Entwicklung eines Modells für die Schichtbildung von stark kohlenstoffhaltigen, siliziumorganischen Plasmapolymeren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Vorgelegt dem Promotionsausschuss

des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie)

der Universität Bremen

von

M. Sc. Thorben Brenner

Bremen 2022

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Hartwig

Gutachter: Prof. Dr. Holger Kersten

Betreuer: Dr. Klaus Vissing

Datum des Kolloquiums: 23.03.2022

Kurzfassung

Niederdruckplasmaprozesse werden in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten eingesetzt. Ein besonderes Gebiet dieser Technologie stellt die Abscheidung von Dünnschichten mittels plasmaaktivierter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) dar. Diese Prozesse sind sehr komplex, da sowohl physikalische Phänomene als auch chemische Prozesse die Ausbildung der Schicht beeinflussen. Des Weiteren wird bei diesen Prozessen der Precursor fragmentiert, wodurch eine Vielzahl von möglichen Reaktionswegen entstehen.

Eine möglichst genaue Kenntnis der Vorgänge während der Schichtabscheidung bietet die Möglichkeit den Prozess gezielt zu optimieren. Daher geht es in der vorliegenden Arbeit um die Erstellung eines Modells der Schichtabscheidung für Hexamethyldisiloxan basierte Plasmapolymere. Die Analyse von Plasmaprozessen ist komplex, da es sich bei einem Plasma um ein hochenergetisches Gas, den vierten Aggregatzustand, handelt und dieses leicht durch einzubringende Messmethoden gestört wird.

Um ein Modell der Schichtbildung zu erstellen, werden gezielte Prozessänderungen durchgeführt und die resultierenden Beschichtungen in zwei möglichen Abscheidepositionen analysiert. Hierzu werden einige physikalische Eigenschaften, wie der E-Modul und die Oberflächenenergie bestimmt, sowie mittels XPS, IRRAS und Mikroelementaranalyse die chemische Zusammensetzung ermittelt. Abschließend wird eine mathematische Kalkulation basierend auf den chemischen Analysen durchgeführt, um eine Struktureigenschaftsbeziehung darlegen zu können. Diese wird mit elektrotechnischen Untersuchungen des verwendeten Plasmasystems sowie den Ergebnissen plasmadiagnostischer Untersuchungen korreliert. Schließlich kann ein Modell der Schichtbildung entworfen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass das beschriebene Vorgehen genutzt werden kann um ein Modell der Schichtbildung zu entwickeln. Für die untersuchte Variation der Plasmaprozesse konnte das LEIIC-Modell aufgestellt werden. Dieses beschreibt die Schichtbildung von stark kohlenstoffhaltigen, siliziumorganischen Plasmapolymeren, welche unter Null-Bias Bedingungen abgeschieden wurden. Hierbei wird die Schichtbildung durch einen kombinierten Effekt von radikalischer Schichtbildung und durch Ionen ausgelöste Nachvernetzung der bereits abgeschiedenen Beschichtung beschrieben. Das entwickelte Modell ist konsistent mit der auf den chemischen Analysen beruhenden Struktureigenschaftsbeziehung, welche bei den auf Elektroden- sowie im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen festgestellt wurde.

Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit können Strategien zur Optimierung solcher Plasmaprozesse beschrieben werden. Auch eine Konzeptionierung von Plasmaanlagen zur Herstellung stark kohlenstoffhaltigen, siliziumorganischen Plasmapolymeren wird durch die gewonnenen Erkenntnisse erleichtert.

Abstract

Low-pressure plasma processes are used in a wide range of applications. A special area of this technology is the deposition of thin films by means of plasma-activated chemical vapour deposition (PECVD). These processes are very complex, as both physical phenomena and chemical processes influence the formation of the layer. Furthermore, the precursor is fragmented during these processes, resulting in a huge amount of possible reaction pathways.

Precisely knowing the processes during thin film deposition offers the possibility of optimising the process in a targeted manner. Therefore, the present work is concerning the creation of a model of layer deposition for hexamethyldisiloxane-based plasma polymers. The analysis of plasma processes is complex, since plasma is a high-energy gas, the fourth state of matter, and is easily disturbed by measurement methods to be introduced.

In order to create a model of the coating formation, process changes are carried out and the resulting coatings are analysed in two possible deposition environments. Therefore some physical properties such as the Young's modulus and the surface energy are determined and the chemical composition is determined by means of XPS, IRRAS and microelemental analysis. Finally, a mathematical calculation based on the chemical analyses is carried out in order to be able to present a structural property relationship. This is correlated with electro-technical investigations of the plasma system used and the results of plasma diagnostic investigations. Finally, a model of the layer formation can be designed.

It could be shown that the described procedure can be used to develop a model of the layer formation. For the variation of plasma processes investigated, the LEIIC model could be established. This model describes the layer formation of carbon rich, organosilicon plasma polymers which were deposited under zero-bias conditions. Here, the layer formation is described by a combined effect of radical layer formation and low-energy ion-induced crosslinking of the already deposited coating. The developed model is consistent with the structure-property relationship based on the chemical analyses, which was found for the coatings deposited on electrodes and in the floating potential.

Based on the findings of this work, strategies for optimising such plasma processes can be described. The conceptual design of plasma plants for the production of carbon rich, organosilicon plasma polymers is also facilitated by the knowledge gained.

Vorveröffentlichung

Publikationen

1. Kasashima, Y., Brenner, T. & Vissing, K. (2020) Development of a novel plasma probe for the investigation and control of plasma-enhanced chemical vapor deposition coating processes. Plasma Processes and Polymers, 32, 12. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.202000077. (Zeitschrift mit Review-Verfahren)

Konferenzbeiträge

1. T. Brenner, K. Vissing. Elucidation of the relationship of the physical properties and thechemical composition of silicon organic PE-CVD coatings with respect to the degree of cross-linking. 16th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, 19.09.2018

Die in Konferenzbeitrag 1 publizierten Ergebnisse beziehen sich auf eine bereits früher publizierte Struktureigenschaftsbeziehung, welche in dieser Arbeit jedoch von zentraler Bedeutung ist.

Versicherung an Eides Statt

Ich, Thorben Brenner,

versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 161 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

_____

Ort, Datum Unterschrift

Inhalt

Kurzfassung I
Abstract III
Vorveröffentlichung IV
Abkürzungsverzeichnis VIII
1. Stand der Technik 1
2. Beschreibung des PE-CVD-Prozesses 5
2.1. Plasmaphysikalische Grundlagen 6
2.2. Plasmapolymerisation – PE-CVD 11
2.3. Plasmachemische Prozesse – Fragmentierung und Schichtabscheidung 13
2.4. Einflussgrößen bei PE-CVD Prozessen 17
2.5. Der verwendete Plasmareaktor 19
3. Zielstellung 20
3.1. Vorgehensweise zur Entwicklung eines Modells der Schichtbildung 21
4. Messtechnische Grundlagen zur chemischen Strukturaufklärung 24
4.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie – XPS 24
4.2. Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie – IRRAS 26
4.3. Mikroelementaranalyse 29
5. Messtechnische Grundlagen zur Ermittlung physikalischer und technischer Materialkennwerte 30
5.1. Elastizitätsmodul und Massendichte – Surface acoustic waves (SAW) 30
5.2. Oberflächenenergie – Kontaktwinkelmessung 33
5.3. Schichtabscheiderate und Brechungsindex – Ellipsometrie 34
6. In-situ-Messmethoden zur Charakterisierung des Plasmaprozesses 36
6.1. Die PACP Sonde 36
6.1.1. Bestimmung der Plasmadichte – Plasma-Absorptionsspektroskopie 37
6.1.2. Bestimmung des zeitlich variierenden Plasmapotentials 40
6.1.3. Aufbau der Messsonde und verwendete Messgeräte 41
6.2. Ionen – RFA 43
7. Methoden zur Charakterisierung einer Plasmaanlage 44
7.1. Netzwerkanalysator - VNA 45
7.2. Ersatzschaltbild und Abschätzung der Leistungstransmission 47

7.3. In situ-Messungen ... 50
7.3.1. I-V Messungen ... 50
7.3.2. Messung der Blindleistung über die Kühlwassererwärmung ... 51
8. Ergebnisse dieser Arbeit ... 52
8.1. Variation der PE-CVD-Prozesse ... 54
8.2. Elektrotechnische Charakterisierung der verwendeten Plasmakammer ... 56
8.2.1. Bestimmung des leistungsabhängigen Blindleistungsanteils ... 57
8.2.2. Impedanzmessungen und Leistungstransmission ... 59
8.3. Untersuchung der physikalisch, technischen Materialkennwerte ... 65
8.4. Untersuchung der chemischen Zusammensetzung ... 72
8.5. Struktureigenschaftsbeziehung ... 89
8.5.1. Diskussion der vorliegenden Struktureigenschaftsbeziehung ... 90
8.5.2. Betrachtungen zur Vernetzungsstruktur ... 93
8.5.2.1. Beschichtungen auf Elektrodenpotential abgeschieden ... 96
8.5.2.2. Beschichtungen auf Floating-Potential abgeschieden ... 100
8.6. Plasmatechnische Charakterisierung ausgewählter Plasmaprozesse ... 104
8.7. Vergleich der Ergebnisse der elektrischen und der plasmatechnischen Charakterisierung ... 115
9. Entwicklung eines Modells der Schichtbildung für die untersuchten Plasmaprozesse ... 118
9.1. Diskussion der einzelnen Teilprozesse des LEIIC-Modells auf Grundlage der Literatur 122
9.2. Übersicht des LEIIC-Modells ... 129
9.3. Anwendung des LEIIC-Modells ... 131
10. Methoden der Schichtmodifikation durch die Kontrolle der Plasmabedingungen ... 137
11. Abschließende Betrachtungen und Ausblick ... 140
Danksagung ... i
Abbildungsverzeichnis ... iii
Tabellenverzeichnis ... ix
Literaturverzeichnis ... x
Änderungsvermerk ... xxi
Anhang ... xxii
I. Lösungsvektoren für die Kalkulation der Vernetzungsstruktur ... xxii
II. Python Skript zur Kalkulation der Vernetzungsstruktur ... xxiv

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
SAW	Surface acoustic waves
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
Ccp	„Capacitive coupled plasma“, Kapazitiv gekoppeltes Plasma
RF bzw. HF	Hochfrequenz oder Radiofrequenz (insbesondere die verwendete Anregungsfrequenz von 13,56 MHz)
HMDSO	Hexamethyldisiloxan, der verwendete Precursor
CVD	Chemical vapor deposition
PVD	Physical vapor deposition
PE-CVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition
DUT	Testobjekt, engl. Device under test
PAP	Plasmaabsorptionssonde, engl. Plasma absorption probe

1. Stand der Technik

Die Plasmatechnik wird heute in vielen Anwendungsfeldern eingesetzt. Sie ermöglicht es, die Oberflächeneigenschaften nahezu jedes Substrates an die spezifischen Anforderungen der jeweiligen Aufgabenstellung anzupassen. So können beispielsweise Oberflächen mit einem Plasma aktiviert werden (Chan *et al.*, 1996), um eine verbesserte Lackierbarkeit oder Klebbarkeit zu erzielen (Suchentrunk *et al.*, 1999). In Folge solcher Aktivierungen steigt auch die Verbundfestigkeit von Klebungen an (Chan *et al.*, 1996; Williams *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2019). Eine weitere Anwendung der Plasmatechnik stellt das trockene Ätzen feiner Strukturen dar (Han *et al.*, 2018). Diese Methode wird vor allem in der Halbleiterindustrie genutzt. Durch gezielte Plasmaprozesse können Strukturen mit einem sehr großem Aspektverhältnis (Höhe (bzw. Tiefe) zu Breite) hergestellt werden (Blauw *et al.*, 2002). Ein weiteres ausgedehntes Feld der Plasmatechnik umfasst die Plasmabeschichtungen (Wróbel *et al.*, 1980; Fracassi *et al.*, 1993; Alexander *et al.*, 1997b; Zajickova *et al.*, 1999; Despax & Raynaud, 2007; Zajíčková *et al.*, 2007). Derartige Plasmaprozesse können je nach Prozessführung entweder der physikalischen Gasphasenabscheidung (kurz PVD) oder der chemischen Gasphasenabscheidung (kurz CVD) zugeordnet werden (Lieberman & Lichtenberg, 2005). Die Grenzen zwischen diesen beiden fundamentalen Methoden sind fließend. Aufgrund der großen Vielfalt unterschiedlicher Plasmareaktoren, mit unterschiedlichen Anregungsarten, Arten der Precursorzuführung und Wechselwirkungszonen des Plasmas mit dem Precursor kann keine generelle Zuordnung zu einem der beiden Verfahren erfolgen. Ein Beispiel für die PVD stellen Sputterprozesse (Kelly & Arnell, 2000)dar. Hierbei wird ein Target des schichtbildenden Materials mittels eines Plasmas mit Ionen bombardiert, so dass Neutralteilchen und Ionen aus der Targetoberfläche herausgeschlagen werden. Diese Fragmente werden mit oder ohne weitere Plasmaeinwirkung oder Reaktivgase auf dem Substrat abgeschieden. Diese Technik wird vor allem zur Aufbringung von metallischen oder keramischen Schichten genutzt. Bei plasmatechnischen Prozessen, welche der CVD zugeordnet werden können, wird ein Precursor in die Gasphase überführt, nachfolgend über ein erhitztes Substrat geleitet, so dass aufgrund einer chemischen Reaktion ein Feststoff, die Beschichtung, abgeschieden wird. Verwendet man nun eine Plasmaentladung im Bereich der Schichtabscheidung, kann die Temperatur des Prozesses stark abgesenkt werden, ggf. sogar auf Raumtemperatur. Jetzt spricht man von der Plasma-unterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (kurz PE-CVD) (Lieberman & Lichtenberg, 2005; Friedrich, 2011).

Je nach gewünschter Eigenschaft der funktionellen Plasmaschicht werden die notwendigen Precursoren und die Art des Prozesses, PVD oder PE-CVD, ausgewählt. Einige Beschichtungen können mit beiden Verfahren abgeschieden werden. So können zum

Beispiel metallische Nickelbeschichtungen durch einen Sputterprozess mit einem Nickeltarget (Kawabata *et al.*, 2001) oder durch einen PE-CVD Prozess mit Nickeltetracarbonyl als Precursor hergestellt werden (Suhr, 1991).

Die beiden beschriebenen Verfahren finden in der Niederdruck-Plasmatechnik Anwendung. PE-CVD Prozesse können auch bei Umgebungsdruck mittels sogenannter Plasmajets oder DBD-Entladungen (dielectric barrier discharge) umgesetzt werden (Vijay Nehra *et al.;* Schutze *et al.*, 1998; Napartovich, 2001; Winter *et al.*, 2015). Da die in dieser Arbeit betrachteten Plasmaprozesse jedoch ausschließlich Niederdruck-Plasmaprozesse sind, wird hier auf den Bereich der Atmosphärendruck-Plasmatechnik nicht weiter eingegangen.

Neben diesen beiden grundsätzlichen Verfahrensarten, PVD oder PE-CVD, gibt es eine große Bandbreite an Anregungsmethoden für Plasmaprozesse. Gleichspannungs-entladungen (DC) oder auch Lichtbogenentladungen (Conrads & Schmidt, 2000) finden heute nur noch in speziellen Bereichen Anwendung. Bei Plasmaprozessen, die einen hohen Energieeintrag durch Ionen benötigen, werden häufig sogenannte Kilohertz-Anregungen verwendet. Dabei liegt die Anregungsfrequenz üblicherweise im Bereich einiger zehn Kilohertz bis etwa 450 kHz. Dieser Frequenzbereich wird beispielsweise zur Aktivierung verwendet (Wieland *et al.*, 2020). Ein weiterer Frequenzbereich, der häufig für PE-CVD Prozesse Anwendung findet, ist der Megahertzbereich. Hier gibt es diskrete, technisch freigegebene Frequenzen, wobei zumeist eine Frequenz von 13,56 MHz verwendet wird. Beim Übergang zu höheren Frequenzen schließt sich schlussendlich der Bereich der Mikrowellenplasmen, insbesondere 2,455 GHz an, der z.B. für Reinigungsprozesse interessant ist (Conrads & Schmidt, 2000).

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Niederdruck-Plasmaanlage mit einer Anregungs-frequenz von 13,56 MHz verwendet. Diese Art der Plasmaanlage wird im Kapitel 2 näher betrachtet. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele solcher Plasmaanregungen (P. J. Hargis *et al.;* Alexander *et al.*, 1997b; Bronold *et al.*, 2007; Choudhury, Barve, Chutia & Kakati *et al.*, 2011; Choudhury, Barve, Chutia & Pal *et al.*, 2011). Die vorliegende Plasmaanlage weist jedoch bezüglich ihres Aufbaus einige Besonderheiten auf. In der Plasmatechnik stellt die Übertragbarkeit von Prozessen auf unterschiedliche Anlagen immer noch eine Hürde dar. Aufgrund der Komplexität von Plasmaprozessen, verursacht von den vielen Abhängigkeiten unterschiedlicher Parameter zueinander, gibt es keine lineare Übertragbarkeit der Prozesse. Daher ist auch die Bestimmung von Plasmaparametern direkt an den vorliegenden Prozess, sowie die Plasmaanlage gekoppelt. Dies bedeutet, dass für jede Plasmaanlage die Plasmaparameter neu bestimmt werden müssen. Nähere Beschreibungen der Plasmaparameter finden sich im Kapitel 2.4.

Eine besondere Hürde stellt die Messung von Plasmaparametern in beschichtenden Plasmen dar.

Auch das in der Arbeit betrachtete Precursorsystem, eine Mischung aus Hexamethyldisiloxan (HMDSO), siehe Abbildung 1, und Sauerstoff (O_2), wird in der Literatur schon seit langer Zeit diskutiert (Regula; Alexander *et al.*, 1997b; Alexander *et al.*, 1999; Hegemann *et al.*, 1999; Li & Meichsner, 1999; Vautrin-Ul *et al.*, 2000). Hier liegt das Augenmerk jedoch vielfach auf der Erforschung stark anorganischer Beschichtungen. Im Gegensatz dazu sollen in dieser Arbeit stark organische Plasmapolymere untersucht werden. Die große Bandbreite resultierender Beschichtungen, von stark organisch bis zu anorganischen Beschichtungen, kann durch einen unterschiedlichen Sauerstoffgehalt der Prozessgase sowie durch eine erhöhte Energiezufuhr realisiert werden, siehe Abbildung 1.

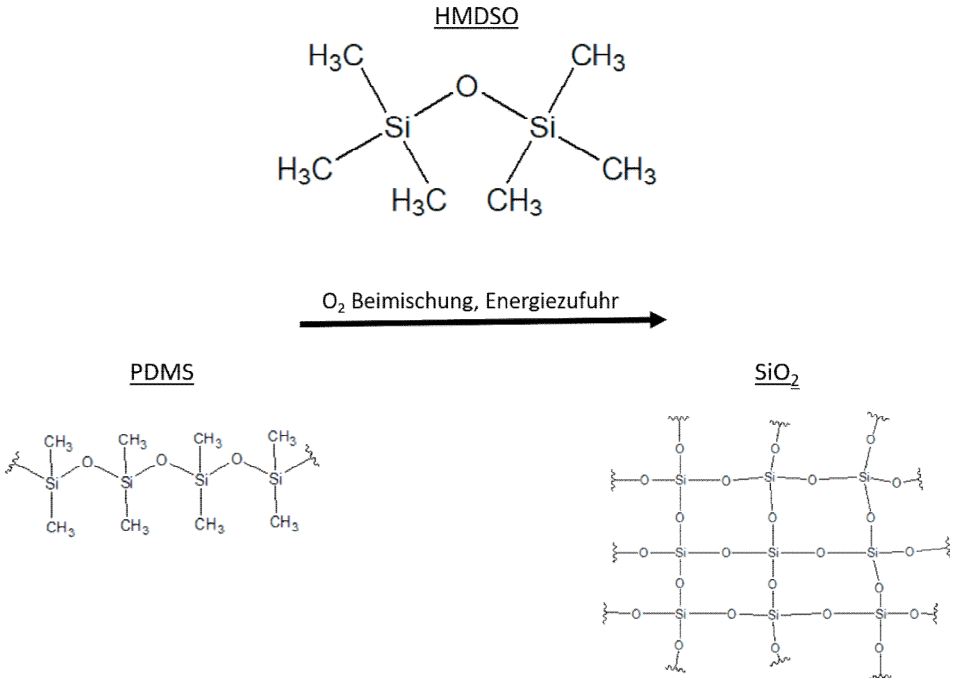

Abbildung 1: Plasma-Precursor und mögliches Beschichtungsspektrum

In der Plasmatechnik gibt es einige wenige etablierte Methoden der Plasmadiagnostik (Seifert *et al.*, 1986; Rudenko *et al.*, 2007; Hutchinson, 2009). Diese Methoden sind im Allgemeinen jedoch auf nicht beschichtende Plasmaprozesse beschränkt. Daher werden zur Schichtentwicklung häufig generelle Zusammenhänge in eine Messmatrix überführt, um mittels „trial-and-error“ den Prozessbereich der gewünschten Schichteigenschaften einzustellen. In der Literatur finden sich als Gegenbeispiele zwar einige Ansätze zur Beschreibung von Plasmaprozessen, wie den Yasuda-Parameter (Yasuda & Hirotsu, 1978; Yasuda, 1981), jedoch lassen sich diese Beschreibungen nicht auf jeden Typen von Plasmareaktor verallgemeinern. Aus diesen Gründen ist jeder Plasmaprozess in gewissem Sinne einzigartig und bedarf hinsichtlich der Schichtabscheidung einer separaten Analyse.

Es finden sich in der Literatur verschiedene Schichtbildungsmodelle (Shen & Bell, 1979; Friedrich, 2011; Blanchard *et al.*, 2015), wobei hier der Augenmerk häufig auf Gasphasenprozessen liegt. Schichtbildungsmodelle beschreiben den Vorgang der Schichtbildung an der Substratoberfläche aus der Plasmaphase. Die Plasmaphase beinhaltet verschiedene reaktive Spezies. Die Schichtbildung wird zumeist primär einer Spezies zugeschrieben und in einem Schichtbildungsmodell dargestellt. Die Untersuchung der Sticking-Wahrscheinlichkeiten, der Wahrscheinlichkeit, dass ein Fragment an der Oberfläche haften bleibt, wird ebenfalls in der Literatur erwähnt. Schichtbildungsmodelle, welche auf einer Analyse der abgeschiedenen Beschichtungen sowie wichtiger interner Plasmaparameter beruhen, sind so gut wie nicht bekannt.

Der dominante Reaktionsweg wird, abhängig vom verwendeten Plasmareaktor, entweder durch ionische oder radikalische Abscheidungsmechanismen beschrieben. Im Bereich der kapazitiven Radiofrequenzplasmen wird zumeist eine Abscheidung primär durch Radikale diskutiert (Kobayashi *et al.*, 1974). Diese Erkenntnis beruht jedoch nicht auf Analysen der Beschichtungen, sondern rein auf dem Vergleich der Mengen an Radikalen und Ionen im Plasma (Brown & BELL, 1974; Shen & Bell, 1979). Je nach Literatur wird der Einfluss von Ionen gänzlich vernachlässigt. Andere Autoren diskutieren hingegen primär den Einfluss von Ionen im Zuge der Schichtabscheidung (Michelmore *et al.*, 2015). Je nach Art der verwendeten Entladung, z.B. beim Vorhandensein eines Self-Bias, einer elektrischen Aufladung der Elektrode, wird die Schichtabscheidung primär den Ionen zugeschrieben, während bei anderen Formen der Entladung die Radikale als primär zur Abscheidung beitragende Spezies betrachtet werden. Dies lässt sich durch die Komplexität der schichtbildenden Plasmen erklären, welche angeregte Neutralteilchen, Ionen, Radikale und Elektronen enthalten, wobei einige Fragmente des Precursors zur Schichtbildung beitragen, während andere im Allgemeinen nicht in die Beschichtung eingebaut werden, sondern den Reaktor über die Absaugung verlassen. Ein weiterer Aspekt ist die durch die Anregung von Molekülen und Atomen entstehende Strahlung. Diese kann bis in den kurzwelligen UV-Bereich reichen. Zu den Einflüssen der im Plasma entstehenden Strahlung auf die Schichtbildung gibt es ebenfalls unterschiedliche Ansichten (Wertheimer *et al.;* Holländer & Wertheimer, 1994). Im Allgemeinen reicht bei mitteldichten Plasmen die entstehende Strahlungsintensität nicht aus, um im Vergleich zu den reaktiven Spezies einen großen Anteil an der Schichtbildung aufzuweisen (Danilov, 2014).

Aus dem vorliegenden Stand der Technik lässt sich ableiten, dass für Plasmaprozesse eigenständige Schichtbildungsmodelle erstellt werden müssen. Um dies zu erreichen, wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl das Plasma als auch die abgeschiedenen Beschichtungen untersucht. Eine genauer definierte Zielstellung findet sich in Kapitel 3 nach dem zuvor die plasmatechnischen Grundbegriffe eingeführt wurden.

2. Beschreibung des PE-CVD-Prozesses

Ein Plasma stellt den sogenannten vierten Aggregatzustand dar (Ionita *et al.*, 2019). Hierbei handelt es sich um ein quasineutrales, hochenergetisches Gas, welches aus Neutralteilchen, Ionen und Elektronen besteht. Neutralteilchen können hierbei zum Beispiel nicht fragmentierte Moleküle oder radikalische Molekülfragmente sein. Als quasineutral wird das Plasma bezeichnet, da die Ladungsträgerneutralität nur auf Skalen, die groß gegenüber der Debyelänge sind, gegeben ist. Plasmen zeigen kollektives Verhalten der Ladungsträger. Neben natürlichen Plasmen gibt es künstliche Plasmen, welche eine große technologische Bedeutung besitzen. Diese werden häufig zur Funktionalisierung von Oberflächen eingesetzt. Grundsätzlich lassen sich Plasmen in ideale, thermische Plasmen und nicht ideale, kalte Plasmen einteilen. Hierbei erfolgt die Einteilung danach, ob die Teilchentemperaturen gleich sind (thermische Plasmen) oder die Ionen und Neutralteilchen eine deutlich geringere kinetische Energie aufweisen als die Elektronen (kalte Plasmen).

Zur Erzeugung von technischen Plasmen gibt es verschiedene Möglichkeiten (Conrads & Schmidt, 2000). Diese Arbeit beschränkt sich auf die Erzeugung von kalten Niederdruckplasmen. Die erste technisch genutzte Art der Plasmaerzeugung bei verminderter Atmosphäre stellte die Gleichspannungsentladung (DC-Entladung) dar. Hierbei wird eine Hochspannung zwischen zwei Elektroden angelegt. Bei dieser Form der Plasmaentladung fließt ein Nettostrom von der einen zur anderen Elektrode. Eine Weiterentwicklung waren Niederfrequenzplasmen, auch Kiloherzplasmen genannt. Hierbei erreichen die Ionen erhebliche Energien und können somit zum Beispiel zum Aktivieren oder Plasmaätzen verwendet werden. Eine weitere heute häufig technisch genutzte Art der Entladung stellt die Radio- oder Hochfrequenzentladung (RF- bzw. HF-Entladungen) dar. Hierbei handelt es sich typischer Weise um Frequenzen oberhalb von 1 MHz bis etwa 100 MHz. Technisch genutzte Frequenzen liegen bei 13,56 MHz, 27,12 MHz, 40 MHz und 60 MHz. Bei Frequenzen ab etwa 100 MHz spricht man von Ultrahochfrequenzen (UHF) und ab etwa 1GHz von Mikrowellenentladungen (MW). Bei den HF- und UHF-Entladungen gibt es wiederum zwei gängige Anregungstypen, die induktive Anregung sowie die kapazitive Anregung. Diese beiden Anregungsarten unterscheiden sich hinsichtlich der verwendeten Elektrodenform. Bei induktiven Anregungen spricht man je nach Aufbau des Plasmareaktors auch von einer elektrodenlosen Anregung (Conrads & Schmidt, 2000; Lieberman & Lichtenberg, 2005).

Von technischem Interesse sind Plasmaentladungen einerseits z.B. in der Beleuchtungstechnik und andererseits in der Oberflächentechnik. In der Oberflächentechnik werden sowohl Dünnschichten auf Bauteiloberflächen abgeschieden als auch deren Oberfläche selbst aktiviert bzw. modifiziert. Durch die schon genannte Zusammensetzung des Plasmas

können durch Substrat-Plasma-Wechselwirkungen Aktivierungen der zu bearbeitenden Oberfläche erzeugt werden. Diese Aktivierungen ermöglichen die stabile Durchführung von Folgeprozesse, wie zum Beispiel Klebungen oder Lackierungen. Auf der anderen Seite kann gezielt die Oberflächenchemie und somit die Oberflächeneigenschaften geändert werden, indem eine plasmapolymere Beschichtung aufgebracht wird. Somit können Oberflächeneigenschaften auf Substraten erzielt werden, welche ohne eine Beschichtung nicht darstellbar wären.

2.1. Plasmaphysikalische Grundlagen

Die nachfolgenden Erläuterungen der plasmaphysikalischen Grundlagen beziehen sich auf kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzplasmen. Die Besonderheit kapazitiver Hochfrequenzplasmen besteht darin, dass die Elektronen des Plasmas dem elektrischen Anregungsfeld folgen können, während die Ionen, aufgrund ihrer Massenträgheit, dem Feld nicht mehr folgen können. Damit ergeben sich unterschiedliche Teilchentemperaturen $T_e > T_i$ im Inneren des Plasmas (Bulkplasma). Hierbei ist T_e die Temperatur der Elektronen und T_i die Temperatur der Ionen. Derartige Plasmen werden als kalte Plasmen bezeichnet, denn sowohl die Ionen, als auch die Neutralteilen weisen aufgrund der großen mittleren freien Weglänge nur eine geringe Temperatur auf. Somit befindet sich ein Großteil der massebehafteten Teilchen der Entladung bei Raumtemperatur. Diese Art von Plasmen wird bevorzugt für die Behandlung temperaturempfindlicher Substrate verwendet. Das Substrat bleibt im Allgemeinen nahezu bei Raumtemperatur.

Zunächst werden einige wichtige Begriffe für Plasmaprozesse erläutert. Diese sind teilweise auch in Abbildung 3 dargestellt. Um einen Eindruck zu erhalten, wie ein Plasma an einer Elektrode aussieht und wie optisch die Plasmarandschicht, der sogenannte Dunkelraum wahrgenommen wird, ist in Abbildung 2 ein Foto einer Plasmaentladung dargestellt.

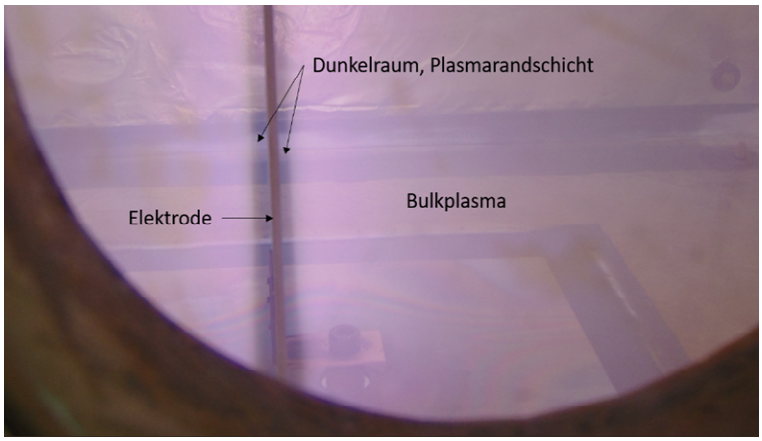

Abbildung 2: Foto einer Plasmaentladung, abgebildet ist eine Elektrode mit dem umgebenden Dunkelraum

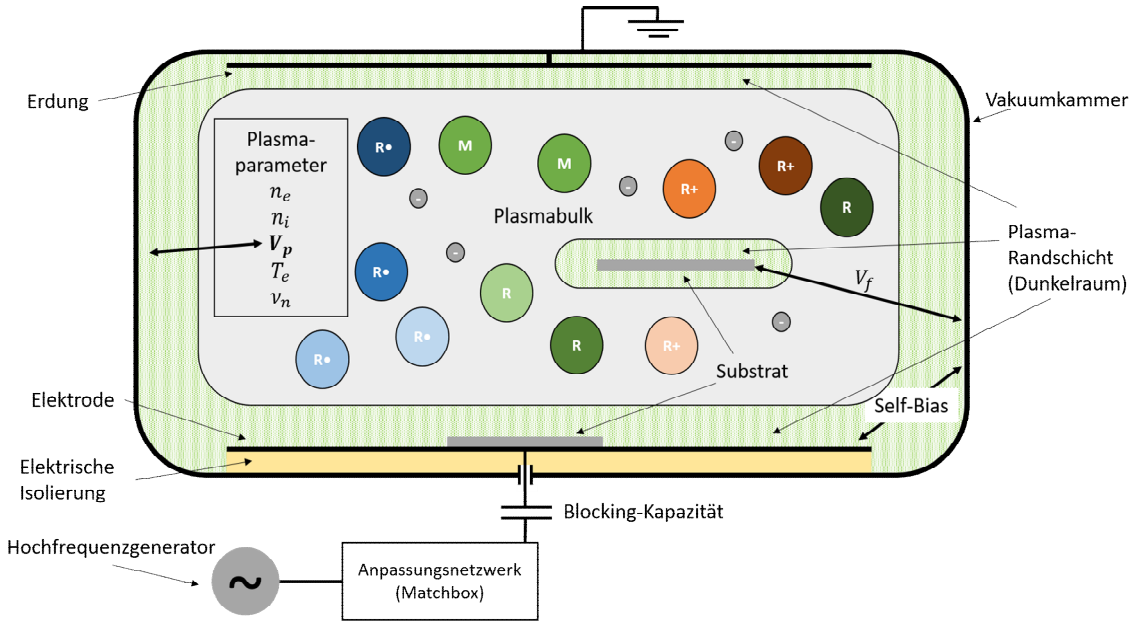

Abbildung 3: Wichtige Größen in der Plasmatechnik

Da es sich bei der verwendeten Plasmaanlage um ein kapazitiv gekoppeltes System handelt, spielt der Begriff des Bias, genauer gesagt des Self-Bias eine wichtige Rolle, siehe Abbildung 3. Hierunter versteht man das bei der Entladung an der Elektrode entstehende Gleichspannungspotential. Diese Gleichspannung wird in Bezug zum geerdeten Reaktor gesetzt. Üblicherweise besteht das System nicht, wie bei einer DC-Entladung, aus zwei gegensätzlichen Elektroden, sondern lediglich aus einer mit der Hochfrequenz gespeisten, sogenannten getriebenen Elektrode. Dem gegenüber steht üblicherweise die Fläche des geerdeten Reaktors. Somit wird die Entladung zwischen der getriebenen Elektrode und der Erdung bzw. Masse gezündet. Bei der beschrieben kapazitiven Anregung befindet sich in der Verbindung zwischen dem Generator und der Elektrode eine Kapazität, auch Blocking-Kapazität, welche häufig innerhalb des Anpassungsnetzwerkes realisiert wird und sowohl der Namensgeber dieser Anregungsart ist und ein fundamentales Detail des Aufbaus. Ohne diese Blocking-Kapazität kann sich kein Self-Bias aufbauen. Der Self-Bias hängt von mehreren Faktoren ab. Der wichtigste Einflussfaktor ist das Flächenverhältnis zwischen getriebener Elektrode und der Erdung. Dies wird aus Formel (1) ersichtlich. Hierbei ist ε der sogenannte Symmetrieparameter (Bruneau *et al.*, 2015). Des Weiteren ist A_p die Fläche der getriebenen Elektrode und A_g die Erdungsfläche. Mit $\bar{n}_{sp}$ bzw. $\bar{n}_{sg}$ werden die mittleren Ionendichten in den Randschichten vor der getriebenen Elektrode bzw. der Erdung benannt. Der Quotient $\frac{I_{sg}}{I_{sp}}$ beschreibt das Verhältnis der beiden Randschichtintegrale zueinander. Die Randschichtintegrale beschreiben wiederum den örtlichen Verlauf der Ladungsträgerdichte innerhalb der Randschicht. Hierfür können unterschiedliche Annahmen getroffen werden.

$$\varepsilon = \left(\frac{A_p}{A_g}\right)^2 \frac{\bar{n}_{sp}}{\bar{n}_{sg}} \frac{I_{sg}}{I_{sp}} \qquad (1)$$

$$\eta = -\frac{\Phi_{m1} + \varepsilon\Phi_{m2}}{1+\varepsilon} \qquad (2)$$

Der eigentliche Self-Bias η hängt dann nur noch von dem Symmetrieparameter ε sowie Maximum Φ_{m1} bzw. dem Minimum Φ_{m2} der angelegten Wechselspannung ab. Aus diesen fundamentalen Gleichungen für HF-Plasmen ergeben sich drei unterschiedliche Untergruppen der Entladungsart. Hierzu kann man zunächst eine sinusförmige Spannungsquelle annehmen, dies entspricht den meisten praktischen Ausführungen solcher Systeme. Für eine sinusförmige Spannungsquelle gilt $\Phi_{m1} = \Phi_0$ und $\Phi_{m2} = -\Phi_0$ somit reduziert sich Gleichung (2) zu $\eta = -\Phi_0 \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$. Nun können drei Fälle betrachtet werden. Bei einer geerdeten Fläche, die viel größer als die getriebene Elektrode ($A_p \ll A_g$) ist, ergibt sich nach Gleichung (1) ein Wert von $\varepsilon = 0$ und somit ein negativer Self-Bias von $\eta = -\Phi_0$. Dies ist der Standardfall für viele beschichtende Plasmaprozesse. Aufgrund des negativen Self-Bias werden die positiven Ionen des Plasmas hauptsächlich in Richtung der Elektrode beschleunigt. Für gleiche Flächen ($A_p = A_g$) gilt $\varepsilon = 1$ und somit ergibt sich ein Self-Bias von $\eta = 0$. Dieser Aufbau wird häufig auch als symmetrisch bezeichnet und als Parallelplattenreaktor realisiert. Der letzte Fall, welcher in der Praxis keine große Relevanz besitzt, kommt zustande, wenn die getriebene Elektrode eine deutlich größere Fläche als die Erdung aufweist ($A_p \gg A_g$). Hierbei wird $\varepsilon = \infty$ und somit folgt das der Self-Bias den Wert $\eta = +\Phi_0$ erreicht. Somit werden die Ionen primär zur Erdung hin beschleunigt.

Abbildung 4 zeigt das Verhalten des Self-Bias η bei unterschiedlichen Flächenverhältnissen. Die Abbildung ist aus der Literatur von Wellerdieck (Wellerdieck, 1988) entnommen, der Self-Bias ist hier mit U_{sb} bezeichnet. Als weitere Größen sind das Plasmapotential U_{pl} sowie der positive Spitzenwert der Elektrodenspannung U_{p+} dargestellt. Das Plasmapotential wird nachfolgend näher erläutert und ist einer der wichtigen internen Plasmaparameter. Der Spitzenwert der Elektrodenspannung ist definiert als der positive Maximalwert der anliegenden Spannung. Dieser Wert ist im Fall eines vorliegenden Self-Bias ungleich der Spannungsamplitude. Es gilt $U_{p+} + U_{sb} = \Phi_0$. Dieser Wert ist ein technisch oft genutzter Wert, da die Messung einfacher als die Bestimmung der Amplitude ist. Bei einem symmetrischen Aufbau (Flächenverhältnis = 1) wird der Self-Bias Null und die herrschende Potentialdifferenz wird nur noch durch das Plasmapotential festgelegt. Bei Flächenverhältnissen kleiner 1, also kleinerer Elektrode als Erdung, wird die Potentialdifferenz zwischen dem Plasmapotential und dem Self-Bias $U_{pl} - U_{sb}$ schnell

größer. Dies ist der häufig genutzte Aufbau, um einen großen Ionenfluss mit hoher Energie auf der Elektrode zu erzeugen.

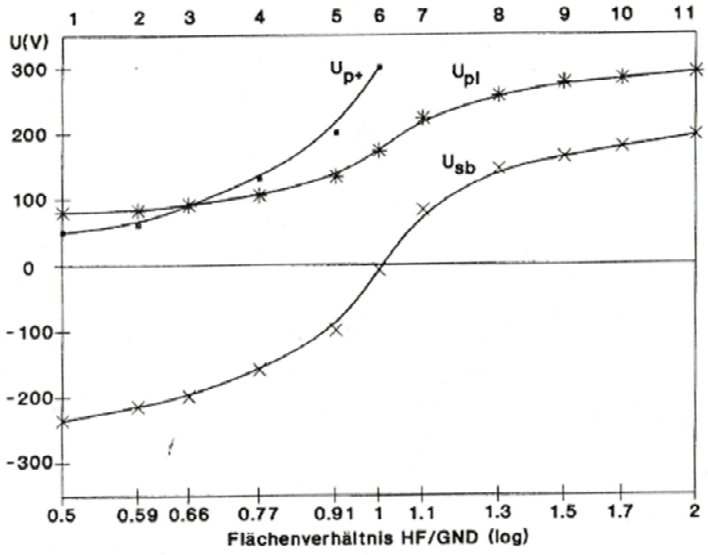

Abbildung 4: Potentialverlauf des Self-Bias, der positiven Spitzenspannung an der Elektrode sowie das Plasmapotential entnommen aus (Wellerdieck, 1988)

Neben dem Self-Bias spielt das Plasmapotential, siehe Abbildung 3, eine wichtige Rolle in Bezug auf die Ionenenergie. Dieses Potential kommt aufgrund der Stromerhaltung zustande. In einem Hochfrequenzplasma spielen zwei verschiedene Zeitskalen eine Rolle, einerseits folgen die Elektronen dem hochfrequenten Feld und andererseits nehmen die Ionen nur das zeitlich gemittelte Feld wahr. Somit besteht das Plasma aus schnellen Elektronen und langsamen Ionen. Nach der Zündung des Plasmas folgen die schnellen Elektronen dem elektrischen Feld und verlassen das Plasma über die umliegenden Oberflächen (Elektrode, Erdung, floatende Flächen). Hierdurch kommt es zu einer positiven Ladung des Plasmabulks. Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Elektronenfluss und dem Ionenfluss auf die Oberflächen ein. Insgesamt ist der Nettostrom zwischen Elektrode und Erdung in einem kapazitiv gekoppelten Plasma null. Es gilt die Stromerhaltung, das bedeutet, dass der Elektronenstrom und Ionenstrom über eine Periode betrachtet gleich groß ist.

Das Plasmapotential ist in dem System Elektrode, Plasma und Erdung immer das positivste Potential. Durch die Potentialunterschiede ergeben sich die sogenannten Plasmarandschichten, siehe Abbildung 3. Diese existieren vor jeder Oberfläche, welche mit dem Plasma in Kontakt steht. Über den Randschichten bildet sich die Potentialdifferenz zwischen dem Plasmapotential und dem Oberflächenpotential aus, die sogenannte Randschichtspannung. In Abbildung 5 sind die Randschichtspannungen vor der Elektrode sowie vor den geerdeten Flächen für verschiedene Flächenverhältnisse dargestellt. Wie in der Abbildung ersichtlich, ist die Randschichtspannung bei einem symmetrischen Aufbau

vor der Elektrode und der Erdung gleich groß. Dies bedeutet, dass die Ionen mit gleicher Energie und mit der gleichen Flussmenge auf die beiden Oberflächen treffen. Bei einem Prozess mit negativen Bias (Flächenverhältnis < 1) findet sich vor der Elektrode ein deutlich höheres Randschichtpotential.

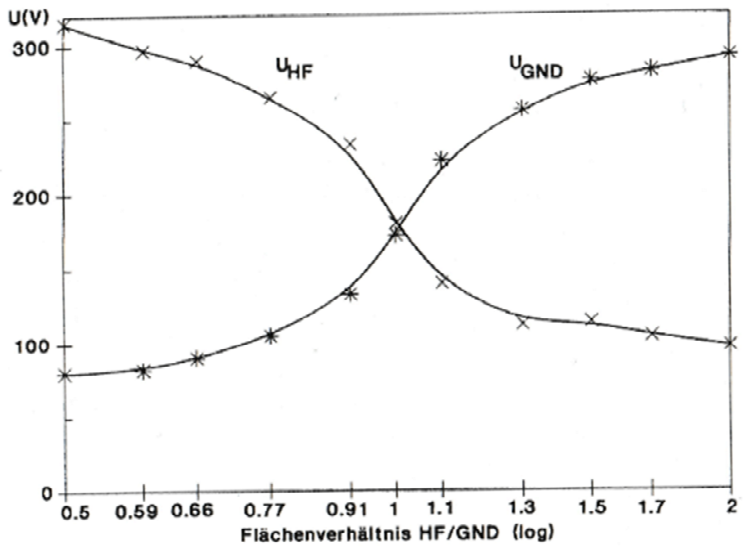

Abbildung 5: Randschichtspannung vor der Elektrode U_{HF} und der Erdung U_{GND} entnommen aus (Wellerdieck, 1988)

Aus diesen Kenntnissen und einigen weiteren Grundlagen der Hochfrequenzplasmatechnik ergeben sich die in Abbildung 6 dargestellten, örtlichen Potentialverläufe innerhalb eines Plasmareaktors. Die dargestellten Zusammenhänge gelten nur für kapazitive Hochfrequenzplasmen, da bei diesen im zeitlichen Mittel kein Nettostrom zwischen Elektrode und Erdung fließt. Hier sei darauf hingewiesen, dass obwohl sowohl der Self-Bias als auch das Plasmapotential einen großen Einfluss auf die Randschichtspannungen haben, letzteres üblicherweise nicht näher betrachtet wird. Dies liegt vor allem in der Komplexität der Messung begründet. Während der Self-Bias über eine einfache Spannungsmessung an der Elektrode realisiert werden kann, muss das Plasmapotential mitten im Plasmabulk gemessen werden, während ggf. gleichzeitig eine isolierend wirkende Beschichtung abgeschieden wird. Daher wird innerhalb dieser Arbeit eine spezielle Sonde eingesetzt um das Plasmapotential unter beschichtenden Bedingungen zu bestimmen, siehe Kapitel 6.1.2.

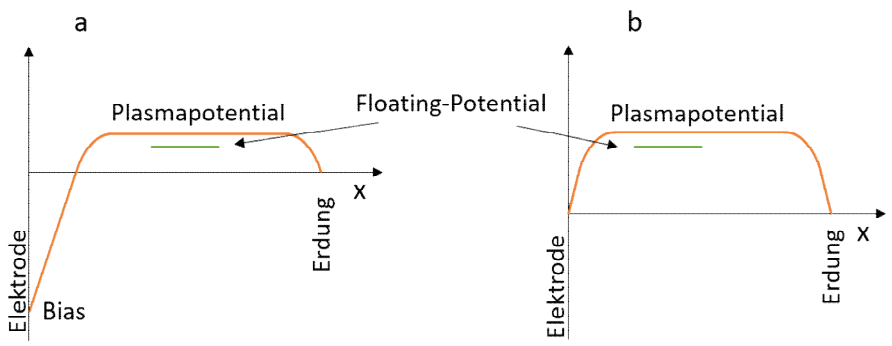

Abbildung 6: Potentialverlauf im Plasmareaktor als Funktion des Ortes zwischen der Elektrode und der Erdung, a) Verlauf für eine Elektrode die deutlich kleiner als die geerdete Fläche ist, b) für einen flächensymmetrischen Aufbau, angelehnt an (Köhler *et al.*, 1985)

Das Floating-Potential, wie in Abbildung 6 gezeigt, bildet sich auf alle Flächen, welche mit dem Plasma im Kontakt stehen, jedoch keine elektrische Verbindung zur Elektrode oder Erdung besitzen. Zum Beispiel kann eine solche Fläche technisch durch das Aufhängen der Proben mittig im Plasmareaktor realisiert werden. Aufgrund des Gleichgewichts der Teilchenströme von Elektronen sowie Ionen, ist das Floating-Potential leicht negativer als das Plasmapotential. Die genaue Potentialdifferenz hängt primär von der Elektronentemperatur und somit von der Beweglichkeit der Elektronen ab. Grundlegend können in einem Plasmaprozess Substrate entweder direkt auf der Elektrode oder isoliert von Elektrode und Erdung platziert werden. In der vorliegenden Plasmaanlage mit einer 0V Self-Bias Konfiguration (Abbildung 9) ist die Abscheidung auf der Erdung gleichbedeutend mit der Elektrode. Zwischen den resultierenden Beschichtungen auf der Elektrode sowie im Floating-Potential gibt es üblicherweise deutliche Unterschiede, welche durch herrschende Potentialen verursacht werden. Eine gleichzeitige Betrachtung beider Potentiale gibt somit einen vertieften Einblick in den Plasmaprozess.

2.2. Plasmapolymerisation – PE-CVD

Bei einer konventionellen, nasschemischen Polymerisation unterscheidet man zunächst Arten von Wachstumsreaktionen. Einerseits die Stufenwachstumsreaktion, zu der die Polykondensation und die Polyaddition gehören und andererseits die Kettenwachstums-reaktion zu der die radikalische, die kationische, die anionische sowie die koordinative Kettenpolymerisation gehören. Alle diese Polymerisationsarten haben gemeinsam, dass die Edukte funktionelle Gruppen aufweisen müssen. Je nach Art der funktionellen Gruppen findet eine andere Wachstumsreaktion statt. Aus den Edukten lässt sich im Allgemeinen ableiten welche Art von Vernetzung das Polymer besitzt. Dies bedeutet, dass aus bekannten Edukten (Monomeren) ein vorhersagbares Produkt (Polymer) entsteht. Über die Stoffmengenverhältnisse der Monomere und gegebenenfalls Katalysatoren kann das Polymer in seinen Eigenschaften, wie zum Beispiel der Kettenlänge, verändert werden. Des

Weiteren kann die Menge an funktionellen Gruppen je Monomermolekül variiert oder Monomere mit einer geänderten Kettenlänge genutzt werden.

Bei dieser klassischen Polymerisation können jedoch als Edukte keine gesättigten Verbindungen ohne funktionelle Gruppen, verwendet werden. Dies ist ein beträchtlicher Unterschied zur Plasmapolymerisation. Bei der Plasmapolymerisation (auch PE-CVD genannt (plasma enhanced chemical vapour deposition) spricht man zumeist von Precursoren und nicht von Monomeren, dies liegt darin begründet, dass man anders als bei der nasschemischen Polymerisation die Monomereinheit im späteren Produkt, dem Plasmapolymer üblicherweise nicht mehr erkennen kann. Der Precursor wird im Plasma fragmentiert, das heißt er wird in kleinere Struktureinheiten aufgebrochen. Diese verbleibenden Strukturreste können dann als Radikal, Ion, Radikalion oder als angeregtes Neutralteilchen vorliegen und weitere chemische Reaktionen durchlaufen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Precursoren bei der Plasmapolymerisation fast ausschließlich als gasförmige Stoffe vorliegen. Daher ist ein ausreichender Dampfdruck eine wichtige Größe bei der Auswahl der Precursorverbindungen.

Ein nah mit der PE-CVD Technik verwandte Methode zur Abscheidung dünner Polymerfilme ist die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) (Sun *et al.*, 2021). Hierbei werden thermisch aktivierbare Verbindungen, zum Beispiel Acrylsäure, Metallorganika wie Wolframhexacarbonyl und Tetracarbonylnickel oder Silan, als Gasstrom über ein aufgeheiztes Substrat geführt. Hierbei kann ein zusätzliches Trägergas verwendet werden, welches zum Beispiel bei der Reduktion des Precursors hilft (z.B. H_2) oder aber ein weiteres Edukt ist (z.B. O_2). Auf der Oberfläche des Substrates kondensiert die Verbindung und polymerisiert dann zum Polymer. Bei der CVD gibt es verschiedene Prozessführungen, so kann analog zur nasschemischen Polymerisation die Monomereinheit im Polymer erkennbar sein oder aber der Precursor wie bei der PE-CVD weitgehend fragmentiert werden. Letzteres wird vor allem bei der Abscheidung von metallischen Beschichtungen oder der Abscheidung von Silizium bzw. SiO_2 verwendet.

Bei der PE-CVD werden ebenfalls zumeist weitere Gase eingesetzt, welche allein zu keiner Schichtbildung führen, z. B. Ar, O_2, N_2 etc., um damit die chemische Zusammensetzung der entstehenden Beschichtung zu beeinflussen oder auch nur ein Trägergas bereit zu stellen. Genau wie der Precursor werden auch diese Zusatzgase durch das Plasma angeregt und fragmentiert. Aus dem Gemisch des Precursors und des Zusatzgases bzw. aus deren Fragmenten bildet sich das Plasmapolymer. Hierdurch ist nicht nur die Gasmischung, sondern auch der Fragmentierungsgrad von zentraler Bedeutung für die Bildung eines Plasmapolymers.

Im Gegensatz zu üblichen Polymeren sind Plasmapolymere im Allgemeinen 3-dimensional hoch vernetzte, vollständig amorphe Stoffe. Sie ähneln Duromeren. Die meisten Plasmapolymere sind unlösliche Verbindungen.

2.3. Plasmachemische Prozesse – Fragmentierung und Schichtabscheidung

Der in dieser Arbeit verwendete Precursor ist Hexamethyldisiloxan (HMDSO), welches einer der am häufigsten verwendeten Plasmaprecursor zur Abscheidung siliziumorganischer Verbindungen ist. Je nach Beimischungsmenge von Sauerstoff zum Prozessgas, kann ein Plasmapolymer abgeschieden werden, welches entweder Polydimethylsiloxan (PDMS) oder SiO_2 ähnelt, siehe Abbildung 1. Die Fragmentierungswege des HMDSO sind in der Literatur gut beschrieben (Ipolyi *et al.*, 2009; Barni *et al.*, 2012; Blanchard *et al.*, 2015; Michelmore *et al.*, 2016; Hegemann *et al.*, 2020).

Die in der Literatur beschriebenen Fragmentations- und Polymerisationsmechanismen von Plasmaprozessen unterscheiden sich hinsichtlich der dominanten Mechanismen beispielsweise von Elektronenstrahlexperimenten. Auch liefert eine Untersuchung mittels Massenspektrometrie des verwendeten Precursors kein vollständiges Bild der Schichtabscheidung eines Plasmaprozesses. In der Chemie der elektronenstrahl-induzierten Prozesse findet sich bei niedrigen Energien die dissoziative Elektronen Anlagerung (DEA). Hierbei entstehen ein neutrales Fragment sowie ein negatives Ion. Wie (Ipolyi *et al.*, 2009) beschreibt, werden im HMDSO Dampf keine negativen Ionen gebildet, wodurch sowohl die DEA als auch die dipolare Dissoziation, bei der ein positives und ein negatives Ion frei wird, keinen nennenswerten Beitrag zur Fragmentation von HMDSO leisten. Aus plasmatechnischer Sicht würden negative Ionen zwar Reaktionen im Plasmabulk eingehen können, jedoch aufgrund der herrschenden Potentiale nicht zur Abscheidung beitragen. Außerdem konsumiert dieser Prozess Elektronen, wodurch die DEA nicht zur Aufrechterhaltung des Plasmas beiträgt. Der Polymerisationsmechanismus wird bei Elektronenstrahl-Experimenten zumeist als kationischer Mechanismus angegeben (Dölle *et al.*, 2009). Bei Plasmaprozessen geht man hingegen vielfach von einer Polymerisation durch Radikale aus. Dies liegt insbesondere darin begründet, dass die Teilchendichten im Plasma für Radikale deutlich höher sind als für Ionen. Laut Literatur gilt $n_{neutral\,precursor} \gg n_{radical} \gg n_{ion}$ (Michelmore *et al.*, 2016). Somit kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der Schichtbildung auf radikalischen Prozessen beruht. Betrachtungen zur Abscheiderate legen nahe, dass insbesondere im Bereich des Feinvakuums die Ionische Schichtabscheidung lediglich einen sehr kleinen Anteil an der Gesamtabscheiderate hat, vgl. (Michelmore *et al.*, 2011).

In Abbildung 7 ist ein in jüngerer Zeit vorgestelltes Dissoziationsschema von HMDSO wiedergegeben (Blanchard *et al.*, 2015). Die gleiche Arbeit beschreibt auch die Sticking-Wahrscheinlichkeit, also die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fragment, wenn es in Kontakt mit einer Oberfläche kommt, auch auf dieser verbleibt. Für das $(CH_3)_3Si\text{-}O\bullet$ Radikal sowie das $(CH_3)_2\bullet Si\text{-}O\bullet$ Biradikal werden Werte nahe bei eins (sehr hohe Wahrscheinlichkeit) angegeben. Die angegebenen Radikale sind mögliche Dissoziationsprodukte von HMDSO und wurden in der Veröffentlichung von Blanchard nicht direkt nachgewiesen. Somit sind laut Blanchard überwiegend diese Radikale für die Filmbildung verantwortlich. Von der theoretischen Seite des Plasmaprozesses her ist es denkbar, dass auch die sehr reaktiven Biradikale zur Schichtbildung an der Oberfläche beitragen. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass das Biradikal nahe der Randschicht erzeugt wird. Die Randschicht wird aufgrund des Druckbereichs häufig als stoßfrei angenommen. Wie in Abbildung 7 ersichtlich, geht Blanchard zudem von der Möglichkeit aus, dass in der bereits abgeschiedenen Beschichtung noch Bindungen durch Oberflächenprozesse entstehen können.

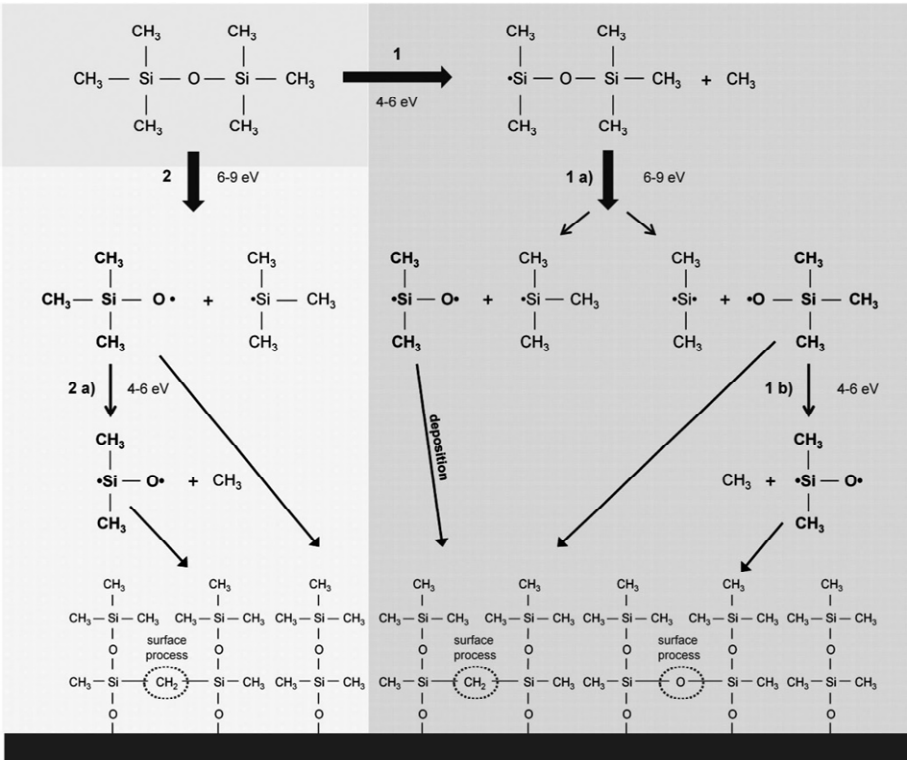

Abbildung 7: Dissoziationsschema für HMDSO entnommen aus (Blanchard *et al.*, 2015). Die angegebenen Energiewerte beziehen sich auf die Bindungsenergien, für die Dissoziation mittels Elektronenstoß wird ein um 1-3eV erhöhter Wert der benötigten Energie zur Dissoziation angegeben.

Aus der bestehenden Literatur zu plasmapolymeren, HMDSO basierten Beschichtungen wird nicht ersichtlich, welchen Einfluss die Gasphasenprozesse im Vergleich zu den Oberflächenprozessen besitzen. Es wird erwartet, dass dieser Einfluss unter anderem

davon abhängt, ob es sich bei dem Plasmaprozess um einen Prozess mit einem Self-Bias (positive Ionen werden zur Elektrode gezogen) handelt. Liegt ein Self-Bias vor, wird die bereits abgeschiedene Beschichtung mit einer großen Menge schwerer Ionen beschossen. Hierdurch kann eine Kompaktierung der Beschichtung erreicht werden. (Blanchard *et al.*, 2015) beschreibt eine Zunahme der Dichte von Beschichtungen, die aus einer Mischung von HMDSO und Argon abgeschieden wurden, bei einer Zunahme der Energiedichte auf der Substratoberfläche. Die Energiedichte ε_{surf} ist hierbei definiert als das Produkt der mittleren Ionenenergie E_{mean} und der Ionenflussrate Γ_i und dem Quotienten mit der Schichtabscheiderate R, siehe Formel (3) (Blanchard *et al.*, 2015). Die Normierung mittels der Abscheiderate trägt dem Umstand Rechnung, dass nicht jedes Ion, welches auf die Oberfläche gelangt auch zur Schichtbildung beiträgt.

$$\varepsilon_{surf} = \frac{E_{mean}\Gamma_i}{R} \qquad (3)$$

Für die bei Blanchard betrachteten Schichten konnte hingegen kein klarer Zusammenhang zwischen der Massendichte der Beschichtungen und dem auf der Oberfläche deponierten Impuls hergestellt werden. Daher geht Blanchard et. al. in diesem Bereich primär von Gasphasenprozessen aus.

Aufgrund der Komplexität molekularer Plasmen gibt es keine einheitliche Meinung über den Einfluss von Gasphasenprozessen vs. Oberflächenprozessen. Der Einfluss hängt sicherlich stark von dem genauen Plasmaprozess ab und muss daher für jede Plasmaanlage separat ermittelt werden. Beispielsweise kann die Anwesenheit von Sauerstoff in einem HMDSO Plasma durchaus zu geänderten Plasmabedingungen führen. So kann durch die Anwesenheit von Sauerstoff die Anregungsspannung erhöht werden, vgl. (Hegemann *et al.*, 2001). Welche neuen Prozessrouten dadurch in der Gasphase und an der Oberfläche des Substrates entstehen ist weitgehend unbekannt.

Zur Untersuchung der Vorgänge in Plasmaprozessen werden üblicherweise Methoden wie die optische Emissionsspektroskopie, in-situ Infrarotspektroskopie oder Massenspektrometrie eingesetzt. Bezüglich der Massenspektrometrie können verschiedene Konfigurationen zur Messung genutzt werden. Hierbei sei zum Beispiel ein Aufbau erwähnt, bei dem der Messkopf des Massenspektrometers direkt in das Plasma eingebracht wird. Somit können direkt die im Plasma enthalten Ionen detektiert werden und andererseits können Neutralteilchen analog zur herkömmlichen Massenspektrometrie mit Elektronenstößen ionisiert und anschließend analysiert werden. Somit kann bei einem im Plasmavolumen angeordneten Massenspektrometer sowohl mit als auch ohne Nachionisation durch die Ionisationseinheit des Massenspektrometers gemessen werden. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass in diesem Aufbau der frei im Plasma liegende Messkopf während der Messung beschichtet wird und seinerseits das umgebende Plasma

stört. Daher wird in der Literatur zur Messung der Ionen des Plasmas das Massenspektrometer unterhalb der Elektrode angeordnet (Agarwal *et al.*, 2004). Die Elektrode hat zu diesem Zweck ein definiertes Loch, welches als Eintrittspupille ins Massenspektrometer dient (Olthoff *et al.*, 1994; Walton *et al.*, 2007).

Dieser Aufbau ist jedoch nicht in der für diese Arbeit gewählten Plasmaanlage zu realisieren, da eigens hierfür an geeigneter Stelle ein entsprechender Vakuumflansch, eine gedichtete Öffnung in der Reaktorwand, vorgesehen sein muss. Beim Vergleich von Massenspektren für HMDSO-Plasmen aus der Literatur z.B. (Wavhal *et al.*, 2006; Vissing, 2007) ist außerdem darauf zu achten, ob eine der beschriebenen Methoden eingesetzt wurde oder ob im sogenannten Bypass gemessen wurde und somit nur die Neutralteilchen des Plasmaprozesses betrachtet werden. Bei der Messung im Bypass wird eine vakuumtaugliche Verbindung vom Plasmareaktor zum Massenspektrometer hergestellt. Über diese Verbindung wird mittels differenziellen Pumpens ein Teil des Prozessgases zum Massenspektrometer geleitet. Beim differenziellen Pumpen besteht ein Druckgefälle zwischen der Plasmakammer und dem Massenspektrometer, wobei der Messraum des Massenspektrometers einen deutlich tieferen Druck aufweist. Durch den relativ langen Weg mit einem häufig im Verhältnis zur Plasmakammer schmalen Querschnitt, ist davon auszugehen, das hauptsächlich unreaktive Teilchen bis ins Massenspektrometer gelangen, während Ionen und Radikale bereits in der Gasphase oder mit den Wänden des Bypasses reagiert haben. Beim Vergleich der Literatur unterschiedlicher massenspektrometrischer Messungen ergeben sich hierdurch zum Teil unterschiedliche Aussagen.

Die optische Emissionsspektroskopie ist eine vielseitige Methode, die in den vorliegenden Plasmaprozessen jedoch wenig Informationsgehalt bietet, da der Großteil der siliziumhaltigen Fragmente keine optische Emission aussenden (Goujon *et al.*, 2004; Schmachtenberg & Hegenbart, 2005). Auch die in-situ Infrarotspektroskopie ist in den vorliegenden Prozessen aufgrund der sehr großvolumigen Anlage schwer durchführbar. Hierfür sind an einer Plasmaanlage geeignete Positionen für optische Fenster vorzusehen. Zudem vereint die optische Emissionsspektroskopie (OES) und die IR-Messung, dass zwar die Gasphase analysiert wird, der Zusammenhang mit der abgeschiedenen Beschichtung jedoch nicht trivialer Natur ist. So enthält die Gasphase auch Fragmente, die nicht zur Abscheidung beitragen, sondern die Plasmakammer über die Absaugung verlassen.

2.4. Einflussgrößen bei PE-CVD Prozessen

Die in der Literatur als Prozessparameter diskutierten Größen sind der Prozessdruck, die Plasmaleistung, die Gasart bzw. das Gasmischungsverhältnis, manchmal der Gesamtgasfluss und regelmäßig der Self-Bias. Basierend auf den frühen Veröffentlichungen (Yasuda & Hirotsu, 1978), werden häufig noch zusammengesetzte Parameter wie z.B. der sogenannte Yasuda-Parameter diskutiert. Die zusammengesetzten Parameter sind zumeist anschaulich gut verständlich. So gibt der Yasuda-Parameter die elektrische Leistung, die zur Erzeugung des Plasmas verwendet wird, pro Flussmenge und Molmasse des Precursors an ($\frac{W}{FM}$). Jedoch stellt man in der Praxis fest, dass der Yasuda-Parameter kaum für Gasmischungen anwendbar ist, da die beim Einsatz von mehreren Precursoren bzw. Zugabe von Hilfsgasen die Molmasse des Precursors allein nicht mehr aussagekräftig ist. Der Umsatz des Precursors hängt bei Gasmischungen sowohl von der verwendeten Plasmaleistung als auch von der Art und Menge der Hilfsgase ab. Hierbei spielen sowohl chemische Reaktionen in der Gasphase als geänderte Energieübertragungswege eine Rolle. Außerdem stellt die zur korrekten Berechnung des Yasuda-Parameters exakt zu bestimmende Plasmaleistung ein Hindernis dar. Bei kleinen Anlagen mit einem Parallelplattenaufbau sind die Blindströme und Verluste über die Elektrodenstruktur hinreichend klein, so dass die Plasmaleistung sehr genau bestimmt werden kann. Je größer jedoch die Plasmaanlagen und komplexer die Elektrodenstrukturen werden, desto eher kommt es zu elektrischen Verlusten an Isolationsmaterialien und elektrischen Übergängen innerhalb der Plasmakammer. Da innerhalb der Plasmakammer Messungen häufig nicht ohne Störung des Plasmas möglich sind, wird zumeist außerhalb der Vakuumkammer möglichst nah an der elektrischen Vakuumdurchführung gemessen. Somit werden innerhalb der Kammer entstehende Verluste nicht wahrgenommen und der Yasuda-Parameter kann nicht hinreichend genau bestimmt werden.

