse des Elektrons ist. Die Bewegung der Ladungsträger wird nicht nur durch lokale Bedingungen, sondern auch durch den Zustand des Plasmas in weit entfernten Gebieten beeinflusst.

Für eine räumliche Skalierung der Plasma-Wolke (durch die Debye-Länge), sowie die elektromagnetische Wechselwirkung im Volumen (Anzahl der Teilchen) und ein globales Verhalten des Plasmas (Plasmafrequenz) sind vor allem die Elektronenkonzentration n_e und die Elektronentemperatur T_e maßgebend. Ein sehr breites Spektrum der Plasmaparameter bzw. der Arten des Plasmas wird technisch durch die Variabilität der Elektrodenkonfigurationen, der elektromagnetischen Anregungsfelder (Frequenz, Leistung) sowie durch die Variabilität der Medien (Gasart, Druck, Durchfluss) erzielt.

2.2 Kapazitiv gekoppeltes RF-Niederdruckplasma

Das kapazitiv gekoppelte Radiofrequenz-Niederdruckplasma (RF-Plasma) ist ein selbstständiger Typ des Plasmas, der durch die kapazitive Einkopplung der elektromagnetischen RF-Leistung (3 – 30 MHz) unter Niederdruckbedingungen von einigen Pascal bis zu Hunderten Pascal erzeugt wird. Typische Plasmaparameter n_e bzw. T_e des Niederdruck-RF-Plasmas liegen in den Intervallen von 10^{14} bis 10^{16} m^{-3} bzw. von $2 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^4$ K (1-3 eV).

Der Bereich des niedrigen Druckes stützt effektiv die Transportprozesse im Plasma (Diffusion oder ambipolare Diffusion), die bei der planaren Konfiguration der Elektroden zur großen räumlichen Homogenität des Plasmas führen. Eine Störung der Homogenität erscheint erst in den Kontaktzonen, wo das Plasma an einen Festkörper (Reaktorwand, Elektrode, Probe) grenzt. An diesen Stellen bildet sich die sg. **Plasmarandschicht**, gekennzeichnet durch Gradientänderung der Elektronenkonzentration und der Ionengeschwindigkeit.

Die Plasmarandschicht bildet sich um jeden Festkörper im Plasma und ihre Eigenschaften werden in einem wesentlichen Maße durch die elektrische Spannung zwischen der Körperoberfläche und dem Plasma beeinflusst. Das Phänomen lässt sich in unterschiedlichen Abwandlungen beobachten. Die Randschicht bildet sich um kleine Teilchen im

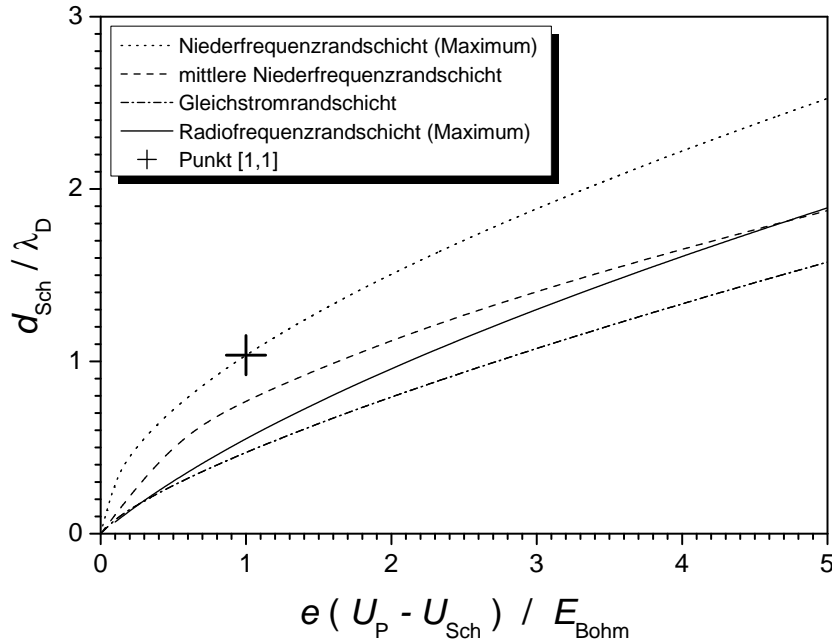


Abbildung 2.1: Charakterisation der Plasmarandschicht um einen in einer Niederdruckglimmentladung eingebrachten Körper auf Floatingpotential. Die Dicke der Plasmarandschicht d_{Sch} ist auf die Debye-Länge normiert (Gl. 2.1), die in dem Plasmarandschichtspotenzialfeld gewonnene kinetische Energie $e(U_P - U_{Sch})$ des einfach positiv geladenen Ions ist auf die kinetische Bohm-Energie E_{Bohm} normiert, die die Ionen beim Eintritt in die Raumladungsschicht besitzen. Die Darstellung basiert auf den Modellen, die in [18] beschrieben werden.

Plasma (z.B. Mikrotropfen von organischem Dampf bei der Koaleszenz in einem komplexen Plasma), um einen eingebrachten Körper auf Floatingpotential (die Spannung stellt sich intern von selbst ein) sowie um elektrostatische Sonden (externe Spannungssteuerung) oder die Elektrode selbst. In der unsymmetrischen, kapazitiv gekoppelten RF-Entladung mit kleinerer RF-Elektrode tritt eine zusätzliche negative Self-Bias-Spannung an der RF-Elektrode auf. Ursache ist die kapazitive Kopplung, weil dann kein resultierender Gleichstrom in einer RF-Periode abfließen kann. Zur Erfüllung der Strombilanz muss sich an der kleineren Elektrode eine negative Vorspannung ausbilden. Diese kann maximal die Hälfte der Peak-zu-Peak-Spannung der angelegten RF-Spannung erreichen. Folge ist der Beschuss der RF-Elektrode mit energiereichen positiven Ionen. Elektrotechnisch gesehen lässt sich die Randschicht durch einen Kondensator und eine Diode ersetzen. Die Kapazität der Plasmarandschicht um die RF-Elektrode ist der größte Teil der gesamten Impedanz des ganzen Plasmas.

Für diese Arbeit hat die RF-Entladung in Argon eine besondere Relevanz. Alle Experimente wurden in einem Gasgemisch von Argon und dem reaktiven organischen Pre-

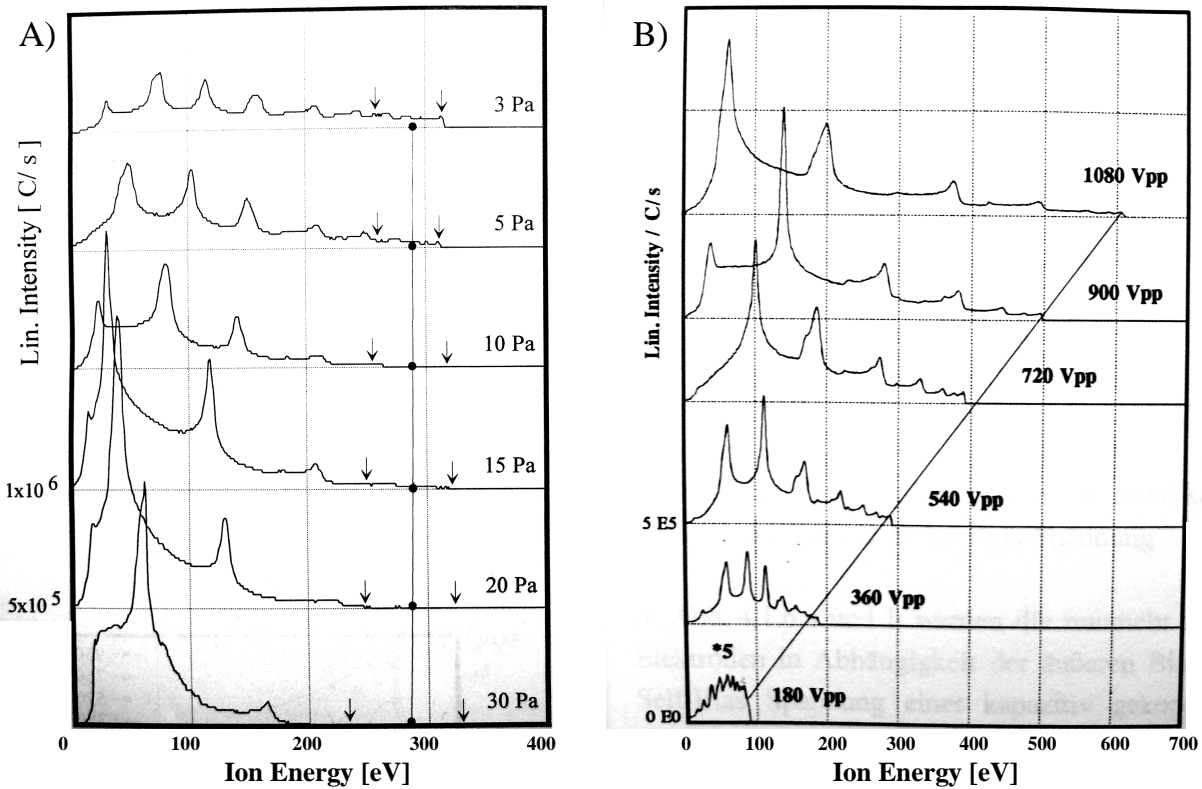


Abbildung 2.2: Energieverteilung der Ionen Ar^+ an der RF-Elektrode in einem kapazitiv gekoppelten RF-Plasma. Parameter: Totaldruck (A), RF-Spitzenspannung. Nachdruck aus [9](A), [10](B).

kursor Ethylenglykol (10%) durchgeführt. Bei der Charakterisierung des verwendeten RF-Plasmas ist davon auszugehen, dass die grundlegenden Parameter dieses komplexen Systems durch das Argon-Plasma beeinflusst werden. Deswegen wird an dieser Stelle kurz auf die bekannten Eigenschaften eines kapazitiv gekoppelten RF-Plasmas in Argon eingegangen.

Eine Übersicht der Randschichtdimensionierung für im Argon-Plasma eingebrachte Körper bzw. Teilchen auf Floatingpotential wird in Abb. 2.1 für unterschiedliche Arten der elektrischen Anregung des Plasmas dargestellt. Die Abhängigkeiten der Randschichtdicke von der Einfallsenergie der Argonionen Ar^+ sind unterschiedlich für ein Gleichstrom-, Niederfrequenz-Plasma und RF-Plasma. Die Randschicht ist am kleinsten im Fall der Gleichstromentladung und eine Sonde im Plasma stellt die kleinste Störung des Plasmas dar. Unter der Voraussetzung der gleichen Plasma-Parameter (T_e , n_e) und der gleichen Randschichtdicke ist die Einfallsenergie der Ionen im RF-Plasma wesentlich größer als im DC-Plasma. Diese Eigenschaft trägt analog bei der Einkopplung der RF-Spannung zur effektiveren Umwandlung der RF-Leistung zur potenziellen Energie eines Argon-RF-Plasmas bei, die sich aus unterschiedlichen Komponenten zusammensetzt. Die reaktive

Wirkung des Ar-RF-Plasmas auf begrenzte Oberflächen beruht insbesondere auf der Exposition mit den energiereichen positiven Ionen und der VUV-Strahlung. Diese Faktoren werden durch die externen Parameter der Entladung, durch den Druck und die RF-Spannung beeinflusst.

Im Fall einer unsymmetrischen Konfiguration der RF-Entladung (13,56 MHz) erreichen die Randschichtseigenschaften (Konzentrations- und Energieprofile der Ionen und Elektronen) an der RF-Elektrode typische Werte, die in der [12], [10] ausführlich behandelt werden. In Abb. 2.2 wird die Energieverteilung der Ionen (Ar^+) an der RF-Elektrode dargestellt, in Abb. 2.3 wird ein Vergleich der Strahlungsaktivität eines Argon-Plasmas mit anderen Plasmen in dem VUV-Spektralbereich präsentiert.

Im Kontakt des Plasmas mit der Oberfläche der behandelten Proben haben der Ionen-Beschuss und die Vakuum-Ultraviolettstrahlung eine wichtige Bedeutungen für Aktivierung der Schichten des Präkursors und tragen zum Auslösen der chemischen und photochemischen Prozesse bei. Die typische Wechselwirkungstiefe von Ionen mit etwa 500 eV kinetischer Energie in organischen Schichten beträgt etwa 5 nm. Die Eindringtiefe der VUV-Strahlung ist ca. 10-50 nm. Eine gezielte Steuerung der Plasma-Parameter führt dementsprechend zur Optimierung der Prozesse für ihre technologische Anwendung.

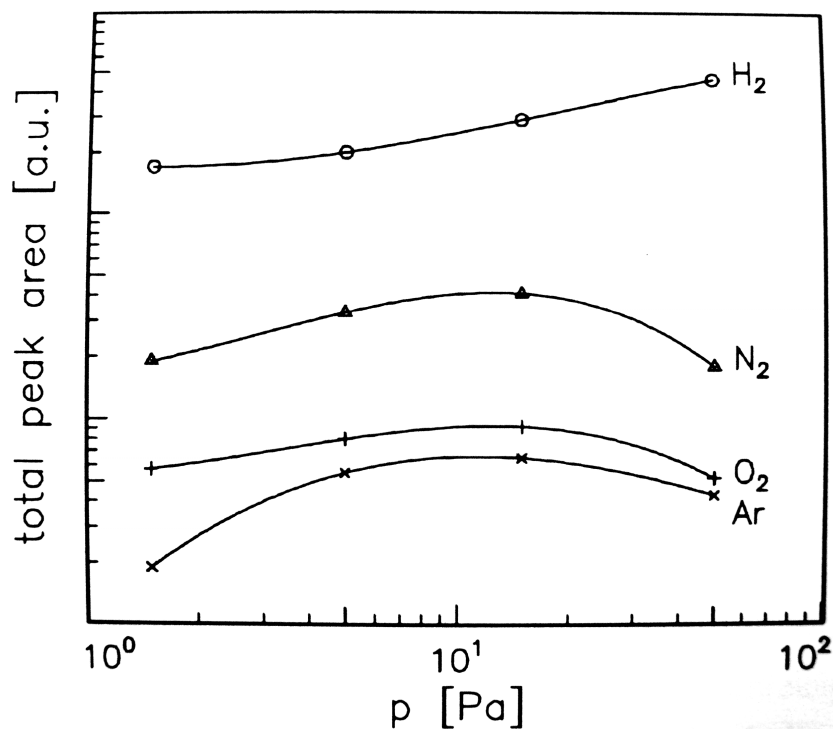


Abbildung 2.3: VUV-Strahlung unterschiedlicher Plasmen im Bereich 115 – 160 nm in Abhängigkeit vom Druck unter identischen Messbedingungen. Nachdruck aus [11].

2.3 Plasmatechnologische Anwendungen

Niederdruckplasmen bieten eine große Variabilität der Ungleichgewichtsprozesse an, die zahlreichen technologischen Anwendungen dienen können [28, 29, 31, 32]. Als Beispiel kann folgendes genannt werden: umweltfreundliche Verfahren (Reinigung der Stoffe, Entgiftung der Abfälle), Chemie von neuen Materialien (plasmagestützte Schichtabscheidung), Optik (Lampen, Strahlungsquellen, Laser), Elektronik (Plasmadisplays), Maschinenbau (Plasma-Jets, Plasmaschneiden, Plasma-Antriebe, Raketenmotore), Schaltungstechnik (Hochspannungsschalter) oder analytische Spektrochemie. Eine der interessanten Anwendungen der Plasma-Wand-Wechselwirkung, Oberflächenmodifizierung oder Plasmadeposition der dünnen Schichten und Multischichtstrukturen, ermöglicht, die Eigenschaften der Oberfläche gezielt zu verändern. Und zwar im Hinblick auf Biokompatibilität (Medizin), Sterilität (Medizin, Nahrungsmittelindustrie), Adhäsion der einzelnen Komponenten von Kompositmaterialien mit besseren mechanischen Eigenschaften (Materialengineering), Adhäsion zu Flüssigkeiten und aufgetragenen Schichten (Ätztechnologien, Drucktechnologien, Textilindustrie, Verpackungstechnologien, Autoindustrie), auf elektrische (Halbleiterindustrie, Sensore), mechanische (Schutzschichten), optische (optische Filter, Wellenleiter, Spiegel), chemische (Oxidationsschutzschichten, Korrosionsschutzschichten) Oberflächeneigenschaften, auf Benetzungs- und Absorptionseigenschaften (semipermeable Membranen, Barrierschichten) usw.

Die Plasma-Oberflächentechnologien können in drei wichtige Kategorien eingeteilt werden. Es handelt sich um folgende:

- **Ätzen** bedeutet Ablation der Materialoberflächen durch die im Plasma produzierten reaktiven Spezies, deren Produkte flüchtig sind: Plasma-Ätzen in der Mikroelektronik [34], Plasma-Reinigung [29], Oxidation, Verbrennung [29] usw.
- **Modifizierung** ist Umwandeln der oberen Molekülschichten in chemisch funktionalisierte Oberfläche: Plasma-Aktivierung und Funktionalisierung [3, 4, 7, 8, 39, 40, 41], Ionenimplantation [35, 36, 37], Plasma-Aushärtung [29] usw.
- **Beschichtung** kann durch unterschiedliche technologische Vorgänge realisiert werden [33]: PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) oder PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition), PVD, Metalisierung, Plasma-Spray, plasmagestütztes Pfropfen usw.

Die angeführte Alternative PECVD ist eines der größten technologischen Produkte am gegenwärtigen Markt, dessen wissenschaftliches Verständnis dank der Anwendungsmöglichkeiten in der Mikroelektronik seit Ende der 70er Jahre dynamisch vertieft wird.

Kapitel 3

Plasmagestützte Deposition

3.1 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

Die Anwendungsbreite der PECVD [3, 33] ist durch die Herstellung von dünnen Schichten mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften begründet:

- PECVD ermöglicht eine kontinuierliche Variation der chemischen Zusammensetzung der behandelten Oberflächen. Demzufolge verändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften in einem breiten Parameterbereich. Man kann sowohl hoch organisierte Strukturen der Monomermoleküle als auch einfache, stochastisch fragmentierte Kleinmolekül-Schichten erzeugen. Die mögliche Variabilität dieser Technologie kann zur anwendungsorientierten Optimierung der gewünschten Schichteigenschaften genutzt werden, wie z.B. der Adhäsionseigenschaften, der optischen, dielektrischen, mechanischen Eigenschaften, der Biokompatibilität usw.
- PECVD kann eine gute Reproduzierbarkeit durch die in situ Prozesskontrolle des Plasmas erreichen (z.B. optische Emissionsspektroskopie).
- Ähnlichkeitsskalierungen der PECVD-Versuchsanlagen können die Produktionsanforderungen erfüllen und zu homogenen Prozessen führen.

Diese Arbeit nutzt die PECVD-Technologie als Grundkonzept für einen neuen Plasmareaktor, der allerdings mit dem untersuchten Stoff-System nur in Verbindung mit der TFPD, die im Schwerpunkt dieser Arbeit steht, neue stabile dünne Schichten herstellen kann. Das ausgewählte Stoff-System stellt eine Gasmischung von Ethylenglykol und Argon dar. Der Grund dafür, warum das System für die gewöhnliche PECVD nicht geeignet ist, besteht darin, dass die Reaktionsprodukte des Ethylenglykols flüchtig sind. Chemisch gesehen ist die Reaktivität von Ethylenglykol heute zwar gut bekannt - der Stoff wird auch häufig zur chemischen Synthese benutzt. Allerdings handelt es sich in diesem Fall immer

um rein nasschemische Methoden, die auch Polymere wie Poly(Ethylenglykol) bilden, wie in der Abb 3.1 dargestellt wird. Aus Sicht der Plasmachemie sind eher die Degradationsprozesse von Epoxiden, Harzen und ähnlichen organischen Molekülen im reaktiven oxidativen Plasmamillieu bekannt. In diesem Fall tritt Ethylenglykol als Zwischenprodukt auf, das weiter oxidiert. Die Reaktionsmöglichkeiten sind in Abb. 3.2 dargestellt.

Das Verhalten des Ethylenglykols in den nasschemischen Prozessen und in Plasmadegradationsprozessen wird in der Arbeit als Ausgangspunkt zur chemischen Interpretation der Plasmasynthese (TFPD von Ethylenglykol) herangezogen. In der Recherchephase der Themabearbeitung wurden keine Referenzen gefunden, die sich auf PECVD von Ethylenglykol im Niederdruck-RF-Plasma beziehen. Der Grund dafür liegt in der Dominanz der Ätzeigenschaften der Ethylenglykolplasmen, die unter normalen Temperaturbedingungen (300 K und höher) zu keiner PECVD-Schichtbildung führen.

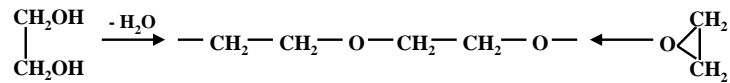


Abbildung 3.1: Polykondensation von Ethylenglykol bzw. ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid unter alkalischen Bedingungen [43].

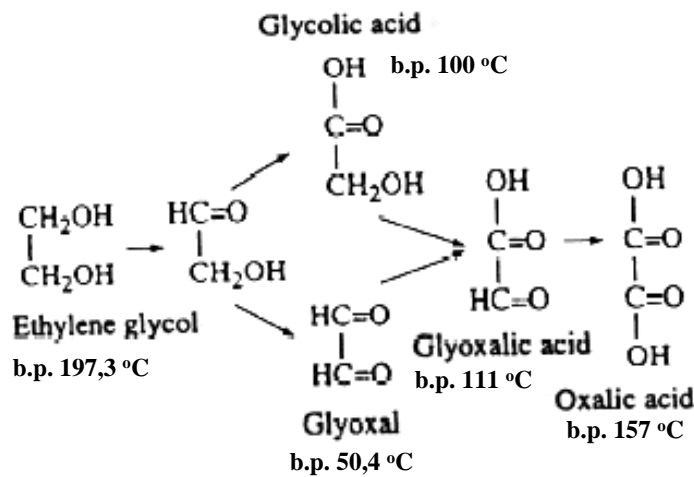


Abbildung 3.2: Einfache Reaktionsprodukte von Ethylenglykol unter oxidativen Bedingungen des Plasmas [42]. Bei den Stoffen werden die Siedetemperaturen angegeben [44].

3.2 Kondensation im elektrischen Feld

Raureif- und Taubildung sind die grundsätzlichen Prozesse, die eine entscheidende Rolle für die Schichtbildung in den präsentierten Experimenten spielen. Auf der Oberfläche

kommt es zur Kondensation, wenn die Oberflächentemperatur unter dem Taupunkt liegt bzw. wenn der Partialdruck der Dämpfe im Raum über der Oberfläche höher als der Sättigungsdampfdruck bei der jeweiligen Temperatur ist. Solange man ein geschlossenes quasistationäres System betrachtet, erweist sich die Kondensation als ein elementarer Prozess aus den Lehrbüchern über die Thermodynamik [85]. Die Dampfdruckkurven einiger organischer Stoffe einschließlich Ethylenglykol und die entsprechenden analytischen Modelle der gefitteten Referenzdaten werden in dem Kapitel 3.4 präsentiert. Zum Verständnis der Verbindung von Kondensation mit einem PECVD-Prozess ist es aber notwendig - erst mal unabhängig von den Gedanken an eine gezündete Gasentladung - das komplexe Verhalten eines organischen Dampfes bei der physikalischen Kondensation zu diskutieren, insbesondere folgende Fragen sind zu beantworten:

- Welche mikroskopischen Prozesse verursachen eine Kondensation (Änderung der zwischenmolekularen Wechselwirkung mit der thermischen Energie der Moleküle)?
- In wie weit beeinflussen die Oberflächeneigenschaften (Morphologie, chemische Zusammensetzung, Nukleation, Oberflächenenergie) die Bildung von Kondensationszentren auf der Oberfläche?
- Wie kann man die wachsende Kondensatschicht charakterisieren (Dynamik der Benetzung, konvektive Homogenisierung der Temperatur und der Zusammensetzung eines Tropfens, Randwinkel, Übergang von Kondensationszentren über Tropfenstrukturen zu einer geschlossenen Schicht, Änderung der Schichtdicke, kollektive Effekte in der Kondensatschicht, Fraktaldimension)?
- Was beeinflusst die Kondensationsrate in einem offenen stationär strömenden Gassystem (Temperaturgradient in der Gasrandschicht, Konzentrationsprofil der Dämpfe in der Randschicht, Art der Strömung)?
- Wie wird sich die Situation in einem elektrischen Feld mit einer freien elektrischen Ladung ändern (Elektrokapillarität)?

Weiterführende Informationen zu obigen Fragenstellungen kann man in [72] – [81] finden. Für das in dieser Arbeit untersuchte System ist die energetische Bilanz des Phasenüberganges während der TFPD besonders wichtig. Die Dampfdruckkurve wurde durch das folgende empirische Modell (Antoine-Gleichung) approximiert:

$$p[\text{Pa}] = \exp \left(A_1 - \frac{A_2}{T[\text{K}] + A_3} \right) \quad (3.1)$$

wobei A_i die Antoine-Konstanten [44], p und T den Druck und die Temperatur des Phasenüberganges bezeichnen. Die spezifische Enthalpiedifferenz Q_k lässt sich aus der

Clausius–Clapeyron–Gleichung unter der Voraussetzung eines idealen Gases bestimmen:

$$Q_k = \frac{R}{M_{\text{mol}}} \frac{A_2}{\left(1 + \frac{A_3}{T}\right)^2} \quad (3.2)$$

wobei R die universelle Gaskonstante ($8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) und M_{mol} die Molmasse des Moleküls bezeichnet. Um eine kontinuierliche Kondensation auf der Oberfläche zu erhalten, wird eine kompensierende Kühlleistung w_k benötigt, die die latente Wärme des Phasenüberganges ausgleicht:

$$w_k = Q_k \rho S \frac{dx}{dt} \quad (3.3)$$

wobei S die Fläche des Substrates, ρ und x die Dichte und die Dicke der Kondensat-schicht bezeichnet. Das Glied dx/dt bedeutet die Kondensationsrate. Ist die Leistung w_k nur durch die Wärmeleitung der Probe bestimmt, entsteht in der Probe eine Temperatur-differenz ΔT zwischen dem Substrat und der Schichtoberfläche, die zu einer qualitativen Wärmeanalyse der Reaktionsprozessen dienen kann.

Zu einer Erhöhung der Kondensationsrate trägt ein angelegtes elektrisches Feld bei. Befindet sich ein Molekül in einem äußeren statischen bzw. Hochfrequenzfeld werden permanente Dipole gleichmäßig orientiert bzw. induzierte Dipole erzeugt. Die Dipol–Dipol–Wechselwirkung zwischen den Nachbardipolen wird effektiver, die Oberflächenspannung der kondensierenden Flüssigkeit wird kleiner und ein Teil der Energie des elektrischen Feldes wird zur Erhöhung der Adhäsionsenergie der Flüssigkeit zum Substrat führen. Der Effekt wird als Elektrobenetzung benannt und lässt sich durch die Messung des Randwinkels demonstrieren (Abb. 3.3, [69]). Elektrobenetzung ist eine der wichtigsten Erscheinungen, die bei der diskutierten Kondensation zum Verständnis des komplexen Verhaltens während der TFPD beitragen.

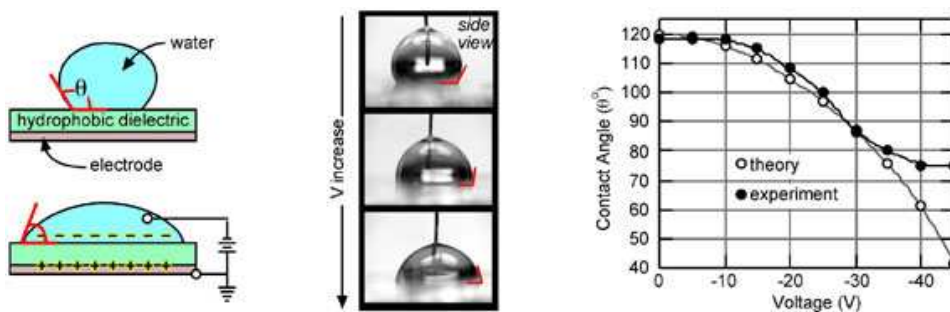


Abbildung 3.3: Prinzip der Elektrobenetzung einer Oberfläche. Nachdruck aus [69].

3.3 Prinzip der Temperature Forced Plasma Deposition (TFPD)

Eine Synergie zwischen der physikalischen Kondensation und der Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) wird in dieser Arbeit zur Schichtbildung genutzt. Im Experiment wurde ein solches Niederdruck-RF-Plasma aus einem Gemisch von Argon und Ethylenglykol (ca. 10:1) erzeugt, dessen Ätzeigenschaften die Schichtabscheidung normalerweise hindern. Die Bildung von stabilen Schichten wird erst durch eine optimierte Verbindung der Temperaturregelung zur Dampfdruckkurve der organischen Dämpfe erreicht. In einem solchen Experiment stellt die Schichtbildung einen Kompromiss zwischen den gegenläufig wirkenden Prozessen: Plasma-Ätzen und Schichtwachstum durch die Kondensation dar. Die Deposition kann man als eine komplexe Kondensation interpretieren, die durch eine Wechselwirkung der Kondensatschicht mit dem Plasma völlig irreversibel verläuft, so dass die unter Plasmaeinwirkung umgewandelte Kondensatschicht in einem breiten Temperaturbereich stabil bleibt. Für die modifizierte PECVD, die durch eine präzise mit der Dampfdruckkurve verknüpfte Temperatureinstellung ausgelöst wird (daher die Bezeichnung Temperature Forced Plasma Deposition), sind die nachfolgenden Kriterien maßgebend:

1. Plasmaprozesse in einem Dampf-Gas-Gemisch bilden keine Schicht unter den Bedingungen, die innerhalb des Bereiches des Phasendiagramms liegen, wo sich der Dampf im gasförmigen Aggregatzustand befindet.
2. In einem Dampf-Gas-Gemisch entstehen schichtbildende Spezies (Radikale des Präkursors, bzw. die sekundären Präkursoren), die mit dem Präkursor in der Gasphase reagieren können, und deren Reaktionsprodukte parallel mit dem Präkursor kondensieren können.
3. Die Plasmaeinwirkung (Ionenbeschuss, Strahlung, freie Radikale, elektromagnetisches Feld) wird in der Kondensatschicht (Präkursor) solche Reaktionen starten, deren Produkte entweder stabil sind oder als eine flüchtige Substanz (der sekundäre Präkursor) in der Gasphase weiter laut Punkt 2. reagieren.

I. In der ersten Phase der TFPD (Nukleation und Initiation) werden Mikrotropfen inselartig auf einer reinen Substrat-Oberfläche gebildet. Die Tropfenstruktur erzeugt eine raue Morphologie, da sie im Allgemeinen keine Benetzung aufweist, der Randwinkel gegen Null nicht vernachlässigbar ist und der mittlere Abstand zwischen einzelnen Tropfen verhindert, dass die kapillaren Kräfte einen kompakten Flüssigkeitsfilm schließen. Wird in dieser Phase ein Plasma mit kleiner Leistung und in einem Pulsregime gezündet, werden alle Tropfen dank der Elektrobenetzung auf dem Substrat einen geschlossenen Film ergeben.

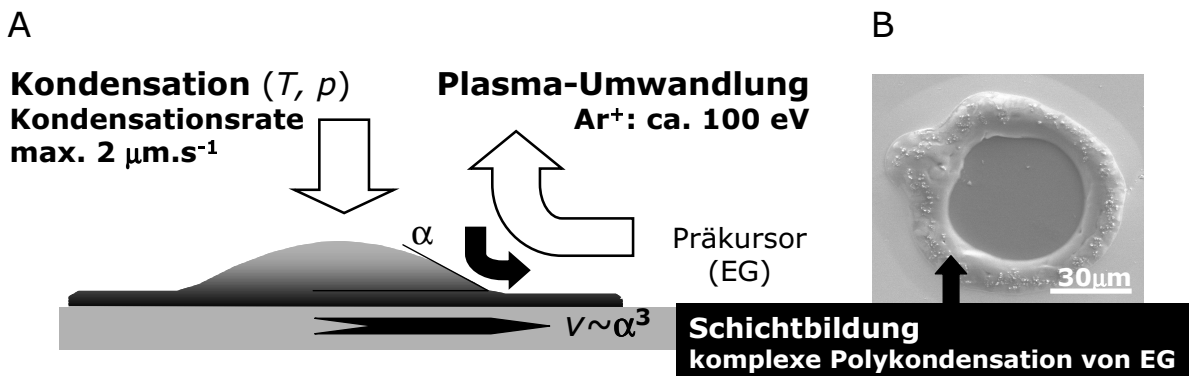


Abbildung 3.4: Mechanismus der Benetzung einer Oberfläche mit einer Polymerschicht. Die Abb. A stellt schematisch das Prinzip der Konkurrenz-Wechselwirkung während der TFPD dar, α bezeichnet den Kontaktwinkel eines Mikrotropfens, v ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsfront. Die Abb. B zeigt eine SEM-Aufnahme von einem der restlichen Tropfen nach der TFPD im Propylenglykol. Die Prozessoptimierung ermöglicht, dass die erzeugten Schichten letztendlich keine Spuren einer Tropfenbildung offenbaren.

Am Rand des Tropfens verkleinert sich der Randwinkel zwischen der Tropfenoberfläche und dem Substrat und die Kontaktfläche des Tropfens mit der Substratoberfläche wird größer. Auf der Oberfläche um dem Tropfen wird ein mikroskopisch dünner Präkursor-Film entstehen [70]. Die Dynamik der Benetzung wird damit bei einem konstanten Volumen der Tropfen entsprechend dem folgenden Benetzungsgesetz

$$v \sim \alpha^3$$

verlangsamt (v ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit, α ist der Randwinkel). Der Grund dafür ist eine hohe Dissipation während des Scherfließens in der Präkursorsschicht. Am Rand des Tropfens ist die chemische Wirkung des Plasmas an die Präkursorsschicht sehr effektiv, weil die Adhäsion sehr hoch ist und die durch das Plasma abgetragenen Moleküle aus dem Volumen des kondensierten Tropfen nachgefüllt werden. Die gegenseitige Wirkung der Kondensation und des Plasmas werden in Abb. 3.4 dargestellt. Als Resultat bildet sich entlang der Tropfenränder eine Schicht aus einem neuen Plasmapolymer. Ist die Nukleation beendet worden und die flüchtige Präkursorphase abgepumpt, kann man auf der Oberfläche eine charakteristische Struktur (Abb. 3.5) beobachten, die den beschriebenen Mechanismus stützt. Die Homogenität der Strukturen hängt von der Kondensationsrate des Präkursors und den Plasmabedingungen ab. Es ist möglich, die Bedingungen so einzustellen, dass eine sehr homogene Mikrostruktur auf der Oberfläche während der Nukleation erzeugt wird.

II. In der zweiten Phase der TFPD (Deposition, Propagation) kondensieren neue Mikrotropfen vorzugsweise auf der vorher aufgetragenen Struktur, die sehr gut benetzbar ist

und eine homogene Ausbreitung des Präkursors ermöglicht. Die Kondensatschicht schließt sich in einem Film mit einer guten Adhäsion auf der Oberfläche. In dieser Phase startet das Plasma in einem intensiven Regime, das die ganze Oberfläche chemisch aktiviert, eine Plasmasynthese startet und die Schicht zu einem neuen Plasmapolymer umwandelt. Die neue Schicht stellt eine komplexe vernetzte Struktur eines Plasmapolymers dar, die allerdings zusätzlich mit flüchtigen Reaktionsprodukten gefüllt ist.

III. In der letzten Phase der TFPD (Konditionierung, Termination) wird der Raum über der Schicht mit einem chemisch inerten Gas gespült und die Temperatur- und Druckbedingungen im Reaktor werden den Laborverhältnissen angepasst. Die leichten und flüchtigen Depositionsprodukte werden dabei abgepumpt und auf dem Substrat bleibt eine stabile Schicht zurück. Dieses Konzept der TFPD wird von den im experimentellen Teil präsentierten Resultaten unterstützt und seine Besonderheiten stimmen mit den theoretischen Intentionen [21] überein.

Der prinzipielle Unterschied zwischen der TFPD und der PECVD wird in der Tab. 3.1 zusammengefasst.

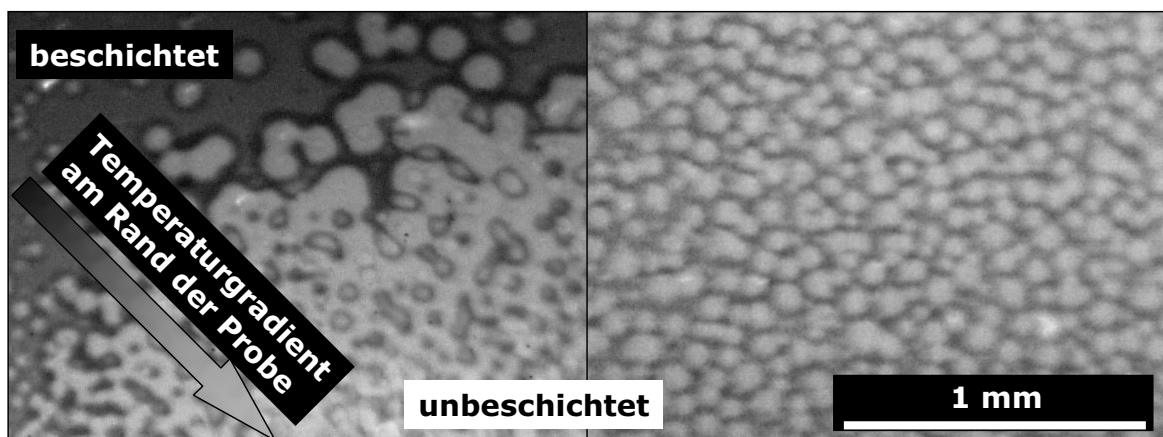


Abbildung 3.5: Morphologie der Schichten nach der 1. Phase der TFPD. Die grobe mikroskopische Aufnahme stellt eine Schicht dar, die von Ethylenglykol im Ar-Plasma erzeugt wurde. Der Übergang in der Beschichtung wurde durch den Temperaturgradienten am Rand des Substrates verursacht. Die gleichmäßige Nukleationsstruktur wird bei der Schichtabscheidung mit dem optimierten Temperaturvorgang erreicht.

Tabelle 3.1: Vergleich der PECVD mit der TFPD. Die drei Prozessschritte der Schichtabscheidung treffen den Unterschied zwischen den beiden Methoden.

| Schritt | PECVD | TFPD |
|---------|---|---|
| 1. | Generierung der schichtbildenden Spezies (im Plasma) | Transport zur Oberfläche (physikalische Kondensation des Präkursors ohne Plasma) |
| 2. | Transport zur Oberfläche (kontinuierlich) | Generierung der schichtbildenden Spezies |
| 3. | Schichtwachstum auf der Oberfläche | Umwandlung der Kondensatschicht in einen stabilen Film |

3.4 Eigenschaften des Präkursors Ethylenglykol (EG)

Für die Untersuchung wurde als Reaktionssystem eine Mischung aus Ethylenglykoldampf mit Argon gewählt. Der Beweggrund ist neben physikalischen und chemischen Gründen insbesondere die Berücksichtigung von Anwendungsmöglichkeiten der hergestellten funktionellen Schichten. Weiterer Aspekt ist die Etablierung einer modifizierten PECVD-Technologie, die zur Erzeugung von den Polyethylenglykol-ähnlichen Schichten dienen soll. Polyethylenglykol (PEG oder PEO) ist ein pharmazeutisches Material. Macrogole oder Polyethylenglykole sind Polykondensationsprodukte des Ethylenoxids der allgemeinen Formel:



Macrogol [86] ist die offizielle europäische Bezeichnung für PEG, je nach Reaktionsbedingungen entstehen nieder- oder hochmolekulare Makrogole. Der Polymerisationsgrad n der offiziellen Macrogole reicht von 3 bis etwa 200 [86]. Je nach Polymerisationsgrad haben die Macrogole eine flüssige (PEG 200 – 600), vaselineartige (PEG 800 – 1500) oder wachsartige (PEG 2000 – 6000) Konsistenz. Die Wasserlöslichkeit und die hygroskopischen Eigenschaften nehmen mit steigendem Polymerisationsgrad ab. Macrogole sind mischbar mit Wasser, einwertigen Alkoholen, Glykolen, Estern, aromatischen Kohlenwasserstoffen und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Sie sind nicht mischbar mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern und Mineralölen. Die lösungsvermittelnden und hydrophilen Eigenschaften gehen hauptsächlich von der Fähigkeit zahlreicher Ether-Gruppierungen aus, Wasserstoff-Brücken zu bilden. Die Ethersauerstoffbrücken ebenso wie die endständigen Hydroxylgruppen ermöglichen Wasserstoffbrückenbindungen, Dipolwechselwirkungen bzw. Reaktionen mit zahlreichen anderen umgebenden Stoffen. Trotzdem werden die Macrogole durch keine Mikroorganismen angegriffen und sind nicht empfindlich gegenüber Elektrolyten. Daher stellen Macrogole die hydrophilen Molekülteile vieler oberflächen-

Tabelle 3.2: *Physikalische Eigenschaften des Präkursors Ethylenglykol HO-CH₂-CH₂-OH. Die Angaben wurden [44] entnommen, die Antoine-Koeffizienten wurden aufgrund der Referenz-Angaben aus [44] berechnet.*

| | | |
|---|---------------------------|--------------------------|
| Dichte [10 ³ kg/m ³] | 1,11 (20 °C) | 1,14 (-20 °C) |
| Molmasse | 0,0620368 kg | |
| Dipolmoment | 7,61·10 ⁻³⁰ Cm | |
| dielektrische Konstante | 37,7 | |
| el. Leitfähigkeit [10 ⁻⁴ Ω ⁻¹ m ⁻¹] | 1,07 (25 °C) | |
| Siedetemperatur | 196 °C | |
| Zündtemperatur | 410 °C | |
| Verdampfungswärme [kJ/kg] | 1092 (20 °C) | 1125 (-20 °C) |
| Viskosität [mPa.s] | 21,0 (20 °C) | 57,3 (0 °C) |
| Oberflächenspannung [mJ/m ²] | 47,3 (20 °C) | 50,3 (-20 °C) |
| Schmelztemperatur | -12,6 °C | |
| Schmelzenthalpie | 9,96 kJ/mol | |
| spezifische Wärmekapazität [kJ/(kgK)] | 2,35 (20 °C) | 2,20 (-20 °C) |
| Wärmeleitfähigkeit [W/mK] | 0,256 (20 °C) | 0,247 (-20 °C) |
| Brechungsindex (589 nm, 20 °C) | 1,431 | |
| Antoine-Konstanten (Gl. 3.1): A ₁ = 24, 47, | A ₂ = 5183, | A ₃ = -63, 35 |
| Die minimale toxische Dosis | 2 ml/kg | bei Kalb [95] |

aktiver Verbindungen wie Emulgatoren und Netzmittel dar. Emulgatoren oder Tenside sind amphiphile Moleküle, bei denen der lipophile Molekülteil aus ketten- oder ringförmigen Kohlenwasserstoffen besteht und der hydrophile Teil ionogene oder nichtionogene Eigenschaften aufweist. Von der Vielzahl synthetischer Tenside sind nur wenige für die Verwendung in Arzneimitteln zugelassen und auch von diesen ist eine Reihe zu toxisch, um innerlich eingesetzt werden zu können. In diesem Punkt liegt ein besonderes Interesse daran, neue Alternativen zu suchen, die die organische Verträglichkeit und die Biokompatibilität effektiv verbessern. Als hydrophile Komponenten der nichtionischen Tenside werden in der einschlägigen medizinischen [86, 87, 88] vorzugsweise Makrogole, Sorbitane und Zuckermoleküle diskutiert. Vor diesem Motivationshintergrund sind folgende potenzielle Anwendungsmöglichkeiten des neuen Plasmapolymers aus Ethylenglykol zu erwarten [88, 65, 66, 67, 68]:

- Sensorik und Bioelektronik (Oberflächendetektoren, Silikon-Biosensoren usw.)
- Schutz der medizinisch verwendeten Materialien gegenüber Adhäsion von Zellen und Adsorption von Proteinen (Antifouling)
- Resorptionsvermittler für gelöste oder fein verteilte Wirkstoffe und für feste Arznei-

formen als Bindemittel (in der Form von semipermeablen dünnen Schichten)

- Für wasserlösliche Tabletten, als Filmüberzüge und Filmbilder
- Träger für schwerlösliche Wirkstoffe
- Beschichtung der Mikroteilchen der Arzneimittel
- Anwendung in der Kosmetik (Zahncremes, Lippenstift, Seifen etc.)

Vom physikalischen Standpunkt sprechen für Ethylenglykol besonders folgende Eigenschaften:

1. Flüssigkeit bei Standardlaborbedingungen. Man kann sie mit einem geeigneten Gerät in Form von Dämpfen präparieren und in den Reaktor transportieren
2. Der Phasenübergang Dampf–Flüssigkeit ist bei dem Depositionsverfahren mit dem Kühlsystem in Nevada technisch erreichbar
3. Der Phasenübergang Flüssigkeit–Festkörper ist bei dem Depositionsverfahren mit dem Kühlsystem in Nevada technisch erreichbar

Chemisch gesehen handelt es sich um ein einfaches organisches Molekül, das eine Quelle von funktionellen Hydroxylgruppen darstellt. Ethylenglykol ist für chemische Synthese (Polykondensation) mit einem Anwendungspotenzial in der Biomedizin geeignet. Die praktische Anwendung der Methode stellt eine Alternative zu PECVD der PEG–Schichten aus Gasmischungen mit Ethylenoxid dar, welches hoch toxisch ist. Die wichtigen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ethylenglykol sind in der Tab. 3.2 zusammengefasst. Besondere Aufmerksamkeit sei auf die Phaseneigenschaften gelegt, da die Realisierung einer plasmagestützten Synthese von der genauen Position der Prozessparameter im Phasendiagramm von Ethylenglykol abhängig ist. Gleichzeitig ermöglichen die genauen Referenzdaten über den Phasenübergang im Ethylenglykol seine Konzentration in der Gasmischung exakt zu kalibrieren. Die relative Konzentration n_{EG} von Ethylenglykol in der Mischung mit Argon lässt sich konsistent mit folgender Relation bestimmen:

$$n_{\text{EG}} = \frac{p(T_{\text{tr}})_{\text{EG}}}{p_{\text{total}}} \quad (3.4)$$

wobei p_{total} der Totalarbeitsdruck der Mischung ist, und $p(T_{\text{tr}})$ der Partialdruck von Ethylenglykol bei der Kondensationstemperatur. Die Dampfdruckkurve $p(T_{\text{tr}})$ für den Phasenübergang Gas–Flüssig ist in Abb. 3.6 dargestellt.

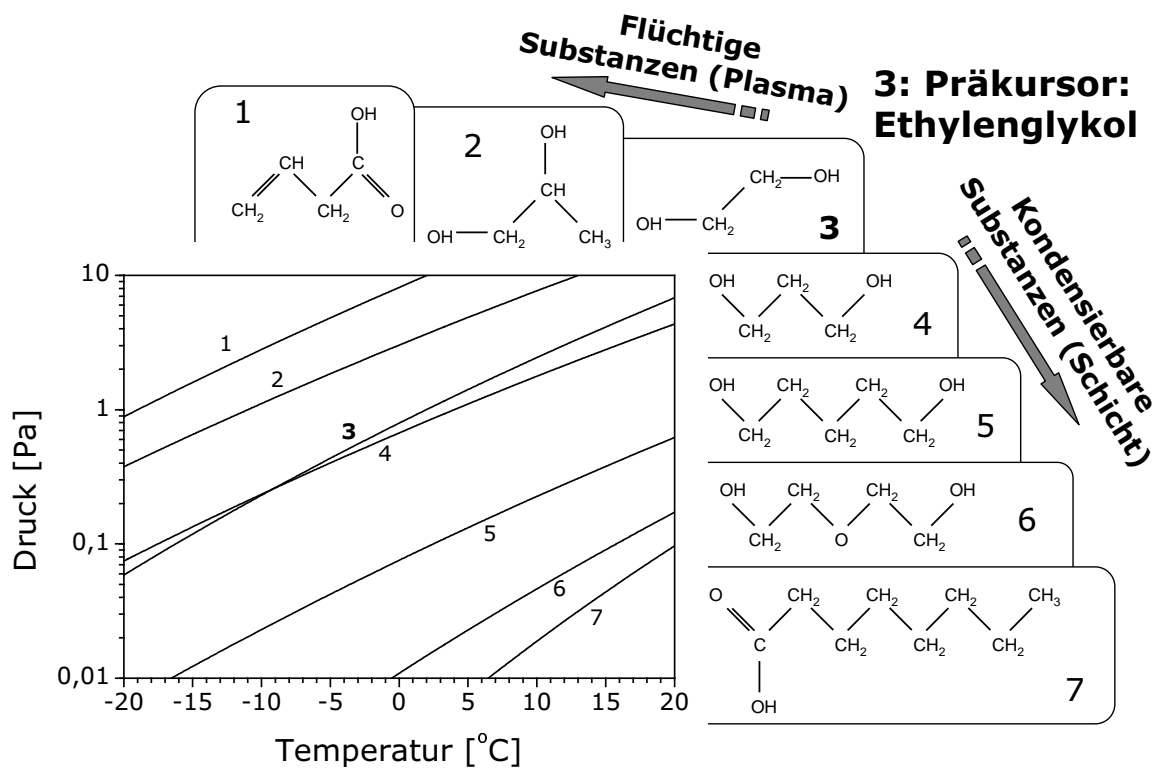


Abbildung 3.6: Phasendiagramm von Ethylenglykol und einigen anderen Stoffen (1...7), die in der Plasmarandschicht entstehen können. Die Stoffe mit der Dampfdruckkurve unter der von Ethylenglykol können auf der Oberfläche während des Prozesses auch kondensieren.

Kapitel 4

Schicht– und Oberflächenanalytik

4.1 Berührungslose Temperaturanalyse von Oberflächen

Die kontaktlose Temperaturmessung an der Substratoberfläche ist eine der beiden Messmethoden, die im Experiment Nevada zur Diagnostik der thermodynamischen Prozesse bei der Schichtbildung implementiert wurden. In plasmachemischen Technologien steht die Temperaturanalyse im Vordergrund des Interesses, da die temperaturabhängigen Eigenschaften der Prozessstoffe (Arbeitsgas, Präkursor, Substratmaterial) die Beschichtungstechnologie stark beeinflussen [22]. Die Temperatur der Oberfläche lässt sich in diesem Fall hinsichtlich zweier Aspekte betrachten:

- Es handelt sich um eine physikalische Größe, die eine entscheidende Rolle dafür spielt, ob ein bestimmter Oberflächenprozess überhaupt ablaufen wird oder nicht.
- Es ist ein diagnostischer Prozessparameter, der die gesamte Wärmebilanz auf der Oberfläche charakterisiert.

Aus diesem Grund ist es nötig, die Temperatur der Oberfläche genau einstellen zu können und darüber hinaus simultan während des Beschichtungsprozesses messen zu können. Um beide experimentellen Aspekte zu berücksichtigen, erweist es sich als erforderlich, die Detektion der Oberflächentemperatur mit der Kühlung bzw. Heizung des Substrates zu verbinden.

Die Temperaturmessung wurde mit einem berührungslosen infraroten Temperaturdetektor realisiert, dessen Prinzip nachfolgend kurz erläutert wird. Die Methode beruht auf der Strahlungswechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und dem Detektor. Die Methode stellt ein geeignetes Verfahren dar, das das gemessene Objekt minimal beeinflusst und direkt die Oberflächentemperatur bestimmt. Die gemessene Temperatur T lässt sich

mit der folgenden Gleichung beschreiben:

$$T = T_d + a_d q_d^r \quad (4.1)$$

wobei T_d die Temperatur des Detektors (meist Thermoelementsmatrix, Thermistor oder ein pyroelektrischer Detektor [96]), q_d^r die dem Detektor zugeführte Wärmeleistung der Strahlungswechselwirkung zwischen dem Detektor und der Probe, und a_d den Geräteparameter, der neben den Konfigurationseinstellung des Detektors auch von den optischen Eigenschaften der Probe und des Raumes zwischen Probe und dem Detektor (Emissionsgrad und Transmissionsgrad) abhängig ist, bezeichnen. Die Leistung q_d^r kann auch negative Werte besitzen (der Detektor erwärmt die Probe). Moderne Detektoren benutzen Halbleiterelemente, die mit einem Wärmekompensationsmechanismus sogar solche Temperaturen messen, die kleiner als die Labortemperatur bzw. Temperatur des Detektors sind. Es handelt sich um Niedertemperatur-Pyrometer. Zum Messen einer nur um Zehntel Grad tieferen Temperatur wird der Detektor auf eine messbare Weise abgekühlt, und die kompensierende elektrische Wärmeleistung $-q_d^r$ bestimmt die Temperatur des kühlen Gegenstandes. Die genauen technischen Parameter werden im experimentellen Teil (5.1) der Arbeit beschrieben. Die korrekte Messung der Oberflächentemperatur basiert auf der Bestimmung des Oberflächenemissionsgrades. Das ist eine wichtige physikalische Größe, die die Fähigkeit der Oberfläche zum Ausstrahlen im infraroten Spektralbereich charakterisiert. Aufgrund der infraroten Reflexionseigenschaften der Oberfläche kann man den mittleren Emissionsgrad ϵ wie folgt bestimmen:

$$\epsilon = 1 - r \quad (4.2)$$

wobei r einen mittleren Reflexionsgrad im Detektionsbereich bei senkrechtem Einfall bezeichnet. Zur Berechnung von r wird das Planck-Strahlungsgesetz und die spektrale Empfindlichkeit des Detektors benötigt.

Jede Temperaturmessung, die mit dieser Methode vorgenommen wird, muss deshalb kritisch betrachtet werden, da es sich nicht nur um eine Temperaturänderung, sondern auch um eine Änderung des Emissionsgrades handeln kann. Dieser Fakt ist sehr wichtig – besonders bei Experimenten, bei denen sich die Oberflächeneigenschaften systematisch und signifikant verändern. Die Spektraleigenschaften der Oberfläche können jedoch unabhängig von der Temperaturmessung mit einem in situ FTIR-Spektrometer charakterisiert (4.2) und die Temperaturmessung daraufhin eventuell korrigiert werden. Die optimale Methode zur Bestimmung des Emissionsgrades bei der TFPD besitzt zwei Schritte:

1. Automatische Kalibrierung des Anfangswertes des Emissionsgrades für das verwendete Substrat mittels Pyrometer und Temperaturreferenzmessung.
2. Korrektur der Temperaturmessung während der TFPD mittels einer durch FT-IRRAS-Messungen empirisch gefundenen Abhängigkeit der scheinbaren Ober-

flächentemperaturänderung von der relativen Reflexionsänderung der Oberfläche (Abb. 4.1).

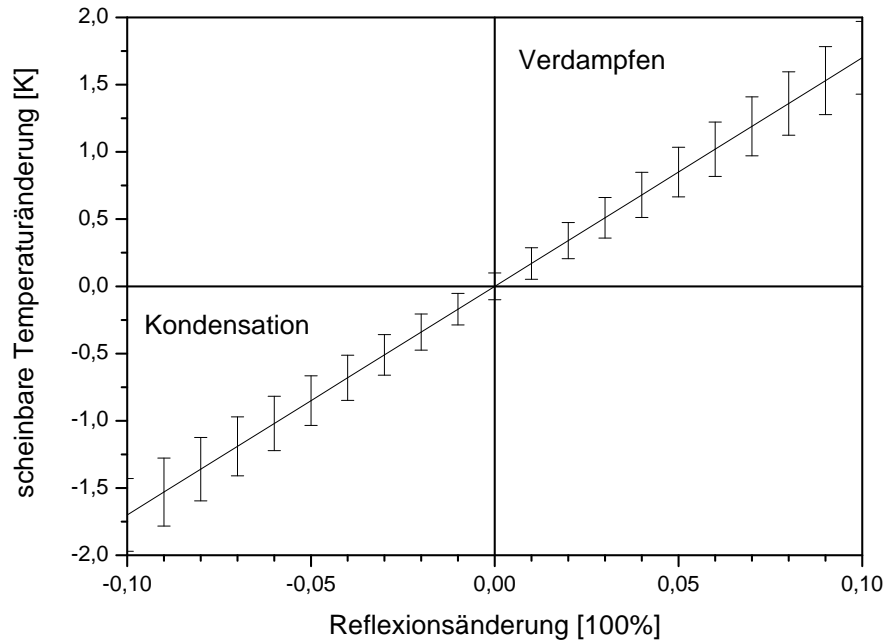


Abbildung 4.1: Zusammenhang zwischen IR-Spektraländerungen der Oberfläche und gemessener Temperatur. Die Änderung der Reflexion r stellt einen arithmetischen Mittelwert der Änderung von $\frac{1}{2}(\rho_p + \rho_s)$ (Gl. 4.8, 4.9, $\phi_1 = 0$) im Detektionsbereich des Pyrometers (von 1250 cm^{-1} bis 714 cm^{-1}) dar. Die scheinbare Temperaturänderung bezeichnet den Messwert des Pyrometers bei konstanter Einstellung des Emissionsgrades ($\epsilon = 0,29$).

Bei der berührungslosen Temperaturmessung im Plasma ist es generell nötig, den potenziellen Einfluss der Emission und Transmission des Plasmas zu diskutieren. Eine detaillierte Analyse des Problems ist z.B. in [24] gegeben. Die Temperaturmessung im infraroten Bereich kann durch das Kontinuumsspektrum der Rekombinationsstrahlung beeinflusst werden, trotzdem ist der Effekt im Fall eines schwach ionisierten Niedertemperaturplasmas so klein, dass er vernachlässigt werden kann.

Die gemessene Oberflächentemperatur ist ein Ergebnis der Wärmeeinflüsse, die in der benutzten Probenkonfiguration (Kapitel 5.2) insbesondere folgende Komponenten haben:

- **Konvektionswärmeaustausch mit dem Neutralgas.** Dieser Anteil ist im Bereich der Niederdruckbedingungen sehr klein.
- **Wärmestrahlungsaustausch.** Er spielt eine wichtige Rolle für die berührungslose Temperaturmessung. Dieser Anteil ist etwa doppelt so groß wie der Konvektionswärmeaustausch [25].

- **Energieeintrag mit dem Plasma.** Er beinhaltet unterschiedliche Komponenten: Energie der unelastischen Stoßprozesse mit Elektronen, Ionen und Metastabilen, Adsorption- und Kondensationsenergie, Energie der chemischen Reaktionen und der molekularen Rekombination auf der Oberfläche etc. Diese Effekte können energetisch sehr unterschiedlich sein und hängen stark von der Oberflächeneigenschaften und Plasmabedingungen ab.
- **Wärmeleitung zwischen Substrat und Probenhalterung.** Wärmeleitungsvorgänge sind während der Plasma-Oberflächen-Wechselwirkung im Allgemeinen die dominierenden Prozesse, insbesondere in den präsentierten Experimenten beruht die Plasmadeposition auf der elektronischen Steuerung der Oberflächentemperatur durch die konduktive Kühlung der Elektrode.

Die Analyse des Wärmeaustausches im Niedertemperaturplasma wird im Detail in [23] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird die Analyse der Oberflächentemperatur vor allem auf die instationären Wärmeeffekte der TFPD fokussiert. Dementsprechend werden alle andern Komponenten der Energiebilanz als Hintergrundprozesse betrachtet. In der Tab. 4.1 sind die Bindungsenergien aufgelistet, die bei der Berechnung der Energiedifferenzen während der TFPD von relevanten Molekülstrukturen verwendet worden sind.

Tabelle 4.1: *Bindungsenergien E_{X-Y} ausgewählter chemischen Bindungen. Die ausgewählten Bindungen werden zur Interpretation der TFPD mit EG in dieser Arbeit benutzt. Die Werte werden [44] entnommen.*

| Bindung | Energie [eV] | Prozess / Reaktion |
|---------|--------------|--|
| C-C | 3,57 | $(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH}) \rightarrow 2 (\text{OH})\text{CH}_2\cdot$ |
| C-O | 3,68 | $2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH}) \rightarrow (\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ |
| C-H | 4,26 | (Siehe Abb. 3.2, Kap. 3.1) |
| O-H | 4,77 | (Siehe Abb. 3.2, Kap. 3.1) |
| C=O | 7,65 | (Siehe Abb. 3.2, Kap. 3.1) |

Wird die Temperatur der Oberfläche $T(t)$ mit der in situ Messung der Schichtdicke $x(t)$ verbunden, ermöglicht die Analyse quantitative Aussagen zu den energieabhängigen Prozessen während der TFPD. Nehmen wir an, dass die Kondensationswärme Q_k und die Reaktionswärme Q_r dominieren, wobei ein Teil der beiden Komponenten dank Wärmeleitung an das gekühlte Substrat abgeleitet wird und der restliche Teil der Energie zur homogenen Erwärmung der Schicht beiträgt, so kann man unter diesen vereinfachten Voraussetzungen die folgende Gleichung schreiben:

$$\left(\frac{N_A e}{M_{\text{mol}}} X Q_r + Q_k\right) d = \frac{\lambda}{\rho} \int_0^{\tau} (T(t) - T_s(t)) dt + c_p \int_0^{\tau} x(t) \frac{\partial T(t)}{\partial t} dt \quad (4.3)$$

wobei $x(t)$ die wachsende Schichtdicke, τ die Depositionsdauer, d die Dicke der Schicht nach der TFPD, $T(t)$ bzw. $T_s(t)$ die Temperatur der Schicht bzw. des Substrates, N_A die Avogadro-Zahl, e die Elementarladung, M_{mol} die Molmasse des Präkursors, λ die Wärmeübergangszahl zwischen der Schicht und dem Substrat, ρ die Dichte der Schicht, c_p Wärmekapazität der Schicht und X den mittleren relativen Polymerisationsgrad ($X = 0,5$ für die binäre Synthese im ganzen Volumen der Schicht $2A \rightarrow A_2$, $X = 1$ für die totale Polymerisation in der Schicht) bezeichnen.

4.2 In situ FTIR–Spektroskopie

Die FTIR–Spektroskopie ist eine analytische Methode, die in der Versuchsanlage Nevada zu den in situ Untersuchungen der molekularen Struktur abgeschiedener organischer Schichten verwendet wurde. Die Methode beruht auf der Resonanzwechselwirkung der infraroten Strahlung mit den molekularen Schwingungszuständen. Für eine solche Wechselwirkung muss die molekulare Schwingung mit der zeitlichen Änderung des Dipolmomentes verbunden sein und die Eigenfrequenz der Schwingung muss mit der Frequenz der infraroten Strahlung übereinstimmen. Auf diese Weise ermöglicht das IR–Spektrum, die charakteristischen Molekülgruppen zu bestimmen. In Tab 4.2 sind diejenigen charakteristischen Schwingungen aufgelistet, die für die qualitative Interpretation der gemessenen Spektren eine wichtige Rolle spielen.

Die FTIR–Spektroskopie kann in unterschiedlichen Messanordnungen durchgeführt werden. In der Nevada wurde die Methode IRRAS (Infra Red Reflection Absorption Spectroscopy) zur Analyse der dünnen, schwach absorbierenden Schichten auf einem halbleitenden oder dielektrischen Substrat realisiert [106]. Diese Spezifikation stellt eine gewisse Abweichung von der üblichen metallischen IRRAS dar. Trotzdem führt auch sie zu Informationen über die dünnen Schichten, was die Anwendung der Methode in mehreren Bereichen in der Halbleiterindustrie (elektronische und elektroluminiscente Geräte, Sensoren, Wandler usw. [107, 108]) oder in den Biotechnologien [109, 111] beweist. Der entscheidende Punkt für eine technische Realisierung der Methode ist die Einstellung des optimalen Einfallswinkels der Messstrahlung. In den Experimenten wurden die dünnen Schichten auf ein Silizium–Substrat deponiert. Im Spektralbereich unseres Interesses (von 4000 cm^{-1} bis 700 cm^{-1}) verhält sich ein Silizium–Substrat wie ein transparentes Medium, das mit dem Brewsterschen Polarisationswinkel von:

$$\phi_B = \arctan n = 73,6^\circ \quad (4.4)$$

charakterisiert wird. Bei diesem Winkel wird p–polarisierte IR–Strahlung mit der Wellenzahl 3000 cm^{-1} von der Siliziumoberfläche nicht mehr reflektiert (Abb 4.2), daher werden die Spektren nahe dem Brewsterschen Polarisationswinkel durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

Tabelle 4.2: Charakteristische Molekül-Schwingungen. Daten wurden [117, 110] entnommen.

| Molekülgruppe | Wellenzahl [cm^{-1}] | Bemerkung |
|--|---------------------------------|---|
| Hydroxylgruppe OH | 3670 – 3580 | freie OH-Gruppe |
| | 3550 – 3230 | gebunden, in den Wasserstoffbrücken |
| Methylgruppe CH_3 | 2990 | Streckschwingung asym. |
| Methylengruppe CH_2 | 2950 | Streckschwingung asym. |
| | 2890 | Streckschwingung sym. |
| | 1460 | Scherschwingung |
| Karbonylgruppe $\text{C}=\text{O}$ | 1705 – 1725 | in Ketonen |
| Gruppen OCC, COH, OCH, CCH, HCH in EG | 1400 – 1200 | Deformationsschwingungen und Kombinationsschwingungen |
| Ethergruppe $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ | 1190 – 1060 | Streckschwingung |
| PEG (Trimer, trans.) | 1185 | Streckschwingung $\text{C}-\text{O}$ |
| PEG (Dimer, trans.) | 1158 | Streckschwingung $\text{C}-\text{O}$ |
| PEG (Dimer, cis.) | 1102 | Streckschwingung $\text{C}-\text{O}$ |
| EG | 1080, 1030 | Streckschwingung $\text{C}-\text{O}$ |
| | 880, 860 | Streckschwingung $\text{C}-\text{C}$ |

- Der absolute Reflexionsgrad R_0 des Substrates ist minimal und nahezu 0
- Die Reflexivität $\Delta R/R_0$ ist maximal (ΔR ist eine Absorptionssenkung = $R_0 - \text{Reflexionsgrad der Probe mit der dünnen Schicht } R_{\text{Sch}}$)
- Das Signal/Rausch-Verhältnis ist sehr klein (ein Minimum für p-polarisierte Strahlung auf einem Si-Substrat ist bei 86° erreicht)

Bei einem Einfallswinkel, der größer bzw. kleiner als der Brewstersche Polarisationswinkel ist, sind die Werte $\Delta R/R$ negativ bzw. positiv. Die Messung exakt unter dem Brewsterschen Polarisationswinkel erhöht daher lokal das Signal/Rausch-Verhältnis. Dieses Problem kann man leicht lösen, wenn man den Einfallswinkel ein wenig (ca. 2 bis 3°) verändert. Optimale Messungen im p-Polarisationsmodus sind also bei einem Einfallswinkel von 70° bis 75° gegeben. Eine analog geführte Diskussion der Messung im s-Polarisationsmodus führt zu einem Optimum zwischen 0° und 40° , bei dem allerdings kein so großer spektraler Kontrast erreicht werden kann wie im p-Polarisationsmodus. Auf der anderen Seite kann man analog zum Si-Substrat nachweisen, dass ein Optimum für ein Glas-Substrat im s-Polarisationsmodus mit einem Einfallswinkel von 70° bis 75° vorliegt. Für die Konstruktion der IRRAS-Einrichtung wurden prismatische Fenster aus einem Chalkogenid-Glas verwendet, die einen Einfallswinkel von 75° realisieren können. Dieser Wert zeigt sich als ideal für eine allgemeinere Reflexionseinrichtung, weil er einen

Grenzwert für die optimale Einrichtung der FTIRS-Messung auf einem metallischen Substrat darstellt. Der optimale Bereich liegt in diesem Fall zwischen 75° und 80° .