Statt den Versuch zu unternehmen, den gesamten Plasmaprozess mittels eines zusammengesetzten Parameters zu beschreiben, kann man alternativ die einzelnen Gesichtspunkte beleuchten, welche einen Einfluss auf den Plasmaprozess haben. Auf der einen Seite handelt es sich um ein elektrotechnisches Problem, bei dem das Plasma mit einer hochfrequenten Leistungsquelle versorgt wird. Die Impedanzen des Systems bestimmen die ins Plasma transportierte elektrische Leistung. Hierbei sind sowohl die anlagenbaulichen Impedanzen wie die Streukapazitäten an Durchführungen und der zumeist kapazitiv wirkende Elektrodenaufbau zu berücksichtigen, als auch die Impedanzen des Plasmas selbst. Hierbei verfügt das Plasma vor allem über zwei im Allgemeinen stark kapazitive Randschichten. Auch der Aufbau des notwendigen elektrischen Anpassungsnetzwerks, der sogenannten Matchbox, hat einen Einfluss auf die

Leistungstransmission. Aus dieser Vielzahl an Impedanzen ergibt sich eine bis ins Plasma transmittierte Leistung, welche wiederum korrekterweise im Yasuda-Parameter betrachtet werden sollte. Basierend auf dem Wert des Parameters kann laut Literatur in zwei plasmatechnische Bereiche unterschieden werde, dem Leistungsdefizit und dem Leistungsüberschuss. Im Leistungsdefizit wird der Precursor nicht vollständig fragmentiert, da nicht ausreichend Energie je Molekül zur Verfügung steht, um alle Bindungen zu brechen. Im Leistungsüberschuss wird der Precursor in einzelne Atome dissoziiert und es kann das Modell einer Schichtabscheidung aus atomaren Molekülfragmenten betrachtet werden. Die Übergänge zwischen den beiden Regimen sind fließend. Technisch hängt das vorliegende Regime also von der am Generator eingestellten Leistung, den vorliegenden Impedanzen sowie dem Precursorfluss ab. Die Größen Generatorleistung und Precursorfluss zählen zu den sogenannten äußeren Prozessparametern. Zudem wirken der Gesamtgasfluss, die Zusatzgase, das Gasmischungsverhältnis sowie der Prozessdruck als weitere äußere Plasmaparameter auf den Prozess ein. Diese Prozessparameter bedingen zusammen mit dem Plasmaregime und den Impedanzen die inneren Prozessparameter, siehe Abbildung 3.

Die äußeren und inneren Plasmaparameter haben zusammen mit der gewählten Abscheideumgebung, wie der Schichtabscheidung auf der Elektrode, im Floating-Potential oder auf der Erdung, Einfluss auf die sich bildende Beschichtung. Bedingt durch diese Abscheideumgebungen und die vorherrschenden Plasmabedingungen bilden sich Beschichtungen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen oder chemischen Vernetzungen aus. Weiteren Einfluss kann man beispielsweise durch eine Temperierung der Substrate nehmen. Der Plasmaprozess ist als Blockdiagramm in Abbildung 8 dargestellt.

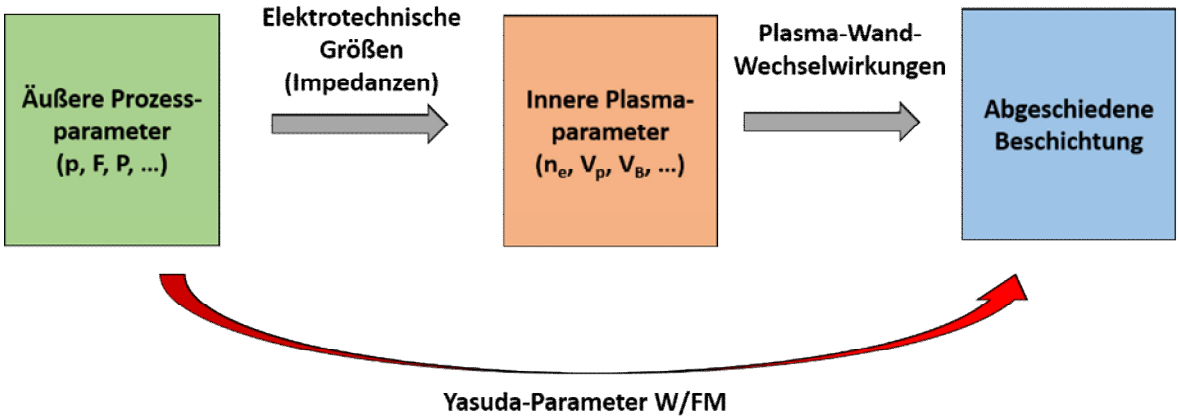

Abbildung 8: Blockdiagramm eines Plasmaprozesses

Aus der Grafik wird schnell ersichtlich, dass mittels des Yasuda-Parameters versucht wird, das Plasma als „Blackbox“ zu betrachten. Somit sollen, ohne nähere Informationen über

die inneren Vorgänge im Plasma, Vorhersagen über die resultierende Beschichtung gemacht werden, sowie eine Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Plasmaanlagen hergestellt werden. Vor dem Hintergrund der benannten Schwierigkeiten bei der korrekten Bestimmung des Yasuda-Parameters ist es schwierig, konkrete Aussagen über einen Plasmaprozess nur basierend auf dem Yasuda-Parameter zu treffen. Daher ist es sinnvoll möglichst viele zugängliche Größen, aus allen Bereichen des Prozesses: Äußere Prozessparameter, elektrotechnische Größen sowie innere Plasmaparameter, zu ermitteln. Somit ergibt sich ein möglichst vollständiges Bild des Prozesses, welches eine gute Grundlage für Vorhersagen bezüglich verwandter Prozesse bildet und zum Prozessverständnis beiträgt.

Wie dargestellt wurde, bilden PE-CVD Prozesse sehr komplexe Systeme. Auf einige der genannten Größen wird innerhalb dieser Arbeit eingegangen. Vollständige Beschreibungen von Plasmabeschichtungsprozessen sind nicht bekannt. Dies ist der Komplexität sowie der Interdisziplinarität geschuldet, denn PE-CVD Prozesse werfen chemische, physikalische und elektrotechnische Fragen auf.

2.5. Der verwendete Plasmareaktor

Der innerhalb dieser Arbeit verwendete Plasmareaktor, Abbildung 9, ist für einen industriellen Maßstab ausgelegt. Sein Kammervolumen beträgt gut einen Kubikmeter. Die Plasmaanregung findet über eine kapazitive Hochfrequenzanregung bei 13,56 MHz statt. Dazu wird ein Generator sowie eine Matchbox (Anpassungsnetzwerk) der Firma Trumpf Hüttinger verwendet. Während des Prozesses besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Einspeisung der Precursormischung über die Gaszuführung und der Absaugung der nicht abgeschiedenen Fragmente sowie nicht fragmentierter Precursormoleküle. Hierbei wird der Prozessdruck zusätzlich über ein Butterflyventil auf einen konstanten Wert geregelt. Die Elektroden- und Masseflächen sind U-förmig und ineinander geschachtelt gestaltet. Die Tür, das Lochblech sowie die Rückwand der Plasmaanlage stellen geerdete Flächen dar. Die Linke Seitenwand, der Boden, sowie die rechte Seitenwand sind als Elektrode gestaltet, wobei diese Flächen gegen den Reaktor isoliert angebracht sind.

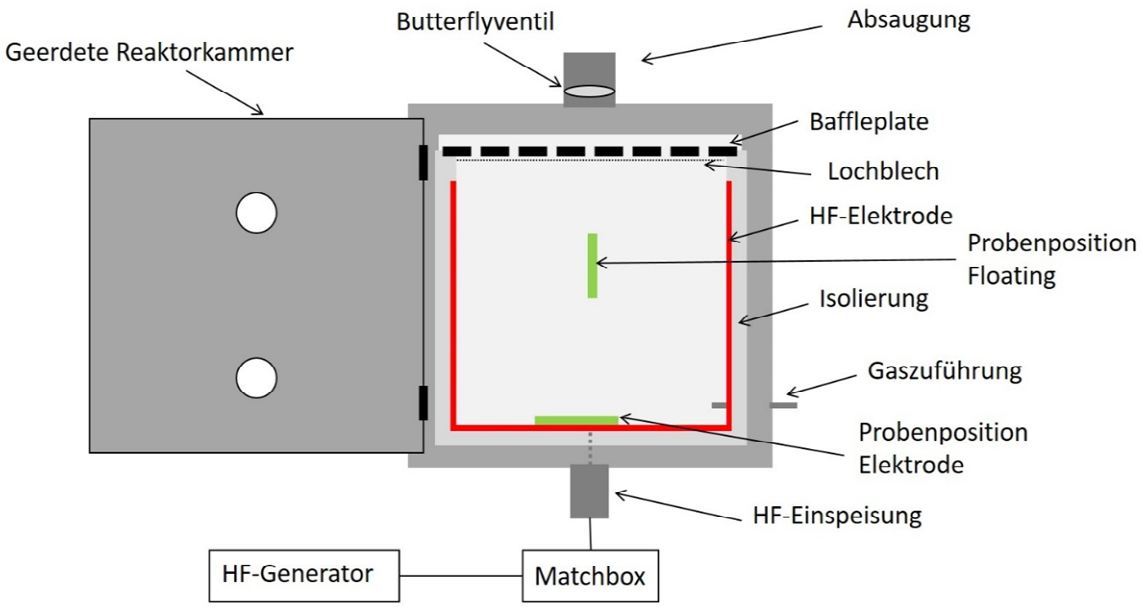

Abbildung 9: Schematische Darstellung der verwendeten Plasmakammer

In Abbildung 9 sind schematisch die beiden verwendeten Probenposition, auf Elektroden-potential und im Floating Potential, gekennzeichnet. Somit ist ersichtlich, dass beide Abscheidebedingungen für die Untersuchungen in dieser Arbeit im selben Prozess, jedoch an unterschiedlichen Positionen innerhalb der Kammer vorhanden sind.

Aufgrund der vorliegenden Elektrodenkonfiguration ergibt sich ein Self-Bias von nahe Null Volt für die meisten Plasmabedingungen. Wie in den plasmaphysikalischen Grundlagen beschrieben, ergibt sich ein Potentialverlauf nach Abbildung 6b). Somit sind die Spannungsabfälle über die Randschichten der Elektrode sowie der Erdung gleich. Dieser Spannungsabfall und somit letztlich das Plasmapotential definiert in dieser Art von Plasmaprozessen die Ionenenergie zur Elektrode. Die Ionenenergie im Floating-Potential hängt von der Differenz des Floating-Potentials und des Plasmapotentials ab.

3. Zielstellung

In dieser Arbeit sollen stark kohlenstoffhaltige, siliziumorganische Plasmapolymere untersucht werden. Solche Schichten weisen unterschiedliche Bindungsstrukturen auf, zumindest, wenn zu deren Herstellung ein spezieller, großvolumiger Plasmareaktor mit einem Null-Bias Elektrodensystem verwendet wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es eine Struktureigenschaftsbeziehung der untersuchten Plasmapolymere darzulegen und daraus ein Modell der Schichtbildung zu erstellen. Es soll also der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluss die vorliegenden Plasmabedingungen auf die Bildung der Schicht mit ihrem strukturellen Aufbau haben.

Zur Beschreibung der Struktureigenschaftsbeziehung werden Vorkenntnisse aus einer früheren Untersuchung ähnlicher Beschichtungen aus einer ähnlichen Plasmaanlage genutzt (Brenner & Vissing, 2020). Das in Kapitel 8.5 beschriebene Struktureigenschaftsmodell wird zunächst kurz dargestellt um in Kapitel 8.5.2 eine mathematische Kalkulation der molekularen Vernetzungsstruktur durchzuführen. Das Vorgehen zur Kalkulation der Vernetzungsstruktur wird ebenfalls in Kapitel 8.5.2 beschrieben. Zusätzlich werden wichtige physikalische Eigenschaften der Beschichtungen bestimmt. Hier ist beispielsweise das E-Modul zu nennen, Kapitel 8.3.

Anknüpfend an das zuvor schon bekannte Vorgehen wird in dieser Arbeit der Plasmaprozess mit der Plasma-Absorptionspektroskopie untersucht, wozu eigens eine Messsonde gebaut und in Betrieb genommen wurde, welche in schichtbildenden Plasmen verwendet werden kann.

Somit wird in dieser Arbeit sowohl die abgeschiedene Beschichtung hinsichtlich einiger physikalischer Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung und die sich unter Null-Bias Bedingungen bildende Netzwerkstruktur untersucht, als auch wesentliche Plasmaparameter bestimmt.

Finales Ziel ist es aus der Kenntnis dieser umfangreichen Daten ein Modell zur Schichtbildung abzuleiten, welches bekannte Reaktionen aus der Literatur beinhaltet. Somit ist es nicht die Aufgabe neue chemische Reaktionswege aufzudecken, sondern einen Zusammenhang zwischen den Plasmabedingungen und der sich bildenden Schichtstruktur siloxanbasierter Plasmapolymere herzustellen.

Da die analytische Untersuchung komplexer, schichtbildender Plasmen schwierig ist, wird im Folgenden das Vorgehen zur Erstellung eines Schichtbildungsmodells beschrieben.

3.1. Vorgehensweise zur Entwicklung eines Modells der Schichtbildung

Plasmabeschichtungen sind sehr komplexe Prozesse in einem dynamischen, hoch energetischen Vielteilchensystem. Bei ihnen spielen sowohl physikalische Phänomene als auch chemische Reaktionen eine bedeutende Rolle, so dass die möglichen Prozessrouten einer plasmapolymeren Abscheidung vielfältig und zumeist nicht eindeutig sind. Um den Einfluss unterschiedlicher Teilaspekte differenziert betrachten zu können, werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Abscheidebedingungen (auf der nicht gebiasten Elektrode (Elektrodenpotential) und im Plasmavolumen (Floating-Potential)) in demselben Plasmabeschichtungsprozess betrachtet. Dieser Unterschied in den vorherrschenden

Abscheidebedingungen äußert sich zumeist in stark unterschiedlichen Schichteigenschaften, obwohl sie derselben Plasmaentladung entstammen.

Durch den Vergleich der Schichteigenschaften im Übergang vom Elektrodenpotential zum Floating-Potential kann eine Hypothese bezüglich des Zusammenhangs zwischen Plasmabedingungen und abgeschiedener Beschichtung abgeleitet werden. Aus prozesstechnischer, sowie plasma-physikalischer Sicht sind diese beiden Abscheidebedingungen stark unterschiedlich. Des Weiteren werden prozesstechnische Größen, wie insbesondere die Abscheiderate stark durch die Abscheideumgebung im Elektroden- oder Floating-Potential beeinflusst. Daher bietet der Vergleich der beiden Abscheidebedingungen einen vertieften Einblick in die plasmaphysikalischen und plasmachemischen Prozesse, insbesondere kann so eine Abschätzung erfolgen welchen Einfluss Gasphasenprozessen bzw. Oberflächenprozesse auf die Schichtbildung haben. Dieses Vorgehen ist kein Standardverfahren der Plasmatechnik. Die grundsätzlichen Unterschiede zwischen den beiden Abscheidebedingungen sind bekannt, jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit keine vergleichbare Ausarbeitung gefunden werden, welche auf der Grundlage systematischer Vergleiche der beiden Abscheidebedingungen Rückschlüsse auf die Schichtbildung zieht. Die bekannte Literatur hinsichtlich der Schichtbildung von Plasmapolymeren basiert weitgehend auf Untersuchungen der sehr komplexen Gasphase.

Wie in Kapitel 2.4 bereits dargestellt, gibt es verschiedene Ansätze, um Plasmaprozesse zu beschreiben. In dieser Arbeit soll der Ansatz verfolgt werden aus möglichst vielen Bereichen des Plasmaprozesses, siehe Abbildung 10, Informationen zu gewinnen. Hierzu wird eine systematische Variation der äußeren Plasmaparameter vorgenommen, bei der das Gasmischungsverhältnis und die verwendete Plasmaleistung variiert wird. Zusätzlich wird die Abscheidung sowohl auf der Elektrode als auch im Floating-Potential betrachtet. Hinsichtlich der elektrotechnischen Größen werden insbesondere Leistungsverluste bestimmt, da die real für das Plasma zur Verfügung stehende Leistung unbekannt ist. Zudem soll ein Ersatzschaltbild der Kammer erstellt werden, um das Plasmapotential abschätzen zu können. Dieses wird mit den Messwerten einer selbstgebauten Messsonde verglichen. Des Weiteren wird die Plasmadichte mit der gleichen Sonde ermittelt.

Auf der Seite der abgeschiedenen Beschichtung werden deren physikalischen Eigenschaften und deren chemische Zusammensetzung untersucht. Basierend auf der chemischen Zusammensetzung wird die Vernetzungsstruktur der Beschichtungen kalkuliert. Aus den so gewonnen Kenntnissen über die abgeschiedene Beschichtung als auch der dazu gehörigen Größen des Plasmaprozesses wird schließlich ein Modell der Schichtbildung abgeleitet.

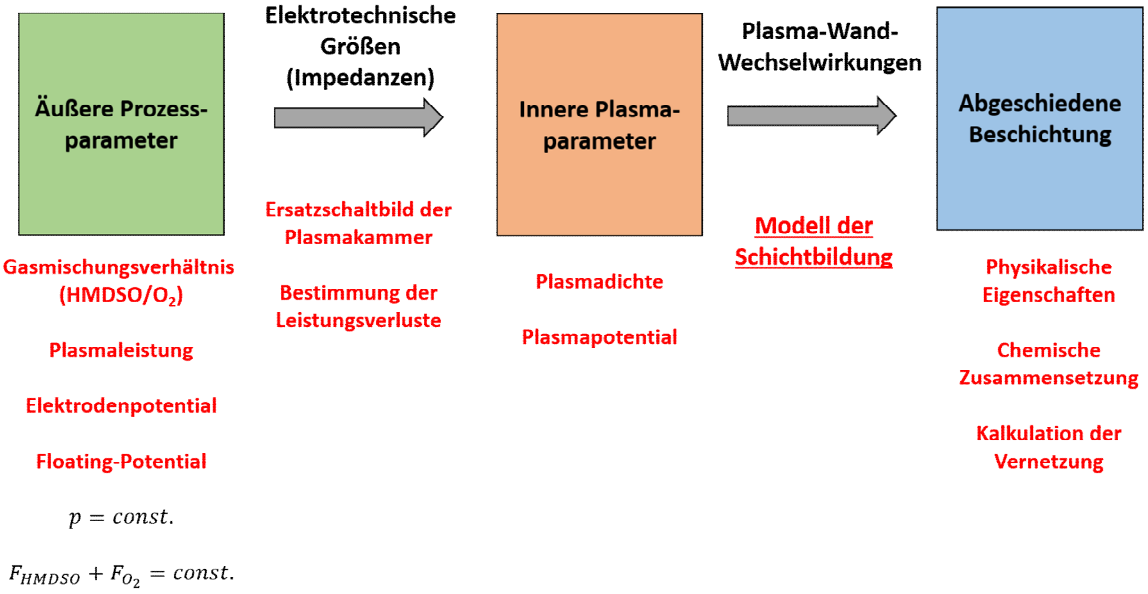

Abbildung 10: Blockdiagramm der Einflussgrößen eines Plasmaprozesses mit den untersuchten Parametern je Bereich

4. Messtechnische Grundlagen zur chemischen Strukturaufklärung

Plasmapolymere, die mittels PE-CVD abgeschieden wurden, sind im Allgemeinen vollständig amorph. Aufgrund dieser Tatsache können keine weiteren Informationen über die chemische Struktur durch beugende Messmethoden ermittelt werden. Daher haben sich zur Charakterisierung plasmapolymerer Beschichtungen insbesondere die Bestimmung der atomaren Zusammensetzung sowie der Bindungszustände mittels XPS und die Charakterisierung mittels IR in der Literatur etabliert. Der Wasserstoffgehalt, welcher mittels Mikroelementaranalyse bestimmt werden kann, wird in der Literatur deutlich seltener angegeben. Dieser liefert jedoch wertvolle Hinweise zur Gesamtzusammensetzung der Schicht, erst diese Kenntnis erlaubt Aussagen zu ihrer Vernetzungsstruktur.

Weitere Methoden stellen TOF-SIMS oder Pyrolyse-GC-MS dar. Beide Methoden weisen jedoch den Nachteil auf, dass bei Ihnen jeweils nur Fragmente der eigentlichen Beschichtung untersucht werden. Unterschiede zwischen Beschichtungen können so gefunden werden, jedoch ist eine detaillierte Strukturaufklärung basierend auf diesen Messdaten durchaus schwierig, da die gemessenen Fragmente wiederum von der Art der Erzeugung, und somit den jeweiligen Bindungsstabilitäten, abhängen. Einige weitere nicht zerstörende Methoden wie beispielsweise Raman-Messungen werden bei amorphen Kohlenstoffbeschichtungen angewendet. Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass Raman-Messungen der hier untersuchten Beschichtungen keine weiteren Informationen liefern. In der Literatur über siliziumorganische Plasmapolymere finden sich ebenfalls nahezu ausschließlich IR-Untersuchungen (Rau & Kulisch, 1994; Grill & Neumayer, 2003; Gilliam *et al.*, 2019).

4.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie – XPS

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, kurz XPS, macht man sich den äußeren Photoeffekt zu nutze. In einem Dreischrittprozess überträgt ein monochromatisches Röntgenphoton seine Energie auf ein Rumpfelektron der zu untersuchenden Probe. Daraufhin verlässt dieses das Orbital und wandert zur Probenoberfläche. Anschließend tritt das Elektron aus der Probe aus und kann mittels eines Analysators detektiert werden. Der Analysator detektiert die aus der Probe emittierten Elektronen energieselektiv. Somit kann ein Energiespektrum aufgenommen werde. Das Spektrum zeigt charakteristische Peaks, hervorgerufen von den Bindungsenergien des jeweiligen Ursprungsorbitals. Somit kann jeder Peak einer Atomsorte zugeordnet werden und damit die atomare chemische Zusammensetzung quantitativ ermittelt werden. Die gemessene Energie der emittierten

Elektronen muss jedoch zuvor in die Bindungsenergie des Orbitals zurückgerechnet werden. Hierzu wird Gleichung (4) verwendet.

$$h\nu = E_{kin} + E_B^F + \varphi_{Sp} \quad \textbf{(4)}$$

Hierbei ist $h\nu$ die Energie des einfallenden Röntgenphotons, E_{kin} die kinetische Energie des resultierenden Photoelektrons, E_B^F die gesuchte Bindungsenergie bezogen auf das Ferminiveau und φ_{sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers (Brümmer *et al.*, 1980).

Neben der atomaren Zusammensetzung können die Spektren einzelner Orbitale genauer untersucht werden. Aufgrund von unterschiedlichen Elektronegativitäten verschiedener Bindungspartner kommen unterschiedliche energetische Verschiebungen des Spektrums zustande (Cardona & Ley, 1978). Über ein Peak-Fitting kann der Anteil der unterschiedlichen Bindungsspezies ermittelt werden. Dies ist in dem vorliegenden Fall von HMDSO-basierten Beschichtungen vor allem hinsichtlich des Si 2p-Signals relevant. Hier können die verschiedenen Oxidationszustände des Siliziums betrachtet werden. Grundlegende Arbeiten zur Analyse von HMDSO und O_2-basierten Plasmapolymeren lieferte (Alexander *et al.*, 1999). In dieser Arbeit wurde der Si 2p-Peak mit einem Dublett angepasst. Das Verhältnis der beiden Einzelpeaks des Dubletts wird mit 2:1 und einem energetischen Abstand von 0,61 eV festgelegt. Die Peaklage des größeren der beiden Dublett-Peaks (Si $2p^{3/2}$) ist in Tabelle 1 angegeben. Zusätzlich ist eine beispielhafte Anpassung in Abbildung 11 dargestellt. Weiterhin kann ein Peak-Fitting des C1s-Peaks Aufschluss über den Anteil von Sauerstofffunktionalitäten, welche an Kohlenstoff gebunden sind, geben. Die verwendeten Peaklagen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Hierbei wurden die Rohspektren energetisch so kalibriert, dass der C-C Peak bei 285 eV liegt. Erst danach wurden die Spektren gefittet.

Tabelle 1: Verwendete Bindungsenergien verschiedener Bindungspartner des Siliziums und Kohlenstoffs, vgl. (Alexander *et al.*, 1999; Vissing, 2007; Brenner & Vissing, 2020)

Struktur	Bindungsenergie in eV	Bezeichnung
$Si\text{-}(O)_1$	101,9 ± 0,1	primär
$Si\text{-}(O)_2$	102,8	sekundär
$Si\text{-}(O)_3$	103,5	tertiär
$Si\text{-}(O)_4$	104,1	quartär
C-C	285,0	
C-O	286,5	

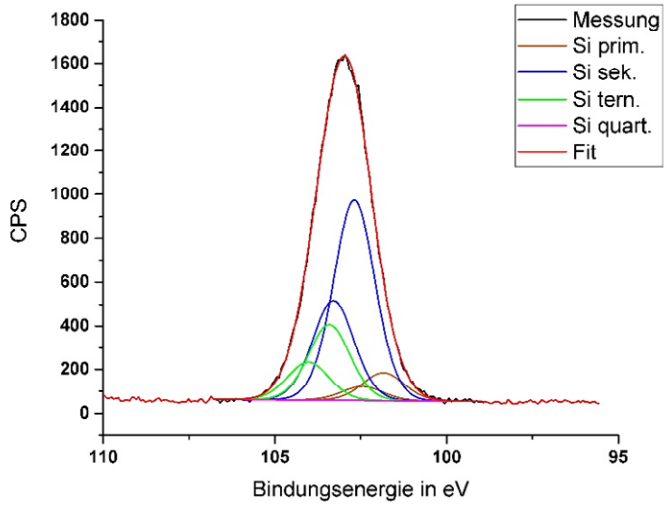

Abbildung 11: Beispielhafter Fit des Si2p Peaks mit Duplett-Peaks der vier Oxidationszustände ($Si\text{-}(O)_4$ mit einem sehr geringen Anteil)

Hinsichtlich der Analyse von plasmapolymeren Beschichtungen, basierend auf HMDSO und O_2, müssen einige Details beachtet werden. Allgemein bilden sich Schichten der Stöchiometrie $SiO_xC_yH_z$. Hierbei sind die häufigen Wertebereiche $x = 1 \ldots 2$ sowie $y = 3 \ldots 0$ und $z \approx 3 * y$. Anders als bei vielen herkömmlichen Siloxanen zeichnet sich das Plasmapolymer durch die bereits erwähnte hohe Vernetzung aus. Dies hat zur Folge, dass auch bei einem Wert von $x = 1$ schon ein ausgeprägtes Netzwerk mit diversen Quervernetzungen vorliegt und die Produkte nicht löslich sind. Denkt man an die Wiederholeinheiten von klassischen Polymeren, würde man in diesem Fall von $\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}O\text{-}$ ausgehen und daher von linearen Ketten. Jedoch erhält man dieses Verhältnis von Sauerstoff und Silizium z.B. auch, wenn man bei den Oxidationszuständen des Siliziums von 50% $Si\text{-}(O)_2$ und jeweils 25% $Si\text{-}(O)_1$ und $Si\text{-}(O)_3$ ausgeht.

Das verwendete Messgerät ist ein KRATOS AXIS Ultra der Firma „Kratos Analytical“. Die Messungen wurden mit einer monochromatisierten Al K_α -Quelle durchgeführt. Die Passenergie der Übersichtsspektren, zum Ermitteln der atomaren Konzentrationen, betrug 40 eV. Für Detailspektren zur Analyse der Bindungszustände wurde eine Passenergie von 20 eV verwendet. Die zu analysierenden Beschichtungen wurden hierzu auf Siliziumwafern abgeschieden. Die Schichtdicken waren hinreichend groß, um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch das Substrat sicher auszuschließen.

4.2. Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie – IRRAS

Bei der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie, kurz IRRAS, handelt es sich um eine Molekülspektroskopie. Mittels einer infraroten Strahlungsquelle werden Molekül-schwingungen angeregt. Grundsätzlich gibt es verschiedene Verfahren der

Infrarotspektroskopie, hier sind die abgeschwächte Totalreflexion („attenuated total reflection“, ATR) und Transmissionsaufbauten zu nennen. Bei dem IRRAS (Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie) Verfahren wird die zu untersuchende Beschichtung auf einer im verwendeten Wellenzahlenbereich gut reflektierenden Oberfläche, üblicherweise einem Metall, z.B. Aluminium oder Gold, abgeschieden (Danilov, 2014). In der vorliegenden Arbeit wurde als Substrat Aluminium verwendet. Der infrarote Messstrahl trifft unter einem definierten Winkel auf die Oberfläche der Probe auf und der reflektierte Strahl wird dann im Detektor ausgewertet. Bei diesem Aufbau wird genutzt, dass bei einer Reflektion von Licht an einem Metall die tangentiale E-Feldkomponente am Reflexionsort verschwindet. Somit kann eine dünne Beschichtung, welche kleiner als die Wellenlänge des verwendeten IR-Lichts ist nicht mit der tangentialen Komponente des Lichts wechselwirken. In der Richtung senkrecht zur Oberfläche findet hingegen eine konstruktive Interferenz statt, so dass hier die Intensität erhöht wird. Dies bedeutet für die beiden Polarisationsarten, senkrecht oder parallel zur Einfallsebene, dass bei parallel polarisiertem Licht und einem streifenden Einfall die Intensität deutlich erhöht werden kann. Somit kann trotz der geringen Schichtdicke eine sehr hohe Sensitivität der Messung erreicht werden (Danilov, 2014). Zusätzlich wird die optische Weglänge durch die Beschichtung erhöht, da die Beschichtung von dem Messstrahl aufgrund der Reflexion zweimal durchlaufen wird, siehe Abbildung 12.

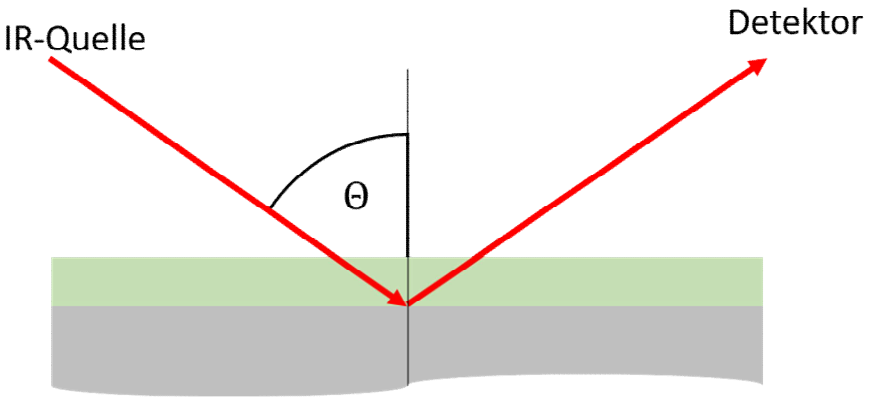

Abbildung 12: Schematische Darstellung des Strahlengangs im IRRAS-Experiment

Bei den Wellenzahlen, welche der jeweiligen Schwingungsenergie des Moleküls entsprechen, kommt es zu einer Absorption in der untersuchten Beschichtung. Hierbei besitzen unterschiedliche funktionelle Gruppen auch unterschiedliche Absorptionsbanden. Des Weiteren können durch die IR-Strahlung unterschiedliche Schwingungsarten angeregt werden. Man unterscheidet zwischen symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen, sowie zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen. Bei Valenzschwingungen kommt es zu einer Änderung der Bindungslängen. Daher werden diese Schwingungen auch Streckschwingungen genannt. Bei der Deformations-, oder Biegeschwingung ändert sich

hingegen der Bindungswinkel. Somit weisen viele funktionelle Gruppen innerhalb des üblicherweise betrachteten Wellenzahlenbereichs von 600 bis 4000 cm^{-1} mehrere Banden auf. Des Weiteren können Nachbaratome oder Gruppen zu einer Verschiebung der Schwingungsenergie führen, wodurch weitere Banden entstehen. So kann zum Beispiel zwischen Si-$(CH_3)_2$ und Si-$(CH_3)_3$ unterschieden werden, obwohl es sich bei beiden Schwingungen um die Si-C Streckschwingung handelt.

Nachfolgend sind einige wichtige Bandenzuordnungen von Polysiloxanen angegeben Tabelle 2. Wie aus der Tabelle ersichtlich, gibt es eine Vielzahl von Banden, welche sehr dicht beieinanderliegen oder sich überlappen. Daher ist zum Teil eine eindeutige Zuordnung der Banden nicht möglich. Bei Plasmapolymeren entstehen aufgrund von Überlagerungen teilweise sehr breite Banden. Daher wird hier auf die entsprechende Literatur der Plasmatechnik Bezug genommen, wobei die Bandenzuordnung gemäß Grill & Neumayer, 2003 vorgenommen wird, siehe Tabelle 2. Weitere exemplarische Literaturstellen zu siloxanbasierten Plasmapolymeren sind Rau & Kulisch, 1994 sowie Gilliam *et al.*, 2019.

Tabelle 2: Bandenzuordnungen für Polysiloxane entnommen aus Grill & Neumayer, 2003 sowie die in dieser Arbeit verwendete Zuordnung; ν = Streckschwingung, δ = Biegeschwingung, ρ = Schaukelschwingung, a = asymmetrisch, s = symmetrisch

Gruppenzuordnung	Schwingungstyp	Wellenzahlen aus Grill & Neumayer, 2003 [cm^{-1}]	In dieser Arbeit zugeordnete Wellenzahl [cm^{-1}]
CH_3	ν^a C-H_3	2968	2962
CH_2	ν^a C-H_2	2932	2939
CH_3	ν^s C-H_3	2906	2904
SiH	ν^s Si-H	2165	2151
$SiMe_x$	δ^a C-H_3	1412	1411
Si-CH_2-Si	δ C-H_2	1358	1357
$SiMe_x$	ν^a C-H_3	1259	1265
Si-O-Si	ν^a Si-O-Si	1023-1140	1116
SiOH/SiH	δ H-Si-O	890	897
$SiMe_3$	ν Si-C , ρ^a CH_3	848	848
$SiMe_2$	ν Si-C , ρ^a CH_3	802	808
$SiMe_1$	ν Si-C , ρ CH_3	754	758
SiOSi	ν^s Si-O-Si	710	700

Bei Plasmapolymeren ist die Si-O-Si Bande sehr breit, da wie bereits eingangs erläutert unterschiedliche Segmentlängen zwischen einer Vielzahl von Vernetzungsstellen im Plasmapolymer vorhanden sind. Die Si-O-Si Bande ist eine überlagerte Bande aus Si-O-Si, welches hier als dominant angenommen wird, der Si-O-C-, sowie der Si-$(CH_2)_x$-Si ($x = 1{,}2$) Bande. Aus Untersuchungen an Plasmapolymeren ist bekannt, dass die letzteren beiden Banden schwierig zu identifizieren sind, da das Si-O-Si Signal wiederum aus mehreren Einzelbanden besteht, welche unterschiedliche Bindungswinkel und größere Ringstrukturen beschreiben. Somit ist eine detaillierte Analyse bei Anwesenheit all dieser Strukturen kaum möglich. Bei reiner Beschränkung auf die Si-O-Si Gruppen wurden in der Literatur durchaus semiquantitative Auswertungen vorgenommen, vgl. (Grill & Neumayer, 2003). Bei den hier betrachteten plasmapolymeren Beschichtungen mit einem hohen Kohlenstoffanteil, kann eine solche Analyse aufgrund der Überlagerung der Vielzahl an Gruppen nicht eindeutig durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wurde ein Vertex 80/XSA der Firma „Bruker Corporation“ verwendet. Das Gerät verfügt über eine Strahlungsquelle im mittleren Infrarotbereich (MIR) und einen Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektor (MCT). Der beschriebene Reflexionsmodus wurde bei einem Winkel von 45° durchgeführt. Das verwendete Aluminiumsubstrat weist eine Rauigkeit auf, wodurch ein streifender Einfall zu keiner Verbesserung des Signals führt. Trotzdem ermöglicht die IRRAS-Messung eine gesteigerte Sensitivität im Vergleich mit einer Transmissionsmessung (Danilov, 2014). Als Referenz dient das Spektrum einer unbeschichteten Aluminiumprobe. Um die untersuchten Beschichtungen möglichst gut miteinander vergleichen zu können, wurden alle Beschichtungen mit einer Schichtdicke von 200nm abgeschieden.

4.3. Mikroelementaranalyse

Die Mikroelementaranalyse dient der Bestimmung atomarer Zusammensetzungen. Hierbei wird die zu analysierende Substanz definiert verbrannt. Hierzu werden Pulver der plasmapolymeren Beschichtungen hergestellt, indem die Beschichtungen von Glasobjektträgern vorsichtig abgekratzt werden. Hierbei ist große Sorgfalt notwendig, um eine Kontamination des Pulvers zu vermeiden. Das so erhaltene Pulver wird zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts sowie des Wasserstoffgehalts verwendet. Hierzu wird die Probe in einem reinen Sauerstoffstrom verbrannt. Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wird das entstehende Kohlendioxid verwendet, welches eine Leitfähigkeitsänderung in Natronlauge verursacht. Das Kohlendioxid löst sich in der Natronlauge. Die Verbrennungstemperatur liegt bei 1200°C. Zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts wird die Probe bei 1050°C verbrannt und das entstehende

Verbrennungswasser IR-spektroskopisch analysiert. Aus den beiden Ergebnissen ergibt sich dann das H/C-Verhältnis.

Die Analysen konnten nicht vor Ort durchgeführt werden und daher wurden die Proben durch die Firma „Mikroanalytisches Labor Pascher“ untersucht. Hierzu sind Materialmengen von wenigen Milligramm nötig.

5. Messtechnische Grundlagen zur Ermittlung physikalischer und technischer Materialkennwerte

Da es sich bei Plasmapolymeren um Dünnschichten handelt, sind die Methoden zur Charakterisierung begrenzt. Dennoch gibt es einige Materialkennwerte, welche häufig für die Beschreibung von Plasmapolymeren herangezogen werden. Hierzu zählen der Brechungsindex, das Elastizitätsmodul sowie die Oberflächenenergie. Das Elastizitätsmodul wird häufig mit Hilfe der Nanoindentation bestimmt, allerdings gibt es auch eine alternative Methode, bei der gleichzeitig die Massendichte bestimmt werden kann. Dies ist die „surface acoustic wave“-Methode (kurz SAW). Diese wird nachfolgend dargestellt. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie gibt es ebenfalls mehrere Möglichkeiten, wobei hier die Kontaktwinkelmessung oder auch Methode des liegenden Tropfens angewendet wird. Der Brechungsindex wird mittels eines winkelvariierenden Spektralellipsometers bestimmt.

5.1. Elastizitätsmodul und Massendichte – Surface acoustic waves (SAW)

Mittels der SAW- oder auch „Laser induced surface acoustic waves“ (LiSAW) -Methode können die mechanischen Eigenschaften, die Kennwerte des Steifigkeitstensors, einer Beschichtung ermittelt werden. Die Theorie geht auf Farnell und Adler (FARNELL & ADLER, 1972) zurück. Hierbei wird die Propagation einer Oberflächenwelle ausgenutzt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Oberflächenwellen, auch Rayleigh-Wellen genannt, hängt von dem Steifigkeitstensor des Materials ab. Hierbei wird eine solche Welle mittels einer fokussierten Laserlinie durch thermische Expansion angeregt und mittels einer Detektorspitze über einer piezoelektrischen Folie detektiert. Dies Messwertaufnahme ist schematisch in Abbildung 13 dargestellt.

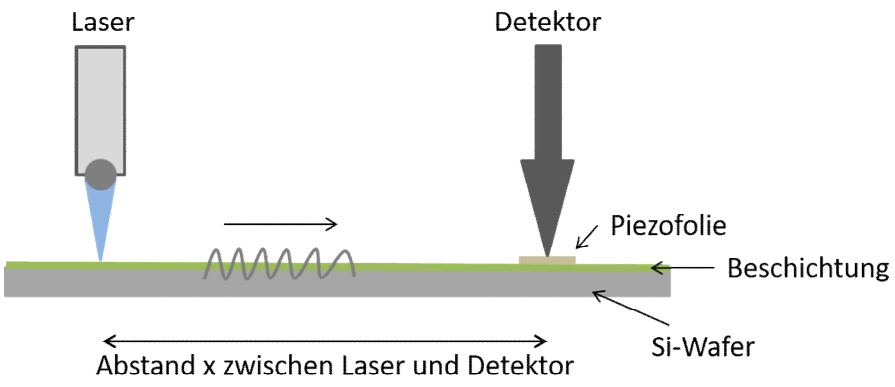

Abbildung 13: Schematische Darstellung der Messwertaufnahme bei der SAW-Methode

Durch eine vorhandene Beschichtung auf der Oberfläche des Materials kommt es zu einer Dispersion. Zur Berechnung der Dispersion wird das Signal im Zeitbereich für verschiedene Abstände zwischen Erregungsort und Detektor aufgenommen. Mittels Fourier-Transformation wird dann das Phasenspektrum im Frequenzbereich analysiert. Das Ergebnis ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle als Funktion der jeweiligen angeregten Frequenz. Aus einer Anpassung der experimentell ermittelten Dispersionskurve mit einem Modell, welches bezüglich der Beschichtung die Größen E-Modul, Poissonzahl, Massendichte sowie Schichtdicke enthält, können einige Parameter der Beschichtung ermittelt werden. Basierend auf den genannten Materialparameter wird eine theoretische Dispersionskurve errechnet, die iterativ an die Messkurve angepasst wird. Nähere Details finden sich in (FARNELL & ADLER, 1972). Aufgrund der Form der Dispersionskurve, einem annähernd linearen Verlauf, können bei den untersuchten Beschichtungen lediglich zwei der Parameter angepasst werden. Daher wird die Poissonzahl als konstanter Wert von 0,17 angenommen und die Schichtdicke aus Messungen mit einem Reflektometer eingefügt. Ein exemplarischer Verlauf der Dispersionskurve für eine beschichtete Siliziumprobe sowie für reines Silizium ist in Abbildung 14 dargestellt. Aus dem Verlauf der Messung einer beschichteten Probe wird bereits deutlich, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit in der Beschichtung geringer ist als im Silizium. Da für ein unbeschichtetes Material der Zusammenhang in Formel (5) gilt, wird schnell deutlich, dass das E-Modul der Beschichtung kleiner sein muss als das E-Modul von Silizium in der verwendeten Kristallrichtung. Die dargestellte Formel gilt gemäß Schneider und Schwarz (Schneider & Schwarz, 1997).

$$c = \frac{0{,}87 + 1{,}12\nu}{1 + \nu} \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}} \qquad \textbf{(5)}$$

Bei einem nicht beschichteten Material hängt die Ausbreitungsgeschwindigkeit wie in Formel (5) ersichtlich vom Elastizitätsmodul E, der Poissonzahl ν sowie der Massendichte ρ ab.

Bei einer beschichteten Oberfläche hängt die Phasengeschwindigkeit von der Frequenz ab (Schneider *et al.*, 1992). Hierbei dominiert bei niedrigen Frequenzen das Substrat und bei höheren Frequenzen spielen die Eigenschaften der Beschichtung eine zunehmende Rolle. Im Idealfall würde bei sehr hohen Frequenzen die Phasengeschwindigkeit nur noch von der Beschichtung gemessen werden. Jedoch spielt hierbei noch die Dämpfung der Oberflächenwelle in der Beschichtung eine große Rolle. Daher ist der höchste messbare Frequenzbereich durch die Dämpfung bestimmt.

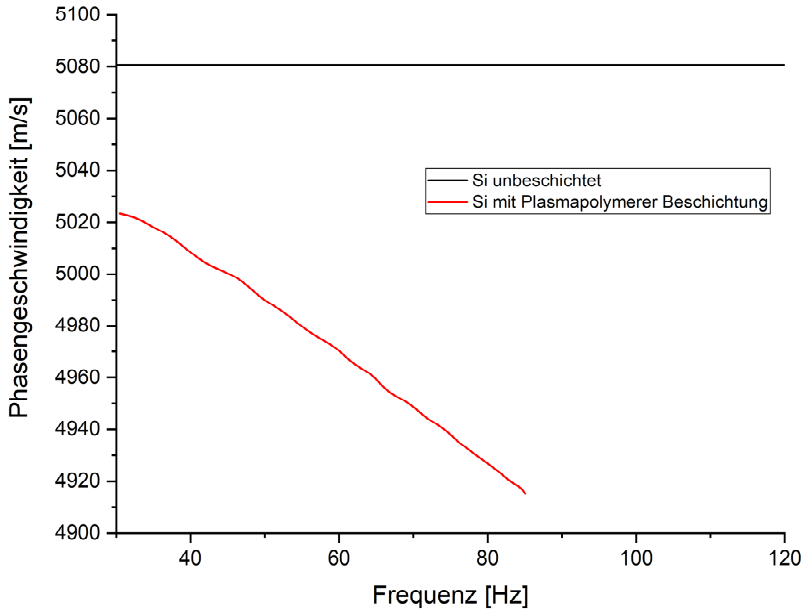

Abbildung 14: Beispielhafte Messkurven für eine unbeschichtete Siliziumreferenz und eine polymerartige Beschichtung

Das verwendete Messgerät ist ein „LAwave“ des Fraunhofer IWS. Dieses besitzt einen Laser mit einer Wellenlänge 337 nm zur Anregung der Oberflächenwelle. Durch die verwendete Wellenlänge koppelt der Laser gut in die meisten Materialien ein. Die verwendete Messlänge beträgt bei den untersuchten Beschichtungen maximal 5 mm. Als Substrat wurden Silizium-Wafer verwendet. Das Elastizitätsmodul C11 des Wafers wurde nicht zusätzlich gefittet, da in Voruntersuchungen eine sehr gute Übereinstimmung des messtechnisch gefundenen Elastizitätsmoduls mit dem theoretischen Wert des C11 von 165,3 GPa gefunden wurde.

5.2. Oberflächenenergie – Kontaktwinkelmessung

Nach der Theorie von Thomas Young hängt der messbare Kontaktwinkel zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einem Festkörper von den Oberflächenenergien bzw. Oberflächenspannungen des Festkörpers sowie der Flüssigkeit ab, als auch von der Wechselwirkungsenergie. Die Young'sche Gleichung ist in Formel (6) dargestellt (ZISMAN, 1964; Shimizu & Demarquette, 2000).

$$cos\Theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} \qquad \textbf{(6)}$$

Hierbei ist Θ der gemessene Kontaktwinkel, σ_s bzw. σ_l sind die Oberflächenenergie bzw. Spannung für den Festkörper und die Flüssigkeit und σ_{sl} beschriebt die Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen. Obwohl hier nur zwei Phasen, fest und flüssig, betrachtet werden, spricht man auch vom Dreiphasen-Kontaktwinkel. Die dritte Phase ist hierbei die umgebende Luft. Sie spielt eine wichtige Rolle, da die Oberflächenenergie des Festkörpers als auch die der Flüssigkeit in Anwesenheit von Luft ermittelt werden. Für die Wechselwirkung der beiden Phasen aus Gleichung (6) gibt es verschiedene Modelle. Eines der am Meisten verwendeten Modelle ist jenes von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK-Modell). Das von ihnen vorgestellte Modell beschreibt die Wechselwirkung σ_{sl} als geometrischen Mittelwert der polaren P und dispersen D Anteile beider Medien, siehe Formel (7) (Owens & Wendt, 1969).

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\left(\sqrt{\sigma_s^D \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \sigma_l^P}\right) \qquad \textbf{(7)}$$

$$\sigma_{s.l} = \sigma_{s,l}^D + \sigma_{s,l}^P \qquad \textbf{(8)}$$

Ferner gilt der Zusammenhang in Formel (8) welcher beschreibt, dass die Gesamtoberflächenenergie gleich der Summe der polaren und dispersen Wechselwirkungsanteile ist.

Mittels der Formeln (6) bis (8) kann bei bekannten Eigenschaften von Testflüssigkeiten die Oberflächenenergie einer unbekannten Festkörperoberfläche bestimmt werden. Hierzu werden hier zwei verschiedene Testflüssigkeiten verwendet, wobei Wasser als sehr polare Flüssigkeit verwendet wird und Diiodmethan als völlig unpolare Flüssigkeit. Durch die Bestimmung des Kontaktwinkels der beiden Flüssigkeiten auf der Festkörperoberfläche können die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie der Beschichtung und folglich die Gesamtoberflächenenergie bestimmt werden. Zur Bestimmung der Kontaktwinkel werden Tropfen auf der Oberfläche der Beschichtung appliziert und mittels Tangenten der Kontaktwinkel an den beiden Drei-Phasen-Punkten bestimmt, siehe Abbildung 15.

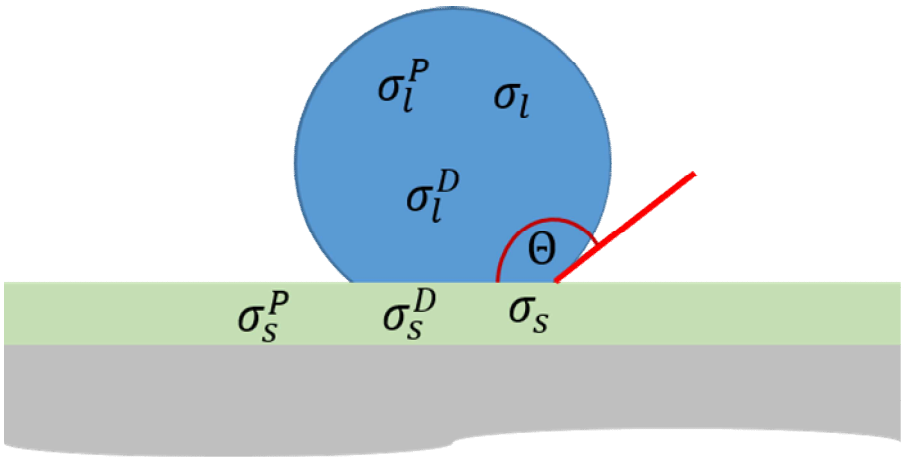

Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Kontaktwinkelmessung

Die Einteilung in den polaren und dispersen Anteil der Oberflächenenergie gibt Aufschluss über die Chemie der obersten Moleküle der abgeschiedenen Beschichtungen. Der polare Anteil hängt von der Anwesenheit polarer Gruppen, wie z.B. OH-Gruppen ab. Der disperse Anteil spiegelt wiederum Londonkräfte wieder.

Für die Messungen in dieser Arbeit wird ein „MSA"-Gerät der Firma „Krüss" genutzt. Hierbei werden beide Tropfen mittels Druckluft auf der Oberfläche appliziert und anschließend sofort nacheinander vermessen. Die ermittelten Kontaktwinkel werden in einem selbst geschriebenen Excel-Makro gemäß der Theorie von OWRK hinsichtlich der Oberflächenenergie des Festkörpers ausgewertet. Für die Flüssigkeiten werden hierzu folgende Werte der Oberflächenenergien verwendet, Tabelle 3.

Tabelle 3: Verwendete Werte der Testflüssigkeiten zur Auswertung des Kontaktwinkels (Owens & Wendt, 1969)

	Wasser	Diiodmethan
Gesamtoberflächenenergie [mN/m]	72,8	50,8
polarer Anteil [mN/m]	51,0	0
disperser Anteil [mN/m]	21,8	50,8

Die zu untersuchenden Beschichtungen wurden für die Kontaktwinkelmessung auf Glasobjektträgern abgeschieden, da diese ausreichend glatt sind, um Rauigkeitseinflüsse auszuschließen. Um eine größere Statistik der Kontaktwinkel zu erhalten, wurden jeweils 6 Tropfenpaare auf zwei Glasobjektträgern je abgeschiedener Schicht gemessen.

5.3. Schichtabscheiderate und Brechungsindex – Ellipsometrie

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der plasmapolymeren Beschichtungen wird die winkelvariierende, spektrale Ellipsometrie angewendet. Durch dieses Verfahren können die Schichtdicke sowie der Brechungsindex und die Absorption bestimmt werden. Hierzu

wird ein Stück eines Siliziumwafers beschichtet und in Reflexion untersucht. Wie der Begriff winkelvariierend bereits nahelegt, werden verschiedene Einfallswinkel auf die Probenoberfläche gewählt. Je Einfallswinkel wird bei der Messung dann ein definierter Wellenlängenbereich verwendet. Je Wellenlänge trifft dann jeweils linear polarisiertes Licht auf die Oberfläche und wird an der Probe reflektiert. Das reflektierte Licht ist im Allgemeinen elliptisch polarisiert und der Analysator bestimmt die Lage der Polarisationsellipse. Die Intensität der ein- sowie ausfallenden Wellen spielen hierbei keine Rolle, daher ist das System sehr robust gegen Schwankungen der Lichtquelle. Die Lage der Polarisationsellipse hängt von der Reflexion der senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisierten Strahlung ab. Aus dem Verhältnis dieser beiden Reflektivitäten r_s und r_p ergibt sich der Reflexionsfaktor ρ. Dieser Reflektionsfaktor lässt sich direkt aus den beiden messtechnisch erfassten, ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ ermitteln, siehe Gleichung (9) (Tompkins & Irene, 2005).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)\exp(i\Delta) \qquad \textbf{(9)}$$

Die Messdaten können dann mit einem Modell gefittet werden, um den Brechungsindex, die Absorption sowie die Schichtdicke zu ermitteln. Für die plasmapolymere Beschichtung wird hierzu ein erweitertes „Cauchy-Modell“ angenommen. Hierbei sind Brechungsindex und Absorption nach den Gleichungen (10) und (11) definiert.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \qquad \textbf{(10)}$$

$$k(\lambda) = \alpha \exp\left(\beta * 12400\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma}\right)\right) \qquad \textbf{(11)}$$

Bei dem dargestellten „Cauchy-Modell“ wird die Absorption als klein angenommen und hat in dem untersuchten Bereich einen exponentiellen Verlauf. Somit können stark absorbierende Beschichtungen mit Absorptionspeaks nicht mit diesem Modell beschrieben werden. Bei den vorliegenden siliziumorganischen Polymeren handelt es sich jedoch um nur schwach absorbierende Systeme ohne charakteristische Absorptionsbanden.

Zur Messung wird ein winkelvariierendes, spektrales Ellipsometer VASE VB-400 der Firma J.A. Woollam Co., Inc. verwendet.

6. In-situ-Messmethoden zur Charakterisierung des Plasmaprozesses

Neben der Analyse der abgeschiedenen Schichten selbst, ist es für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen Plasmaphase und abgeschiedener Beschichtung unerlässlich, auch relevante interne Plasmaparameter bzw. Plasmaeigenschaften, Plasmadichte und Plasmapotential, zu messen. Dies geht verständlicher Weise nur in-situ. Doch genau dieser Umstand, dass die Plasmaparameter in-situ an schichtbildenden Plasmen bestimmt werden müssen, stellt erhebliche Anforderungen an die Messtechnik. So sind viele bekannte Verfahren der Plasmadiagnostik, wie z.B. die Langmuirsonde (Johanning *et al.;* Scanlan, 1991; Merlino, 2007) nur sehr eingeschränkt oder überhaupt nicht an schichtbildenden Plasmen einsetzbar. Hier werden zumeist Ströme gemessen, wodurch bei einer dielektrischen Beschichtung der Sonde das Signal gestört wird. Andere Methoden, wie z.B. die optische Emissionsspektroskopie (OES) (Goujon *et al.*, 2004; Cui *et al.*, 2020) benötigen zusätzliche Gase, z.B. Argon, um eine verlässliche Auswertung der erhaltenen Messdaten vorzunehmen. Diese Gasbeimischungen können den Plasmaprozess empfindlich stören. Durch die Gasbeimischungen wird der Plasmaprozess verändert, so dass die Aussagekraft solcher Messmethoden begrenzt ist.

Im Folgenden werden die Plasma-Absorptionsspektroskopie, welche lediglich eine kleine Störung des Plasmas verursacht, die kapazitive Messung des zeitlich variierenden Plasmapotentials, welche passiv arbeitet, sowie die Ionenenergieanalyse mittels „Retarding Field Analyzer“ (RFA) kurz beschrieben. Dabei können beide zuerst genannten Messmethoden über sehr lange Zeiträume zuverlässig in beschichtenden Plasmen eingesetzt werden. Lediglich der RFA ist auf kürzere Prozesszeiten beschränkt. Die Plasmadiagnostik wird daher anhand separater Plasmaprozesse durchgeführt. Die untersuchten, schichtbildenden Plasmen weisen eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf, so dass die Plasmabedingungen nicht im selben Prozess untersucht werden, in dem die Proben zur Schichtcharakterisierung hergestellt werden, sondern in einem separaten, gleichartigen Prozess.

6.1. Die PACP Sonde

Aufgrund der Notwendigkeit, interne Plasmaparameter zu bestimmen, wurde während der Dissertation eine Plasmasonde entwickelt. Dies geschah in Zusammenarbeit mit dem japanischen Gastwissenschaftler Dr. Yuji Kasashima und Herrn Dr. Klaus Vissing. Einige Details der Sonde finden sich daher in einer gemeinsamen Publikation (Kasashima *et al.*, 2020). Hinsichtlich der Potentialmessungen wurden für diese Dissertation ausgehend von

den publizierten Angaben jedoch wichtige Änderungen an der PACP Sonde vorgenommen. Diese sind in Kapitel 6.1.2 näher beschrieben.

Aus der Fachliteratur sind zwar diverse Ansätze zur Messung von Plasmaparametern bekannt, allerdings gestaltet sich die Messung in schichtbildenden Plasmen, bei denen eine elektrisch isolierende Beschichtung abgeschieden wird, problematisch. Viele Methoden können unter diesen Bedingungen nicht oder nur sehr kurzzeitig eingesetzt werden. Weiterhin gibt es für die potentiell für solche Plasmaumgebungen geeigneten Methoden kaum kommerzielle Geräte. Daher wurde im Rahmen der Arbeit eine Sonde konstruiert und in Betrieb genommen, welche zwei aus der Literatur bekannte Messmethoden vereint. Somit ist es möglich, an einer Position innerhalb der Plasmakammer zwei unterschiedliche Plasmaparameter zu bestimmen. Die Theorie hierzu ist in den beiden folgenden Kapiteln kurz beschrieben.

6.1.1. Bestimmung der Plasmadichte – Plasma-Absorptionsspektroskopie

Zur Bestimmung der Plasmadichte wird die Plasma-Absorptionsspektroskopie angewendet (Kokura *et al.*, 1999; Nakamura *et al.*, 2003; Scharwitz, 2007; Scharwitz *et al.*, 2009). Diese Methodik bietet den Vorteil, auch in beschichtenden Plasmaprozessen verlässliche Werte der Plasmadichte bestimmen zu können. Die Messung basiert auf einem spektroskopischen Verfahren. Konkret macht man sich die Eigenschaft des Plasmas zunutze, dass dieses eine Plasmafrequenz ω_p besitzt. Trifft eine elektromagnetische Welle mit einer höheren Frequenz als die Plasmafrequenz auf eine Plasmaentladung kann diese Welle das Plasma durchlaufen. Bei Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz kann die Welle dagegen nur bis zur Skintiefe in das Plasma eindringen. Anschaulich ist die Plasmafrequenz jene Frequenz bei der die Elektronen gerade noch in der Lage sind, eine durch die Welle induzierte Verschiebung gegenüber dem ionischen Hintergrund quasi instantan auszugleichen und somit die Quasineutralität des Plasmas zu erhalten. Durch die Verschiebung der Elektronen kommt es zu einer lokalen Änderung der Elektronendichte. Durch die Coulombkraft kommt es zu einem periodischen Schwingen der Elektronen mit einer charakteristischen Frequenz, der Plasmafrequenz. Diese Plasmafrequenz (Gleichung (12)) hängt in analytisch beschreibbarer und einfacher Weise nur von Naturkonstanten sowie der Plasmadichte, genauer der Elektronendichte n_e im Plasma, ab. Der Zusammenhang ist in Formel (12) angegeben.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e}} \qquad \textbf{(12)}$$

Die Plasmadichte gibt die Anzahl freier Elektronen je Volumen an und ist einer der wichtigsten internen Plasmaparameter.

Wie beschrieben kann zur Bestimmung der Plasmadichte die Plasmafrequenz genutzt werden. Diese wird bestimmt, in dem eine elektromagnetische Welle über einer Sonde mit dem Plasma wechselwirkt. Bei der Messung wird bestimmt, ob es möglich ist in das System, bestehend aus der Messsonde und dem umgebenden Plasma, Energie einzukoppeln. Unterhalb der Plasmafrequenz, wird die elektromagnetische Welle am Plasma reflektiert, oberhalb der Plasmafrequenz, durchläuft die Welle das Plasma, es kommt aus elektrotechnischer Sicht zu einer Reflexion an der Sonde. Hierbei entspricht die Last, bestehend aus Sondenkopf und dem Plasma, nicht der Impedanz der Quelle des elektromagnetischen Signals. Daher wird das Signal reflektiert und der Streuparameter S_{11} liegt bei 0 dB, siehe Kapitel 7.1. Bei der Plasmafrequenz wird Energie in das Plasma abgestrahlt und der Streuparameter S_{11} wird negativ. Bei einer idealen elektrischen Anpassung würde gelten $S_{11} = -\infty$. Somit zeigt der gemessene Streuparameter S_{11} bei einer charakteristischen Frequenz ein Minimum.

Zur Messung wird technisch zumeist ein Netzwerkanalysator genutzt, welcher in der Lage ist einen Frequenz-Sweep durchzuführen und Streuparameter zu messen. Die so ermittelte Frequenz stellt allerdings nicht unmittelbar die Plasmafrequenz dar, sondern eine durch die Sonde transformierte Frequenz, welche in einem festen Verhältnis zur Plasmafrequenz steht. Diese Absorptionsfrequenz ω entsteht durch die Hohlraumresonanz der Sonde in Wechselwirkung mit dem Plasma. In Abbildung 16 ist ein schematischer Aufbau der Plasmaabsorptionssonde gezeigt. Die Messung erfolgt am vorderen Bereich der Absorptionssonde. Hier bildet ein einseitig geschlossener, zylinderförmiger Glaskörper eine Kavität in welcher die Sondenspitze liegt. Die Sondenspitze dient der Erzeugung der elektromagnetischen Welle, ähnlich einer Antenne. Der vom Glaskörper umgebene Hohlraum bildet einen Resonator.

Abbildung 16: Schema der Plasmaabsorptionssonde, rot umrandeter Bereich markiert die Messzone der Sonde, gebildet aus der Sondenspitze (schwarz) und dem umgebenden Glaszylinder (grau)

Das die Sonde umgebende Plasma weist je nach Plasmadichte eine geänderte Dielektrizitätskonstante, siehe Formel (13) (Lieberman & Lichtenberg, 2005), auf und ändert somit die Randbedingungen für die Hohlraummode der Messsonde.

$$\epsilon_p = \epsilon_0 \left[1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega - j\nu_m)} \right] \qquad \textbf{(13)}$$

Hierbei beschreibt ϵ_p die relative Permittivität des Plasmas in Abhängigkeit der Messfrequenz ω , ϵ_0 ist hingegen die Permittivität des Vakuums. Hier wird ersichtlich, dass die Permittivität des Plasmas von der Plasmafrequenz ω_{pe} , sowie der Neutralteilchenstoßrate ν_m abhängt. Das j bezeichnet die imaginäre Einheit.

Die Eigenfrequenz der Messsonde wird also durch die Bedingungen des umgebenden Plasmas moduliert, so dass es zu einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz kommt. Bei steigender Plasmadichte findet man eine erhöhte Absorptionsfrequenz. Durch Kalibration der Messsonde kann der Faktor $\frac{\omega}{\omega_p}$ bestimmt werden. Daher kann die gemessene Absorptionsfrequenz direkt in die Plasmafrequenz umgerechnet werden, aus der sich gemäß Formel (13) wiederum die Plasmadichte ergibt. Zur Kalibrierung der Messsonde, also zur Ermittlung des Faktors $\frac{\omega}{\omega_p}$, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Einerseits kann bei bekannter Plasmadichte eine Variation der Länge der Sondenspitze durchgeführt werden. Im Idealfall stimmen die gemessenen Werte von $\frac{\omega}{\omega_p}$ mit der theoretisch berechneten Dispersionsrelation des Sondenkopfes überein. Die Dispersionsrelation gibt den Zusammenhang zwischen der Sondengeometrie und der zu erwartenden Absorptionsfrequenz bzw. dem Faktor $\frac{\omega}{\omega_p}$ an. In diesem Fall kann der theoretisch berechnete Faktor zur Umrechnung einer beliebigen Absorptionsfrequenz in die Plasmadichte genutzt werden. Nähere Details zur Dispersionsrelation findet sich in (Kokura *et al.*, 1999). Eine Alternative stellt die direkte Kalibrierung mittels einer anderen Methodik zur Bestimmung der Plasmadichte dar. So kann zum Beispiel eine Langmuirsonde genutzt werden, um die Plasmadichte zu bestimmen. Das Messprinzip einer Langmuirsonde beruht auf der Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie. Die erhaltene Messkurve wird in unterschiedlichen Abschnitte unterteilt und anschließend hinsichtlich verschiedener Plasmaparameter, wie der z.B. Plasmadichte, dem Plasmapotential, dem Floating-Potential und der Elektronentemperatur sowie dem Ionenfluss ausgewertet (Merlino, 2007). Mittels der Langmuirsonde kann also eine Kalibriergrade zwischen der mittels der Absorptions-spektroskopie gemessen Absorptionsfrequenz und der aus der Plasmadichte berechneten Plasmafrequenz erzeugt werden. Beide Arten der Kalibrierung müssen jeweils einmalig oder bei Änderung einer der relevanten Sondenkenngrößen durchgeführt werden.

Zur Messung der Plasmadichte in der vorliegenden Arbeit wird ein Eigenbau genutzt, welcher in Kapitel 6.1.3 näher beschrieben wird.

6.1.2. Bestimmung des zeitlich variierenden Plasmapotentials

Ein weiterer wichtiger interner Plasmaparameter ist das Plasmapotential. Dieses ist das Potential, welches der Plasmabulk im Gleichgewichtszustand der Entladung im Verhältnis zur elektrischen Masse einnimmt. Dieses Potential wird unter anderem vom Reaktor- und Elektrodenaufbau beeinflusst, da das Plasmapotential den Verlust an Elektronen soweit kompensiert, dass die Quasineutralität des Plasmas erhalten bleibt. Dies bedeutet, dass im Plasmabulk im Gleichgewichtszustand gleich viele Elektronen und Ionen vorhanden sind. Trotzdem ist das Bulkplasma gegenüber den umgebenden Oberflächen positiv geladen um den unterschiedlichen Beweglichkeiten von Elektronen und Ionen entgegen zu wirken. Der Elektronenverlust an allen mit dem Plasma in Wechselwirkung stehenden Oberflächen, ist durch die hohe Beweglichkeit der Elektronen bedingt.

Das Potential, zusammen mit dem Self-Bias, bestimmt die mittlere Ionenenergie. Da in dieser Arbeit ein Bias von nahezu 0V verwendet wird, kommt dem Plasmapotential eine besondere Bedeutung zu. Im Gegensatz hierzu werden in der Literatur häufig asymmetrische Elektrodenaufbauten betrachtet, bei denen der Self-Bias die wesentliche Größe ist, welche die Ionenenergie bestimmt. Ist der Self-Bias nahe bei null Volt, so verbleibt nur das Plasmapotential, welches auf die Ionen wirkt. Wie sich zeigen wird, kann das Plasmapotential durchaus große positive Werte von mehr als 100V annehmen.

Zur Messung des Plasmapotentials wird eine sogenannte kapazitive Messsonde verwendet (Savas & Donohoe, 1989; Wang *et al.*, 1991; Shahbazian *et al.*, 2016). Da der generelle Aufbau der beschriebenen Sonde zur Messung der Plasmadichte gleicht, kann die in Kapitel 6.1.3 dargestellte, selbstgebaute Sonde auch zur Messung des zeitlich variierenden Plasmapotentials genutzt werden. Hierbei wird nicht der sonst häufig verwendete Gleichspannungsanteil des Plasmapotentials V_p, sondern das zeitlich variierende Plasmapotential ΔV_p gemessen. Da die Plasmaanregung mittels einer hochfrequenten Wechselspannung erfolgt, variiert auch das Plasmapotential mit dieser Frequenz. Im zeitlichen Mittel ergibt sich der Gleichspannungsanteil des Plasmapotentials, das DC-Plasmapotential. Aufgrund des verwendeten Messprinzips einer kapazitiven Kopplung zwischen dem Plasma und der Sonde, kann das zeitlich variierende Plasmapotential über längere Prozesszeiten reproduzierbar gemessen werden. Dies stellt einen erheblichen Vorteil gegenüber der direkten Messung der Ionenenergieverteilung, wie sie in Kapitel 6.2 beschrieben ist, dar.

Da das Plasmapotential sowohl einen hochfrequenten Anteil, als auch den Gleichspannungsanteil aufweist, kann eine kapazitive Kopplung zwischen der verwendeten Sonde und dem Plasma erfolgen. Hierbei bildet das die Sondenspitze umgebende Glas eine Kapazität. Daher kann das DC-Plasmapotential nicht direkt gemessen werden. Für

das hochfrequente Signal stellt die Kapazität jedoch keine Blockade dar. Daher kann das hochfrequenten Signals mittels der Sonde gemessen werden. Hierzu wird an die Sonde ein Oszilloskop angeschlossen und das vom Plasma kommende Signal dargestellt.

Da in einem kapazitiv betriebenen Plasma, insbesondere in einem Aufbau ohne Self-Bias, der Zusammenhang zwischen zeitlich variierendem Plasmapotential und dem resultierenden DC-Plasmapotential bekannt ist, kann die Sonde ebenfalls mittels einer Langmuirsonde kalibriert werden, siehe Kapitel 6.1.1.

Für die Betrachtung der Ionen ist letztlich der Wert des Gleichspannungsanteils des Plasmapotentials von Relevanz, da die schweren Ionen dem schnell wechselnden HF-Feld nicht folgen können. Das DC-Plasmapotential lässt sich aus dem Wechselspannungsanteil abschätzen. Bei einem Null-Bias Aufbau, siehe Kapitel 2.1, der Plasmaanlage kann davon ausgegangen werden, dass das Plasmapotential zwischen nahezu 0V und dem Maximum der RF-Spannung an der Elektrode schwankt. Hieraus ergibt sich die Näherung für den Gleichspannungsanteil des Plasmapotentials $V_p \approx \frac{2}{\pi} * V_{Ampl}^{HF}$. Auf dieser Grundlage kann eine Langmuirsonde in nicht beschichtenden Plasmen dazu genutzt werden, das Plasmapotential V_p zu bestimmen, während gleichzeitig mittels der selbst gebauten Sonde (PACP-Sonde genannt) das zeitlich variierende Potential bestimmt wird. Hieraus ergibt sich eine Kalibriergerade, welche für alle weiteren Untersuchungen eingesetzt wird. Nachfolgend können auch schichtbildende Plasmen hinsichtlich des Plasmapotentials untersucht werden.

Das Plasmapotential gibt in einem Null-Bias Prozess die Beschleunigungsspannung der Ionen in Richtung der Elektrode und Erdung, die Randschichtspannung, an. Dies bedeutet, dass das Plasmapotential gleichzeitig die kinetische Energie der Ionen beschreibt. Aufgrund von Stößen und unterschiedlichen kinetischen Energien der Ionen vor dem Eintritt in die Randschicht ergibt sich real jedoch eine gewisse Energieverteilung.

6.1.3. Aufbau der Messsonde und verwendete Messgeräte

Zur Messung der in Kapitel 6.1.1 und 6.1.2 beschriebenen Plasmaparameter, Plasmadichte und Plasmapotential, wurde eine kombinierte Sonde gebaut, welche die Messung beider Parameter ermöglicht. Der Prototyp wird als aktive Messsonde unter Verwendung eines Netzwerkanalysators betrieben um die Plasmadichte mittels Plasmaabsorptionsspektroskopie zu bestimmen oder als passive Sonde zur Messung des Plasmapotentials über ein Oszilloskop.

Ein Foto der entwickelten Sonde ist in Abbildung 17 dargestellt. Der Wechselwirkungsbereich, in dem die Interaktion mit dem Plasma stattfindet, ist der Bereich

ganz rechts in Abbildung 17. Der Abstand dieses Bereichs hin zur Wand des Plasmareaktors ist im eingebauten Zustand so groß, dass die Messungen im Bulkplasmabereich durchgeführt werden können. Der Glaszylinder bildet die zur Plasmaspektroskopie genutzte Kavität, welche die Sondeneigenmode bestimmt und damit direkt den Parameter $\frac{\omega}{\omega_p}$ bestimmt, vgl. Kapitel 6.1.1. Gleichzeitig bildet der Glaszylinder eine Kapazität zwischen dem Plasma und der inneren Sondenspitze.

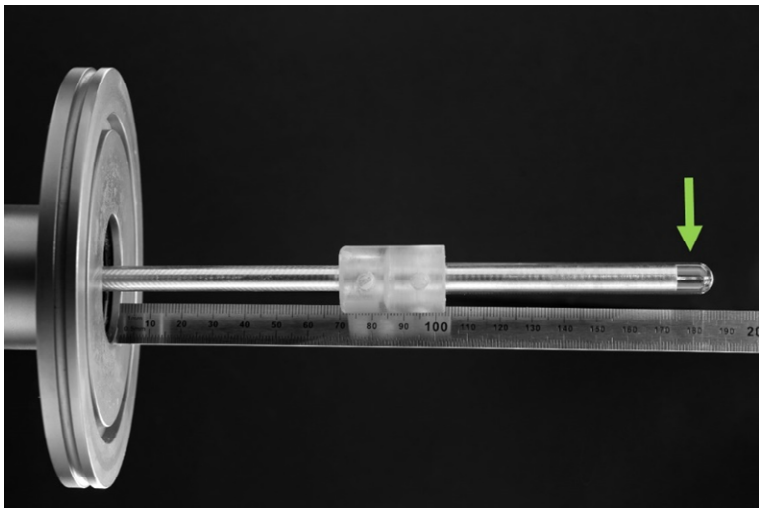

Abbildung 17: Foto der Messsonde (Eigenbau), der grüne Pfeil markiert die Wechselwirkungszone der Sonde

Zur Berechnung der Dispersionsrelation, und somit zur Bestimmung des Faktors $\frac{\omega}{\omega_p}$, sind bestimmte Kenngrößen der Sondenstruktur erforderlich. Diese Größen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Weitere Informationen zur Sondenstruktur finden sich in der gemeinsamen Veröffentlichung (Kasashima *et al.*, 2020).

Tabelle 4: Relevante Größen der Sondenstruktur

Größendimensionen der Sondenstruktur		
r_a	Äußerer Durchmesser der dielektrischen Ummantelung	5 mm
r_i	Innerer Durchmesser der dielektrischen Ummantelung	4 mm
ε_d	Relative Permittivitätskonstante der Ummantelung	4,84
d_t	Länge der Antennenstruktur	10 mm
d_d	Länge der dielektrischen Ummantelung	10 mm
r_t	Radius der Antennenstruktur	0,455 mm

Zur Messung wurde der Netzwerkanalysator „DG8SAQ“ von „SDR-Kits“ verwendet. Der Messbereich liegt bei 1 kHz bis 1,3 GHz. Um den Netzwerkanalysator vor einer Eingangsleistung, bedingt durch die Plasmaanregung, zu schützen, wird ein Hochpassfilter mit einer

Grenzfrequenz von 90 MHz verwendet. Dieser dämpft sowohl die Anregungsfrequenz von 13.56 MHz sowie die höheren Harmonischen dieser Frequenz auf ein unschädliches Maß. Zur Kalibrierung des Netzwerkanalysators werden Kalibrierstandards und die SOL-Methode verwendet. Hierbei steht SOL für „short, open, load“. Um eine möglichst empfindliche Messung zu erhalten, wird die Kalibrierebene an der Sondenspitze gewählt. Hierzu wird der 50 Ohm Last-Standard an der Sondenspitze, ohne die dielektrische Abschirmung, angebracht. Das gleiche Vorgehen wird für die Short-Kalibrierung verwendet. Als open wird die Messsonde mit aufgesetzter dielektrischer Einhausung verwendet. Vorzugsweise wird diese Kalibrierung erst im eingebauten Zustand in der Plasmakammer durchgeführt. Durch diese Prozedur kann ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden.

Zur Messung des Plasmapotentials, wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, wird ein digitales Oszilloskop (Rigol DS1102E) verwendet. Das Oszilloskop hat eine Sampling-Rate von 100 MHz. Hierdurch konnte das Signal des Plasmas mit einer Frequenz von 13,56 MHz hinreichend gut aufgelöst werden. Des Weiteren wurde darauf geachtet, dass der verwendete Tastkopf (Tektronix P5100A) für den Frequenzbereich ausgelegt ist. Um bei der kapazitiven Messung das Plasmapotential korrekt messen zu können wurde ein Messwiderstand von 10 MΩ gegen Masse verwendet. Die über diesem Widerstand abfallende Spannung wurde mittels des Tastkopfs gemessen. Der Widerstand wurde so gewählt, dass der Spannungsabfall über der Randschicht der Sonde vernachlässigt werden kann. Andernfalls würde das gemessene Signal einen Wert zwischen dem Floating-Potential und dem Plasmapotential wiedergeben, welcher von der Randschicht abhängt. Mit Hilfe des Messwiderstands kann sichergestellt werden, dass die Randschicht vernachlässigt werden kann.

6.2. Ionen – RFA

Neben der indirekten Messung der Ionenenergie über das Plasmapotential, vgl. Kapitel 6.1.2, kann die Ionenenergieverteilung mittels eines Retarding Field Analyzers (RFA) auch direkt bestimmt werden. Dieser besteht üblicherweise aus vier Gittern sowie einer Kollektorplatte, siehe Abbildung 18.

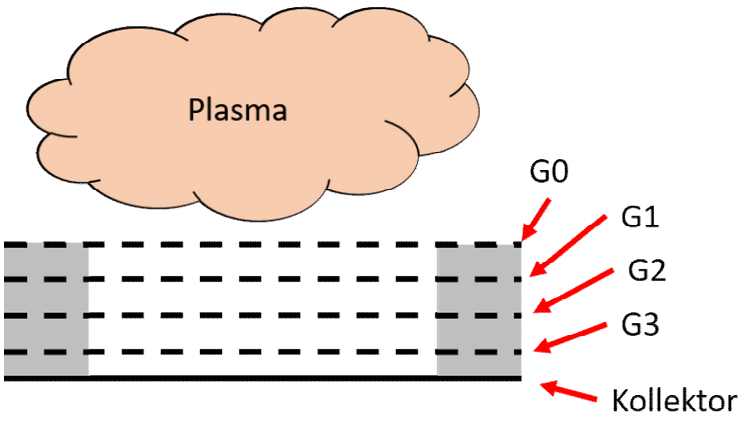

Abbildung 18: Schematische Darstellung des Aufbaus eines RFA

Das äußerste Gitter G0 dient als Eintrittspupille und lädt sich im Betreib auf das umgebende Potential auf. Die Maschenweite der Gitter ist so gewählt, dass eine Dunkelraumabschirmung gegeben ist. Dies bedeutet, dass das Plasma nicht in den Sensor eindringen kann. An das zweite Gitter G1 wird eine negative Spannung relativ zu G0 angelegt, um die Elektronen aus dem Plasma abzuweisen. Hierzu wird eine Spannung in der Größenordnung von -60V bezogen auf das Gleichspannungspotential des Gitters G0 verwendet. An das Gitter G2 werden unterschiedliche Potentiale angelegt, um die Ionen energieselektiv zu messen. Das dritte Gitter G3 ist negativ geladen (-50 V in Bezug auf G0) und dient dazu Sekundärelektronen, die von der Detektorplatte kommen, am Verlassen des Detektors zu hindern. Der Detektor, auch Kollektor genannt, ist leicht negativ geladen um die positiven Ionen zur Detektion anzuziehen, hier üblicherweise -40 V in Bezug auf das Eingangsgitter G0. Als Messwerte wird so eine Strom-Spannungscharakteristik aufgezeichnet, wobei die Spannung von G2 auf der x-Achse aufgetragen wird. Die Ableitung des gemessenen Stroms auf dem Kollektor ist proportional zur Ionenenergieverteilung.

Das verwendete Messgerät ist ein „Quantum“ der Firma „Impedans Ltd.“. Zur Messung wird die Standard Sonde mit einer Transmission von etwa 50% verwendet.

7. Methoden zur Charakterisierung einer Plasmaanlage

Wie im Kapitel 2.4 über die Einflussfaktoren auf einen PE-CVD Prozesses dargelegt, hat auch der Aufbau der Plasmakammer selbst einen Einfluss auf die Schichtabscheidung. Dabei wurde festgestellt, dass der Yasuda-Parameter teilweise nicht korrekt angewendet wird, da die Leistung nicht hinreichend genau bekannt ist. Da insbesondere in dem Fall der vorliegenden Plasmaanlage, aufgrund der Größe und der damit verbundenen elektrischen Verluste, die korrekte Bestimmung des Yasuda-Parameters schwierig ist, sollen unter anderem die elektrotechnischen Größen, siehe Abbildung 8, ermittelt werden. Neben

diesen vorliegenden Impedanzen, welche in Kapitel 7.2 erläutert werden, ist ebenfalls die tatsächlich zur Erhaltung des Plasmas zur Verfügung stehende Leistung von Interesse. In diesem Zusammenhang wird auch von absorbierter Leistung gesprochen. Die absorbierte Leistung wird in der Literatur entweder über einen Richtkoppler, der die in die Plasmakammer eingespeiste und die reflektierte Leistung misst, ermittelt oder aber über eine Strom-Spannungsmessung zwischen dem Anpassungsnetzwerk und der Plasmakammer mit Bestimmung der Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung. Beide Methoden weisen im Bereich von ca. 85° Phasenverschiebung allerdings große Messwertunsicherheiten auf. Nähere Erläuterungen finden sich in Kapitel 7.3.

Um diese messtechnischen Probleme zu umgehen, werden alternative Methoden zur Charakterisierung der verwendeten Plasmaanlage verwendet. Einerseits können grundlegend die Impedanzen der Plasmakammer mittels eines Netzwerkanalysators ermittelt werde, siehe Kapitel 7.1. Basierend darauf kann ein Ersatzschaltbild der Plasmaanlage erstellt werden. Hierdurch kann ein Eindruck über das Verhalten von Strom und Spannung bei unterschiedlich eingestellten Generatorleistungen gewonnen werden.

Neben dieser eher abstrakten Betrachtung des Prozesses als Ersatzschaltbild können in-situ Messungen während des Plasmaprozesses durchgeführt werden, um die für den Plasmaprozess zur Verfügung stehende Wirkleistung abzuschätzen. Diese Thematik wird in Kapitel 7.3 diskutiert.

7.1. Netzwerkanalysator - VNA

Ein Netzwerkanalysator oder auch Vektornetzwerkanalysator (VNA) ist ein Standardgerät der elektrotechnischen Messtechnik. Der Netzwerkanalysator dient zur Messung der Streuparameter. Diese beschreiben das Verhalten eines elektrischen Bauteils in Abhängigkeit einer Testfrequenz. Der schematische Aufbau einer Messung mittels eines Netzwerkanalysators ist in Abbildung 19 dargestellt.

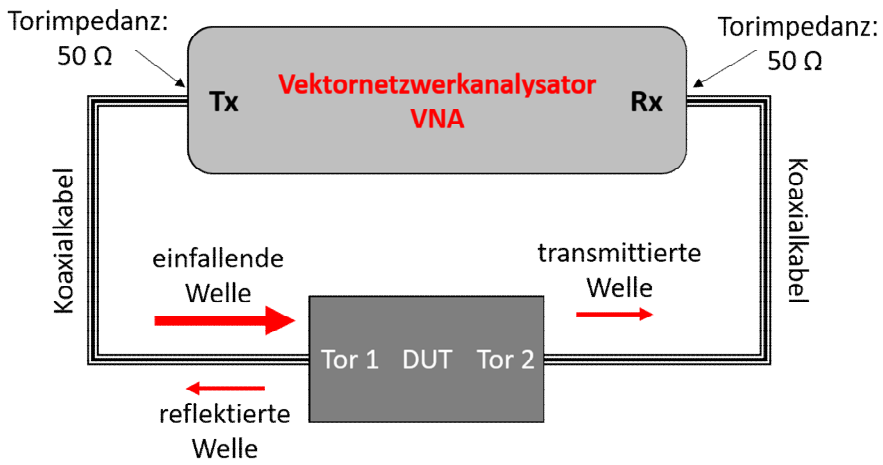

Abbildung 19: Prinzipieller Messaufbau mit einem Netzwerkanalysator; DUT =„device under test“, also Testobjekt; Tx=Transmitter (Quelle); Rx=Receiver (Empfänger)

Streuparameter beschreiben die Reflexionen und Transmissionen an einem Mehrtor. Als Tore werden in diesem Zusammenhang die Ein- und Ausgänge elektrischer Schaltungen bzw. einzelner Schaltungselemente bezeichnete. In der Praxis handelt sich es oftmals um ein Zweitor, wie z.B. bei einem Filterelement, welches einen Eingang und einen Ausgang besitzt. Aus den Streuparametern können Impedanzen berechnet werden, da die Messung mittels des Netzwerkanalysators in einem Referenzsystem, üblicherweise einem 50 Ohm-System erfolgt. Somit kann die frequenzabhängige Impedanz des untersuchten Objekts ermittelt werden. Als Impedanz wird der Wechselspannungswiderstand bezeichnet. Während ideale ohmsche Widerstände einen frequenzunabhängigen Widerstandswert aufweisen, ist der Widerstand von Kapazitäten und Induktivitäten, sogenannten reaktiven Bauelementen, frequenzabhängig. Für den Wechselspannungswiderstand, der Impedanz X_L, einer Induktivität gilt der Zusammenhang $X_L = i\omega L$. Hierbei ist i die imaginäre Einheit und zeigt an, dass es sich um eine Reaktanz handelt. Ohmsche Widerstände werden durch reelle Zahlen dargestellt und Reaktanzen, Induktivitäten und Kapazitäten, als imaginäre Zahlen. Die Impedanz einer Spule steigt also mit der Testfrequenz ω sowie ihrer Induktivität L an. Für eine Kapazität gilt hingegen $X_c = \frac{1}{i\omega C}$. Somit ist die Impedanz einer Kapazität invers proportional zur dem Produkt aus Testfrequenz und Kapazität C.

Bei der Messung mittels eines Netzwerkanalysators kann der Streuparameter S_{11}, auch Eingangsreflexionsfaktor genannt, definiert als der Quotient aus der am Tor 1 reflektierten Welle und der einfallenden Welle gemessen werden. Die Reflexion am Tor 1 hängt von den Impedanzen des Testobjekts im Vergleich zum idealen 50 Ohm Port des Netzwerkanalysators ab. Der Vorwärts-Transmissionsfaktor S_{21} ist als Quotient der transmittierten Welle am Tor 2 und der einfallenden Welle an Tor 1 definiert. Dies beschreibt die Signaldämpfung durch das Testobjekt in einem 50 Ohm-System.

Die Frequenzabhängigkeit realer elektronischer Bauelemente ist von großer Bedeutung, da sowohl resistive, kapazitive als auch induktive Bauteile bei unterschiedlichen Betriebsfrequenzen ihre Eigenschaften ändern können. So stellt beispielsweise eine Induktivität bei hinreichend hoher Frequenz eine Kapazität dar und umgekehrt. Dies ist vor allem durch die Bauform bedingt, beispielsweise enge Wicklungen, welche wie einzelne Kapazitäten zueinander wirken. Der Netzwerkanalysator kann also genutzt werden, um Kapazitäten und Induktivitäten zu bestimmen, aber auch um die Leistungsdämpfung entlang eines Signalwegs zu bewerten. Somit ist der Netzwerkanalysator ein hilfreiches Werkzeug zur Charakterisierung von Plasmaanlagen. Die beiden Messmethoden, Bestimmung der Eigenschaften einer Baugruppe (ohmscher Widerstand, kapazitive und induktive Eigenschaften) sowie die Leistungs- (oder Spannungs-) Transmission sind hinsichtlich ihres Messaufbaus schematisch in Abbildung 20 dargestellt.

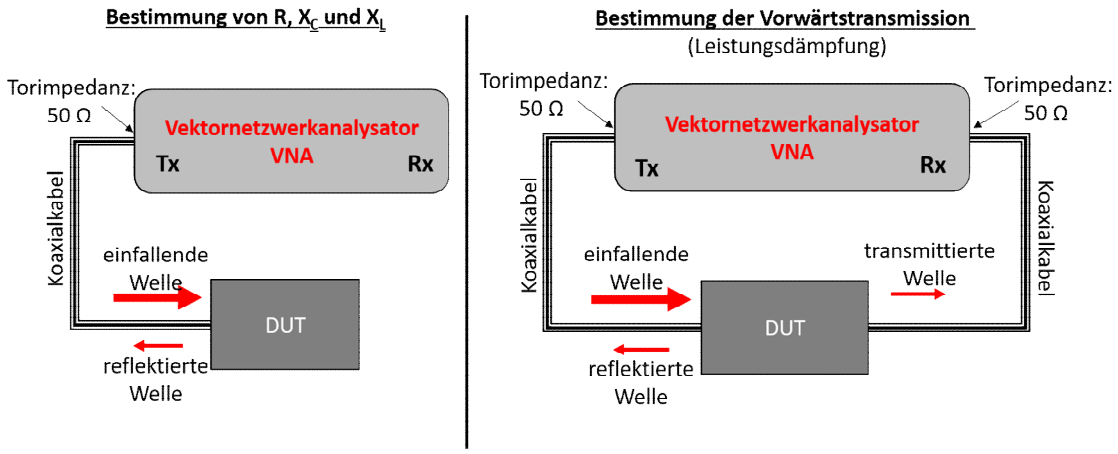

Abbildung 20: Schematische Darstellung des Messung von Impedanzen (R, X_C,X_L) und der Leistungsdämpfung

7.2. Ersatzschaltbild und Abschätzung der Leistungstransmission

Ein typischer PE-CVD Prozess im Niederdruck, welcher bereits in chemischer und physikalischer Hinsicht viele interessante Aspekte aufweist, lässt sich auch aus elektrotechnischer Sicht beschreiben. Hierbei spielt die Anregungsfrequenz eine wichtige Rolle, da diese das Plasma und somit die elektrischen Eigenschaften wie die Leitfähigkeit bestimmt. Vor diesem Hintergrund wird hier nur die in der untersuchten Plasmaanlage verwendete Art von Anregung beschrieben. Dabei handelt es sich um eine kapazitiv gekoppelte (ccp) Radiofrequenzanregung mit einer typischen Frequenz von 13,56 MHz (siehe Kapitel 2.5). Bei einer kapazitiven Kopplung des Generators an die Elektrode ist der Nettostrom auf die Elektrode bzw. Erdung im zeitlichen Mittel null. Dies ist ein großer Unterschied im Vergleich zur Gleichspannungsentladung, (DC-Entladung). Bei dieser werden zwei Elektroden verwendet und es fließt ein Nettostrom von einer Elektrode zur anderen. Bei einem solchen Aufbau der Plasmakammer wird bei einer dielektrischen

Beschichtung der Elektrode die sich bildende Schicht geschädigt, da sich Oberflächenladungen ansammeln, bis schließlich die Durchschlagfestigkeit der Beschichtung überschritten wird und ein hoher Strom durch die entstehende Fehlstelle der Beschichtung fließt. Um möglichst defektarme Beschichtungen mit hoher Güte herstellen zu können wird heute zur Abscheidung von dielektrischen Beschichtungen vielfach die kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzentladung genutzt.

Wie bereits früher dargelegt, stellt das Plasma bei solchen Bedingungen eine nahezu rein kapazitive Last dar (Wellerdieck, 1988; Godyak *et al.*, 1991). In einfachster Ausführung kann ein solches Plasma als verlustbehafteter Kondensator betrachtet werden. Die ohmschen Verluste des Kondensators stellen dabei den ohmschen Heizungsmechanismus des Plasmas dar. Bei diesem Heizmechanismus wird Energie hauptsächlich in Form von Stößen von den heißen Elektronen auf Neutralteilchen oder Ionen übertragen. Aufgrund des Niederdrucks und der damit einhergehenden großen mittleren freien Weglänge ist der ohmsche Lastanteil relativ klein, im Bereich weniger Ohm. Die sich ausbildende Plasmarandschicht, der sogenannte Dunkelraum, hingegen stellt eine sehr große Kapazität dar, welche in guter Näherung aufgrund des Niederdrucks als stoßfrei und somit verlustfrei angenommen werden kann. Erst bei deutlich erhöhten Prozessdrücken kann auch die Randschicht ein resistives Verhalten zeigen (Godyak & Sternberg, 1990). Die Plasmarandschicht wird als Kapazität betrachtet, da hinsichtlich des Ersatzschaltbildes nur die Elektronen betrachtet werden und die Randschicht in grober Näherung frei von Elektronen ist, vgl. (Lieberman, 1988; Lieberman & Lichtenberg, 2005). Das bei einem Ersatzschaltbild nur die Elektronen betrachtet werden, liegt darin begründet, dass nur diese bei der verwendeten Anregungsfrequenz dem Feld folgen können.

Häufig werden in der Literatur nur das Plasma sowie der Dunkelraum hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften in eben beschriebener Weise betrachtet (Hirayama *et al.*, 1995). Um jedoch eine valide Abschätzung der real ins Plasma transportierten Leistung vornehmen zu können, muss der gesamte Übertragungsweg inklusive der Matchbox betrachtet werden (Schmidt *et al.*, 2018). Insbesondere Vakuum-Strom-Durchführungen sowie der Elektrodenaufbau können erhebliche Kapazitäten oder Induktivitäten darstellen. Bei der Betrachtung des gesamten Ersatzschaltbilds, bestehend aus Matchbox, Vakuumdurchführung, Elektrodenaufbau, Dunkelraum und Plasma, kann die Leistung, welche zur Aufrechterhaltung des Plasmas zur Verfügung steht, abgeschätzt werden. Des Weiteren kann das Plasmapotential basierend auf der Spannung an der Elektrode abgeschätzt werden. Wie in den plasmaphysikalischen Grundlagen beschrieben, folgt das zeitlich variierende Plasmapotential dem Elektrodenpotential. Damit ergibt sich der Gleichspannungsanteil des Plasmapotentials zu $V_{p_{dc}} = \frac{2}{\pi} * \hat{V}_{elektrode}$, vgl. Kapitel 6.1.2. Hierbei ist $\hat{V}_{elektrode}$ die Amplitude der an der Elektrode anliegenden HF-Spannung. Somit

können aus einer Betrachtung des entsprechenden Ersatzschaltbilds sowohl die transmittierte Leistung als auch Plasmaparameter wie das Plasmapotential abgeschätzt werden.

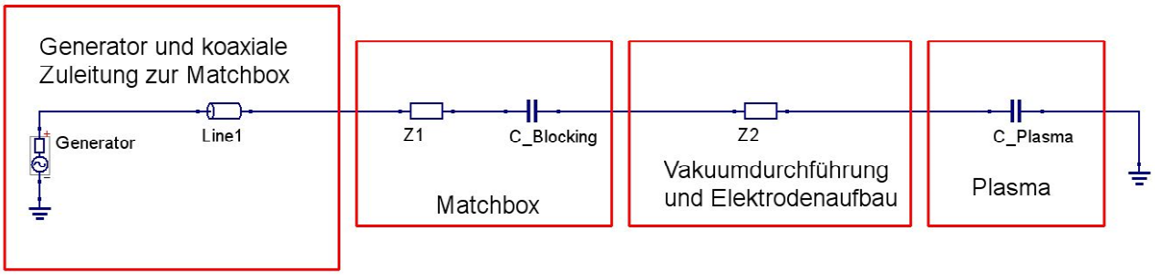

Abbildung 21: Allgemeines Ersatzschaltbild einer Plasmaentladung

In Abbildung 21 ist das allgemeine Ersatzschaltbild einer Plasmaentladung dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine starke Vereinfachung. Ähnliche Ersatzschaltbilder sind auch in der Literatur beschrieben (Godyak *et al.*, 1991; Oberberg, 2020). Die Plasmaentladung wird durch einen Hochfrequenzgenerator betrieben. Dieser ist über ein Koaxial-System mit der Matchbox verbunden. Die Matchbox besteht aus mehreren Kondensatoren und Spulen, hier mit Z1 zusammengefasst. Die Kapazität „C_Blocking“ ist wichtig für diese Art der Plasmaanregung, hierher rührt der Name kapazitive Anregung. Nach der Matchbox spielen weitere baulich bedingte Impedanzen eine Rolle, z.B. die HF-Vakuumdurchführung und der Elektrodenaufbau. Zuletzt ist in Abbildung 21 das Plasma als Kapazität dargestellt. Genau genommen handelt es sich um zwei Kapazitäten, die Randschicht vor der Elektrode sowie die Randschicht vor der Erdung. Das Bulkplasma weißt einen sehr geringen ohmschen Anteil auf. Somit kann das Plasma in einer einzigen, verlustbehafteten Kapazität angenähert werden.

Aus dem Ersatzschaltbild und einer Schaltungssimulation können außerdem die Größen Scheinleistung, Blindleistung und Wirkleistung ermittelt werden. Die Scheinleistung setzt sich aus der Blind- und der Wirkleistung zusammen. Als Wirkleistung wird der Anteil bezeichnet, welcher durch ohmsche Widerstände abfällt. Die Blindleistung hingegen entsteht bei reaktiven Elementen, Kapazitäten und Induktivitäten. Die Bauteile werden als reaktive bezeichnet, da diese Energie kurzfristig speichern und wieder abgeben können. Die Energie wird zum Beispiel zum Umladen der Polarität der Kapazität während eines HF-Zyklus benötigt. Hier fällt keine für den Prozess nutzbare Leistung ab. Strom und Spannung sind um den Phasenwinkel ϕ verschoben. Der HF-Generator gibt eine Wirkleistung ab, welche sich in der Matchbox in Blind- und Wirkleistungsanteile aufteilt. Die Blindleistungsanteile sind Verluste, während die Wirkleistung zur Aufrechterhaltung des Plasmaprozesses dient. Somit ist eine differenzierte Messung der Wirkleistung ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung des Plasmaprozesses.

Zur Schaltungssimulation wird das Programm „QUCS“, „Quite Universial Circuit Simulator“, verwendet. Dieses ist frei zugänglich und unterliegt der GNU GPL2 Lizenz.

7.3. In situ-Messungen

Neben den Betrachtungen zum Ersatzschaltbild sind In situ-Messungen zur Abschätzung der Wirkleistung sinnvoll. In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze zur Messung der Wirkleistung eines Plasmaprozesses. Zwei mögliche Methoden werden in den nächsten zwei Abschnitten kurz vorgestellt. Die In situ-Messung der Wirkleistung gibt Aufschluss über die real in die Plasmakammer transportierte Leistung unter verschiedenen Lastbedingungen. Als Lastbedingungen sind hier verschiedene Parametersätze des Plasmaprozesses zu verstehen, also insbesondere bezüglich dieser Arbeit verschiedene Gasmischungsverhältnisse und Leistungen. In diesem Zusammenhang bezeichnet die Leistung den üblichen Prozessparameter für Plasmaprozesse, also die vom Generator abgegebene Leistung, ohne Betrachtung der Verluste. Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der Wirkleistung stellt die I-V Messung dar. Da diese allerdings einige messtechnische Hindernisse beinhaltet wird eine alternative Methode in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt.

7.3.1. I-V Messungen

Hierbei wird üblicherweise mittels einer Rogosky-Spule der Strom in der Nähe des Einspeisepunktes der Elektrode sowie mittels eines Hochspannungstastkopfes die Spannung am selben Ort bestimmt. Aus den beiden Messsignalen wird die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung ermittelt und somit die instantane Wirkleistung bestimmt. Hierbei gilt der Zusammenhang (14) (Gahan & Hopkins, 2006).

$$P_{abs} = U_{rms} I_{rms} cos\varphi \qquad \textbf{(14)}$$

Bei dieser Art der Wirkleistungsbetrachtung liegt die Schwierigkeit einerseits darin, möglichst nah an der Elektrode die Messung vorzunehmen, um möglichst exakt die im Plasma absorbierte Leistung zu bestimmen. Anderseits muss die Phasenlage φ mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die Phasenlage in einem solchen kapazitiven Plasmaprozess liegt etwa zwischen 80° und 90°. In diesem Bereich verursacht ein kleiner Messfehler eine große Abweichung in der berechneten absorbierten Leistung, vgl. Formel (14). Darüber hinaus ist eine relativ aufwendige Kalibrierung der Strom und Spannungsmessung nötig, um eine Beeinflussung der aufgenommenen Phasenlage durch die Messkabel auszuschließen.

7.3.2. Messung der Blindleistung über die Kühlwassererwärmung

Eine alternative Vorgehensweise stellt die Messung der Blindleistung über eine Bestimmung der Kühlwassererwärmung dar. Anders als bei der I-V Methode, bei der die absorbierte und damit die Wirkleistung gemessen werden soll, wird bei dieser Arbeitsweise direkt die Blindleistung betrachtet. Hierzu wird die Tatsache genutzt das viele Matchboxen wassergekühlt sind. Die Matchbox sorgt für die Anpassung der variierenden Plasmaimpedanz an das 50Ω-System des Generators. Dies hat zur Folge, dass die Blindleistung, welche in dem System Kammer-Matchbox entsteht, letztlich als Wärme innerhalb der Matchbox abfällt. Somit findet innerhalb der Matchbox eine Umwandlung der Blindleistung in eine Verlustleistung bzw. Wärme statt. Dies erlaubt es die Erwärmung des Kühlwassers sowie die Menge des Kühlwasserdurchflusses zu messen und daraus die Blindleistung des Systems zu bestimmen. Dieses Messprinzip ist im Gegensatz zu der I-V Methode sehr robust. Es ist lediglich darauf zu achten, dass die zur Temperaturmessung genutzten Einrichtungen eine möglichst geringe Wärmekapazität aufweisen, damit Änderungen in der Kühlwassertemperatur möglichst schnell erfasst werden.

$$Q = c * m * \Delta T \qquad \textbf{(15)}$$

In Formel (15) ist mit Q die Wärme bezeichnet, die benötigt wird um ein Objekt der Masse m und der Wärmekapazität c um die Temperatur ΔT zu erwärmen.

$$P_{Blind} = \frac{Q}{t} = \frac{\mathrm{c} * \mathrm{m} * \Delta T}{t} \qquad \textbf{(16)}$$

Da es sich in dem betrachteten Fall der Kühlwassererwärmung jedoch um einen dynamischen Prozess handelt, muss die Leistung P_{Blind} betrachtet werden, siehe Formel (16). Diese ist definiert als Energie pro Zeit t. Der Quotient $\frac{m}{t}$ wird in Form der Durchflussmenge des Kühlwassers bestimmt. Das ΔT ergibt sich aus der Temperaturdifferenz zwischen dem Vor- und Rücklauf des Kühlwassers.

Mit dieser Methode kann die in der Matchbox ins Kühlwasser abgegebene Blindleistung sehr robust ermittelt werden. Zur Ermittlung der Wirkleistung wird die gemessene Blindleistung von der vom Plasmagenerator abgegebene Leistung subtrahiert, siehe Formel (17).

$$P_{Generator} - P_{Blind} = P_{Wirk} \qquad \textbf{(17)}$$

Weitere Leistungsverluste wie beispielsweise Abstrahlungsverluste bleiben unberücksichtigt. Ein weiterer Verlustweg, den sowohl die I-V-, als auch die Kühlwassermethode unberücksichtigt lassen, ist der Verlust über den Aufbau der Elektrode. Die Elektrode ist elektrisch gegen den Reaktor isoliert, welcher die Erdung darstellt. Zur Isolation werden Dielektrika verwendet, wodurch sich ein Kondensator zwischen der Elektrode und der Reaktorwand auf der vom Plasma abgewandten Seite ergibt. Diese Kapazität ist verlustbehaftet. Das Dielektrikum nimmt Energie aus dem elektrischen Wechselfeld auf. Diese Eigenschaft wird über den dielektrischen Verlustfaktor $\tan(\delta)$ beschrieben. Diese Verluste können nur durch die schon beschriebene Charakterisierung der Plasmaanlage (Kapitel 7.1) abgeschätzt werden, indem die Kapazität des Elektrodenaufbaus ermittelt wird. Aus der Kapazität C des Aufbaus, dem Verlustfaktor des Isolationsmaterials $\tan\delta$, sowie der anliegenden Frequenz ω und Spannung U, kann die Verlustleistung $P_{Verlust}^{D}$ des Dielektrikums abgeschätzt werden, Gleichung (18) (Mamikonyan & Nikoghosyan, 2017).

$$P_{Verlust}^{D} = U^2 \omega C \tan\delta \qquad \textbf{(18)}$$

Somit ergibt sich ein Maximalwert der für das Plasma relevanten Leistung zu $P_{Generator} - P_{Blind} - P_{Verlust}^{D} = P_{Wirk}^{Plasma}$.

8. Ergebnisse dieser Arbeit

Nachdem alle für diese Arbeit relevanten Grundlagen und Methoden dargestellt wurden, werden im Folgenden die eigenen Ergebnisse diskutiert. Aufgrund der Vielzahl der Untersuchungen sei hier erneut auf Abbildung 10 verwiesen.

Zunächst wird die verwendete Variation der Prozessparameter in Kapitel 8.1 dargelegt. Anschließend wird die Plasmakammer hinsichtlich ihrer elektrotechnischen Eigenschaften charakterisiert. Mit Hilfe dieser Untersuchungen kann festgestellt werden, ob und wie die für den Plasmaprozess tatsächlich zur Verfügung stehende Leistung mit der eingestellten Leistung des Generators korreliert, Kapitel 8.2.1. Aus den Betrachtungen zum Ersatzschaltbild kann außerdem die zu erwartende Änderung des Plasmapotentials im verwendeten Parameterbereich der Plasmaleistung abgeleitet werden, Kapitel 8.2.2. Danach werden in Kapitel 8.3 physikalische Eigenschaften, wie der E-Modul, die Massendichte und der Brechungsindex der betrachteten Beschichtungen in Abhängigkeit von der Plasmaleistung bestimmt.

Kapitel 8.4 widmet sich der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Beschichtungen mittels IRRAS, XPS und Mikroelementaranalyse, so dass die vollständige elementare Schichtzusammensetzung angegeben werden kann. Die Ergebnisse werden mit den früheren Ergebnissen ähnlicher Schichtsysteme verglichen.

Basierend auf diesen chemischen Analysen kann mittels eines Least-Squares-Fitting eine mögliche Vernetzungsstruktur berechnet werden, Kapitel 8.5.2. So wird ein Zusammenhang zwischen den Schichteigenschaften und der chemischen Netzwerkstruktur hergestellt.

Nachfolgend werden in Kapitel 8.6 die verwendeten Plasmaprozesse hinsichtlich der Plasmadichte und des Plasmapotentials charakterisiert. So kann ein Zusammenhang zwischen dem Plasma, beschrieben durch wesentliche innere Parameter, und dessen strukturbedingten Eigenschaften hergestellt werden.

In Kapitel 8.7 werden die so gewonnenen Ergebnisse mit denjenigen der elektrischen Anlagencharakterisierung abgeglichen und diskutiert.

Auf Basis dieser Ergebnisse wird schließlich final ein Modell der Schichtbildung formuliert und diskutiert, Kapitel 9. Dieses Modell beruht nicht auf einer chemischen Untersuchung der Gasphase des Plasmas, sondern auf der Untersuchung wichtiger Plasmaparameter und der gefundenen Vernetzungsstruktur der abgeschiedenen Beschichtungen.

Die skizzierte Kapitelstruktur ist in Abbildung 22 grafisch dargestellt. Das hier beschriebene Vorgehen zur Erstellung eines Modells der Schichtabscheidung ausgehend von einer Variation des PECVD-Prozesses ist kein Standardvorgehen. Zumeist wird die Analytik auf einen der beiden Zweige, Schichtdiagnostik (blau) oder Plasmadiagnostik (braun), beschränkt. Die hier unter der Plasmadiagnostik eingruppierte, elektrotechnische Betrachtung des Plasmaprozesses wird nur selten durchgeführt. Basierend auf diesem breiten Untersuchungsspektrum, entsteht ein Modell der Schichtabscheidung.

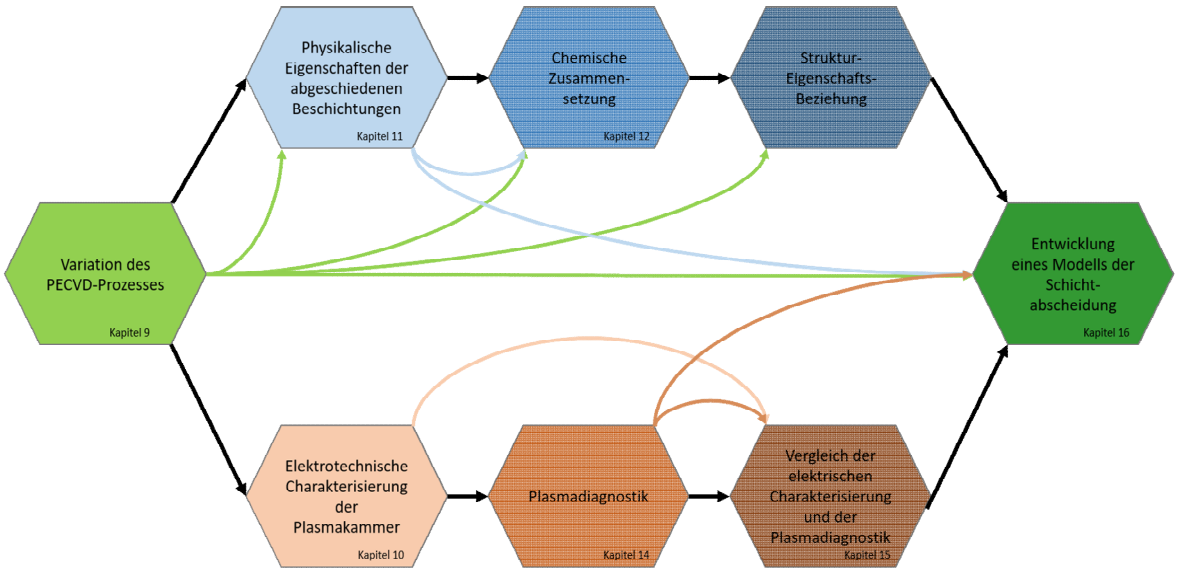

Abbildung 22: Schematische Darstellung der durchgeführten Analysen: blaue Kästen = Analysen der abgeschiedenen Beschichtung, braune Kästen = Plasmadiagnostik, die Pfeile beschreiben besonders wichtige Verknüpfungen der Kapitel

8.1. Variation der PE-CVD-Prozesse

In der vorliegenden Arbeit werden siloxanbasierte Plasmapolymere mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt betrachtet. Hierbei sind Plasmaprozesse von Interesse, welche einen HMDSO-Überschuss gegenüber Sauerstoff aufweisen. Maximal wird ein Verhältnis von HMDSO zu Sauerstoff von etwa 2,54:1 betrachtet.

Der Einsatzbereich der so entstehenden Plasmapolymere ist vielfältig. Insbesondere können diese Schichten als Easy-to-Clean oder permanente Trennschichten eingesetzt werde. Easy-to-clean Schichten ermöglichen ein leichtes Reinigen der Oberflächen, permanente Trennschichten gestatten ein trockenes, trennmittelfreies Entformen von Kunstoffen und Reaktivharzen aus formgebenden Werkzeugen (z.B. PUR-Spritzguss). Somit ist kein Einsatz von flüssigen Trennmitteln nötig, wodurch ökologische sowie kostentechnische Vorteile entstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf verschiedene Gasmischungsverhältnisse betrachtet. Hierbei ist stets das Verhältnis von HMDSO zu Sauerstoff angegeben. Ein starker HMDSO Überschuss besteht bei einem Gasmischungsverhältnis von $\frac{HMDSO}{O_2} = 2{,}54$. Alsdann wurde sukzessive der HMDSO-Anteil verringert, so dass insgesamt die in Abbildung 23 ersichtliche Prozessmatrix entsteht. Aus der Tabelle werden ebenfalls die verwendeten Plasmaleistungen ersichtlich. Bei der Leistungsangabe handelt es sich um die eingestellten Generatorleistungen.

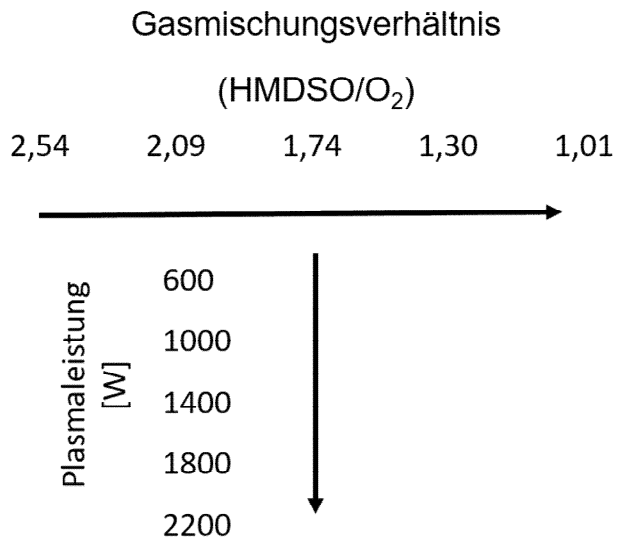

Abbildung 23: Prozessmatrix

Die verwendete Plasmaanlage verfügt über einen 2,5 kW Generator. Durch dieses Limit ist die obere Grenze der verwendeten Plasmaleistungen bestimmt. Um einen sicheren und reproduzierbaren Betrieb zu gewährleisten, wird als maximale Leistung 2200 W verwendet. Von der höchsten Leistung ausgehend wurden fünf Leistungen in äquidistanten Abständen gewählt. Deutlich unterhalb von 500 W Generatorleistung werden nur noch sehr schwach vernetzte Beschichtungen mit sehr geringer Abscheiderate abgeschieden. Daher ist dieser Bereich aus technischer Sicht weniger interessant.

Generell wurde mit einem konstanten Prozessdruck von 0,012 mbar gearbeitet, um Staubbildung in der Gasphase sicher zu vermeiden. Hierzu wurde über das vorhandene Butterfly-Ventil der Druck geregelt. Der verwendete Gesamtgasfluss war für alle Prozesse konstant und lag bei 145 sccm und damit in einem sinnvollen Saugleistungsbereich des Pumpenstandes. Somit konnte die erwähnte Druckregelung erfolgen.

Ein weiterer Grund für einen konstanten Gesamtgasfluss stellt die unter Umständen geänderte Fragmentierung bei variierenden Gesamtgasflüssen und Prozessdrücken dar, siehe Abbildung 24. Bei konstantem Gasmischungsverhältnis und geändertem Gesamtgasfluss oder Prozessdruck ändert sich die Plasmadichte und somit der Fragmentierungsgrad. Die Plasmadichte in Abbildung 24 wurde mittels der selbst gebauten PACP bestimmt.

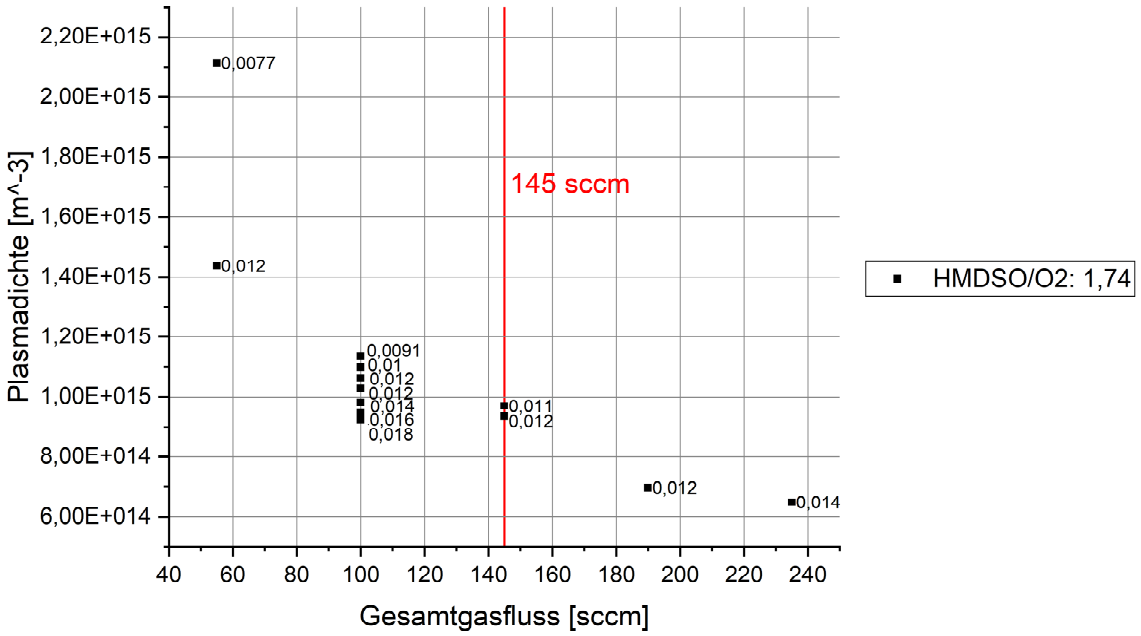

Abbildung 24: Plasmadichte in Abhängigkeit verschiedener Gesamtgasflüsse bei unterschiedlichen Prozessdrücken (Prozessdruck als Beschriftung in mbar), die rote Linie markiert den für die Untersuchungen gewählten Gesamtgasfluss

8.2. Elektrotechnische Charakterisierung der verwendeten Plasmakammer

Die verwendete Plasmakammer stellt eine Besonderheit hinsichtlich ihrer Elektrodenkonfiguration dar. Dieser Aufbau erlaubt es, innerhalb eines großvolumigen Reaktors einen 0V-Bias Prozess zu betreiben. Um die Elektrodenkonfiguration ohne Nebenplasmen umsetzen zu können, befindet sich hinter den Elektrodenflächen ein Dielektrikum. Das Dielektrikum erfüllt zwei wesentliche Aufgaben, einerseits isoliert es die Elektrode gegenüber dem geerdeten Reaktor und andererseits befindet sich kein Gas hinter den Elektroden, wodurch dort kein Plasma zündet. Würden die Elektroden einfach in einem Abstand zur Wand montiert, so dass sich hinter den Elektroden nur Vakuum bzw. das verwendete Prozessgas als Isolation zur Erdung befindet, würde in diesem Zwischenraum im Allgemeinen ein intensives Plasma entstehen. Somit würde ein Teil der eingespeisten Energie unkontrolliert in dieses sogenannte Nebenplasma fließen. Nebenplasmen sind also unerwünschte Plasmaentladungen, welche nicht zur Schichtabscheidung auf dem Substrat beitragen, z.B. hinter einer Elektrode oder baulich bedingten Hohlräumen. Insbesondere dieses verwendete Dielektrikum beeinflusst die Leistungstransmission des Elektrodensystems. Dieser Aspekt wird in Kapitel 8.2.2 die Impedanzmessungen diskutiert, während in Kapitel 8.2.1 zunächst die Blindleistungsverluste des Systems ermittelt werden. Aus diesen beiden Untersuchungen ergibt sich ein generelles Bild des Plasmasystems. Hierbei liegt das Augenmerk auf der Charakterisierung des verwendeten Aufbaus und nicht

auf der Differenzierung zwischen verschiedenen Prozessparametersätzen (Gasmischungsverhältnis und Leistung).

Ziel dieser Untersuchungen ist möglichst viele Einflussfaktoren des Plasmaprozesses zu charakterisieren, vgl. Abbildung 8. Aus dem Ersatzschaltbild in Kapitel 8.2.2 kann die Änderung des Plasmapotentials abgeschätzt werden. Das Plasmapotential kann direkt mittels der selbstentwickelten Messsonde gemessen werden, siehe Kapitel 8.6. Üblicherweise wird bei Plasmaprozessen die vom Generator abgegebene Leistung betrachtet. Bei den später (Kapitel 8.3 ff.) untersuchten Beschichtungen wurde diese Leistung geändert. Durch die Ermittlung der Wirkleistung kann geklärt werden, ob sich die dem Plasma zur Verfügung stehende Energie in dem verwendeten Bereich der Generatorleistung linear verhält. Wie in Kapitel 8.2.1 gezeigt wird, ist dies der Fall. Daher kann für die weitere Betrachtung auch die Generatorleistung als Vergleichswert genutzt werden.

8.2.1. Bestimmung des leistungsabhängigen Blindleistungsanteils

Die verwendete Plasmakammer stellt aufgrund des Elektrodenaufbaus sowie der Plasmarandschichten eine große kapazitive Last dar. Aufgrund des kapazitiven Charakters wird die vom Generator abgegebene Wirkleistung in der Matchbox teilweise in eine Blindleistung transformiert. Die Blindleistung liefert keine Energie in das Plasma. Somit ist für den Plasmaprozess nur der Wirkleistungsanteil von Bedeutung. Um die Wirkleistung zu ermitteln, stehen mehrere Ansätze, wie in Kapitel 7.3.2 beschrieben, zur Verfügung. In dieser Arbeit wird die Blindleistung aus der Erwärmung des Kühlwassers der Matchbox bestimmt. Die Wirkleistung ergibt sich als Differenz der Generatorleistung und der Blindleistung, siehe Abbildung 25. Offensichtlich hängt die Blindleistung primär von der eingestellten Generatorleistung ab, wogegen eine klare Abhängigkeit vom verwendeten Gasmischungsverhältnis nicht erkennbar ist.

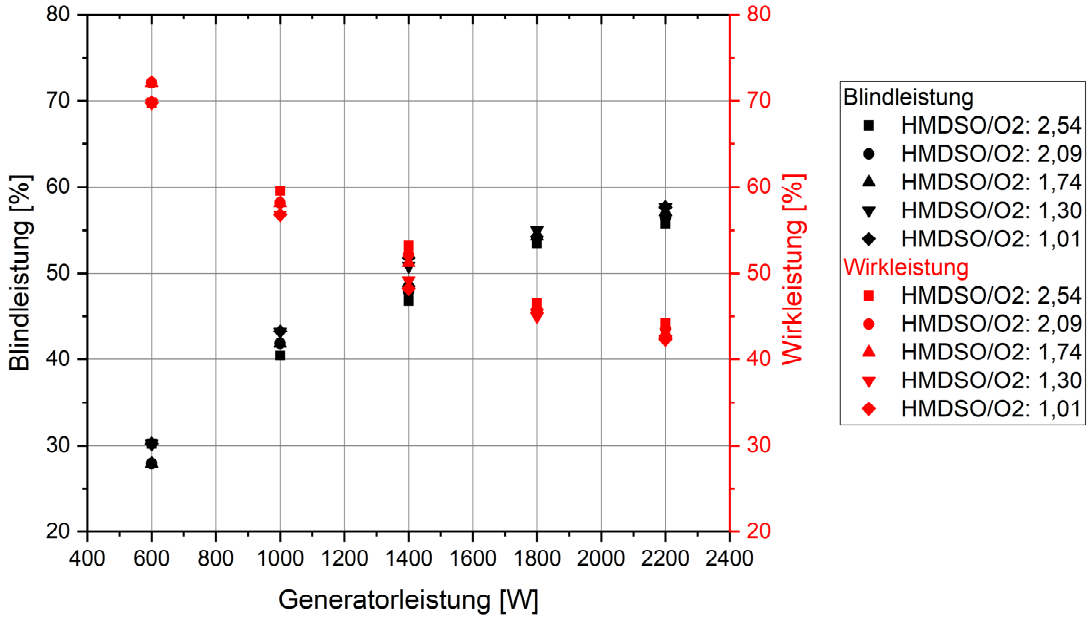

Abbildung 25: Blind- und Wirkleistungsanteile in Abhängigkeit der Generatorleistung (mehrfache Punkte stellen verschiedene Gasmischungsverhältnisse dar)

Mit Hilfe dieser Messergebnisse kann die mittlere Wirkleistung unmittelbar bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen Wirkleistung und Generatorleistung ist in Abbildung 26 dargestellt. Der eigentliche Regelparameter des Prozesses bleibt die Generatorleistung, während die berechnete Wirkleistung als Vergleichsparameter zu Einordnung der Plasmaprozesse in die Literatur genutzt wird.

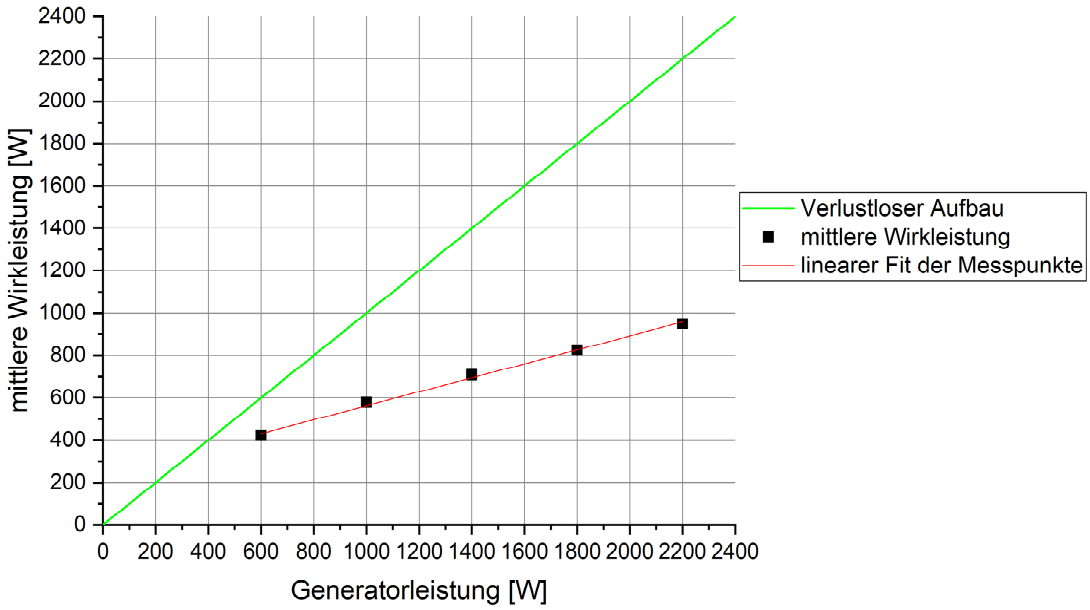

Abbildung 26: Wirkleistung als Funktion der Generatorleistung, die grüne Grade repräsentiert einen verlustlosen Aufbau

Somit ist festzustellen, dass bei der gegebenen Anlagenkonfiguration ein erheblicher Anteil der Generatorleistung als Blindleistung abfällt. Die Datenpunkte in Abbildung 26 sind als maximal zu erwartende Wirkleistung zu verstehen, da die Messmethodik nur einen Teil der Verluste erfasst. Lediglich der Teil der Blindleistung, der aufgrund der hohen Strombelastung in der Matchbox in Wärme umgewandelt wird, kann messtechnisch erfasst werden. Eine weitere Betrachtung zu den Leistungsverlusten bedingt durch die Konstruktion der Plasmaanlage mit ihrem Elektrodensystem wird nachfolgend durchgeführt. Dennoch zeigt Abbildung 26 bereits, dass die Wirkleistung bei zunehmender Generatorleistung linear ansteigt. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da andernfalls alle weiteren ermittelten Eigenschaften des Plasmas und der Beschichtungen auf einer nicht linearen Skala dargestellt werden müssten. Aus der Grafik wird ebenfalls ersichtlich, dass dieser lineare Zusammenhang nicht für den gesamten Leistungsbereich gilt. Bei einer Generatorleistung von 0 W wird keine Leistung in das System gespeist, somit ist die Wirkleistung ebenfalls 0 W. In dem Bereich zwischen 0 W und einer Leistung von 600W muss sich die Steigung des Graphen ändern, um einen stetigen Übergang zu den ermittelten Datenpunkten zu gewährleisten. Somit gibt es Leistungsbereiche in denen gegebenenfalls ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Generatorleistung und Wirkleistung besteht.

8.2.2. Impedanzmessungen und Leistungstransmission

Mittels des Netzwerkanalysators können die frequenzabhängigen elektrischen Eigenschaften der Plasmakammer untersucht werden. Die Generatorfrequenz von 13,56 MHz wird miterfasst. Zwei Arten von Messungen können durchgeführt werden, einerseits eine Reflexions- und andererseits eine Transmissionsmessung. Bei allen durchgeführten Messungen befindet sich die Plasmakammer bei Umgebungsdruck und der eigentliche Plasmagenerator wurde von der Kammer getrennt.

Mit Hilfe der Reflexionsmessung können die elektrischen Eigenschaften einzelner Baugruppen ermittelt werden. Dies bedeutet, dass die Kapazität bzw. Induktivität einzelner Elemente bestimmt werden kann. Dies ist insbesondere hinsichtlich des Elektrodenaufbaus von Bedeutung. Hierzu trennt man die Verbindung zwischen der Matchbox und der Plasmakammer und untersucht das Verhalten der Plasmakammer bzw. der eingebauten Elektrode samt Vakuumstromdurchführung.

Die Transmissionsmessung liefert Erkenntnisse zur Leistungsdämpfung vom Eingang der Matchbox (Messpunkt) bis zur Oberfläche der Elektrode.

Ähnlich wie bei der Reflexionsmessung wird lediglich der Kammeraufbau, hier jedoch inklusive Matchbox, betrachtet. Der Tx-Anschluss des Netzwerkanalysators wird am

Eingang der Matchbox (im Betrieb ist hier der Generator angeschlossen) und die Elektrode mit Rx-Anschluss des Netzwerkanalysators verbunden. Eine solche Messung kann nur in einer Messumgebung mit idealen 50 Ohm durchgeführt werden, da die beiden Tore des Netzwerkanalysators (Tx und Rx) eine Impedanz von 50 Ohm aufweisen, die Elektrodenseite ist jedoch nicht an 50 Ohm angepasst. Die so gemessene Dämpfung ist aufgrund des Netzwerkanalysators auf ein 50 Ohm-System bezogen. Dieses spiegelt jedoch nicht die realen Verhältnisse im Plasmabetrieb wieder. Der so gemessene Streuparameter S_{21} dient nur als Vergleichswert zwischen der realen Plasmakammer und der Simulation des Ersatzschaltbildes.

Die Reflexionsmessung kann an der Elektrode durchgeführt werden, um die reaktiven Eigenschaften, also induktive oder kapazitive Eigenschaften zu bestimmen. Diese Messung kann einerseits bei niedrigen Frequenzen und andererseits bei der Betriebsfrequenz von 13.56 MHz durchgeführt werden. Die Messung bei niedrigen Frequenzen (0,2 MHz) liefert erwartungsgemäß eine Kapazität. Hierbei ergibt sich messtechnisch ein Wert von 1,67 nF. Bei einer Berechnung der Elektrodenkapazität, angenähert als Plattenkondensator, ergibt sich eine Kapazität von 1,25 nF. Zur Berechnung der Kapazität der Elektrode wird die Formel für einen Plattenkondensator $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{A}{d}\right)$ benutzt. Hierbei ist ε_0 die Permittivität des Vakuums, $\varepsilon_r = 2{,}3$ die Dielektrizitätskonstante des verwendeten Isolationsmaterials, hier Polyethylen, $A = 3{,}0806\ \mathrm{m}^2$ ist die Elektrodenfläche und $d = 50\ \mathrm{mm}$ die Dicke des Dielektrikums. Bei dem Vergleich zwischen der berechneten Kapazität und der gemessenen ist festzustellen, dass der gemessene Wert in der korrekten Größenordnung liegt. Aus der gemessenen Kapazität kann nun eine Abschätzung des Maximalwertes der Verlustleistung des Elektrodenaufbaus $P_{Verlust}^{D}$, vgl. Gleichung (18), durchgeführt werden. Hierzu wird die Spannungsamplitude der HF-Spannung mit $\hat{U} = 1250\ \mathrm{V}$ angenommen, was einem Effektivwert $U = \frac{\hat{U}}{\sqrt{2}} \approx 882\ \mathrm{V}$ entspricht. Als Kapazität wird der gemessene Wert von 1,67 nF angenommen. Die Frequenz in Gleichung (18) ist die Anregungsfrequenz $\omega = 2\pi f = 2\pi * 13{,}56\ \mathrm{MHz}$ und der dielektrische Verlustfaktor für Polyethylen ist $\tan\delta = 0{,}0006$ (Kark, 2014). Hieraus ergibt sich eine maximale Verlustleistung von ca. 67 W. Die mittels der Erwärmung des Kühlwassers ermittelten Verluste sind um ein Vielfaches höher, weshalb dieser zusätzliche Wert nicht näher betrachtet wird.

Führt man des Weiteren noch eine Messung bei der Betriebsfrequenz der Plasmaanlage (13,56 MHz) durch, stellt man fest, dass sich der Elektrodenaufbau in diesem Frequenzbereich induktiv verhält. Dies ist eine typische Eigenschaft realer elektrischer Bauteile. Bei hinreichend hohen Frequenzen zeigen Kapazitäten ein induktives Verhalten und umgekehrt. Die Messung, dargestellt in Abbildung 27, zeigt das beschriebene Verhalten des Elektrodenaufbaus.