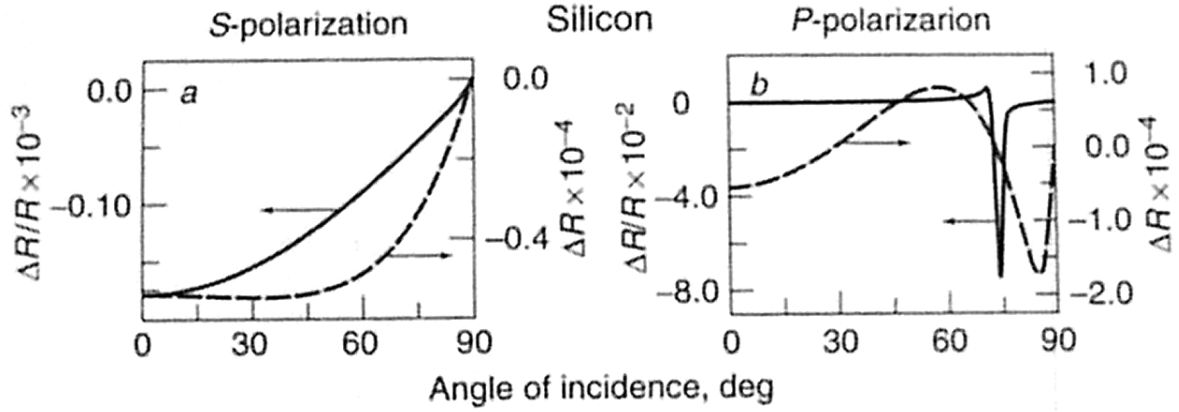


Abbildung 4.2: Zur Optimierung der IRRAS-Konfiguration. Reflexionskontrast $\Delta R/R$ (volle Linie) und Absorptionssenkung ΔR (gestrichelte Linie) der SiO_2 -Schicht ($d = 1 \text{ nm}$, $n_2 = 1,3$, $k_2 = 0,1$) auf einem Si-Substrat ($n_3 = 3,433$, $k_3 = 0$) für s- und p-polarisierte Strahlung (3000 cm^{-1}) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel im Vakuum ($n_1 = 1$). Nachdruck aus [106].

Zur FTIR-RA-Spektroskopie werden meist die folgenden Kenngrößen benutzt: normalisierte Reflexivität (oder nur Reflexivität) ρ , Reflexions-Absorptionsgrad A , der integrale Reflexions-Absorptionsgrad a . Zwischen den Größen gelten folgende Relationen:

$$\rho = \Delta R/R_0 = 1 - \frac{R_{\text{Sch}}}{R_0} \quad (4.5)$$

$$A = -\log\left(\frac{R_{\text{Sch}}}{R_0}\right) \quad (4.6)$$

$$a = \int_{\text{Sp.}} A(\nu) d\nu \quad (4.7)$$

wobei R_{Sch} bzw. R_0 der Reflexionsgrad der Probe mit der dünnen Schicht bzw. ohne sie ist und ν die Wellenzahl ist (Integrationsintervall bezieht sich auf eine Spektralbande der molekularen Schwingung). Eine wichtige Feststellung im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von Transmissions- und Reflexions-Absorptionsspektren besteht darin, dass die Reflexivität ρ proportional zur Schichtdicke d_2 und zum Absorptionsindex k_2 ist. Unter der Voraussetzung, dass die Schichtdicke d wesentlich kleiner als die Wellenlänge λ der IR-Strahlung ist (in den Experimenten war diese Näherung bis auf 2% erfüllt), kann man den Sachverhalt in der einfacheren Form, wie von McIntyre und Aspnes [112, 113, 114] für eine transparente Umgebung ($\hat{\epsilon}_1 = \epsilon_1$) abgeleitet, demonstrieren:

$$\rho_s = \frac{8\pi d_2 n_1 \cos \phi_1}{\lambda} \Im \left(\frac{\hat{\epsilon}_3 - \hat{\epsilon}_2}{\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_3} \right) \quad (4.8)$$

$$\rho_p = \frac{8\pi d_2 n_1 \cos \phi_1}{\lambda} \Im \left(\frac{\hat{\epsilon}_3 - \hat{\epsilon}_2}{\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_3} \left(\frac{1 - \frac{\epsilon_1}{\hat{\epsilon}_2 \hat{\epsilon}_3} (\hat{\epsilon}_2 + \hat{\epsilon}_3) \sin^2 \phi_1}{1 - \frac{1}{\hat{\epsilon}_3} (\epsilon_1 + \hat{\epsilon}_3) \sin^2 \phi_1} \right) \right) \quad (4.9)$$

wobei $\hat{\epsilon}_i$ die dielektrische Funktion ($i = 1$ für die Umgebung, $i = 2$ für die Schicht, $i = 3$ für den Substrat), d_2 die Schichtdicke, n_1 den Brechungsindex, λ die Wellenlänge und ϕ den Einfallswinkel bezeichnet. Im folgenden wird die Gl. 4.9 für die in der Arbeit präsentierten Messungen spezifiziert. Nehmen wir an:

$$\begin{aligned} n_1 &= 1 \\ \phi_1 &= 75^\circ \\ \rho &= \rho_p \\ \hat{\epsilon}_3 &= n_3^2 = 3,398^2 \end{aligned}$$

Dann gilt folgende Relation:

$$\rho = -52 \frac{d_2 n_2 k_2}{\lambda} \left(1 - \frac{1,102}{n_2^2 - k_2^2 + 4n_2^2 k_2^2} \right) \quad (4.10)$$

Diese Gleichung (4.10) bietet einen direkten Vergleich der IRRAS-Konfiguration mit einer klassischen Transmissionskonfiguration entsprechend dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz [115] für eine schwache Absorption der dünnen Schicht:

$$\tau \equiv \frac{I_0 - I_{Tr}}{I_0} = \frac{4\pi k_2}{\lambda} d_2 = \alpha d_2 \quad (4.11)$$

$$\frac{\rho}{\tau} = -\frac{13}{\pi} n_2 \left(1 - \frac{1,102}{n_2^2} \right) \quad (4.12)$$

wobei α der Absorptionskoeffizient ist und I_0 bzw. I_{Tr} die einfallende bzw. austretende Strahlungsintensität darstellt. In einem Beispiel der Dünnschichtprobe mit einem Brechungsindex $n_2 = 1,5$ kann man mit der IRRAS-Einrichtung ein mehr als dreifach größeres Reflexions- als Absorptionsvermögen erzielen.

In der Arbeit sind die IRRA-spektroskopischen Messungen der Reflexivität ρ bzw. $\rho + 1$ zu folgender Charakterisierung und Interpretation benutzt worden:

- Qualitative Identifizierung der Banden charakteristischer Molekülstrukturen (Tab. 4.2)
- Zeitliche Änderung der Absorptionsbande (chemische Verschiebung, relative Änderungen der Konzentration aus dem Absorptionsvermögen, Gl. 4.7)
- Dispersionseigenschaften der Schichten aus dem Hintergrundspektrum (Gl. 4.10)

Im Kontext der Arbeit hat die FTIR-Spektroskopie eine direkte Verbindung zur Prozesskontrolle des Experimentes (FTIRS definiert den optimalen Anfang der Zündung der Entladung während des Kühlverfahrens, Kap. 5.3), setzt die Grenzen für die relevante Interpretation der Temperaturmessungen (Kap. 4.1) und ihre Resultate unterstützen die XPS-Analysen (Kap. 4.3.2).

4.3 Ergänzende Analyseverfahren

Neben der in situ durchgeführten Analysen während des Depositionsprozesses sind in der Arbeit eine Reihe von ergänzenden Oberflächenanalysen durchgeführt worden. Die Wahl der Methoden hängt mit der Strategie der Arbeit zusammen, möglichst effektiv die chemische Zusammensetzung und molekulare Struktur der hergestellten Dünnschichtproben zu ermitteln. Aufgrund des neuen Depositionsverfahrens und des gewählten Stoffsystems existiert keine Referenz, auf die man direkt verweisen kann, um die Grundeigenschaften der Dünnschichtproben vergleichen zu können. In den folgenden Unterkapiteln werden die Methoden zur Analyse der optischen Eigenschaften (optische Ellipsometrie), der atomaren und molekularen Zusammensetzung (XPS, MALDI TOF, TDS) und zur Analyse der Struktureigenschaften beschrieben.

4.3.1 Optische Ellipsometrie

Für die Bestimmung des Brechungsindex und der Schichtdicke der hergestellten Dünnschichtproben wurde die optische Ellipsometrie benutzt. Die Konfiguration eines Ellipsometers wird in der Abb 4.3 dargestellt. Ellipsometrie basiert auf der Messung der Polarisations-Veränderung des Lichtes nach Reflexion an der Dünnschichtprobe. Die grundsätzlichen Komponenten eines Ellipsometers sind: eine Strahlungsquelle, ein Polarisator, der die Polarisation des einfallenden Lichtes vorgibt, ein rotierender Polarisator, der die Phasenverschiebung zwischen polarisierten Strahlen des einfallenden Lichtes definiert verändert, ein Analysator, der als ein Polarisator zur Bestimmung des Polarisationsgrades nach der Reflexion dient, ein Monochromator, der das dispersive Verhalten der Probe aufzulösen ermöglicht und ein Detektor. Aus dem Polarisationsgrad des reflektierten Lichtes werden die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ berechnet. Der Winkel Δ wird als eine Differenz der Phasenverschiebungen der s- und p-polarisierten Strahlen definiert:

$$\Delta = (\phi_p - \phi'_p) - (\phi_s - \phi'_s) = (\phi_p - \phi_s) - (\phi'_p - \phi'_s) \quad (4.13)$$

wobei ϕ die Phase der elektromagnetischen Welle darstellt und ϕ' das reflektierte Licht bezeichnet. Der Winkel Ψ wird durch ein Verhältnis der relativen Amplitudenveränderung von p- und s- polarisierten Lichtwellen r_p und r_s definiert:

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (4.14)$$

In dieser Arbeit wurde zur Auswertung der spektralen Abhängigkeiten von Ψ und Δ ein Dispersionsmodell für amorphe Materialien verwendet, das in [102] beschrieben wurde. Das Modell setzt generell neun Parameter voraus, die die Dichte der Elektronenzustände charakterisieren. Zwei Parameter charakterisieren den Energieabstand zwischen dem Valenzband und Leitungsband. Vier Parameter charakterisieren die Abhängigkeit der

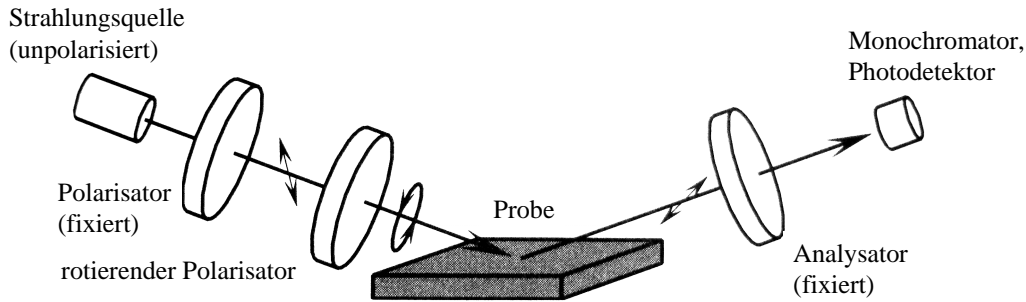


Abbildung 4.3: Schema eines Ellipsometers. Die präsentierte Einrichtung stellt die einfachste Konfiguration eines Ellipsometers dar. Nachdruck aus [100].

Elektronendichte von der Energie in den Elektronenbänden. Drei Parameter charakterisieren die Energielücke der lokalisierten Zustände einschließlich der Urbach-Region [104] an den Grenzen. Die Dichte der Elektronenzustände ermöglicht mithilfe der Kramers-Kronig-Gleichungen die komplexe dielektrische Funktion des Materiales zu berechnen. Mit bekannter dielektrischer Funktion $\tilde{\epsilon}_2$ und bekannter Schichtdicke d_2 sind die ellipsometrischen Parameter mithilfe der Gl. 4.8, 4.9 eindeutig bestimmt. Der Zusammenhang zwischen den Größen ρ_s und ρ_p in der Gl. 4.8 und 4.9 mit den Größen r_p und r_s ist mit folgender Relation gegeben:

$$\rho_{s,p} = 1 - \left(\frac{r_{s,p}(\text{Substrat mit Schicht})}{r_{s,p}(\text{Substrat})} \right)^2$$

wobei $r_{s,p}(\text{Substrat})$ die Fresnel-Amplitude der Referenz-Oberfläche darstellt, und $r_{s,p}(\text{Substrat mit Schicht})$ die Fresnel-Amplitude nach der Reflexion von der Dünnschichtprobe ist. Es handelt sich um komplexe Funktionen, die die Winkel Ψ und Δ (Gl. 4.13, 4.14) bestimmen, weil $r_{s,p} = |r_{s,p}| \exp[i(\phi_p - \phi_s)]$. Die Auswertung basiert generell auf dem Umkehrweg von den gemessenen Spektralabhängigkeiten $\Psi(\lambda)$ und $\Delta(\lambda)$ zu den neun aufgezählten Dispersionsparameter und der Schichtdicke. In der Arbeit werden explizit als Resultat die Brechungsindizes und Schichtdicken der Proben präsentiert.

4.3.2 XPS, MALDI, TDS

Die drei Messmethoden dieses Kapitels beziehen sich auf die atomare Zusammensetzung und die molekulare Struktur der untersuchten Dünnschichtproben sowie die thermische Stabilität der chemischen Struktur.

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ist eine Oberflächenanalyse, die die Information über die atomare Zusammensetzung der Oberfläche aus den energetisch aufgelösten Photoelektronen schöpft, die aus den Oberflächenatomen nach dem Einfall der schwachen Röntgenstrahlung emittiert werden. Zur Messung wird meistens Röntgenstrahlung aus einem der folgenden zwei Quantenübergänge benutzt: $K\alpha$ von Magnesium (1253,6 eV)

oder $K\alpha$ von Aluminium (1486,6 eV). Die gemessene kinetische Energie der detektierten Photoelektronen erfüllt die Gleichung des photoelektrischen Effektes [127]:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi$$

wobei $h\nu$ die Energie des Photons, h die Plancksche Konstante ($6,62 \times 10^{-34}$ Nms), E_b die Bindungsenergie des Elektrons im Orbital, aus dem das Elektron freigesetzt wird, und Φ die Gerätefunktion des Spektrometers bezeichnet. Die Analyse der XP-Energiespektren basiert auf der Identifikation der charakteristischen Bindungsenergien, der chemischen Verschiebung und auf der Berechnung der relativen Intensität einzelner XPS-Linien. Die XPS kann nicht die Anwesenheit von Wasserstoff und Helium in der Oberfläche nachweisen.

MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, Matrix unterstützte Laser-Desorption/Ionisation) ist eine massenspektrometrische Methode, die in den 1980er Jahren zur Analyse von großen Molekülen und Biopolymeren entwickelt wurde. Die Abkürzung der Methode bezeichnet das Verfahren der Ionisation der untersuchten Stoffe. Die Methode beruht auf der Kokristallisation von Matrix und analysierter Substanz mit einem bis zu 100000-fachen molaren Überschuss an Matrix. Als Matrixsubstanzen werden organische Moleküle, für diese Arbeit: 2-(4-Hydroxyphenylazo)Benzoiksäure und 3,5-Dihydroxy-Benzoiksäure verwendet, die eine starke Absorption einer bestimmten LASER-Strahlung (337 nm, Stickstofflaser) aufweisen. Mit kurzen hochenergetischen Laserpulsen von 3 ns Pulsdauer erfolgt die Anregung, die nach Relaxation im Kristallgitter zu explosionsartigen Teilchenablösungen an der Oberfläche des Kristalls in das Vakuum (ca. 10^{-4} Pa) führt. Durch die Verbindung mit der Matrix wird eine Fragmentierung von massereichen Molekülen verhindert. Die Detektion der ionisierten Makromoleküle erfolgt massenspektrometrisch durch die Messung der Flugzeit (Flugzeitmassenspektrometer), daher bezeichnet man oft die Analytik auch als MALDI-TOF-MS (MALDI Time of Flight Mass Spectrometry)

TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) ist eine effektive Methode zur Analyse der Temperaturstabilität einer Polymerprobe. Das Messverfahren beruht auf der synchronen Kopplung zwischen der Erwärmung der untersuchten Probe und der Massenspektroskopie der aus der Probe freigesetzten flüchtigen Produkte. Die Messdaten stellen eine Reihe temperaturabhängiger Massenspektren bzw. charakteristischer Fragmente der Schicht dar. Die Interpretation der TDS-Messungen ist eine kombinatorische Aufgabe, die zusammen mit allen anderen Methoden (MALDI, XPS, FTIRS) zur weiteren Konkretisierung der Hypothesen über die dominierenden chemischen Komponenten der neuen erzeugten organischen Schichten führen kann. In der Tab. 4.3 werden die für diese Arbeit relevanten Massenfragmente aufgelistet.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Massenfragmente, die bei der Interpretation der erzeugten leichtmolekularen PEG-Schichten in Betracht genommen worden sind. Die molekularen Kombinationen in der Tabelle werden aus C-, O- und H-Atomen gebildet.

| Fragmente | Masse [D] |
|--|-----------|
| H ₂ O | 18 |
| C ₂ H ₄ O, CO ₂ , C ₃ H ₈ | 44 |
| C ₃ H ₂ O ₂ , C ₄ H ₆ O, C ₅ H ₁₀ | 70 |
| C ₃ H ₅ O ₂ , C ₄ H ₉ O, C ₂ HO ₃ , C ₅ H ₁₃ , C ₆ H | 73 |
| C ₂ H ₅ O ₃ , C ₃ H ₉ O ₂ , CHO ₄ , C ₅ HO, C ₆ H ₅ | 77 |
| C ₂ H ₇ O ₃ , C ₅ H ₃ O, CH ₃ O ₄ , C ₆ H ₇ | 79 |
| C ₆ H ₇ O ₄ und 5 Varianten C _x H _y O _z (x = 7, 8, 9, 10) | 143 |
| C ₆ H ₈ O ₄ und 5 Varianten C _x H _y O _z (x = 7, 8, 9, 10) | 144 |
| C ₇ H ₁₃ O ₃ und 6 Varianten C _x H _y O _z (x = 8, 9, 10) | 145 |
| 11 Varianten C _x H _y O _z (x = 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14) | 188 |
| 20 Varianten C _x H _y O _z (x = 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20) | 268 |

4.3.3 XRD, AFM

In der Arbeit wurden zwei Methoden benutzt, um die Morphologie der organischen Schichten zu charakterisieren. Es handelt sich um XRD (X-Ray Diffractometry, Röntgendiffraktometrie) und AFM (Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie).

Die XRD-Analyse wird benutzt um eine eventuelle Kristallstruktur in der Schicht nachweisen zu können. Das Prinzip der Methode beruht auf der Beugung der einfallenden Röntgenstrahlung an den Gitterstrukturen der dünnen Schicht entsprechend dem Bragg-Gesetz:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

wobei n die Ordnung des Beugungsmaximums ist. Die zu untersuchende Substanz wird mit einem monochromatischen Röntgenstrahl der Wellenlänge λ bestrahlt: Bei einem Netzebenenabstand d wird dieser Strahl um 2θ abgelenkt, wenn der einfallende Strahl in einem Winkel von θ eingefallen ist. Aus den bekannten oder gemessenen Größen n , λ und θ wird der gesuchte Netzebenenabstand d berechnet. Aus dem Netzebenenabstand d lassen sich die Gitterkonstanten der kristallografischen Elementarzelle ableiten und daher auch Symmetrien der untersuchten Schicht interpretieren.

AFM ist eine Oberflächenanalyse, die eine direkte Visualisierung der Oberflächenmorphologie in der Nanometerskala ermöglicht. Dabei wird eine an einer Blattfeder befestigte Nadel (Cantilever) - zeilenweise über die Oberfläche geführt. Durch die Struktur der Oberfläche wird dabei die Blattfeder gebogen. Die Auslenkung kann mit optischen Sensoren gemessen werden. Der Krümmungsradius der Spitzen beträgt dabei typischerweise

10 nm bis 20 nm, was je nach Rauigkeit der Probenoberfläche laterale Auflösungen von 0,1 nm bis 10 nm erlaubt. Dies reicht aus, um sogar einzelne Atome abbilden zu können, und damit hat die AFM die höchste Auflösung aller mikroskopischen Techniken.

Bei den im Plasma hergestellten organischen Schichten ist in der Regel eine amorphe Struktur der Schichten zu erwarten. Daher besteht die Rolle der XRD-Messungen meistens in einem Abscheidungstest, der eine kristalline Struktur ausschließt. Auf der anderen Seite ermöglicht der Einsatz der AFM die vernetzten Strukturen durch Größen wie z.B. die Rauigkeit σ zu charakterisieren:

$$\sigma = \int_{\Sigma} (z - \bar{z})^2 dx dy \quad (4.15)$$

wobei z (bzw. \bar{z}) die (mittlere) morphologische Höhe der Oberfläche Σ ist. Es ist Ziel der TFPD, möglichst homogene, definierte Schichten herzustellen. Zu diesem Zwecke ermöglicht die AFM-Analyse der Rauigkeit eine direkte Rückkopplung an die Prozessparameter, die zur Schichtbildung geführt haben.

Während der Schichtbildung von makromolekularen Stoffen treten auf der Oberfläche kollektive Prozesse des Phasenüberganges auf. Struktureigenschaften können aus diesem Grund sehr interessant sein. Ein Beispiel dafür ist die AFM-XRD-Studie der Fraktalstrukturen einer dünnen Schicht von $C_{30}H_{62}$ auf einem Siliziumsubstrat bei Labortemperatur [126]. Diese Untersuchung hat nachgewiesen, dass die Struktur durch das Phasenverhalten beim Oberflächenfrieren (surface freezing) beeinflusst wird. Eine AFM-Aufnahme von $C_{30}H_{62}$ wird in der Abb 4.4 dargestellt.

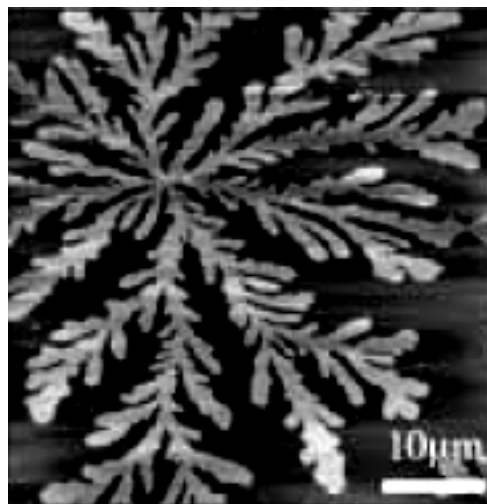


Abbildung 4.4: $C_{30}H_{62}$ -Fraktalstrukturen auf einem Siliziumsubstrat nach dem Oberflächenfriervorgang. Die AFM-Aufnahme der submolekularen Schicht (Schichtdicke < 4 nm) bei der Labortemperatur wurde [126] entnommen.

Kapitel 5

Konzeption des Experimentes

5.1 Aufbau der Versuchsanlage Nevada

Alle präsentierten Experimente wurden in der Versuchsanlage Nevada durchgeführt, die im Rahmen der Dissertationsarbeit projektiert, konstruiert und in Betrieb gesetzt worden ist. Den Hauptteil der Anlage bildet ein RF-Plasmareaktor mit planaren Elektroden, der zum Zweck der in situ FTIR-Spektroskopie der Plasma-Wand-Wechselwirkung in den Probenraum eines Spektrometers (Bruker Vektor 22) eingebaut wurde. An den Reaktor sind folgende Einheiten angeschlossen:

- **Vakuumeinheit.** Die Einheit besteht aus einem elektronischen Druckkontrollsystem und drei Pumpen: der Tiefkühlfalle, der Turbomolekularpumpe und der Drehschieberpumpe.
- **Gasversorgungseinheit.** Die Einheit besteht aus einem elektronischen Druck- und Durchflussregelsystem, aus Druckgasflaschen, einem Verdampfer mit organischem Präkursor und dem Temperaturkontrollsystem des Verdampfers. Die Einheit versorgt den Durchfluss reaktiver Gasmischungen durch den Reaktor.
- **Die RF-Leistungseinheit** zur Zündung und Leistungseinkopplung für eine kapazitiv gekoppelte Niederdruckentladung im Reaktor. Die Einheit besteht aus einem RF-Leistungsgenerator, einem RF-Anpassungswerk und einem Funktionsgenerator.
- **Temperatursteuerungseinheit.** Die Einheit steuert die Oberflächentemperatur in der Messzone auf der RF-Elektrode im Reaktor. Die Einheit besteht aus einem PC-gesteuerten berührungslosen Oberflächentemperaturkontroller, der an ein elektronisches dreistufiges Kühlsystem der RF-Elektrode angeschlossen ist.
- **FTIR-Spektroskopieeinheit.** Die Einheit erfasst die chemischen Prozesse in der Messzone auf der RF-Elektrode im Reaktor und besteht aus einem PC-gesteuerten

FTIR-Spektrometer mit kontinuierlicher Spülung des Zwischenraumes zwischen dem Spektrometer und dem Reaktor durch trockene Luft, die das elektronische Kühlsystem gegen Kondenswasser schützt und IR-absorbierenden Wasserdampf reduziert.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 5.1 dargestellt. Aufgrund der Konstruktion lässt sich die Funktionsfähigkeit von Nevada in drei Ebenen betrachten: in der Anlage kann man auf gewöhnliche Weise PECVD-Technologie betreiben, man kann die Temperaturbedingungen der Oberfläche sensitiv steuern und messen und schließlich die FTIR-Spektroskopie an den Probenoberflächen durchführen. Die Besonderheit der Anlage zeigt sich mit der Auswahl eines Arbeitstoffsystems, das bei einem üblichen thermisch unkontrollierten PECVD-Verfahren keine Beschichtung liefert. Jedoch führt eine operative Anbindung des Plasmaprozesses an die Temperatursteuerungseinheit zur Bildung neuartiger organischer Dünnschichten. Die grundsätzlichen Einstellungsmöglichkeiten sind in der Tab. 5.1 aufgelistet

Tabelle 5.1: *Die grundsätzlichen Eigenschaften und Prozessparameter in der Versuchsanlage Nevada*

| | |
|---|--|
| Volumen des Reaktors | 5 l (\approx Volumen des Plasmas) |
| Volumen des Raumes zwischen den Elektroden | 0,5 l |
| RF-Frequenz | 13,5 MHz |
| RF-Leistung (ohne Selfbias-Spannungssteuerung) | von 1 bis 50 W (Möglichkeit des Puls-Regimes) |
| Druck | von 1 Pa bis 50 Pa (beim Prozess) |
| Durchfluss (in 3 Leitungskanälen) | von 0 bis 20 sccm |
| Spektralbereich der FTIRS | von 4000 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} |
| Zeitliche Auflösung der FTIRS | 11 s |
| Temperatursteuerung | von -16 °C bis Labortemperatur |
| Temperaturauflösung | $0,1\text{ °C}$ |
| Absoluter Fehler der Temperaturmessung | $1,5\text{ °C}$ |
| Detektionsbereich des Pyrometers | von 1250 cm^{-1} bis 714 cm^{-1} |
| Zeitliche Auflösung der Temperaturmessung | 1 s |
| Maximale Kühlleistung | $20\text{ °C} / \text{min}$ |
| minimale messbare Wärmeleistung | $5\text{ }\mu\text{W}$ |

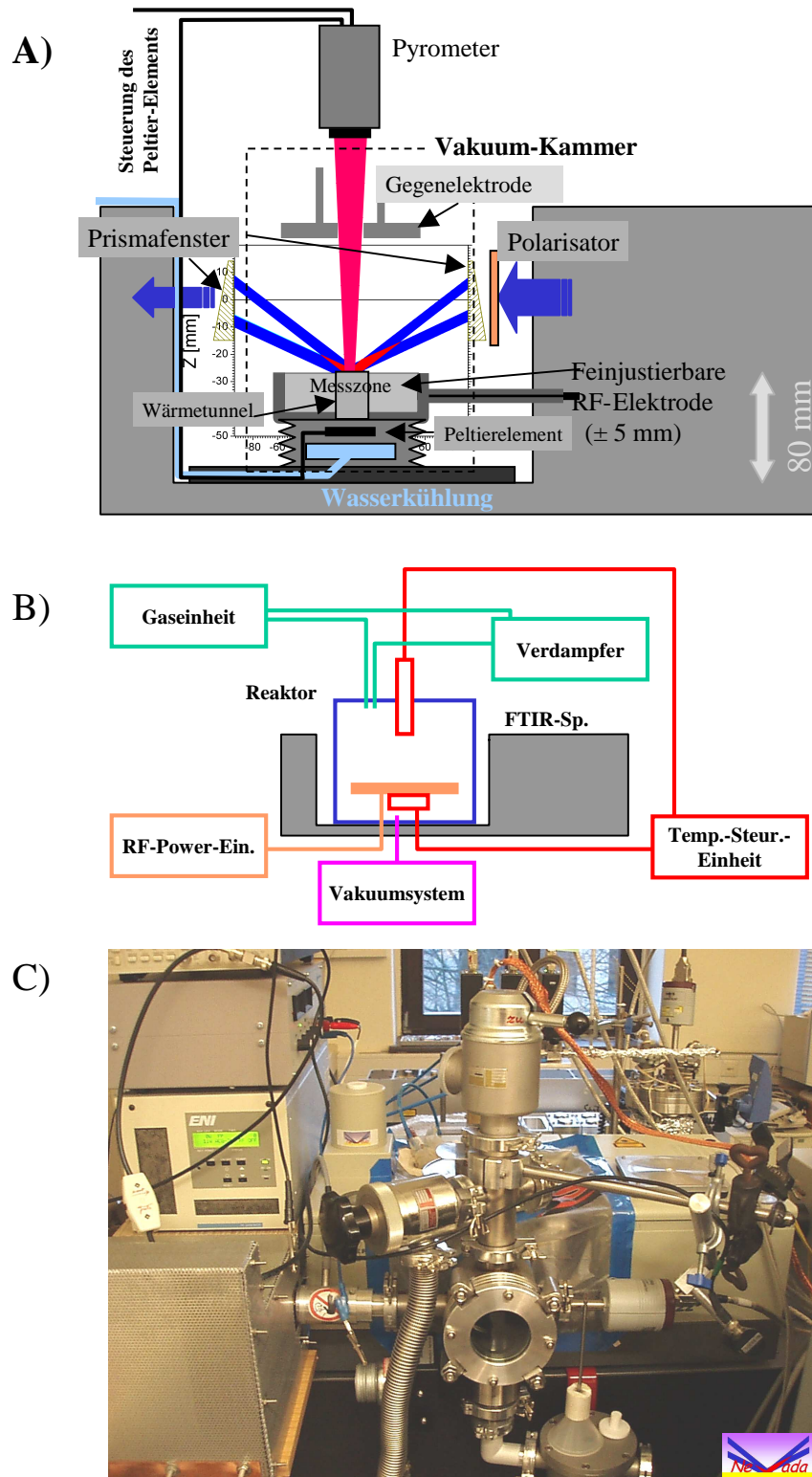


Abbildung 5.1: Versuchsanlage Nevada. A – zentrale Einheit der Apparatur (Plasma-reaktor), B – globales Block-Schema der Versuchsanlage, C – Nevada in natura.

Der konstruktiv anspruchsvollste Teil der Anlage stellt die elektronisch gekühlte RF-Elektrode dar. Trotz der nötigen robusten Realisierung dieses Teiles, das alle üblichen Anforderungen an die elektrischen, geometrischen und Vakuumeigenschaften erfüllt, wird die notwendige Justierbarkeit der RF-Elektrodenoberfläche (Messebene für die FTIRS) technisch erreicht. Die optimale Position der Elektrode und des Reaktors kann man mithilfe des Justierungsdiagramms (Abb. 5.2, A) so einstellen, dass die tatsächliche Probenoberfläche von der Elektrodenoberfläche sogar bis 8 mm entfernt werden kann. Diese Eigenschaft ermöglicht unterschiedliche Proben mit einer Substratdicke bis zu 8 mm zu messen, die Proben im Plasma in den unterschiedlichen Ebenen bis zu 8 mm entfernt von der RF-Elektrode zu untersuchen oder die Probenoberfläche mit unterschiedlicher IR-Bestrahlungsintensität zu messen. Durch die Variation der Elektrodenhöhe kann man die Messstrahlung auf der Oberfläche auf unterschiedlich große Messzonen fokussieren. Das Zentrum der Messzone der FTIRS überlagert den Messfleck des Pyrometers und liegt im Temperatur-homogenen Zentrum des gekühlten Segmentes der Elektrode (Abb. 5.2, B). Die Messstrahlung des IR-Spektrometers beeinflusst nicht die Temperaturmessung mit dem Pyrometer. Die Konfiguration der Fenster und der beiden Elektroden (untere RF-Elektrode und Gegenelektrode) ist im Reaktor symmetrisch realisiert worden, so dass die Dünnschichtproben sowohl auf der RF-Elektrode als auch auf der gerdeten bzw. extern vorgespannten Gegenelektrode in situ untersucht werden können.