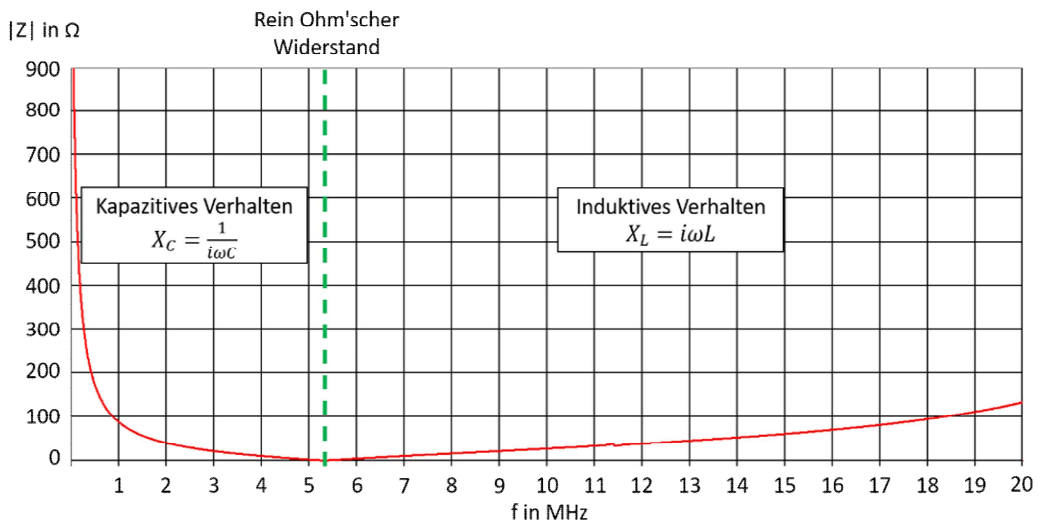

Abbildung 27: Frequenzabhängige Impedanz des Elektrodenaufbaus

Die Transmissionsmessung ermöglicht die Bestimmung der Einfügedämpfung. Diese beschreibt die Signaldämpfung durch ein elektrisches Bauteil oder eine elektrische Schaltung. Die Einfügedämpfung kann entweder aus dem Streuparameter S_{21} oder direkt aus den Wirkleistungen berechnet werden. Aufgrund der Messung mit einem Netzwerkanalysator wird hier die Einfügedämpfung aus dem gemessenen Streuparameter S_{21} berechnet. Bei der Frequenz von 13.56 MHz ergibt sich eine Einfügedämpfung von -11,3dB zwischen dem Eingang der Matchbox und der Elektrodenoberfläche. Hierbei wurden die variablen Kondensatoren der Matchbox auf die Regelpositionen eingestellt, welche im Plasmabetrieb bei 2200 W Leistung eingenommen wird. Eine Dämpfung von -11,3 dB entspricht einer Ausgangsleistung an der Elektrode von lediglich 7,4 % der Eingangsleistung. Diese Größenordnung findet sich auch in anderen elektrotechnischen Betrachtungen von Plasmaprozessen (Spiliopoulos *et al.*, 1996). Diese grundlegenden Untersuchungen sind allein jedoch noch nicht sehr aussagekräftig.

Um die verwendete Plasmaanlage weiter zu charakterisieren, wurde ein Ersatzschaltbild angefertigt. Ein stark vereinfachtes, allgemeines Ersatzschaltbild einer Plasmaentladung inklusive Generator und Matchbox wurde bereits in Abbildung 21 dargestellt. Je nach Augenmerk, ob der Energieeintrag bis zum Plasma, oder das Plasma selbst elektrotechnisch untersucht werden soll, gibt es verschiedene mögliche Verfeinerungen der Teilelemente des Ersatzschaltbildes.

Zur Erstellung eines detaillierten Ersatzschaltbildes wurden einzelne Komponenten mittels des Netzwerkanalysators untersucht. Einige Bestandteile der Matchbox sind Schaltplänen entnommen, da die Bauteile nicht einzeln vermessen werden konnten. Die beiden variablen Kondensatoren wurden aufgrund ihrer Position im Betrieb berechnet. Hierzu wurden Angaben des Matchboxherstellers verwendet. Als Elektrode wurden die bereits erwähnten

Messwerte bei der Betriebsfrequenz verwendet. Ein ohmscher Widerstand von 0,1 Ohm beschreibt weitere Verluste im Zuleitungssystem. Um die Impedanzen des Plasmas abzuschätzen, wurde die Transmissionsmessung zwischen dem Eingang der Matchbox und der Elektrodenoberfläche verwendet. Aus der Messung kann der Imaginärteil von Z11 verwendet werden, um die Plasmaimpedanzen zu bestimmen. Dieser beschreibt die Eigenschaften der beiden Blöcke, Matchbox und Elektrodenaufbau in Abbildung 28. Die Matchbox verwendet zur Regelung und Anpassung der variierenden Impedanz des Plasmas an das 50 Ohm-System des Generators eine Leistungsanpassung. Da bei Leistungsanpassung der Imaginärteil verschwindet, kann die komplex konjugierte Impedanz für das Plasma angenommen werden. Aus diesen Annahmen ergibt sich das Ersatzschaltbild in Abbildung 28.

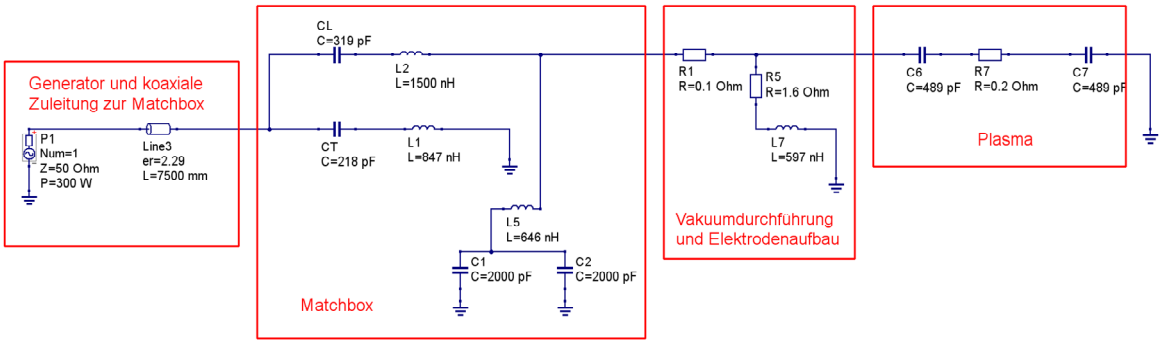

Abbildung 28: Ersatzschaltbild der verwendeten Plasmaanlage

Zur Untersuchung der Schaltung wurde die Schaltungssimulationssoftware QUCS verwendet. Eine Simulation des Ersatzschaltbildes bei unterschiedlichen Leistungen, zeigt, dass die an der Elektrode anliegende Spannung bei einer Änderung der Leistung von 600W auf 2200W um den Faktor 1,91 ansteigt. Der Einfachheit halber wurde hierbei auf eine leichte Anpassung der variablen Kondensatoren sowie der Plasmaimpedanz verzichtet. Dies legt nahe, dass auch das Plasmapotential um einen ähnlichen Faktor ansteigen sollte. Eine genauere Diskussion zu diesem Aspekt findet sich in Kapitel 8.7.

Um das Ersatzschaltbild mit der Realität zu vergleichen, wird die Einfügedämpfung des Schaltungsteils vom Eingang der Matchbox bis zur Elektrode aus der simulierten Wirkleistung berechnet. Hierbei ergibt sich eine Einfügedämpfung von -11,0 dB. Dies entspricht einer Transmission von 7,8 % und liegt somit sehr nahe an den messtechnisch gefundenen Wert von 7,4 %. Außerdem liegen diese Werte in dem in der Plasmaliteratur beschriebenen Bereich. Oftmals ist der Anteil der Leistung, die im Plasma umgesetzt wird, unterhalb von 20% der Generatorleistung, vgl. (Spiliopoulos *et al.*, 1996; Schmidt *et al.*, 2018).

Trotz dieses guten Ergebnisses der Simulation lassen sich die herrschenden Blindströme nicht korrekt simulieren. In Abbildung 29 ist exemplarisch der Strom dargestellt, welcher bei

600 W und einem Argonplasma zwischen der Matchbox und der Vakuumdurchführung gemessen werden kann. Dieser Strom ist eine Kombination aus Wirkstrom und Blindstrom, somit ein Scheinstrom.

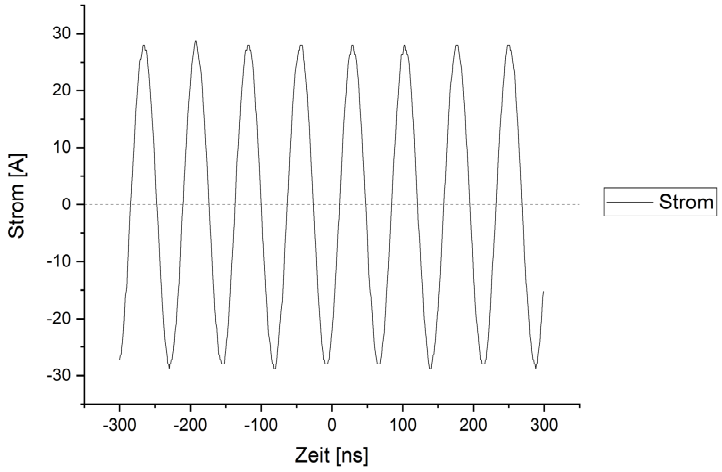

Abbildung 29: Strommessung bei 600W und Argonplasma, Messung mittels einer Rogowsky-Spule zwischen der Matchbox und der Vakuumdurchführung

Die Simulation ergibt einen Scheinstrom am vergleichbaren Punkt des Ersatzschaltbildes, der kleiner ist als 1 Ampere. Eine detailliertere Analyse und Erstellung eines verfeinerten Ersatzschaltbildes wäre nötig, um genauere Aussagen über die Strom- und Spannungs-Verhältnisse mittels des Ersatzschaltbildes treffen zu können. Dies wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht benötigt.

Insgesamt lässt sich durch die Betrachtung des Ersatzschaltbildes feststellen, dass die Amplitude der an der Elektrode anliegenden Spannung mit höherer Leistung ansteigt und dass daher eine Zunahme des Plasmapotentials um den Faktor 1,91 zu erwarten ist.

Bei den in Abschnitt 8.2.1 durchgeführten Messungen wurden die Positionen der variablen Kapazitäten der Matchbox notiert. Diese Positionen zeigten nur sehr geringe Änderungen bei einer eingestellten Generatorleistung und den verschiedenen Gasmischungsverhältnissen. Dies ist auch der Grund, warum die Blindleistung primär von der Leistung abhängt und nahezu unabhängig vom Gasmischungsverhältnis ist. Bei zunehmender Plasmaleistung hingegen nimmt die Kapazität des Tune-Kondensators C_T, siehe Abbildung 28, leicht ab. Somit sollte das Plasmapotential in erster Näherung unabhängig vom verwendeten Gasmischungsverhältnis sein, da bei allen betrachteten Gasmischungen die Einstellwerte der Matchbox je Leistung, vgl. Abbildung 25, sehr ähnlich sind und daher keine starke Änderung der Plasmaimpedanz innerhalb des betrachteten Bereichs der Gasmischungsverhältnisse zu erwarten ist. Somit ergibt sich aus der Betrachtung des Ersatzschaltbildes die Erkenntnis, dass die elektrischen Verluste durch den Kammeraufbau bedingt sind und die Wirkleistung nahezu keine Abhängigkeit vom

verwendeten Gasmischungsverhältnis aufweist. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, da sowohl aus der Betrachtung der Blindleistungsverluste als auch aus der Betrachtung des Ersatzschaltbildes deutlich wird, dass ein gleichartiges Verhalten des Plasmapotentials und der absorbierten Leistung für alle Gasmischungsverhältnisse zu erwarten ist. Dies legt weiterhin den Schluss nahe, dass die Fragmentation in der Gasphase und die dadurch bedingten elektrotechnischen Eigenschaften des Bulkplasmas für alle Gasmischungsverhältnisse ähnlich sind.

8.3. Untersuchung der physikalisch, technischen Materialkennwerte

Ziel aller hier durchgeführten Analysen ist es ein Bild des Abscheideprozesses zu erhalten. Dazu werden zunächst für die Anwendung wichtige physikalische und technische Materialkennwerte ermittelt.

Hilfreiche Informationen über den Plasmaprozess und die Fragmentierung erhält man aus der Betrachtung der Schichtabscheiderate. Die Schichtabscheiderate lässt sich ohne die Kenntnis weiterer Materialeigenschaften direkt aus der Zeit des Plasmaprozesses und der resultierenden Schichtdicke bestimmen. Die so ermittelte Schichtabscheiderate ist in Abbildung 30 (a) dargestellt.

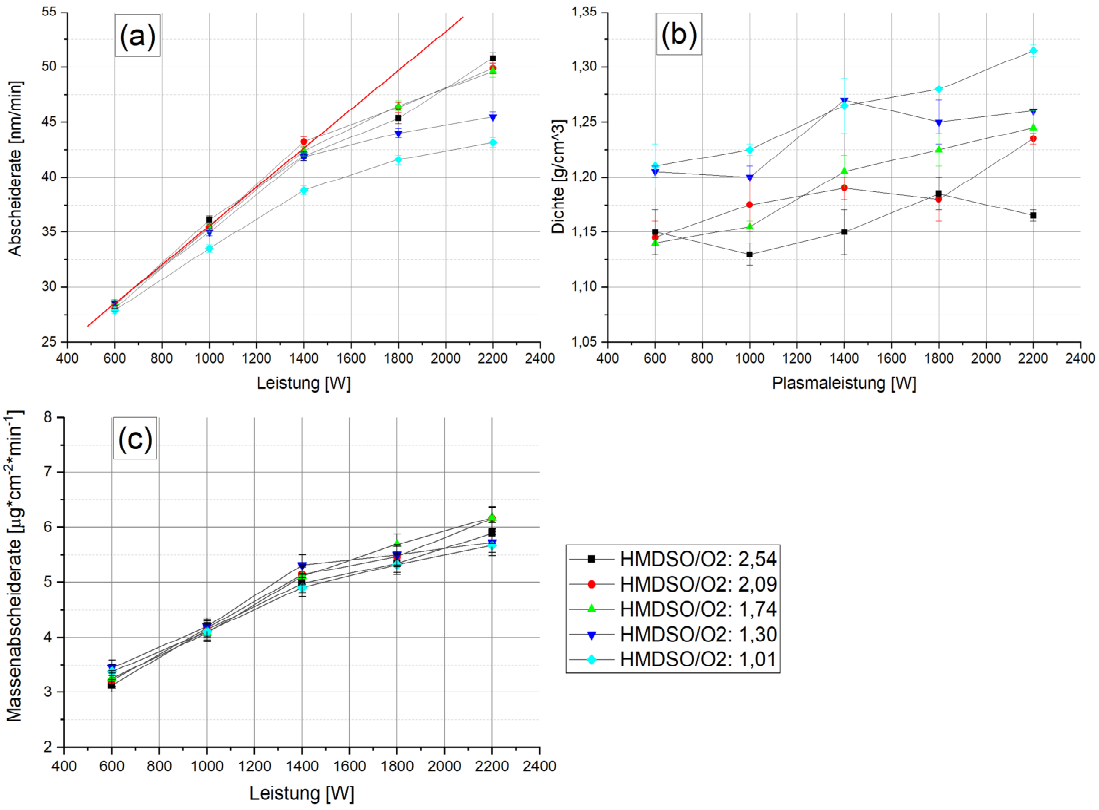

Abbildung 30: (a) Schichtabscheiderate auf Elektroden-Potential als Funktion der Plasmaleistung für verschiedene Gasmischungsverhältnisse, die rote Linie entspricht einem linearem Zusammenhang, (b) Mittels der SAW-Methode ermittelte Massendichten, (c) Massenabscheiderate auf der Elektrode, berechnet aus der Schichtabscheiderate und der Massendichte der Beschichtungen

Wie in der Abbildung zu sehen ist, ergibt sich für geringe Plasmaleistungen ein fast linearer Zusammenhang zwischen der Schichtabscheiderate und der eingestellten Generatorleistung. Oberhalb einer Leistung von 1400 W beginnt die Steigung der Kurve abzunehmen. Die Kurven scheinen in eine Sättigung zu laufen. Auffallend ist auch, dass das Gasmischungsverhältnis von 1,01 in der Abscheiderate deutlich von den anderen vier Gasmischungsverhältnissen nach unten abweicht. Auch erscheint bei dem Gasmischungsverhältnis von 1,01 der Verlauf in eine Sättigungskurve am deutlichsten

ausgeprägt. Aus der Literatur (Yasuda & Hirotsu, 1978; Hegemann *et al.*, 2001) ist bekannt, dass eine Sättigung der Abscheiderate mit dem Erreichen des Regimes des Leistungsüberschusses einhergeht. Dabei wurde jedoch nicht die Schichtabscheiderate, sondern die Massenabscheiderate betrachtet. Diese kann bei Kenntnis der Massendichte der jeweiligen Beschichtung aus der Schichtabscheiderate berechnet werden. Da bei den hier untersuchten Proben auch die Dichte mittels der SAW-Methode ermittelt wurden, siehe Abbildung 30 (b), kann, wie in Abbildung 30 (c) zu sehen, die Massenabscheiderate angegeben werden. Hier lässt sich feststellen, dass aus den Ergebnissen der Massendichte nur grobe Tendenzen abgeleitet werden können. Aufgrund der Fehlerbalken sind einige Beschichtungen hinsichtlich ihrer Massendichten nicht differenzierbar. Grundsätzlich steigt jedoch die Massendichte mit zunehmenden Sauerstoffgehalt der Prozessgase an. Außerdem erhöht eine Leistungserhöhung ebenfalls die Massendichte.

Basierend auf der Schichtabscheiderate sowie der mittels der SAW-Technik bestimmten Massendichte kann nun die Massenabscheiderate bestimmt werden, siehe Abbildung 30 (c).

Aus dieser Auftragung wird ersichtlich, dass keinesfalls der Sättigungsbereich der Massenabscheiderate erreicht ist. Somit lässt sich feststellen, dass alle Beschichtungen im sogenannten Precursorüberschuss abgeschieden werden. Dies bedeutet, dass die zur Verfügung stehende Energie nicht ausreicht, um den Precursor vollständig zu fragmentieren. Die Vorstellung von Yasuda geht so weit, dass bei hinreichender Leistung im Regime des Leistungsüberschusses eine Fragmentation in die Atome des Precursors stattfindet. Somit würde in diesen Bereichen die entstehende Beschichtung zunehmend aus atomaren Strukturelementen aufgebaut sein. Folglich entsteht eine Beschichtung mit maximaler Massendichte, daher nimmt die Massenabscheiderate nicht weiter zu und erreicht einen Grenzwert.

Für die hier untersuchten Beschichtungen trifft dies nicht zu. Die im Leistungsdefizit, auch als Precursor-Überschuss bezeichnet, abgeschiedenen Beschichtungen werden aus größeren Fragmenten gebildet, welche im Allgemeinen noch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Precursor aufweisen. Eine vertiefte Diskussion der Fragmentationsprozesse findet sich in Kapitel 9.

Die Ergebnisse der Massendichtebestimmung lassen sich durch die Ermittlung des Elastizitätsmoduls (E-Modul) verifizieren. Das E-Modul wird ebenfalls mittels der SAW-Methode bestimmt. Üblicherweise korrelieren das E-Modul und die Massendichte miteinander. Eine erhöhte Massendichte geht auch mit einem erhöhten E-Modul einher. Auch hinsichtlich des E-Moduls, siehe Abbildung 31 (a) sind die verschiedenen Gasmischungsverhältnisse teilweise nicht unterscheidbar. In dem untersuchten

Leistungsbereich nimmt das E-Modul lediglich leicht mit dem Sauerstoffgehalt im Plasmaprozess zu. Einen deutlicheren Einfluss hat die verwendete Plasmaleistung. Hier führt eine höhere Plasmaleistung auch zu einem höheren E-Modul.

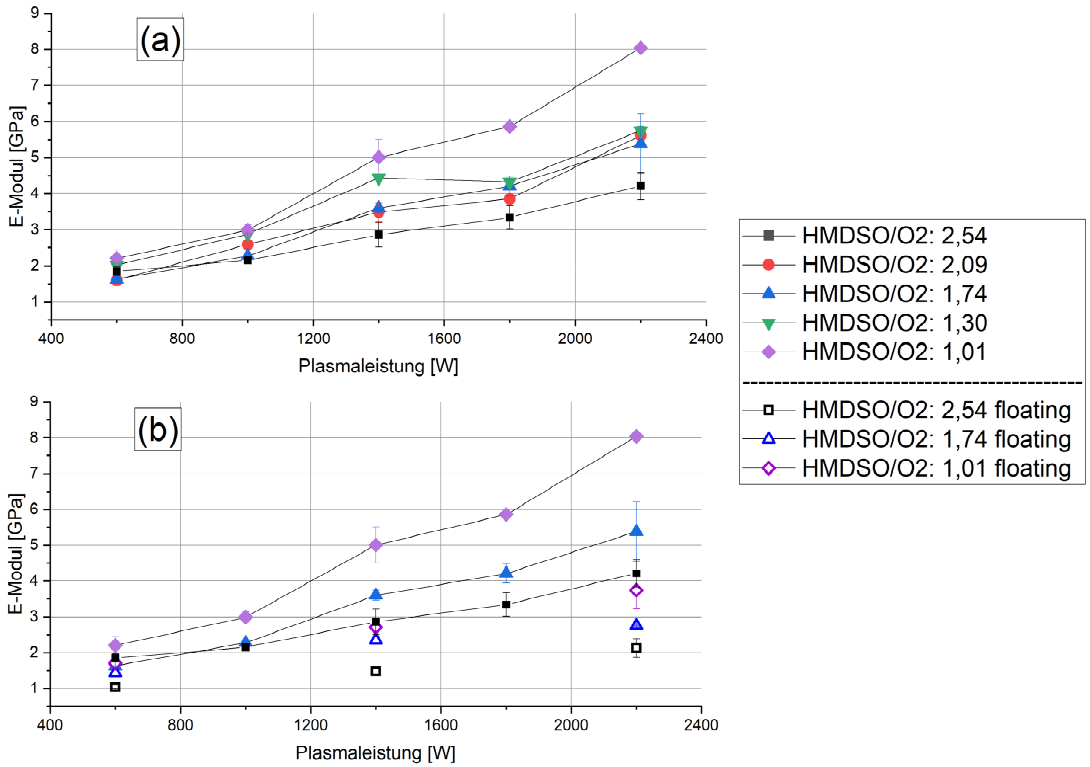

Abbildung 31: Elastizitätsmodul, gemessen mittels der SAW-Methode, (a) Beschichtungen abgeschieden auf der Elektrode, (b) Vergleich ausgewählter Beschichtungen abgeschieden im Floating Potential und auf Elektrode

Der Vergleich zwischen Beschichtungen, die im Floating Potential abgeschieden wurden, und Beschichtungen, die auf Elektrodenpotential abgeschieden wurden, ist exemplarische in Abbildung 31 (b) dargestellt. Der E-Modul für floatend abgeschiedene Beschichtungen ist insbesondere für hohe Plasmaleistungen im Vergleich zum Elektrodenpotential deutlich reduziert. Dieses Verhalten lässt sich sowohl für das Gasmischungsverhältnis von 1,01 als auch für das Verhältnis von 2,54 beobachten. Der Effekt ist bei dem Prozess mit mehr Sauerstoff im Beschichtungsprozess jedoch deutlicher ausgeprägt. Für niedrige Plasmaleistungen und einem deutlichen HMDSO-Überschuss findet sich lediglich ein kleiner Unterschied im E-Modul der Beschichtung zwischen Elektroden- und Floating-Potential. Da es sich bei allen untersuchten Beschichtungen um Siloxan-basierte Plasmapolymere handelt, kann angenommen werde, dass das geänderte E-Modul auf eine geänderte Vernetzungsdichte zurückzuführen ist. Die Vernetzung lässt sich primär durch ein Siloxannetzwerk beschreiben, siehe Abbildung 1 und Kapitel 2.3. Somit ist das Netzwerk der Beschichtungen im Floating-Potential vermutlich schwächer ausgeprägt als auf der Elektrode. Eine genaue Analyse und Diskussion der Vernetzungssituation wird in Kapitel 8.5.2 durchgeführt.

Eine weitere Eigenschaft, die für technische Anwendungen von Relevanz ist, stellt die Oberflächenenergie dar. Die Oberflächenenergie wurde, wie in Kapitel 5.2 erläutert, über Kontaktwinkelmessungen mit zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten, Wasser und Diiodmethan, ermittelt. Eine geringe Oberflächenenergie, insbesondere mit einem geringen polaren Anteil stellt eine stark hydrophobe Oberfläche dar. Dies bedeutet, dass der Randwinkel, welcher ein Wassertropfen auf der Festkörperoberfläche ausbildet, große Werte im Bereich bis etwas über 100° annimmt. In Abbildung 32 (a) ist ersichtlich, dass die Gesamtoberflächenenergie mit zunehmender Leistung sowie zunehmendem Sauerstoffgehalt ansteigt. Im Umkehrschluss nimmt der Wasserrandwinkel ab und die Benetzbarkeit mit Wasser zu. Trotz dieser Tatsache ist bemerkenswert, dass alle betrachteten Beschichtungen noch eine sehr niedrige Oberflächenenergie von kleiner 26 mN/m aufweisen.

Aufgrund dieser Eigenschaft können die untersuchten Beschichtungen technisch als Trennschichten bzw. Easy-to-Clean Beschichtungen eingesetzt werden. Das Ergebnis der Gesamtoberflächenenergie deutet darauf hin, dass an der Oberfläche der Beschichtungen eine große Zahl an Methylgruppen vorhanden ist. Andernfalls würde sich bei Siloxanen keine solch niedrige Oberflächenenergie ergeben. Um diesen Umstand näher zu beleuchten, wurde ebenfalls der polare Anteil der Oberflächenenergie ausgewertet, siehe Abbildung 32 (b).

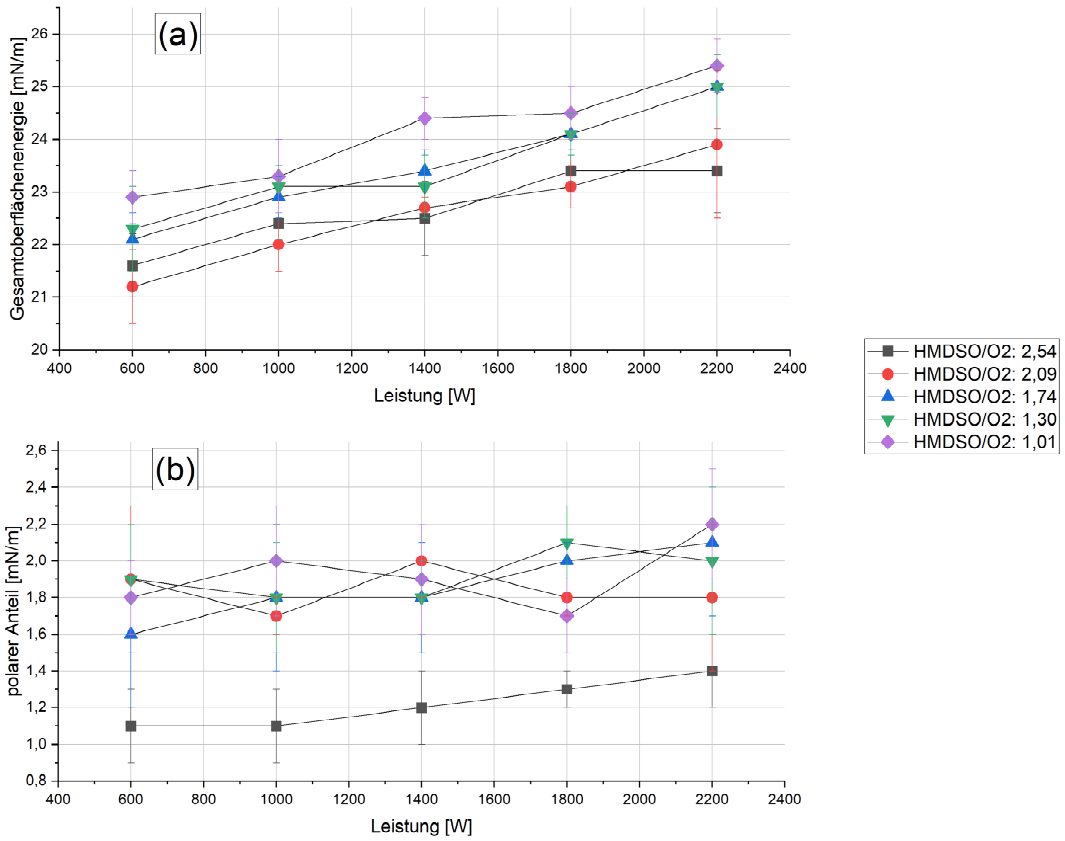

Abbildung 32: (a) Gesamtoberflächenenergie (mN/m) in Abhängigkeit des Gasmischungsverhältnis und der Plasmaleistung, (b) polarer Anteil (mN/m) der Oberflächenenergie

Der polare Anteil der Oberflächenenergie wird durch das Vorhandensein polarer Gruppen, z.B. OH-Gruppen hervorgerufen. Abbildung 32 zeigt, dass nicht nur die Gesamtoberflächenenergie sehr niedrig ist, sondern auch der polare Anteil der Oberflächenenergie. Somit sind alle abgeschiedenen Beschichtungen hydrophob. Zum Vergleich liegt die Oberflächenenergie von SiO_2 bei 48,9 mN/m (Shivamurthy *et al.*, 2019) und von PDMS bei 22,8 mN/m (Owens & Wendt, 1969). Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse der Oberflächenenergien in Abbildung 32 ist anzunehmen, dass die betrachteten Beschichtungen noch stark kohlenstoffhaltig sind. Eine detaillierte Untersuchung der chemischen Zusammensetzung findet sich in Kapitel 8.4. Die Annahme des hohen Kohlenstoffgehalts, abgeleitet aus der Oberflächenenergie, ist natürlich nicht allgemein gültig, jedoch weisen Siloxan-basierte Plasmapolymere nur dann eine so geringe Oberflächenenergie auf, wenn diese noch stark organisch sind. Hinsichtlich des polaren Anteils der Oberflächenenergie zeigt sich ein ähnliches Bild wie zuvor bei der Gesamtoberflächenenergie. Je mehr Leistung sowie insbesondere je mehr Sauerstoff während des Plasmaprozesses zur Verfügung steht, desto höher ist der polare Anteil.

Beim Vergleich zwischen Elektroden- und Floating-Potential fällt hinsichtlich der Oberflächenenergie auf, dass der polare Anteil im Rahmen des Fehlers identisch ist, Abbildung 33. Für die Gesamtoberflächenenergie, Abbildung 33, respektive den dispersen

Anteil, ergeben sich aber durchaus Unterschiede. Die Gesamtoberflächenenergie ist für alle Plasmaleistungen im Floating-Potential geringer als auf der Elektrode. Extrapoliert man gedanklich die Gesamtoberflächenenergie auf der Elektrode hin zu geringeren Plasmaleistungen, ergeben sich Werte in der Größenordnung der Schichtabscheidung im Floating-Potential. Der schon dargelegten Argumentation folgend müssten an der Oberfläche der floatend abgeschiedenen Beschichtungen mehr Methylgruppen präsent sein. Somit würde der Vernetzungsgrad sinken. Einen Zusammenhang zwischen CH_3-Gruppen und der resultierenden Oberflächenenergie zeigt auch ZISMAN, 1964 auf. So gibt Zisman für eine Oberfläche auf der geordnet vorliegende, als kristallin bezeichnete, CH_3 Terminierungen vorliegen eine Oberflächenenergie von 22 mN/m an, während eine Oberfläche mit einer adsorbierten Monolage CH_3 bereits eine Oberflächenenergie von 24 mN/m aufweist. Lineare Ketten von $–CH_2$- weisen laut ZISMAN, 1964 eine Oberflächenenergie von 31 mN/m auf. Diese Daten sind nur exemplarisch zu betrachten, da es sich um idealisierte Oberflächen handelt, jedoch unterstützen die Untersuchungen von Zisman die hier getroffene Aussage, dass unter floatenden Bedingungen abgeschiedene Beschichtungen einen geringeren Vernetzungsgrad aufweisen. Dieses Verhalten wurde bereits hinsichtlich des E-Moduls diskutiert, Abbildung 31. Die Vernetzung wird im Kapitel 8.5.2 näher erörtert.

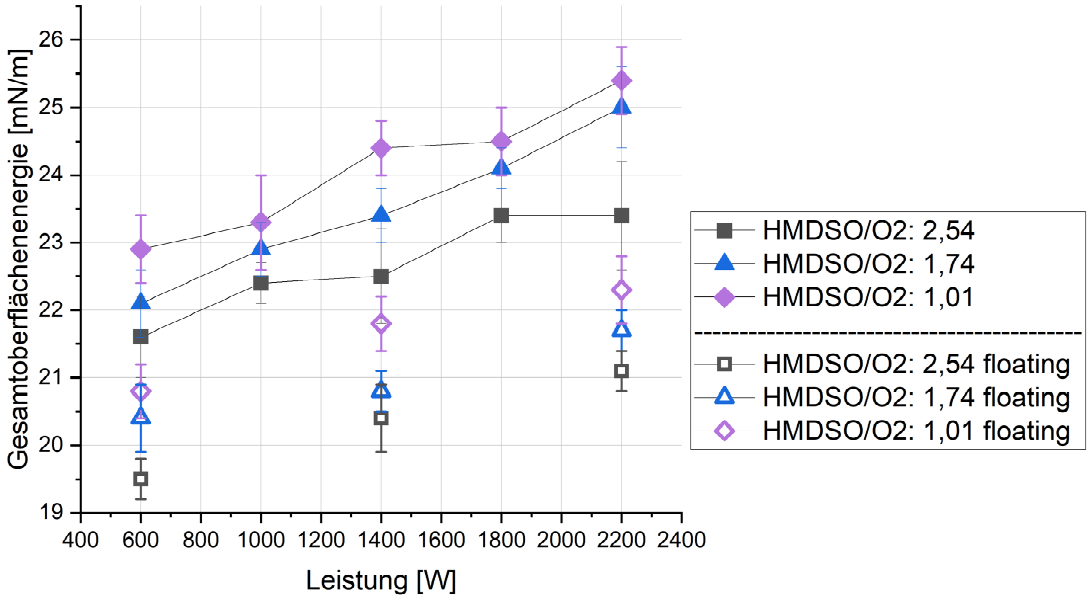

Abbildung 33: Vergleich der Gesamtoberflächenenergie zwischen Elektroden- und Floating-Potential

Eine weitere technisch relevante Größe, welche außerdem zusätzliche Hinweise zur Vernetzungsstruktur liefern kann, ist der Brechungsindex. Nimmt man eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung der untersuchten Beschichtungen an, so beschreibt der Brechungsindex die optische Dichte und somit den Vernetzungsgrad der plasmapolymeren Beschichtungen. Dies ist eine sehr einfache Näherung, jedoch zeigt sich, dass der Brechungsindex und die Massendichte korrelieren. Aufgrund der hohen Messgenauigkeit

des Ellipsometers können hier jedoch die Beschichtungen, im Gegensatz zur Massendichte deutlicher unterschieden werden.

Der Brechungsindex wird mittels winkelvariierender Spektralellipsometrie bestimmt. Bei den untersuchten Beschichtungen, abgeschieden auf der Elektrode, unterscheiden sich die Brechungsindizes je nach Plasmaleistung. Die Schwankungsbreite, hervorgerufen durch die verschiedenen Gasmischungsverhältnisse, ist jedoch klein im Vergleich zu den leistungsabhängigen Unterschieden, siehe Abbildung 34 (a) und (b). Die Abbildung 34 (a) zeigt die mittels spektraler Ellipsometrie ermittelten Verläufe des Brechungsindex für die verschiedenen Gasmischungsverhältnisse bei einer Plasmaleistung von 2200 W. Bei gleicher Leistung finden sich für die verschiedenen Gasmischungsverhältnisse nur sehr kleine Unterschiede, daher sind in Abbildung 34 (b) die Mittelwerte der Brechungsindizes bei verschiedenen Leistungen aufgetragen. Die Werte der verschiedenen Gasmischungsverhältnisse wurden jeweils zur Mittelwertbildung und zur Bestimmung der Standardabweichung verwendet.

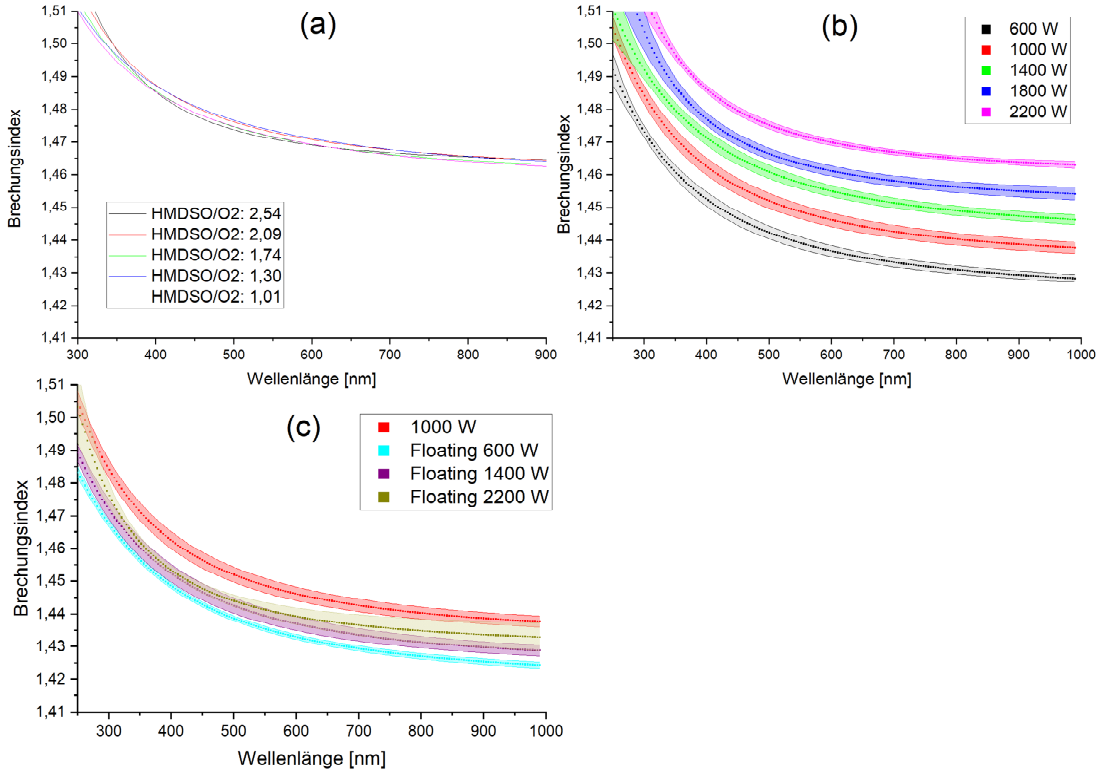

Abbildung 34: (a) Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge für eine Plasmaleistung von 2200 W und verschiedene Gasmischungsverhältnisse, (b) Mittelwerte und Standardabweichung der verschiedenen Gasmischungsverhältnisse für verschiedene Plasmaleistungen auf Elektrodenpotential, (c) Mittelwerte der drei Gasmischungsverhältnisse (1,01 , 1,74 und 2,54) für drei verschiedene Plasmaleistungen im Floating-Potential, zum Vergleich der Mittelwert aus Abbildung (b) für 1000 W

Beim Übergang vom Elektroden-Potential zum Floating-Potential bleibt dieser leistungsabhängige Zusammenhang bestehen, Abbildung 34 (c). Jedoch ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Leistungen hier deutlich geringer.

Auch im Floating-Potential ist es möglich, die Mittelwerte der drei Gasmischungsverhältnisse für die verschiedenen Leistungen zu betrachten. Hier zeigt sich ein analoges Bild wie auf der Elektrode. Der Gesamtbrechungsindex im Floating-Potential liegt für alle Leistungen jedoch auf einem Niveau, welches weniger als 1000W auf der Elektrode entspricht, obwohl Leistungen von 2200W im Floating-Potential betrachtet wurden. Bei einer Leistung von 1400W und Abscheidung im Floating-Potential liegt der Brechungsindex im Bereich des Brechungsindex einer Beschichtung mit 600W auf der Elektrode.

Der Brechungsindex kann in Kombination mit der chemischen Zusammensetzung Informationen zum Vernetzungsgrad liefern. Hierzu kann man zwei Beschichtungen betrachten, welche dieselbe Zusammensetzung aufweisen, jedoch eine geänderte Massendichte besitzen. Die erhöhte Massendichte ergibt gleichzeitig eine höhere optische Dichte und somit einen höheren Brechungsindex. Würde man also annehmen, dass alle Beschichtungen dieselbe chemische Zusammensetzung aufweisen, legt der Brechungsindex nahe, dass bei höheren Plasmaleistungen jeweils eine höhere Massendichte erzeugt wird, hervorgerufen durch eine stärkere Vernetzung. Einhergehend steigt der E-Modul. Diese Annahme korreliert mit den dargestellten Ergebnissen. Eine genauere Analyse der Vernetzungsstruktur findet sich im Kapitel 8.5.2.

8.4. Untersuchung der chemischen Zusammensetzung

Bevor die Ergebnisse der chemischen Analysen vorgestellt werden, ist es wichtig kurz die chemische Struktur von Plasmapolymeren, vgl. Kapitel 2.2, darzulegen. Plasmapolymere können als Makromoleküle betrachtet werden, wobei sie keine Wiederholeinheit aufweisen, wie es sonst bei Polymeren üblich ist. Plasmapolymere sind amorphe und 3-dimensional hochvernetzte Systeme. Aufgrund des hohen Vernetzungsgrad zeigen Plasmapolymere teilweise Eigenschaften vergleichbar zu Duromeren. So fehlt üblichen Plasmapolymeren jegliches thermoplastisches Verhalten, die Beschichtungen können nicht aufgeschmolzen werden, sondern besitzen eine Zersetzungstemperatur.

Die Bildung von Plasmapolymeren findet weder durch Kettenwachstums- noch durch Stufenwachstumsreaktionen statt, Kapitel 2.2. Bedingt durch die im Plasma vorhandenen hochreaktiven Ionen, Radikale und angeregten Neutralteilchen, sowie durch UV-Strahlung, findet ein Wachstum über unterschiedliche Reaktionskanäle an beinahe beliebigen

Positionen des Netzwerks des bereits abgeschiedenen Plasmapolymers statt. Selbst in der Gasphase erfolgen insbesondere in dichten Plasmen erste Vernetzungsreaktionen. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, dass bei Plasmaprozessen sowohl ein Schichtwachstum als auch ein simultanes plasmachemisches Trockenätzen der bereits abgeschiedenen Beschichtung stattfindet (Yasuda, 1981; Hegemann *et al.*, 2007). Somit wird die bereits gebildete Beschichtung kontinuierlich durch Wachstums- und Ätzprozesse verändert. Trotzdem ist die Zusammensetzung in Summe, verbunden mit den Schichteigenschaften dieser Stoffe, äußert reproduzierbar darstellbar.

Für Plasmapolymere auf Basis von Hexamethyldisiloxan, HMDSO, in der Literatur auch als pp-HMDSO bezeichnet, können, basierend auf den eben genannten Punkten, einige allgemeine Eigenschaften beschrieben werden. Üblicherweise entstehen Plasmapolymere, welche unlöslich in organischen Lösemitteln sind. Die Ausbildung des Netzwerkes beruht vor allem auf Si-O Bindungen. Dieses Netzwerk entsteht bereits bei der Verwendung von reinem HMDSO, (Rau & Kulisch, 1994). Bei Zugabe von Sauerstoff wird dieses Netzwerk noch verstärkt, bis schließlich eine SiO_2-ähnliche Beschichtung entsteht.

Das atomare Verhältnis bei Plasmapolymeren beschreibt lediglich den über das gesamte Makromolekül gemittelten Wert und nicht wie sonst häufig üblich eine Wiederholeinheit. Vor dem Hintergrund eines hochvernetzten Makromoleküls müssen die folgenden Analyseaspekte unter Einbeziehung der einschlägigen Literatur betrachtet werden.

Bei der chemischen Analyse der Beschichtungen wird mittels XPS die elementare Zusammensetzung bestimmt. Die daraus bestimmten Verhältnisse von C/O und O/Si sind charakteristisch für die Bildung von sogenannten Siloxanen. Sie liefern einen Eindruck über die Stärke der Vernetzung der jeweiligen Schicht. Das O/Si-Verhältnis kann von 0,5 bei HMDSO bis zu dem Wert 2 bei SiO_2 variieren.

Einen wichtigen Hinweis für das Vorhandensein von Alkylen-Brücken, siehe Kapitel 8.5, stellt das mittels Mikroelementaranalyse ermittelte H/C-Verhältnis dar. Der verwendete Precursor HMDSO besitzt die Summenformel $C_6H_{18}OSi_2$ wobei hier der Wasserstoff in Form von 6 CH_3-Gruppen vorliegt. Bewegt sich das H/C-Verhältnis im Bereich von ca. 2 bis zu einem Wert kleiner als 3 kann davon ausgegangen werden, dass eine Ausbildung von Alkylen-Brücken stattgefunden hat. Basierend auf der chemischen Analyse der Beschichtungen kann nachfolgend, wie in Kapitel 8.5.2 beschrieben, der jeweilige Vernetzungsgrad berechnet werden.

Zunächst wurden IRRAS-Messungen durchgeführt. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 35 dargestellt und die Bandenzuordnung gemäß Tabelle 2 vorgenommen. Bei allen Beschichtungen sind dieselben Banden im IRRAS-Spektrum vorhanden. Lediglich die

Höhenverhältnisse der Peaks zueinander unterscheiden sich. Eine wichtige Voraussetzung ist außerdem, dass bei den betrachteten Banden keine nennenswerten Verschiebungen, noch zum Beispiel eine deutliche Verbreiterung des Si-O-Si Signals zwischen den verglichenen Plasmapolymeren vorliegt. Aufgrund dieser Erkenntnis werden die Spektren über einen Peakhöhenvergleich ausgewertet. Hierzu wurde darauf geachtet, dass alle Beschichtungen mit der gleichen Schichtdicke untersucht wurden. Außerdem sei auf die Annahme hingewiesen, dass die Intensität der Banden linear mit der Anzahl der jeweiligen Strukturelemente zusammenhängt. Da hier mittels der IR-Messungen jedoch nur Tendenzen aufgezeigt werden sollen und diese mit den genaueren XPS-Analysen verglichen werden, ist diese Annahme hinreichend.

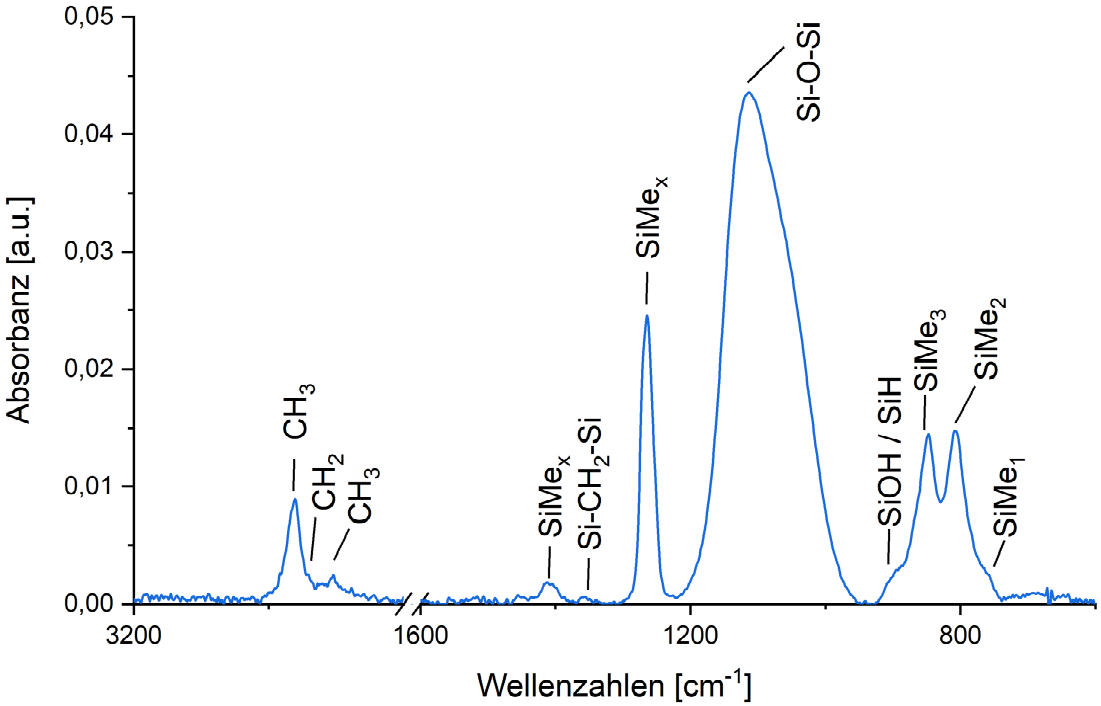

Abbildung 35: Beispielhaftes IRRAS Spektrum mit typischen Banden siliziumorganischer Plasmapolymere

Hierzu werden die jeweils relevanten Bereiche der IR-Spektren ausgewertet. Um die Tendenzen klarer sichtbar zu machen, werden jeweils die Verhältnisse ausgewählter Peakhöhen gebildet und in Abhängigkeit von der Plasmaleistung dargestellt.

Da im IR-Spektrum die verschiedenen Oxidationszustände des Siliziums, welche das Siloxannetzwerk repräsentieren, keine separaten Peaks aufweisen, sondern alle Oxidationszustände sich in dem asymmetrischen Si-O-Si- Peak bei 1116 cm^{-1} überlagern, ist es schwierig, eine genaue Beschreibung des Siloxannetzwerks mittels IR vorzunehmen. Jedoch kann ausgehend vom Precursor HMDSO das Verhältnis des Strukturelements $Si-(CH_3)_3$, welches eine Bande bei 848 cm^{-1} zeigt, im Vergleich zum Si-O Netzwerk

(1116 cm^{-1}) betrachtet werden. Dieses Verhältnis beschreibt die Menge des primären Oxidationszustands ($Si-(O)_1$) in Bezug zum gesamten Si-O-Netzwerk.

Bei dieser Betrachtungsweise kann vergleichend festgestellt werden, ob der Anteil der $Si-(CH_3)_3$ Gruppen durch die Prozessparameter beeinflusst wird. Da wie bereits beschrieben das Strukturelement $Si-(CH_3)_3$ unmittelbar aus dem Precursor HMDSO stammt, sollte dieses somit je nach Fragmentierungsgrad unterschiedlich häufig vorkommen. Denn bei höheren Plasmaleistungen intensiviert sich die Plasmaentladung, der Precursor wird stärker fragmentiert, wodurch das Verhältnis der Höhe des Peaks der $Si-(CH_3)_3$ Bande im Vergleich zur Si-O-Si Bande abnehmen sollte.

Das in Abbildung 36 dargestellte Verhältnis von $Si-(CH_3)_3$ zu Si-O-Si zeigt die erwartete Abnahme der $Si-(CH_3)_3$ Gruppen mit zunehmender Plasmaleistung für alle Gasmischungsverhältnisse (Abscheidung auf Elektrodenpotential). Des Weiteren ist ersichtlich, dass das Verhältnis der $Si-(CH_3)_3$ Bande (848 cm^{-1}) zur Si-O Bande (1116 cm^{-1}) bei einem kleineren Verhältnis von HMDSO zu O_2 stärker abnimmt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Beschichtungen mit einem Gasmischungsverhältnis von 1,01 stärker über Si-O-Si Gruppen vernetzt sind als es für das Gasmischungsverhältnis von 2,54 der Fall ist. Bei einem erhöhten Anteil von O_2 im Prozessgas, steigt die Wahrscheinlichkeit der Bildung von sehr stabilen Si-O-Si Bindungen. Wie in Abbildung 36 zu sehen, ergibt sich eine logische Reihe für die betrachteten Gasmischungsverhältnisse.

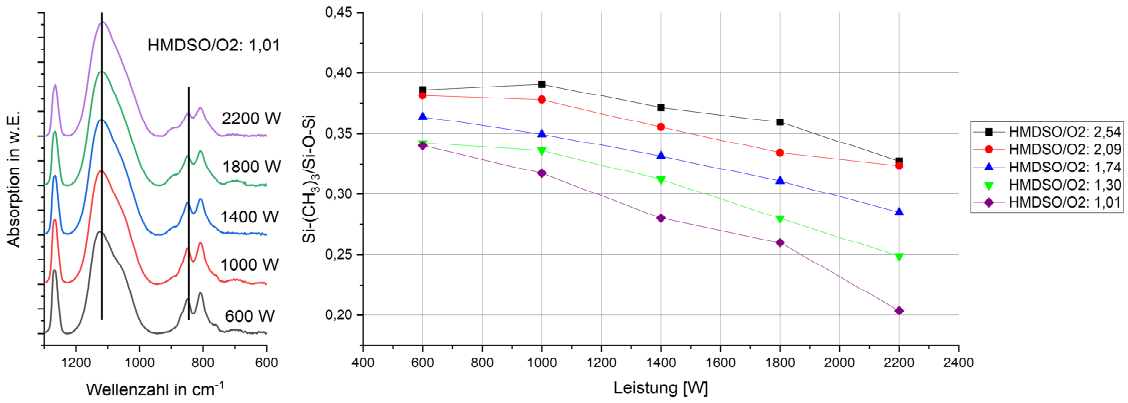

Abbildung 36: Links: Beispielhafte Spektren für die untersuchten Plasmaleistungen bei einem Verhältnis von HMDSO/O_2=1,01, Linien markieren die betrachteten Banden, rechts: Peakhöhenverhältnis von $Si-(CH_3)_3$ (848 cm^{-1}) zu Si-O-Si (1116 cm^{-1}), für die verwendeten Gasmischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Leistung, abgeschieden auf Elektrodenpotential

Um ein Modell der Schichtabscheidung entwickeln zu können, werden im IRRAS Schichten betrachtet, die im Floating-Potential abgeschieden wurden. In Abbildung 37 (c) ist ein Vergleich der Verhältnisse der Peakhöhen für das Gasmischungsverhältnis von 1,01 für die Abscheidung auf Elektrode und im Floating- Potential gezeigt.

Im Floating-Potential liegt das Verhältnis von Si-$(CH_3)_3$ zu Si-O-Si deutlich über demjenigen auf Elektrodenpotential. Somit kann der Schluss gezogen werden, dass im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen für dieses Gasmischungsverhältnis einen geringeren Fragmentationsgrad des Precursors aufweisen.

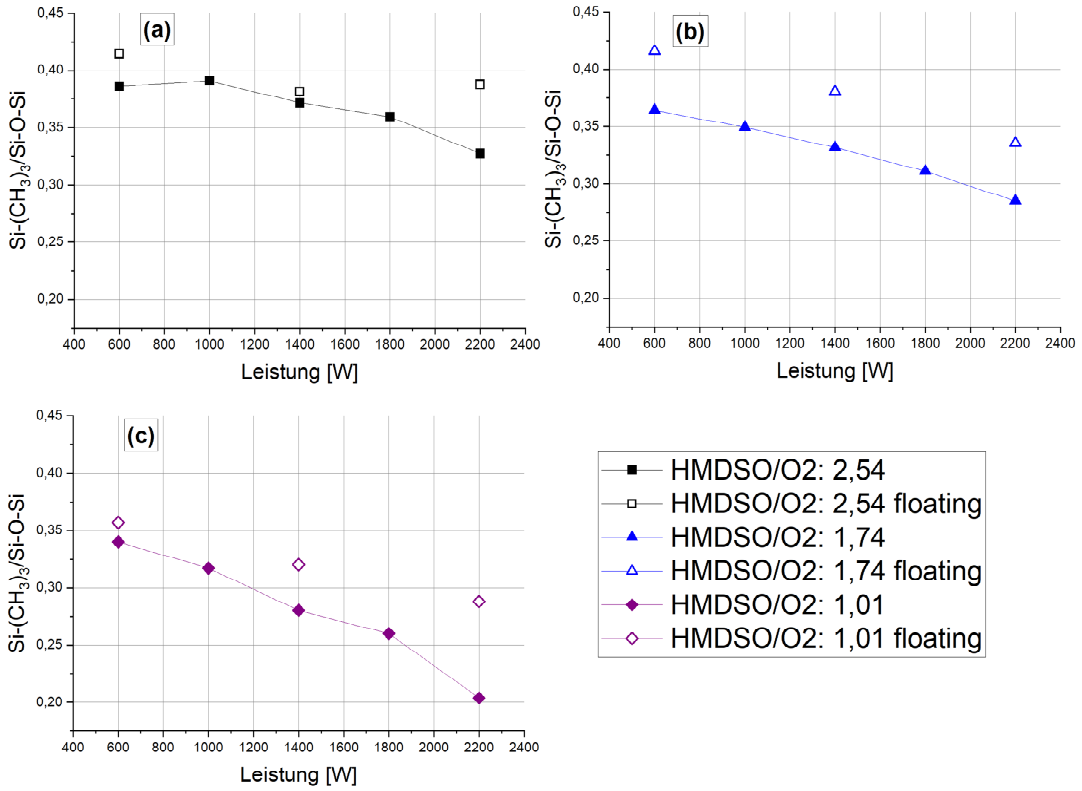

Abbildung 37: Verhältnis der Peakhöhen von $Si(CH_3)_3$ (848 cm^{-1}) zu Si-O-Si (1116 cm^{-1}), (a) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 2,54 als Funktion der Leistung für die Abscheidung auf Elektroden- und im Floating-Potential, (b) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 1,74, (c) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 1,01

Für die Gasmischungsverhältnisse von HMDSO/O_2=1,74 sowie HMDSO/O_2=2,54 ergibt sich ein vergleichbares Bild, siehe Abbildung 37 (a) und (b). Somit lässt sich, basierend auf den Ergebnissen der IRRAS-Untersuchungen, feststellen, dass jeweils in den Beschichtungen, welche direkt auf der Elektrode abgeschieden wurden ein geringerer Anteil an Si-$(CH_3)_3$ vorliegt als in dem Fall, dass die Beschichtung unter Floating-Potential Bedingungen erzeugt wurde. Somit liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Methylgruppen nicht nur in der Gasphase, sondern insbesondere auch an der Oberfläche abstrahiert werden. Andernfalls wären ähnliche Si-$(CH_3)_3$ Gruppenanteile sowohl im Floating- als auch auf Elektroden-Potential zu erwarten.

Ergänzend zur Betrachtung der vom HMDSO eingebrachten Si-$(CH_3)_3$ Gruppe kann der Gesamtanteil der als Methylgruppe am Silizium vorliegende Kohlenstoff betrachtet werden. Dies ist hinsichtlich des Netzwerks ebenfalls interessant, da mittels HMDSO über eine Plasmapolymerisation sowohl stark organische Beschichtungen, vernetzte Siloxane als

auch anorganisches SiO_2 abgeschieden werden kann. Bei der plasmapolymeren Abscheidung von SiO_2 verschwindet die Si-$(CH_3)_x$-Bande unter geeigneten Umständen vollständig. Für die hier betrachteten Beschichtungen ist jedoch immer eine deutliche Si-$(CH_3)_x$-Bande erkennbar, siehe Abbildung 38. Daher wird die Si-$(CH_3)_x$ (1265 cm^{-1}) Bande ebenfalls in Bezug zur Si-O-Si Bande gesetzt. Die Si-$(CH_3)_x$ Bande beinhaltet die drei Banden mit einer Methylgruppe bis zu drei Methylgruppen je Siliziumatom. Da ausgehend vom Precursor der Kohlenstoff immer an ein Siliziumatom gebunden ist, kann damit eine Aussage über das Verhalten des Gesamtkohlenstoffgehalts getroffen werden.

Wie in Abbildung 38 dargestellt nimmt das Verhältnis von Si-$(CH_3)_x$ zu Si-O-Si mit zunehmender Plasmaleistung bei allen Gasmischungsverhältnissen ab. Dieser Trend eines abnehmenden Gesamtkohlenstoffgehalts müsste sich auch in den XPS-Ergebnissen zeigen. Diese werden am Ende des Kapitels diskutiert. In Abbildung 38 ist erkennbar, dass die Abnahme für alle Gasmischungsverhältnisse etwa gleich stark ausgeprägt ist. Dies ist ein Unterschied zu dem Verhältnis von Si-$(CH_3)_3$ zu Si-O-Si, vgl. Abbildung 36.

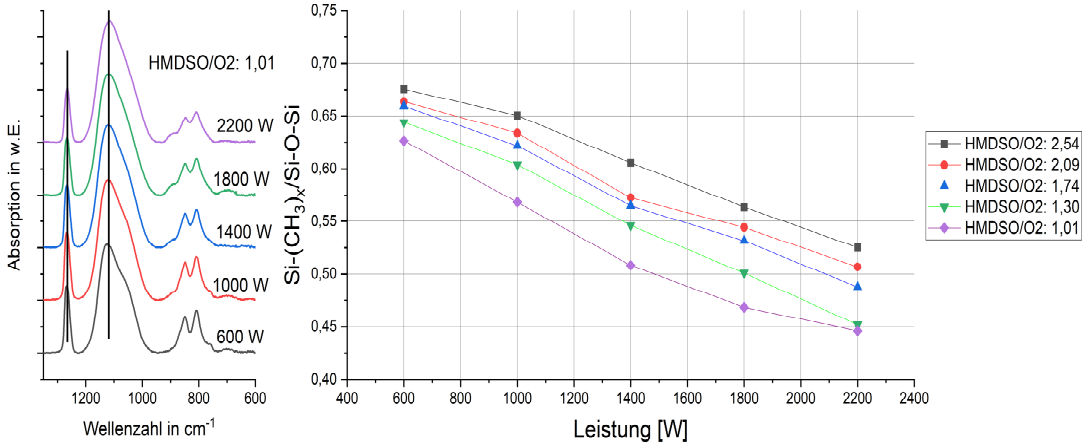

Abbildung 38: links: beispielhafte Spektren für die untersuchten Plasmaleistungen bei einem Verhältnis von HMDSO/O_2=1,01, Linien markieren die betrachteten Banden, rechts: Verhältnis der Peakhöhen von Si$(CH_3)_x$ (1265 cm^{-1}) zu Si-O-Si (1116 cm^{-1}), für die verwendeten Gasmischungsverhältnisse als Funktion der Leistung

Auch für das Verhältnis von Si-$(CH_3)_x$ zu Si-O-Si ist der Vergleich zwischen der Abscheidung auf der Elektrode und unter floatenden Bedingungen von Interesse. Wie in Abbildung 39 zu erkennen, steigt die Gesamtmenge von an Silizium gebundenen Methylgruppen im Floating- Potential gegenüber dem Elektrodenpotential deutlich an. Dies gilt für alle betrachteten Gasmischungsverhältnisse, jedoch ist eine Abhängigkeit des Anstiegs von der Plasmaleistung erkennbar. Bei einem Gasmischungsverhältnis von HMDSO zu O_2 von 2,54 und geringer Plasmaleistung liegt das Peakverhältnis der floatend abgeschiedenen Beschichtung leicht unterhalb desjenigen auf Elektrode. Für höhere Plasmaleistungen ist das Verhältnis von Si-$(CH_3)_x$ zu Si-O-Si jedoch wieder erhöht. Das Verhältnis von Si-$(CH_3)_x$ zu Si-O-Si nimmt im Floating-Potential mit zunehmender

Plasmaleistung ab, vgl. Abbildung 39, jedoch ist diese Abnahme für die verschiedenen Gasmischungsverhältnisse unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei einem Gasmischungsverhältnis von 1,01 nimmt das Peakverhältnis am stärksten ab, während das Gasmischungsverhältnis von 2,54 keine Abhängigkeit von der Leistung im Floating-Potential mehr zeigt. Wie bereits beschrieben, zeigen die Beschichtungen, welche auf Elektrodenpotential abgeschieden wurden, vgl. Abbildung 38, jedoch eine gleichbleibende Abnahme des Peakverhältnisses von Si-$(CH_3)_x$ zu Si-O-Si für alle Gasmischungsverhältnisse.

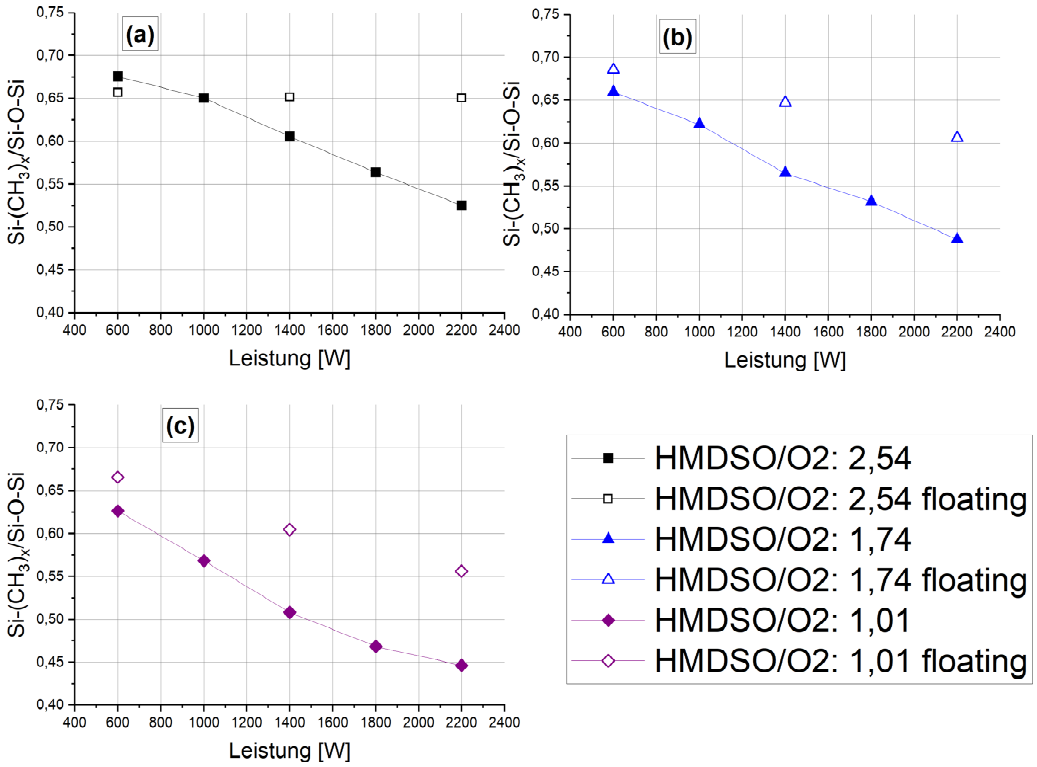

Abbildung 39: Verhältnis der Peakhöhen von Si$(CH_3)_x$ (1265 cm^{-1}) zu Si-O-Si (1116 cm^{-1}), (a) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 2,54 als Funktion der Leistung für die Abscheidung auf Elektrodenpotential und im Floating-Potential, (b) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 1,74, (c) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 1,01

Der Vergleich zwischen dem Floating-Potential und dem Elektrodenpotential entspricht den Erwartungen basierend auf der ersten Betrachtung des Verhältnisses der Si-$(CH_3)_3$ Bande (848 cm^{-1}) zur Si-O Bande (1116 cm^{-1}), vgl. Abbildung 36. Da die Si-$(CH_3)_x$ Bande (1265 cm^{-1}) die symmetrische Biegeschwingung darstellt und somit unabhängig von der genauen Anzahl der Methylgruppen je Siliziumatom ist, ist es naheliegend dass die Si-$(CH_3)_x$ Bande mit der Abnahme der Si-$(CH_3)_3$ Bande ebenfalls abnimmt.