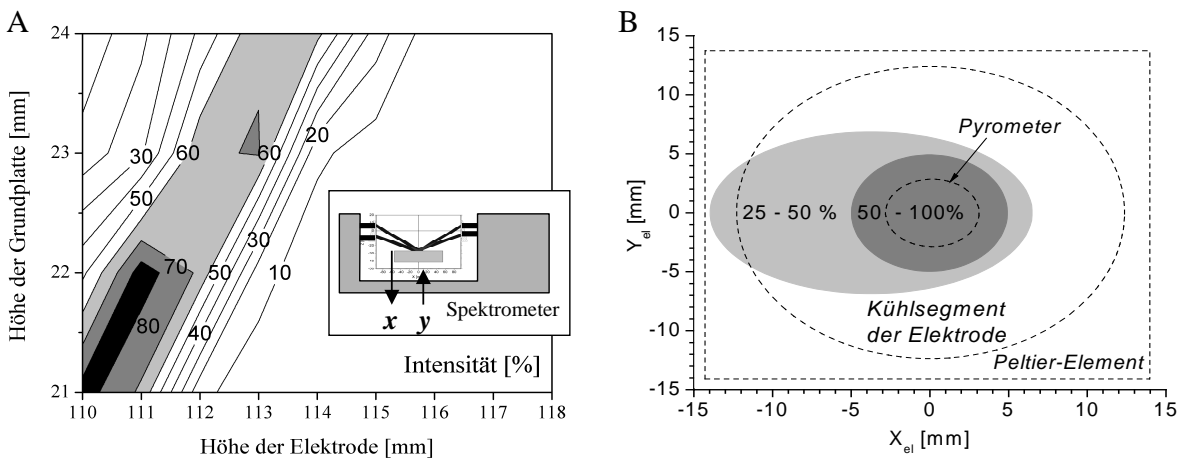


Abbildung 5.2: IRRAS-Justage in der Nevada. In der Abb. wird die Messintensität der IR-Strahlung als Funktion der Position des Reaktors im Spektrometer (y -Achse) und der Position der flexiblen Elektrode im Reaktor dargestellt (A). Die Abb. B zeigt den Blick auf die justierbare RF-Elektrode von oben, den Messfleck des IR-Spektrometers mit entsprechender Intensitätsverteilung, den Messfleck des Pyrometers und den Bereich des Kühlsegmentes der Elektrode.

5.2 Optimierte Probenkonfiguration

Die Strategie der Experimente erfordert eine spezielle Anordnung der Probenoberflächen. Auf einem Messfleck soll eine Probe sowohl mit dem FTIR-Spektrometer, als auch mit dem IR-Pyrometer messbar sein. Wie bereits in Kapitel 4.2 erklärt wurde, stellt eine metallische (Gold, p-Polarisation) bzw. Silizium- (p-Polarisation) oder Glasoberfläche (s-Polarisation) eine optimale Messoberfläche für die FTIRRA-Spektroskopie bei einem gegebenen Einfallswinkel von 75° dar. Die drei Substrate (Gold, Silizium, Glas) werden durch den steigenden Emissionsgrad (0, 0,29, 0,85) charakterisiert. Mit dem steigenden Emissionsgrad nimmt der spektrale Kontrast der IRRAS ab, daher ist eine Oberfläche mit Emissionsgrad 0 ideal für die IRRAS jedoch unmessbar mit dem IR-Pyrometer. Der Ausweg aus dieser Situation sind Siliziumsubstrate, die mit einem Emissionsgrad von 0,29 einen effektiven FTIRRA-diagnostischen Einsatz gewährleisten und dabei schon mit einem berührungslosen Temperatursensor messbar sind.

Für die Experimente wurden Siliziumsubstrate benutzt, deren Eigenschaften in der Tab. 5.2 zusammengefasst werden. Die Siliziumprobe wird in der FTIRS-Messzone positioniert. Der Wärmekontakt der Probe mit dem Kühlsystem der Elektrode wird durch eine Silikonkontaktpaste realisiert. Die Konfiguration wird in Abb. 5.3 dargestellt.

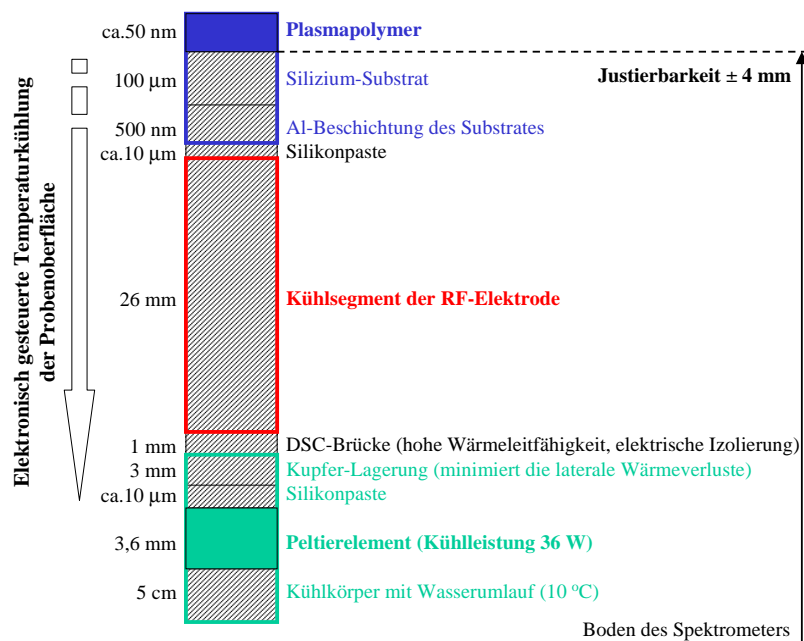


Abbildung 5.3: Sandwich-Struktur der Konfiguration von der Probe und Elektrode. Die Abbildung stellt schematisch einen vertikalen Schnitt des flexiblen, justierbaren Elektrodensystems dar. Der Blick auf die Elektrodenoberfläche von oben wird in Abb. 5.2-B dargestellt.

Tabelle 5.2: *Physikalische Eigenschaften des Siliziumsubstrates. Für die Experimente wurden hoch gereinigte polierte Silizium-Proben (100) der Firma Siltronix benutzt. Die Substratoberfläche wird vom Hersteller mit einer 1nm dünnen Schicht von SiO₂ standardmäßig beschichtet. Die Angaben gelten für 0 °C.*

| Dichte | sp. Wärmekapazität | Wärmeleitfähigkeitskoeffizient | Emissionsgrad |
|------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------|
| 2330 kg/m ³ | 703 J/kgK | 130 W/mK | 0,29 |

5.3 Temperature Forced Plasma Deposition (TFPD)

Alle präsentierten Experimente wurden in vier Prozess-Schritten durchgeführt, die ein optimales Ausbilden der dünnen Schichten auf dem Siliziumsubstrat ermöglichen:

- I. Kalibration** ist das Erreichen der Kondensationstemperatur auf der Oberfläche durch die elektronisch gesteuerte Kühlung. Die Zunahme an Kondensat wird durch das FTIR-Spektrometer überwacht. Parallel wird durch das Pyrometer die Oberflächentemperatur gemessen. Die Messung der Kondensationstemperatur bestimmt den Anfang der nächsten Prozessphase und ermöglicht es, den Ethylenglykolgehalt in der Gasphase zu bestimmen. Der Rezipient wurde dabei stationär mit einer Gas Mischung von Ethylenglykol und Argon (Mischungsverhältnis ca. 1:10) gespült.
- II. Nukleation** der Siliziumoberfläche und nachfolgendes Ausbilden der ersten geschlossenen dünnen Schicht mithilfe eines gepulsten RF-Plasmas in der Ethylenglykol-Argon-Mischung bei der Kondensationstemperatur. Die Plasmaentzündung erfolgt sofort nach Erreichen der Kondensationstemperatur. Der Rezipient wird stationär mit der Ethylenglykol-Argon-Mischung durchströmt.
- III. Deposition** eines homogenen Plasmapolymers während der kontinuierlich brennenden Entladung und der den Energieeintrag des Plasmas kompensierenden Kühlung der Oberfläche. Die Depositionsphase folgt generell nach einer Relaxationszeit nach der Nukleation. Der Rezipient wird stationär mit der Gas Mischung von Ethylenglykol und Argon durchströmt.
- IV. Termination.** Sie folgt nach der Beendigung der Deposition. Sofort nach dem Ausschalten der Entladung wird der Zufluss von Ethylenglykol abgeschaltet, der Reaktor wird weiter bei gleichem Druck mit reinem Argon gleichen Durchflusses durchströmt. Die Kühlung wird ausgeschaltet. Nach dem Temperatenausgleich zwischen der Probetemperatur und der Labortemperatur wird der Reaktor belüftet und die Probe herausgenommen.

In diesem experimentellen Konzept sind die folgenden Parameter zur Optimierung des Verfahrens möglich: Konzentration von Ethylenglykol in Argon, Dauer der Nukleationsphase, Frequenz der Plasmapulse, Dauer der Relaxationszeit, RF-Leistung in der Depositionsphase, Dauer der Depositionsphase. Die anderen Prozessparameter (Gesamtdruck und Durchfluss der reaktiven Mischung, RF-Leistung in der Nukleationsphase, Form der Plasmapulse) wurden aufgrund der Komplexität des Problems festgehalten. Die Prozessparameter des RF-Plasmas (Gesamtdruck, Durchfluss) wurden so gewählt, dass das Plasma im Reaktor ohne lateralen Gradienten der Plasmaparameter über der Messzone der Elektrode brennt. Für das Pulsregime in der Nukleationsphase ist eine sinusförmige Modulation der RF-Leistung gewählt worden, um die Plasmaparameter in einem breiten Intervall kontinuierlich variieren zu lassen. Im Rahmen der variablen Parameter wurden sieben Kombinationen der Parameterbedingungen getestet. Die einzelnen Experimentgruppen mit den genauen Einstellungen werden in der Tab. 5.3 aufgelistet. In jeder Gruppe befinden sich 2 bis 6 Dünnschichtproben. Insgesamt wurden 37 Dünnschichtproben einbezogen.

Tabelle 5.3: Übersicht zu den Experimentgruppen. Experimentgruppen (Nr. 1 .. 7) und charakteristische Parameter: Dauer der Nukleation t_{Nukl} , Frequenz der Plasmapulse während der Nukleationsphase f_{Nukl} , Dauer der Relaxationszeit t_{Rel} , zugeführte elektrische Leistung während der Deposition P_{RF} , effektive RF-Spannung U_{RF} , Dauer der Depositionszeit t_{Dep} , Temperatur der Kondensation T_{Kon} (bestimmt den Partialdruck von Ethylenglykol, Abb. 3.6), A - TFPD auf der Dampfdruckkurve, B - TFPD hinter der Dampfdruckkurve. Bei allen Experimenten wurden folgende Parameter fixiert: Gesamtdruck 15 Pa, Durchfluss von Argon 1 sccm, Nukleation: RF-Leistung ($15 \text{ W} \sin(2\pi f_{\text{Nukl}} t)$), Kühlleistung $20 \text{ °C}/10 \text{ min}$,

| Nr. | t_{Nukl} [min] | f_{Nukl} [Hz] | t_{Rel} [min] | P_{RF} [W] / U_{RF} [V] | t_{Dep} [min] | T_{Kon} [°C] |
|-----|-------------------------|------------------------|------------------------|---|------------------------|-----------------------|
| 1 | 5 | 0,4 | 5 | 5/ nicht gem. | 10 | -6 .. 9 (A) |
| 2 | 5 | 0,4 | 0 | 11/73 | 25 | -6 .. 6 (A) |
| 3 | 5 | 0,4 | 0 | 11/75 | 25 | -7 .. 7 (B) |
| 4 | 2 | 1 | 0 | 11/78 | 28 | -2 .. 6 (B) |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 11/78 | 29 | -8 .. 4 (B) |
| 6 | 1 | 2 | 0 | 11/74 | 10, 29 | -8 .. -2 (A) |
| 7 | 5 | 0,4 | 5 | 11/ nicht gem. | 10 | -6 .. -4 (A) |

Die erzeugten Schichten weisen beim Einhalten der angegebenen experimentellen Bedingungen eine hohe Reproduzierbarkeit auf. Die präsentierten Experimente stellen ein positives Resultat hinsichtlich der zeitlich aufwendigen Suche nach einem stationärem Prozess dar, dessen Produkte die neuen homogenen, stabilen Schichten aus dem Ethylenglykol-Plasma sind. Die vielfältigen Variationen der experimentellen Bedingun-

gen haben gezeigt, dass die Schichtbildung aus Ethylenglykol (PECVD) eine enge Anbindung der Prozesstemperatur zur Dampfdruckkurve erfordert (TFPD) und dass die Schichtabscheidung nicht in einem einfachen Prozessschritt abläuft, sondern auch eine Optimierung der Vorphase (Nukleation) erfordert.

Kapitel 6

Messergebnisse und Diskussion

6.1 Funktionalität der Schichten

Für die in situ Messung der Dünnschichtproben wurden die Messparameter des Spektrometers optimiert, damit die zeitliche Auflösung der einzelnen Spektren maximal ist und das Signal/Rausch-Verhältnis ausreichend hoch bleibt. Die Optimierung wurde im p-Polarisationsmodus mit den folgenden Einstellungen durchgeführt: Spektrale Auflösung 4 cm^{-1} , Messzeit eines Spektrums 11 s, Scan-Anzahl 11 (sowohl für die einzelnen Spektren als auch für das Hintergrundspektrum), Spektralbereich von 4000 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} , die Ausgangsappertur des Spektrometers ohne externe Blenden und geöffnet, doppelseitiger Akquisitionsmodus, Apodisation durch die Norton-Beer-Funktion, Zero-Filling-Faktor 4 korrigierten effektiv die systematischen Fehler der Messmethode, Position des Reaktors im Spektrometer 22 mm (Höhe der Grundplatte, Abb. 5.2), Höhe der Elektrode 112 mm.

In Abb. 6.1 werden die Endspektren nach der TFPD aus allen experimentellen Gruppen dargestellt. Alle Spektren haben aus Sicht der FTIRS gemeinsame Merkmale, die die einzelnen Experimentgruppen qualitativ verbinden. Diese spektralen Eigenschaften deuten auf die chemischen Ähnlichkeiten in allen durchgeführten Experimenten. Trotzdem ist die FTIRS für die eindeutige chemische Zusammensetzung der neuen Schichten ohne weitere chemische Analytik nicht hinreichend aussagekräftig. Erst im Zusammenhang mit der XPS und der Massenspektrometrie wird es möglich, ein genaueres molekulares Modell der Schichten zu formulieren. In diesem Kapitel werden die Hauptbanden der IR-Spektren interpretiert. Die entsprechenden molekularen Schwingungen werden bestimmt. Die genaue Einbindung der Schwingungen in die komplexen Funktionsgruppen der Polymerschichten hat ohne weitere unterstützende Messungen einen prinzipiell hypothetischen Charakter. Für die Schichten aller Experimentgruppen gelten folgende Gemeinsamkeiten:

- Die Spektren der Schichten haben große Ähnlichkeiten mit dem Spektrum von Ethylenglykol. In den Spektren sind dazu die Schwingungen von den OH-, CH₂ und CO-Gruppen vorhanden.

- Die Spektren verlieren während der TFPD eine intensive Spektralbande bei 880 cm^{-1} , die im Ethylenglykol mit Streckschwingungen der CC-Bindung assoziiert wird.
- Die intensive Bande bei 1080 cm^{-1} , die im Ethylenglykol mit Streckschwingungen der CO-Bindung assoziiert wird, bleibt im Spektrum erhalten. Die Bande kann als Estergruppe in der Schicht interpretiert werden.
- In den Spektren kann man die CH_3 -Gruppen nicht nachweisen.
- In den Spektren entsteht während der TFPD eine neue Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} , die der Valenzschwingung von C=O entspricht. Die Bindung C=O kann bei dieser Wellenzahl auf einen Keton in der Schicht bzw. eine Aldehyd-Endung der Makromoleküle hindeuten.
- In der Region von 1100 bis 1300 cm^{-1} zeigen die Spektren neue Absorptionsbanden, welche als Deformations- und Kombinationsschwingungen von OCC, COH, OCH, CCH und HCH im PEG-Plasmapolymer interpretiert werden.
- Die Spektren beinhalten stets die Absorptionsbande von CO_2 bei 2345 cm^{-1} .
- Die Kontamination der IR-Spektren mit freiem Wasser ist gering und nicht nachweisbar.
- Die Spektren zeigen keine aromatischen Strukturen.

Für die qualitative Analyse der IR-Spektren wurden Referenzspektren von Ethylenglykol, Ethylenoxid, 1,4-Dioxan, Acetaldehyd, Polyethylenglykol, Polyvinylacetat und Polymethylmethakrylat einbezogen. In Abb. 6.2 werden die Spektren von der erzeugten Schicht mit den Spektren von Ethylenglykol und Polymethylmethakrylat verglichen. Die Spektren der Schichten kann man nicht als eine einfache Überlagerung des Spektrums von Ethylenglykol und einem weiteren unbekanntem Stoff interpretieren, da die Spektren eine charakteristische Modifikation des Spektrums von Ethylenglykol aufweisen. Ist Ethylenglykol in der Schicht molekular anwesend, wird seine Struktur durch die Anbindung (z.B. Wasserstoffbrücken) an die anderen Makromoleküle so verändert, dass die Spektren nicht mehr dem reinen Ethylenglykol entsprechen. Das Hauptargument dafür ist der Abbau der Bande bei 880 cm^{-1} aus dem Ethylenglykol-Spektrum. Die bekannten IR-Spektren von Makromolekülen auf der Basis von Ethylenglykol sind sämtlich sehr ähnlich den gemessenen Spektren, d.h. die dominierende chemische Substanz der Schichten lässt sich allein mit der FTIRS nicht zuverlässig identifizieren. Die Aussage der FTIRS über die Anwesenheit von Molekülgruppen (CH_2 , OH, CO, CH_2O) wird weiter in Kapitel 7.1 zur Formulierung eines chemischen Modells verwendet.

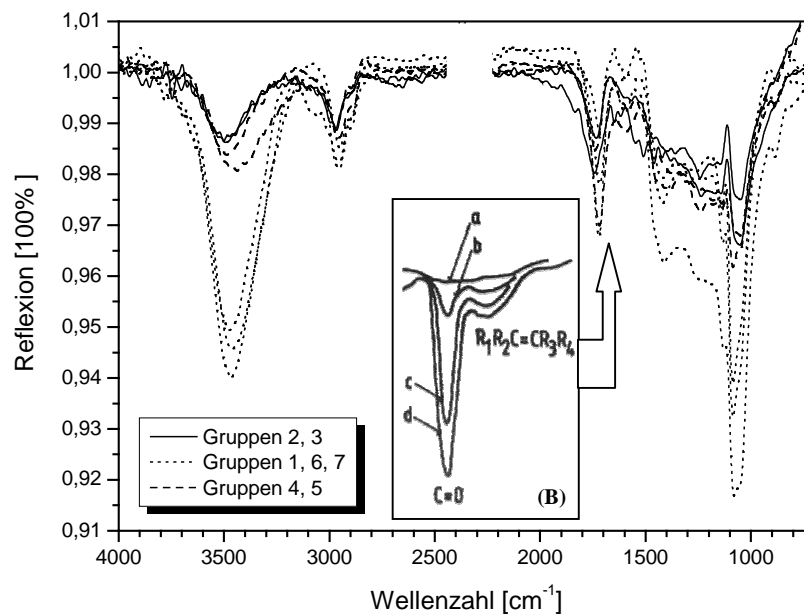


Abbildung 6.1: Korrigierte IRRAS-Spektren von PEG-Schichten nach TFPD. Die dargestellten Proben wurden repräsentativ aus jeweiligen Experimentgruppen ausgewählt (Tab. 5.3). Zur Interpretation der Spektralregion um 1720 cm^{-1} wurde ein Teil des Referenzspektrums (B) [2] entnommen.

Die spezifischen Merkmale einzelner Experimentgruppen lassen sich mithilfe der in situ FTIR-Spektren beschreiben. Die Abb. 6.3, 6.4 und 6.5 stellen die zeitliche Entwicklung der IR-Spektren in zweidimensionalen Bildern dar. Die globalen Änderungen der Spektren werden durch die Intensität der Kontinuumskomponente charakterisiert. Wie bereits beschrieben worden ist (Kapitel 4.2), kann das Reflexionssignal in der FTIRRAS-Einrichtung im Fall einer Dünnschichtstruktur sowohl Werte kleiner eins als auch Werte größer eins erreichen. Wird die Schicht dünn, transparent und mit einem kleinen Brechungsindex charakterisiert, liefert das Reflexionssignal eine klare Phonon-Antwort, deren Werte kleiner als eins im Vergleich mit dem Hintergrundspektrum sind. Im Gegensatz dazu ändert eine dickere Schicht mit größerem Brechungsindex die optischen Bedingungen auf der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Schicht so, dass der Brewstersche Winkel sich zu einem größeren Wert verschiebt. Ist der konstante Einfallswinkel gleich dem Brewsterschen Winkel, wird diese Verschiebung eine höhere Reflexion der Probe mit solcher Schicht als ohne sie verursachen (zum Verständnis des Effektes siehe die Abb. 4.2 (b)). In allen Messungen wurde ein schneller steigendes Reflexionssignal bei höherer Wellenzahl beobachtet. Dieser Effekt wird durch das Wachstum der Schicht mit normaler Dispersion erklärt. In der Darstellung der in situ Messungen wird das Reflexionssignal in der Falschfarbenskala von blau bis rot abgebildet. In Richtung rot wird die zunehmende optische Dicke der Schicht angedeutet. Die zunehmende Absorption der spektralen

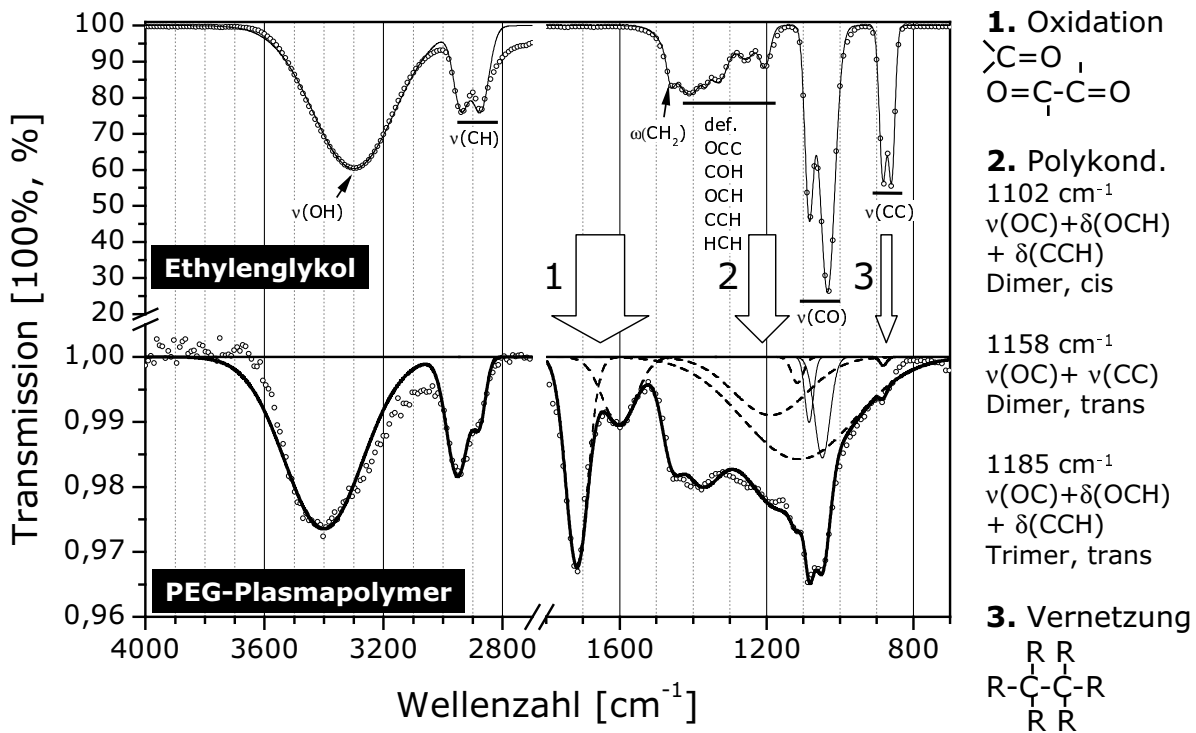


Abbildung 6.2: Qualitative Analyse des IRRAS-Spektrum von PEG-Plasmapolymerschichten. Als Referenzspektren werden die Spektren von Ethylenglykol dargestellt. Die Spektren wurden in der Nevada-Anlage aufgenommen und die Absorptionsbanden wurden Anhand der Angaben aus der Literatur [110] gefitet. Die geschtrichelten Linien bezeichnen neue Banden im Spektrum. Die Probe (D34) ist aus der Experimentgruppe 3 ausgewählt (Tab. 5.3).

Banden wird mit einem lokalen Farbenübergang in Richtung blau angedeutet. Bei jeder Abbildung (6.3, 6.4, 6.5) werden am Rand die vertikalen und horizontalen Schnitte der Fläche dargestellt, die der Entwicklung ausgewählter Spektralbanden und einem ausgewählten Übersichtsspektrum entsprechen.

Die Experimentgruppen 1, 7 und 6 (Abb. 6.3) werden bezüglich des Zeitregimes der Plasmazündungen durch die dynamischen Veränderungen der IR-Absorption charakterisiert. Diese Experimente führten zu wichtigen Erkenntnissen zur Optimierung der Prozessbedingungen, und lieferten die ersten stabilen Schichten. Der Unterschied zwischen Gruppen 1 und 7 liegt in der RF-Leistung während der Depositionsphase. Im Fall 1 war die Leistung 5 W, im Fall 7 11 W. Die kleinere Leistung ermöglichte eine zusätzliche Kondensation von Ethylenglykol auf der Oberfläche, die jedoch durch die Plasmaeinwirkung nicht vollständig zum Plasmapolymer umgewandelt wurde. Die unverbrauchte Komponente des Ethylenglykols in der Schicht verdampft nach Beendigung der TFPD (in Abb. 6.3 Gruppe 1 der grüne Wall um 18 min). Das Verdampfen stellt einen Nachteil des Prozesses

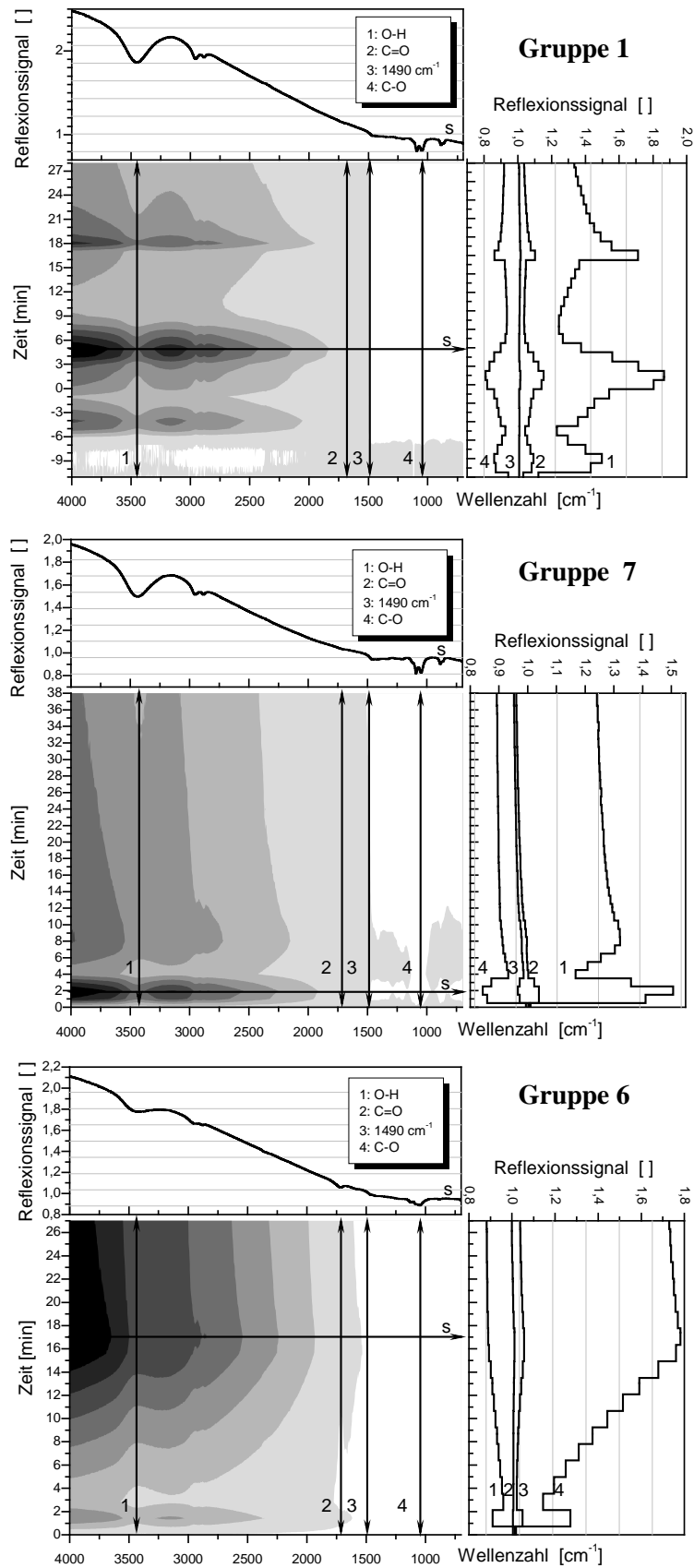


Abbildung 6.3: FTIRRA-Spektroskopie in den Experimentgruppen 1, 7, 6 (Tab. 5.3). Zeit $t = 0$ entspricht der Zündung des Plasma.

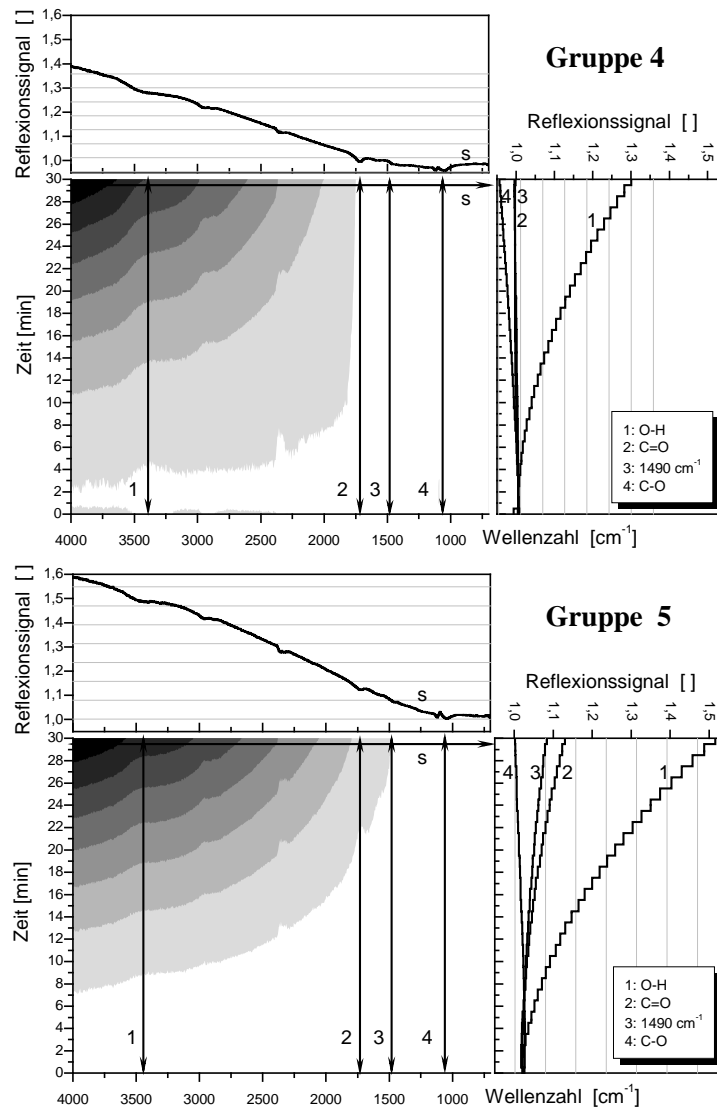


Abbildung 6.4: FTIRRA–Spektroskopie in den Experimentgruppen 4, 5 (Tab. 5.3). Zeit $t = 0$ entspricht der Zündung des Plasma.

dar, weil es zu morphologischen Störungen der Schichtstruktur führt. Der Unterschied zwischen Gruppen 7 und 6 liegt im Abbau der Relaxationsphase zwischen der Nukleation und Deposition. Diese Phase kann ähnlich negative Effekte in der Nukleationsschicht verursachen, wie das Verdampfen des überflüssigen Präkursors nach der Deposition.

Die Experimentgruppen 4 und 5 (Abb. 6.4) unterscheiden sich in der Dauer der Nukleationsphase. Spektroskopisch hat sich der Einfluss in der Spektralkante bei 1750 cm^{-1} gezeigt. Im Fall 4 (Nukleationsdauer 2 min) ist die Kante nach der 8. Minute deutlich zu beobachten, während sich im Fall 5 die Kante erst nach 25 min abzeichnet und sich zur deutlich kleineren Wellenzahlen verschiebt. Die spektroskopische Interpretation der Kante basiert auf dem Effekt des Brewsterschen Winkels. Bei konstantem Einfallswinkel (75°) ist die spektrale Kante eine Knotenwellenzahl, die durch einen konstanten effektiven Bre-

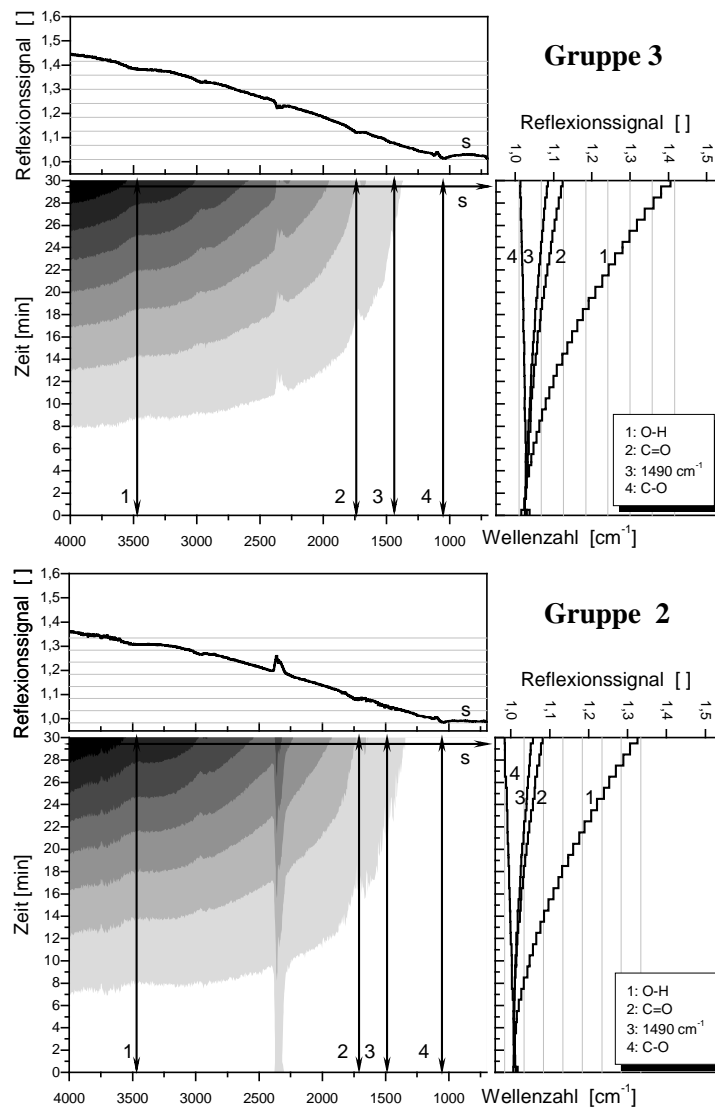


Abbildung 6.5: FTIRRA-Spektroskopie in den Experimentgruppen 2, 3 (Tab. 5.3). Zeit $t = 0$ entspricht der Zündung des Plasma.

chungsindex der Probe charakterisiert wird, und von der das Reflexionssignal in Richtung größere Wellenzahl steigt und größer eins ist. Verschiebt sich diese Kante bei der normalen Dispersion der Schicht zu kleineren Wellenzahlen, deutet der Effekt auf eine größere optische Dichte der Probe und daher auch auf eine größere Stabilität der Schicht hin. In diesem Zusammenhang sollten die Schichten der Gruppe 4 schlechtere Eigenschaften als die aus Gruppe 5 haben. Im Vergleich zwischen der Gruppe 4 und 6 ist das Resultat in der Gruppe 6 noch schlechter (die Kante zeigt sich mit Beginn der Nukleation). Der Unterschied zwischen den Gruppen 6 und 4 liegt in der Nukleation. In der Gruppe 6 beträgt die Frequenz der Plasmapulse 2 Hz und Nukleationsdauer 1 min, in der Gruppe 4 ist die Frequenz 1 Hz und Nukleationsdauer 2 min, damit der mittlere Energieeintrag des Plasmas konstant erhalten bleibt. In diesem Kontext zeigt es sich als positiv für das

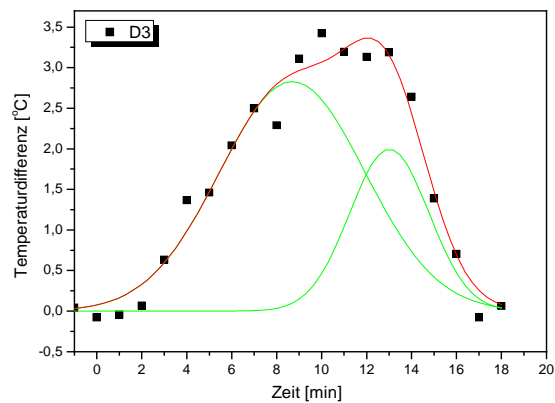
Wachstum der stabilen Schichten, die Nukleationsphase mit einer kleineren Frequenz der Plasmapulse und dafür längerer Nukleationsdauer durchzuführen. Diese Feststellung korrespondiert mit dem ebenso experimentell gefundenen Fakt, dass eine Deposition von stabilen Schichten im gegebenen Stoffsystem in einem stationären Depositionsvorgang nicht möglich ist.

Die Experimentgruppen 3 und 2 (Abb. 6.5) sind durch fast gleiche Bedingungen charakterisiert. Beide Probengruppen wurden mit kleinerer Frequenz der Plasmapulse (0,4 Hz) und längerer Dauer der Nukleationsphase (5 min) als im Fall 5 erzeugt. Der Unterschied liegt in der Kondensation des Präkursors. Die Depositionen in der Gruppe 3 wurden mit einer höheren Kondensationsrate durchgeführt, die sich dank der Anfangseinstellung der Oberflächentemperatur tiefer in der Kondensationszone des Phasendiagramms des Präkursors befindet. Beide TFPD–Abbildungen haben wegen der Skalierung qualitativ gleiche Strukturen, die Unterschiede sind quantitativ. In diesen Probengruppen befinden sich die Proben, deren Eigenschaften - wie in den weiteren Abschnitten gezeigt wird - die besten Eigenschaften bezüglich Homogenität und Stabilität aufweisen.

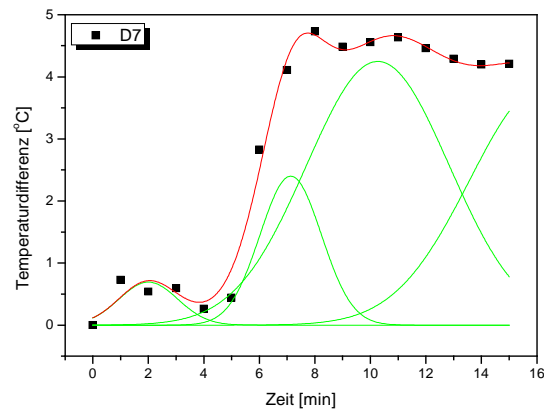
In jeder Experimentgruppe wurde darüber hinaus das spektrale Verhalten der Schichten während der TFPD bezüglich der Prozesstemperatur der Oberfläche untersucht. Besonders sensitiv hinsichtlich der Temperaturbedingungen reagiert die Spektralbande der Hydroxylgruppen. Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu kleineren Wellenzahlen weist auf die Verstärkung der gegenseitigen Wechselwirkung und zwischenmolekularen Bindungen hin. In der Form der OH–Banden zeigt sich oft eine Unsymmetrie, die die Inhomogenität der chemischen Strukturen mit einer Hydroxylgruppe offenbaren. Diese Effekte in den IR–Spektren werden im folgenden Kapitel im Zusammenhang mit den optischen und Temperaturmessungen der neuen Schichten diskutiert.

6.2 Temperaturverhalten während der Schichtbildung

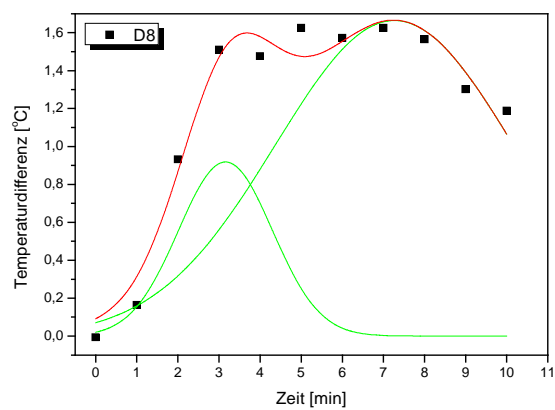
Eine korrekte Temperaturanalyse der Oberflächenprozesse während der Plasmadeposition stellt eine theoretisch und experimentell anspruchsvolle Aufgabe dar. Die Temperaturmessungen aller Depositionen wurden bei einer konstanten Einstellung des Emissionsgrades der Probe (0,29) durchgeführt. Eine solche Messung kann die wahre absolute Temperatur vor dem Beginn der TFPD mit einem absoluten Fehler von ± 1 °C und die wahre Temperaturdifferenz nach dem Beginn der TFPD mit einem Fehler von $\pm 0,1$ °C liefern, wenn die Änderung des Emissionsgrades kleiner als 1 % bleibt. Sehr kleine Effekte können schon ausreichen, dass diese Voraussetzung nicht mehr gilt. Eine hohe Empfindlichkeit zeigt sich bereits deutlich, wenn eine Oberfläche mit einer unterschiedlich dicken Schicht von adsorbierten Wassermolekülen belegt wird. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, alle Proben vor der TFPD gleich zu behandeln und den Zustand der IR–Oberflächenemission



Gruppe 1



Gruppe 7



Gruppe 6

Abbildung 6.6: Temperatur-Analyse in den Experimentgruppen 1, 7, 6 (Tab. 5.3). Die Temperaturdifferenz stellt den Temperaturunterschied zwischen Oberflächentemperatur der Schicht und Temperatur des Substrates dar. Die Zeit entspricht der Dauer der TFPD.

permanent zu überwachen.

Alle berührungslosen Temperaturmessungen spiegeln nicht nur Temperaturänderungen sondern auch die Änderungen des Emissionsgrades wider. Dank der FTIR-Spektroskopie wurden die mittleren Werte des Reflexionssignals im Detektionsbereich des Pyrometers für unterschiedliche Emissionszustände der Oberfläche berechnet. Die reale Oberflächentemperatur wurde dabei konstant gehalten und die Abhängigkeit der scheinbaren Oberflächentemperatur vom mittleren Reflexionsgrad wurde mithilfe des Pyrometers gemessen. Die Relation (Abb. 4.1) ermöglicht, alle Temperaturwerte zu korrigieren. In diesem Kapitel werden die korrigierten Messdaten repräsentativ aus jeder Experimentgruppe vorgestellt. Für die Abbildungen 6.6, 6.7 und 6.8 wurden die Daten weiter bearbeitet, damit nur die Temperaturdifferenz zwischen der Proben temperatur während der TFPD und der Substrattemperatur während des gleichen Kühlvorgangs für die Diskussion zur

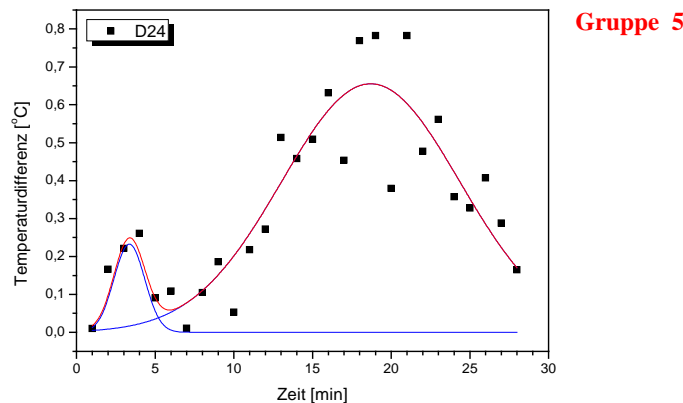
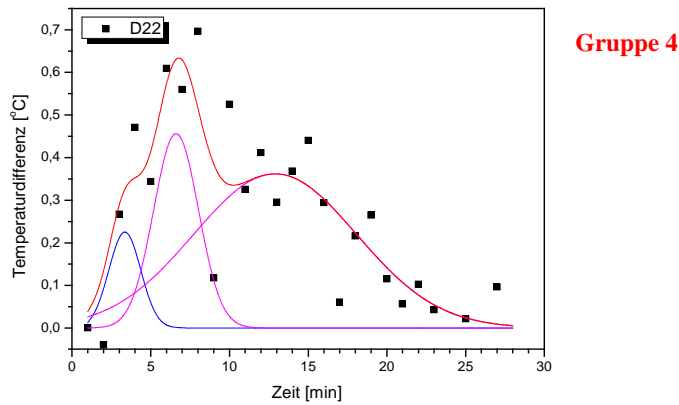


Abbildung 6.7: Temperatur-Analyse in den Experimentgruppen 4, 5 (Tab. 5.3). Temperaturdifferenz stellt ein Temperaturunterschied zwischen Oberflächentemperatur der Schicht und Temperatur des Substrates dar. Die Zeit entspricht zur Dauer der TFPD.

Verfügung steht. Der Einfluss der Anfangstemperatur wird getrennt davon betrachtet.

Eine allgemeine Eigenschaft aller beobachteten Temperaturentwicklungen ist die Existenz eines Maximums oder mehrerer Maxima während der TFPD. Die Ursache dieser Erscheinung wird mit einem synchronen Verlauf von Kondensations-/Verdampfungsprozesse und der Reaktionskinetik in den kondensierten Schichten in Verbindung gebracht. Diese Hypothese wird im Zusammenhang mit dem chemischen Modell der TFPD in Kapitel 7.1 weiter betrachtet.

In der gleichen Reihenfolge wie in Kap. 6.1 werden auch hier die repräsentativen Resultate aus allen Experimentgruppen in den Abb. 6.6, 6.7 und 6.8 präsentiert. Die Gruppen 1, 7 und 6 sind mit einem hohen Einfluss der Kondensation belastet und die Messdaten kann man für die integrale Wärmebilanz am Ende der TFPD verwenden. Zwischen den Gruppen 4 und 5 (Abb. 6.7) bietet sich ein analytischer Vergleich des Temperatur-

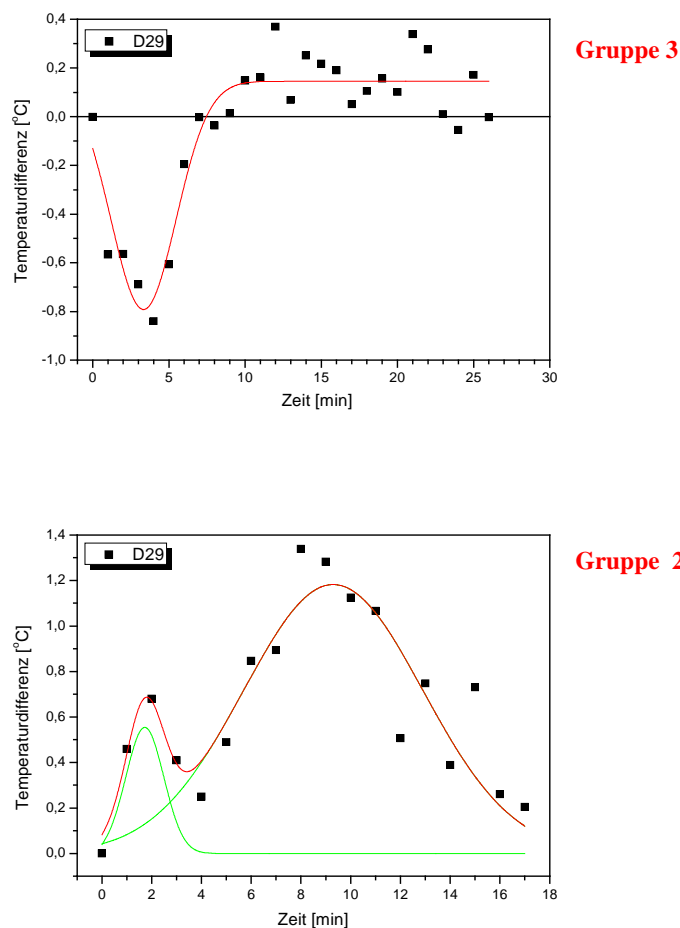
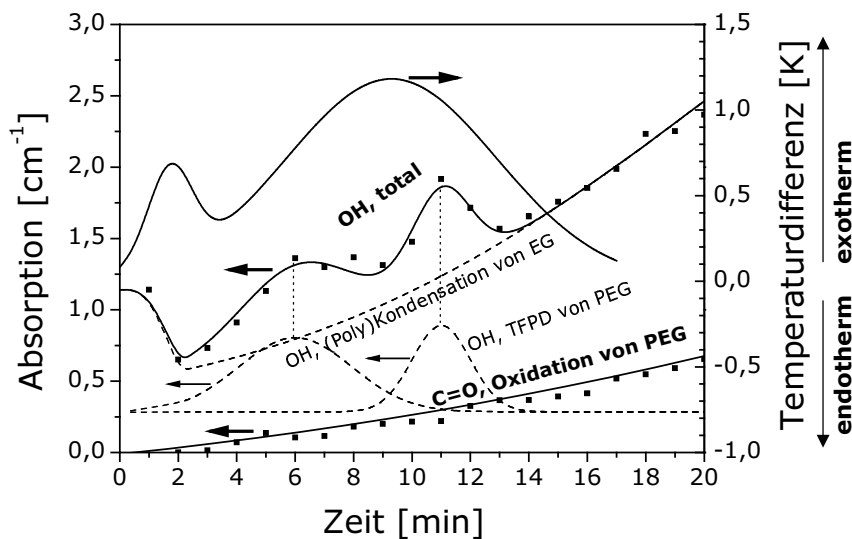


Abbildung 6.8: Temperatur- Analyse in den Experimentgruppen 2, 3 (Tab. 5.3). Temperaturdifferenz stellt ein Temperaturunterschied zwischen Oberflächentemperatur der Schicht und Temperatur des Substrates dar. Die Zeit entspricht zur Dauer der TFPD.

verlaufes an. Der Unterschied zwischen den Versuchsparametern beider Gruppen besteht in der zweimal längeren Nukleationsphase im Fall 4, was zu einem exothermen Verlauf mit einem höheren Energieeintrag führt, der in zwei Wärmewellen aufgelöst werden kann. Die erste davon hat den gleichen Verlauf wie die erste Wärmewelle im Fall der Gruppe 5. Die Depositionsphasen sind in beiden Gruppen analog. Im Fall der Gruppe 2 ist die Situation qualitativ ähnlich. Ein Unterschied tritt im Fall der Gruppe 3 auf. Die TFPD startet hier mit einer größeren Kondensationsrate, überflüssige Mengen des Präkursors sind durch das Plasma der Nukleationsphase abgedampft und die Verdampfungswärme überwiegt in den ersten Minuten die Reaktionswärme. Die Gruppen 2 und 5 sind daher die besten Probengruppen bezüglich der chemischen Analyse der TFPD.

Mit der Feststellung, dass die Temperaturentwicklung eine nicht monotone Form aufweist, entsteht die Frage, wie dieser Verlauf mit den spektralen Änderungen korreliert. Zum Beantworten der Frage wurden die zeitlichen Abhängigkeiten der integralen Absorption der Karboxyl- und Hydroxylgruppe zusammen mit dem Temperaturverlauf in Abb. 6.9 dargestellt. Die IR-Absorption der Karboxylgruppe nimmt quasilinear zu und deutet einen monotonen Reaktionskanal der TFPD an. Das ist eine generelle Eigenschaft in allen Experimentgruppen. Die Absorption der Hydroxylgruppe ist im Gegensatz dazu eine komplizierte Funktion der Zeit. In Abb. 6.9 wird ein Beispiel aus Gruppe 2 behandelt.



| | Kondensation | Nukleation | Deposition | Relaxation | Erwärmung, Analyse |
|----------------|---|--|---------------------------|------------|---|
| Optimum | -0,5 °C 15 Pa, Ar 4% EG 1 sccm | 0,4 Hz sin(ωt) 15 W, RF Ar+EG | 11 W, RF 73 V Ar+EG | | Schichtdicke 60 nm Brechungsindex 1,6 Rauigkeit 120 pm O/C = 2:3, 10 mJ |

Abbildung 6.9: Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Spektralverhalten am Beispiel der Probe D29 aus der Experimentgruppe 2 (Tab. 5.3).

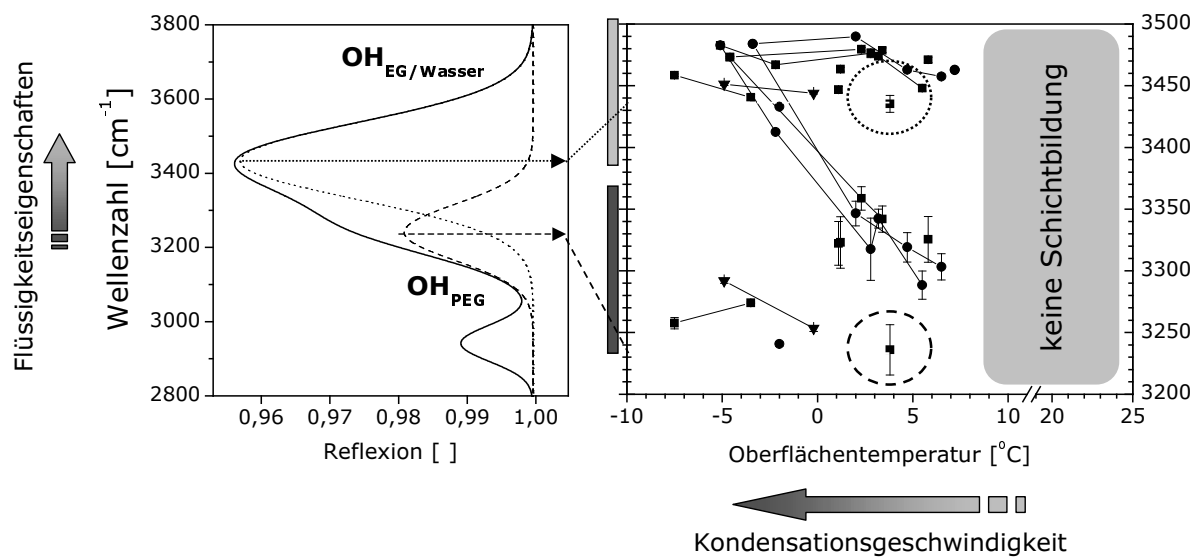


Abbildung 6.10: Temperaturbedingungen für TFPD. Die Oberflächentemperatur der Proben aus den jeweiligen Gruppen der Experimente (Tab. 5.3) stellt die Anfangstemperatur der TFPD. Die Temperatur ist dann sowohl ein Prozessparameter als auch eine Charakteristik des Systems, welches unter dieser Temperatur den Phasenübergang überschreitet.

Eine monotone parabolische Zunahme wird in dem Fall mit zwei Gauß-Funktionen überlagert, so dass die gesamte Absorption zwei lokale Maxima während der TFPD durchläuft. Das erste Maximum tritt mit dem Ende der Nukleationsphase auf, das zweite Maximum tritt erst 6 min nach Beginn der Depositionsphase auf. Beide Maxima erscheinen konsequent hinter den Maxima der Temperaturdifferenz. Der physikalische-chemische Zusammenhang zwischen dem Temperaturverhalten der Schicht und der Reaktionskinetik der Hydroxylgruppe stellt damit eine wichtige Aussage dar.

Die Änderungen der Absorption von Hydroxylgruppen haben eine diagnostische Bedeutung nicht nur während der TFPD, sondern auch in der Situation, wenn man die Probeneigenschaften nach der Abhängigkeit von der absoluten Prozesstemperatur diskutiert. In Abb. 6.10 werden alle Experimente gruppenweise aufgetragen und die Frequenzeigenschaften der Hydroxylgruppe werden temperaturabhängig dargestellt. Die unsymmetrische Form der IR-Absorptionsbande der Hydroxylgruppe wird als Doppelstruktur interpretiert und in der Folge auch angefitet. Die Frequenzposition einzelner Komponenten der Hydroxylgruppe teilt sich in zwei Gebiete. Das erste Gebiet liegt um die Wellenzahl 3450 cm^{-1} und ist bei den Proben der unterschiedlichen Experimentgruppen von der Temperatur unabhängig. Diese Komponente kann man mit den freien, schwach gebundenen OH-Gruppen in der Schicht assoziieren. Das zweite Gebiet liegt im breiten Intervall zwischen 3450 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} und die Proben aus den Experimentgruppen 2, 3 und 5 zeigen in diesem Gebiet eine Temperaturabhängigkeit der Hydroxylgruppe. An dieser

Stelle sei erinnert, dass es sich gerade um die Experimentgruppen handelt, die bereits als Probengruppe mit stabilen, homogenen und für die Reaktionsanalytik geeigneten Eigenschaften bezeichnet wurden. Für die Temperaturabhängigkeit ist eine Verschmelzung beider Hydroxylkomponenten im Temperaturintervall von $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ charakteristisch. Der Effekt lässt sich damit erklären, dass bei der tieferen Temperatur eine höhere Kondensationsrate während TFPD auftritt und die molekularen Strukturen lassen sich mit einem konstanten Energieeintrag des Plasmas weniger zu größeren makromolekularen Strukturen vernetzen als bei höheren Prozesstemperaturen. Die größere Kondensationsrate wird durch größere Temperaturgradienten in der Plasmarandschicht verursacht. Trotz dieser Tendenz, die zur Steigerung der zwischenmolekularen Bindungen mit zunehmender Temperatur führt, ist der Trend durch eine Temperaturgrenze bei $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ limitiert. Über dieser

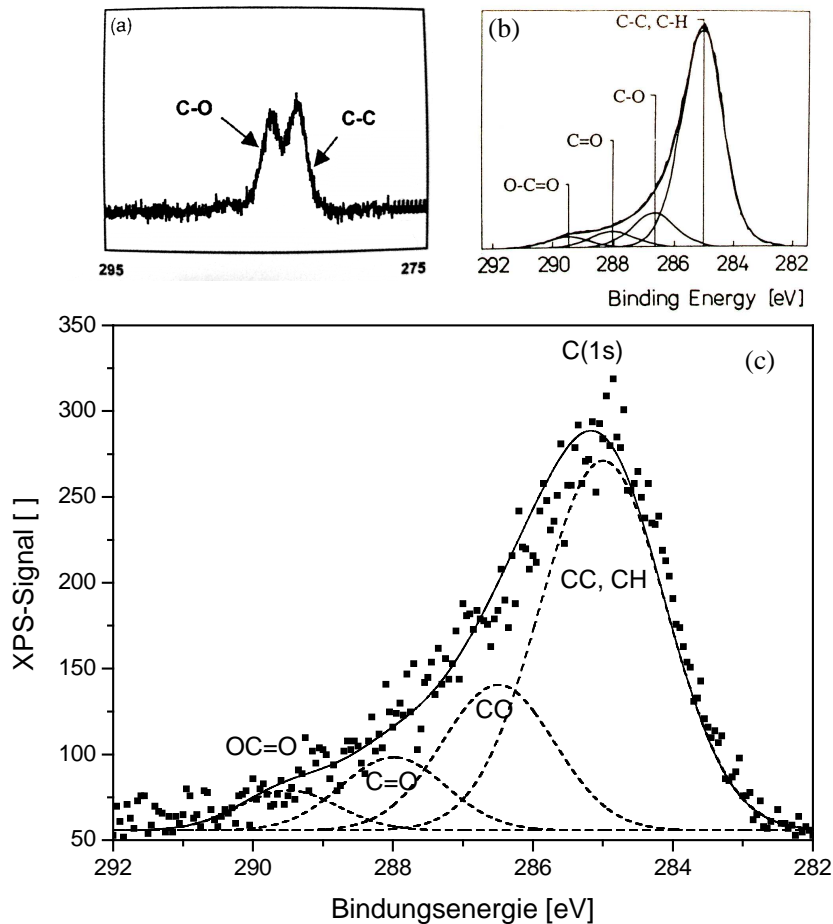


Abbildung 6.11: XPS-Analyse der PEG-Schichten im Detail. Die Analyse wird exemplarisch für die Probe D37 (Experimentgruppen 3, Tab. 5.3) dargestellt (c). Zum Vergleich werden Messungen von PEG-Schicht (a) und Polyethylen (b), welches mit einem MW-Luft-Plasma degradiert wurde, gezeigt (Abb. (b) bzw. (a) sind Nachdrucke aus [52] bzw. [65]).

Temperatur entsteht in dem untersuchten System keine stabile Schicht mehr. Das Intervall der Oberflächentemperatur von 1 °C bis 6 °C zeigt sich aus IR-spektroskopischer Sicht als optimal für die gegebenen Plasmabedingungen bezüglich der neuen erzeugten hochmolekularen Strukturen. Dies ist eine der wichtigsten Hypothesen der Arbeit, die direkt aus den experimentellen Daten folgt und mit allen weiteren Resultaten der ex situ Analysen im nächsten Kapitel diskutiert wird.

6.3 Zusammensetzung und molekulare Struktur

Die atomare und molekulare Zusammensetzung der Schichten wurde mithilfe der TDS, MALDI und XPS untersucht. Die Messungen wurden quer durch alle Gruppen der Experimente durchgeführt und unterstützen die Hypothese, dass die chemische Zusammensetzung eine gemeinsame Basis bei allen Proben hat. Das stärkste Argument dafür stellt die XPS-Analyse dar. In Abb. 6.11 wird repräsentativ die Analyse einer Probe dargestellt. Die Schichten sind ausschließlich aus Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatomen ohne Kontamination mit anderen Atomen gebildet. Zwischen Kohlenstoffatomen und Sauerstoffatomen lassen sich drei Arten der Bindungen in der Schicht nachweisen: C=O, C-O und C-C. Der relative Anteil der einzelnen Atome und ihrer Bindungen in den Schichten ist übersichtlich in Abb. 6.12 dargestellt. Die Schichten sind durch einen hohen Anteil von Sauerstoffatomen charakterisiert. Fast jedem Kohlenstoffatom fällt ein Sauerstoffatom zu, so dass man für die Schichten die Summenformel $C_{0,6m}H_nO_{0,4m}$ schreiben kann. Die einzelnen Bindungen sind in den Schichten im Durchschnitt mit den folgenden Prozentzahlen bei einem statistischen Fehler von $\pm 5\%$ vertreten: C-C ev. C-H (30 %), C-O (30 %),

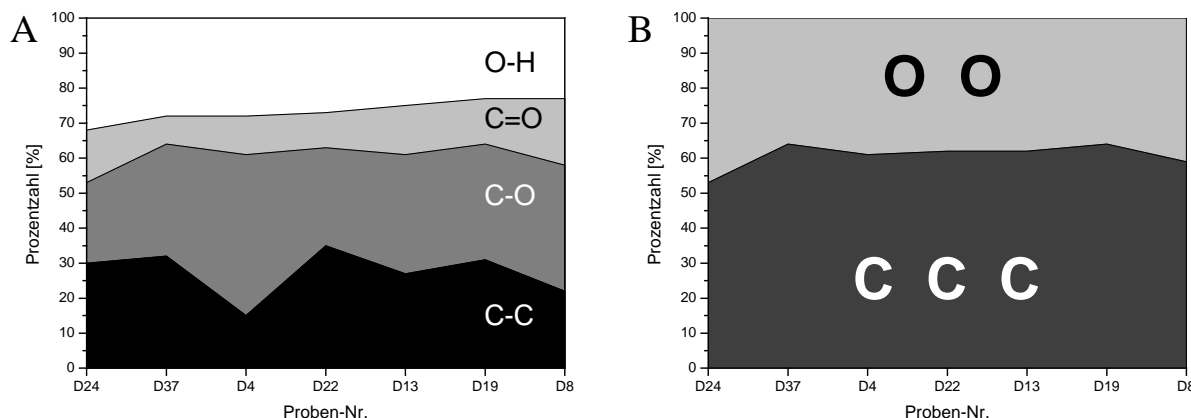


Abbildung 6.12: XPS-Analyse der PEG-Schichten wurde quer durch alle Experimentgruppen durchgeführt und zeigt eine hoch stabile reproduzierbare atomare Zusammensetzung bzw. einen Anteil der jeweiligen chemischen Bindungen der Produkte von TFPD.