Aus den Betrachtungen der Si-$(CH_3)_x$ Bande bei im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen lässt sich ableiten, dass bei einem Gasmischungsverhältnis von 1,01 bei zunehmender Plasmaleistung weniger CH_3-Gruppen je Siliziumatom vorhanden sind als

bei einem höheren Gasmischungsverhältnis. Bei dem Gasmischungsverhältnis von 2,54 ist das Verhältnis von Si-$(CH_3)_x$ zu Si-O-Si bei der Abscheidung im Floating-Potential für alle betrachteten Plasmaleistungen konstant, vgl. Abbildung 39 (a). Dieses Verhalten kann sowohl durch eine zunehmende Oxidation des Netzwerkes als auch durch das Entstehen von Alkylenbrücken bei den geringeren Gasmischungsverhältnissen erklärt werden. Eine genauere Betrachtung dieses Verhaltens wird mittels XPS und Mikroelementaranalyse durchgeführt.

Die Abnahme der Methylgruppen und somit des Kohlenstoffs mit der Leistung ist in den XPS-Ergebnissen klar erkennbar, Abbildung 40. Zunächst wird hier die chemische Zusammensetzung der auf der Elektrode abgeschiedenen Beschichtungen betrachtet. Hier nimmt für jedes Gasmischungsverhältnis das C/Si-Verhältnis bei steigender Plasmaleistung ab.

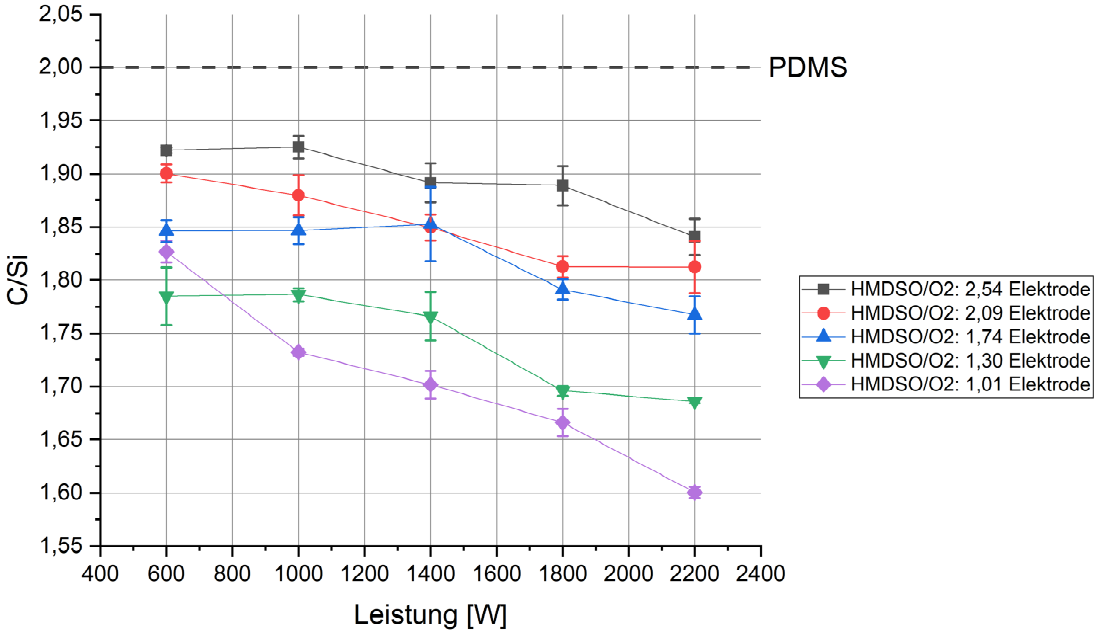

Abbildung 40: C/Si-Verhältnis aus XPS Übersichtsspektren für verschiedene Gasmischungen als Funktion der Plasmaleistung

Alle Gasmischungsverhältnisse weisen ein C/Si-Verhältnis auf, welches geringer ist als bei linearem PDMS. Dies ist ein sinnvolles Ergebnis, da Plasmapolymere im Allgemeinen deutlich stärker vernetzt sind als lineare Siloxanketten. Zu bemerken ist auch, dass alle Beschichtungen ein deutlich niedrigeres C/Si-Verhältnis zeigen als HMDSO. Der Precursor HMDSO weist ein Verhältnis von $\mathrm{C/Si} = 3$ auf.

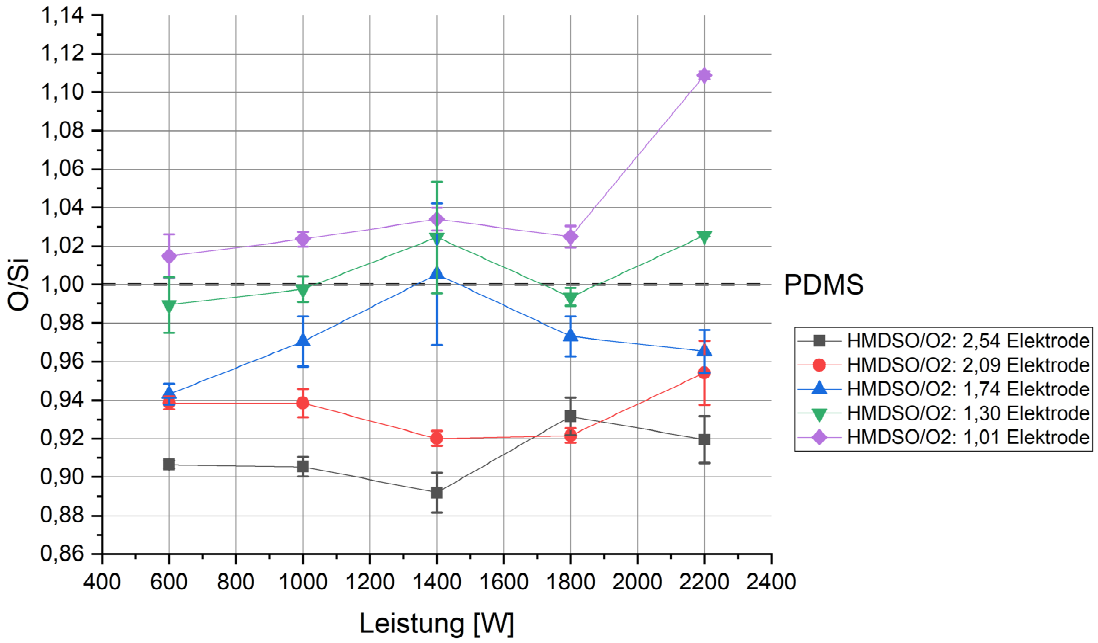

Abbildung 41: O/Si-Verhältnis bestimmt mit XPS für verschiedene Gasmischungsverhältnisse und Plasmaleistungen

Betrachtet man das O/Si-Verhältnis, Abbildung 41, ist der Mittelwert etwas geringer als für PDMS. Lediglich die beiden Gasmischungsverhältnisse HMDSO/O_2=1,01 und 1,30, also die Mischungen mit viel Sauerstoff, liegen bei dem Wert O/Si=1 bzw. leicht darüber. Im Vergleich zum HMDSO ($O/Si = 0{,}5$) ist das Verhältnis jedoch deutlich angestiegen.

Um dieses Verhalten genauer zu betrachten, ist in Abbildung 42 ergänzend das C/O-Verhältnis dargestellt. Hierbei läge der Referenzwert des HMDSO bei $\mathrm{C/O} = 6$, wie bereits bei den anderen atomaren Verhältnissen ist die sinnvollere Referenz jedoch PDMS mit einem Wert von $\mathrm{C/O} = 2$.

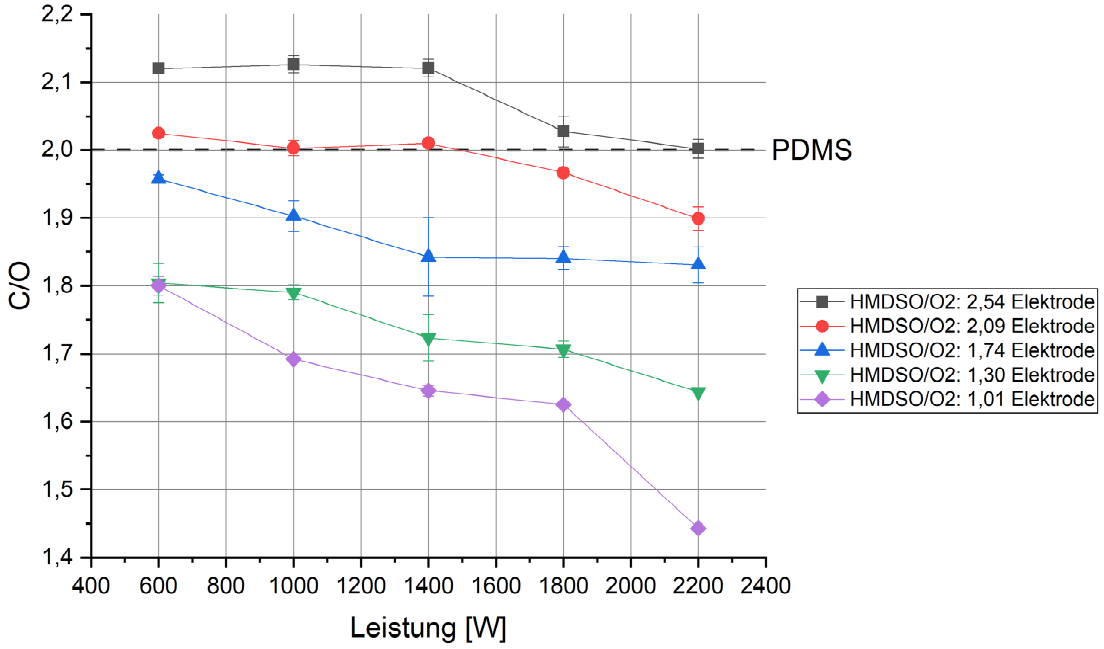

Abbildung 42: C/O-Verhältnis bestimmt mittels XPS für verschiedene Gasmischungsverhältnisse und Plasmaleistungen

Die Gasmischungsverhältnisse, welche ein sehr geringes O/Si-Verhältnis aufweisen, nämlich HMDSO/O_2 = 2,54 und 2,09, weisen widerspruchsfrei hier ein sehr hohes C/O-Verhältnis auf. Dieses liegt höher als bei linearem PDMS.

Zusätzlich zur Betrachtung der atomaren Verhältnisse kann eine Dekonvolution des Si2p-Peaks der XPS-Spektren durchgeführt werden. Hierbei wird der gemessene Peak in die vier möglichen Oxidationszustände des Siliziums zerlegt. Dabei werden die jeweiligen Oxidationszustände jeweils durch Duplett-Peaks gefittet. Die genauen energetischen Lagen und sonstigen Details des Peak-Fittings finden sich in Kapitel 4.1.

Wie in Abbildung 43 dargestellt, nimmt der prozentuale Anteil von Si-$(O)_1$, des primären Oxidationszustands des Siliziums, mit abnehmenden Gasmischungsverhältnis HMDSO/O_2 ab. Je mehr Sauerstoff im Prozess zur Verfügung steht, desto seltener findet sich nur ein Sauerstoffatom gebunden am Siliziumatom. Mit zunehmender Leistung des Plasma-prozesses wird dieser Effekt verstärkt.

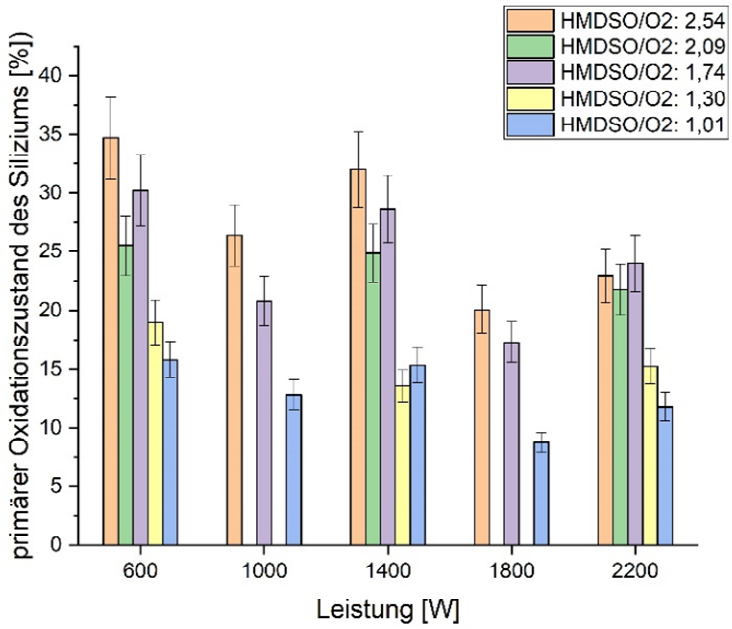

Abbildung 43: Ergebnis der Dekonvolution des Si2p-Signals aus den XPS-Messungen für den primären Oxidationszustand

Hingegen ist bei Si-$(O)_2$, dargestellt in Abbildung 44, im Rahmen des Fehlers keine Leistungsabhängigkeit feststellbar. Weder eine Erhöhung des Sauerstoffanteils noch eine Erhöhung der Plasmaleistung führen zu einer Veränderung des prozentualen Anteils des sekundären Oxidationszustands. Dieser ist mit im Mittel von etwa 60% recht hoch. Es bilden sich also bezüglich der Siloxangruppen viele Segmente als lineare Kette.

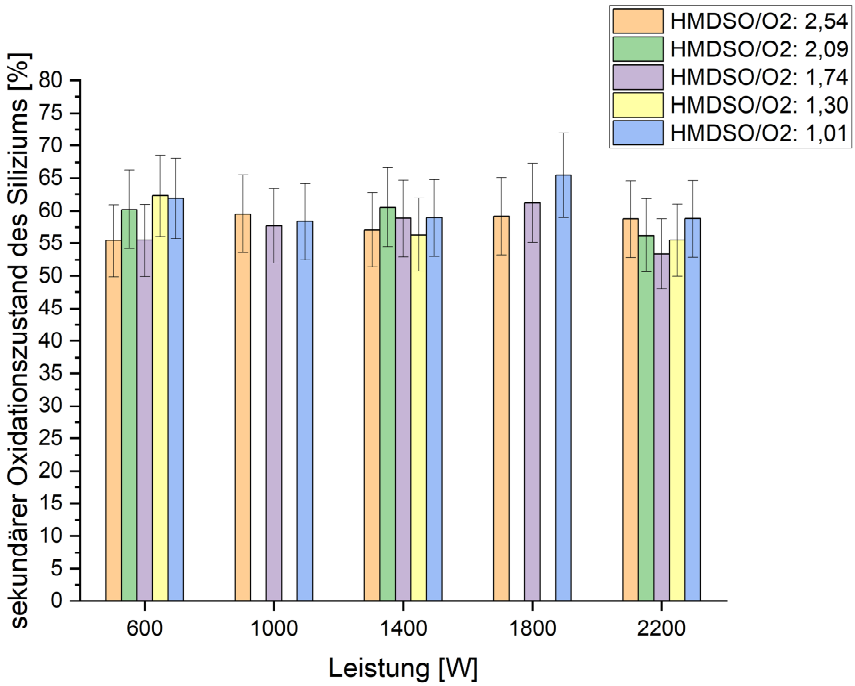

Abbildung 44: Ergebnis der Dekonvolution des Si2p-Signals aus den XPS-Messungen für den sekundären Oxidationszustand

Ähnlich wie der primäre Oxidationszustand ist auch der tertiäre Oxidationszustand, $Si\text{-}(O)_3$, vom Gasmischungsverhältnis abhängig. Hierbei nimmt jedoch der tertiäre Zustand mit zunehmenden Sauerstoffgehalt zu. Abhängig vom jeweiligen Gasmischungsverhältnis ist die Zunahme des tertiären Zustands mit zunehmender Leistung unterschiedlich stark ausgeprägt. So ist für das Verhältnis $HMDSO/O_2$=2,54 eine Zunahme von etwa 7% auf über 15% festzustellen, während der höhere Wert von etwa 20% für das Verhältnis $HMDSO/O_2$=1,01 lediglich auf einen Wert von etwa 25% ansteigt.

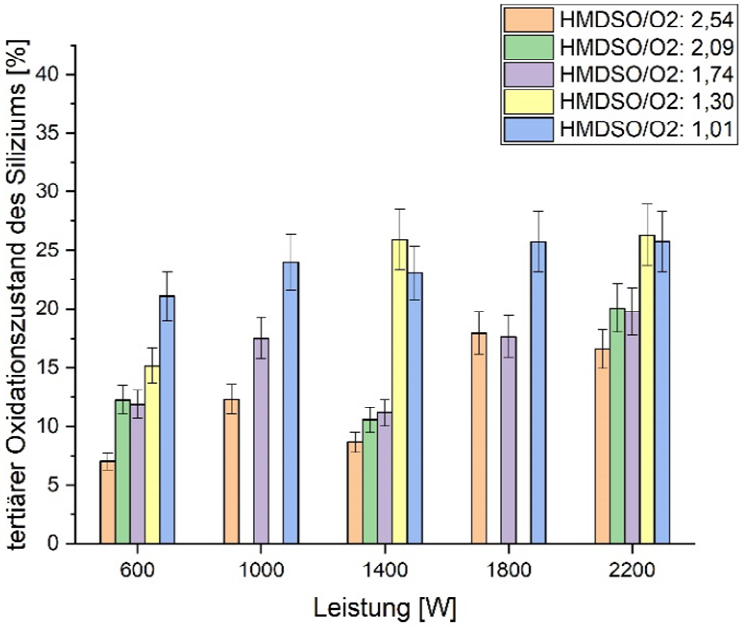

Abbildung 45: Ergebnis der Dekonvolution des Si2p-Signals aus den XPS-Messungen für den tertiären Oxidationszustand

Schließlich wurde auch der quartäre Oxidationszustand gefittet. Wie in Abbildung 46 ersichtlich, streuen die Werte stark und es ist kein einheitlicher Trend festzustellen. Alle Werte liegen unterhalb von 5%. Die Werte ergeben sich aufgrund von Messrauschen der Spektren und damit einhergehenden Fit-Fehlergrenzen.

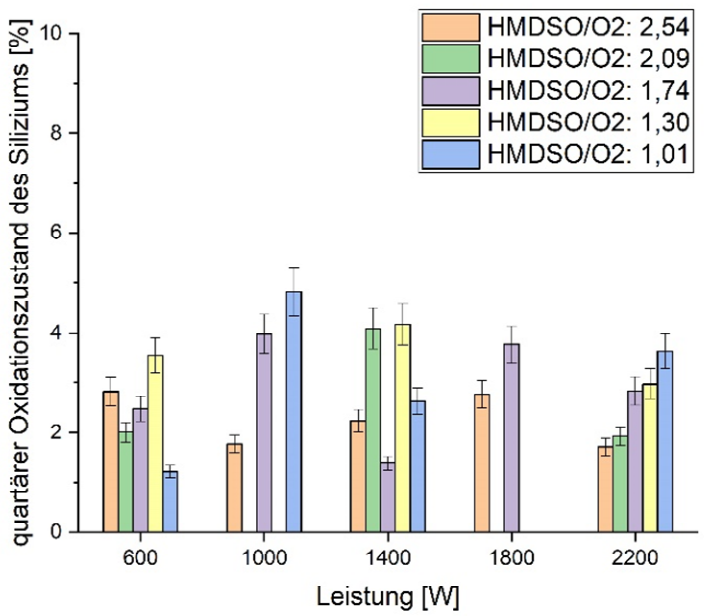

Abbildung 46: Ergebnis der Dekonvolution des Si2p-Signals aus den XPS-Messungen für den quartären Oxidationszustand

In der nachstehenden Grafik, Abbildung 47, sind die Oxidationszustände für die Abscheidebedingungen sowohl auf Elektrode als auch im Floating-Potential dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass bei niedriger Leistung im Floating-Potential bei allen drei untersuchten Gasmischungen jeweils die gleichen Oxidationszustände vorliegen, vgl. Tabelle 5.

Tabelle 5: Oxidationszustände des Siliziums als Mittelwerte der drei betrachteten Floating-Prozesse bei 600W Leistung sowie die für die Beschichtungen abgeschieden auf Elektroden-Potential bei 600W Plasmaleistung

	Mittelwerte der Floating-Prozesse bei 600 W	Elektrode HMDSO/O_2 = 2,54	Elektrode HMDSO/O_2 = 2,09	Elektrode HMDSO/O_2 = 1,74	Elektrode HMDSO/O_2 = 1,30	Elektrode HMDSO/O_2 = 1,01
primär	34,1 ± 3,2	34,7 ± 3,5	25,5 ± 2,6	30,2 ± 3,0	19,0 ± 1,9	15,8 ± 1,6
sekundär	54,7 ± 1,9	55,4 ± 5,5	60,2 ± 6,0	55,4 ± 5,5	62,3 ± 6,2	61,9 ± 6,2
tertiär	9,6 ± 1,9	7,1 ± 0,7	12,3 ± 1,2	11,9 ± 1,2	15,2 ± 1,5	21,1 ± 2,1
quartär	1,5 ± 0,9	2,8 ± 0,3	2,0 ± 0,2	2,5 ± 0,2	3,6 ± 0,4	1,2 ± 0,1

Bei erhöhter Plasmaleistung verhalten sich die drei betrachteten Gasmischungsverhältnisse jedoch unterschiedlich. Wie in Abbildung 47 dargestellt nimmt der primäre Oxidationszustand bei einem Gasmischungsverhältnis von 1,01 mit steigender Plasmaleistung ab, während der tertiäre Zustand zunimmt. Der sekundäre

Oxidationszustand ist hingegen für alle Plasmaleistungen im Rahmen des Fitfehlers konstant. Dieses Ergebnis der Analyse des Si2p-Peaks ist im Einklang mit dem O/Si-Verhältnis, welches mit zunehmender Plasmaleistung für das Verhältnis HMDSO/O2=1,01 zunimmt, siehe Abbildung 48. Dieser Zusammenhang ist korrekt, da sich eine Verschiebung des Oxidationszustandes vom primären zum tertiären Zustand bei konstanten Werten des sekundären und quartären Zustands in einem höheren O/Si-Verhältnis äußern muss. Deutlich zu sehen in Abbildung 48 ist jedoch, dass für eine Plasmaleistung von 600 W alle drei Gasmischungsverhältnisse dasselbe O/Si-Verhältnis aufweisen. Hierdurch wird wiederum das in Tabelle 5 dargestellte Ergebnis untermauert.

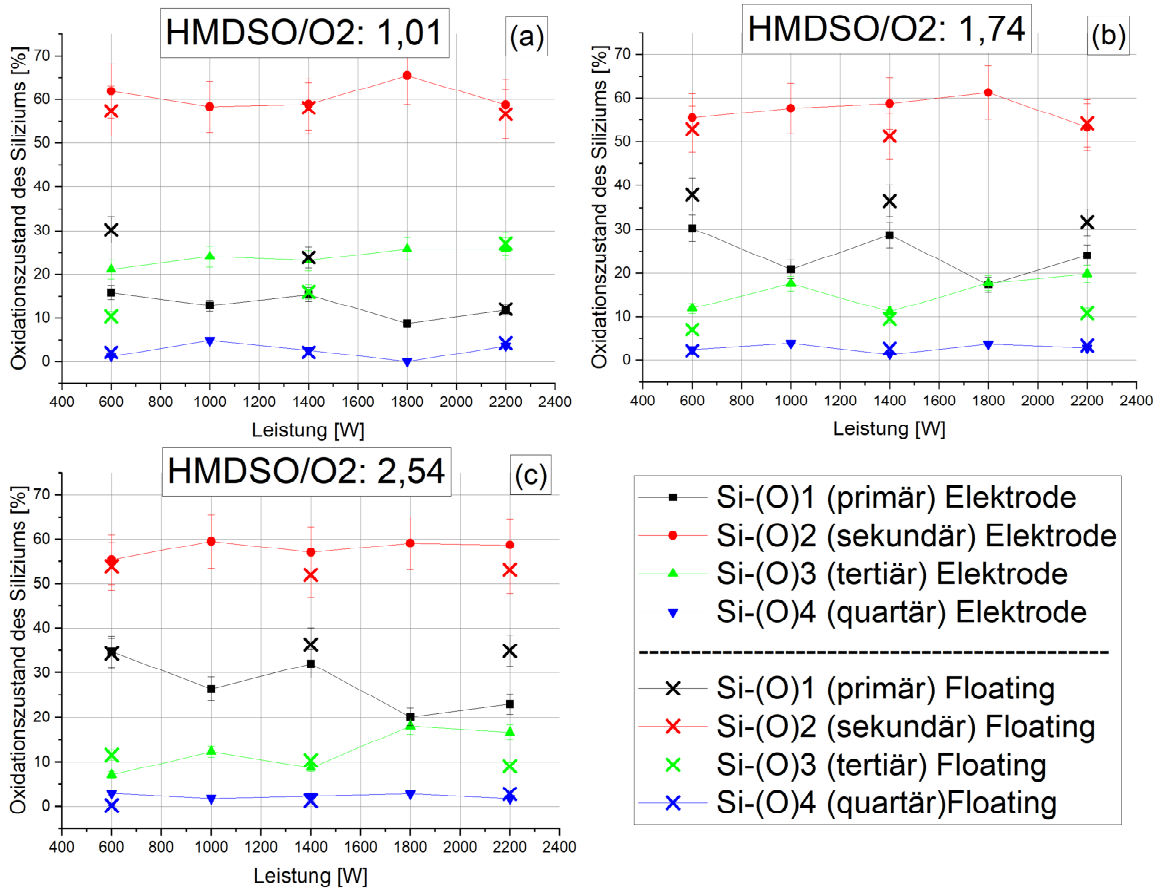

Abbildung 47: Oxidationszustände des Siliziums für Beschichtungen abgeschieden auf Elektrode und im Floating-Potential, (a) Gasmischungsverhältnis 1,01 (b) Gasmischungsverhältnis 1,74 (c) Gasmischungsverhältnis 2,54

Bemerkenswert ist weiterhin, dass bei einem Gasmischungsverhältnis von 1,01 und der maximalen, untersuchten Plasmaleistung von 2200 W im Floating-Potential der gleiche Oxidationszustand wie auf der Elektrode vorliegt. Chemisch unterscheiden sich die beiden Beschichtungen lediglich hinsichtlich ihres H/C-Verhältnisses. Eine Betrachtung zu den weiteren Eigenschaften findet sich in Kapitel 8.3.

Bei dem Gasmischungsverhältnis HMDSO/O_2=1,74 findet sich hingegen nur eine minimale Abnahme des primären Oxidationszustands, Abbildung 47 (b). Die Zunahme des tertiären

Oxidationszustandes ist ebenfalls sehr gering. Das O/Si-Verhältnis zeigt lediglich bei der Leistung von 2200W einen Anstieg.

Bei einem starken HMDSO-Überschuss, HMDSO/O_2=2,54, findet sich keine Änderung der Oxidationszustände bei zunehmender Plasmaleistung, Abbildung 47 (c). Auch das O/Si-Verhältnis, Abbildung 48, ist im Rahmen des Fehlers konstant. Lediglich eine leicht abnehmende Tendenz mit zunehmender Plasmaleistung ist festzustellen.

Das O/Si-Verhältnis ist für die meisten Beschichtungen, welche unter Floating-Potential Bedingungen abgeschieden wurden kleiner als das von PDMS, vgl. Abbildung 48. Lediglich bei einem HMDSO/O_2-Verhältnis von 1,01 wird der Wert von PDMS eindeutig überschritten.

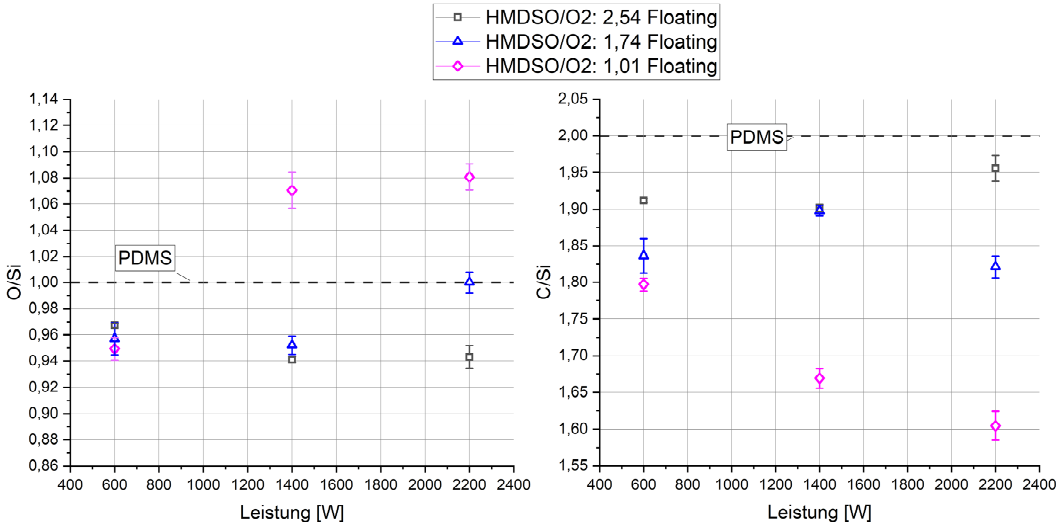

Abbildung 48: O/Si-Verhältnis und C/Si-Verhältnis für Beschichtungen abgeschieden im Floating-Potential

Das C/Si-Verhältnis liegt für alle drei Beschichtungsvarianten unterhalb von 2, siehe Abbildung 48. Hierbei weist das Gasmischungsverhältnis von 2,54 den höchsten Kohlenstoffgehalt auf, wobei dieser über den gesamten Leistungsbereich nahezu konstant ist. Bei HMDSO/O_2=1,74 ist das C/Si im Mittel niedriger im Vergleich zu 2,54, zeigt jedoch auch keine eindeutige Leistungsabhängigkeit. Bei dem Verhältnis HMDSO/O_2=1,01 nimmt das C/Si-Verhältnis jedoch mit zunehmender Plasmaleistung deutlich ab.

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, kann die grundsätzliche Frage nach der Existenz von Alkylen-Brücken in den plasmapolymeren Beschichtungen anhand des atomaren H/C-Verhältnisses geklärt werden. Die Ergebnisse der auf der Elektrode sowie im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen sind in Abbildung 49 dargestellt.

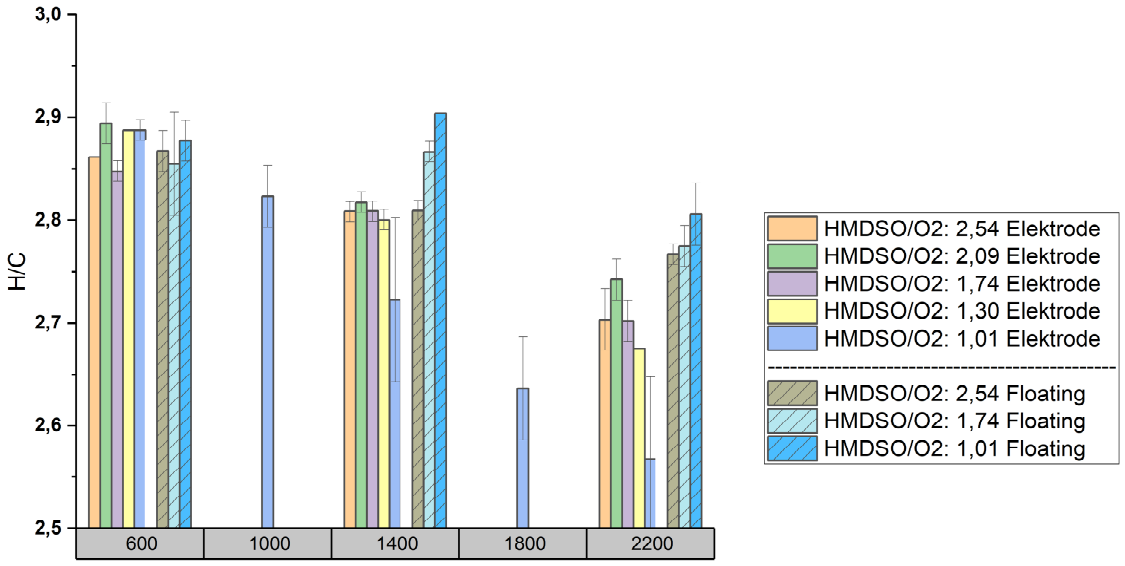

Abbildung 49: H/C-Verhältnis, bestimmt mittels Mikroelementaranalyse, für die auf der Elektrode und im Floating-Potential (schraffiert) abgeschiedenen Beschichtungen, x-Achse: Plasmaleistung in Watt

Als erstes Ergebnis der Variation des Gasmischungsverhältnisses lässt sich feststellen, dass nahezu alle Schichten auf der Elektrode für alle Leistungen ein von dem Wert 3 abweichendes H/C-Verhältnis aufweisen und damit mit hoher Wahrscheinlichkeit auch über ein Alkylennetzwerk verfügen. Das H/C-Verhältnis nimmt bei steigender Plasmaleistung für derartige Schichten deutlich ab. Am stärksten ausgeprägt ist die Abnahme für das Gasmischungsverhältnis von 1,01. Dies ist insbesondere darum bemerkenswert, da bei diesen Prozessen ein deutlich erhöhter Sauerstoffanteil während des Prozesses vorliegt und somit auch eine Unterdrückung dieser Prozessroute vorliegen könnte.

Betrachtet man nun zusätzlich die im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen, schraffierte Balken in Abbildung 49, fällt zunächst auf, dass bei 600 W das H/C-Verhältnis für alle Schichten ähnlich ist. Zudem zeigt sich, dass das H/C-Verhältnis für Schichten aus der Floating Abscheidung mit zunehmender Leistung im Gegensatz zu den Schichten auf Elektrodenpotential nur geringfügig abnimmt.

Das H/C-Verhältnis von etwa 2,9 ist der maximal erreichte Wert aller Plasmapolymere. Dies legt den Schluss nahe, dass unter den herrschenden Bedingungen immer ein Anteil von etwa 10% aller Kohlenstoffe in Form einer CH_2-Gruppe vorliegen, während die restlichen 90% noch als CH_3-Gruppe existieren.

Insgesamt lässt sich also feststellen, dass sowohl die im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen, als auch die auf der Elektrode abgeschiedenen Beschichtungen ein Siloxannetzwerk mit vielen linearen Strukturelementen aufweisen. Dies folgt aus dem Ergebnis, dass der sekundäre Oxidationszustand stets bei etwa 60 % liegt. Die im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen weisen im Allgemeinen einen leicht erhöhten

Anteil an primären Silizium auf. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den anderen beiden Analysemethoden. Alle drei betrachteten Analysemethoden zeigen, dass die Fragmentation für im Floating-Potential abgeschiedene Beschichtungen geringer ist als auf der Elektrode. Generell nimmt auf der Elektrode das C/Si-Verhältnis bei abnehmenden Gasmischungsverhältnis sowie bei zunehmender Leistung ab. Das O/Si-Verhältnis nimmt dementsprechend unter denselben Bedingungen zu. Eine detailliertere Analyse der chemischen Strukturen findet sich in Kapitel 8.5.2. Abschließend sind in Tabelle 6 die vollständigen Stöchiometrien der untersuchten Beschichtungen dargestellt, hierbei wurde der Übersichtlichkeit halber auf die Angabe der Standardabweichung verzichtet. Wie aus den vorherigen grafischen Darstellungen ersichtlich, kann als Größtfehler ein Wert von 0,03 angenommen werden. Bei vielen Datenpunkten liegt der Messfehler deutlich unterhalb dieses Wertes.

Tabelle 6: vollständige Stöchiometrie der untersuchten Beschichtungen aus der Kombination der XPS-Messungen sowie der Mikroelementaranalyse

Leistung in W	Si	O/Si	C/Si	H/Si
Gasmischungsverhältnis 2,54 - Elektrode				
600	1	0,91	1,92	5,50
1400	1	0,89	1,89	5,31
2200	1	0,92	1,84	4,97
Gasmischungsverhältnis 2,09 - Elektrode				
600	1	0,94	1,90	5,49
1400	1	0,92	1,85	5,22
2200	1	0,95	1,81	4,97
Gasmischungsverhältnis 1,74 - Elektrode				
600	1	0,94	1,85	5,26
1400	1	1,01	1,85	5,21
2200	1	0,97	1,77	4,77
Gasmischungsverhältnis 1,30 - Elektrode				
600	1	0,99	1,78	5,16
1400	1	1,02	1,77	4,94
2200	1	1,03	1,69	4,52
Gasmischungsverhältnis 1,01 - Elektrode				
600	1	1,01	1,83	5,28
1000	1	1,02	1,73	4,88
1400	1	1,03	1,70	4,63
1800	1	1,02	1,67	4,40
2200	1	1,11	1,60	4,11

Leistung in W	Si	O/Si	C/Si	H/Si
Gasmischungsverhältnis 2,54 - Floating				
600	1	0,97	1,91	5,49
1400	1	0,94	1,90	5,34
2200	1	0,94	1,96	5,42
Gasmischungsverhältnis 1,74 - Floating				
600	1	0,96	1,84	5,23
1400	1	0,95	1,90	5,45
2200	1	1,00	1,82	5,04
Gasmischungsverhältnis 1,01 - Floating				
600	1	0,95	1,80	5,18
1400	1	1,07	1,67	4,84
2200	1	1,08	1,60	4,51

8.5. Struktureigenschaftsbeziehung

Wie bereits im Kapitel 2.3 dargestellt, finden sich in der allgemeinen Literatur zur Plasmapolymerisation von HMDSO verschiedene Analysen der abgeschiedenen Beschichtungen. Die gefundenen Schichteigenschaften hängen jedoch stark vom jeweils betrachteten Plasmaprozess ab. So führt zum Beispiel eine höhere Ionenenergie bei einem Prozess mit negativen Self-Bias oft zu einer deutlich ausgeprägten Oxidation der aufwachsenden Beschichtung. Der betrachtete Bereich des Gasmischungsverhältnisses hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die gemessenen Schichteigenschaften.

Da der jeweilige Plasmaprozess stark von dem verwendeten Plasmareaktor abhängt, wird hier Bezug auf zwei eigene Veröffentlichungen (Brenner, 2017) und (Brenner & Vissing, 2020) genommen, in welcher über die Schichtanalyse von Gemischen aus HMDSO und Sauerstoff berichtet wird, welche in einer nahezu baugleichen Plasmaanlage präpariert wurden. In beiden Fällen handelt es sich um Eigenbauten des Fraunhofer-IFAM. Die in der Veröffentlichung nachvollzogene Struktureigenschaftsbeziehung wird hier in Grundzügen beschrieben.

Die Untersuchung der Struktureigenschaftsbeziehung stark kohlenstoffhaltiger, siliziumorganischer Plasmapolymere wurde in einem sehr engen Parameterbereich durchgeführt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Vernetzungsarten identifiziert, welche zur Stabilität des polymeren Netzwerks beitragen (Brenner & Vissing, 2020). Einerseits wurde eine im untersuchten Parameterbereich leistungsunabhängige Vernetzung über das bekannte Si-O Netzwerk gefunden, sowie andererseits eine zusätzliche, leistungsabhängige Vernetzung über Alkylen-Brücken (Si-$(CH_2)_x$-Si). Diese Ergebnisse

basieren auf Untersuchungen der chemischen Struktur mittels XPS, IRRAS und einer Mikroelementaranalyse, sowie einer anschließenden Kalkulation möglicher Netzwerkstrukturen. Bedingt durch die anwachsende Anzahl an Vernetzungsstellen steigt die Dichte sowie das Elastizitätsmodul der Plasmabeschichtung mit zunehmender Plasmaleistung an. Darüber hinaus ist eine leicht erhöhte Oberflächenenergie, sowie ein mit der Anzahl an Vernetzungsstellen steigender Brechungsindex festzustellen.

Die frühere Untersuchung (Brenner & Vissing, 2020) bezog sich jedoch lediglich auf ein exemplarisches Gasmischungsverhältnis von 1,74, allerdings in einem weiten Leistungsbereich. In Brenner & Vissing, 2020 wurde kein Schichtbildungsmodell postuliert, sondern lediglich eine Struktureigenschaftsbeziehung hergestellt. Das Ziel dieser Arbeit dagegen geht einen wesentlichen Schritt weiter, denn aus diesen Daten soll ein Schichtbildungsmodell abgeleitet werden. Dabei werden weitere Gasmischungsverhältnisse und ein geänderter Leistungsbereich betrachtet, sowie wesentliche Plasmaeigenschaften, wie die Plasmadichte und das Plasmapotential bestimmt.

8.5.1. Diskussion der vorliegenden Struktureigenschaftsbeziehung

Bei dem bisher vorgestellten Struktureigenschaftsmodell (Brenner & Vissing, 2020) wurde ein konstantes Si-O Netzwerk gefunden, bei dem es zu einer zusätzlichen Ausbildung von Alkylenbrücken kommt. In dem von Brenner & Vissing, 2020 untersuchten Beschichtungen bzw. dem betrachteten Leistungsbereich kam es nicht zu einer verstärkten Oxidation bei erhöhten Leistungen, sondern lediglich zu einer vermehrten Ausbildung von Alkylenbrücken, Si-$(CH_2)_x$-Si. Hierbei hat x den Wert 1 oder 2. Da es sich um eine ähnliche Plasmaanlage handelt, soll dieses Modell auf die hier untersuchten Schichten angewendet werden.

Zur Übersicht finden sich die wichtigsten Werte in Abbildung 50. Hier ist das O/Si-, das C/Si- sowie das H/C-Verhältnis dargestellt. Außerdem sind die beiden Oxidationszustände Si-$(O)_1$ und Si-$(O)_3$ aufgetragen, da diese die größten Änderungen aufweisen. Ergänzend ist das E-Modul aufgetragen. Aus Darstellungsgründen sind die Brauntöne auf die linke Achse bezogen, während die Grüntöne der rechten Achse zugeordnet sind.

Basierend auf der chemischen Analyse der Beschichtungen, vgl. Detailanalysen in Kapitel 8.4, sowie den physikalischen Eigenschaften, vgl. Kapitel 8.3, liegt bei den hier untersuchten Beschichtungen ein kombinierter Effekt vor. Wie die chemische Analyse mittels XPS (Kapitel 8.4) gezeigt hat, findet bei zunehmender Plasmaleistung eine leichte Zunahme der Oxidation des Siliziums statt. Jedoch ist die Erhöhung des O/Si-Verhältnisses

nicht sehr stark ausgeprägt und die leistungsabhängige Erhöhung des tertiären Oxidationszustands klein im Vergleich zum Einfluss durch das Gasmischungsverhältnis.

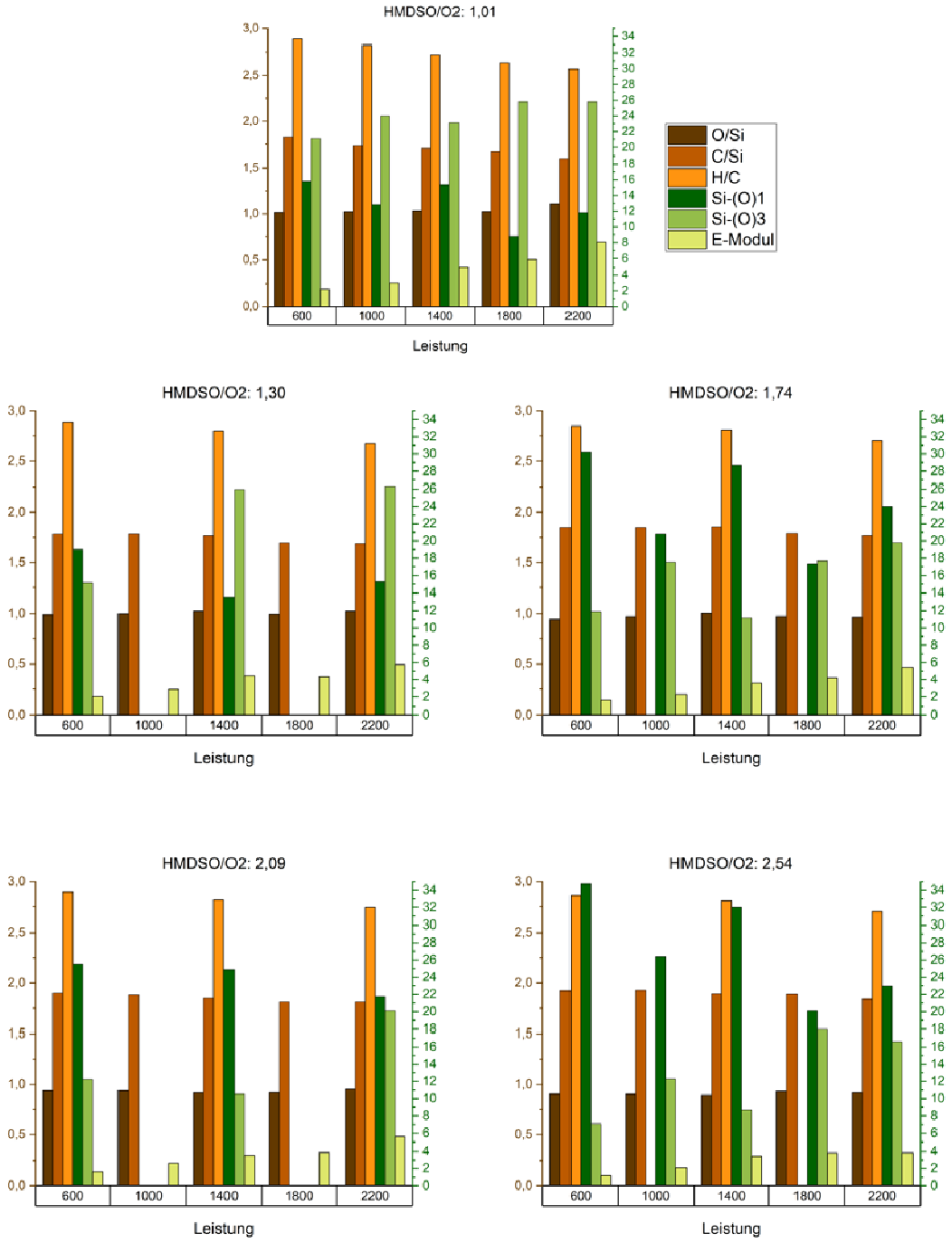

Abbildung 50: Übersicht der wichtigsten Ergebnisse der chemischen Analyse und des E-Moduls, Brauntöne sind auf die linke Achse bezogen, Grüntöne beziehen sich auf die rechte Achse

Ein deutlicheres Bild zeigt das H/C-Verhältnis. Hier reduziert sich das Verhältnis von etwa 2,9 bei 600W bei zunehmender Leistung auf einen Wert von etwa 2,7 bei 2200 W. Lediglich das Gasmischungsverhältnis HMDSO/O2 von 1,01 zeigt ein noch geringeres H/C-Verhältnis von 2,57. Dieses Verhalten des H/C-Verhältnis bei gleichzeitig steigenden

Werten der mechanischen Eigenschaften sowie einer geringen Änderung der chemischen Zusammensetzung ermittelt mittels XPS, legt ein vergleichbares Strukturmodell wie in dem bereits veröffentlichten Fall nahe.

Diese These stützt sich außerdem auf das Ergebnis, dass die Beschichtungen, welche mit einem Gasmischungsverhältnis von 1,01 bei 2200 W im Floating-Potential und auf der Elektrode abgeschieden wurden, bis auf das H/C-Verhältnis chemisch äquivalent sind, in ihren Eigenschaften, insbesondere dem E-Modul, jedoch gravierende Unterschiede aufweisen. Dies lässt sich durch ein Struktureigenschaftsmodell, welches auf dem Vorhandensein von Alkylenbrücken beruht, erklären.

Die physikalischen Eigenschaften werden bei den untersuchten Plasmapolymeren primär durch die Netzwerkstruktur bestimmt. Wie aus den chemischen Analysen ersichtlich, liegen alle untersuchten Beschichtungen in einem kleinen Bereich des potenziellen chemischen Spektrums siliziumorganischer Plasmapolymere, siehe Abbildung 51. Zur Orientierung sind weitere HMDSO basierte Beschichtungen aus der Literatur eingefügt. (Gilliam *et al.*, 2019) bezieht sich auf SiO_2-artige Beschichtungen, während (Blanchard *et al.*, 2015) sowie (Rau & Kulisch, 1994) Beschichtungen ohne Zugabe von Sauerstoff beschreiben. Bei der Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas erhalten (Rau & Kulisch, 1994) deutlich stärker anorganische Beschichtungen.

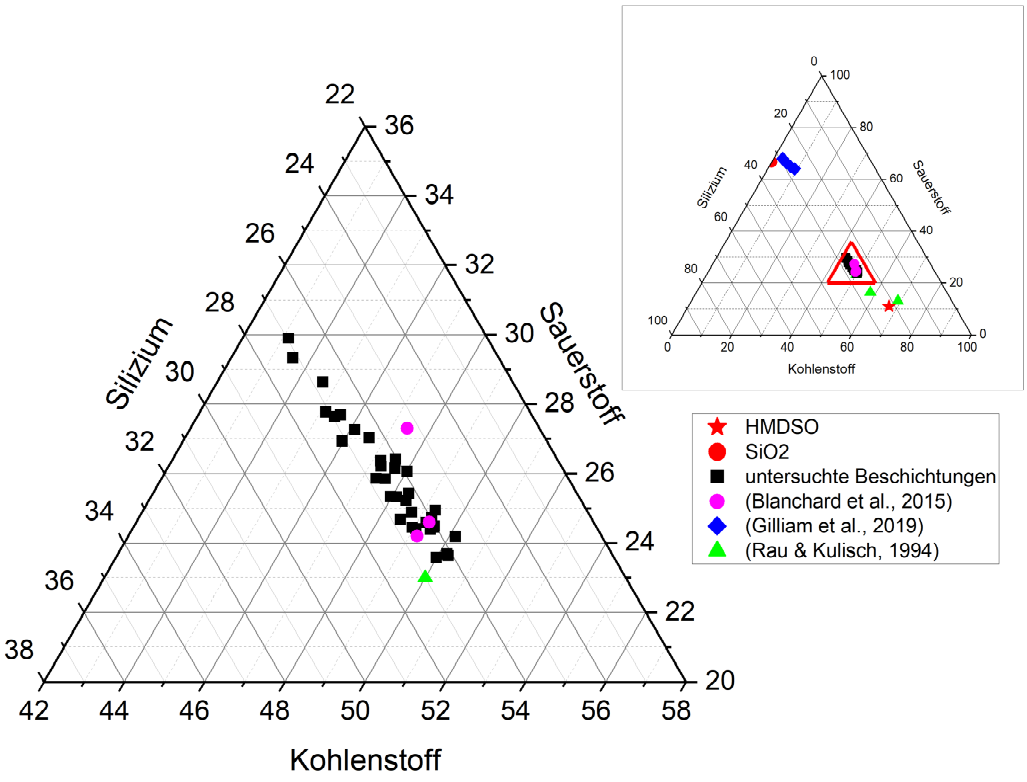

Abbildung 51: Ternäres Diagramm der Elementgehalte (Si, O, C) für alle plasmapolymeren Beschichtungen, sowie für Referenzen aus der Literatur

Eine detaillierte Kalkulation der Vernetzungsstruktur wird in dem nachfolgenden Kapitel durchgeführt. Durch die Kalkulation zeigt sich, ob das Struktureigenschaftsmodell, welches eine Änderung physikalischer Eigenschaften aufgrund einer dualen Netzwerkstruktur, basierend auf einem Si-O-Netzwerk und einer Alkylen-Vernetzung, postuliert, zu den messtechnisch erfassten Daten passt.

8.5.2. Betrachtungen zur Vernetzungsstruktur

Aus der vollständigen chemischen Zusammensetzung kann über eine mathematische Optimierung die Vernetzungsstruktur basierend auf definierten Strukturelementen berechnet werden. Hierfür werden die XPS-Ergebnisse, sowie das Ergebnis der Mikroelementaranalyse verwendet. Somit werden als Zielwerte das C/Si, das O/Si, das H/C-Verhältnis, sowie die prozentualen Anteile der Oxidationszustände des Siliziums und der prozentuale Anteil an C-O-Bindungen, bestimmt aus dem C1s-Peak, verwendet. Die definierten Strukturelemente werden durch dieselben atomaren Verhältnisse charakterisiert. Somit kann eine Matrix A der Strukturelemente erstellt werden, für die gilt:

$$A * x = b \qquad \textbf{(19)}$$

Hierbei ist b der Lösungsvektor und enthält somit die Messergebnisse einer Beschichtung und x beschreibt die prozentuale Verteilung der Strukturelemente aus der Matrix A. Die Lösungsvektoren finden sich in Anhang I und die Einträge der Matrix finden sich am Ende des Anhangs II. Der Anhang II beinhaltet das vollständige Python-Skript, welches zur Kalkulation genutzt wurde.

Zur Veranschaulichung ist dies exemplarisch in Abbildung 52 dargestellt. Die Matrix A beinhaltet sowohl die atomaren Verhältnisse der jeweiligen Struktureinheit als auch weitere Größen, wie z.B. die Information, wie stark das Silizium oxidiert ist. Hierbei enthält jede Spalte der Matrix die Eigenschaften eines Strukturelements. Der Lösungsvektor b enthält die gemessenen elementaren Verhältnisse einer Beschichtung sowie die prozentualen Anteile der verschiedenen Oxidationszustände des Siliziums und die ebenfalls mittels XPS ermittelte Menge an C-O-Bindungen. Gesucht wird hierbei der Vektor x, welcher die Anzahl des jeweiligen Strukturelements der Matrix A wiedergibt, siehe beispielhafte die Abbildung 52.

		O-Si-(CH3)3	O2-Si-(CH3)2	O3-Si-(CH3)	O4-Si		Anzahl an:		
							O-Si-(CH3)3		100
	Hilfszahl zur Summation	1	1	1	1		O2-Si-(CH3)2		3
							O3-Si-(CH3)		1,85
Elementare Verhältnisse	H/C	3	3	3	3		O4-Si		1,08
	C/Si	3	2	1	0		15		15
	O/Si	0,5	1	1,5	2	✖	60	=	60
Oxidations-zustand des Struktur-elements	Si-(O)1	1	0	0	0		20		20
	Si-(O)2	0	1	0	0		5		5
	Si-(O)3	0	0	1	0				0
	Si-(O)4	0	0	0	1				0
enthält	OH-Gruppen	0	0	0	0				0
	Si-H-Gruppen	0	0	0	0				0
Gehört zur Gruppe der	Terminierungen	0	0	0	0				0
enthält	C-O-Bindungen	0	0	0	0				0

Abbildung 52: Beispielhafte Darstellung der in Formel (19) beschriebenen Berechnung

Zur Lösung des Problems wird ein Least-Square-Algorithmus zur Minimierung von Vektorkomponenten genutzt. Diese Kalkulation ist in einem Python-Skript implementiert worden. Als Standard werden zur Analyse jeweils eine Menge von 1000 Strukturelementen und eine Anzahl von 100 Fits mit willkürlichen Startwerten verwendet. Aus den mehrfachen Fits kann somit eine Mittelwertbildung erfolgen. Da die Strukturelemente, welche durch die Matrix A repräsentiert werden, definierte Strukturen darstellen und die einzelnen Strukturelemente in definierter Weise, über die Si-O-Bindung, mit weiteren Strukturelementen verknüpft werden können, kann sowohl ein Gesamtvernetzungsgrad als auch ein Si-O-Vernetzungsgrad differenziert betrachtet werden. Die Differenz dieser beiden Vernetzungsgrade stellt dann den Alkylenvernetzungsgrad dar. Somit können auf diese Weise sowohl die dominanten chemischen Vernetzungen als auch Vernetzungsgrade abgeschätzt werden. Der Vernetzungsgrad ist hier definiert als die Bindungsanzahl je Si-Atom die zu einem Netzwerk beitragen. Dies bedeutet, dass alle Bindungen eines Si-Atoms welche nicht zu endständigen Gruppen ausgebildet sind, zum Vernetzungsgrad beitragen. So besitzt ein unendlich ausgedehntes SiO_2-Netzwerk einen Vernetzungsgrad von 100 % während lineares PDMS einen Vernetzungsgrad von 50 % aufweist, vgl. (Brenner, 2017).

Die Strukturelemente können in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Einerseits die Siloxan-Gruppe, bei der eine Vernetzung nur über die Si-O-Bindungen stattfindet und die terminierenden Restgruppen vollständige Methylgruppen sind. Weiterhin gibt es die Gruppe der Oxymethylen-Brücken. Dies beschreibt eine zusätzliche Vernetzung über Si-O-CH_2-Si Brücken. Die Anzahl dieser Brücken wird stark durch den mittels XPS gemessenen Anteil an C-O Bindungen limitiert. Die letzten beiden Gruppen sind Methylen- und

Ethylenbrücken. Diese Gruppen weisen Si-CH_2-Si oder Si-CH_2-CH_2-Si Vernetzungen auf. Bei allen Strukturgruppen mit Ausnahme der Siloxangruppe gibt es somit zwei Vernetzungstypen, die Si-O- und die Alkylenbrücken. Diese vier Strukturgruppen sind in Abbildung 53 dargestellt.

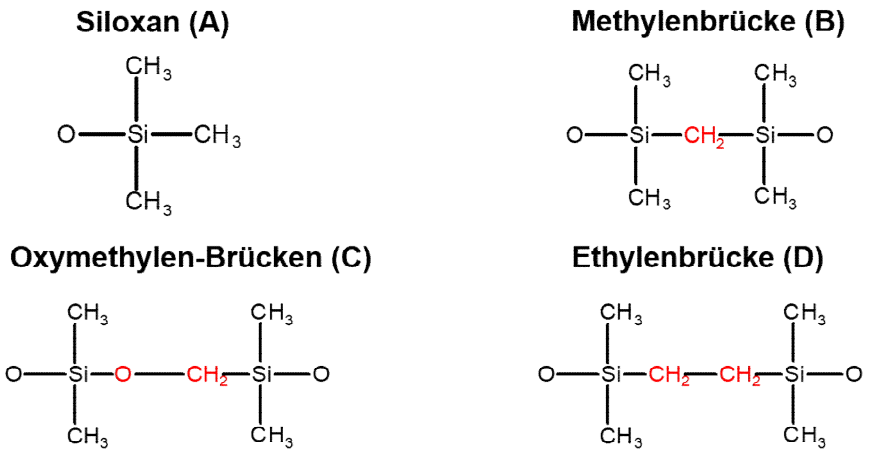

Abbildung 53: Beim Least-Square-Algorithmus berücksichtigte Strukturgruppen

Bei den dargestellten Strukturgruppen wurde exemplarisch jeweils nur ein Oxidationszustand des Siliziums gezeigt. Jede der Strukturgruppen beinhaltet jedoch verschiedene Oxidationszustände der Siliziumatome. So beinhaltet beispielsweise die Strukturgruppe der Methylenbrücken mehrere Strukturelemente, welche jeweils eine Methylenbrücke aufweisen jedoch unterschiedliche Oxidationszustände des Silizium-Atoms darstellen, siehe Abbildung 54.

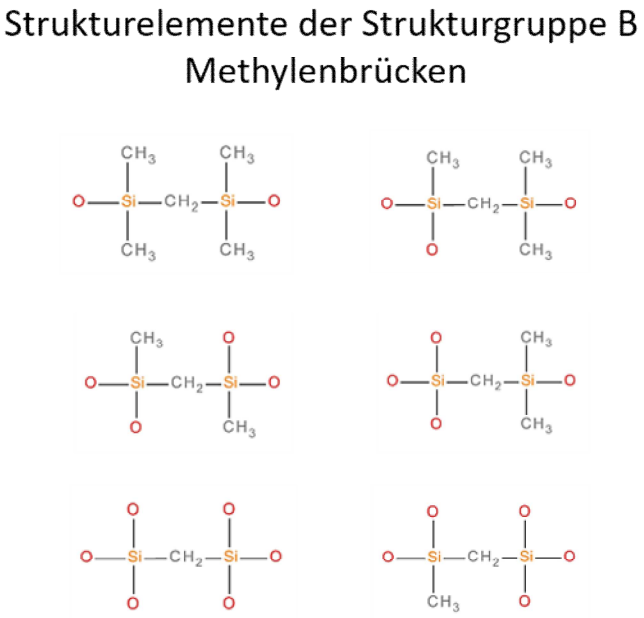

Abbildung 54: Strukturelemente der Strukturgruppe der Methylenbrücken (B)

Um die Analyse möglichst realistisch durchführen zu können, gibt es einige weitere Strukturelemente mit spezifischen, funktionellen Gruppen. So sind hier Si-H, Si-OH und Si-CH_2-CH_3 zu nennen. Die zugehörigen Strukturelemente weisen jeweils der Einfachheit halber nur die Vernetzung über Si-O Bindungen auf. Würden diese funktionellen Gruppen auch bei jeder anderen Art der Vernetzung mitberücksichtigt, würde die Gesamtanzahl der Strukturelemente deutlich ansteigen. Da es sich bereits bei den angenommenen Strukturelementen um ein unterbestimmtes Gleichungssystem handelt, sollte die Zahl an Strukturelementen in einem möglichst geringen und sinnvollen Rahmen gehalten werden. Trotz dieser Unterbestimmtheit liefert die Kalkulation reproduzierbare Ergebnisse. Dies lässt sich auch anhand der jeweils dargestellten Standardabweichung, welche aus den 100 Anpassungen resultiert, feststellen.

8.5.2.1. Beschichtungen auf Elektrodenpotential abgeschieden

Basierend auf dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Vorgehen, wurden die prozentualen Anteile der verschiedenen Strukturgruppen für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2=2,54 ermittelt. Wie in Abbildung 55 erkennbar, ist die dominante Strukturgruppe hier die Methylenbrücke. Dieses Ergebnis ist überraschend, jedoch durchaus plausibel, da das O/Si-Verhältnis für diese Art von Beschichtungen sehr klein ist und das C/O-Verhältnis hingegen über einem Wert von zwei liegt. Würde es sich hauptsächlich um Methylgruppen handeln, welche an das Siliziumatom gebunden sind, also entsprechend Strukturgruppe A, würde sich kein starkes Netzwerk ausprägen, welches ein E-Modul von etwa 2 GPa aufweist. Hierbei muss beachtet werden, dass ein hoher Methylenbrückenanteil noch keine weitere Aussage über das Si-O-Netzwerk zulässt. Da diese Strukturgruppe alle Oxidationszustände beinhaltet und aus den XPS-Ergebnissen bekannt ist, dass zu etwa 60% jeweils zwei Sauerstoffatome je Silizium vorkommen, wird trotz des hohen Anteils der Strukturgruppe der Methylenbrücken das Netzwerk durch Siloxanbindungen dominiert, siehe Abbildung 56.

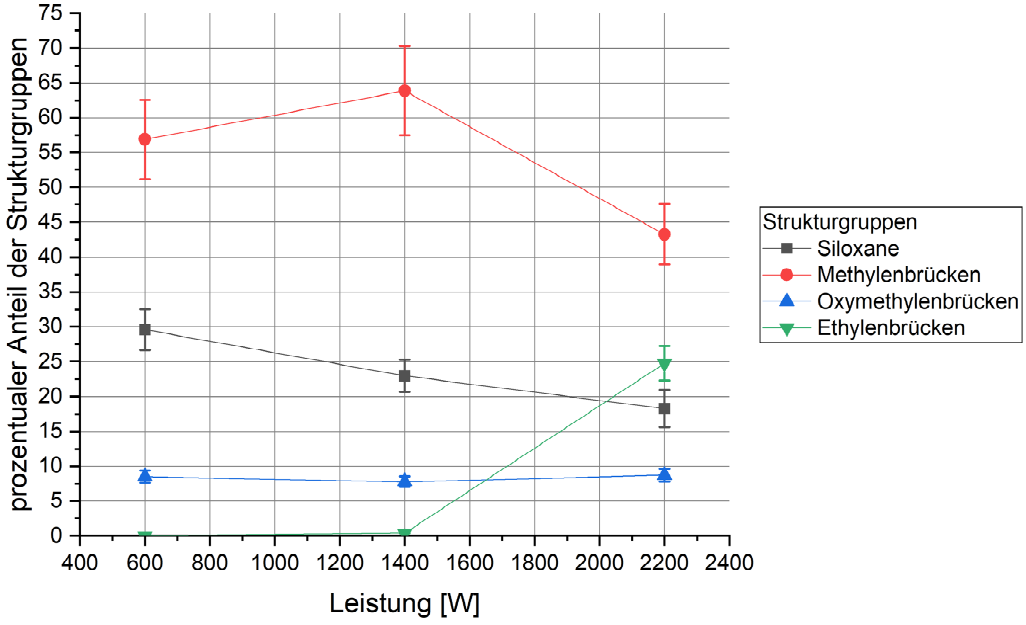

Abbildung 55: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 2,54 in Abhängigkeit von der Leistung des Plasmaprozesses

Trotz der Dominanz des Si-O-Netzwerks zeigt die Abbildung 56 eindrücklich die Bedeutung der Alkylenbrücken. Für ein HMDSO/O_2 Verhältnis von 2,54 wird der Vernetzungsgrad von PDMS erst bei einer Leistung von 2200 W durch das Si-O-Netzwerk erreicht. Jedoch liegt der Gesamtvernetzungsgrad deutlich oberhalb dessen von PDMS. Dies wird durch die Alkylenbrücken erreicht, welche einen Vernetzungsanteil von mehr als 15% ausmachen.

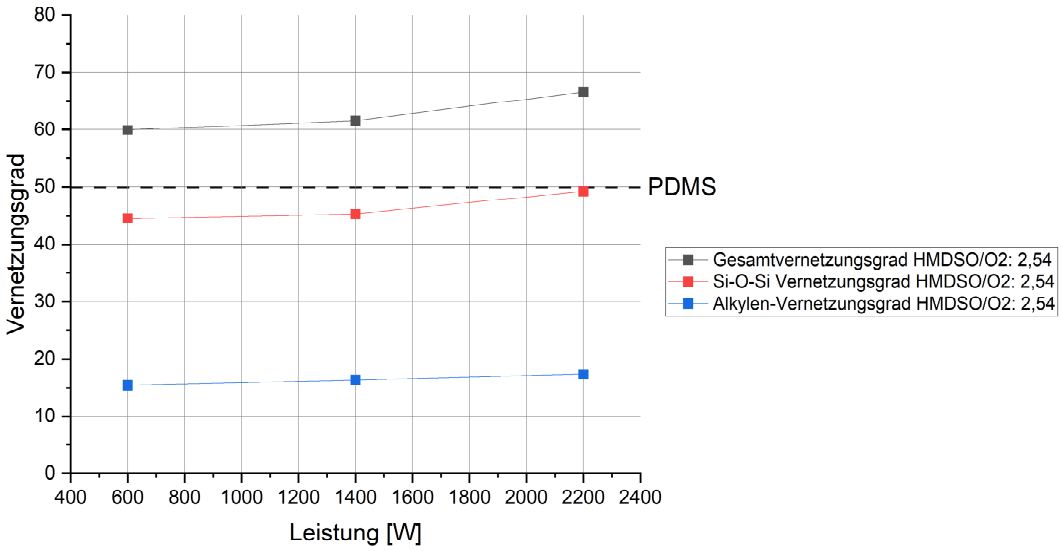

Abbildung 56: Verschiedene Vernetzungsgrade, bestimmt über die Kalkulation der Strukturelemente, Si-O-Si Vernetzungsgrad (rot), Alkylenvernetzungsgrad (blau) sowie Gesamtvernetzungsgrad des Gasmischungsverhältnisses HMDSO/O_2=2,54 für verschiedene Plasmaleistungen

Die Zunahme des Si-O-Si-Vernetzungsgrades mit zunehmender Plasmaleistung basiert auf der gezeigten Zunahme des O/Si-Verhältnisses bzw. auf der Zunahme des tertiären Oxidationszustands des Siliziums bei steigender Plasmaleistung.

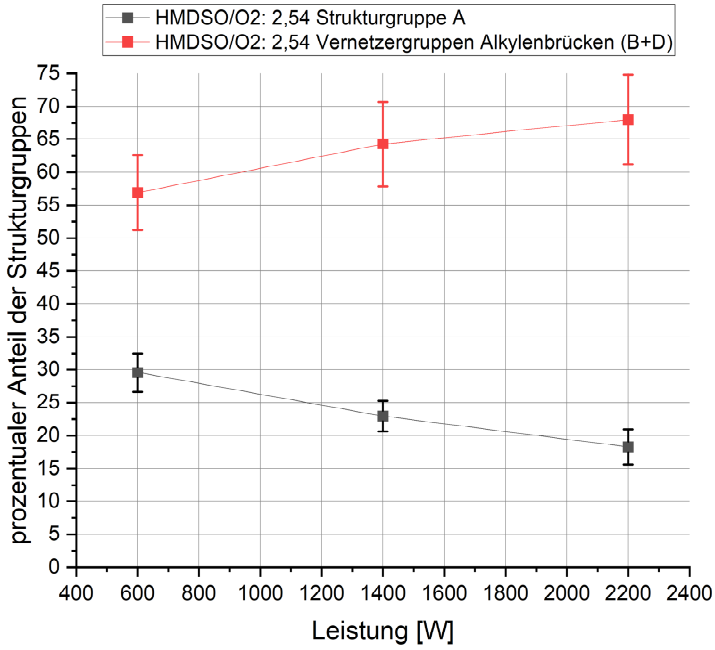

Abbildung 57: Vergleich der Vernetzung über Alkylenbrücken (Methylenbrücken und Ethylenbrücken) und der Siloxanstrukturgruppe für ein Verhältnis von HMDSO/O_2=2,54

Wie in Abbildung 57 erkennbar, steigt der Anteil der Strukturgruppen, die eine Alkylenbrücke enthalten mit zunehmender Plasmaleistung an, während die Strukturgruppe der Siloxane abnimmt. Somit gibt es mit zunehmender Plasmaleistung immer weniger Strukturelemente die nur Si-O-Bindungen sowie vollständige und somit endständige Methylgruppen enthalten. Wie in Abbildung 55 dargestellt, ist die Erhöhung des Anteils der Alkylenbrücken bei erhöhter Plasmaleistung insbesondere auf die Entstehung von Ethylenbrücken zurückzuführen.

Bei der Betrachtung des Gasmischungsverhältnisses von 1,01, Abbildung 58, fallen sofort große Unterschiede in der Verteilung der Strukturgruppen auf. Hier ist bei niedrigen Plasmaleistungen die Siloxangruppe dominant. Bei ansteigender Plasmaleistung reduziert sich der Anteil der Siloxangruppe deutlich, wogegen Ethylen- sowie Methylenbrücken gleichermaßen zunehmen. Abbildung 59 macht deutlich, dass das Si-O-Netzwerk über die betrachteten Leistungen nahezu konstant ist, während mit zunehmender Plasmaleistung der Alkylenvernetzungsgrad zunimmt. Insgesamt ergibt sich ein hoher Vernetzungsgrad von etwa 75 % bei einer Leistung von 2200 W. Im Vergleich zum Gasmischungsverhältnis 2,54 ist hier das Si-O-Si-Netzwerk deutlich stärker ausgeprägt, wie es bereits in den XPS-Ergebnissen deutlich geworden ist.

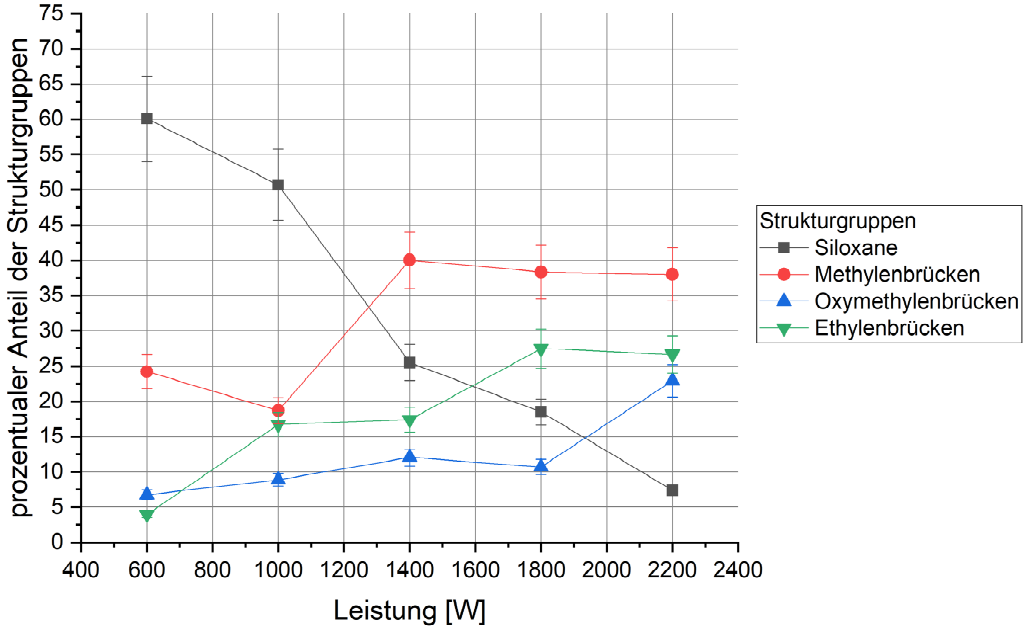

Abbildung 58: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 1,01 in Abhängigkeit von der Leistung des Plasmaprozesses

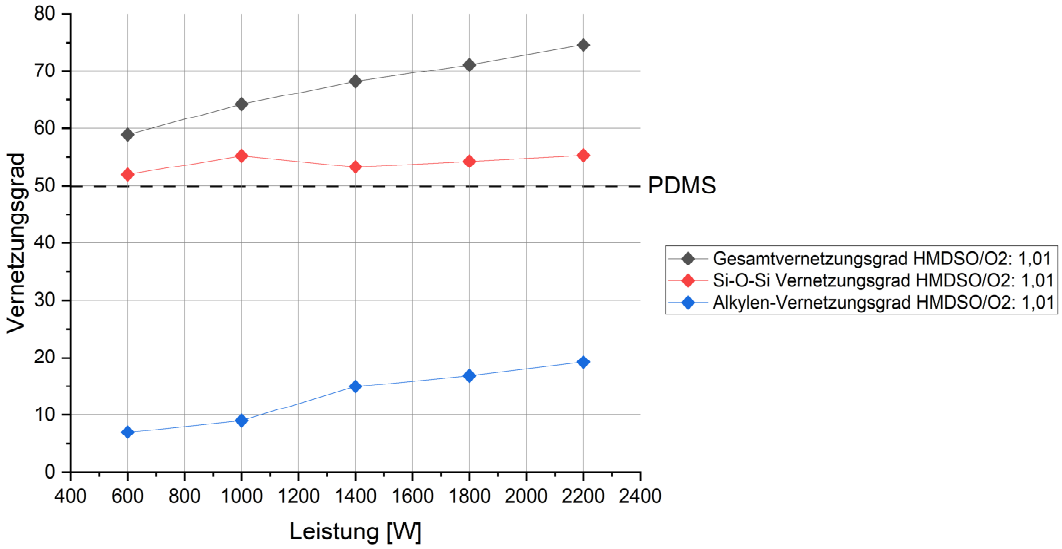

Abbildung 59: Verschiedenen Vernetzungsgrade, bestimmt über die Kalkulation der Strukturelemente, Si-O-Si Vernetzungsgrad (rot), Alkylenvernetzungsgrad (blau) sowie Gesamtvernetzungsgrad des Gasmischungsverhältnisses HMDSO/O_2=1,01 für verschiedene Plasmaleistung

Die Bildung von Alkylenbrücken ist bei diesem Gasmischungsverhältnis deutlich leistungssensitiver als beim Verhältnis von 2,54, vergleiche hierzu Abbildung 60 und Abbildung 57.

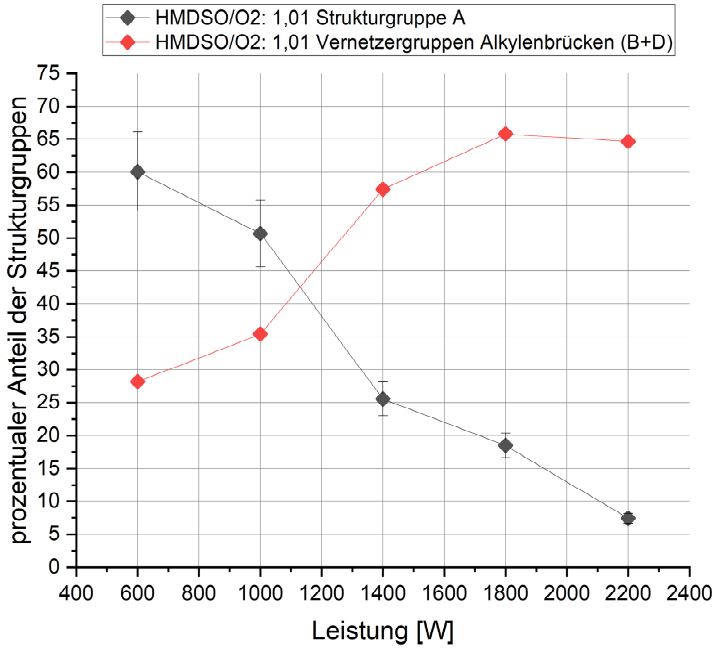

Abbildung 60: Vergleich der Vernetzung über Alkylenbrücken (Methylenbrücken und Ethylenbrücken) und der Siloxanstrukturgruppe für ein Verhältnis von HMDSO/O_2=1,01

Aus den Kalkulationen der Vernetzungsstrukturen für die beiden Gasmischungsverhältnisse HMDSO/O_2=2,54 und 1,01 ergeben sich deutliche Unterschiede der Vernetzungen. Eine generelle Erkenntnis ist, dass die Dichte der Ethylenbrücken mit zunehmender Leistung ansteigt. Weiterhin ist die Strukturgruppe der Methylenbrücken stark vertreten, der absolute Wertebereich hängt jedoch vom Gasmischungsverhältnis ab. Das Netzwerk der Plasmapolymere wird dennoch hauptsächlich durch Si-O-Si-Bindungen ausgebildet. Alkylenbrücken jeglicher Art bilden einen signifikanten, jedoch untergeordneten Anteil.

8.5.2.2. Beschichtungen auf Floating-Potential abgeschieden

Wie in Kapitel 8.4 bereits beschrieben, ist die chemische Zusammensetzung der im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen bei 600 W Plasmaleistung bis auf das C/Si-Verhältnis nahezu identisch. Das C/Si-Verhältnis zeigt eine leichte Abnahme von 1,91 auf 1,80 bei einer Abnahme des Gasmischungsverhältnisses von 2,54 auf 1,01. Gleichzeitig steigt der Anteil der C-O Bindungen aus dem Peak-Fitting des C1s leicht an. Die daraus resultierende Vernetzungsstruktur ist in Abbildung 61 dargestellt.

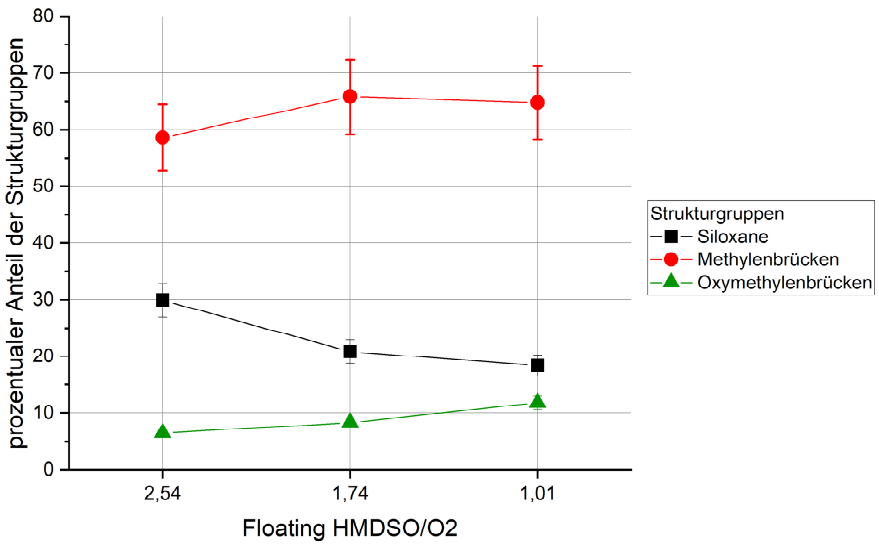

Abbildung 61: Prozentualer Anteil der Strukturgruppen für drei verschiedene Gasmischungsverhältnisse bei einer Leistung von 600W abgeschieden im Floating-Potential

Die Strukturgruppe der Methylenbrücken (B) ist überproportional vertreten und im Rahmen des Fehlers für die drei Gasmischungsverhältnisse nahezu konstant. Die Strukturgruppe C, die Oxymethylenbrücken nimmt zu, was auf den erhöhten Anteil der C-O Bindungen zurückzuführen ist. Die Strukturgruppe der Siloxane (A) nimmt dementsprechend ab. Die Strukturgruppe D, die Ethylenbrücken, findet sich nicht.

Bei Betrachtung der Leistungsvariation je Gasmischungsverhältnis, zeigen sich erneut ein unterschiedliches Verhalten. Für das Gasmischungsverhältnis 2,54 nimmt der Anteil der Siloxangruppe mit zunehmender Leistung weiter ab. Bei 2200 W Plasmaleistung entsteht ein signifikanter Ethylenbrückenanteil. Der Anteil der Methylenbrücken verringert sich hingegen.

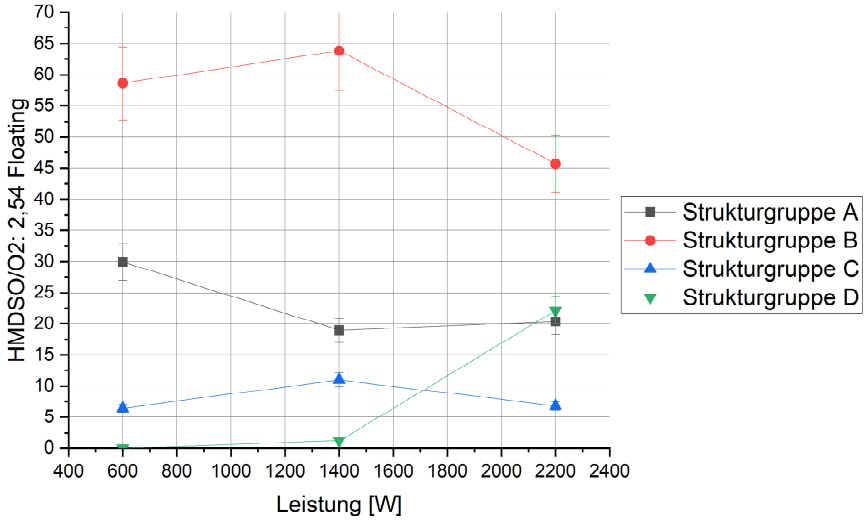

Abbildung 62: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 2,54 abgeschieden im Floating-Potential in Abhängigkeit von der Plasmaleistung

Ein ähnliches Verhalten zeigen die bei einem Gasmischungsverhältnis von 1,74 erhaltenen Ergebnisse. Lediglich der Anteil der Ethylenbrücken fällt deutlich kleiner aus als bei dem größeren Gasmischungsverhältnis 2,54.

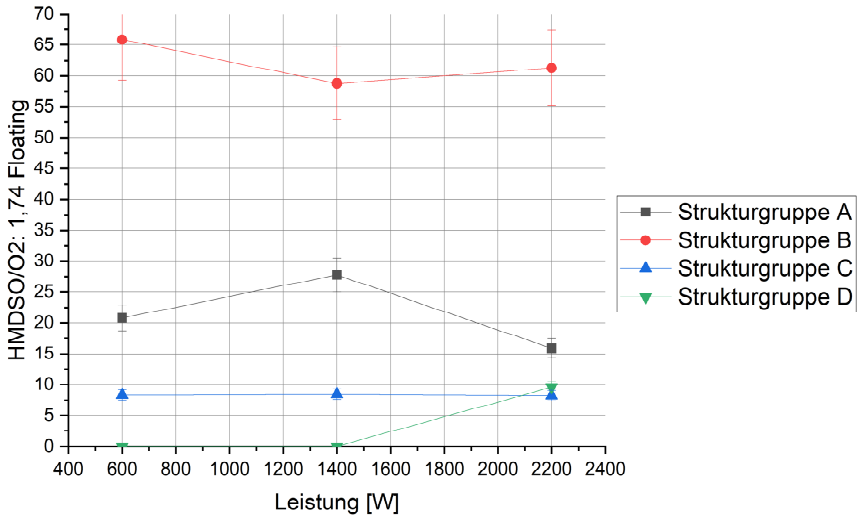

Abbildung 63: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 1,74 abgeschieden im Floating-Potential in Abhängigkeit von der Plasmaleistung

Ein deutlich anderes Bild zeigt sich bei HMDSO/O_2=1,01. Hier nimmt der Anteil der Methylenbrücken mit zunehmender Leistung ab, während der Siloxananteil deutlich zunimmt. Die Ethylenbrücken erreichen mit gerade einmal 5% den geringsten Wert für die bei 2200 W im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen.

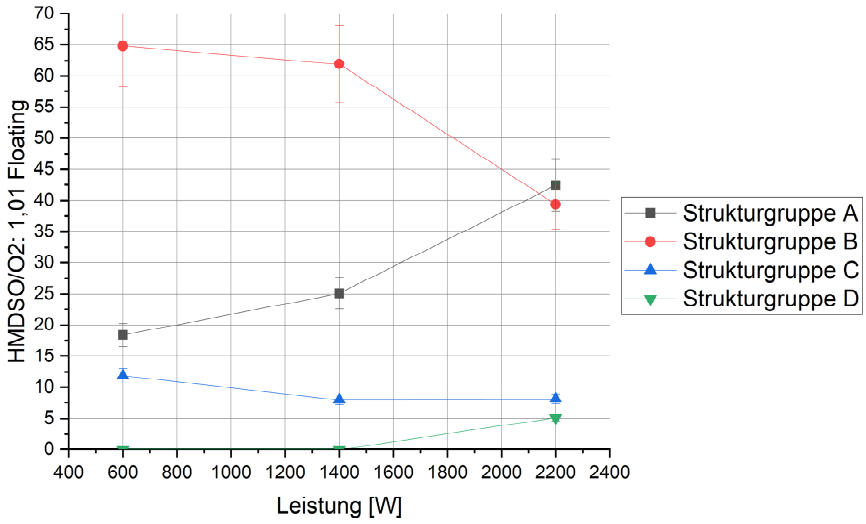

Abbildung 64: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 1,01 abgeschieden im Floating-Potential in Abhängigkeit von der Plasmaleistung

Ergänzend sind in den nachfolgenden Abbildungen die Vernetzungsgrade sowie der prozentuale Anteil der Siloxangruppen sowie der Alkylenbrücken (Methylen- und Ethylenbrücken) dargestellt. Der Gesamtvernetzungsgrad entspricht für alle im Floating-

Potential betrachteten Prozesse etwa dem Vernetzungsgrad auf der Elektrode mit lediglich 600 W oder 1000 W. Auch der Si-O-Vernetzungsgrad, der für das Gasmischungsverhältnis 1,01 auf der Elektrode für alle Leistungen höher liegt als PDMS unterstützt diesen Eindruck.

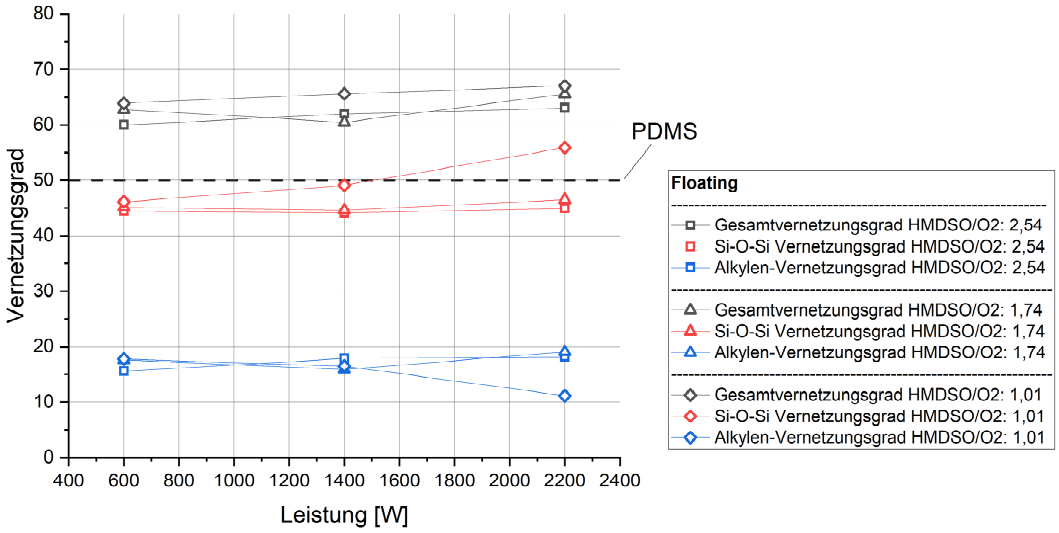

Abbildung 65: Verschiedenen Vernetzungsgrade, bestimmt über die Kalkulation der Strukturelemente, Si-O-Si Vernetzungsgrad (rot), Alkylenvernetzungsgrad (blau) sowie Gesamtvernetzungsgrad der verschiedenen Gasmischungsverhältnisse für verschiedene Plasmaleistungen im Floating-Potential

Hinsichtlich der Art der Vernetzung, Siloxangruppen oder Alkylengruppen, ähnelt das Bild im Floating-Potential eher dem Gasmischungsverhältnis 2,54 auf der Elektrode. Die alkylenhaltigen Strukturgruppen sind stark vertreten, jedoch ist im Floating-Potential keine eindeutige Zunahme der Alkylengruppen bei steigender Plasmaleistung zu erkennen.

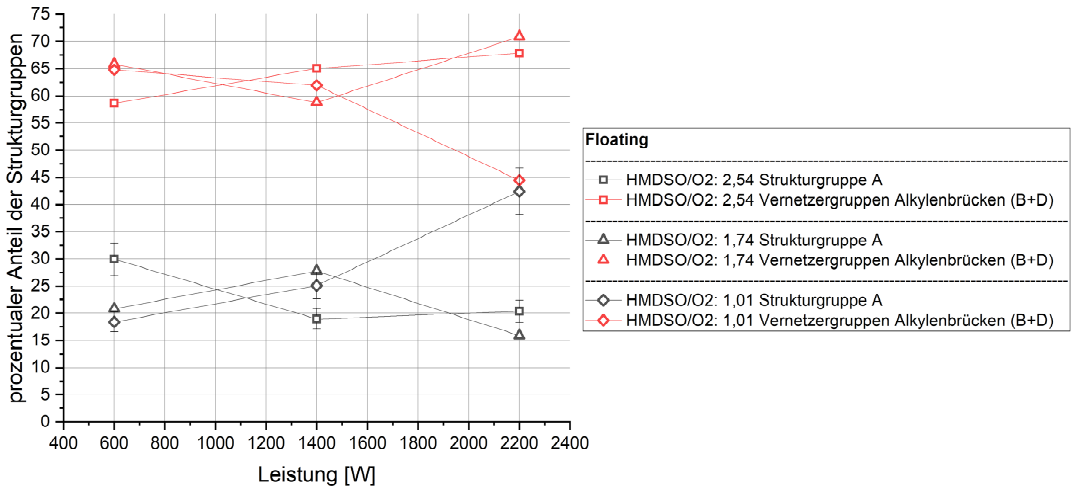

Abbildung 66: Vergleich der Vernetzung über Alkylenbrücken (Methylenbrücken und Ethylenbrücken) und der Siloxanstrukturgruppe für verschiedene Gasmischungsverhältnisse abgeschieden unter Floating-Potential Bedingungen

Bei dem Gasmischungsverhältnis 1,01 steigt der Siloxan-Anteil an, da kein großer Ethylengruppenanteil vorliegt, sinkt mit der Methylengruppe auch der gesamte prozentuale Alkylengruppenanteil bei hoher Plasmaleistung ab.

Zusammengefasst lassen sich die gefundenen Unterschiede der Vernetzungsstrukturen im Floating-Potential und auf der Elektrode wie folgt beschreiben:

Auf der Elektrode findet sich mit zunehmender Plasmaleistung ein ansteigender Gesamtvernetzungsgrad. Dieser beruht, je nach Gasmischungsverhältnis, auf einer leichten Zunahme des Si-O-Vernetzungsgrades, als auch auf einer deutlich mit der Plasmaleistung ansteigenden Alkylenvernetzung.

Im Floating-Potential hingegen, lässt sich kein so differenziertes Bild erstellen. Für die Gasmischungsverhältnisse HMDSO/O_2=1,74 und 2,54 ist kaum ein Einfluss der Plasmaleistung auf den Gesamtvernetzungsgrad ermittelbar. Für das Gasmischungsverhältnis von 1,01 nimmt bei hoher Leistung (2200 W) das Si-O-Netzwerk zu, jedoch unter Absenkung der Alkylenvernetzung, so dass auch hier kaum eine Zunahme des Gesamtvernetzungsgrades ersichtlich ist.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Vernetzungsstrukturen der Beschichtungen, die im gleichen Plasmaprozess auf der Elektrode bzw. im Floating-Potential abgeschieden wurden, ist es von besonderem Interesse ein Modell der Schichtabscheidung zu erstellen, um diese starken Schichtunterschiede erklären zu können. Dies wird basierend auf den vorgestellten chemischen Analysen sowie den Erkenntnissen aus den plasmatechnischen Untersuchungen (Kapitel 8.6) entwickelt.

8.6. Plasmatechnische Charakterisierung ausgewählter Plasmaprozesse

Ursächlich für die oben gefundenen Unterschiede innerhalb des gleichen Plasmaprozesses müssen demnach die unmittelbaren Plasmabedingungen im Nahfeld der jeweiligen Probe sein. Daher sollen wichtige Plasmaparameter bestimmt werden, um so Einflüsse zu erkennen und letztendlich ein Modell der Schichtabscheidung zu ermitteln.

Hierzu wurde insbesondere die PACP Sonde eingesetzt. Mit ihrer Hilfe kann eine der fundamentalen Plasmakenngrößen, die Plasmadichte, bestimmt werden. Diese wird auch Elektronendichte genannt und beschreibt die Anzahl freier Elektronen pro Volumenelement. Diese freien Elektronen können im Plasma beschleunigt werden und Moleküle stoßen. Dabei wird Energie übertragen und es kommt zu homolytischen Bindungsbrüchen, zur Erzeugung von reaktiven Radikalen, ebenso wie zu Ionisation von Molekülen.

Der Begriff des Fragmentationsgrades wird in der Plasmatechnik verwendet um die Menge reaktiver Spezies zu beschreiben. Im engeren Sinne bezieht sich der Begriff Fragmentationsgrad nur auf fragmentierte, also durch Bindungsbruch erzeugte Teilchen.

Jedoch wird in der Plasmaliteratur jedes reaktive Teilchen als „fragmentiert“ betrachtet, da es zur Schichtbildung beitragen kann. So umfasst der Begriff des Fragmentationsgrades in der Plasmatechnik sowohl die Ionisation als auch die dissoziative Ionisation, sowie neutrale Fragmente.

Stoßprozesse zwischen Ionen, oder zwischen Ionen und Neutralteilchen spielen im Niederdruck aufgrund der großen mittleren freien Weglänge von einigen Zentimetern eine untergeordnete Rolle. Prozesse wie die dissoziative Elektronenanlagerung finden in Plasmen mit Mischungen aus HMDSO und Sauerstoff nicht statt. Dies lässt sich auch durch das Fehlen negativer Ionen in HMDSO basierten Plasmen zeigen, vgl. (Ipolyi *et al.*, 2009) da bei der dissoziativen Elektronenanlagerung negative Ionen entstehen würden. Zudem ist die dissoziative Elektronenanlagerung ein Prozess, welcher die Anzahl freier Elektronen reduziert. Zur Aufrechterhaltung des Plasmas werden jedoch gerade diese Elektronen zur Fragmentation benötigt, daher hängt das Auftreten negativer Ionen stark von den Eigenschaften des Prekursors ab.

Allgemeine Aussagen über den Fragmentationsgrad sind schwierig, da grundsätzlich ein großer Fragmentationsgrad auch bei einem sehr kleinen Ionisationsgrad vorliegen kann. Dies wird in dem jeweiligen Prozess durch die Elektronentemperatur bestimmt. Reicht diese nicht zur Ionisation aus, kann ein sehr geringer Ionisationsgrad bei gleichzeitig hohem Fragmentationsgrad vorliegen.

Aufgrund der Quasineutralität von Plasmen ist mit der Elektronendichte auch die Ionendichte im Plasmabulk bekannt. Gleichzeitig gibt die Plasmadichte Aufschluss über den Ionisationsgrad. Je höher die Plasmadichte, desto höher die Ionendichte und folglich auch der Ionisationsgrad.

In Abbildung 67 ist die gemessene Plasmadichte in Abhängigkeit von der Plasmaleistung für die betrachteten Gasmischungsverhältnisse dargestellt. Hier gibt es zwei interessante Ergebnisse. Ein Ergebnis, welches in Abbildung 67 sofort ersichtlich wird, ist, dass die Plasmadichte mit zunehmender Leistung um etwa den Faktor 2,7 ansteigt. Weiterhin wird bei der Betrachtung höherer Plasmaleistungen deutlich, dass die Plasmadichte durch einen erhöhten Sauerstoffanteil ansteigt. Der Sauerstoff fördert die Fragmentation.

Um dieses zweite Ergebnis zu überprüfen, wurden Messungen an einem reinen HMDSO Plasma durchgeführt und mit den Ergebnissen der Gasmischungen verglichen, siehe Abbildung 67. Hier lässt sich die Beobachtung bestätigen, dass eine Zugabe von Sauerstoff die Plasmadichte erhöht. Die Plasmadichte von reinem HMDSO ist deutlich geringer als die aller betrachteten Gasmischungsverhältnisse. Die Plasmadichte für HMDSO konnte bei einer Leistung von 600 W mit dem gegenwärtigen Aufbau der PACP nicht bestimmt werden,

da das Filterelement der Sonde, welches den verwendeten Netzwerkanalysator schützt, eine Messung der Absorptionsfrequenz unterhalb von etwa 100 MHz verhindert. Die Absorptionsfrequenz von reinem HMDSO bei 600 W liegt jedoch knapp unterhalb von 100 MHz und somit ist die Plasmadichte geringer als für die Gasmischungen.

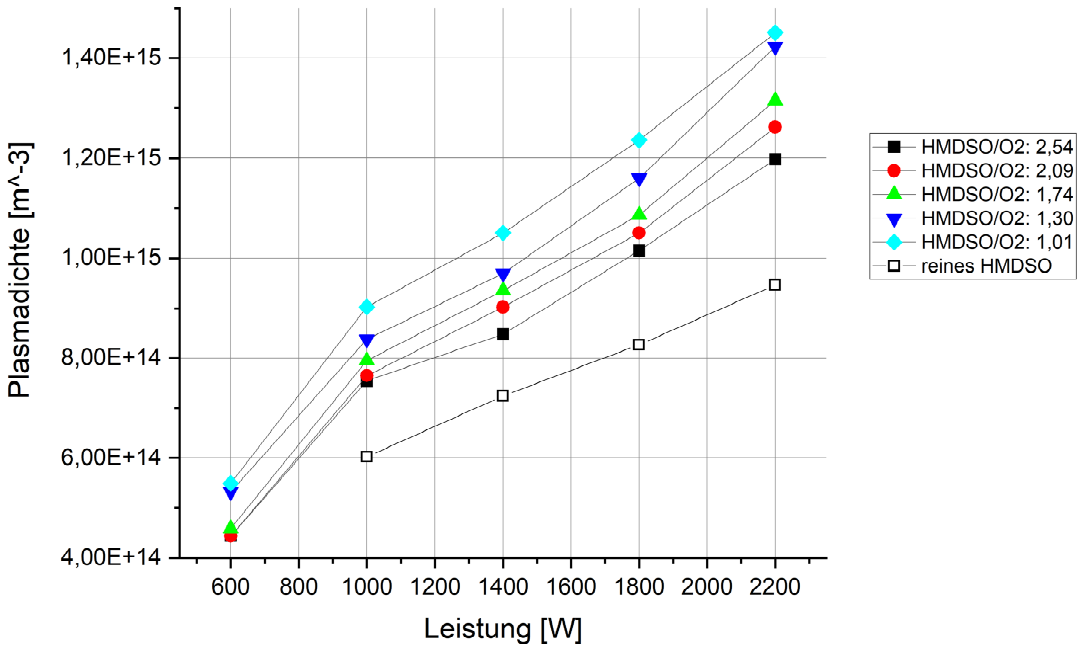

Abbildung 67: Mittels PACP gemessene Plasmadichte für verschiedene Gasmischungsverhältnisse und für reines HMDSO in Abhängigkeit von der Plasmaleistung

Aus der ermittelten Plasmadichte kann der Ionisationsgrad abgeschätzt werden. Bei Kenntnis des Kammervolumens V, des Druckes p und der Temperatur des Gases T kann mittels der allgemeinen Gasgleichung die Teilchendichte berechnet werden, siehe Gleichung (20).

$$pV = Nk_BT \qquad \textbf{(20)}$$

Hierbei ist k_B die Bolzmannkonstante. Bei einem Druck von 0,012mbar, einem Volumen von 1 m^3 und einer Gastemperatur von 25°C ergibt sich eine Teilchendichte von $N_{gesamt} = 2{,}92 * 10^{20} 1/m^3$. Im Vergleich hierzu wurde die maximale Plasmadichte und somit die Anzahl der Ionen pro Kubikmeter von $N_{Ion} = 1{,}4 * 10^{15}\ 1/m^3$ gemessen. Dies macht einen Anteil der Ionen an der Gesamtzahl von Teilchen von 4,8 ppm. Somit liegt eine sehr geringe Ionisationsrate vor. Dies ist auch zu erwarten, da alle Prozesse deutlich im Leistungsdefizit gefahren wurden.

Für viele Plasmaprozesse im Niederdruckplasma ist der Self-Bias eine wichtige Größe. Dieser bestimmt die mittlere Ionenenergie bei der Schichtabscheidung auf Elektroden-

Potential. Da hier ein Elektrodenaufbau verwendet wird, welcher einen Self-Bias von Null Volt ermöglicht, kommt dem Plasmapotential in diesem Aufbau eine deutlich wichtigere Rolle zu, denn das Plasmapotential übernimmt in solch einem Prozess die Rolle des Self-Bias, siehe Kapitel 2.1. Durch die Differenz zwischen Plasma- und Elektrodenpotential (im Gleichspannungstechnischen Sinne) werden die Ionen beschleunigt. Somit spiegelt das Plasmapotential die mittlere Ionenenergie wider. Bei üblichen Aufbauten mit einem hohen, negativen Self-Bias liegt das Plasmapotential üblicherweise bei wenigen +10V. Bei diesen Prozessen spielt das Plasmapotential somit im Vergleich zum Self-Bias, der häufig einige -100V beträgt, eine untergeordnete Rolle.

Mittels der PACP wurde das Plasmapotential für die verwendeten Prozessparametersätze untersucht. In Abbildung 68 ist das Plasmapotential für verschiedene Gasmischungsverhältnisse als Funktion der Leistung aufgetragen.

Wie in der Abbildung anschaulich sichtbar wird, steigt das Plasmapotential mit zunehmender Plasmaleistung deutlich an, es werden bei 2200 W Plasmaleistung hohe Werte von +150V erreicht. Die Variation des Plasmapotentials bedingt durch geänderte Gasmischungsverhältnisse ist bedeutend kleiner als durch eine Leistungsänderung, jedoch ist ein klarer Trend zu erkennen, vgl. Abbildung 68.

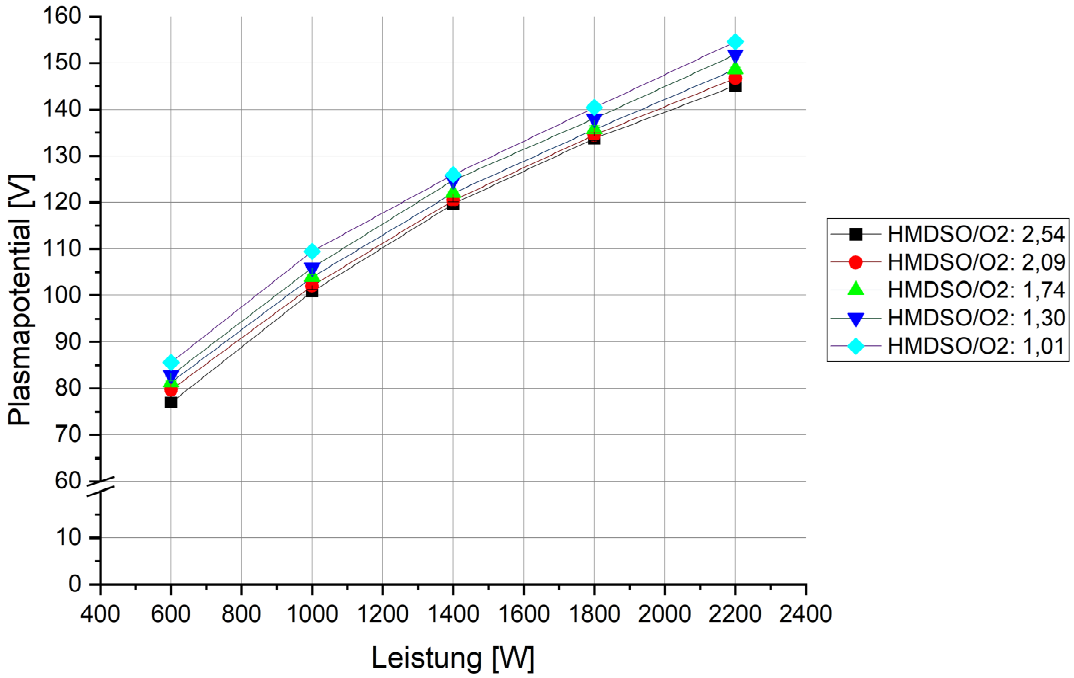

Abbildung 68: Plasmapotential als Funktion der Plasmaleistung für verschiedene Gasmischungsverhältnisse

Das Plasmapotential ist für das Gasmischungsverhältnis von 1,01 für die jeweilige Leistung am größten. Dagegen weist das Verhältnis HMDSO/O_2 von 2,54 jeweils das geringste Plasmapotential auf. Dieses Ergebnis erinnert stark an den Verlauf der Plasmadichte. Die Korrelation zwischen Plasmadichte und Plasmapotential für einen Null-Bias Prozess wird nachfolgend beschrieben. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass bei Prozessen mit einem Self-Bias das Plasmapotential üblicherweise konstant ist, während der Self-Bias mit zunehmender Plasmaleistung immer größer wird.

Insgesamt ist das Plasmapotential in der verwendeten Plasmaanlage unter den untersuchten Bedingungen erstaunlich hoch. Dieses Ergebnis ist vergleichbar zu der Arbeit von Wellerdieck (Wellerdieck, 1988). Es findet sich jedoch keine Literatur zur Analyse der Beschichtungen solcher Plasmaprozesse oder zum zugehörigen Schichtbildungsmechanismus.

Die gefundenen Ergebnisse zur Plasmadichte und dem Plasmapotential können wechselseitig auf Plausibilität geprüft werden. Bei der Annahme einer konstanten Elektronentemperatur und somit Beweglichkeit der Elektronen, wird der Elektronenfluss zu den mit dem Plasma in Wechselwirkung stehenden Oberflächen etwa konstant sein. Bei einer erhöhten Plasmadichte, erhöht sich auch die Ionendichte. Nimmt man nun einen konstanten Fluss an Elektronen pro Zeiteinheit an, ergibt sich ein positives Netto-Potential, welches von der Ionendichte abhängt. Diese Überlegungen beruhen rein auf Annahmen, in der Literatur finden sich aber Hinweise, dass die Elektronentemperatur über einen weiten Prozessbereich in etwa konstant ist (Sharma *et al.*, 2016; Wilczek *et al.*, 2020). Somit haben die gefundenen Ergebnisse der Plasmadichte sowie des Plasmapotentials einen kausalen Zusammenhang.

Zur weiteren Verifizierung des Plasmapotentials wurden Messung mittels eines „Retarding Field Energy Analyzers“, kurz RFEA, durchgeführt, vgl. Kapitel 6.2. Diese Messungen sind in Abbildung 69 dargestellt. Hier konnte lediglich eine geringe Plasmaleistung betrachtet werden, da der Sensor hinsichtlich der vorherrschenden RF-Spannungen begrenzt ist. Es wurden die drei Gasmischungsverhältnisse HMDSO/O_2=1,01, HMDSO/O_2=1,74 und HMDSO/O_2=2,54 bei einer Leistung von 700 W untersucht. Die Leistung wurde so gewählt, dass der Messkopf des RFEA nicht beschädigt wurde, aber dennoch ein hinreichend großer Ionenstrom vorlag, um eine Messung durchführen zu können. Der Sensor lag dabei auf der Elektrode. Die Ionenflüsse waren im Floating Potential zu gering, um eine vergleichende Messung der beiden Potentiale durchführen zu können.

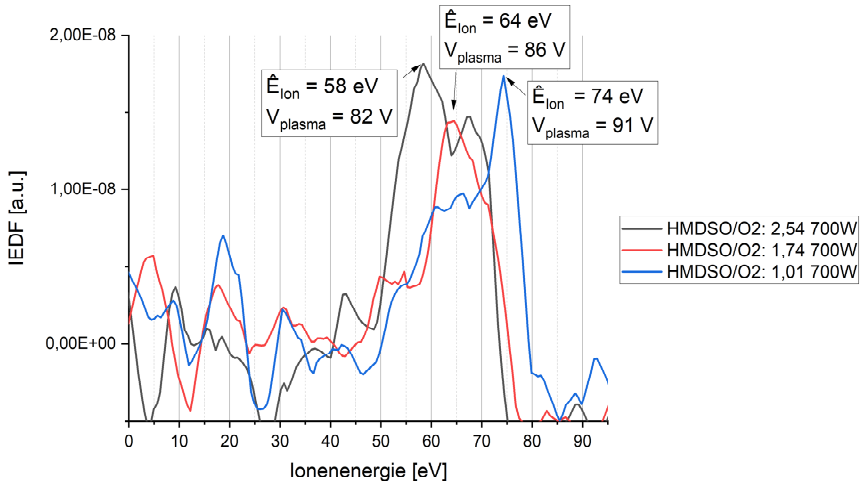

Abbildung 69: Ionenenergieverteilung (IEDF) für verschiedene Gasmischungsverhältnisse, jeweils mit einer Plasmaleistung von 700W, $\widehat{E}_{Ion}$ gibt die Peaklage der Ionenenergieverteilung an, V_{plasma} ist das Plasmapotential interpoliert aus den mittels PACP gefundenen Ergebnissen

Wie in Abbildung 69 dargestellt, ist die häufigste Energie der Ionen für die drei Gasmischungsverhältnisse unterschiedlich. So weist das Gasmischungsverhältnis von 1,01 die höchste Ionenenergie auf. Hier ist, wie in dem Graphen angemerkt, auch das Plasmapotential am höchsten. Aus der Messung der Ionenenergie wird deutlich, dass die Ionenenergie etwa 20 eV unterhalb des Plasmapotentials liegt. Die Differenz zwischen Plasmapotential und Maximum der Ionenenergie ist in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Differenz der Ionenenergie zum Plasmapotential

Gasmischungsverhältnis	$\bar{E}_{Ion} - V_{plasma}$ [eV]
1,01	17
1,74	22
2,54	24

Hierbei ist auffällig, dass die Energiedifferenz mit zunehmendem HMDSO-Gehalt zunimmt. Dies könnte ein Hinweis auf Stoßprozesse oder andere Verlustkanäle der Ionenenergie sein. Bei den herrschenden Druckbedingungen von 0,012 mbar kann die Plasmarandschicht als stoßfrei angenommen werden. Jedoch legen die Daten in Tabelle 7 nahe, dass es zu Stößen in der Randschicht kommen könnte. Eine andere Erklärung könnte ein genereller Offset zwischen den beiden Messmethoden, der Messung des Plasmapotentials mittels der PACP und mittels des RFEA sein. Beiden Methoden liegen Annahmen zugrunde, welche eine Absolutwertbestimmung schwierig machen.

Da die gemessene Ionenenergie in einem sinnvollen Verhältnis zum ermittelten Plasmapotential steht, kann davon ausgegangen werden, dass die Messung mittels der PACP korrekt ist.

Eine weitere Größe, die den Plasmaprozess charakterisiert, obwohl es sich dabei im eigentlichen Sinne um keine Plasmakenngröße handelt, ist die schon erwähnte Massenabscheiderate. Diese kann für einen Vergleich zwischen Elektroden- und Floating-Potential herangezogen werden. Wie in Abbildung 70 erkennbar, ist die Massenabscheiderate auf der Elektrode deutlich höher als im Floating-Potential. Außerdem ist die Abscheiderate im Floating-Potential nahezu unabhängig von der Plasmaleistung, während sich auf der Elektrode die Abscheiderate von 600 W zu 2200 W um etwa den Faktor zwei erhöht.

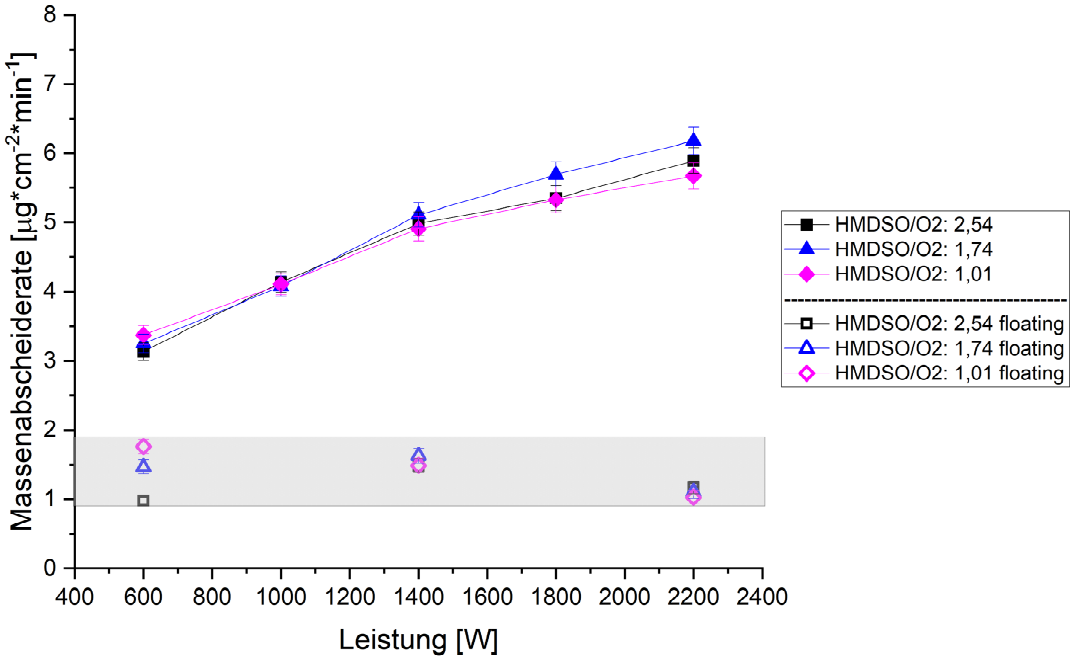

Abbildung 70: Massenabscheiderate auf Elektrode gemäß Abbildung 30 und ergänzend die Massenabscheiderate im Floating-Potential

Bei der Abscheidung im Floating-Potential spielt nicht nur das herrschende Plasmapotential eine Rolle, sondern auch das Floating-Potential der Oberfläche. Nimmt man wieder eine konstante Elektronentemperatur an, ist die Differenz zwischen Plasmapotential und Floating-Potential etwa konstant, Formel (21). (Merlino, 2007)

$$(V_f - V_p) = (kT_e/e)\ ln(\sqrt{\frac{2\pi m_e}{em_i}}) \qquad \textbf{(21)}$$

Somit zeigt Abbildung 70 den Ioneneinfluss während der Schichtabscheidung. Bei einer höheren Potentialdifferenz steigt die Ionenenergie und eventuell auch der Ionenfluss. Dies lässt sich aus dem Vergleich zwischen Floating-Potential und Abscheidung auf der Elektrode sowie durch den Vergleich der Massenabscheiderate auf der Elektrode bei

verschiedenen Plasmaleistungen schlussfolgern. Auf der Elektrode ist aus den Messungen des Plasmapotentials sowie den überprüfenden Messungen mittels RFEA bekannt, dass die Potentialdifferenz, welche die Ionen in Richtung der Oberfläche beschleunigt bei höherer Plasmaleistung ansteigt. In Kombination mit der resultierenden Massenabscheiderate kann man davon ausgehen, dass den Ionen eine hohe Bedeutung in der Schichtbildung zukommt.

Das in Abbildung 70 gezeigte Verhalten der Massenabscheiderate kann mittels des Child-Gesetzes beschrieben werden. Das Child-Gesetz ist ein bekanntes Gesetz für Plasmarandschichten, welches den Ionenfluss auf eine Elektrode angibt. Der Ionenfluss J_0 ist eine Funktion der Ionenmasse M , des Randschichtpotentials V_0 und der Randschichtdicke s, siehe Formel (22). Hierbei ist ε_0 die Permittivität des Vakuums und e die Elementarladung.

$$J_0 = \frac{4}{9}\varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{V_0^{\frac{3}{2}}}{s^2} \qquad \textbf{(22)}$$

Nimmt man an, dass die Massenabscheiderate eine Kombination von radikalischer Schichtabscheidung und dem Ionenfluss zur Oberfläche ist, so lässt sich die Massenabscheiderate MR mit der Funktion $MR = A * V_{plasma}^{\frac{3}{2}} + B$ anpassen. Hierbei handelt es sich um das angepasste Child-Gesetz. Dabei ist das Randschichtpotential gleich dem Plasmapotential $V_0 = V_{plasma}$. Die natürlichen Konstanten, sowie die Masse der Ionen M und die Randschichtdicke s bilden den Faktor A. Hierbei nimmt man an, dass die Masse des häufigsten Ions bei einer Variation der Leistung konstant bleibt, sowie dass die Randschichtbreite annähernd gleichbleibt. Der Summand B repräsentiert hingegen die radikalisch bedingte Abscheidung. In Abbildung 71 ist sowohl die Massenabscheiderate des Gasmischungsverhältnisses HMDSO/O_2=2,54 als auch HMDSO/O_2=1,01 als Funktion des Plasmapotentials aufgetragen und mittels des angepassten Child-Gesetzes gefittet und in den Bereich niedriger Plasmapotentiale respektive Randschichtspannungen extrapoliert worden. Der grau hinterlegte Bereich ist der Wertebereich der Massenabscheiderate im Floating-Potential.

Aus Abbildung 71 können somit zwei Schlüsse gezogen werden. Die Massenabscheiderate folgt dem angepassten Child-Gesetz und somit nimmt die Massenabscheiderate durch den Ionenfluss zu und die Randschichtspannung im Floating-Potential liegt unterhalb von etwa 30 V.

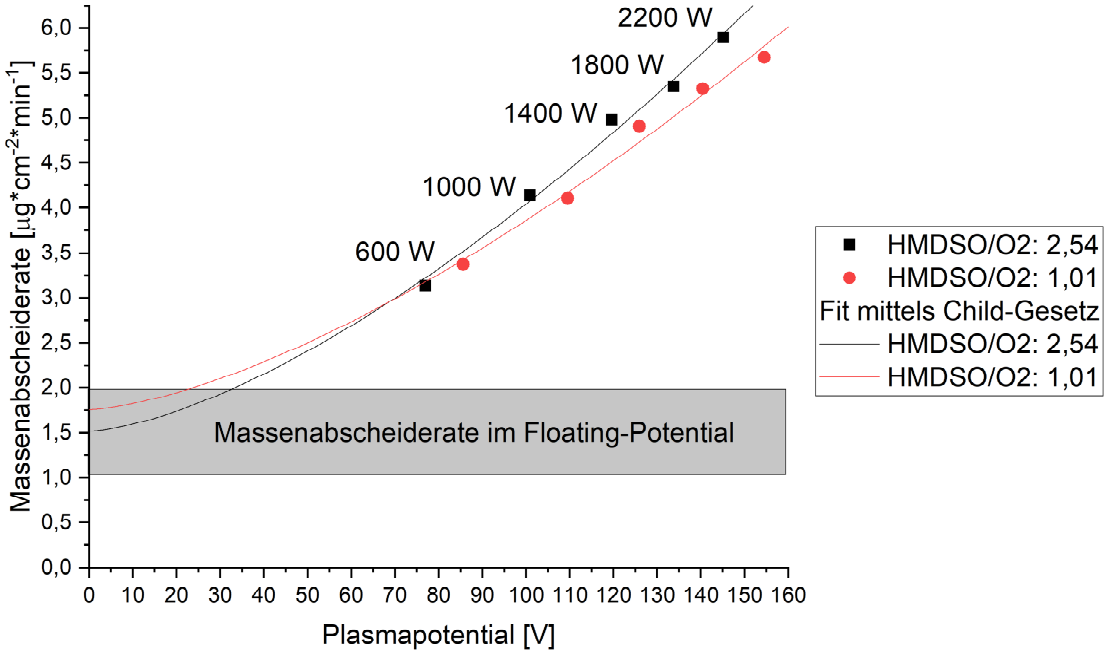

Abbildung 71: Fit der Massenabscheiderate auf der Elektrode mit dem angepassten Child-Gesetz, Anmerkungen sind die zugehörigen Plasmaleistungen, grauer Bereich kennzeichnet die Massenabscheiderate im Floating-Potential

Aus den dargelegten Ergebnissen ergibt sich eine sehr starke Zunahme der Massenabscheiderate auf der Elektrode um etwa den Faktor 3 bei zunehmender Plasmaleistung respektive zunehmendem Plasmapotential. Zuvor wurde jedoch bereits der Ionisationsgrad abgeschätzt, vgl. Gleichung (20). Dieser lag bei 4,8 ppm. Diese beiden Ergebnisse passen nicht zusammen. Die beiden vorgenommenen Betrachtungen sind für sich korrekt, jedoch wurde damit jeweils nicht die gesamte Abscheidebedingung erfasst. Dass die Ionen zwar einen wichtigen Einfluss auf die Schichtbildung haben, jedoch nicht den Großteil der Abscheiderate ausmachen, kann durch Messungen mittels des RFA dargelegt werden. In Abbildung 72 ist die Abscheiderate, gemessen mittels der im RFA verbauten Schwingquarzwaage dargestellt. Hierzu wurde die bereits ermittelte Massendichte verwendet, lediglich für die Leistung von 400 W wurde ein Wert von 1,09 g/cm^3 basierend auf den Daten für eine Plasmaleistung von 600 W und 1000 W angenommen. Es wurde jeweils direkt die Abscheiderate bestimmt, als auch nach Anlegen einer positiven Spannung an das Eingangsgitter, um die Ionen auszuschließen.

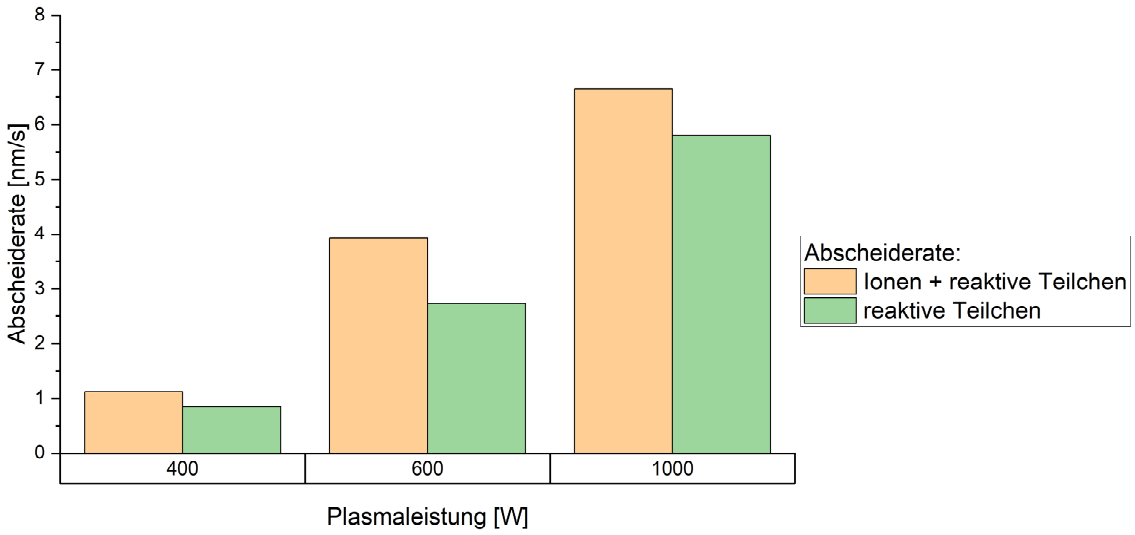

Abbildung 72: Abscheiderate gemessen mittels dem RFA zum Vergleich der Anteile der ionischen und Neutralteilchenabscheidung auf der Elektrode für ein Gasmischungsverhältnis von 2,54

Wie in Abbildung 72 zu sehen ist, wird die Abscheiderate primär durch Neutralteilchen verursacht. Dieses Ergebnis passt zu dem geringen Ionisationsgrad von 4,8 ppm. Jedoch wird hier ersichtlich, warum die Betrachtung mittels des angepassten Child-Gesetzes nicht vollständig ist. Die Abscheiderate verursacht durch Neutralteilchen ist ebenfalls eine Funktion der Plasmaleistung, für die jedoch kein einfacher Zusammenhang bekannt ist. Bei zunehmender Plasmaleistung wird allgemein die Fragmentation zunehmen. In diesem Zusammenhang sei der Begriff des Umsatzes eingeführt. Im Prozessregime des Leistungsdefizits werden ggf. nicht alle dem Prozess zugeführten Precursormoleküle fragmentiert, erhöht man nun die Plasmaleistung ist davon auszugehen, dass mehr Precursormoleküle fragmentiert werden und infolgedessen die Neutralteilchenabscheiderate auch zunimmt.

Nun stellt sich in Bezug auf Abbildung 70 die Frage, warum die Abscheiderate im Floating-Potential nicht mit erhöhter Plasmaleistung ansteigt. Hierzu sei eine Messung mittels einer Langmuirsonde im Argon Plasma erläutert, Abbildung 73. Für die Messung wurde die Randschicht vor der Erdung betrachtet. Hier wurde ortslokal, beginnend an der Reaktorwand die Plasmadichte sowie die Elektronentemperatur bestimmt.

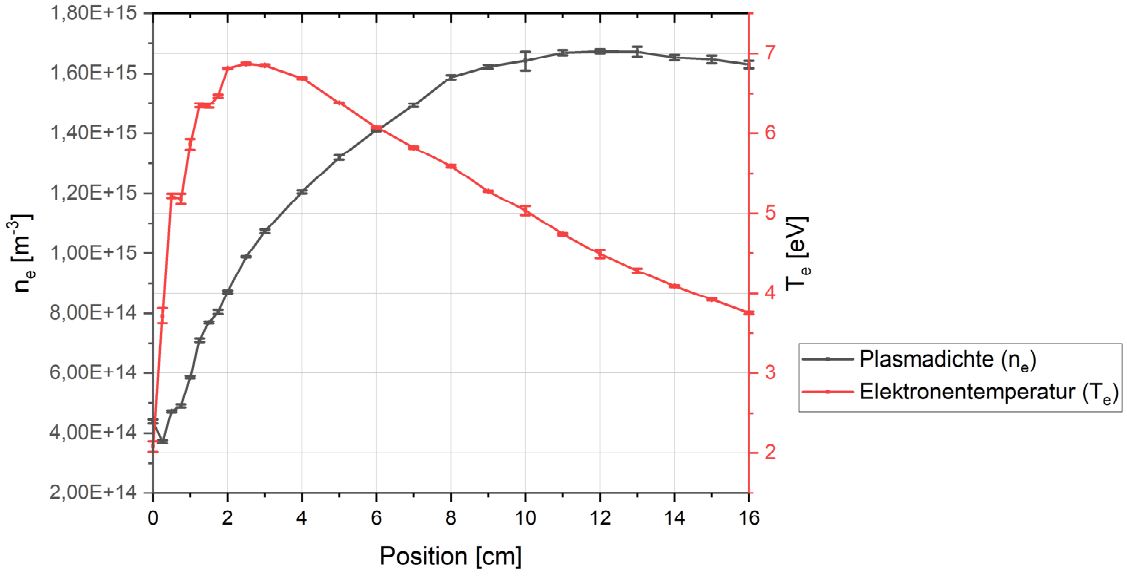

Abbildung 73: Ortsabhängige Plasmadichte sowie Elektronentemperatur in einem Argon Plasma bei 500 W, bestimmt mit einer Langmuirsonde, die Position 0 cm stellt die geerdete Reaktorwand dar.

Der gefundene Verlauf der Plasmadichte entspricht der Theorie. Bei großem Abstand zur Oberfläche findet sich die konstante Plasmadichte des Bulkplasmas. Zur Oberfläche hin nimmt die Plasmadichte ab. Bei einem Wert von $0{,}61 * n_{e0}$ befindet sich die Randschichtkante, der Übergang in den Dunkelraum (Kawamura *et al.*, 1999). Die Elektronentemperatur erreicht genau hier ihr Maximum, während im Bulkplasma Werte von unter 4 eV gefunden werden. Das Verhalten der Elektronentemperatur wird durch die Randschicht bedingt. Diese oszilliert mit der Anregungsfrequenz und einer von der Plasmaleistung abhängigen Amplitude um ihren zeitlichen Mittelwert. Durch diese Oszillation werden an der Randschicht Elektronen zurück ins Plasma reflektiert. Nach der Reflektion an der Randschicht weisen die Elektronen zunächst eine höhere kinetische Energie auf, bevor diese Energie durch Stöße thermalisiert wird. Somit liegen ortslokal nahe der Plasmarandschicht höherenergetische Elektronen vor. Daher steigt hier die Wahrscheinlichkeit der Fragmentation des vorhanden Precursors, der Umsatz nimmt zu. Vor einer floatenden Oberfläche oszilliert die Randschicht mit einer weit geringeren Amplitude, wodurch dieser Prozess dort vernachlässigbar ist. Daher ist die Abscheiderate auf der Elektrode deutlich höher als im Floating-Potential und zudem leistungsabhängig.

8.7. Vergleich der Ergebnisse der elektrischen und der plasmatechnischen Charakterisierung

Die verwendete Plasmaanlage weist für die betrachteten Prozessparameter ein erstaunlich hohes Plasmapotential gepaart mit einer geringen Plasmadichte auf. Dies hat ihren Ursprung in den elektrischen Eigenschaften des gesamten HF-Systems der Plasmaanlage.

Wie im Kapitel 8 ermittelt, ist aus den Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung ein Anstieg des Plasmapotentials, um den Faktor 1,91 bei einer Änderung der Plasmaleistung von 600 W auf 2200 W zu erwarten. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, steigt das Plasmapotential tatsächlich mit zunehmender Plasmaleistung an. Hierbei ergibt sich ein Faktor von 1,84 zwischen dem Plasmapotential bei 600 W und dem Plasmapotential bei 2200 W. Dieser Wert liegt nahe an dem Wert aus der Schaltungssimulation.

Zusammen mit der Erkenntnis, dass das Plasmapotential zwar eine leichte Abhängigkeit von der Gasmischung aufweist, aber deutlich stärker von der Plasmaleistung abhängt, kann man davon ausgehen, dass die absolute Höhe des Plasmapotentials primär durch die elektrischen Eigenschaften der Plasmakammer bedingt ist. Dies ist aus elektrotechnischer Sicht nicht weiter verwunderlich, da die Spannungsteilung entlang des Signalwegs die zur Verfügung stehende Spannung an der Elektrode und damit das Plasmapotential vorgibt.

Bei einer sinusförmigen Spannung und einem Self-Bias von null Volt folgt das Plasmapotential zeitlich der positiven Halbwelle der Elektrodenspannung und ist nahe dem Erdungspotential während der negativen Halbwelle, siehe Abbildung 74. Somit liegt das mittlere Plasmapotential, welches für die Ionen bedeutend ist, zwischen dem Erdungspotential und dem Maximum der positiven Halbwelle der Elektrodenspannung, siehe Abbildung 74. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 6.1.2 bei der Bestimmung des Plasmapotentials mittels der PACP genutzt. Der dargestellte Spannungsverlauf des Plasmapotentials ist idealisiert und nur für eine rein kapazitive Randschicht gültig. Bei den verwendeten Prozessdrücken ist diese Annahme jedoch gerechtfertigt, da die Randschicht erst bei höheren Prozessdrücken deutlich stoßdominiert ist und dann als resistiv angenommen werden muss.

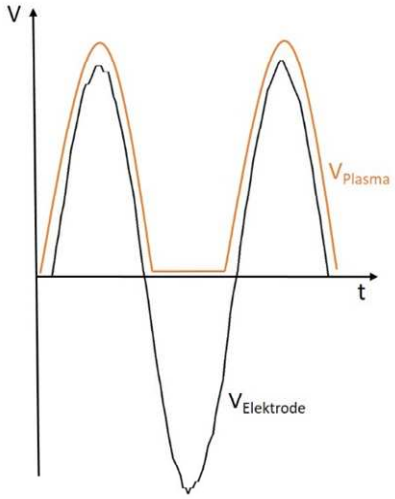

Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf des Plasmapotentials und des Elektrodenpotentials unter Annahme einer kapazitiven Randschicht, vgl. (Köhler *et al.*, 1985)

Die Plasmadichte wird oft mit der Leistungsdichte auf der Elektrode korreliert. Je größer die Leistung pro Quadratzentimeter, desto höher die Energieeinkopplung ins Plasma und je höher ist die Plasmadichte. Da die hier verwendete Plasmaanlage sehr große Elektrodenflächen, in der Größenordnung von 3 m^2, aufweist und wie in Kapitel 8 beschrieben ein erheblicher Teil der Leistung als Verlustleistung nur zur Erwärmung des Kühlwassers dient, besitzt die Plasmaanlage eine sehr geringe Leistungsdichte. Bei 600 W eingestellter Plasmaleistung ergibt sich unter Berücksichtigung der Verlustleistung eine Flächenleistungsdichte von lediglich 13,76 mW/cm^2 und für eine Leistung von 2200 W gerade mal eine Flächenleistungsdichte von 30,77 mW/cm^2. Zum Vergleich kann auch die Leistung je Entladungsvolumen herangezogen werden, hier ergibt sich für eine Leistung von 2200 W eine Leistungsdichte von 0,001 W/cm^3. In der Literatur finden sich Leistungsdichten von etwa 0,005 W/cm^3 bis 0,5 W/cm^3 für HMDSO basierte Plasmaprozesse, vgl. (Hegemann *et al.*, 2020)

Eine weitere Besonderheit stellt der Ionenfluss in diesem Reaktoraufbau dar. Wie bei symmetrischen Aufbauten üblich, sind die Randschichten vor der Elektrode und der Erdung identisch und somit findet ein ähnlicher Ionenfluss sowohl auf die geerdeten Reaktorflächen als auch auf die Elektrode statt. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu einem Prozess mit negativen Self-Bias deutlich weniger Ionen pro Fläche auf die Elektrode treffen.