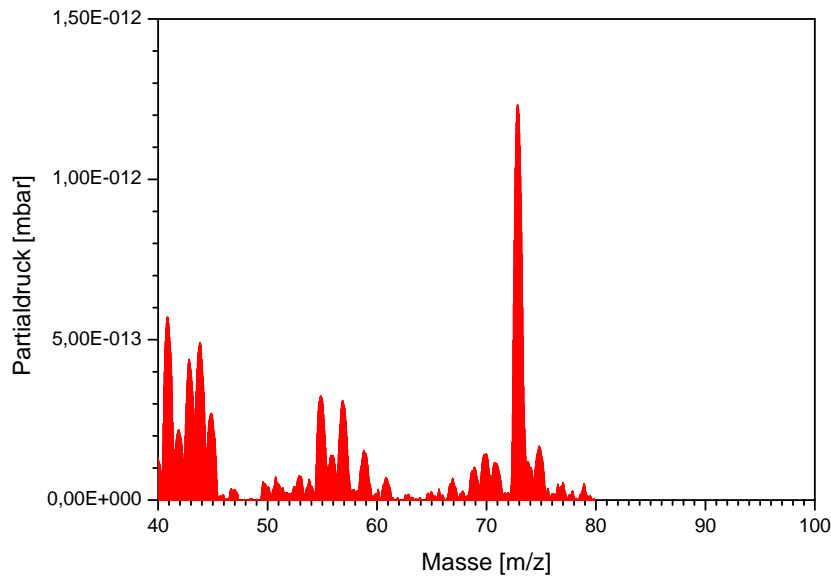


Abbildung 6.13: TDS-Messungen Übersichtsspektrum. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Probe D24 aus der Experimentgruppen 5 (Tab. 5.3) dar. Die Daten wurden mit einem Referenzspektrum korrigiert. Das dargestellte Massenintervall beinhaltet die signifikantesten Massenfragmente, die sich bei 400 °C aus der Schicht freisetzen.

C=O (10 %), O-H (30 %).

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Messungen werden in den Abb. 6.13, 6.14 (TDS) und 6.15 (MALDI) dargestellt. Die Hypothese der hochmolekularen Zusammensetzung wurde mit den in der MALDI-Analyse festgestellten Molekularmassen 144,

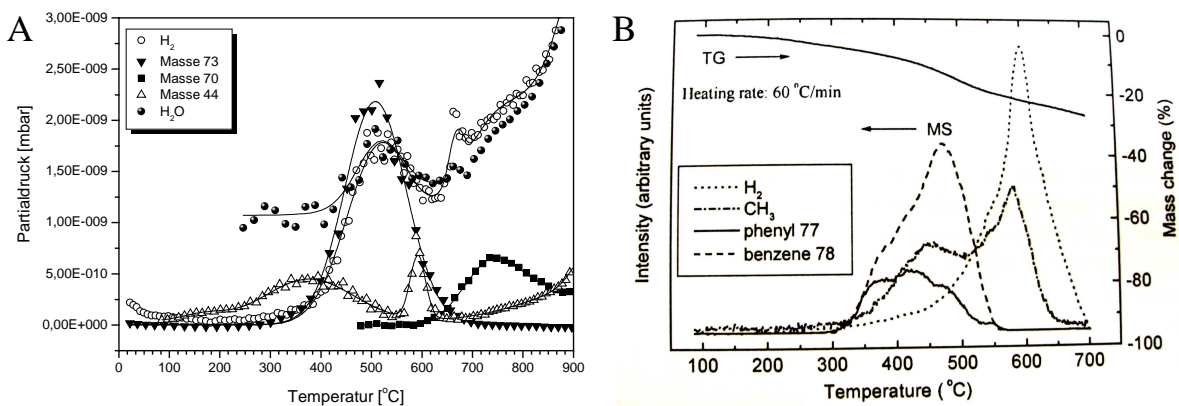


Abbildung 6.14: TDS-Messungen Temperaturstabilität der Schicht. Die Abb. A stellt die Ergebnisse von der Probe D24 aus der Experimentgruppe 5 (Tab. 5.3) dar. Die Abbildung B zeigt einen Vergleich des Temperaturverhaltens eines Plasmapolymers auf der Basis der Organosilikonene. Die Abb. B wurde [128] entnommen.

188, 189 und 268 unterstützt. Die TDS Analyse hat unabhängig unter anderem die Molekülfragmente 44 und 79 ergeben, was den Differenzwerten aus den MALDI-Spektren entspricht. Die wahrscheinlichste Interpretation des Fragmentes 44 basiert auf der Monomereinheit $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, die ein Baustein des Polyethylenglykols ist. Der Zusammenhang zwischen MALDI und TDS im Fall der Masse 44 ist eines der wichtigsten Argumente für das chemische Modell der TFPD, das die plasmachemische Synthese von Polyethylenglykol voraussetzt. Durch TDS wurde die Stabilität der Schichten bei hohen Temperaturen getestet und festgestellt, dass die thermische Desorption bzw. Zerlegung der Schicht erst bei 500 °C erfolgt, was im Vergleich zu makromolekularen Schichten bei PECVD-Technologien ein üblicher Wert ist. Bezüglich der Temperaturentwicklung der Masse 44 wurden zwei Emissionswellen beobachtet. Eine bei einer Temperatur um 400 °C die andere bei einer Temperatur um 600 °C. Dieser Effekt deutet wieder an, dass unterschiedlich

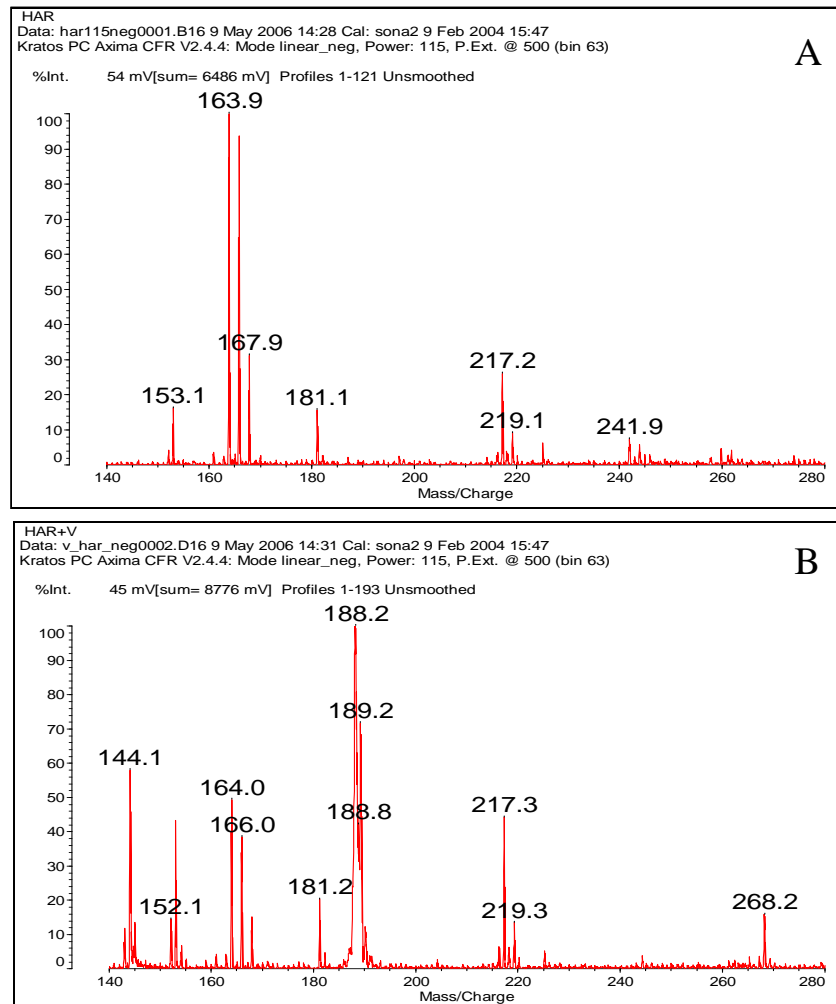


Abbildung 6.15: MALDI-TOF-Messung. Die Abb. B zeigt die durchgeführte Messung der Probe D35 aus der Experimentgruppen 3 (Tab. 5.3). Ein Referenzspektrum der verwendeten Matrix wird in Abb. A dargestellt.

lange Sequenzen der Masse 44 in der Schicht anwesend sind. Die TDS hat auch eine kleine Menge von Wassermolekülen nachgewiesen, die in die Molekularstruktur eingebaut werden und diese lassen sich erst bei 500 °C mit anderen Desorptionsprodukten freisetzen. Die qualitative Interpretation der Molekülfragmente wird mit dem entsprechenden Modell der TFPD in Kap. 7.1 gegeben.

6.4 Schichtmorphologie

Die Struktur der TFPD-Schichten wurde mit AFM und GIXRD untersucht. Die Motivation für GIXRD-Analyse wurde mit der Frage begründet, ob die erzeugten Schichten eine Kristallstruktur aufweisen können. Für diese Frage sprachen zwei Argumente: die TFPD verbindet sich mit der physikalischen Kondensation in einem anisotropen Milieu, das mit einem axialen elektrischen Feld charakterisiert wird. Unter solchen Bedingungen können die EG-Moleküle ein kollektives Verhalten aufweisen, das zum Ausbilden von Oligomerstrukturen führen kann (Abb. 6.16), die als Bauelemente einer größeren geordneten Kristallstruktur dienen können. Die GIXRD-Messungen haben die Kristallstruktur ausgeschlossen. Mit GIXRD lassen sich keine Beugungssignale nachweisen. Die Schichten sind entweder amorph, oder röntgen-amorph, d.h. die Domänen sind so klein, dass sie nicht als streufähige Bereiche wirken können. Die AFM-Analyse unterstützte die Hypothese der amorphen Oberflächen (Abb. 6.17). Unter unterschiedlichen Bedingungen kann man die mehr oder weniger kompakten Vernetzungsstrukturen beobachten, wobei eine klare Fadenstruktur der vernetzten Schichten in den AFM-Bildern der Experimentgruppen 2

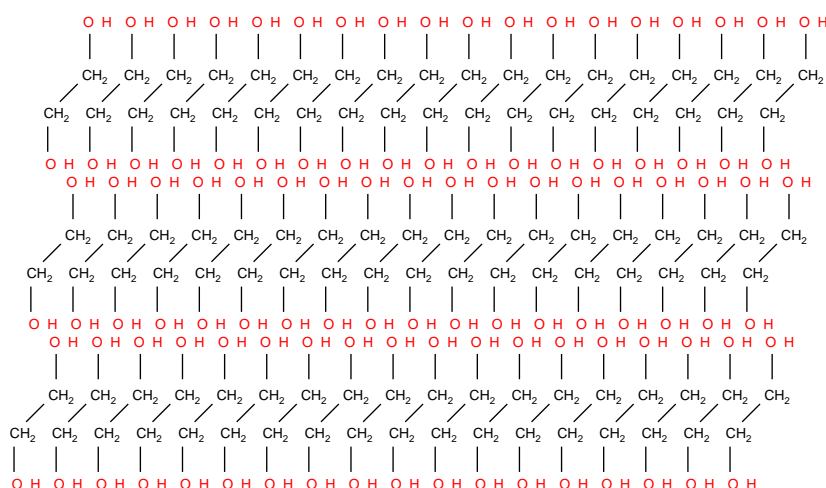


Abbildung 6.16: Oligomerstruktur von Ethylenglykol. Das Ausbilden der Struktur während der TFPD stellt eine Hypothese dar, die auf dem bekannten Verhalten von Methanol bei der Kondensation basiert [116].

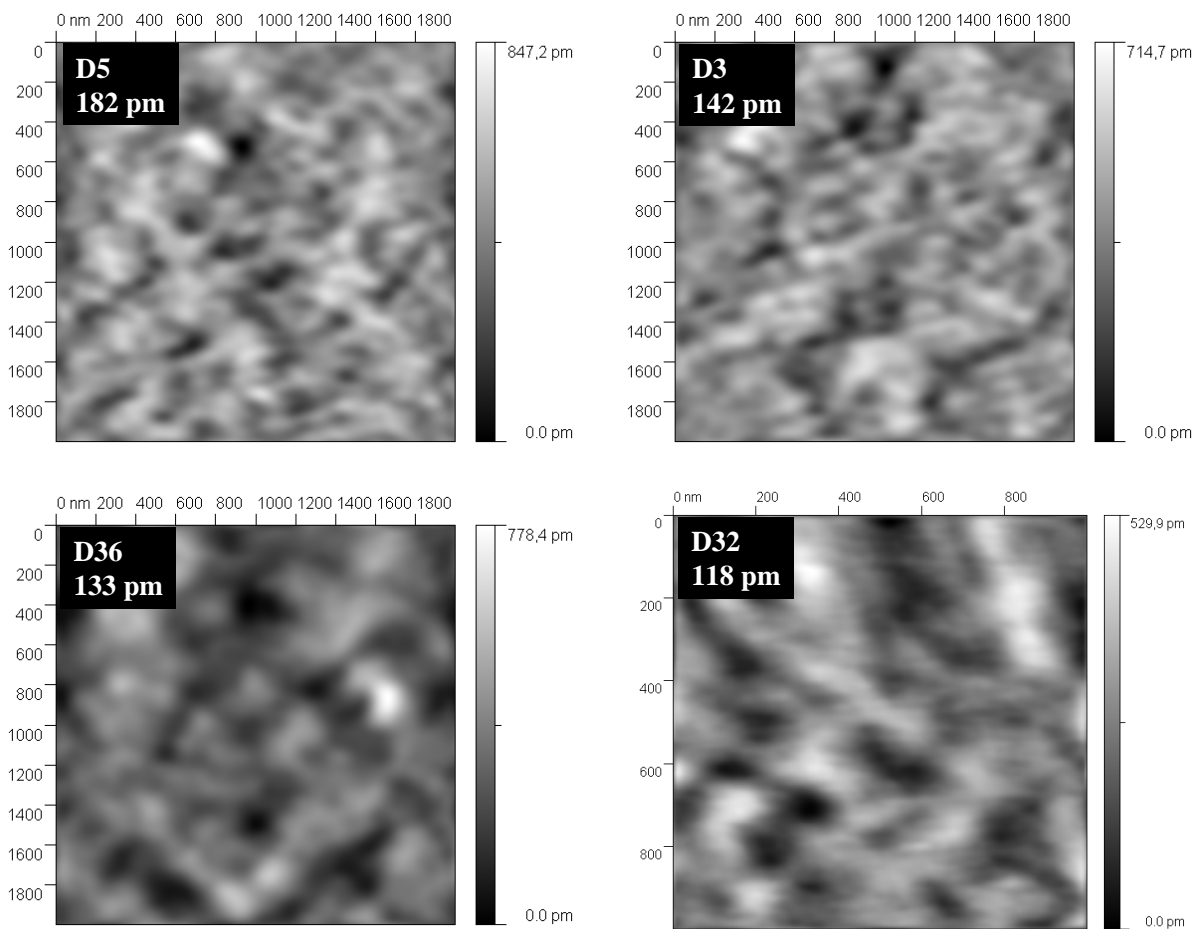


Abbildung 6.17: AFM-Aufnahmen der PEG-Schichten. Die dargestellten Proben wurden aus den Experimentgruppen 1 (D3), 2 (D32), 3 (D36), 7 (D5) ausgewählt. In den Abbildungen werden die jeweiligen Werte der Oberflächenrauigkeit angegeben. x - und y -Koordinaten in [nm], z -Koordinate in [pm].

und 3 (Tab. 5.3) am deutlichsten ausgeprägt ist. Die Vernetzung der Filme korrespondiert mit ihrer guten Stabilität in wässrigem Milieu. Die Oberfläche besitzt trotzdem geringe Rauigkeiten bis ca. 200 pm.

6.5 Optische Eigenschaften

Die grundsätzlichen optischen Eigenschaften der Schichten wurden mithilfe der Ellipsometrie bestimmt. Fast die Hälfte aller Proben wurde mit den ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ charakterisiert, deren Auswertung zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex der Proben geführt haben. Der Brechungsindex von ausgewählten Proben wird in Abb. 6.18 (rechts) dargestellt. Die Analyse hat nachgewiesen, dass die Proben optisch transparent sind (d.h. der imaginäre Teil des Brechungsindex ist gleich Null).

Der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Schichtdicke der Proben wird in der Abb. 6.18 dargestellt und zeigt die negative Korrelation beider Größen an. Die Messung jeder Probe wurde bei 4 ellipsometrischen Konfigurationen durchgeführt. Die Auswertung der Messdaten weist auf keine Inhomogenitäten in der optischen Dichte der Schichten hin.

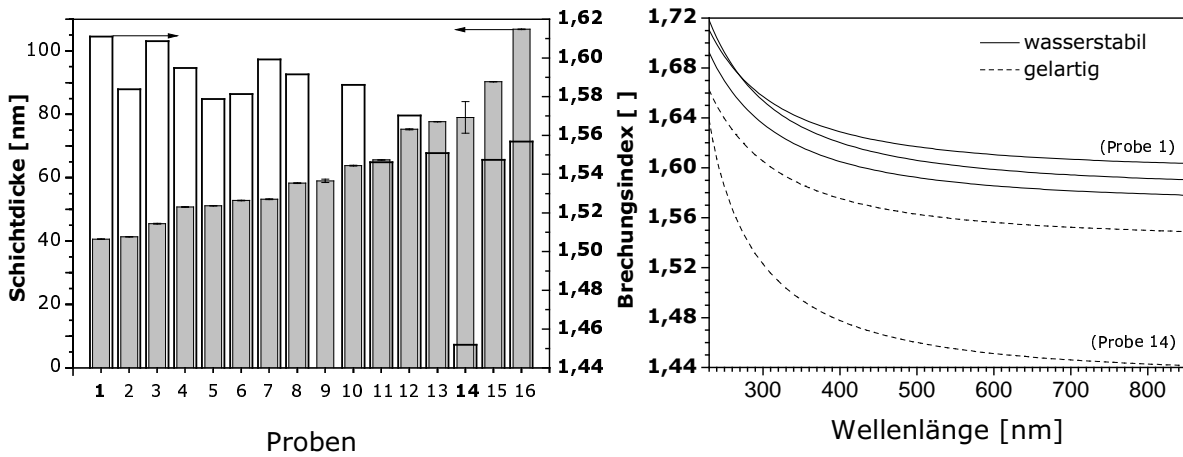


Abbildung 6.18: *Brechungsindex der PEG-Schichten (rechts). Der imaginäre Teil des Brechungsindexes ist Null. Die dargestellten Proben wurden aus den Gruppen der Experimente 2, 3, 5, 6 und 7 ausgewählt (Tab. 5.3). Schichtdicke und Brechungsindex der PEG-Schichten (links) zeigen eine signifikante negative Korrelation beider Größen. Der Brechungsindex ist für die Wellenlänge von 589 nm angegeben.*

Kapitel 7

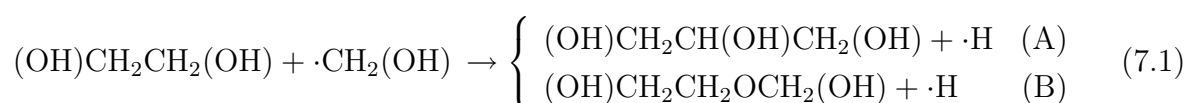
Strukturmodelle der Schichten

7.1 Chemisches Modell

Zur Erklärung der chemischen Zusammensetzung der Schichten werden zwei Erzeugungsphasen der TFPD vorausgesetzt:

- **Physikalische Kondensation** von Ethylenglykol (der primäre Präkursor, $C_2H_6O_2$), Glycerol und 1,3-(1-Methoxy)Ethandiol (die sekundären Präkursoren, $C_3H_8O_3$)
- **Chemische Polykondensation** der Hydroxymoleküle gemäß dem Schema
 $R_1-OH + HO-R_2 \rightarrow R_1-O-R_2 + H_2O$

Die Voraussetzung der sekundären Präkursoren ($C_3H_8O_3$) wird aus dem allgemeinen Charakter der TFPD abgeleitet. Zwischen den Prozessen im Plasma bzw. in der Plasmarandschicht sollen auch die Reaktionskanäle aktiv sein, deren Produkte unter den gegebenen Temperaturbedingungen nicht mehr flüchtig sind und auf der Oberfläche kondensieren. Wie bereits im Kapitel 3.4 beschrieben, handelt es sich um die Stoffe, deren Dampfdruckkurven kleinere Sättigungsdampfdrucke als Ethylenglykol erreichen. Alle wesentlich schwereren organischen Moleküle als Ethylenglykol können die Rolle der sekundären Präkursoren spielen. Die angenommenen Moleküle (Glycerol und 1,3-(1-Methoxy)Ethandiol) stellen die zwei einfachsten Reaktionsprodukte zwischen dem Ethylenglykol ($C_2H_6O_2$) und seinem wahrscheinlichsten Radikal ($\cdot CH_2OH$) im Plasma dar:



Für die Analyse der Produkte der chemischen Polykondensation wurden 3 Gruppen der Reaktionen diskutiert. Jede Gruppe ist vom jeweiligen Präkursor (Ethylenglykol, Glycerol und 1,3-(1-Methoxy)Ethandiol) abgeleitet (Abb. 7.1). Es wurde angenommen, dass

die Moleküle der Präkursoren sich an den Stellen von den Hydroxygruppen und Wasserstoffatomen radikalieren und die Ethylenglykol-Monomer-Einheiten ($-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$) während der Polykondensation anbinden. Gleichzeitig wird vorausgesetzt, dass die Stamm-moleküle des Präkursors sowie auch die Endungen der vernetzten Ketten durch die oxidativen Degradationsprozesse verändert werden können. Parallel mit der Polykondensation führen die Veränderungen zum Ausbilden von Gruppen mit einer Doppelbindung zum Sauerstoffatom (Ketone, Aldehyde, Karboxyle). Die Methylengruppen $-\text{CH}_2-$ können im Präkursor zu den Ketogruppen $-\text{CO}-$ oxidiert werden und die Molekülketten können mit den Gruppen $-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{CHO}$ oder mit $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ funktionalisiert werden. Diese Voraussetzungen sind voll konsistent mit den Literaturangaben, die im Kapitel 2 präsentiert wurden und mit den qualitativen Ergebnissen der FTIR-Spektroskopie von den erzeugten Schichten. Von Ethylenglykol kann man auf diese Art und Weise insgesamt 12 unterschiedliche molekulare Kondensationszentren (A, ..., L in Abb. 7.1) ableiten. Die sekundären Präkursoren bilden einen wesentlich kleineren Anteil in der Kondensatschicht als Ethylenglykol, weil ihre Konzentration von der Konzentration der erzeugten Radikale $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ und von der Geschwindigkeit der Reaktion 7.1 in der Gasphase abhängt. Darüber hinaus wurden die Kriterien zum Ausbilden der für die Polykondensation relevanten Radikale von $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ vereinfacht. In dem Fall (2. und 3. in Abb. 7.1) wird angenommen, dass das Wachstum von Makromolekülen nur an den Stellen der Hydroxygruppen verläuft, was die Vielzahl der potentiellen Radikale reduziert. Von den sekundären Präkursoren kann man also auf diese Art und Weise insgesamt 16 unterschiedliche molekulare Kondensationszentren (M, ..., Z3 in Abb. 7.1) ableiten.

Die systematischen Kombinationen von den Kondensationszentren, Monomereinheiten und Moleküleenden bieten eine vollständige Erklärung der massenspektrometrischen Ergebnisse (TDS und MALDI), die im Rahmen des Modells eben zur Entscheidung führen, welche molekulare Konfigurationen für die erzeugten Schichten relevant sind. Von allen 28 molekularen Klassen (A, ..., Z3) sind nur 10 relevant und die restlichen 18 Klassen haben nur hypothetischen Charakter. Interessanterweise bietet z.B. Klasse A (Abb. 7.1) keine molekulare Konfiguration, die durch die Massenspektroskopie der Schichten unterstützt wäre. Die Schichten kann man also nicht mit einem Modell der reinen linearen Moleküle von Polyethylenglykol erklären. Die im Modell allgemeinste Klasse L, deren Kondensationszentrum in der Schicht bis zu 4 molekulare Ketten verbinden kann, bietet andererseits auch keine beobachtete molekulare Konfiguration. Generell kann man sagen, dass die Klassen vom Ethylenglykol (E, ..., K) nur zu den leichten linearen Produkten der TFPD führen. Von dem Kondensationszentrum der Klasse K lassen sich die sekundären Präkursoren ableiten, die eine Basis für die größten molekularen Strukturen der erzeugten Schichten bilden. Von den Kondensationszentren der Klassen M und U lassen sich die

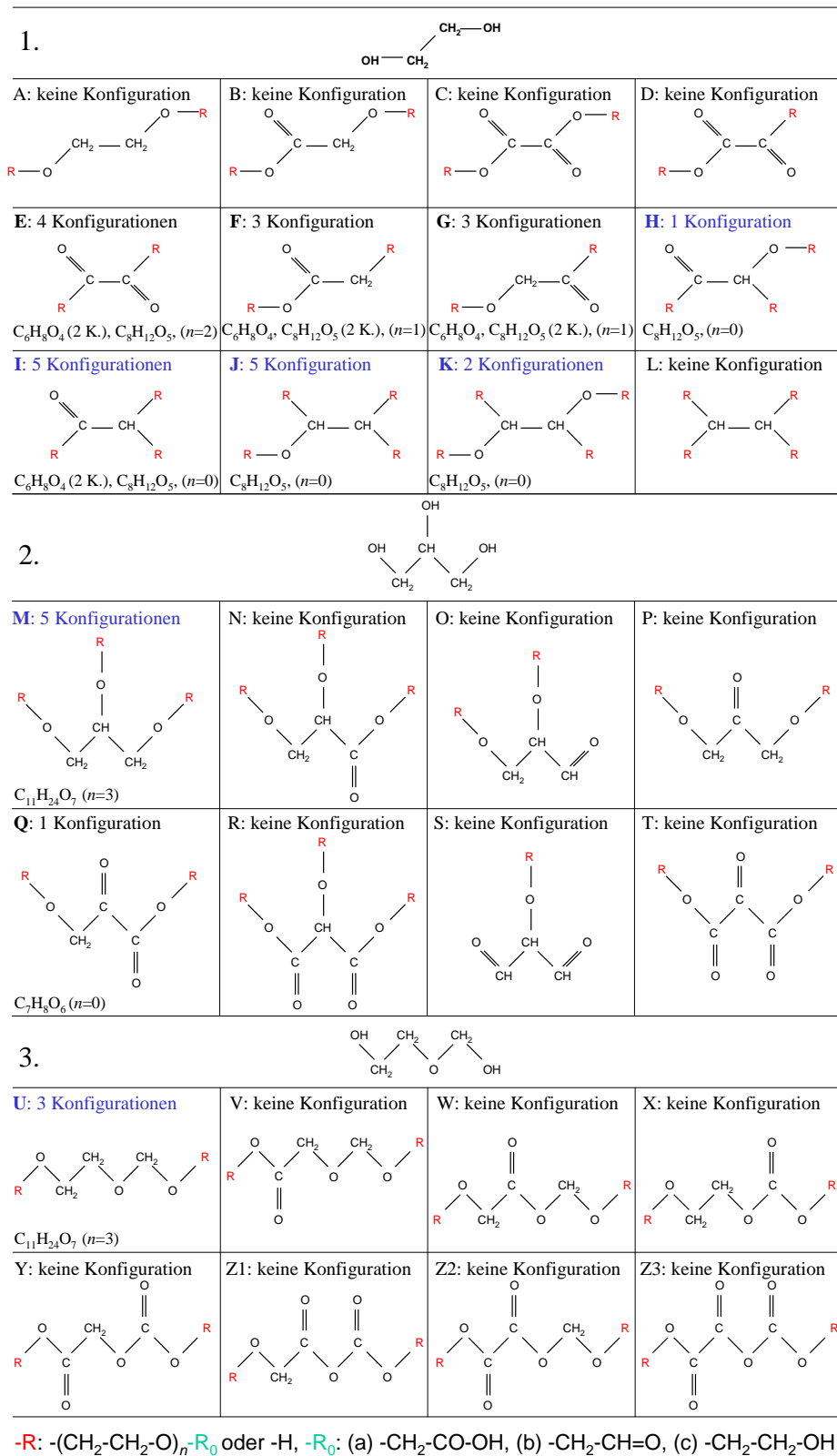


Abbildung 7.1: Zum chemischen Modell der PEG-Schichten I. Überblick der molekularen Kondensationszentren (Klassen A - Z3), die vom Ethylenglykol, Glycerol und 1,3-(1-Methoxy)Ethandiol abgeleitet werden. Möglichkeiten der Modell-Konfigurationen in jeweiligen Klassen werden aufgrund der massenspektrometrischen Ergebnisse beschränkt.

schwersten Moleküle mit der Masse¹ 268 D ableiten. Alle Moleküle der Klassen M und U sind der Molekularstruktur von linearem Polyethylenglykol sehr ähnlich. Im Hinblick auf die Stabilität der Schichten und ihre Anwendungsmöglichkeiten stellen die Moleküle der Klassen M und U die wichtigsten Komponenten der erzeugten Schichten dar.

Die untersuchten organischen Schichten kann man aufgrund der massenspektrometrischen Messungen und des chemischen Strukturmodells als ein Molekülkomposit von insgesamt 32 unterschiedlichen Molekülen interpretieren. Alle Moleküle werden durch folgende 4 Summenformeln (mit der Anzahl der Strukturformen in den Klammern) charakterisiert: $C_{11}H_{24}O_7$ (8), $C_8H_{12}O_5$ (17), $C_7H_8O_6$ (1) und $C_6H_8O_4$ (6). Die Molekularstruktur wird nach der Masse der Moleküle in den Abb. 7.2 und 7.3 dargestellt. Die Klassen M und U werden identisch mit 8 Molekülen der Formel $C_{11}H_{24}O_7$ gebildet und stellen eine allgemeine Basis für die unterschiedlich großen linearen oder dreiästigen Kettenstrukturen dar, deren chemische Struktur charakteristisch und dem Polyethylenglykol ähnlich bleibt. Die Moleküle (M1, ..., U3) beinhalten keine Kombinationen der oxidierten Gruppen ($>C=O$, $-CH_2COOH$, $-CH_2CHO$) und sind die reinsten Produkte der Polykondensation des primären Präkursors mit den sekundären Präkursoren. Andere Nebenprodukte der TFPD weisen eine sehr breite Strukturvariabilität auf, die für eine plasmachemische Synthese sowie auch für eine Polykondensation signifikant ist. Die Moleküle sind leichter, haben eine lineare (E, F, G, I5, Q) oder dreiästige (H, I, J, K) Struktur, sind meistens durch die Aldehyd-Endung $-CH=O$ in einigen Fällen durch die Karboxylsäure-Endung $-COOH$ (I, J) charakterisiert. Bei den leichten sowie auch bei den schweren Molekülen befinden sich die Ethylenglykol-Sequenzen $-[CH_2CH_2O]-$ der Masse von 44 D. Diese Eigenschaft wird auch durch die TDS-Messung (Abb. 6.14) unterstützt. Bei der thermischen Zerlegung der Schicht werden die molekularen Fragmente der Masse von 44 D in zwei Wellen freigesetzt. Die erste fängt bei der Temperatur von 250 °C an und gipfelt bei der Temperatur von 390 °C. Die zweite Welle fängt bei 550 °C an und erreicht das Maximum schon bei 600 °C. Die breite Temperaturverteilung der ersten Welle lässt sich durch die Assoziation des EG-Fragmentes mit den leichten strukturell unterschiedlichen Makromolekülen erklären. Die schmale zweite Welle wird danach mit den stabilsten PEG-Komponenten der Schicht verbunden.

Dank der XPS-Analyse und des chemischen Modells wurde die quantitative molekulare Zusammensetzung der erzeugten Schichten (Abb. 7.4) und die gesamte Produktbilanz (Abb. 7.5) während der TFPD berechnet. Ein Fünftel der Moleküle wird aus Strukturvarianten von $C_{11}H_{24}O_7$ gebildet. Die leichteren Moleküle $C_8H_{12}O_5$ und $C_6H_8O_4$ bilden ca. zwei Fünftel aller Moleküle. Die diskutierten organischen Moleküle erklären die gemessenen Anteile von den Bindungen C=O, C-O und C-C. Die XPS-Analyse hat jedoch den größeren Anteil von der Bindung O-H gezeigt, was nur durch eine Kombination der Ma-

¹In der Arbeit wird die Masseinheit 1 amu als 1 D (dalton) bezeichnet.

kromoleküle erklärt werden kann. Der Unterschied wird mit den zusätzlichen Wassermolekülen im chemischen Modell erklärt (Tab. 7.1). Wassermoleküle sollen die restlichen zwei Fünftel der Molekülanzahl bilden und ihre Anwesenheit wurde auch mit den massenspektrometrischen Messungen nachgewiesen. Wasser entsteht während der TFPD als Produkt der Polykondensation. Ein Teil der Wassermoleküle wird nach der TFPD durch die Erhöhung der Temperatur abgepumpt. In der Schicht bleibt ca. ein Fünftel der erzeugten Wassermoleküle, die eng mit den organischen Strukturen der Schicht verbunden sind und eine komplexe Struktur bilden, deren IR-Spektren keine freien Wassermoleküle in der Schicht nachweisen kann, weil die für Wasser charakteristische und einmalige Absorptionsbande der Scherschwingungen bei der Wellenzahl 1630 cm^{-1} im gemessenen Spektrum fehlt. Die Verbindung der Wassermoleküle mit den organischen Molekülen $R_1O\sim\text{HOH}\sim\text{OR}_2$ lässt sich erst bei thermischer Zerlegung der Makromoleküle brechen. Diese Interpretation wird durch die TDS-Messung unterstützt. Die Wassermoleküle setzen sich erst bei der Temperatur von 500 °C gleichzeitig mit der ersten Welle der Molekülfragmente der Masse von 70 D und 74 D. Der Auftritt der Desorption von Wasser beginnt im Zusammenhang mit den jeweiligen Wellen der Ethylenglykol-Fragmente (44 D bei 390 °C und 600 °C) nach einer Zeitverzögerung bei einer um ca. 100 °C höheren (18 D bei 500 °C und 690 °C) Temperatur. Trotz einem relativ großen Molekülanteil von Wasser (40 %) in der Schicht besitzt Wasser bezüglich der Molekülmassen von $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_7$ und H_2O ein relativ sehr kleines Volumen von 5 %, wobei ca. drei Viertel Volumen der Schicht durch die größten Moleküle $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_7$ und $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ eingenommen werden.