Bei einem Prozess mit negativem Self-Bias ist die mittlere effektive Ladungsdichte in der Randschicht vor der Elektrode deutlich größer als vor der Erdung. Auf den geerdeten Flächen ergibt sich also ein sehr kleiner Ionenfluss je Flächenelement, daher findet üblicherweise kaum Schichtabscheidung statt. Bei dem hier verwendeten Reaktor werden die Elektrode sowie die geerdeten Flächen gleichermaßen beschichtet.

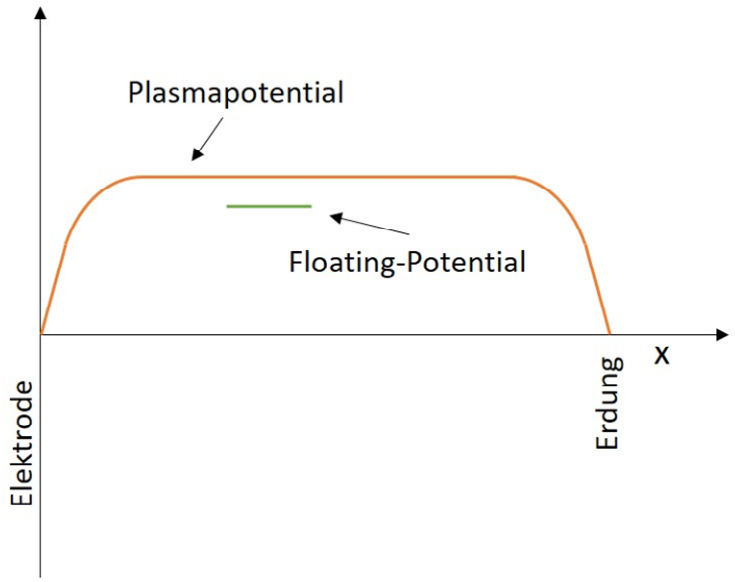

Abbildung 75: Potentialverlauf in einer symmetrischen Plasmaanlage in Abhängigkeit des Ortes, markiert sind das Plasmapotential sowie das Floating-Potential

Aus Abbildung 75 ist dieser Zustand ersichtlich. Der Spannungsabfall vor der Elektrode und vor der Erdung ist gleich groß. Somit ist die mittlere Energie der Ionen als auch deren Fluss gleichgroß. Dies lässt sich auch aus der Definition eines symmetrischen Kammeraufbaus herleiten. Hierbei wird der Symmetrieparameter ε betrachtet, Formel 23 (Schulze *et al.*, 2011).

$$\varepsilon = \left|\frac{\hat{\Phi}_{sg}}{\hat{\Phi}_{sp}}\right| = \left(\frac{A_p}{A_g}\right)^2 \frac{\bar{n}_{sp}}{\bar{n}_{sg}} \left(\frac{Q_{mg}}{Q_{mp}}\right)^2 \frac{I_{sg}}{I_{sp}} \qquad \textbf{(23)}$$

Hier beschreibt $\hat{\Phi}_{sg}$ bzw. $\hat{\Phi}_{sp}$ die maximalen Spannungsdifferenzen über den jeweiligen Randschichten. Der Index p beschreibt Größen bezogen auf die Elektrode und g Größen bezogen auf die Erdung. Der Term $\left(\frac{A_p}{A_g}\right)^2$ beschreibt das Flächenverhältnis von Elektrode zur Erdung, welches in dem vorliegenden Fall etwa 1 beträgt. $\left(\frac{Q_{mg}}{Q_{mp}}\right)^2$ beschreibt das Verhältnis der maximalen, unkompensierten Ladungen in den jeweiligen Randschichten. Die Plasmarandschichten sind durch die Ionen dominiert, so dass hierbei positive Ladungen betrachtet werden. Das Verhältnis $\frac{I_{sg}}{I_{sp}}$ ist für die meisten Plasmabedingungen etwa 1 und ist das Verhältnis der beiden Randschichtintegrale, diese beschreiben den konkreten Verlauf der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit des Ortes in der Randschicht, vgl. (Heil *et al.*, 2008). Die mittleren Ladungsträgerdichten bzw. deren Verhältnis wird durch $\frac{\bar{n}_{sp}}{\bar{n}_{sg}}$ beschrieben. Hierbei ist $\bar{n}_{sp}$ die mittlere Ladungsträgerdichte in der Randschicht vor der Elektrode und $\bar{n}_{sg}$ die mittlere Ladungsträgerdichte vor der Erdung. Bei einer

symmetrischen Randschichtspannung sind die mittleren Ladungsträgerdichten in den Randschichten identisch, vgl. (Donkó *et al.*, 2009). Somit ergibt sich der gleiche Fluss zur Oberfläche, sowohl auf die Elektrode als auch zu den geerdeten Flächen. Weitere detaillierte Diskussionen des Symmetrieparameters finden sich in der Literatur (Heil *et al.*, 2008; Donkó *et al.*, 2009; Schulze *et al.*, 2011; Korolov *et al.*, 2012; Bruneau *et al.*, 2014).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch den Null-Bias Aufbau das Plasmapotential die treibende Kraft für den Ionenfluss auf die Elektrode (und die elektrische Masse) darstellt. Das Plasmapotential ist stark leistungsabhängig und nur im geringen Maße von der Gasmischung. Ebenso steigt mit der Leistung die Ionendichte, so dass das Plasmapotential auf mehr Ionen wirken kann.

Die Abscheidung im Floating Potential wird durch die Gleichung 23 nicht beschrieben. Das Floating-Potential ist ebenfalls in Abbildung 75 eingezeichnet. Wie bereits im vorherigen Kapitel diskutiert, hängt das Floating-Potential bzw. die Differenz zwischen Floating-Potential und Plasmapotential von der Elektronentemperatur ab. Aus der schematischen Abbildung 75 wird jedoch klar, dass im Allgemeinen die Differenz zwischen Plasmapotential und Floating-Potential um ein Vielfaches kleiner ist als die Differenz zwischen dem Plasmapotential und der Elektrode oder der Erdung. Somit fehlt hier die treibende Kraft für die Beschleunigung der Ionen in Richtung der floatenden Oberfläche.

9. Entwicklung eines Modells der Schichtbildung für die untersuchten Plasmaprozesse

Aus den chemischen Analysen der betrachteten Beschichtungen, der kalkulierten Vernetzungsstruktur, den elektrotechnischen Überlegungen sowie den gemessenen Plasmaparametern wird in diesem Kapitel ein Modell für die Schichtbildung abgeleitet. Dieses Schichtabscheidemodell erhebt keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit für alle HMDSO-basierten Plasmaprozesse, denn dieses basiert auf den untersuchten Beschichtungen, welche in einer speziellen Plasmaanlage unter Null-Bias Bedingungen abgeschieden wurden. Gleichwohl beschreibt er grundsätzliche Eigenschaften der Plasmapolymerisation.

Zunächst wird das entwickelte Modell zusammenfassend anhand der Abbildung 76 dargelegt, um anschließend die einzelnen Aspekte des Modells ausführlich zu diskutieren. Das Schichtabscheidemodell lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Fragmentation in der Gasphase ist für alle untersuchten Plasmaprozesse, vorgegeben durch die Plasmaleistung, den Arbeitsdruck und die Gasflüsse, vergleichbar, wobei der Fragmentationsgrad mit zunehmender Leistung zunimmt. Diese Aussage beruht auf dem

Versuchsaufbau mit der gleichzeitigen Beschichtung auf der Elektrode und unter Floating-Potential und der Beobachtung, dass die im Floating-Potential abgeschiedenen Beschichtungen den Beschichtungen ähneln, welche bei 600 W auf der Elektrode abgeschieden wurden, siehe Kapitel 8.5.2.1 und 8.5.2.2. Hierfür gibt es aus plasmatechnischer Sicht keine andere schlüssige Erklärung, als dass das Plasma und die resultierende Gasphasenfragmentation in ihrer Art ähnlich bleibt und eben nicht durch die jeweilige elektrische Umgebung modifiziert wird. Damit ist gemeint, dass bei zunehmender Plasmaleistung zwar mehr Precursoranteile fragmentiert werden (vergleiche den Verlauf der Plasmadichte in Abbildung 67), die Stärke der Fragmentation des einzelnen Moleküls aber nicht nennenswert zunimmt. Andernfalls wäre eine deutliche Oxidation auch im Floating-Potential bei hohen Leistungen zu erwarten. Dies deckt sich jedoch nicht mit den Analysen in Kapitel 8.4, welche lediglich eine sehr geringe Zunahme der Oxidation bei einem Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2=1,01 zeigen, vgl. Abbildung 48. Dieses Ergebnis deckt sich weiterhin mit der Erkenntnis, dass alle Beschichtungen im Leistungsdefizit abgeschieden wurden, wie anhand der Massenabscheiderate dargelegt wurde.

Aus dem Vergleich der beiden Bedingungen, Abscheidung im Floating-Potential und Abscheidung auf der ungebiasten Elektrode lässt sich noch ein weiterer Punkt schlussfolgern. Da die Beschichtungen im Floating-Potential mit den bei 600 W auf der Elektrode abgeschiedenen Beschichtungen ähnlich sind, aus der Messung des Plasmapotentials, Abbildung 68, jedoch deutlich wird, dass bereits bei 600 W Plasmaleistung ein Plasmapotential von etwa 80 V vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass sich insbesondere aus den radikalischen Fragmenten der Gasphase die Beschichtung an der Oberfläche bildet. Über die Anpassung der Daten der Massenabscheiderate mit dem erweiterten Child-Gesetz, siehe Abbildung 71, wird deutlich, dass bereits bei 600 W Plasmaleistung eine Differenz der Randschichtspannung von ca. 50 V zwischen der Abscheidung auf Elektrode, Randschichtspannung $V_{sh}^{Elektrode} = V_{plasma} = 80\,\mathrm{V}$, und im Floating-Potential, $V_{sh}^{Floating} \leq 30\,\mathrm{V}$, vorliegt. Würde die Abscheidung primär auf Ionen beruhen, wäre hier bereits ein deutlicher Unterschied der entstehenden Beschichtungen zu erwarten. Ebenfalls legt der niedrige Ionisationsgrad von 4,8 ppm, vgl. Kapitel 8.6, die Schichtbildung über Radikale nahe. Bezüglich der deutlich größeren Radikaldichte als Ionendichte sei hier auch auf die Literatur verwiesen (Lieberman & Lichtenberg, 2005; Michelmore *et al.*, 2011). So findet sich bei Michelmore *et al.*, 2011 die Angabe, dass eine ionische Abscheidung maximal zu einer Schichtabscheiderate von etwa 1 nm/s führen kann. Insbesondere bei mittleren Drücken, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, spielt die Abscheidung über ionische Prozesse eine untergeordnete Rolle.

Dass die Ionen trotzdem einen erheblichen Einfluss auf die Schichtbildung haben, zeigt zum Beispiel der Verlauf des Elastizitätsmoduls der auf der Elektrode polymerisierten Schichten mit zunehmender Leistung, Abbildung 31. Aus der Betrachtung des Plasmapotentials und den Messungen mittels des RFEA in Kapitel 8.6 wird deutlich, dass es sich um niederenergetische Ionen im Vergleich zu Bias-gestützten Plasmaprozessen mit Randschichtspannungen bis über 1000 V handelt. Aufgrund der Kalkulation der Vernetzungsstruktur in Kapitel 8.5.2.1 kann ein Modell abgeleitet werden.

Durch den Ionenbeschuss mit niederenergetischen Ionen, sogenannten hyperthermalen Ionen (Grill *et al.*, 2001), entstehen in der bereits abgeschiedenen Beschichtung zusätzliche Vernetzungen. Bei diesen Vernetzungen handelt es sich um Alkylenbrücken oder um Siloxangruppen. Dies kann anhand der kalkulierten Vernetzungsstrukturen betrachtet werden, Kapitel 8.5.2.1, da hier für Beschichtungen, welche auf der Elektrode abgeschieden wurden, die Alkylengruppen mit ansteigender Plasmaleistung zunehmen. Im Floating-Potential findet sich dieser Trend jedoch nur mit deutlich schwächerer Ausprägung wieder. Bei dem Gasmischungsverhältnis HMDSO/O_2=1,01 nehmen im Floating-Potential hingegen die Siloxangruppen bei zunehmender Plasmaleistung zu. Der Siloxanvernetzungsgrad ist für Prozesse auf der Elektrode mit hohem Sauerstoffanteil in etwa konstant über den gesamten Leistungsbereich, während bei dem Gasmischungsverhältnis von 2,54 eine Zunahme des Si-O-Vernetzungsgrades vorliegt, Abbildung 56 und Abbildung 59. Im Floating-Potential sind die Vernetzungsgrade nahezu konstant, lediglich bei dem Gasmischungsverhältnis 1,01 steigt der Si-O-Vernetzungsgrad an, der Alkylenvernetzungsgrad nimmt hingegen im ähnlichen Maße ab. Aus den dargelegten Vergleichen kann der Schluss gezogen werden, dass die Bildung beider Vernetzungsarten miteinander konkurriert und insbesondere vom Sauerstoffgehalt der Prozessgase abhängt.

Zusammengefasst kann man also sagen, dass es zu einer Nachvernetzung der über die Kondensation von radikalischen Fragmenten gebildeten Oberfläche kommt. Hierbei wird ein Teil der Nachvernetzung durch Ionen ausgelöst. Dies lässt sich aus der Entwicklung der Gesamtvernetzungsgrade, unter Berücksichtigung des Plasmapotentials, auf der Elektrode im Vergleich zum Floating-Potential ableiten.

Das Bildungsmodell für beide bei der Nachvernetzung auftretenden Vernetzungsarten, Alkylenbrücken und Siloxane, in der bereits abgeschiedenen Beschichtung, fußt auf radikalischen Reaktionen und Rekombinationen, siehe Abschnitt 9.1. Damit hängt die insgesamt ausgebildete Vernetzung von der Radikaldichte an der Oberfläche der Beschichtung ab, welche sich wiederum aus der Menge verbliebener Radikale der radikalischen Schichtbildung, sowie aus den durch Ionen erzeugten Radikalen

zusammensetzt. Die Ionen treffen mit hoher kinetischer Energie auf der Oberfläche auf und können durch unterschiedliche Folgeprozesse neue Radikale an der Oberfläche erzeugen. Die Menge erzeugter Radikale hängt wiederum von der Menge und kinetischen Energie des Ionenbeschusses ab. Somit sind im Floating-Potential abgeschiedene Beschichtungen, aufgrund des geringeren Energieeintrags in die Oberfläche, schwächer vernetzt als Beschichtungen, die mit wirksamem Plasmapotential direkt auf der Elektrode gebildet wurden. Aufgrund der Tatsache, dass auf der Elektrode abgeschiedene Beschichtungen mit zunehmender Plasmaleistung einen höheren Vernetzungsgrad aufweisen und gleichzeitig die Plasmadichte und somit die Ionendichte als auch das Plasmapotential ansteigt, ist naheliegend, dass ein erheblicher Teil des Vernetzungsgrads der plasmapolymeren Beschichtungen durch niederenergetische Ionen hervorgerufen wird. Daher wird das hier entwickelte Modell der Schichtbildung als „**LEIIC-Modell**“ (low-energy ion-induced cross-linking) bezeichnet.

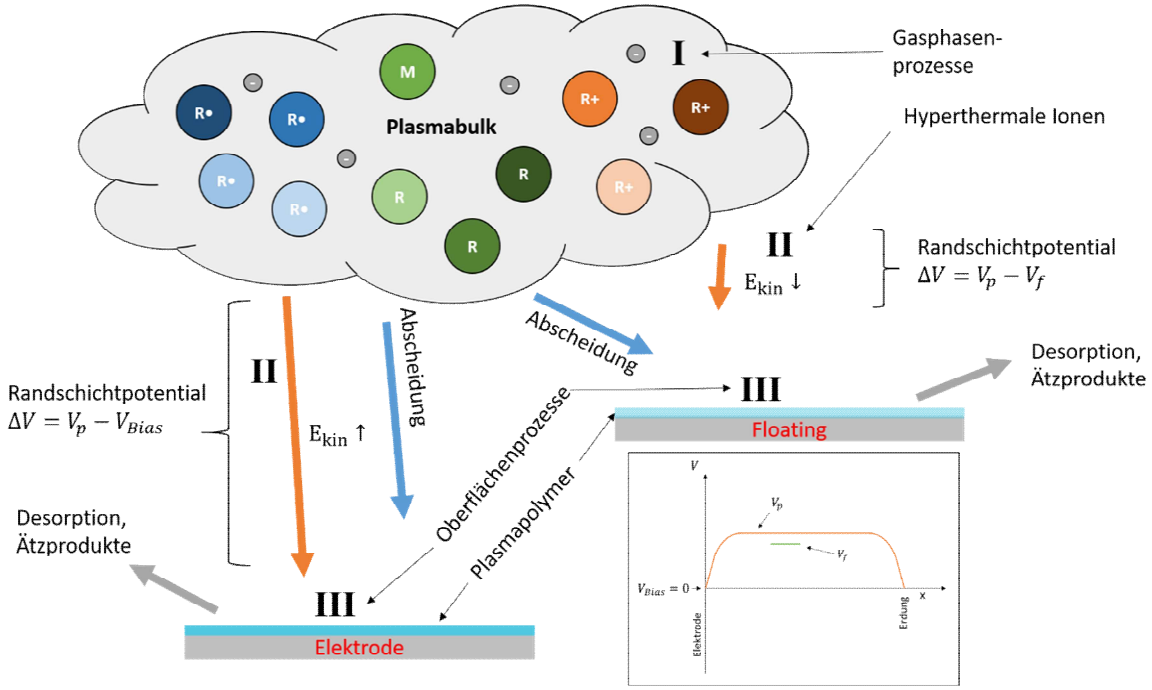

Abbildung 76: Grafische Darstellung der Einflussfaktoren des LEIIC-Schichtabscheidemodells, M = Monomer, R = Fragment

Eine Übersicht des entwickelten LEIIC-Modells ist in Abbildung 76 dargestellt. Im oberen Bereich ist der Plasmabulk dargestellt, welcher aufgrund der Gasphasenfragmentation (Teilprozess **I**) aus Elektronen (grau), Ionen (Brauntöne), unreaktiven Neutralteilchen (Grüntöne), wie z.B. nicht verbrauchten Monomeren und Radikalen (Blautöne) besteht. Der Gesamtprozess kann in einem Mehrschritt-Prozess erklärt werden, wobei in der Realität alle Teilprozesse simultan ablaufen. Zunächst findet eine radikalische Schichtbildung aus der Gasphase gemäß den blauen Pfeilen statt. Hierdurch bildet sich die hellblau dargestellte Beschichtung auf den Substraten auf der Elektrode und im Floating-Potential. Anschließend wird die bereits abgeschiedene Beschichtung mit hyperthermalen Ionen

(Teilprozess **II**) beschossen, deren kinetische Energie von den Randschichtpotentialen vor der Elektrode und vor einer floatenden Oberfläche bestimmt werden. Auf der Elektrode treffen die Ionen mit deutlich größerer kinetischer Energie auf als im Floating-Potential. Die Ionen können in der Folge verschiedene Wechselwirkungen mit der Oberfläche eingehen und dabei unter anderem neue Radikale in der Beschichtung erzeugen, welche dann untereinander oder mit Radikalen aus der Gasphase neue Vernetzungen bilden, siehe Teilprozess (**III**). Dies ist in Abbildung 76 mit der Bezeichnung Oberflächenprozesse dargestellt.

Schlussendlich entsteht aus der Kombination dieser Teilprozesse die abgeschiedene Beschichtung. Alle Teilprozesse laufen simultan ab, so dass ein dynamischer Prozess vorliegt, in dem eine Kondensation der Radikale aus der Gasphase an der Oberfläche stattfindet und die Oberfläche gleichzeitig mit den energiereicheren Ionen wechselwirkt. Insgesamt wechselwirkt also eine hochreaktive Oberfläche mit den Radikalen, Ionen und ggf. unreaktiven Molekülen der Gasphase. Die Stärke der Wechselwirkung wird wesentlich durch das sich ausbildende Plasmapotential bestimmt.

9.1. Diskussion der einzelnen Teilprozesse des LEIIC-Modells auf Grundlage der Literatur

Das in Abbildung 76 grafisch dargestellte Modell der Schichtbildung greift drei Haupteinflussfaktoren auf, als Grundlage die Fragmentation des Precursors in der Gasphase (Gasphasenprozesse) mit einer primär durch Radikale getragenen Abscheidung und zusätzlich die Wechselwirkung von hyperthermalen Ionen mit der bereits gebildeten, plasmapolymeren Beschichtung. Aus der Wechselwirkung der hyperthermalen Ionen mit der Beschichtung resultieren Oberflächenprozesse. Dabei zeigt die Abbildung, dass die Randschichtpotentiale für die ungebiaste Elektrode und die Floating Position deutlich voneinander abweichen. Alle Einflussfaktoren stehen miteinander im Zusammenhang und bedingen sich zum Teil gegenseitig, jedoch werden im Folgenden die Einflussfaktoren zur Erläuterung separat betrachtet.

Als erstes werden die Gasphasenprozesse (mit **I** in Abbildung 76 benannt) näher betrachtet. Hierzu sind in Abbildung 77 die Hauptfragmentationswege für HMDSO gemäß der Literatur dargestellt (Barni *et al.*, 2012; Blanchard *et al.*, 2015; Hegemann *et al.*, 2020). Im oberen Drittel sind mögliche ionische Fragmente aufgezeigt, während im unteren Teil der homolytische Bindungsbruch mit der Entstehung von Radikalen dargestellt ist.

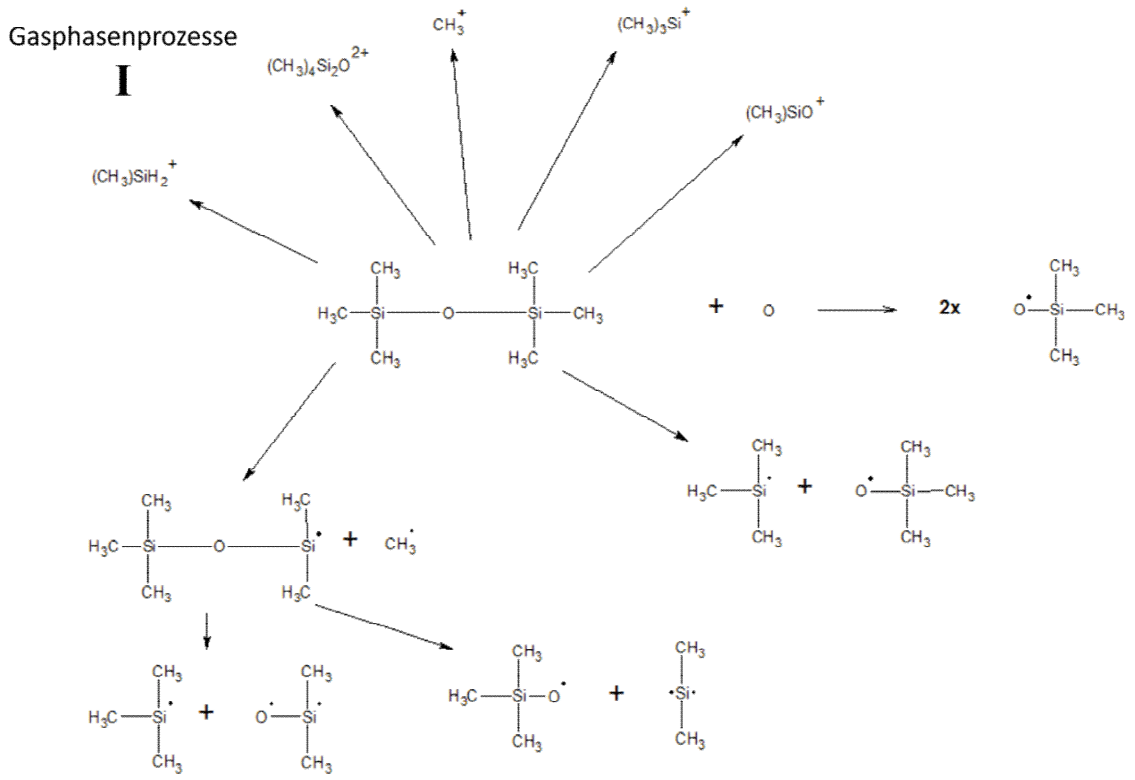

Abbildung 77: Beispiel für HMDSO Gasphasenprozesse

Der Energieaufwand für den homolytischen Bindungsbruch ist geringer als für die dissoziative Ionisation, so dass das Plasma üblicherweise deutlich mehr Radikale als Ionen beinhaltet (Friedrich, 2011; Hegemann *et al.*, 2020). Hierauf weisen auch die großen Konzentrationen neutraler Fragmente in der Gasphase hin, welche häufig bei Plasmen nachgewiesen werden (Barni *et al.*, 2012). Außerdem lassen sich an nahezu allen Plasmapolymeren eingefangene Radikale in der abgeschiedenen Beschichtung nachweisen (Friedrich, 2011). Insbesondere bei Elektronenstößen mit höherer Energie entstehen jedoch auch Ionen in der Gasphase. Hierbei ist für HMDSO das am häufigsten auftretende Fragment die Masse 147 u (Alexander *et al.*, 1997a). Dieses entsteht durch die Abstraktion einer Methylgruppe vom HMDSO-Molekül. Bei zunehmender Fragmentation des Precursors nimmt der Anteil an Ionen mit der Masse 147 u jedoch ab (Alexander *et al.*, 1997a; Li & Meichsner, 1999; Vissing, 2007; Barni *et al.*, 2012).

Das leichtere Ion CH_3+ besitzt eine Masse von 15 u. Weitere leichtere Ionen, wie M=28 u sind in Abbildung 77 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Diese lassen sich bei massenspektrometrischen Untersuchungen der Plasmaphase ebenfalls detektieren (Vissing, 2007).

Als nächstes wird der Einfluss von Ionen auf die Schichtbildung betrachtet. Anschließend werden einige mögliche chemischen Reaktionen an der Beschichtungsoberfläche diskutiert, welche durch die Ionen induziert werden können. Anders als die in der Gasphase erzeugten Neutralteilchen und Radikale werden die Ionen aufgrund der

Randschichtspannungen auf die zu beschichtenden Oberflächen beschleunigt. Die Ionenenergie hängt also von der Randschichtspannung ab. Für ungeladene Spezies ist dies nicht der Fall, da eine Erhöhung der kinetischen Energie der ungeladenen Spezies nur durch Stöße erfolgen kann. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Prozesse im Feinvakuum vergleichsweise große mittlere freie Weglängen von einigen Millimetern aufweisen. Daher liegt die kinetische Energie der ungeladenen Spezies im Bereich von $k_B T_{ungeladen}$. Wobei für die betrachteten Prozesse gilt: $T_{ungeladen} \approx T_{RT}$ mit T_{RT} als Raumtemperatur (Shen & Bell, 1979; Lieberman & Lichtenberg, 2005). Aufgrund dieser Tatsache werden hier bezüglich der Wechselwirkung höher energetischer Teilchen mit der Oberfläche der bereits abgeschiedenen Beschichtung lediglich Ionen betrachtet. Die durch Radikale bedingte Schichtabscheidung stellt wie bereits beschrieben den grundlegenden Abscheidemechanismus dar.

Einheitlich ist die Literatur in der Aussage, dass Ionen durch die im Allgemeinen in Richtung des Substrates gerichteten Beschleunigung einen erheblichen Einfluss auf die Schichtbildung nehmen können (Michelmore *et al.*, 2013; Michelmore *et al.*, 2015). Einige Prozesse, welche bei der Wechselwirkung von hyperthermalen Ionen, also Ionen mit einer kinetischen Energie von 1-100 eV (Pysanenko *et al.*, 2008), mit einer Oberfläche auftreten können, sind in Abbildung 78 dargestellt. Die genaue Art der Wechselwirkung hängt hierbei von der Art des Ions, dessen kinetischer Energie, sowie der Oberfläche der Beschichtung ab. Neben der Möglichkeit, dass bei niedrigen kinetischen Energien das Ion einen elastischen Stoß mit der Oberfläche durchläuft, ist in diesem Bereich ebenfalls das sogenannte „soft landing“, also das intakte Landen des Ions auf der Oberfläche möglich. Bei zunehmenden kinetischen Energien werden Prozesse wie inelastische Streuung oder Oberflächen induzierte Dissoziation zunehmend wahrscheinlicher. Auch Ladungstransferprozesse zwischen dem Ion und der Oberfläche sind denkbar. Letztlich kann das Ion auch kovalente Bindungen mit der Oberfläche oder mit Oberflächenfragmenten eingehen. Somit bindet das Ion entweder an die Oberfläche an oder es erfolgt ein plasmachemischer Ätzprozess, indem ein Fragment der Oberflächengruppen abstrahiert wird und zusammen mit dem Ion die Oberfläche wieder verlässt. Die einzeln genannten Prozesse können durchaus in Kombinationen vorkommen.

Eine sehr viel generellere Betrachtung stellt der abgebildete Verlauf der Sticking-Wahrscheinlichkeit dar, siehe den rechten Graph in Abbildung 78. Diese Sticking-Wahrscheinlichkeit gibt an, wie wahrscheinlich ein Ion mit einer bestimmten kinetischen Energie an der Oberfläche der Beschichtung verbleibt, (Kasi *et al.*, 1989). Ist diese nahezu 1, wird das Ion zu 100% an der Oberfläche verbleiben und über eine nicht näher definierte Wechselwirkung an die Oberfläche gebunden. In dem gezeigten Graphen handelt es sich bei den sehr niedrigen kinetischen Energien um eine Kondensation auf der Oberfläche. Mit

zunehmender kinetischer Energie erreicht die Kurve ein Minimum, bei dem nur noch ein sehr kleiner Teil der Ionen an der Oberfläche verbleibt. Erhöht man die Energie weiter kommt es zur Implantation des Ions in die Oberfläche. Der für die betrachteten Plasmaprozesse relevante Bereich ist schraffiert dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass diese universelle Kurve der Ionen-Oberflächenwechselwirkung sowohl entlang der Energieskala als auch entlang der Sticking-Wahrscheinlichkeit für des jeweilige System Ion-Oberfläche angepasst werden muss. Diese verallgemeinerte Darstellung bietet nur einen groben Überblick über die verschiedenen Wechselwirkungsbereiche.

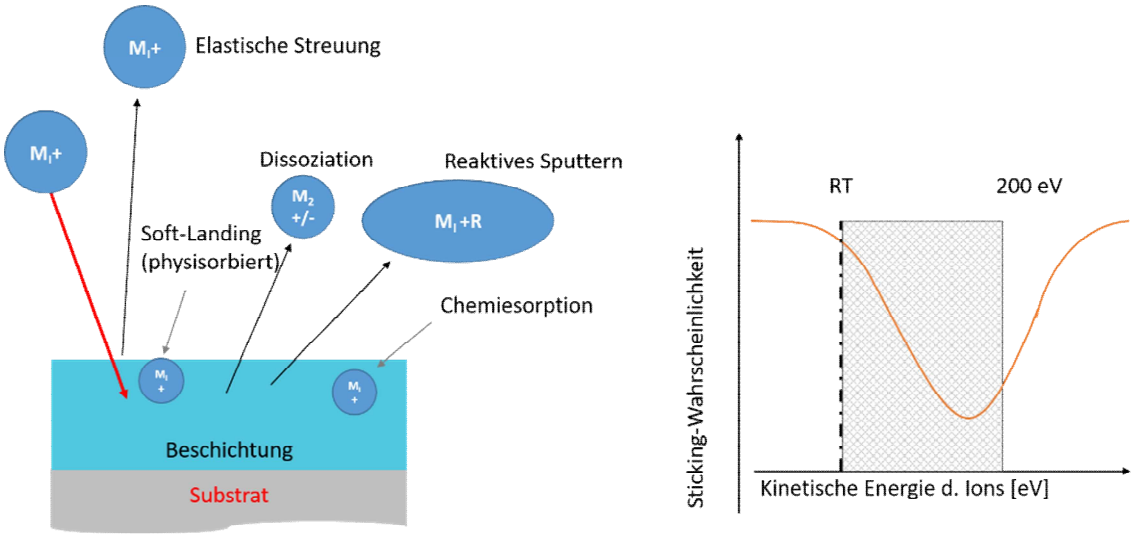

Abbildung 78: Wechselwirkung hyperthermaler Ionen mit Oberflächen, Sticking-Wahrscheinlichkeit und Stoßprozesse, rechter Graph in Anlehnung an (Kasi *et al.*, 1989)

Neben den in Abbildung 78 dargestellten Prozessen kann das Ion auf dem Weg durch die Plasmarandschicht auch durch Elektronen neutralisiert werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Zeit zur Durchquerung der Randschicht größer als eine Periode der RF-Schwingung ist. Die Randschicht ist im zeitlichen Mittel frei von Elektronen, da jedoch das Ladungsträgergleichgewicht eingehalten werden muss, fließt zum Zeitpunkt des Maximums der positiven Halbwelle der HF-Spannung ein kurzzeitiger Elektronenstrom auf die Oberfläche und neutralisiert die positiven Oberflächenladungen. Bei den vorhandenen Plasmaprozessen ist die Zeit zur Durchquerung der Plasmarandschicht für ein Ion größer als die Periodendauer der RF-Schwingung. Dies kann auch unter Zuhilfenahme der Gleichung (24) berechnet werden. Die Größen in Gleichung (24) sind die Randschichtdicke s, die Ionenmasse m_i und die Randschichtspannung V_{sh}. Zur Überprüfung ob die Ionen länger als eine RF-Periode für die Durchquerung der Randschicht benötigen, wird das Produkt aus Anregungsfrequenz ω und der Ionen-Transit-Zeit Γ_i gebildet. Ist das Produkt $\omega\Gamma_i \gg 1$, ist die Ionen-Transit-Zeit deutlich größer als die Periodendauer des HF-Signals. In diesem Fall nimmt das Ion lediglich das zeitlich gemittelte Randschichtpotential war. Die Ionenenergieverteilungsfunktion besteht nur aus einem Peak.

$$\Gamma_i = 3s\sqrt{\frac{m_i}{2eV_{Sh}}} \qquad \textbf{(24)}$$

Genau diese Art der Ionenenergieverteilung wurde, wie bereits in Abbildung 69 dargestellt, für die untersuchten Plasmaprozesse messtechnisch gefunden. Wird das Ion innerhalb der Plasmarandschicht neutralisiert, trifft somit ein ungeladenes Molekül mit erhöhter kinetischer Energie auf die Oberfläche.

Nun werden mögliche Oberflächenprozesse, welche durch die Wechselwirkung der Ionen mit der Oberfläche entstehen können, näher betrachtet. Sowohl bei der Wechselwirkung von Ionen mit der Oberfläche der Beschichtung als auch bei der Wechselwirkung mit den benannten höher-energetischen Neutralteilchen können Radikale in der bereits abgeschiedenen Beschichtung erzeugt werden. Mögliche Startreaktionen der Radikalbildung sind exemplarisch in Abbildung 79 dargestellt. Der homolytische Bindungsbruch kann grundsätzlich an unterschiedlich stark vernetzten Einheiten ablaufen.

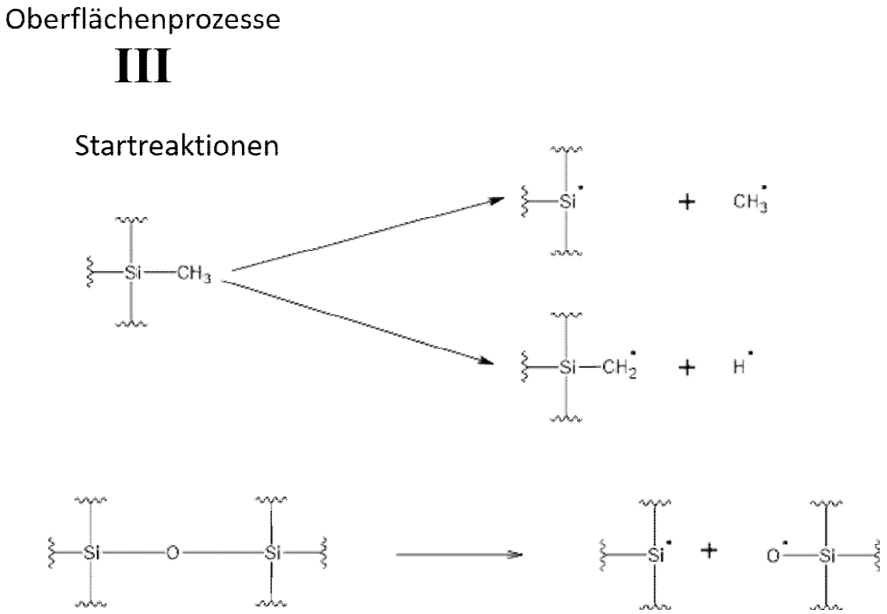

Abbildung 79: Mögliche Reaktionen der Radikalerzeugung an der Oberfläche, die Reaktionen sind nur exemplarisch dargestellt und können an unterschiedlich stark vernetzten Einheiten ablaufen

Die unterschiedlichen Startreaktionen benötigen unterschiedlich viel Energie für den homolytischen Bindungsbruch. Hierbei ist die Energie zur Abspaltung einer Methylgruppe am geringsten und zur Spaltung der Si-O-Bindung am höchsten. Die Bindungsenergien sind in Tabelle 8 dargestellt. Aufgrund der Bindungsenergien kann man annehmen, dass vor allem Si-zentrierte Radikale als auch C-zentrierte Radikale entstehen.

Nach diesen Startreaktionen können die entstandenen Radikale weitere Reaktionen eingehen. Einige mögliche Reaktionen sind in Abbildung 80 dargestellt. Einerseits können CH_3-Radikale einen Radikaltransfer mit einer Methylgruppe eingehen. Dabei entsteht CH_4 sowie ein CH_2-Radikal. Dieses CH_2-Radikal, welches entweder durch den Radikaltransfer oder direkt durch die Abspaltung von Wasserstoff entstanden ist, kann mit molekularem Sauerstoff aus der Gasphase ein Peroxidradikal bilden. Dieses kann unter Abspaltung von Formaldehyd zerfallen (Schilinsky, 2018).

Tabelle 8: Bindungsenergien im HMDSO-Molekül, vgl. (Vissing, 2007)

Bindung	Bindungsenergie in eV
Si-C	4,7
C-H	4,2
Si-O	8,0

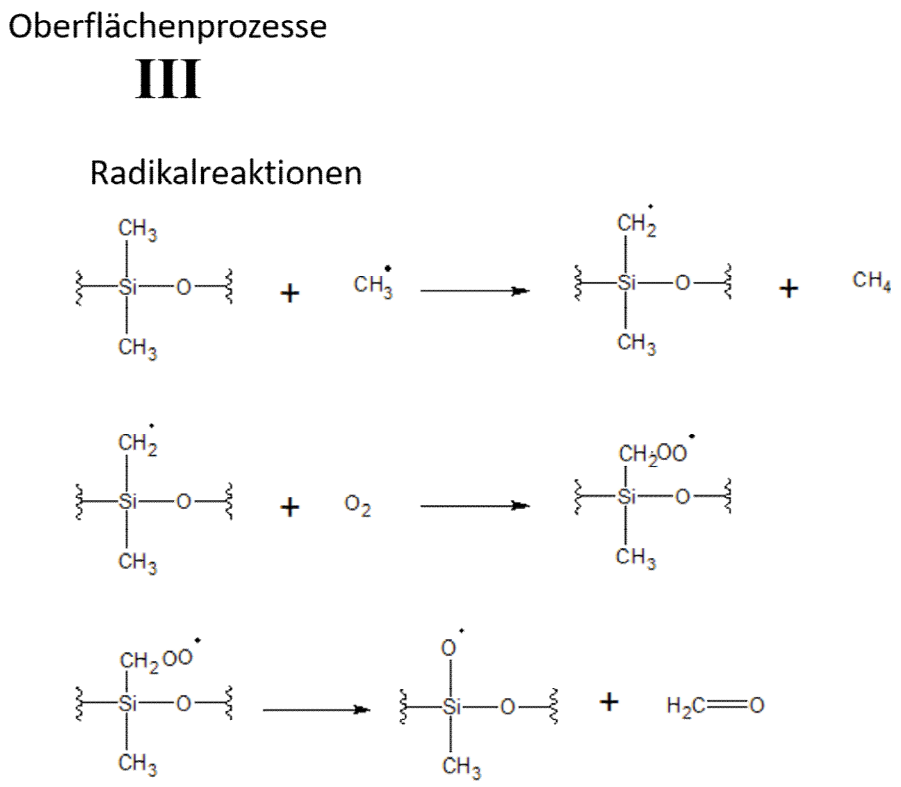

Abbildung 80: Mögliche Folgereaktionen der gebildeten Radikale

Die resultierenden Radikale können dann mit einem anderen Strukturelement in der Art wechselwirken, dass eine Si-O Brücke unter Abspaltung eines Methylradikals entsteht. Dies ist in Abbildung 81 dargestellt. Weitere Reaktionen, die zur weiteren Vernetzung innerhalb der abgeschiedenen Beschichtung führen, sind die Rekombination eines CH_2-Radikals mit einem Si-Radikal zu einer Methylenbrücke, sowie die Rekombination zweier CH_2-Radikale

zu einer Ethylenbrücke. Weitere Prozesse die auftreten können, sind in Abbildung 82 dargestellt.

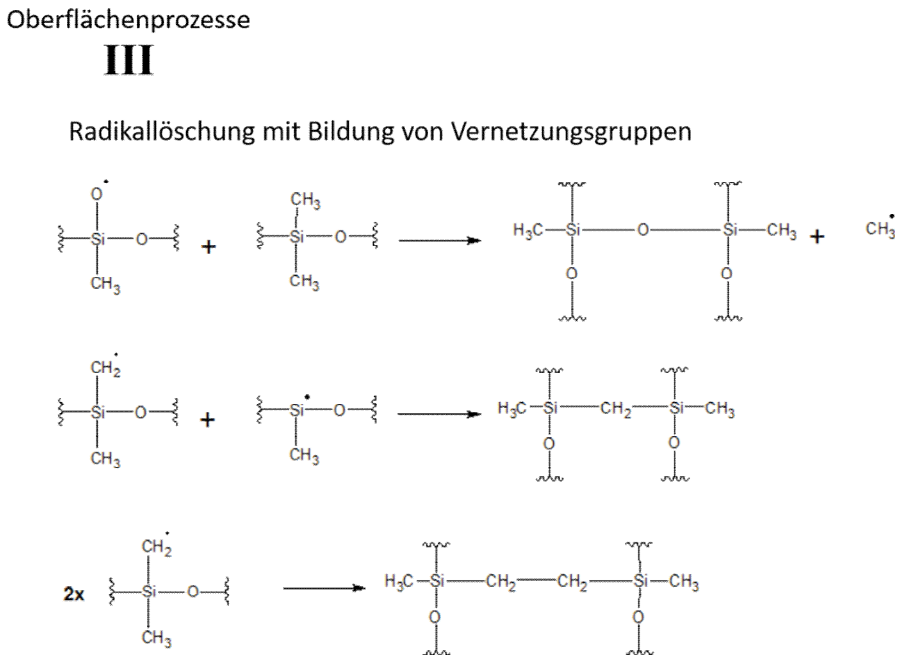

Abbildung 81: Radikalische Netzwerkbildung

Die dargestellten Reaktionen entstammen der Literatur (Wróbel *et al.*, 1980; Wrobel *et al.*, 1981; Wróbel *et al.*, 1990; Wrobel *et al.*, 2006; Wróbel *et al.*, 2006; Schilinsky, 2018). Die Reaktionen sind nicht auf die gezeigten Si-O Gruppen beschränkt, sondern können auch an vernetzen Gruppen stattfinden. Weitere mögliche Reaktionen wie mehrstufige Peroxidreaktionen sind nicht vollständig aufgeführt, hierzu sei auf die Literatur verwiesen (Schilinsky, 2018). Den verschiedenen Peroxidreaktionen ist jedoch gemeinsam, dass diese zur Oxidation des Siliziums führen.

Aus den möglichen Reaktionen, die zu einer weiteren Vernetzung der abgeschiedenen Beschichtung beitragen können, kann ein Zusammenhang mit den gefundenen Vernetzungsstrukturen hergestellt werden. Bei der Kalkulation der Vernetzungsstruktur wurde die Möglichkeit von Methylenbrücken einbezogen und bei allen auf der Elektrode abgeschiedenen Beschichtungen ergaben sich aus der Kalkulation nennenswerte Methylenbrückenanteile. Diese Struktur kann schon bei geringem Energieeintrag in die Oberfläche entstehen, da es zur Abspaltung eines Methyl-Radikals nur wenig Energie bedarf. Das freiwerdende Methyl-Radikal kann durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms mit einer anderen Methylgruppe wechselwirken und somit ein CH_2-Radikal erzeugen, siehe Abbildung 80. Andererseits kann das CH_2-Radikal bei höherer zur Verfügung stehender Energie auch direkt erzeugt werden. Somit stehen für die Erzeugung des CH_2-Radikals zwei Reaktionskanäle zur Verfügung. Durch die Abstraktion eines Methylradikals entsteht ebenfalls ein Si-Radikal. Aus den beiden genannten Radikalen kann durch Rekombination

eine Methylenbrücke entstehen, siehe Abbildung 81. Bei zunehmendem Sauerstoffgehalt der Prozessgase, sowie zunehmender Plasmaleistung kommt es zu einer leichten Oxidation des Netzwerks. Dies lässt sich anhand der dargestellten radikalischen Mechanismen über die Peroxidbildung erklären, Abbildung 80. Hierbei handelt es sich um eine Konkurrenzreaktion zu der Bildung von Alkylenbrücken.

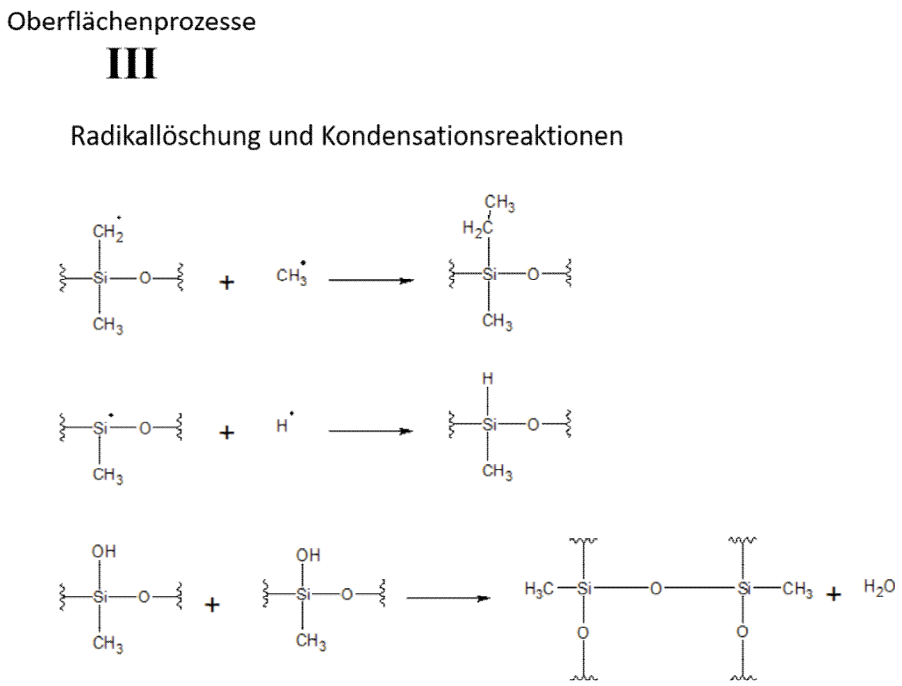

Abbildung 82: Weitere Nebenreaktionen

Durch die Kombination der vorgestellten radikalischen Reaktionen können die Ergebnisse der Kalkulation der Vernetzungsstruktur nachvollziehbar abgebildet werden. Hierbei kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, ob die gezeigten Reaktionen an zwei benachbarten Si-Atomen der bereits gebildeten Beschichtung stattfinden oder ob es sich um eine Rekombination eines Radikals an der Oberfläche der Beschichtung mit einem radikalischen Fragment aus der Gasphase handelt.

9.2. Übersicht des LEIIC-Modells

Die Schichtabscheidung in einem PECVD-Prozess bei Niederdruck und einer kapazitiven Anregung mittels Radiofrequenz (13,56 MHz) ist durch radikalische Reaktionen geprägt (Friedrich, 2011), siehe Kapitel 8.6. Die hier diskutierten Prozesse werden im Precursor-Überschuss durchgeführt, siehe Abbildung 30, wobei stark kohlenstoffhaltige, siliziumorganische Beschichtungen als Produkt entstehen. Eine Änderung der äußeren Prozessparameter führt, wie in Kapitel 9 diskutiert wurde, zu keiner nennenswerten Änderung der Fragmentationsart in der Gasphase. Dies bedeutet, dass primär eine Fragmentation durch Abstraktion einer Methylgruppe und ggf. vereinzelt dem Bruch der Si-

O-Bindung, vgl. Kapitel 2.3, stattfindet. Die resultierenden, schichtbildenden Fragmente weisen unter allen untersuchten Prozessbedingungen einen stark organischen Charakter auf. Die Ionen des Plasmas treffen aufgrund des Plasmapotentials mit erhöhter kinetischer Energie, im Vergleich zur Schichtbildung unter Floating-Potentialbedingungen, auf die sich bildende Beschichtung auf der Elektrode auf. Im Energiebereich hyperthermaler Ionen (bis ca. 200 eV) (Kasi *et al.*, 1989) findet noch keine Implantation des Ions statt, sondern dieses kann durch Energieeintrag in die Oberfläche verschiedene Bindungsbrüche oder die Abstraktion bspw. von Wasserstoff verursachen. Somit werden in-situ zusätzliche Radikale an der momentan zugänglichen Oberfläche der Beschichtung erzeugt. Die Radikale können verschiedene Folgeprozesse durchlaufen, welche entweder über die Bildung von Peroxiden zu einer Oxidation oder aber durch Rekombination zu Alkylen-, Methylen- oder Ethylenbrücken, führen. Diese beiden konkurrierenden Reaktionen hängen von der Radikaldichte in der abgeschiedenen Beschichtung, als auch vom Sauerstoffgehalt der Gasphase ab. In Abbildung 83 ist der dynamische Prozess schematisch dargestellt.

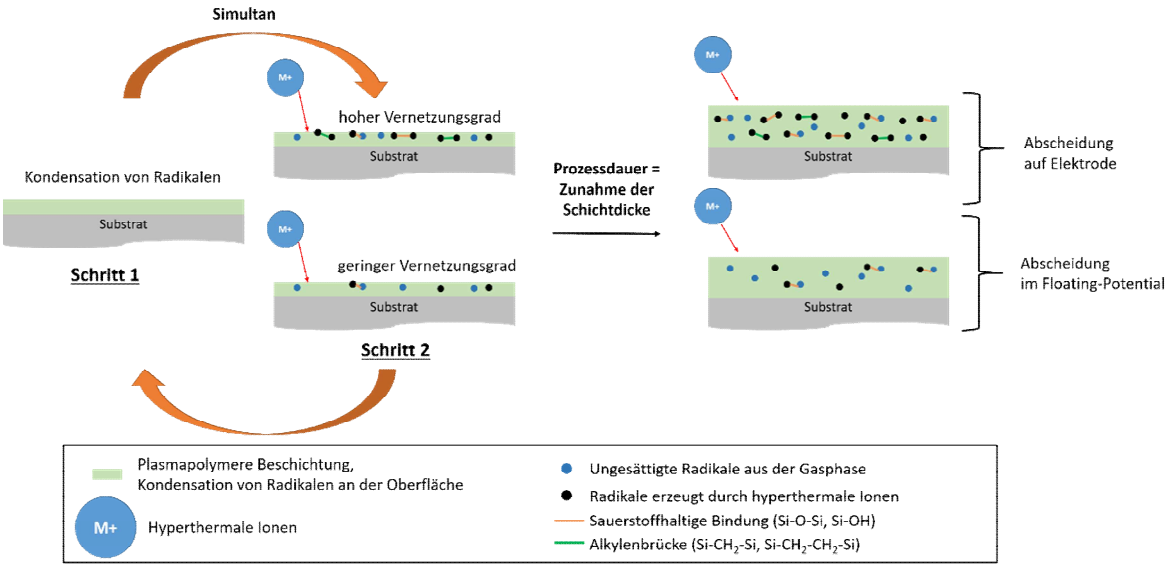

Abbildung 83: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des LEIIC-Modells, oben: Abscheidung auf der Elektrode, unten: Abscheidung im Floating-Potential

Wie in der Abbildung 83 schematisch dargestellt, wächst die Schicht durch eine kontinuierliche Kombination aus Kondensation radikalischer Gasphasenfragmente und durch hyperthermale Ionen erzeugter Radikale auf. Die in der Abbildung grün dargestellte Beschichtung weist ihrerseits das bekannte Si-O-Netzwerk aufgrund der Rekombination aus der Gasphase auf. Die dargestellten Vernetzungen repräsentieren die beschriebene Nachvernetzung, welche insbesondere bei der Abscheidung auf der Elektrode relevant ist. Zeitlich betrachtet wird so die abgeschiedene Beschichtung immer dicker und weist auf der Elektrode deutlich mehr Nachvernetzungen auf als im Floating-Potential.

Die Ionenenergie hängt in dem untersuchten Plasmaprozess nur von dem Plasmapotential ab. Die Menge an Ionen, definiert durch die Plasmadichte, hat ebenfalls einen Einfluss auf die Radikaldichte in der abgeschiedenen Beschichtung, sofern eine hinreichend große Ionenenergie vorliegt, um Bindungsbrüche zu erzeugen. Somit stellt das LEIIC-Modell ein Abscheide- und Schichtbildungsmodell für stark kohlenstoffhaltige, siliziumorganische Plasmapolymere dar, welche speziell in einem Null-Bias Aufbau abgeschieden wurden.

9.3. Anwendung des LEIIC-Modells

Um zu überprüfen, ob die Ionenenergie einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der auf der Elektrode abgeschiedenen Beschichtungen hat, wird zunächst das E-Modul in Abhängigkeit des Plasmapotentials betrachtet, Abbildung 84. Steigt das Plasmapotential an, erhöht sich wie bereits mehrfach diskutiert wurde auch die mittlere Ionenenergie. Somit ist hier das E-Modul in Abhängigkeit der Ionenenergie aufgetragen.

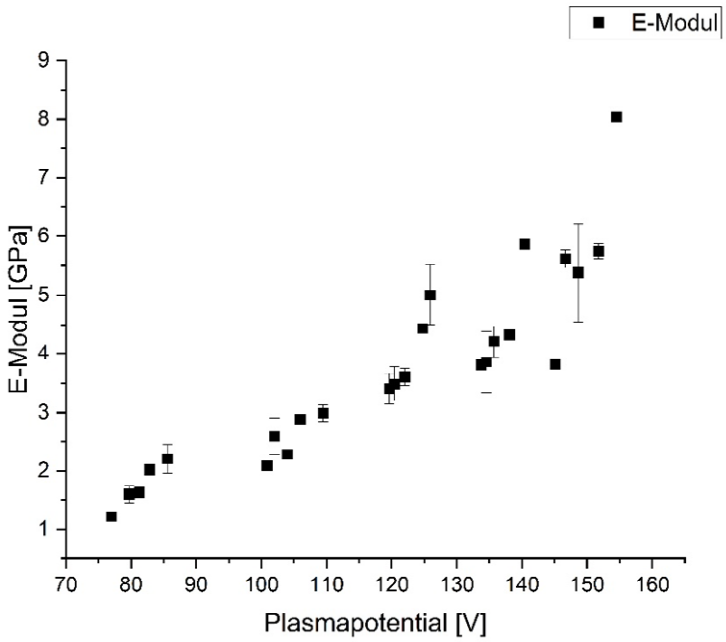

Abbildung 84: E-Modul in Abhängigkeit des Plasmapotentials für die Beschichtungen mit Abscheideposition Elektrode

Wie in Abbildung 84 ersichtlich steigt das E-Modul mit zunehmendem Plasmapotential an. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch in Bezug auf die Plasmadichte, vergleiche Abbildung 85.

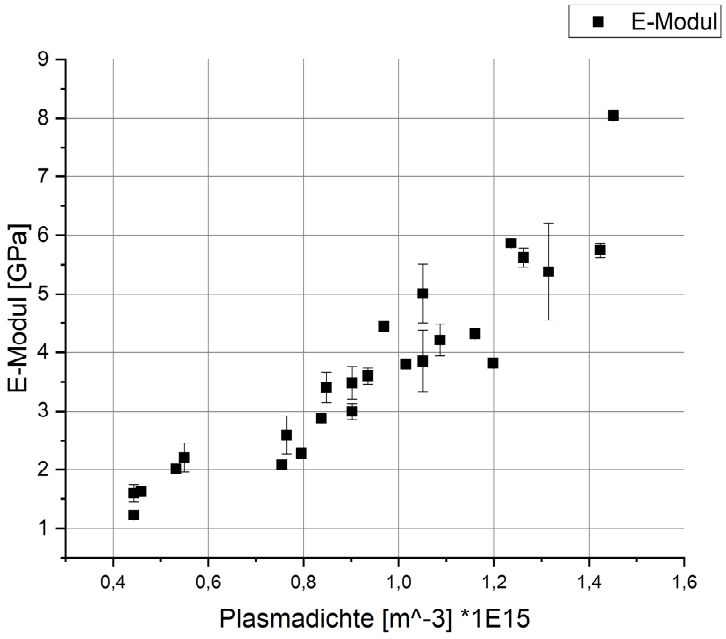

Abbildung 85: E-Modul der plasmapolymeren Beschichtungen abgeschieden auf Elektrode in Abhängigkeit von der Plasmadichte

Aus diesen Betrachtungen lässt sich schließen, dass das E-Modul der auf der Elektrode abgeschiedenen Beschichtungen gleichermaßen vom Plasmapotential und der Plasmadichte abhängt. Dieses Ergebnis ist nicht weiter verwunderlich, da sowohl eine höhere Plasmadichte, als auch ein erhöhtes Plasmapotential zu einer erhöhten Radikaldichte in der sich bildenden Beschichtung führt und damit zur Vernetzung beiträgt.

Um die Einflussgrößen auch im Hinblick auf die Abscheidebedingung im Floating-Potential betrachten zu können, wird zunächst das Produkt $V_p n_e$ der Plasmadichte und des Plasmapotentials gebildet. Hierbei stellt das Plasmapotential gleichzeitig die Randschichtspannung vor der Elektrode dar, da der Self-Bias in der verwendeten Plasmaanlage 0V beträgt.

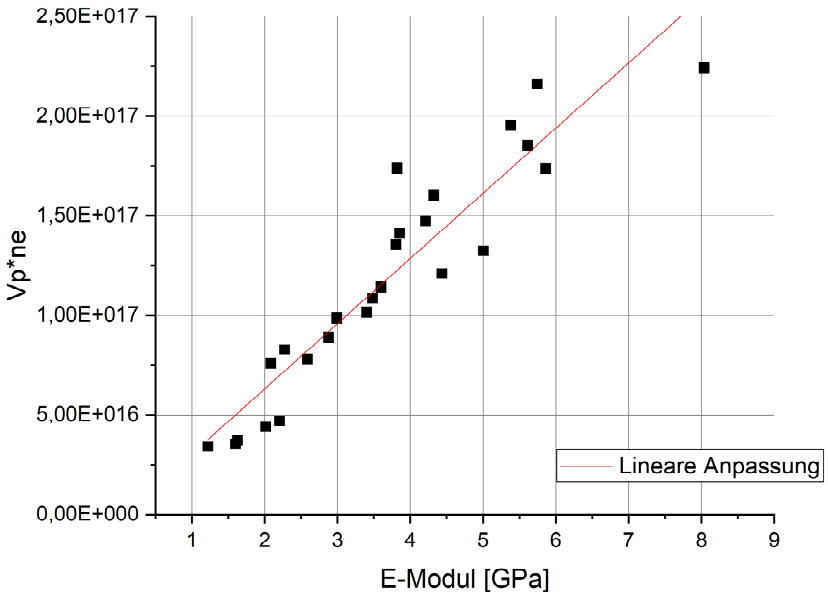

Abbildung 86: Produkt der Plasmadichte und des Plasmapotentials aufgetragen über dem E-Modul der auf der Elektrode abgeschiedenen, plasmapolymeren Beschichtungen

Das Produkt $V_p n_e$ wird als Funktion des E-Modul aufgetragen, Abbildung 86. Durch eine lineare Anpassung der Daten erhält man eine Funktion, über die man für die Abscheidung im Floating-Potential das Randschichtpotential ermitteln kann. Dazu berechnet man gemäß der ermittelten linearen Anpassung aus dem E-Modul das zugehörige Produkt $\Delta V_{Sh} n_e$. Dies ist möglich, da gilt $V_p n_e = (\Delta V_{Sh} + V_{Bias}) * n_e$ unter den gegebenen Bedingungen mit $V_{Bias} = 0$ ergibt sich $V_p = V_{Sh}$. Somit beinhaltet das Produkt $V_p n_e$ die Randschichtspannung vor der Elektrode. Im Floating-Potential ist diese Randschichtspannung aufgrund der geänderten Abscheidebedingung reduziert. Nimmt man an, dass das E-Modul aufgrund einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung auf gleiche Weise mit den beiden Größen ΔV_{Sh} und n_e korreliert, kann aus der linearen Anpassung in Abbildung 86 das Produkt $\Delta V_{Sh} n_e$ berechnet werden. Unter der berechtigten Annahme, dass die Plasmadichte für die beiden Beschichtungen, auf Elektrode und im Floating-Potential, gleich ist, kann das Potential berechnet werden. Die aus dieser Rechnung abgeschätzte Randschichtspannung wird mit der Randschichtspannung vor der Elektrode verglichen, Abbildung 87. Die über diese Abschätzung ermittelten Werte sind nicht ganz korrekt, da eigentlich nicht die Plasmadichte bzw. Ionendichte für die Oberflächenprozesse entscheidend ist, sondern der Ionenfluss. Da die exakte Bestimmung des Ionenflusses jedoch nicht auf einfachem Wege möglich ist, wird als Vergleichsgröße hier die Plasmadichte genutzt. Dies ist aufgrund des Child-Gesetzes legitim, vgl. Gleichung (22), da der Ionenfluss J_0 eine Funktion der Randschichtspannung $V_0 = \Delta V_{Sh}$ und dem Quadrat der Randschichtdicke s^2 ist, so das gilt $J_0 \propto \frac{V_0}{s^2}$. Die Randschichtdicke s hängt jedoch ebenfalls vom Randschichtpotential ΔV_{Sh},

sowie von der Debye-Länge ab, welche wiederum von der Plasmadichte abhängt, so das letztendlich gilt: $J_0 \propto n_e T_e$. Wobei T_e die Elektronentemperatur ist, welche analog zu den vorherigen Betrachtungen als konstant angenommen wird. Somit beschreibt die Plasmadichte hinreichend den Ionenfluss, wodurch die durchgeführte Betrachtung als Näherung legitim ist.

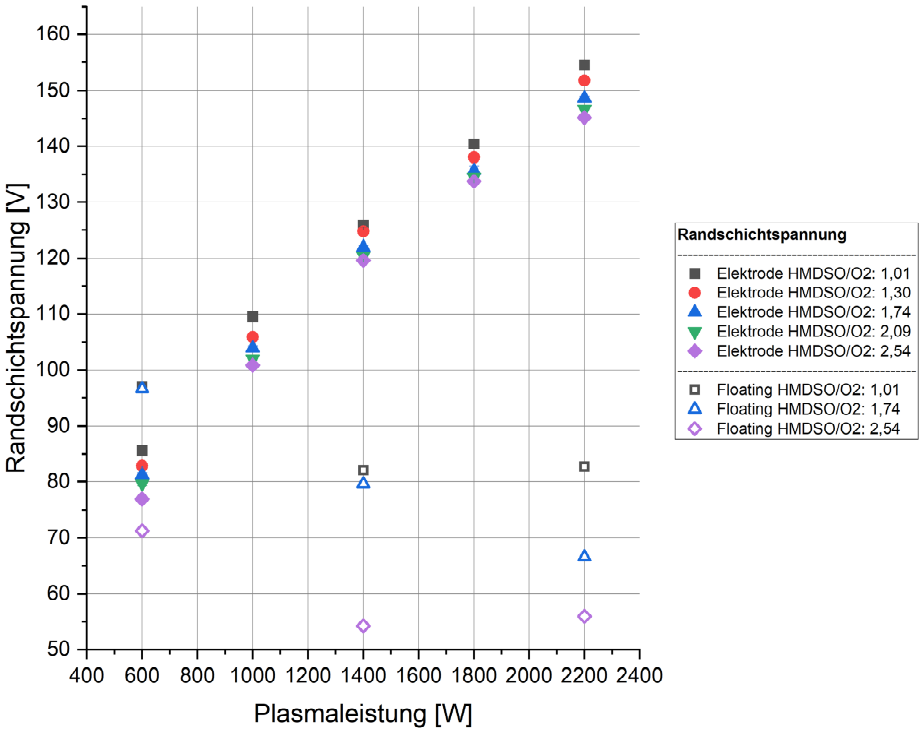

Abbildung 87: Randschichtspannungen im Vergleich zwischen Elektrode und Floating-Potential

Abbildung 87 zeigt, dass die Randschichtspannung an der Elektrode mit zunehmender Plasmaleistung nahezu linear ansteigt. Für das Floating Potential findet sich hingegen eine mit der Plasmaleistung tendenziell eher abnehmende Randschichtspannung. Selbst bei dieser sehr groben Abschätzung wird deutlich, dass insbesondere bei hohen Plasmaleistungen die Randschichtspannung vor der Elektrode deutlich größer ist als vor der floatenden Oberfläche. Somit kann basierend auf realen Messgrößen gezeigt werden, dass die Energie der auftreffenden Ionen auf der Elektrode signifikant größer ist als im Floating-Potential. Dieses Ergebnis deckt sich mit der üblichen Plasmaliteratur.

Nachdem nun der generelle Einfluss der Ionen betrachtet wurde, soll das vorgestellte Modell der Schichtabscheidung auf die unterschiedlichen Gasmischungsverhältnisse angewendet werden. Generell gilt für alle Gasmischungsverhältnisse, dass eine erhöhte Plasmaleistung ein erhöhtes Plasmapotential und somit eine erhöhte Ionenenergie bedingt. Durch die Erhöhung der Ionenenergie steigt die Chance der Radikalerzeugung in der bereits abgeschiedenen Beschichtung gemäß der in Kapitel 9 dargestellten Prozesse.