Tabelle 7.1: Vergleich des chemischen Modells mit Ergebnissen der XPS-Analyse. Der prozentuelle Anteil von einzelnen Bindungen bzw. Atomen wird für die erzeugten Schichten (XPS-Analyse) und für die Moleküle des chemischen Modells angegeben. Die Varianz der Prozentangaben bei den einzelnen Molekülen werden durch ihre Strukturvarianten (Abb. 7.2, 7.3) verursacht. Die XPS-Ergebnisse lassen sich als eine Kombination der aufgeführten Moleküle erklären.

| | C [%] | O [%] | O-H [%] | C=O [%] | C-O [%] | C-C [%] |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Schicht (XPS) | 61 ± 5 | 39 ± 5 | 27 ± 5 | 13 ± 5 | 33 ± 5 | 27 ± 5 |
| $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_7$ | 61 | 39 | 11 ... 15 | 0 | 55 ... 63 | 26 ... 30 |
| $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ | 62 | 38 | 0 ... 13 | 19 ... 33 | 13 ... 33 | 43 ... 55 |
| $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ | 54 | 46 | 0 | 33 | 33 | 34 |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ | 60 | 40 | 0 ... 11 | 33 | 11 ... 22 | 45 |
| H_2O | 0 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| Schicht (Modell) | 58 ± 3 | 42 ± 3 | 20 ± 7 | 13 ± 3 | 32 ± 8 | 35 ± 4 |

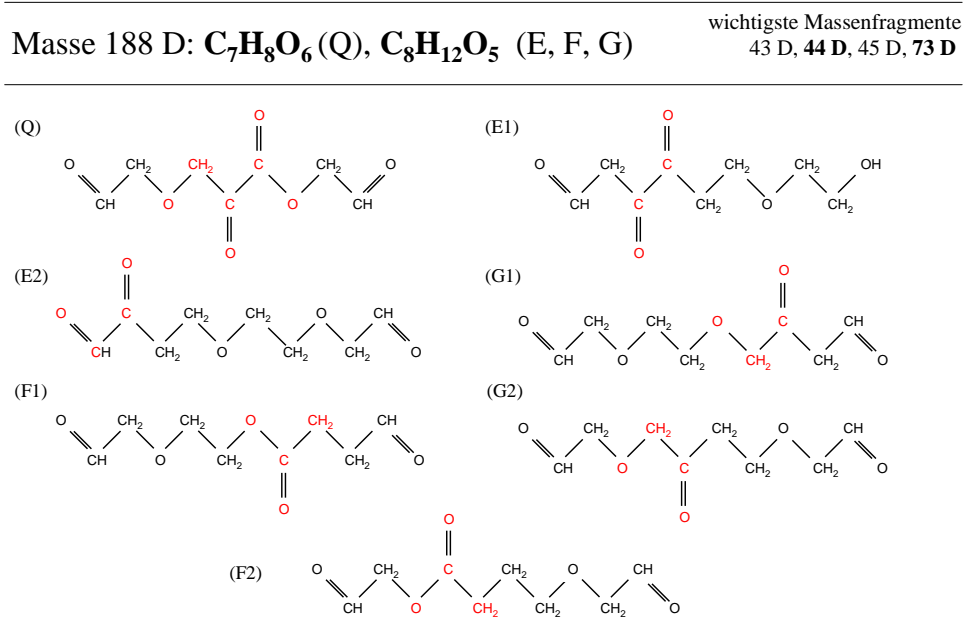
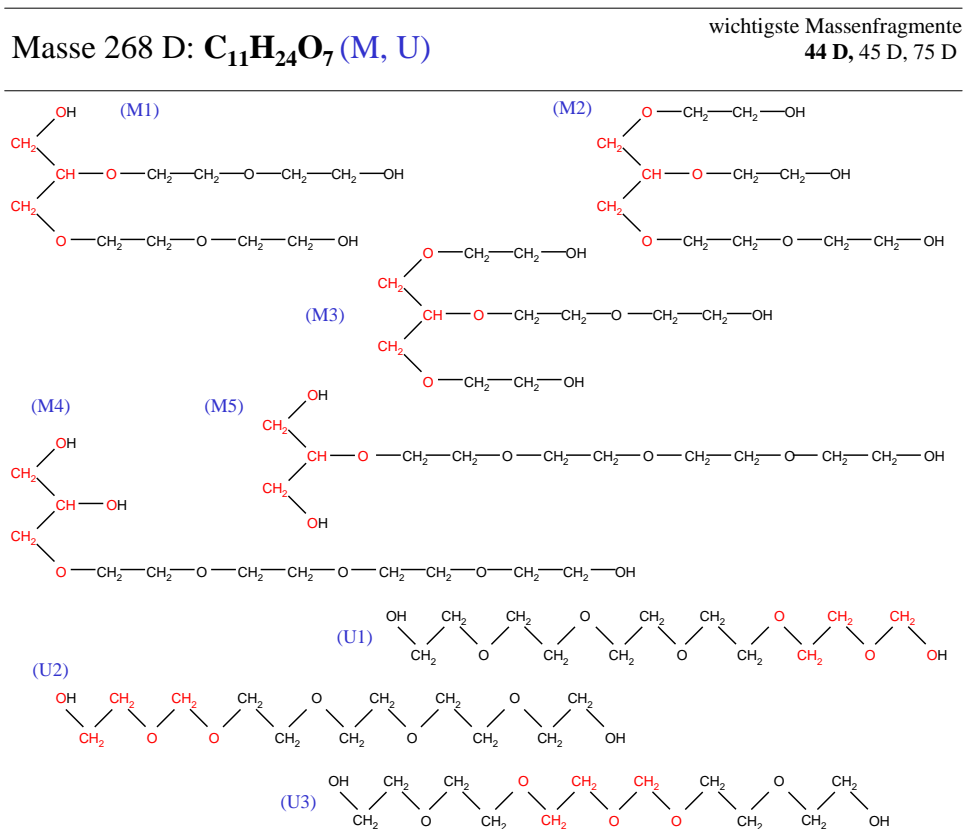


Abbildung 7.2: Zum chemischen Modell der PEG-Schichten IIA. Überblick über die molekularen Produkte der TFPD. Die blau bezeichneten Moleküle stellen im Hinblick auf die Stabilität und die Anwendungsmöglichkeiten der Schichten die wichtigsten Komponenten dar. Die rot dargestellten Atome bezeichnen die Kondensationszentren aus der Abb. 7.1.

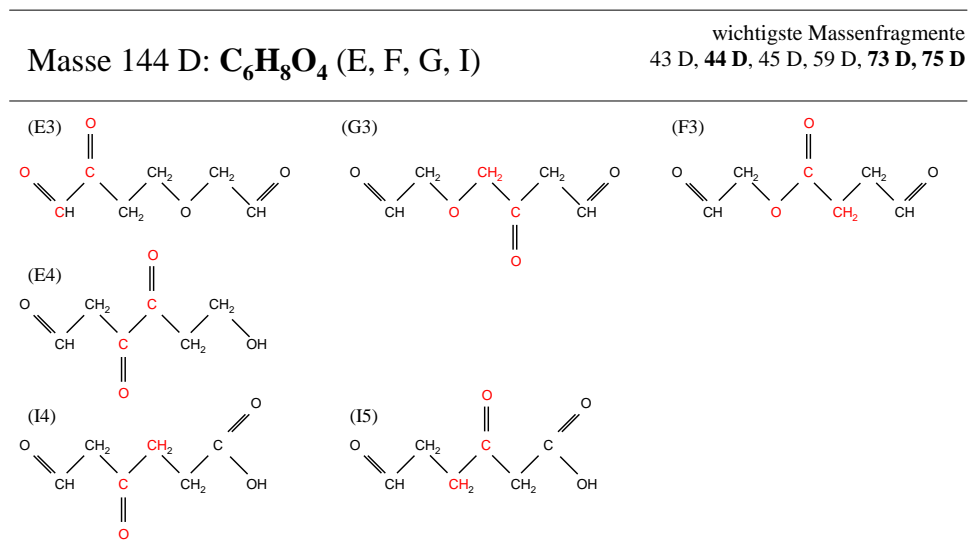
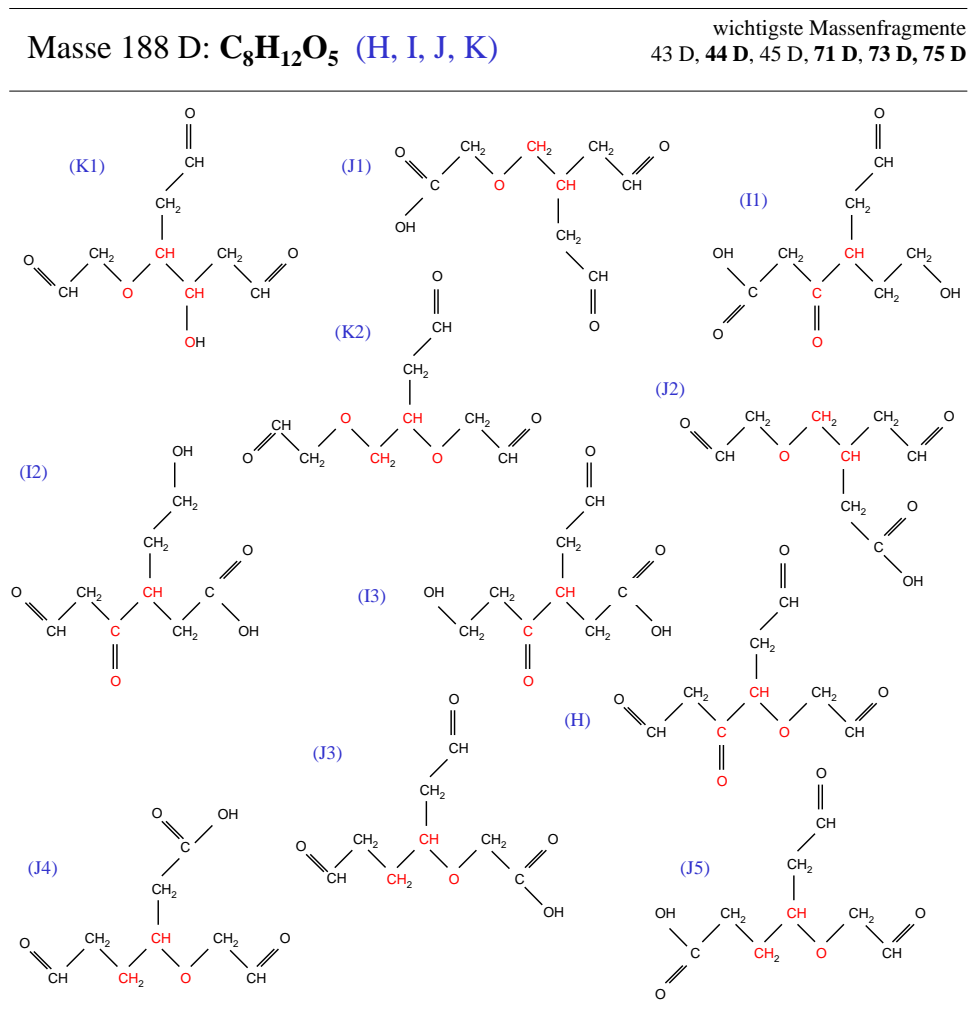
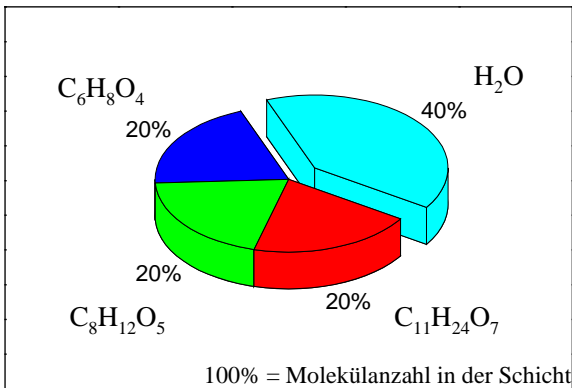


Abbildung 7.3: Zum chemischen Modell der PEG-Schichten IIB. Überblick über die molekularen Produkte der TFPD. Die blau bezeichneten Moleküle stellen im Hinblick auf die Stabilität der Schichten wichtige Komponenten dar. Die rot dargestellten Atome bezeichnen die Kondensationszentren aus der Abb. 7.1.

A. Molekularverhältnisse



B. Massenverhältnisse

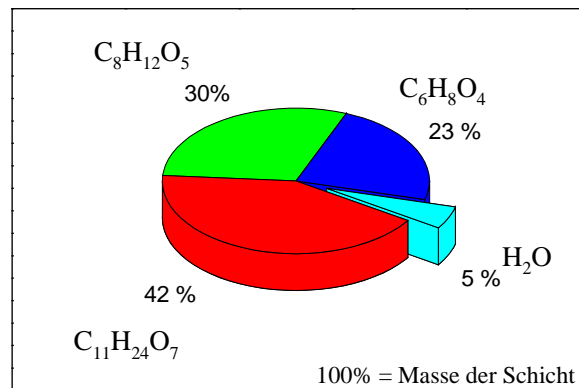


Abbildung 7.4: Molekulare Zusammensetzung der Schichten. Die Prozentangaben wurden aufgrund des chemischen Modells und der XPS Analyse der Schichten berechnet. Der statistische Fehler der relativen Molekülanzahl beträgt ca. 5 %. Im Rahmen dieses Fehlers sind die XPS-Ergebnisse mit dem chemischen Modell konsistent. Zwischen diesen Schranken befinden sich auch die systematischen Abweichungen, die durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen (Tab. 5.3) der Schichten verursacht werden.

Reaktionsprodukte bei der Schichtbildung

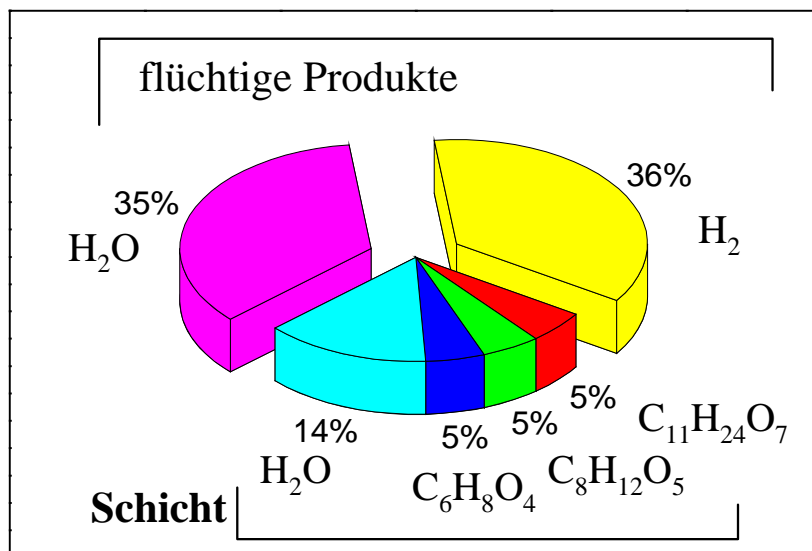


Abbildung 7.5: Gesamte Bilanz der Reaktionsprodukte von dem Teil der Moleküle aus Ethylenglykol, die sich an der Schichtbildung beteiligen. Aus dem chemischen Modell folgt, dass mehr als zwei Drittel von Teilchen als flüchtige Produkte freigesetzt werden. Diese Menge bildet aber nur ein Fünftel der gesamten Masse.

Die Reaktionswärme Q_R der TFPD lässt sich aufgrund des Modells wie folgt berechnen:

$$Q_R = \Delta_B H(\text{Produkte}) - \Delta_B H(\text{Edukte}) \quad (7.2)$$

$$Q_R = \Delta_S H + 0,52E_{\text{HH}} + 0,48E_{\text{C=O}} + 0,28E_{\text{C-C}} - 0,88E_{\text{CH}} - 0,80E_{\text{C-O}} - 0,16E_{\text{OH}} \quad (7.3)$$

$$Q_R = \Delta_S H - 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7.4)$$

wobei $\Delta_B H(\text{Produkte})$ bzw. $\Delta_B H(\text{Edukte})$ die Bildungsenthalpie der Reaktionsprodukte bzw. des Ethylenglykols, E_{X-Y} die Bindungsenergien (s. 4.1) und $\Delta_S H$ die Bildungsenthalpie der zwischenmolekularen Bindungen in der Schicht bezeichnen. Die Enthalpie ist auf 1 mol von Ethylenglykol bezogen. Falls $\Delta_S H$ vernachlässigbar klein ist, ist die Synthese während der TFPD ein exothermer Prozess mit der Reaktionswärme von -44 kJ/mol (System gibt die Wärme ab). Ist die Verbindung zwischen einzelnen Molekülen der Schicht sehr stark, kann die Wärme auch positiv sein (endothermer Prozess).

Die Reaktionswärme der Synthesen im Plasma lässt sich direkt im Vergleich mit rein chemischer Synthese schwer messen. Die präsentierten Messergebnisse im Kapitel 6.2 ermöglichen, die Reaktionswärme qualitativ und teilweise mit dem chemischen Modell auch quantitativ zu approximieren. Weitere Annahmen sind aber notwendig. Bei der kalorimetrischen Auswertung wurde von der Gl. 4.3 ausgegangen. Als Maßstab der gesamten Reaktionswärme wurde das zeitliche Integral der Temperaturdifferenz (Temperatur der

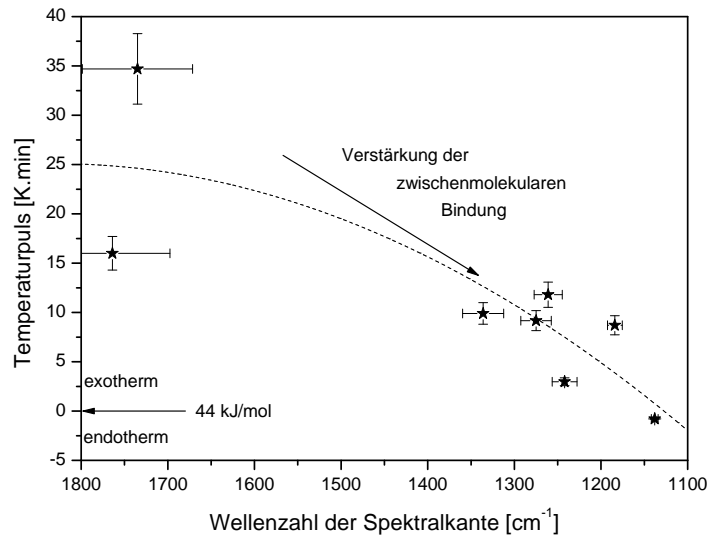


Abbildung 7.6: Der Zusammenhang von Temperatureffekt und Spektralverschiebung bei den Proben der Experimentgruppen 2, 3 und 5 (Tab. 5.3) weist auf die Korrelation zwischen dem Energieverbrauch und Strukturverstärkung der Schichten hin. Die stabilsten Schichten sind mit der Gruppe 3 verbunden (untere rechte Ecke). Der Temperaturpuls wurde als ein Integralwert aus dem Fit der Temperaturentwicklungen (6.7, 6.8) berechnet.

Schicht – Temperatur des Substrates) angenommen. Die Wärmetönung hat wegen der Unterschiede zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Kühlung einen pulsformigen Verlauf und ist proportional zur Wärmeleistung der Synthese, die durch die Wärmeleitung des Kühlsystems kompensiert werden soll. Das Integral der Temperaturdifferenz wird im folgenden als der Temperaturpuls bezeichnet. Die Größe der Pulse kann man als Wärmemaßstab der chemischen Reaktionen während der Schichtabscheidung interpretieren. Es ist nötig zu erwähnen, dass die anderen Wärmeprozesse bei der TFPD einen monotonen Verlauf haben, so dass sie nicht direkt als die Ursache der Temperaturpulse betrachtet werden.

Die Abb. 7.6 stellt den Zusammenhang zwischen den Temperaturpulsen und der Wellenzahl der Reflexionskante im IR-Spektrum dar. Wie bereits im Kapitel 6.1 beschrieben wurde, hängt die Verschiebung der Kante mit der Änderung der optischen Dichte der Schicht zusammen. Zur Darstellung des Effektes wird in Abb. 7.7 gezeigt, wie sich mit der Wellenzahl der Kante der Brechungsindex der Schicht ändert. Es ist ein klares Resultat: je kleiner die Temperaturpulse sind desto mehr verschiebt sich die Reflexionskante zu kleineren Wellenzahlen. Bei den Experimenten wurde sogar die Einstellung erreicht (Experimentgruppe 3), dass die Temperaturpulse auch gering negativ sind. In dem Fall der schwach endothermen Deposition sind die zwischenmolekularen Bindungen maximal

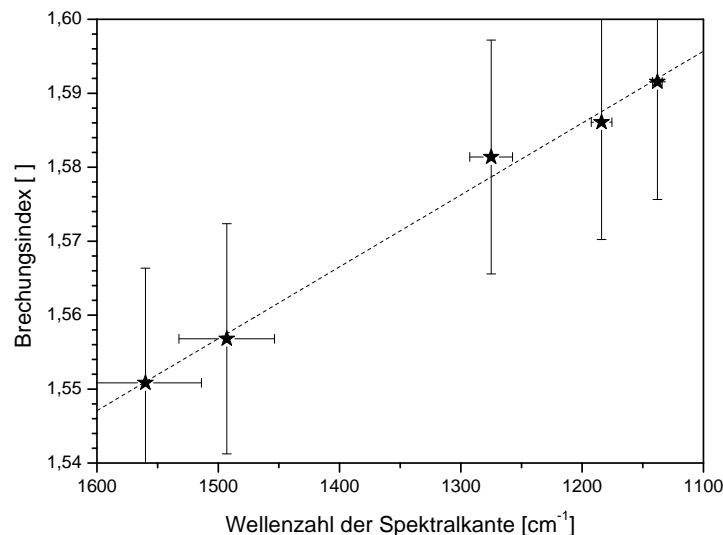


Abbildung 7.7: Korrelation des Brechungsindex und der Spektralkante des IR-Hintergrundspektrums. Der Brechungsindex wurde für die 589 nm bestimmt. Die negative Korrelation stimmt mit der theoretischen Vorstellung der normalen Dispersion und der Änderung des Brewsterschen Winkels in den Dünnschichtproben überein. Die Abbildung stellt die Ergebnisse von den Proben der Experimentgruppen 2, 3, 5, 6 und 7 (Tab. 5.3) dar.

strukturiert, die Bildungsenthalpie $\Delta_s H$ erreicht ca. 40 kJ/mol (Gl. 7.4) und die optische Dichte der Schichten erhöht sich. Aus der Sicht der kalorimetrischen Resultate und des chemischen Modells stellen die Proben der Experimentgruppe Nr. 3 im Rahmen des Projektes die stabilsten organischen Schichten dar.

7.2 Optisches und morphologisches Modell

Die morphologischen Eigenschaften der erzeugten Schichten wurden mithilfe der AFM charakterisiert. Die Schichtdicken wurden mittels der optischen Ellipsometrie bestimmt. Die Aussage dieser Messungen vermittelt eine generelle Vorstellung über die Schichten. Die Schichtdicke der Filme befindet sich im Intervall von 40 nm bis 110 nm und die Oberfläche bleibt bei allen Proben extrem glatt (die Rauigkeit liegt im Intervall von 120 pm bis 190 pm). Bei der Schichtbildung wurde die Depositionszeit von 10 bis 30 min variiert (5.3), woraus sich die durchschnittliche Depositionsgeschwindigkeit von $(2,6 \pm 0,2)$ nm/min ergibt. In Abb. 7.8 ist der Zusammenhang zwischen beiden Messungen dargestellt. Die Messungen unterstützen die Interpretation, dass die Rauigkeit der Schicht mit der Schichtdicke steigt. Trotz dieses Effekts bleibt die Rauigkeit in den Grenzen, die mit einem polierten Siliziumsubstrat vergleichbar sind. Die morphologische Homogenität kann man durch folgende Gründe erklären:

- **Laterale Homogenität** der Oberflächentemperatur und Plasmaparameter. Die radialen Temperaturgradienten im Substrat kann man aufgrund der Dimensionierung der gekühlten Oberfläche zur Fläche der RF-Elektrode vernachlässigen.

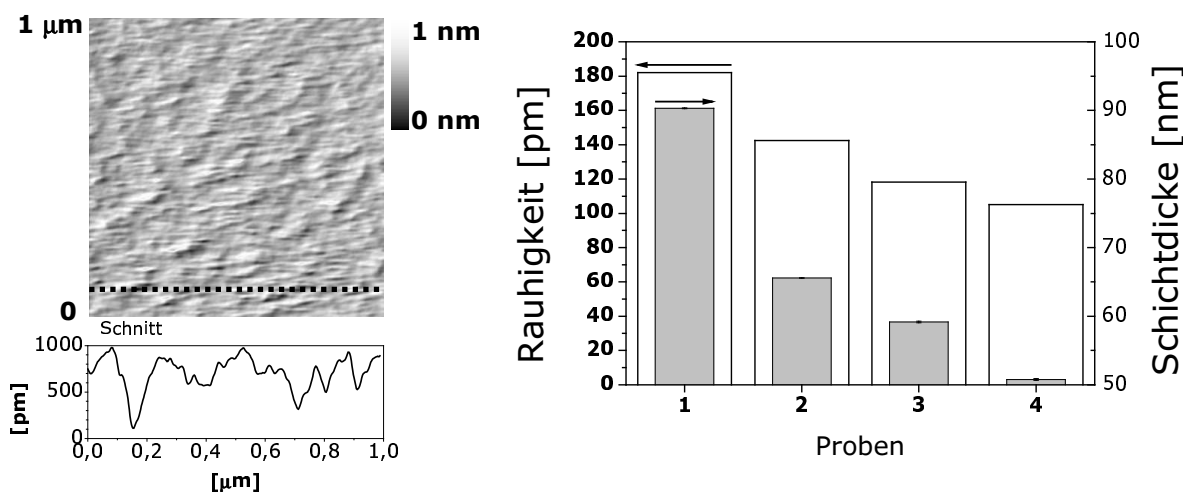


Abbildung 7.8: *Rauigkeit und Schichtdicke der Nevada-Proben. Die Proben wurden aus den Experimentgruppen 1 (2), 2 (3), 5 (4) und 7 (1) ausgewählt (Tab. 5.3).*

- **Elektrobenetzung** der Probenoberfläche von kondensiertem Ethylenglykol.

Der zuletzt genannte Effekt ist für die TFPD charakteristisch und eine ergänzende Messung demonstriert diese Erscheinung, siehe Abb. 7.9. Die Probenoberfläche wird dem axialen elektrischen Feld während der TFPD ausgesetzt. Das Feld polarisiert die kondensierten Mikrotropfen von Ethylenglykol. Dadurch, dass die elektrischen Dipole eine Orientierung parallel zum elektrischen Feld einnehmen, verstärkt sich die Wechselwirkung der Flüssigkeit und der Oberfläche. Ein Teil der Energie des elektrischen Feldes wird zur Erhöhung der Adhäsionsenergie zwischen Ethylenglykol und dem Substrat verbraucht. Der Effekt wird von einer Erniedrigung des Randwinkels der kondensierten Tropfen begleitet, die sich ausbreiten und einen homogenen geschlossenen dünnen Film bilden. Der Effekt würde ohne das elektrische Feld nicht stattfinden. In dem Fall ist die Oberflächenspannung von Ethylenglykol im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat so groß, dass eine heterogene Tropfenstruktur durch die Kohäsionskräfte entsteht, und erst wenn die Menge

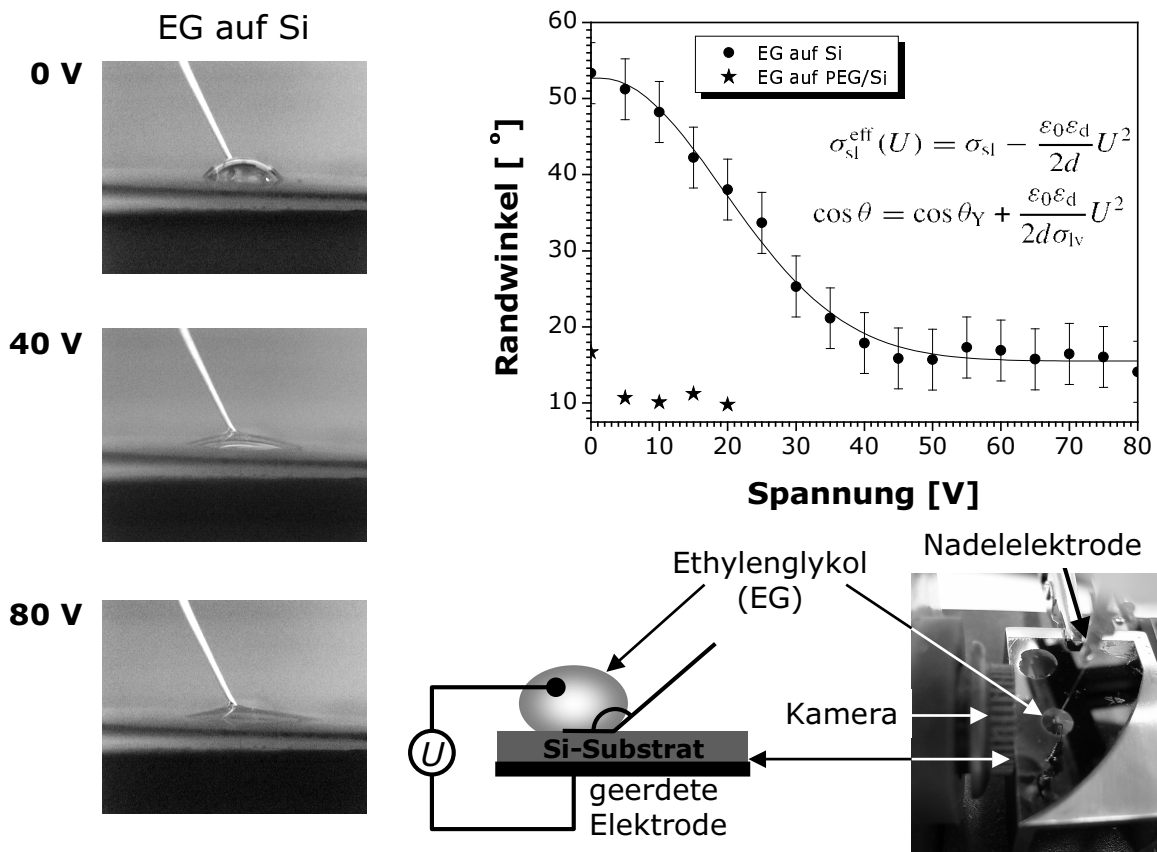


Abbildung 7.9: Elektrobenetzung in Nevada. In einem Vergleichsexperiment wurden die Tropfen von Ethylenglykol (EG) auf einem Siliziumsubstrat während des Anstieges der elektrischen DC-Spannung untersucht. Zur Analyse wurde die Randwinkelmesstechnik SeeSystem [71] verwendet.

von Ethylenglykol makroskopisch groß ist, bildet sich auf dem Substrat eine geschlossene Oberfläche. In einem Vergleichsexperiment wurde gezeigt, dass die Spannung von 40 V bereits ausreichend ist, die Kontaktfläche eines Tropfens von Ethylenglykol auf dem Siliziumsubstrat ca. viermal zu vergrößern.

Die erzeugten Schichten haben eine Morphologie der Flüssigkeitsoberfläche, trotzdem sind sie entsprechend dem Anteil von OH-Gruppen in der Schicht wasserunlöslich. Im Vergleich der Ergebnisse von der optischen Ellipsometrie und der FTIRS ist deutlich zu sehen, dass die Erhöhung der optischen Dichte der Schicht mit einer Zunahme der Hydroxyl-Absorptionsbande kleinerer Wellenzahl und Abnahme der Hydroxyl-Absorptionsbande höherer Wellenzahl verbunden ist (Abb. 7.10). Beide Effekte sind signifikant für das Ausbilden festerer kompakterer Schichten im Vergleich mit einem rein kondensierten Film von Ethylenglykol. Aus der Analyse folgt, dass die stabilsten Proben (mit hohem Brechungsindex und großem Anteil der gebundenen OH-Gruppen) zweimal mehr gebundene als freie Hydroxylgruppen beinhalten. Dieser Effekt korrespondiert mit den Ergebnissen aus der

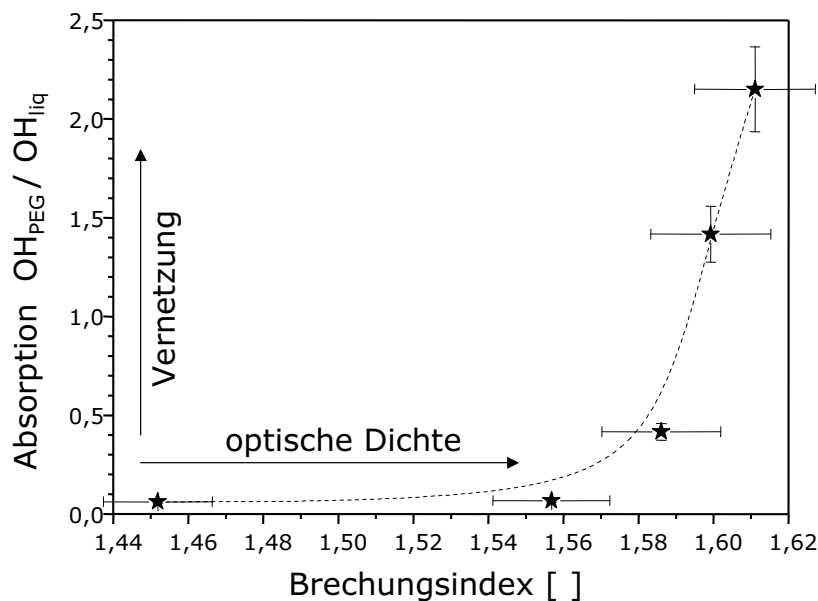


Abbildung 7.10: Zusammenhang zwischen dem Anteil von freien OH-Gruppen in der PEG-Schicht und dem Brechungsindex der Schicht. Die spektralen Eigenschaften der Proben aus den Experimentgruppen 2, 3, 5, 6 und 7 (Tab. 5.3) wurden ausgewertet. Der Brechungsindex wird für die Standardwellenlänge von 589 nm mithilfe der optischen Ellipsometrie bestimmt. Das Verhältnis zwischen der festen Komponente von PEG und dem eingebauten Anteil von Wasser (entsteht als Produkt der Polykondensation und ein Teil bleibt in der Schicht an die PEG-Moleküle angebunden) wurde als Verhältnis der integralen Absorption der entsprechenden Hydroxylgruppen mithilfe der FTIR-Spektroskopie dargestellt.

chemischen Analyse der Schichten und erweitert die Informationen über den Zustand der Moleküle mit OH-Gruppen in der Schicht.

Eine gemeinsame Eigenschaft aller Proben, die mit der optischen Ellipsometrie charakterisiert wurden, ist, dass das Ausbilden der optisch dichteren Schichten mit kleineren Schichtdicken korreliert. Diese Eigenschaft wird durch die Prozesstemperatur der Oberfläche deutlich beeinflusst. Ist die Temperatur höher als 10 °C, bilden sich unter den gegebenen Bedingungen (Tab. 5.3) keine Schichten. Ist die Temperatur tiefer als -10 °C, bilden sich während der TFPD wiederum die Schichten, deren Anteil von kondensiertem Wasser so groß ist, dass die Schichten wasserlöslich sind. Die wasserunlösliche Komponente bildet nach dem Kontakt der Schicht mit Wasser makroskopisch inhomogene Strukturen, wie in der Abb. 7.11 dargestellt.

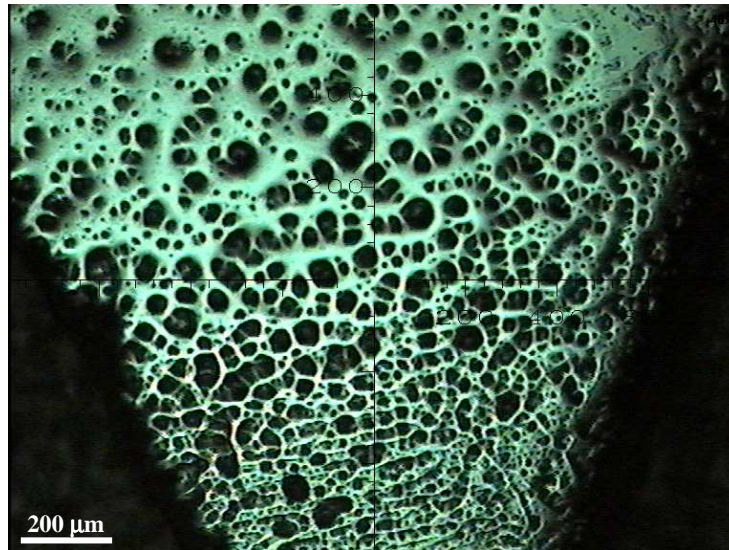


Abbildung 7.11: *Solvationstest in der Gruppe 7. Die mikroskopische Aufnahme wurde mit Probe D6 durchgeführt. Der dargestellte Teil der Probe wurde 5 s lang bei der Labor-temperatur in das Wasser getaucht. Die Aufnahme erfolgte mit 40-facher Vergrößerung.*

Die bei der TFPD erzeugten Schichten sind amorph und bilden eine für Plasma-polymerschichten charakteristische Vernetzungsstruktur, die mehr oder weniger mit den assoziierten Wasser-Molekülen gefüllt werden. Im Vergleich zur klassischen PECVD zeigt sich ein technologischer Vorteil der TFPD: die Schichten besitzen eine extrem gute laterale Homogenität.

Kapitel 8

Zusammenfassung

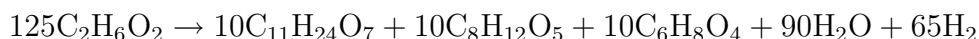
Die vorgelegte Arbeit widmet sich der plasmachemischen Herstellung und physikalisch-chemischen Charakterisierung von dünnen organischen Schichten, deren chemische Struktur niedermolekularem Polyethylenglykol ähnelt. Die Oberflächen können deshalb biokompatibel sein.

Ein neuer plasmachemischer Reaktor „Nevada“ wurde konzipiert und realisiert. Er basiert auf einer kapazitiv gekoppelten Hochfrequenzentladung bei 13,56 MHz und ist im Vergleich mit bisher üblich verwendeten Plasmareaktoren mit einer präzisen in situ Messung und Kontrolle der Oberflächentemperatur des Substrates bzw. der wachsenden Schicht ausgerüstet. Simultan zur Temperaturkontrolle wird der molekulare Zustand der wachsenden Schicht mittels in situ FTIR-Spektroskopie analysiert.

Diese Eigenschaften des Plasmareaktors wurden zur Entwicklung eines Verfahrens der Temperature Forced Plasma Deposition (TFPD) genutzt, d.h. die übliche Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) wurde mit Hilfe der Temperatursteuerung der Substratoberfläche zur definierten Kondensation des Präkursors auf dem Substrat erweitert.

Als Modellsystem wurde ein Gemisch aus Ethylenglykol und Argon erfolgreich getestet. Die qualitativen chemischen Änderungen der Schichten wurden mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Die Oberflächentemperaturen wurden speziell an Phaseneigenschaften von Ethylenglykol angepasst und die Temperatureffekte während der plasmagestützten Schichtabscheidung gemessen. Die Plasmabedingungen wurden so optimiert, dass das Verfahren stabile reproduzierbare Schichten erzeugt. Insgesamt wurden mehr als 150 Einzelexperimente durchgeführt, 36 davon weitgehend analysiert. Zur Untersuchung dieser Proben wurden weitere Oberflächendiagnostiken wie XPS, AFM, TDS, MALDI, XRD und optische Ellipsometrie verwendet.

Die TFPD wurde mit einem Modell beschrieben, in dem der physikalischen Kondensation des Präkursors dessen plasmagestützte chemische Polykondensation folgt. Als ein charakteristischer Mechanismus der Schichtbildung erweist sich laut Modell die folgende Reaktion:



Im Rahmen des chemischen Modells wurden insgesamt 32 unterschiedliche molekulare Strukturformen gezeigt, die die komplexe chemische Zusammensetzung der Schichten erklären können. Die molekulare Komponente ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_7$) der Schichten stellt den gewichtsmäßig größten Anteil der Schichtstruktur dar, bestehend aus unterschiedlichen Kombinationen von linearen und verzweigten kurzen Ketten von Ethylenglykol-Einheiten.

Die Proben von unterschiedlichen Gruppen der Experimente weisen nur schwache Unterschiede in der atomaren Zusammensetzung auf. Dies wurde mittels XPS-Untersuchungen nachgewiesen. Die Unterschiede beziehen sich auf die Strukturen, die sich infolge der zwischenmolekularen Bindungen ergeben. Laut Modell wirken hier maßgeblich die Wasserstoffbrückenbindungen, die mit dem Einbau der Wassermoleküle eng assoziiert sind. Diese Interpretation wird durch die FTIR-Analyse und ellipsometrische Untersuchung unterstützt. Die molekulare Struktur hat einen starken Einfluss auf die Stabilität der Schichten. Eine effektive zwischenmolekulare Vernetzung ist vermutlich der Grund dafür, dass die Schichten auch nach dem Kontakt mit Wasser kompakt und wasserunlöslich bleiben. Die durch die Temperaturmessung ermittelte mittlere freiwerdende Reaktionsenthalpie im Fall der vernetzten Schichten kann ca. 40 kJ/mol betragen. Der Wert stimmt mit der Differenz der Bildungsenthalpien (44 kJ/mol) überein, die im Rahmen des Reaktionsmodells berechnet wurde.

Für die Erzeugung stabiler Schichten ist es nötig, die Prozessparameter der TFPD zu optimieren. Die Substrattemperatur und der Druck sind auf die Dampfdruckkurve des Präkursors einzustellen. Die Plasmaleistung sollte auf die Kondensationsgeschwindigkeit abgestimmt werden, damit eine ausreichende Menge kondensierten Präkursors adäquat aktiviert wird. Der Übergang zu einer kontinuierlichen Deposition erfolgt durch ein gepulstes Plasma, wobei erforderlich ist, die Pulsfrequenz vergleichbar mit der charakteristischen Frequenz der Kondensations-Verdampfungs-Oszillationen entlang der Dampfdruckkurve zu wählen. Die optimalen Bedingungen wurden im System mit Ethylenglykol aufgezeigt. Die erzeugten Schichten sind danach reproduzierbar, extrem glatt, amorph und wasserunlöslich. Diese Arbeit präsentiert erstmalig das Verfahren der TFPD. Die wichtigsten Daten des gesamten Projektes werden in Abb. 8.1 zusammengefasst. Das Projekt stellt den Ausgangspunkt für weitergehende Untersuchungen und Erweiterungen des präsentierten vereinfachten Modells dar. Besonders interessant wären die Möglichkeiten der Schichtbildung aus komplex strukturierten organischen Stoffen, welche bei der üblichen PECVD

noch nicht eingesetzt worden sind.

Ein mögliches Anwendungsfeld wäre Verknüpfung der TFPD von Ethylenglykol mit der PECVD von Organosiloxanen. Eine kleine Beimischung von Organosiloxanen während der TFPD könnte die Polymerisationsrate des Ethylenglykols erhöhen und auf diese Art und Weise können neuartige Kopolymere entstehen, welche Anwendungen im Bereich biokompatibler Materialien oder auch in der Halbleiterindustrie finden könnten. Diese Ideen stellen eine Herausforderung für die nächsten Arbeiten dar.

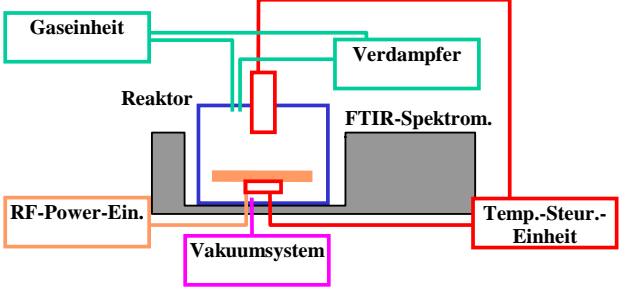
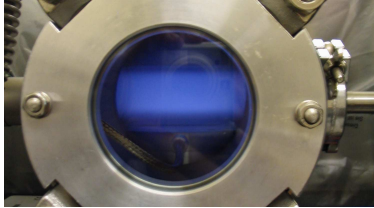
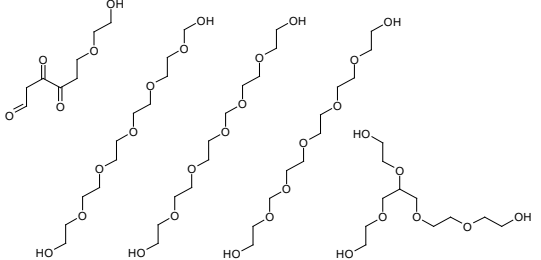
| | | |
|----------|---|--|
| „NEVADA“ | <ul style="list-style-type: none"> • Temperatursteuerung: von $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ • Auflösung der Wärmeleistung: $5\text{ }\mu\text{W}$ • FTIR-Spektralbereich: von 4000 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} • Zeitliche Auflösung der FTIRS: 11 s • Messfleck: $2\times 2\text{ cm}^2$ |  |
| PLASMA | <ul style="list-style-type: none"> • RF-Frequenz: 13,56 MHz • RF-Leistung: 11 W / ca. 500 cm^3 • Druck: 15 Pa • Gasgemisch: Ethylenglykol (EG) + Argon (1:10) |  |
| PROZESS | <p>I. Physikalische Kondensation von EG auf dem Substrat (von $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $6\text{ }^{\circ}\text{C}$)</p> <p>II. Nukleation: plasmagestützte Generierung der schichtbildenden Spezies (gepulstes Plasma)</p> <p>III. Schichtabscheidung im kontinuierlichen Plasma: $2,6\text{ nm/min}$, $10\text{ mJ} / 30\text{ min}$</p> | <p>$\text{EG} \rightarrow 2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$</p> <p>$\text{EG} + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{Glycerol} + \cdot\text{H}$</p> <p>$\text{R}_1\text{OH} + \text{R}_2\text{OH} \rightarrow \text{R}_1\text{OR}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>$125\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \rightarrow 10\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_7 + 10\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 + 10\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 36\text{H}_2\text{O} + 54\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 65\text{H}_2(\text{g})$</p> |
| SCHICHT | <ul style="list-style-type: none"> • Schichtdicke: 75 nm • Rauigkeit: 120 pm • Brechungsindex: $1,6 + 0i$ (589 nm) • Atomverhältnis: O/C = 2:3 • Charakteristische Einheit: $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$ • Funktionalisierung: $\text{R}_1\text{-OH}$, $\text{R}_2=\text{O}$ • Löslichkeit: wasserunlöslich, EG-löslich |  |

Abbildung 8.1: Überblick über die wichtigsten Daten des Projektes.

Literaturverzeichnis

- [1] James D. Watson: The Helix: A Personal Account of the Discovery of the Structure of DNA, Weidenfeld and Nicolson, London 1968.
- [2] R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi: Plasma Processing of Polymers, Kluwer Academic Publishers, London 1997.
- [3] R. d'Agostino: Plasma deposition, Treatment and Etching of Polymers, Academic Press, Boston 1990.
- [4] H.K. Yasuda (Ed.), Plasma Polzmerization and Plasma Interactions with Polymeric Materials, Wiley, New York, 1990.
- [5] H. Yasuda: Plasma Polymerisation, Academic Press, Boston 1985.
- [6] H. Biederman, Y. Osada: Plasma Polymerisation Processes, Elsevier, Amsterdam 1992.
- [7] H. Biederman, Y. Osada, Plasma Chemistry of polymers, in: H. Biederman (Ed.), Polymer Physics, Springer-Verlag, pp. 57-109, Berlin 1990.
- [8] G. Franz: Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen, Springer, Berlin 1994.
- [9] M. Zeuner, H. Neumann, J. Meichsner: Pressure and Electrode Distance Effects on Ion Energy Distributions in RF Discharge, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997), pp. 4711-4716, Part 1, No. 7B, July 1997.
- [10] M. Zauner, H. Neumann, J. Meichsner: Ion Energy distributions in a DC Biased RF Discharge, J. appl. Phys. 81 (7), 1 April 1997.
- [11] J. Meichsner, M. Arzt, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, M. Zeuner: Grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung physikalisch-chemischer Prozesse bei der Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen, Abschlußbericht, Förderkennzeichen: 13 N6115, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1996.
- [12] M. Mitchner, Ch. H. Kruger: Partialy Ionized Gases, John Willey, Toronto 1973.

- [13] Chen F. F.: Úvod do fyziky plazmatu, Academia, Prag 1984.
- [14] C. M. Chan: Polymer Surface Modification and Characterisation, Hansa, München, 1994.
- [15] Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.: Principles of plasma discharges and materials processing, John Wiley & Sons, Inc., New York 1994.
- [16] Y. P. Raizer: Gas discharge Physics, Springer, Berlin, 1991.
- [17] B. Chapman: Glow Discharge Processes, Wiley, New York 1980.
- [18] Snijkers R. J. M. M.: The sheath of an RF plasma: measurements and simulations of the ion energy distribution, *PhD. thesis*, Technics University of Eindhoven, 1993.
- [19] E. Nasser: Fundamentals Gaseous Ionisation and Plasma Electronics, Wiley, Interscience, New York, NY, 1971.
- [20] Coburn J. W.: Plasma Chemistry and Plasma Processes, Vol. 2, 1982, pp. I-391-403.
- [21] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, Adv. Colloid Interface Sci., 39, 1 (1992).
- [22] H. Kersten, D. Rohde, H. Steffen, H. Deutsch, R. Hippler, G. H. P. M. Swinkels, G. M. W. Kroesen: Appl. Phys. A 72, 531-540 (2001).
- [23] J. Schäfer: Studium účinků plazmatu na povrch pevné látky, Diplomarbeit, Masaryk-Universität, Brno 2002.
- [24] Janča J.: Užití spojitého světelného záření v diagnostice plazmatu, *Zusammenstellung der Vorträge über Plasmadiagnostik*, FOLIA XIV-8, Brno 1973, str. 123-135.
- [25] J. Schäfer, Z. Pokorná, V. Buršíková, L. Zajíčková: Treatise on Heating of Objects Immersed in Plasma, WDS, II, 297-302 (2000).
- [26] K. E. Grew, T. L. Ibbs: Thermodiffusion in Gasen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.
- [27] C. L. Yaws: Handbook of Transport Property Data, Viscosity, Thermal conductivity and Diffusion coefficients of Liquids and Gases, Gulf Publishing Company, Huston, Texas 1995.
- [28] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. van der Mullen: Gas Discharge Plasmas and their Applications, *Spectrochimica Acta*, Part B 57, 609-658 (2002).

- [29] A. Grill: Cold Plasma in Materials Fabrication: from Fundamentals to Applications, IEEE Press, New York, 1994.
- [30] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest, C. Leys: Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning und activation, Surf. Coat. Technol. 142-144, 474-481 (2001).
- [31] M. A. Lieberman, Plasma discharges for materials processing and display applications, in: H. Schlüter, A. Shivarova (Eds.), Advanced Technologies Based od Wave and Beam Generated Plasmas, NATO Science Series, vol. 67, Kluwer, pp. 1-22, Dordrecht 1999.
- [32] J.L. Shohet, Plasma-aided manufacturing, Phys. Fluids B2,1474-1477 (1990).
- [33] M. Konuma, Film Deposition by Plasma Techniques, Springer, New York, 1992.
- [34] D.M. Manos, D.L. Flamm, Plasma Etching: An Introduction, Academic Press, New York, 1989.
- [35] I.G. Brown, A. Anders, S. Anders, M.R. Dickinson, R.A. MacGill, Metal ion implantation: conventional versus immersion, J. Vac. Sci. Technol. B12, 823-827 (1994).
- [36] D. Deb, J. Siambis, R. Symons, Plasma ion implantation technology for broad industrial application, J. Vac. Sci. Technol. B12, 828-944 (1994).
- [37] S. Qin, C. Chan, Plasma immersion ion implantation doping experiments for microelectronics, J. Vac. Sci. Technol. B12, 962-968 (1994).
- [38] J.R. Conrad, J.L. Radtke, R.A. Dodd, F.J. Worzala, N.C. Tran, Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials, J. Appl. Phys. 62, 4591-4596 (1987).
- [39] W. Kern, J.L. Vossen (Eds.), Thin Film Processes, Academic Press, New York, 1978.
- [40] M. Shen, A.T. Bell (Eds.), Plasma Polzmerization, ACS Symposium Series, vol. 108, 1979.
- [41] S. Veprek, M. Venugopalan (Eds.), Topics in Current Chemistry, Plasma Chemistry III, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [42] R. Q. Brewster: Organic Chemistry: A Brief Course, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs 1949.
- [43] J. A. Brydson: Plastics Materials, Polytechnic of North London, London 1999.

- [44] D. R. Lide: CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press LLC, New York 2001.
- [45] P. W. Atkins: Physikalische Chemie, Wiley, Weinheim, 2001.
- [46] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano: Organic Solvents, in Techniques of Chemistry, Voll. II, 4. Ed., Wiley, New York 1986.
- [47] R. M. Stevenson, S. Malanowski: Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, Elsevier, New York 1987.
- [48] R. C. Weast, J. G. Grasselli: Handbook of Data on Organic Compounds, CRC Press, Boca Raton, 1989.
- [49] M. W. Chase: JANAF Thermochemical Tables, 3. Ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, 14. Suppl. I, 1985.
- [50] D. O. Hummel: Atlas of Plastics Additives, Analysis by Spectrometric Methods, Springer, 2002.
- [51] Birlay, Haworth, Batchelor: Physics of Plastics - Processing, Properties, Material Engineering, Hauser 1992.
- [52] K. D. Wolker, J. F. Johnson, J. Tanaka: Polymer Degradation and its Measurement, Engineering Dielectrics IIB, ASTM Philadelphia, 1987.
- [53] Crist B. V.: Polymers and Polymers Damaged by X-Rays, *handbook of monochromatic XPS spectra*, John Wiley & Sons, Inc., New York 2000.
- [54] Kubín M., Kovářová J. a kol.: Struktura polymerů a metody jejího studia, Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Prag 1992.
- [55] Herzberg G.: Molecular Spectra and Molecular Structure, D. van Nostrand Company, INC., New York 1955.
- [56] <http://physlab2.nist.gov/cgi-bin/AtData/display.ksh>, *Elektronische Datenbank der Atomspektren NIST*, 2002.
- [57] Škeřík J.: Plasty v elektrotechnice a elektronice, SNTL, Prag 1991.
- [58] Schaumburg H.: Polymere, Werkstoffe und Bauelemente der Elektronik, B. G. Teubner, Stuttgart 1997.
- [59] E. Sloutskin, C. D. Bain, M. M. Ocko, M. Deutsch: Surface freezing of chain molecules at the liquid-liquid and liquid-air interfaces, *Faraday Discuss.*, 129, 1-14, 2005.

- [60] O. Gang: Surface Ordering in Chain Molecules, PhD Thesis, Bar-Ilan University, 1999.
- [61] J. H. Hildebrand, R. L. Scott: The solubility of nonelectrolytes, Reinhold, New York 1950.
- [62] K. Shinoda, P. Becher: Principles of Solution and Solubility, Dekker, London 1991.
- [63] D. M. Small: Physical Chemistry of Liquids, Plenum, New York 1986.
- [64] G. Ghosh: Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications, Academic Press, San Diego, 1998.
- [65] S. Sharma, R. W. Johnson, T. A. Desai: XPS and AFM analysis of antifouling PEG interfaces for microfabricated silicon biosensors, Biosensors and Bioelectronics 20, 227-239, 2004.
- [66] Alcanter, N.A., Aydil, E.S., Israelachvili, J.N., Polyethylene glycol-coated biocompatible surfaces. J. Biomed. Mater. Res. 51, 343-351, 2000.
- [67] Amiji, M., Park, H., Park, K., Analysis on surface adsorption of PEO/PPO/PEO triblock copolymers. Trans. Soc. Biomater. 14, 41, 1991.
- [68] Andrade, J.D., Hlady, V., Protein adsorption and materials biocompatibility: a tutorial review and suggested hypotheses. Adv. Polym. Sci. 79, 1-63, 1986.
- [69] www.uc.edu, WWW-Seiten der Universität Cincinnati.
- [70] P. G. de Gennes: Rev. Mod. Phys., 57, 827 (1985).
- [71] V. Buršíková, P. Šťáhel, Z. Navrátil, J. Buršík, J. Janča: Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement, Masaryk University, Brno 2004.
- [72] R. J. Good, C. J. van Oss, in Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications, Eds: M. E. Schrader, G. Loeb, Plenum Press, New York, pp. 1-27, 1992.
- [73] J. F. Padday (Ed.), Wetting, Spreading and Adhesion, Academic Press, New York, 1978.
- [74] W. A. Zisman, in Handbook of Adhesion, I. Skeist, Ed.: van Nostrand, New York, Kap. 3, 1977.
- [75] F. M. Fowkes: Industrial and Engineering Chemistry, 56/12, 40, 1964.
- [76] F. M. Fowkes: J. of Adhesion, 4, 153, 1972.

- [77] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good: *J. separation Sci. and Technology*, 22, 1, 1987.
- [78] C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury: *Langmuir*, 4, pp. 884-891, 1988.
- [79] A. W. Neumann, R. J. Good: *Techniques of measuring Contact Angle, Surface and Colloid Science, Volume II, Experimental Methods*, Eds: R. J. Good, R. R. Stromberg, Plenum Press, New York, 1979.
- [80] J. K. Spelt, D. Li, A. V. Neumann, in *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*, Eds: M. E. Schrader, G. Loeb, Plenum Press, New York, pp. 101-142, 1992.
- [81] Frieder Mugele, Jean-Christophe Baret: *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) R705–R774
- [82] Good R. J.: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht 1993.
- [83] Lechner H. *Die Kontaktwinkelmessung: Ein Verfahren zur Bestimmung der freien Grenzflächenenergie von Festkörper*, KRÜSS GmbH SÜD, Stephanskirchen 1993.
- [84] Subedi D. P., Janča J., Šťáhel P., Buchta J., Krčma F., Pryčková J.: *Wettability measurement of plasma treated polyester fiber*, *WDS' 01 proceedings of contributed papers*, Prag 2001, pp. II-412–417.
- [85] D. Sonntag, D. Heinze: *Sättigungsdampfdruck- und Sättigungsdampfdichtetafeln für Wasser und Eis*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Aufl., 1982.
- [86] Bauer, Frömming, Führer: *Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*; WVG GmbH, Stuttgart 2002.
- [87] Ursula Schöffling: *Arzneiformenlehre*; Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart 2003.
- [88] Hunnius: *Pharmazeutisches Wörterbuch*, Walter de Gruyter, Berlin 1998.
- [89] J. M. Harris: *Poly(Ethylene Glycol) Chemistry, Biotechnical and Biomedical Application*, Plenum Press, New York 1992.
- [90] D. S. Childress, C. H. Chiu, E. P. Lautenschlager, J. L. Gilbert, E. H. Greener, K. E. Healy: *Prothetic/Orthoic Materials*, NURECPO, Chicago, 1999.
- [91] M. K. barron, T. J. Yong, K. P. Johnson, R. O. Williams: *Investigation of Processing Parameters of Spray Freezing Into Liquid to Prepare Polyethylene Glycol Polymeric Particles for Drug Delivery*, *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, 4 (2), Art. 12, 2003.

- [92] H. R. Costantino, L. Firouzabadian, K. Hogeland: Protein spray–freeze drying: Effect of atomisation conditions on particle size and stability, *Pharm. Res.* 17(11), 1374–1383, 2000.
- [93] C. Sonner, Y. F. Maa, G. Lee: Spray–freezing–drying for protein powder preparation: Particle characterisation and a case study with trypsinogen stability, *J. pharm. Sci.*, 91(10), 2122–2139, 2002.
- [94] J. Hu, T. Rogers, J. Brown, T. Young, K. P. Johnston, R. O. Williams: Improvement of dissolution rates of poorly water soluble APIs using the novel spray freezing into liquid technology, *Pharm. Res.* 19(9), 1278–1284, 2002.
- [95] www.vetpharm.unizh.ch
- [96] Vrbová M. a kol.: *Lasery a moderní optika*, Prometheus, Prag 1994.
- [97] Y. W. Chung: *Practical Guide to Surface Science and Spectroscopy*, Academic Press, London 2001.
- [98] E. M. Mccash: *Surface Chemistry*, Oxford University Press, New York 2001.
- [99] Silverstein, Bassler, Morrill: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York 1981.
- [100] H. G. Tompkins, W. A. McGahan: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1999.
- [101] K. Li, *Investigation of Plasma Polymerisation in RF Discharge by Novel Fibre Based FTIR Diagnostic Tool*, Inauguraldissertation, Universität Greifswald, 2002.
- [102] D. Franta, I. Ohlídal, M. Frumar, J. Jedelský: Expression of Optical Constants of Chalcogenide Thin Films Using the New Parametrization Dispersion Model, *Appl. Sur. Sci.* 212–213 (2003) 116–121.
- [103] B. Šťastná, P. Dvořák, J. Schäfer, M. Šíra: *Rep Mutace*, Brno 2002.
- [104] S. Adachi: *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors*, Kluwer Academic Publishers, Boston 1999.
- [105] L. Zajíčková, V. Buršíková, J. Janča: Influence of Substrate and Electrode Emissivity on Plasma Enhanced CVD, *Acta Physica Universitatis Comeniana*, Vol XXXIX, 11–18, 1998.
- [106] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky: *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey 2003.

- [107] L. Zugang, Z. Weiming, J. Rongbing, Z. Zhilin, J. Xueyin, X. Minzhao, F. Bon: *J. Phys. Condens Matter* 8, 3221, 1996.
- [108] T. R. E. Simpson, D. A. Russel, I. Chambrier, M. J. Horn, S. C. Thorpe: *Sensors and Actuators B* 29, 353, 1995.
- [109] M. V. Urban: *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces*, Wiley, New York 1993.
- [110] O. B. Zubkova, A. N. Shabadash: A Study of IR Spectra of Monomeric, Dimeric, and Trimeric Ethylene Glycol, *Zurnal Prikladnoi Spektroskopii*, Vol. 14, No. 5, pp. 874–878, 1971.
- [111] J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, H. Yu: *Langmuir* 3, 932, 1987.
- [112] J. D. E. McIntyre: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 9, S. 61–166, Wiley, New York 1976.
- [113] J. D. E. McIntyre, D. E. Aspnes: *Surf. Sci.*, 24, 417, 1971.
- [114] J. D. E. McIntyre: *Optical Properties of Solids: New Developments*, S. 555–630, Amsterdam 1976.
- [115] H. H. perkampus: *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH, Weinheim, New York 1995.
- [116] M. Horák, D. Papoušek: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, Praha 1976.
- [117] G. Socrates: *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, J. Wiley 1994.
- [118] Kössler I.: *Kvantitativní infračervená spektroskopická analýza*, SNTL, Prag 1970.
- [119] A. Garton: *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces*, Hanser, München 1992.
- [120] P. R. Griffith: *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, Wiley, New York, 1975.
- [121] N. J. Harrick: *Internal Reflection Spectroscopy*, Interscience, New York, 1975
- [122] Sadtler: *Infrared Spectra Handbook of Esters*, Heyden, London 1985.

- [123] M. S. Flett: *Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infrared*, Elsevier, New York, 1963.
- [124] Ohlídal I., Franta D., Klapetek P.: Měření základních statistických veličin náhodné povrchové drsnosti pomocí mikroskopie atomové síly, *it Československý časopis pro fyziku*, Fyzikální ústav AV ČR 2001, I-16-21.
- [125] F. Oesterhelt: *Kraftinduzierte Sekundärstrukturänderungen in einzelnen Molekülen*, Dissertation, Universität München, 2000.
- [126] A. Holzwarth, S. Leporatti, H. Riegler: *Europhys. Lett.*, 52, S. 653-659, 2000.
- [127] C. Smith, *Surface Analysis by Electron Spectroscopy*, Plenum Press, 1994.
- [128] V. Čech: *Plasma Polymer Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*, VUTIUM, Brno 2001.
- [129] Riemann K. U.: *Physical Fluids*, B4, 2693, 1992.
- [130] Úlehla I., Suk M., Trka Z.: *Atomy, jádra, částice*, Academia, Prag 1990.
- [131] Keilová H. a kol.: *Malá encyklopedie chemie*, SNTL, Prag 1976.
- [132] Mechlová E., Košťál K. a kol.: *Výkladový slovník fyziky pro základní vysokoškolský kurz*, Prometheus, Prag 1999.
- [133] Kalous V.: *Základy fyzikálně chemických metod*, SNTL, Prag 1975.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

| | |
|---------------------|-----------------------|
| Name | Jan Schäfer |
| Geburtsdatum | 20.11.1978 |
| Geburtsort | Nový Jičín |
| Staatsangehörigkeit | Tschechische Republik |
| Familienstand | ledig |

Schulbildung:

1993–1997 Gymnasium Nový Jičín, Abitur (Durchschnittsnote 1,0)

Studium:

| | |
|-----------|---|
| 1997–2002 | Studium der Physik an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk–Universität in Brno |
| 1997–1999 | Wissenschaftliche Hilfskraft am Forschungsprojekt „Plasma Pencil“ |
| 1999–2000 | Bachelorprojekt zum Thema „Temperaturuntersuchung der im Plasma behandelten Festkörper“ |
| 2001 | Preis der Physiksektion der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk–Universität |
| 2000–2002 | Mitleiter des FRVS–Projektes „Teamarbeit der Studenten bei der Untersuchung der plasmachemischen Prozesse“ Diplomarbeit zum Thema „Untersuchung der Plasmawirkung an der Festkörperoberfläche“, Verteidigung der Diplomarbeit (Note 1,0) Studiumaufenthalte an der Ernst–Moritz–Arndt–Universität in Greifswald (gesamt 8 Monate) |
| 2002 | Beendigung des Physik Studiums mit Staatsexamen (Note 1,0) Diplom der Masaryk–Universität (akademischer Grad „Magister“) Diplom der E.–M.–Arndt–Universität (akademischer Grad „Diplom–Physiker“) Dekanpreis der Masaryk–Universität |

Promotionsstudium:

| | |
|-----------|--|
| 2002–2005 | PhD–Student an der E.–M.–Arndt–Universität in Greifswald im Rahmen International Max Planck Research School on Bounded Plasmas (IMPRS) |
| 2005 | Mitglied der IMPRS |
| 2006 | Mitglied der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Wissenschaftlicher Arbeiter im INP Greifswald |

Kontakt: xjsch@centrum.cz