Bei dem Gasmischungsverhältnis 2,54 ist das Alkylennetzwerk am stärksten, das Si-O-Netzwerk dagegen nur sehr gering ausgebildet. Es liegt unterhalb des PDMS-Vergleiches. Bei diesem Gasmischungsverhältnis ist der Anteil zugeführten Sauerstoffs am geringsten, so dass vergleichsweise nur wenig molekularer Sauerstoff zur Radikalabsättigung an der Oberfläche zur Verfügung steht. Somit findet sich in der Beschichtung ein Anteil von etwa 35% primären Siliziums bei niedriger Plasmaleistung und von 20% bei hohen Leistungen. Im Vergleich dazu bleibt der Anteil primären Siliziums über den gesamten Leistungsbereich für das gleiche Gasmischungsverhältnis bei Abscheidung im Floating-Potential konstant bei etwa 35%. Der Ionenbeschuss führt gemäß den vorgestellten Reaktionen zu einer Abstraktion von Methylgruppen an der Oberfläche der bereits abgeschiedenen Beschichtung. Da es sich bei dem Plasmaprozess um einen kontinuierlichen Aufwachsprozess handelt, werden immer neue Lagen abgeschieden und ihrerseits mit Ionen beschossen. Hierbei können auch im Bulkmaterial Radikale verbleiben, welche ggf. später beim Belüften der Anlage noch Nachreaktionen ermöglichen.

Im Floating-Potential reicht die Ionenenergie nicht aus, um eine große Anzahl zusätzlicher Vernetzungen in der Schichtoberfläche zu schaffen. Daher ist der Oxidationsgrad, sowie der Gesamtvernetzungsgrad hier geringer.

Bei einem Gasmischungsverhältnis von 1,01 wird im Floating-Potential bei 600 W nahezu die gleiche Beschichtung abgeschieden wie bei einem Gasmischungsverhältnis von 2,54. Dies legt den Schluss nahe, dass der bei niedriger Leistung und einem Gasmischungsverhältnis von 1,01 auf der Elektrode gefundene, deutlich stärker oxidierte Zustand des Siliziums insbesondere durch den Ionenbeschuss hervorgerufen wird. Jedoch steigt der Oxidationszustand mit zunehmender Leistung nicht nennenswert weiter an. Dies bedeutet, dass der Prozess durch den Sauerstoff im System begrenzt ist. Ein vergleichbarer Oxidationszustand im Floating-Potential wird erst bei einer Leistung von 2200 W erreicht. Während es auf der Elektrode durch den Ionenbeschuss zu einer Kombination aus einem wachsenden Alkylenbrückenanteil sowie einem konstanten Si-O-Netzwerk kommt, nimmt im Floating-Potential das Alkylennetzwerk zugunsten des Si-O-Netzwerks ab. Somit wird im Floating-Potential ein geringerer Gesamtvernetzungsgrad erreicht. Für die weiteren Gasmischungsverhältnisse gilt entsprechendes.

Aus diesen Analysen wird deutlich, dass Oxidationsprozesse und die Bildung von Alkylenbrücken stets konkurrieren. Bei erhöhtem Ionenbeschuss werden mehr Radikale in der abgeschiedenen Beschichtung erzeugt. Bei weitgehender Abwesenheit von Sauerstoff bilden sich hierdurch Alkylenbrücken. Die genaue Art der Vernetzung hängt dann von der Menge der Radikale, sowie der zur Radikalerzeugung zur Verfügung stehenden Energie

durch die Ionen ab. Je mehr Sauerstoff im Prozess beteiligt ist, desto eher findet eine Oxidation und damit eine Bildung von Siloxangruppen statt.

Die Bildung von Alkylenbrücken wird zudem dadurch begünstigt, dass noch ein sehr hoher Kohlenstoffanteil (etwa 50 at-%) in den stark organischen Beschichtungen vorhanden ist. Würden Prozesse mit einem negativen Self-Bias, statt mit Null-Bias verwendet, so ist im Allgemeinen der Ionenfluss zur Elektrode deutlich größer. Die sich bildenden Alkylenbrücken würden sofort durch oxidative Prozesse wieder zerstört, wodurch die Beschichtungen unter diesen Bedingungen im Allgemeinen anorganischer werden.

Der Abbau von Kohlenwasserstoffen in Plasmen mit Mischungen aus HMDSO und Sauerstoff kann durch zur Abscheidung simultan verlaufende Plasmaätzprozesse erklärt werden. Während der Schichtabscheidung findet gleichzeitig ein reaktives Ätzen der Beschichtung statt, welches primär zu einer Oxidation der Beschichtung führt. Je höher der Ionenfluss zu Oberfläche ist, desto stärker ausgeprägt ist dieser Ätzprozess. Daher werden zur Herstellung von SiO_2-artigen Beschichtungen aus HMDSO Prozesse im Sauerstoff-überschuss und mit einem hohen Self-Bias eingesetzt. Dass Prozesse mit Self-Bias im Vergleich zu den vorliegenden Prozessen mit einem Bias von 0V einen erhöhten Ionenfluss auf die Elektrode aufweisen, kann leicht anhand der Formeln (25) - (27) erklärt werden.

$$\overline{I_p}\big|_T = \overline{I_g}\big|_T \qquad \textbf{(25)}$$

$$\frac{\overline{I_p}}{A_p} \gg \frac{\overline{I_g}}{A_g} \quad , mit\ A_p \ll A_g \qquad \textbf{(26)}$$

$$J_p \gg J_g \qquad \textbf{(27)}$$

Hierbei beschreibt die Formel (25), dass die Ströme auf die getriebene Elektrode (Indizes p) und auf die Erdung (g), über eine Periode der HF-Schwingung T gemittelt, gleich groß sind. Da in einem Standard-Aufbau die Elektrodenfläche um ein Vielfaches kleiner ist als die geerdete Fläche, ergibt sich Formel (26). Anders ausgedrückt beschreibt der Bruch $\frac{I}{A}$ eine Stromdichte J. Hierbei ist A die Fläche der Elektrode bzw. Erdung. Da eine Stromdichte letztlich durch einen Ladungsträgerfluss hervorgerufen wird, wird hieraus ersichtlich, dass der Ionenfluss pro Flächenelement auf die Elektrode bei einem Self-Bias getriebenen Prozess deutlich größer ist als auf die Erdung. Für den Fall $A_p = A_g$, wie im Null-Bias Prozess, sind die Ionenflüsse auf Elektrode und Erdung gleich groß. Nimmt man nun einen gleichen Ionisationsgrad für einen Self-Bias und einen Null-Bias Prozess an, ist der Ionenfluss pro Fläche für den Null-Bias Prozess geringer, da sich der Gesamtfluss der Ionen gleichmäßig auf beide Flächen verteilt.

10. Methoden der Schichtmodifikation durch die Kontrolle der Plasmabedingungen

Für viele technische Anwendungen sind insbesondere die untersuchten Beschichtungen mit einem erhöhten E-Modul von Interesse. Bei einem erhöhten E-Modul liegt eine erhöhte mechanische Stabilität vor, dies ist für viele technische Anwendungen hinsichtlich der Durabilität sehr wichtig.

Aufgrund der gefundenen Ergebnisse, nämlich, dass die Vernetzung der plasmapolymeren Beschichtungen von der Randschichtspannung abhängt und damit von der Ionenenergie, ist das technische Ziel einerseits die Ionenenergie (moderat) zu vergrößern und andererseits einen ausreichenden Ionenfluss bereit zu stellen. Bei der Abscheidung plasmapolymerer Schichten auf der Elektrode kann eine Erhöhung der Randschichtspannung technisch sehr einfach durch eine weitere Leistungserhöhung erreicht werden. Daher werden hier nur die Möglichkeiten zur Steigerung der Ionenenergie in Bezug auf das Floating-Potential diskutiert.

Zunächst gibt es die Möglichkeit eine metallische Fläche als Substrathalter im Floating-Potential zu verwenden und an diesen eine Gleichspannung anzulegen. Bei Anlegen einer negativen Gleichspannung wird die Potentialdifferenz zwischen dem Plasmapotential und der vormals floatenden Oberfläche erhöht. Aus Stichversuchen ist bekannt, dass durch eine solche Maßnahme die Schichtabscheiderate tatsächlich erhöht werden kann. Jedoch stellt eine solche, mit Gleichspannung versorgte Fläche eine erhebliche Störung des kapazitiven Charakters der Entladung dar. Die Platte wirkt je nach Potential als Elektronensenke oder -quelle. Hierdurch wird sowohl die Plasmadichte als auch das Plasmapotential verändert. Aufgrund dieser Tatsache entsteht ein völlig neuer Plasmaprozess, in dem zunächst passende Prozessparameter zur Abscheidung der gewünschten Beschichtungen ermittelt werden müssten. Diese Art der Modifizierung des Plasmaprozesses weist zudem zwei große Nachteile auf. Erstens können größere, nicht leitfähige Objekte mittels dieser Methode nicht beschichtet werden. Somit liegt eine Einschränkung der Methode auf leitfähige Substrate oder dünne, planare Proben vor. Die zweite Einschränkung bezieht sich auf die Art der abgeschiedenen Beschichtungen. Alle in dieser Arbeit abgeschiedenen Beschichtungen sind nichtleitend. Aufgrund der Tatsache, dass die metallische Platte direkt mit einer DC-Quelle verbunden werden muss, fließt ein Nettostrom über die Platte. Ähnlich wie bei einem DC-Plasma und der Abscheidung nichtleitender Beschichtungen kommt es ab einer bestimmten Kombination der Feldstärke respektive Spannung und der Schichtdicke der abgeschiedenen Beschichtung zu lokalen Blitzentladungen, welche die abgeschiedene Beschichtung schädigen. Dieses Verhalten von DC-Entladungen ist einer

der Hauptgründe weshalb diese Form der Entladung heute nicht mehr zur Abscheidung isolierender Beschichtungen mit hoher Güte verwendet wird.

Eine weitere Möglichkeit bietet eine Mehrfrequenzentladung, wobei die Zündung und Aufrechterhaltung des Plasmas durch eine Megahertzfrequenz (13,56 MHz) gewährleistet wird und die Ionenenergie durch eine zusätzliche Kilohertzfrequenz variiert (~455 kHz) wird.

Hierbei wird eine Frequenz im kHz-Bereich gewählt, welche bereits bei geringen Prozessdrücken gezündet werden kann. Durch die Hochfrequenz liegt bereits ein ionisiertes Gas vor, wodurch zusätzlich die Leistungseinkopplung bei niedrigeren Prozessdrücken verbessert wird. Die Aufrechterhaltung des Plasmas über die Hochfrequenz bedeutet, dass die eingekoppelte HF-Leistung deutlich größer sein sollte als die kHz-Leistung. Die niedrigere Frequenz ist hierbei so zu wählen, dass die Ionen der Frequenz noch folgen können und somit aktiv Energie aufnehmen.

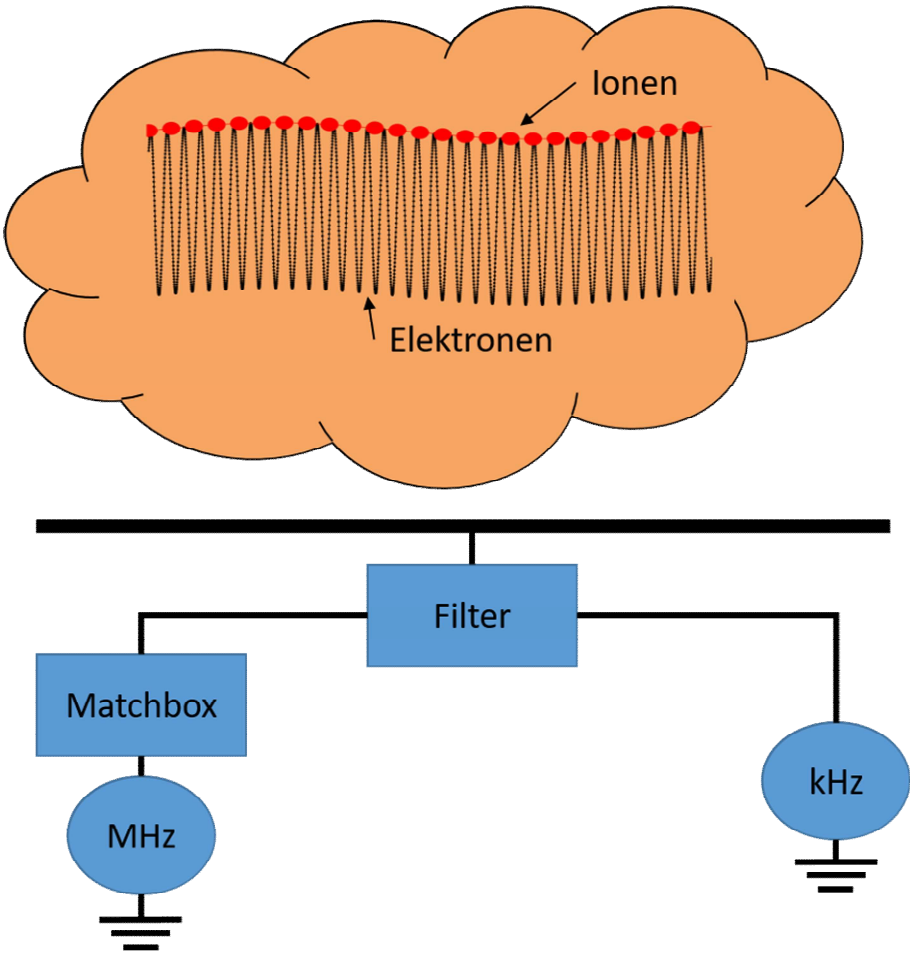

Abbildung 88: Schematischer Aufbau einer Dualfrequenzentladung mit nur einer Elektrode, resultierendes Feld und die Reaktionen der Ionen sowie Elektronen auf das Feld

Somit erreichen die Ionen bereits im Bulkplasma deutlich höhere kinetische Energien und schwingen mit der niedrigen Frequenz. Durch die Schwingungsbewegung können sie Oberflächen im Plasmaraum treffen und Energie übertragen. So kann die Vernetzung der

Beschichtungen unter Floating-Potential Bedingungen zunehmen. Diese Erhöhung der Ionenenergie kann mittels eines Retarding Field Analyzers (RFA) nachgewiesen werden. Somit steht zur Optimierung derartiger Plasmaprozesse eine direkte Messgröße zur Verfügung. Ein weiterer Vorteil der Dualfrequenzanregung im Vergleich zur zuerst genannten Lösung, die Zuhilfenahme einer Gleichspannung, ist, dass keine Blitzentladungen zu erwarten sind, da ebenfalls kein Nettostrom durch die Entladung fließt. Somit kann über die eingekoppelte Leistung, respektive Spannung, der kHz-Frequenz die Ionenenergie modifiziert werden.

Die Methode der Dualfrequenzentladung kann daher genutzt werden, um die Schichtabscheidung gezielt zu beeinflussen. Hierbei kann prinzipiell die Frequenz im Kiloherzbereich sowohl an einer zweiten, zusätzlichen Elektrode angelegt werden, als auch direkt an der vorhandenen HF-Elektrode. In beiden Fällen kann die kHz-Frequenz kapazitiv an das System koppelt werden. Dies hat den Vorteil, dass sich, wie bei einer normalen HF-Entladung, gegebenenfalls ein Self-Bias aufbauen kann. Somit handelt es sich um eine modulierte HF-Entladung. Hierzu kann eine weitere Blocking-Kapazität verwendet werden. Diese kann z.B. Bestandteil eines Frequenzfilters, eines Hoch- und Tiefpassfilters, sein, welcher die beiden Generatoren gegenüber der jeweils anderen Anregungsfrequenz schützt.

Aus der Diskussion der beiden möglichen Methoden zur Schichtmodifikation durch die Kontrolle der Plasmabedingungen wird schnell klar, dass die Methode der Dualfrequenzentladung von größerem technischen Interesse ist. Besonders interessant ist hierbei ein Aufbau, der zur Betreibung der Frequenzen an derselben Elektrode geeignet ist. Somit bleibt geometrisch die Entladungsstruktur erhalten, es gibt keine weitere Elektrode. In der Literatur findet sich vielfach die Dualfrequenzentladung mit getrennten Elektroden z.B. für Ätzprozesse. Hier wird jedoch nicht die Abscheidung im Floating-Potential betrachtet. Literatur zum Einsatz zweier Frequenzen auf derselben Elektrode mit dem Ziel der Optimierung der Abscheidung im Floating-Potential bei einem PECVD-Prozess findet sich hingegen nicht.

11. Abschließende Betrachtungen und Ausblick

Die Charakterisierung von Niederdruck-Plasmaprozessen ist ein komplexes Gebiet. In der vorliegenden Arbeit konnten einige Teilaspekte der Abscheidung siliziumorganischer Beschichtungen erörtert werden. Dabei wurde das Hauptziel der Arbeit erreicht, nämlich ein Modell der Schichtbildung, das LEIIC-Modell, zu beschreiben. Eine übersichtliche Zusammenfassung des Abscheide- und Schichtbildungsmodells wurde in Kapitel 9 gegeben.

Durch zukünftige Untersuchungen an Dualfrequenzentladungen, welche unter den in Kapitel 10 genannten Bedingungen als geeignet angesehen werden, um aktiv die Vernetzung der untersuchten Plasmapolymere im Floating-Potential zu steuern, kann das Schichtabscheidemodell weiter gefestigt werden.

Einige Aspekte, die im Zuge dieser Arbeit über die verwendeten Plasmaprozesse ermittelt wurden, seien hier kurz benannt. So konnte gezeigt werden, dass der Aufbau der Plasmakammer und die damit einhergehenden Impedanzen einen großen Einfluss auf die inneren Plasmaparameter haben. Es wurde dargelegt, dass aus der Analyse eines Ersatzschaltbildes die Änderung des Plasmapotentials bei einer Leistungsänderung abgeleitet werden kann. Dies ist bedingt durch die im Vergleich zum Plasma großen Impedanzen des Kammeraufbaus und des Anpassungsnetzwerks. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der verwendete Null-Bias Aufbau ein hohes Plasmapotential, bis zu 150 V im betrachteten Leistungsspektrum, aufweist. Die resultierende Ionenenergie konnte als Ursache, für die sich ausbildende chemische Struktur der abgeschiedenen Beschichtungen identifiziert werden. Zur Beschreibung der Zusammenhänge wurde das LEIIC-Modell aufgestellt.

In Abbildung 89 sind die untersuchten Aspekte des Plasmaprozesses dargestellt. Basierend auf dem LEIIC-Modell konnten technische Maßnahmen erörtert werden, welche geeignet sind, die abgeschiedene Beschichtung zu modifizieren und zu optimieren.

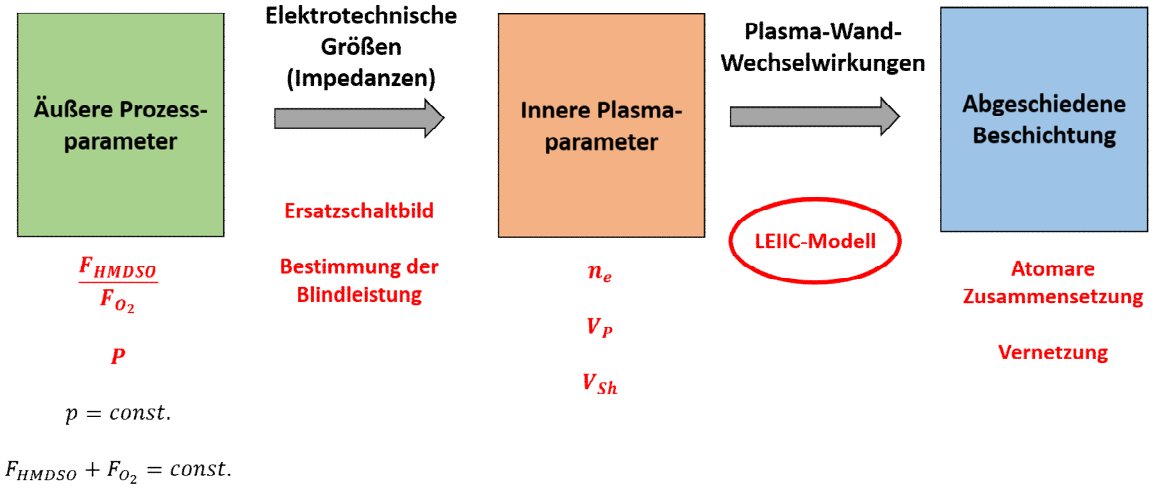

Abbildung 89: Überblick über die untersuchten Aspekte der betrachteten Plasmaprozesse

Hierbei ist insbesondere die Verwendung einer Dualfrequenzentladung zur Optimierung der Schichtabscheidung im Floating-Potential interessant. Nachfolgende Arbeiten sollten die Machbarkeit der Dualfrequenzentladung überprüfen. Ferner ist die detailliertere Erstellung eines Ersatzschaltbildes der Plasmaentladung von technischem Interesse. Hier wäre das Ziel einer verbesserten Leistungstransmission zu nennen.

Wie aus der Abbildung 89 deutlich wird, ist die Messung von inneren Plasmaparametern sehr wichtig. Grafisch wird dies in der Abbildung durch die Position in der Mitte visualisiert, bezüglich des Plasmaprozesses bedeutet eine Kenntnis der Plasmaparameter, dass nicht nur die äußerlich eingestellten Parameter genutzt werden, um die Schichtabscheidung zu umschreiben, sondern direkt das sich ausbildende Plasma, welches für die Fragmentation verantwortlich ist. Dies zeigt auch die Notwendigkeit einer beschichtungstoleranten Messmethodik. Daher ist die entworfene und gebaute Messsonde (PACP) ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit, da ohne diese Sonde die Plasmaparameter (Plasmadichte und Plasmapotential) unbekannt wären. Diese Größen sind für das LEIIC-Abscheidemodell von zentraler Bedeutung. Daher sollte die Messsonde zukünftig weiterentwickelt werden um das Potential einer beschichtungstoleranten Messtechnik vollständig auszuschöpfen. In zukünftigen Untersuchungen des Abscheideverhaltens von PECVD-Prozessen kann die PACP-Sonde zum Verständnisgewinn beitragen.

Auf der Seite der Plasmaparameter und der Schichtbildung sollten zukünftig weitere Analysen durchgeführt werden, um Zusammenhänge hinsichtlich der Ionenenergien im Plasma sowie der Radikaldichte in der abgeschiedenen Beschichtung zu beschreiben. Hierzu sind weitere Messungen mittels des RFEA durchzuführen als auch ESR-Messungen an den abgeschiedenen Beschichtungen. Letzteres ist mit einer großen technischen Hürde verbunden, die Proben müssen sehr schnell, vorzugsweise ohne Sauerstoffkontakt, von der Plasmaanlage in das ESR-Experiment überführt werden, da im Allgemeinen eine kurze

Lebenszeit der Radikale zu erwarten ist und es zu Postreaktionen nach dem Plasmaprozess kommen kann. Hier bleibt zu klären wie groß der Einfluss auf die chemische Struktur der abgeschiedenen Beschichtungen durch diese Prozesse tatsächlich ist. Ebenso könnte die Frage beantwortet werden, ob bestimmte Postreaktionen gezielt herbeigeführt oder verhindert werden können.

Weitere Untersuchungen zum Einfluss aller fünf einzelnen Teilbereiche (äußere Prozessparameter, elektrotechnische Größen, interne Plasmaparameter, Plasma-Wand-Wechselwirkungen, abgeschiedene Beschichtung) des Plasmaprozesses ermöglichen einen erweiterten Einblick in den Gesamtprozess und eröffnen neue Möglichkeiten der Einflussnahme auf den Prozess. Hierbei werden deutlich detailliertere Informationen gewonnen als beispielsweise bei der Betrachtung des Yasuda-Parameters. Schlussendlich kann aus den Ergebnissen ein Konzept für zukünftige Plasmaanlagen erarbeitet werden. Es können basierend auf den Untersuchungen Rahmenbedingungen abgeleitet werden, welche für eine bestimmte Art von Beschichtungen eingehalten werden sollten.

Die hier durchgeführte Untersuchung anhand des Schemas in Abbildung 89 kann als Grundlage für weitere Untersuchungen herangezogen werden. Das betriebene Vorgehen ist kein Standardverfahren der Analyse von schichtbildenden Plasmen, sehr wohl bildet es eine nachvollziehbare Möglichkeit einen Plasmaprozess umfänglich zu charakterisieren. Ergänzend könnten Charakterisierungen der Gasphase des Plasmas durchgeführt werden, wobei die Interpretation der hierdurch erhaltenen Daten sehr komplex ist.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei verschiedenen Personen für die Unterstützung während der Promotion bedanken.

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Petra Swiderek für die Betreuung der Promotion danken. Sie und Prof. Dr. Andreas Hartwig, der dankenswerter Weise das Erstgutachten übernommen hat, haben mir geholfen die Promotion auch unter den formalen Randbedingungen abzuschließen. Prof. Dr. Swiderek danke ich auch für die fachlichen Diskussionen und die Möglichkeit in ihrer Arbeitsgruppe einen Vortrag halten zu können.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr. rer. nat. Holger Kersten für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die Möglichkeit die gebaute Plasmasonde an den Plasmaanlagen in seiner Arbeitsgruppe zu testen.

Für die Betreuung der Promotion seitens des Fraunhofer IFAM danke ich ebenfalls Prof. Dr. Bernd Mayer für die regen Doktorandenseminare.

Ein besonderer Dank gilt all meinen Kollegen in der Abteilung „Plasmatechnik und Oberflächen“ (PLATO) des IFAM. Besonders hervorzuheben ist hier mein Betreuer und Leiter der Arbeitsgruppe Niederdruckplasma, Dr. Klaus Vissing welcher mich bereits seit Jahren begleitet. Ihm danke ich für viele fachliche Diskussionen und die Freiheit, welche er mir bei der Themenwahl der Promotion gelassen hat. Außerdem danke ich für viel konstruktives Feedback in allen Aspekten der Promotion.

Ich danke dem Abteilungsleiter der Abteilung PLATO, Dr. Ralph Wilken, für die Ermöglichung der analytischen Methoden, insbesondere der zahlreichen Mikroelementaranalysen.

Den Kolleginnen Gabriele Neese und Silke Kemmnitz danke ich für die stete Unterstützung und letzterer insbesondere für die Hilfe bei der Präparation der Proben für die Mikroelementaranalyse.

Dem Gastwissenschaftler Dr. Yuji Kasashima danke ich für die Zusammenarbeit bei dem Bau und der Inbetriebnahme der PACP-Sonde. Weiterhin möchte ich in diesem Zusammenhang Waldemar Berger danken, für die Hilfe bei der Konstruktion der Sonde sowie der praktischen Ausführung dergleichen.

Den Kollegen Dr. Matthias Ott und Dr. Dirk Salz möchte ich für diverse Diskussionen chemischer wie auch plasmatechnischer Art danken. Dirk Salz danke ich weiterhin für praktische Vorschläge zur Verifikation theoretischer Überlegungen.

Auch allen anderen Kollegen der Arbeitsgruppe Niederdruckplasma möchte ich für das angenehme Arbeitsumfeld danken. Ich habe stets Unterstützung erfahren, wenn sie benötigt wurde. Besonders für viele kopfzerbrechende Diskussionen elektrotechnischer Art, sowie zugehöriger Versuche, möchte ich Wolfgang Hielscher danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Bürokollegen Gerrit Wulf für viele gemeinsame Diskussionen sowie gemeinsame IR-Messungen. Die Diskussionen hinsichtlich der möglichen Mechanismen in Plasmaprozessen sowie der Einblick in das Atmosphärendruckplasma waren stets sehr bereichernd. Auch abseits des fachlichen Danke ich für viele nette Gespräche.

Den Kollegen Dr. Christoph Regula, Dr. Jörg Ihde und Dr. Thomas Lukasczyk danke ich ebenfalls für fachliche Diskussionen und einen frischen Blick.

Ein großer Dank geht an Dr. Michael Noeske für die Durchführung der XPS-Messungen. Die Qualität der Spektren ist bemerkenswert.

Für einige fachliche Diskussionen danke ich außerdem Dr. Martin Wiesing.

Für Gespräche zu allen Themen die Promotion betreffend, sowie für nette Momente, danke ich den anderen Doktoranden der Abteilung PLATO.

Zuletzt gilt mein Dank meiner Familie. Einerseits meinen Eltern, welche mich stets unterstützt und mir das Studium ermöglicht haben. Für ihr Vertrauen, dass ich meinen Weg finde und für das Gefühl immer Unterstützung zu erhalten, sollte ich sie brauchen. Meiner Frau Marijke möchte ich besonders danken, für die Geduld und die fürsorgliche Betreuung unserer Tochter Dorothea, wenn ich abwesend war. Ich danke auch unserer Tochter Dorothea für die freudigen Momente, wenn ich abends nach Hause komme.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Plasma-Precursor und mögliches Beschichtungsspektrum 3
Abbildung 2: Foto einer Plasmaentladung, abgebildet ist eine Elektrode mit dem umgebenden Dunkelraum..... 6
Abbildung 3: Wichtige Größen in der Plasmatechnik..... 7
Abbildung 4: Potentialverlauf des Self-Bias, der positiven Spitzenspannung an der Elektrode sowie das Plasmapotential entnommen aus (Wellerdieck, 1988) 9
Abbildung 5: Randschichtspannung vor der Elektrode $\boldsymbol{UHF}$ und der Erdung $\boldsymbol{UGND}$ entnommen aus (Wellerdieck, 1988).....10
Abbildung 6: Potentialverlauf im Plasmareaktor als Funktion des Ortes zwischen der Elektrode und der Erdung, a) Verlauf für eine Elektrode die deutlich kleiner als die geerdete Fläche ist, b) für einen flächensymmetrischen Aufbau, angelehnt an (Köhler *et al.*, 1985) 11
Abbildung 7: Dissoziationsschema für HMDSO entnommen aus (Blanchard *et al.*, 2015). Die angegebenen Energiewerte beziehen sich auf die Bindungsenergien, für die Dissoziation mittels Elektronenstoß wird ein um 1-3eV erhöhter Wert der benötigten Energie zur Dissoziation angegeben.....14
Abbildung 8: Blockdiagramm eines Plasmaprozesses 18
Abbildung 9: Schematische Darstellung der verwendeten Plasmakammer 20
Abbildung 10: Blockdiagramm der Einflussgrößen eines Plasmaprozesses mit den untersuchten Parametern je Bereich 23
Abbildung 11: Beispielhafter Fit des Si2p Peaks mit Duplett-Peaks der vier Oxidationszustände ($Si\text{-}(O)_4$ mit einem sehr geringen Anteil).....26
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Strahlengangs im IRRAS-Experiment.....27
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Messwertaufnahme bei der SAW-Methode 31
Abbildung 14: Beispielhafte Messkurven für eine unbeschichtete Siliziumreferenz und eine polymerartige Beschichtung.....32
Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Kontaktwinkelmessung 34
Abbildung 16: Schema der Plasmaabsorptionssonde, rot umrandeter Bereich markiert die Messzone der Sonde, gebildet aus der Sondenspitze (schwarz) und dem umgebenden Glaszylinder (grau) 38
Abbildung 17: Foto der Messsonde (Eigenbau), der grüne Pfeil markiert die Wechselwirkungszone der Sonde 42
Abbildung 18: Schematische Darstellung des Aufbaus eines RFA.....44
Abbildung 19: Prinzipieller Messaufbau mit einem Netzwerkanalysator; DUT =„device under test“, also Testobjekt; Tx=Transmitter (Quelle); Rx=Receiver (Empfänger).....46

Abbildung 20: Schematische Darstellung des Messung von Impedanzen (R, X_c,X_l) und der Leistungsdämpfung 47
Abbildung 21: Allgemeines Ersatzschaltbild einer Plasmaentladung.....49
Abbildung 22: Schematische Darstellung der durchgeführten Analysen: blaue Kästen = Analysen der abgeschiedenen Beschichtung, braune Kästen = Plasmadiagnostik, die Pfeile beschreiben besonders wichtige Verknüpfungen der Kapitel 54
Abbildung 23: Prozessmatrix 55
Abbildung 24: Plasmadichte in Abhängigkeit verschiedener Gesamtgasflüsse bei unterschiedlichen Prozessdrücken (Prozessdruck als Beschriftung in mbar), die rote Linie markiert den für die Untersuchungen gewählten Gesamtgasfluss.....56
Abbildung 25: Blind- und Wirkleistungsanteile in Abhängigkeit der Generatorleistung (mehrfache Punkte stellen verschiedene Gasmischungsverhältnisse dar).....58
Abbildung 26: Wirkleistung als Funktion der Generatorleistung, die grüne Grade repräsentiert einen verlustlosen Aufbau 58
Abbildung 27: Frequenzabhängige Impedanz des Elektrodenaufbaus.....61
Abbildung 28: Ersatzschaltbild der verwendeten Plasmaanlage 62
Abbildung 29: Strommessung bei 600W und Argonplasma, Messung mittels einer Rogowsky-Spule zwischen der Matchbox und der Vakuumdurchführung 63
Abbildung 30: (a) Schichtabscheiderate auf Elektroden-Potential als Funktion der Plasmaleistung für verschiedene Gasmischungsverhältnisse, die rote Linie entspricht einem linearem Zusammenhang, (b) Mittels der SAW-Methode ermittelte Massendichten, (c) Massenabscheiderate auf der Elektrode, berechnet aus der Schichtabscheiderate und der Massendichte der Beschichtungen 65
Abbildung 31: Elastizitätsmodul, gemessen mittels der SAW-Methode, (a) Beschichtungen abgeschieden auf der Elektrode, (b) Vergleich ausgewählter Beschichtungen abgeschieden im Floating Potential und auf Elektrode.....67
Abbildung 32: (a) Gesamtoberflächenenergie (mN/m) in Abhängigkeit des Gasmischungsverhältnis und der Plasmaleistung, (b) polarer Anteil (mN/m) der Oberflächenenergie 69
Abbildung 33: Vergleich der Gesamtoberflächenenergie zwischen Elektroden- und Floating-Potential.....70
Abbildung 34: (a) Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge für eine Plasmaleistung von 2200 W und verschiedene Gasmischungsverhältnisse, (b) Mittelwerte und Standardabweichung der verschiedenen Gasmischungsverhältnisse für verschiedene Plasmaleistungen auf Elektrodenpotential, (c) Mittelwerte der drei Gasmischungsverhältnisse (1,01 , 1,74 und 2,54) für drei verschiedene Plasmaleistungen im Floating-Potential, zum Vergleich der Mittelwert aus Abbildung (b) für 1000 W.....71

Abbildung 35: Beispielhaftes IRRAS Spektrum mit typischen Banden siliziumorganischer Plasmapolymere 74
Abbildung 36: Links: Beispielhafte Spektren für die untersuchten Plasmaleistungen bei einem Verhältnis von HMDSO/O_2=1,01, Linien markieren die betrachteten Banden, rechts: Peakhöhenverhältnis von Si-$(CH_3)_3$ (848 cm^{-1}) zu Si-O-Si (1116 cm^{-1}), für die verwendeten Gasmischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Leistung, abgeschieden auf Elektrodenpotential 75
Abbildung 37: Verhältnis der Peakhöhen von $Si(CH_3)_3$ (848 cm^{-1}) zu Si-O-Si (1116 cm^{-1}), (a) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 2,54 als Funktion der Leistung für die Abscheidung auf Elektroden- und im Floating-Potential, (b) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 1,74, (c) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 1,01 76
Abbildung 38: links: beispielhafte Spektren für die untersuchten Plasmaleistungen bei einem Verhältnis von HMDSO/O_2=1,01, Linien markieren die betrachteten Banden, rechts: Verhältnis der Peakhöhen von $Si(CH_3)_x$ (1265 cm^{-1}) zu Si-O-Si (1116 cm^{-1}), für die verwendeten Gasmischungsverhältnisse als Funktion der Leistung 77
Abbildung 39: Verhältnis der Peakhöhen von $Si(CH_3)_x$ (1265 cm^{-1}) zu Si-O-Si (1116 cm^{-1}), (a) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 2,54 als Funktion der Leistung für die Abscheidung auf Elektrodenpotential und im Floating-Potential, (b) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 1,74, (c) für das Gasmischungsverhältnis von HMDSO/O_2 = 1,01 78
Abbildung 40: C/Si-Verhältnis aus XPS Übersichtsspektren für verschiedene Gasmischungen als Funktion der Plasmaleistung 79
Abbildung 41: O/Si-Verhältnis bestimmt mit XPS für verschiedene Gasmischungsverhältnisse und Plasmaleistungen 80
Abbildung 42: C/O-Verhältnis bestimmt mittels XPS für verschiedene Gasmischungsverhältnisse und Plasmaleistungen 81
Abbildung 43: Ergebnis der Dekonvolution des Si2p-Signals aus den XPS-Messungen für den primären Oxidationszustand 82
Abbildung 44: Ergebnis der Dekonvolution des Si2p-Signals aus den XPS-Messungen für den sekundären Oxidationszustand 82
Abbildung 45: Ergebnis der Dekonvolution des Si2p-Signals aus den XPS-Messungen für den tertiären Oxidationszustand 83
Abbildung 46: Ergebnis der Dekonvolution des Si2p-Signals aus den XPS-Messungen für den quartären Oxidationszustand 84
Abbildung 47: Oxidationszustände des Siliziums für Beschichtungen abgeschieden auf Elektrode und im Floating-Potential, (a) Gasmischungsverhältnis 1,01 (b) Gasmischungsverhältnis 1,74 (c) Gasmischungsverhältnis 2,54 85

Abbildung 48: O/Si-Verhältnis und C/Si-Verhältnis für Beschichtungen abgeschieden im Floating-Potential 86
Abbildung 49: H/C-Verhältnis, bestimmt mittels Mikroelementaranalyse, für die auf der Elektrode und im Floating-Potential (schraffiert) abgeschiedenen Beschichtungen, x-Achse: Plasmaleistung in Watt 87
Abbildung 50: Übersicht der wichtigsten Ergebnisse der chemischen Analyse und des E-Moduls, Brauntöne sind auf die linke Achse bezogen, Grüntöne beziehen sich auf die rechte Achse 91
Abbildung 51: Ternäres Diagramm der Elementgehalte (Si, O, C) für alle plasmapolymeren Beschichtungen, sowie für Referenzen aus der Literatur 92
Abbildung 52: Beispielhafte Darstellung der in Formel (19) beschriebenen Berechnung 94
Abbildung 53: Beim Least-Square-Algorithmus berücksichtigte Strukturgruppen 95
Abbildung 54: Strukturelemente der Strukturgruppe der Methylenbrücken (B) 95
Abbildung 55: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 2,54 in Abhängigkeit von der Leistung des Plasmaprozesses 97
Abbildung 56: Verschiedene Vernetzungsgrade, bestimmt über die Kalkulation der Strukturelemente, Si-O-Si Vernetzungsgrad (rot), Alkylenvernetzungsgrad (blau) sowie Gesamtvernetzungsgrad des Gasmischungsverhältnisses HMDSO/O_2=2,54 für verschiedene Plasmaleistungen 97
Abbildung 57: Vergleich der Vernetzung über Alkylenbrücken (Methylenbrücken und Ethylenbrücken) und der Siloxanstrukturgruppe für ein Verhältnis von HMDSO/O_2=2,54 98
Abbildung 58: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 1,01 in Abhängigkeit von der Leistung des Plasmaprozesses 99
Abbildung 59: Verschiedenen Vernetzungsgrade, bestimmt über die Kalkulation der Strukturelemente, Si-O-Si Vernetzungsgrad (rot), Alkylenvernetzungsgrad (blau) sowie Gesamtvernetzungsgrad des Gasmischungsverhältnisses HMDSO/O_2=1,01 für verschiedene Plasmaleistung 99
Abbildung 60: Vergleich der Vernetzung über Alkylenbrücken (Methylenbrücken und Ethylenbrücken) und der Siloxanstrukturgruppe für ein Verhältnis von HMDSO/O_2=1,01 100
Abbildung 61: Prozentualer Anteil der Strukturgruppen für drei verschiedene Gasmischungsverhältnisse bei einer Leistung von 600W abgeschieden im Floating-Potential 101
Abbildung 62: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 2,54 abgeschieden im Floating-Potential in Abhängigkeit von der Plasmaleistung 101

Abbildung 63: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 1,74 abgeschieden im Floating-Potential in Abhängigkeit von der Plasmaleistung 102
Abbildung 64: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Strukturgruppen für ein Gasmischungsverhältnis von 1,01 abgeschieden im Floating-Potential in Abhängigkeit von der Plasmaleistung 102
Abbildung 65: Verschiedenen Vernetzungsgrade, bestimmt über die Kalkulation der Strukturelemente, Si-O-Si Vernetzungsgrad (rot), Alkylenvernetzungsgrad (blau) sowie Gesamtvernetzungsgrad der verschiedenen Gasmischungsverhältnisse für verschiedene Plasmaleistungen im Floating-Potential 103
Abbildung 66: Vergleich der Vernetzung über Alkylenbrücken (Methylenbrücken und Ethylenbrücken) und der Siloxanstrukturgruppe für verschiedene Gasmischungsverhältnisse abgeschieden unter Floating-Potential Bedingungen 103
Abbildung 67: Mittels PACP gemessene Plasmadichte für verschiedene Gasmischungsverhältnisse und für reines HMDSO in Abhängigkeit von der Plasmaleistung 106
Abbildung 68: Plasmapotential als Funktion der Plasmaleistung für verschiedene Gasmischungsverhältnisse 107
Abbildung 69: Ionenenergieverteilung (IEDF) für verschiedene Gasmischungsverhältnisse, jeweils mit einer Plasmaleistung von 700W, $\boldsymbol{EIon}$ gibt die Peaklage der Ionenenergieverteilung an, $\boldsymbol{Vplasma}$ ist das Plasmapotential interpoliert aus den mittels PACP gefundenen Ergebnissen 109
Abbildung 70: Massenabscheiderate auf Elektrode gemäß Abbildung 30 und ergänzend die Massenabscheiderate im Floating-Potential.....110
Abbildung 71: Fit der Massenabscheiderate auf der Elektrode mit dem angepassten Child-Gesetz, Anmerkungen sind die zugehörigen Plasmaleistungen, grauer Bereich kennzeichnet die Massenabscheiderate im Floating-Potential 112
Abbildung 72: Abscheiderate gemessen mittels dem RFA zum Vergleich der Anteile der ionischen und Neutralteilchenabscheidung auf der Elektrode für ein Gasmischungsverhältnis von 2,54 113
Abbildung 73: Ortsabhängige Plasmadichte sowie Elektronentemperatur in einem Argon Plasma bei 500 W, bestimmt mit einer Langmuirsonde, die Position 0 cm stellt die geerdete Reaktorwand dar. 114
Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf des Plasmapotentials und des Elektrodenpotentials unter Annahme einer kapazitiven Randschicht, vgl. (Köhler *et al.*, 1985).....116
Abbildung 75: Potentialverlauf in einer symmetrischen Plasmaanlage in Abhängigkeit des Ortes, markiert sind das Plasmapotential sowie das Floating-Potential.....117

Abbildung 76: Grafische Darstellung der Einflussfaktoren des LEIIC-Schichtabscheidemodells, M = Monomer, R = Fragment 121
Abbildung 77: Beispiel für HMDSO Gasphasenprozesse 123
Abbildung 78: Wechselwirkung hyperthermaler Ionen mit Oberflächen, Sticking-Wahrscheinlichkeit und Stoßprozesse, rechter Graph in Anlehnung an (Kasi *et al.*, 1989) 125
Abbildung 79: Mögliche Reaktionen der Radikalerzeugung an der Oberfläche, die Reaktionen sind nur exemplarisch dargestellt und können an unterschiedlich stark vernetzten Einheiten ablaufen 126
Abbildung 80: Mögliche Folgereaktionen der gebildeten Radikale 127
Abbildung 81: Radikalische Netzwerkbildung 128
Abbildung 82: Weitere Nebenreaktionen 129
Abbildung 83: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des LEIIC-Modells, oben: Abscheidung auf der Elektrode, unten: Abscheidung im Floating-Potential 130
Abbildung 84: E-Modul in Abhängigkeit des Plasmapotentials für die Beschichtungen mit Abscheideposition Elektrode 131
Abbildung 85: E-Modul der plasmapolymeren Beschichtungen abgeschieden auf Elektrode in Abhängigkeit von der Plasmadichte 132
Abbildung 86: Produkt der Plasmadichte und des Plasmapotentials aufgetragen über dem E-Modul der auf der Elektrode abgeschiedenen, plasmapolymeren Beschichtungen 133
Abbildung 87: Randschichtspannungen im Vergleich zwischen Elektrode und Floating-Potential 134
Abbildung 88: Schematischer Aufbau einer Dualfrequenzentladung mit nur einer Elektrode, resultierendes Feld und die Reaktionen der Ionen sowie Elektronen auf das Feld 138
Abbildung 89: Überblick über die untersuchten Aspekte der betrachteten Plasmaprozesse 141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Bindungsenergien verschiedener Bindungspartner des Siliziums und Kohlenstoffs, vgl. (Alexander *et al.*, 1999; Vissing, 2007; Brenner & Vissing, 2020)..25
Tabelle 2: Bandenzuordnungen für Polysiloxane entnommen aus Grill & Neumayer, 2003 sowie die in dieser Arbeit verwendete Zuordnung; $\boldsymbol{\nu}$ = Streckschwingung, $\boldsymbol{\delta}$ = Biegeschwingung, $\boldsymbol{\rho}$ = Schaukelschwingung, $\boldsymbol{a}$ = asymmetrisch, $\boldsymbol{s}$ = symmetrisch.....28
Tabelle 3: Verwendete Werte der Testflüssigkeiten zur Auswertung des Kontaktwinkels (Owens & Wendt, 1969).....34
Tabelle 4: Relevante Größen der Sondenstruktur.....42
Tabelle 5: Oxidationszustände des Siliziums als Mittelwerte der drei betrachteten Floating-Prozesse bei 600W Leistung sowie die für die Beschichtungen abgeschieden auf Elektroden-Potential bei 600W Plasmaleistung.....84
Tabelle 6: vollständige Stöchiometrie der untersuchten Beschichtungen aus der Kombination der XPS-Messungen sowie der Mikroelementaranalyse.....88
Tabelle 7: Differenz der Ionenenergie zum Plasmapotential 109
Tabelle 8: Bindungsenergien im HMDSO-Molekül, vgl. (Vissing, 2007) 127

Literaturverzeichnis

Agarwal, S., Quax, G.W.W., van de Sanden, M.C.M., Maroudas, D. & Aydil, E.S. (2004) Measurement of absolute radical densities in a plasma using modulated-beam line-of-sight threshold ionization mass spectrometry. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 22(1), 71–81. Available from: https://doi.org/10.1116/1.1627767.

Alexander, M.R., Jones, F.R. & Short, R.D. (1997a) Mass Spectral Investigation of the Radio-Frequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(18), 3614–3619. Available from: https://doi.org/10.1021/jp970663b.

Alexander, M.R., Jones, F.R. & Short, R.D. (1997b) Radio-Frequency Hexamethyldisiloxane Plasma Deposition: A Comparison of Plasma- and Deposit-Chemistry. *Plasmas and Polymers*, 2(4), 277–300. Available from: https://doi.org/10.1023/A:1021886217900.

Alexander, M.R., Short, R.D., Jones, F.R., Michaeli, W. & Blomfield, C.J. (1999) A study ofHMDSO/O2 plasma deposits using a high-sensitivity and -energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si 2p core level. *Applied Surface Science*, (137), 179–183.

Barni, R., Zanini, S. & Riccardi, C. (2012) Characterization of the Chemical Kinetics in an O 2 /HMDSO RF Plasma for Material Processing. *Advances in Physical Chemistry*, 2012, 1–6. Available from: https://doi.org/10.1155/2012/205380.

Blanchard, N.E., Hanselmann, B., Drosten, J., Heuberger, M. & Hegemann, D. (2015) Densification and Hydration of HMDSO Plasma Polymers. *Plasma Processes and Polymers*, 12(1), 32–41. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.201400118.

Blauw, M.A., Craciun, G., Sloof, W.G., French, P.J. & van der Drift, E. (2002) Advanced time-multiplexed plasma etching of high aspect ratio silicon structures. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(6), 3106. Available from: https://doi.org/10.1116/1.1518018.

Brenner, T. (2017) *Struktureigenschaftsbeziehung von chemisch gleichartigen plasmapolymeren Trennschichten mit stark variierendem Elastizitätsmodul*. Masterarbeit, Bremen, Universität Bremen.

Brenner, T. & Vissing, K. (2020) New insight into organosilicon plasma-enhanced chemical vapor deposition layers and their crosslinking behavior by calculating the degree of Si-networking. *Plasma Processes and Polymers*, 17(4), 1900202. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.201900202.

Bronold, F.X., Matyash, K., Tskhakaya, D., Schneider, R. & Fehske, H. (2007) Radio-frequency discharges in oxygen: I. Particle-based modelling. *Journal of Physics D:*

Applied Physics, 40(21), 6583–6592. Available from: https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/21/018.

Brown, L.C. & BELL, A.T. (1974) Kinetics of the Oxidation of Carbon Monoxide and the Decomposition of Carbon Dioxide in a Radiofrequency Electric Discharge. II. Theoretical Interpretation. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(3), 210–218. Available from: https://doi.org/10.1021/i160051a009.

Brümmer, O., Heydenreich, J., Krebs, K.H. & Schneider, H.G. (1980) Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen. *Physik in unserer Zeit*, 12(4), 129. Available from: https://doi.org/10.1007/978-3-322-83622-9.

Bruneau, B., Novikova, T., Lafleur, T., Booth, J.P. & Johnson, E.V. (2014) Ion flux asymmetry in radiofrequency capacitively-coupled plasmas excited by sawtooth-like waveforms. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(6), 65010. Available from: https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/6/065010.

Bruneau, B., Novikova, T., Lafleur, T., Booth, J.P. & Johnson, E.V. (2015) Control and optimization of the slope asymmetry effect in tailored voltage waveforms for capacitively coupled plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(1), 15021. Available from: https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015021.

Cardona, M. & Ley, L. (1978) *Photoemission in Solids I*. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg.

Chan, C.-M., Ko, T.-M. & Hiraoka, H. (1996) Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24(1-2), 1–54. Available from: https://doi.org/10.1016/0167-5729(96)80003-3.

Choudhury, A.J., Barve, S.A., Chutia, J., Kakati, H., Pal, A.R. & Jagannath et al. (2011) Effect of impinging ion energy on the substrates during deposition of SiOx films by radiofrequency plasma enhanced chemical vapor deposition process. *Thin Solid Films*, 519(22), 7864–7870. Available from: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.05.079.

Choudhury, A.J., Barve, S.A., Chutia, J., Pal, A.R., Kishore, R. & Jagannath et al. (2011) RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: Correlation between discharge parameters and film properties. *Applied Surface Science*, 257(20), 8469–8477. Available from: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.134.

Conrads, H. & Schmidt, M. (2000) Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*, 9(4), 441–454. Available from: https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/4/301.

Cui, R., Han, R., Yang, K., Zhu, W., Wang, Y. & Zhang, Z. et al. (2020) Diagnosis of helicon plasma by local OES. *Plasma Sources Science and Technology*, 29(1), 15018. Available from: https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab56dc.

Danilov, V. (2014) Plasma Modification of Polydimethylsiloxane in a hydrogen CCRF low-pressure discharge. *Plasmamodifizierung Von Polydimethylsiloxan in Einer CCRF-Niederdruckentladung in Wasserstoff*. Available from: https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:gbv:9-001686-5.

Despax, B. & Raynaud, P. (2007) Deposition of “Polysiloxane” Thin Films Containing Silver Particles by an RF Asymmetrical Discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 4(2), 127–134. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.200600083.

Dölle, C., Papmeyer, M., Ott, M. & Vissing, K. (2009) Gradual photochemical-induced conversion of liquid polydimethylsiloxane layers to carbon containing silica coatings by VUV irradiation at 172 nm. *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 25(12), 7129–7134. Available from: https://doi.org/10.1021/la900278t.

Donkó, Z., Schulze, J., Heil, B.G. & Czarnetzki, U. (2009) PIC simulations of the separate control of ion flux and energy in CCRF discharges via the electrical asymmetry effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(2), 25205. Available from: https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/2/025205.

FARNELL, G.W. & ADLER, E.L. (1972) Elastic Wave Propagation in Thin Layers. *Physical Acoustics*, 9, 35–127. Available from: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395670-5.50007-6.

Fracassi, F., d'Agostino, R., Favia, P. & van Sambeck, M. (1993) Thin film deposition in glow discharges fed with hexamethyldisilazane-oxygen mixtures. *Plasma Sources Science and Technology*, 2(2), 106–111. Available from: https://doi.org/10.1088/0963-0252/2/2/006.

Friedrich, J. (2011) Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View. *Plasma Processes and Polymers*, 8(9), 783–802. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.201100038.

Gahan, D. & Hopkins, M.B. (2006) Collisionless electron power absorption in capacitive radio-frequency plasma sheaths. *Journal of Applied Physics*, 100(4), 43304. Available from: https://doi.org/10.1063/1.2245198.

Gilliam, M.A., Farhat, S.A., Garner, G.E., Stubbs, B.P. & Peterson, B.B. (2019) Characterization of the deposition behavior and changes in bonding structures of hexamethyldisiloxane and decamethylcyclopentasiloxane atmospheric plasma-deposited films*. *Plasma Processes and Polymers*, 6(10), e1900024. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.201900024.

Godyak, V.A., Piejak, R.B. & Alexandrovich, B.M. (1991) Electrical characteristics of parallel-plate RF discharges in argon. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19(4), 660–676. Available from: https://doi.org/10.1109/27.90309.

Godyak, V.A. & Sternberg, N. (1990) Dynamic model of the electrode sheaths in symmetrically driven rf discharges. *Physical Review A*, 42(4), 2299–2312. Available from: https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.2299.

Goujon, M., Belmonte, T. & Henrion, G. (2004) OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O2 gas mixtures for SiOx deposition assisted by RF plasma. *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 756–761. Available from: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.048.

Grill, A. & Neumayer, D.A. (2003) Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics*, 94(10), 6697–6707. Available from: https://doi.org/10.1063/1.1618358.

Grill, V., Shen, J., Evans, C. & Cooks, R.G. (2001) Collisions of ions with surfaces at chemically relevant energies: Instrumentation and phenomena. *Review of Scientific Instruments*, 72(8), 3149–3179. Available from: https://doi.org/10.1063/1.1382641.

Han, C., Yang, Y., Liu, W., Lu, Y. & Cheng, J. (2018) Experimental Study of SiO 2 Sputter Etching Process in 13.56 MHz rf-Biased Inductively Coupled Plasma. *SPIN*, 08(02), 1850002. Available from: https://doi.org/10.1142/S2010324718500029.

Hegemann, D., Brunner, H. & Oehr, C. (2001) Deposition rate and three-dimensional uniformity of RF plasma deposited SiOx films. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 849–855. Available from: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01100-8.

Hegemann, D., Bülbül, E., Hanselmann, B., Schütz, U., Amberg, M. & Gaiser, S. (2020) Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited. *Plasma Processes and Polymers*, 385(46), 330ff. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.202000176.

Hegemann, D., Hossain, M.M., Körner, E. & Balazs, D.J. (2007) Macroscopic Description of Plasma Polymerization. *Plasma Processes and Polymers*, 4(3), 229–238. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.200600169.

Hegemann, D., Vohrer, U., Oehr, C. & Riedel, R. (1999) Deposition of SiOx films from O2/HMDSO plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 1033–1036. Available from: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00092-4.

Heil, B.G., Czarnetzki, U., Brinkmann, R.P. & Mussenbrock, T. (2008) On the possibility of making a geometrically symmetric RF-CCP discharge electrically asymmetric. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(16), 165202. Available from: https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/16/165202.

Hirayama, M., Ino, K. & Ohmi, T. (1995) Analysis of RF plasma using electrical equivalent circuit. In: *Proceedings of International Symposium on Semiconductor Manufacturing, International Symposium on Semiconductor Manufacturing,* 17-19 Sept. 1995, Austin, TX, USA. IEEE, pp. 283–286.

Holländer, A. & Wertheimer, M.R. (1994) Vacuum ultraviolet emission from microwave plasmas of hydrogen and its mixtures with helium and oxygen. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12(3), 879–882. Available from: https://doi.org/10.1116/1.579271.

Hutchinson, I.H. (2009) Principles of Plasma Diagnostics. Available from: https://doi.org/10.1017/CBO9780511613630.

Ionita, C., Schneider, B.S., Costea, S., Vasilovici, O., Kovačič, J. & Gyergyek, T. et al. (2019) Plasma potential probes for hot plasmas: A reviwe and some news. *The European Physical Journal D*, 73(4), 1. Available from: https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90514-5.

Ipolyi, I., Burean, E., Hamann, T., Cingel, M., Matejcik, S. & Swiderek, P. (2009) Low-energy electron-induced chemistry of condensed-phase hexamethyldisiloxane: Initiating dissociative process and subsequent reactions. *International Journal of Mass Spectrometry*, 282(3), 133–140. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ijms.2009.02.020.

Johanning, D., Lehmann, H.-R. & Seifert, W. Die Berechnung von Plasmaparametern aus Langmuir-Sondencharakteristiken auf Digitalrechnern [Accessed 14 August 2018].

Kark, K.W. (2014) *Antennen und Strahlungsfelder: Elektromagnetische Wellen auf Leitungen, im Freiraum und ihre Abstrahlung*, 5th edition. Springer Vieweg: Wiesbaden.

Kasashima, Y., Brenner, T. & Vissing, K. (2020) Development of a novel plasma probe for the investigation and control of plasma-enhanced chemical vapor deposition coating processes. *Plasma Processes and Polymers*, 32, 12. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.202000077.

Kasi, S.R., Kang, H., Sass, C.S. & Rabalais, J.W. (1989) Inelastic processes in low-energy ion-surface collisions. *Surface Science Reports*, 10(1-2), 1–104. Available from: https://doi.org/10.1016/0167-5729(89)90005-8.

Kawabata, K., Tanaka, T., Kitabatake, A., Yamada, K., Mikami, Y. & Kajioka, H. et al. (2001) High rate sputtering for Ni films by an rf-dc coupled magnetron sputtering system with multipolar magnetic plasma confinement. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(4), 1438–1441. Available from: https://doi.org/10.1116/1.1351796.

Kawamura, E., Vahedi, V., Lieberman, M.A. & Birdsall, C.K. (1999) Ion energy distributions in rf sheaths; review, analysis and simulation. *Plasma Sources Science and Technology*, 1999(8).

Kelly, P. & Arnell, R. (2000) Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159–172. Available from: https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X.

Kobayashi, H., Bell, A.T. & Shen, M. (1974) Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons. *Macromolecules*, 7(3), 277–283. Available from: https://doi.org/10.1021/ma60039a005.

Köhler, K., Coburn, J.W., Horne, D.E., Kay, E. & Keller, J.H. (1985) Plasma potentials of 13.56-MHz rf argon glow discharges in a planar system. *Journal of Applied Physics*, 57(1), 59–66. Available from: https://doi.org/10.1063/1.335396.

Kokura, H., Nakamura, K., Ghanashev, I.P. & Sugai, H. (1999) Plasma Absorption Probe for Measuring Electron Density in an Environment Soiled with Processing Plasmas. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 9A), 5262–5266. Available from: https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5262.

Korolov, I., Donkó, Z., Czarnetzki, U. & Schulze, J. (2012) The effect of the driving frequencies on the electrical asymmetry of dual-frequency capacitively coupled plasmas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(46), 465205. Available from: https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/46/465205.

Li, K. & Meichsner, J. (1999) Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxan (HMDSO) in RF capacitive discharge. *14th International Symposium on Plasma Chemistry Symposium Proceedings*, 1855-1860.

Lieberman, M.A. (1988) Analytical solution for capacitive RF sheath. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 16(6), 638–644. Available from: https://doi.org/10.1109/27.16552.

Lieberman, M.A. & Lichtenberg, A.J. (2005) Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Available from: https://doi.org/10.1002/0471724254.

Mamikonyan, B.M. & Nikoghosyan, D.S. (2017) Measurement of Dielectric Loss by Phase Method. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, (29), 124–137.

Merlino, R.L. (2007) Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics. *American Journal of Physics*, 75(12), 1078–1085. Available from: https://doi.org/10.1119/1.2772282.

Michelmore, A., Bryant, P.M., Steele, D.A., Vasilev, K., Bradley, J.W. & Short, R.D. (2011) Role of positive ions in determining the deposition rate and film chemistry of continuous wave hexamethyl disiloxane plasmas. *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 27(19), 11943–11950. Available from: https://doi.org/10.1021/la202010n.

Michelmore, A., Steele, D.A., Robinson, D.E., Whittle, J.D. & Short, R.D. (2013) The link between mechanisms of deposition and the physico-chemical properties of plasma polymer films. *Soft Matter*, 9(26), 6167. Available from: https://doi.org/10.1039/c3sm51039e.

Michelmore, A., Whittle, J.D., Bradley, J.W. & Short, R.D. (2016) Where physics meets chemistry: Thin film deposition from reactive plasmas. *Frontiers of Chemical Science*

and Engineering, 10(4), 441–458. Available from: https://doi.org/10.1007/s11705-016-1598-7.

Michelmore, A., Whittle, J.D. & Short, R.D. (2015) The importance of ions in low pressure PECVD plasmas. *Frontiers in Physics*, 3, 783. Available from: https://doi.org/10.3389/fphy.2015.00003.

Nakamura, K., Ohata, M. & Sugai, H. (2003) Highly sensitive plasma absorption probe for measuring low-density high-pressure plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(1), 325–331. Available from: https://doi.org/10.1116/1.1532740.

Napartovich, A.P. (2001) Overview of Atmospheric Pressure Discharges Producing Nonthermal Plasma. *Plasmas and Polymers*, 6(1/2), 1–14. Available from: https://doi.org/10.1023/A:1011313322430.

Oberberg, M. (2020) Charakterisierung und Regelung von Hochfrequenz-Plasmen zur Sputterabscheidung unter Berücksichtigung der Elektronendynamik und des Magnetischen Asymmetrieeffekts. Available from: https://doi.org/10.13154/294-7375.

Olthoff, J., van Brunt, R., Radovanov, S. & Rees, J. (1994) Use of an Ion Energy Analyzer-Mass Spectrometer to Measure Ion Kinetic-Energy Distributions from RF Discharges in Argon-Helium Gas Mixtures, (141). Available from: https://tsapps.nist.gov /publication/get_pdf.cfm?pub_id=1903.

Owens, D.K. & Wendt, R.C. (1969) Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8), 1741–1747. Available from: https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815.

P. J. Hargis, K. E. Greenberg, P. A. Miller, J. B. Gerardo, J. R. Torczynski & M. E. Riley et al. The Gaseous Electronics Conference radio-frequency reference cell: A defined parallel-plate radio-frequency system for experimental and theoretical studies of plasma-processing discharges.

Pysanenko, A., Žabka, J., Märk, T.D. & Herman, Z. (2008) Collisions of slow hydrocarbon ions CD4+, CD5+, C2D4+, and C2H5+ with room temperature and heated tungsten surfaces. *International Journal of Mass Spectrometry*, 277(1-3), 229–235. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.05.024.

Rau, C. & Kulisch, W. (1994) Mechanism of plasma polymerization of various silico-organic monomers. *Thin Solid Films*, (249), 28–37.

Regula, C. *Schichtbildung von Plasmapolymeren bei Atmosphärendruck am Beispiel von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Monomer*. Dissertation.

Rudenko, K.V., Myakon'kikh, A.V., Orlikovsky, A.A. & Pustovit, A.N. (2007) New method for the Langmuir probe diagnostics of polymerizing plasmas. *Russian Microelectronics*, 36(1), 14–26. Available from: https://doi.org/10.1134/S1063739707010027.

Savas, S.E. & Donohoe, K.G. (1989) Capacitive probes for rf process plasmas. *The Review of scientific instruments*, 60(11), 3391–3395. Available from: https://doi.org/10.1063/1.1140535.

Scanlan, J. (1991) Langmuir Probe measurements in 13.56MHz discharges.

Scharwitz, C. (2007) The Plasma Absorption Probe : optimisation by model-based design variations.

Scharwitz, C., Böke, M. & Winter, J. (2009) Optimised Plasma Absorption Probe for the Electron Density Determination in Reactive Plasmas. *Plasma Processes and Polymers*, 6(1), 76–85. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.200800073.

Schilinsky, L. (2018) *VUV-strahlungsinduzierte Oxidation von PDMS-basierten Elastomeren*. DissertationUniversität Bremen.

Schmachtenberg, E. & Hegenbart, A. (2005) Überwachung von Plasmaprozessen durch OESMonitoring of plasma processes by OES. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 17(6), 318–323. Available from: https://doi.org/10.1002/vipr.200500273.

Schmidt, F., Mussenbrock, T. & Trieschmann, J. (2018) Consistent simulation of capacitive radio-frequency discharges and external matching networks. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(10), 105017. Available from: https://doi.org/10.1088/1361-6595/aae429.

Schneider, D. & Schwarz, T. (1997) A photoacoustic method for characterising thin films. *Surface and Coatings Technology*, 91(1-2), 136–146. Available from: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03147-7.

Schneider, D., Schwarz, T. & Schultrich, B. (1992) Determination of elastic modulus and thickness of surface layers by ultrasonic surface waves. *Thin Solid Films*, 219(1-2), 92–102. Available from: https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90728-T.

Schulze, J., Derzsi, A. & Donkó, Z. (2011) Electron heating and the electrical asymmetry effect in dual-frequency capacitive CF 4 discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(4), 45008. Available from: https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/4/045008.

Schutze, A., Jeong, J.Y., Babayan, S.E., Park, J., Selwyn, G.S. & Hicks, R.F. (1998) The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26(6), 1685–1694. Available from: https://doi.org/10.1109/27.747887.

Seifert, W., Johanning, D., Lehmann, H.-R. & Bankov, N. (1986) Methods for the Numerical Calculation of the Plasma Potential from Measured Langmuir Probe Characteristics. *Beiträge aus der Plasmaphysik*, 26(4), 237–253. Available from: https://doi.org/10.1002/ctpp.19860260404.

Shahbazian, A., Elahi, A.S. & Ghoranneviss, M. (2016) Double capacitive probe for the measurement of plasma potential in tokamak. *Instruments and Experimental*

Techniques, 59(5), 688–691. Available from: https://doi.org/10.1134/S0020441216040126.

Sharma, S., Sirse, N., Kaw, P.K., Turner, M.M. & Ellingboe, A.R. (2016) Effect of driving frequency on the electron energy distribution function and electron-sheath interaction in a low pressure capacitively coupled plasma. *Physics of Plasmas*, 23(11), 110701. Available from: https://doi.org/10.1063/1.4967356.

Shen, M. & Bell, A.T. (1979) A Review of Recent Advances in Plasma Polymerization, 108, 1–33. Available from: https://doi.org/10.1021/bk-1979-0108.ch001.

Shimizu, R.N. & Demarquette, N.R. (2000) Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(12), 1831–1845. Available from: https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000620)76:12<1831::AID-APP14>3.0.CO;2-Q.

Shivamurthy, A., S, P., R, P.G., M, R.N. & J, S.R. (2019) Study of surface energy of SiO2 and TiO2 on charge carrier mobility of rubrene organic field effect transistor. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Theoretical and Applied Nanoscience and Nanotechnology (TANN'19), THE 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON THEORETICAL AND APPLIED NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY,* 13-14 June. Avestia Publishing.

Spiliopoulos, N., Mataras, D. & Rapakoulias, D.E. (1996) Power dissipation and impedance measurements in radio-frequency discharges. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(5), 2757–2765. Available from: https://doi.org/10.1116/1.580197.

Suchentrunk, R., Fuesser, H., Staudigl, G., Jonke, D. & Meyer, M. (1999) Plasma surface engineering — innovative processes and coating systems for high-quality products. *Surface and Coatings Technology*, 112(1-3), 351–357. Available from: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00833-0.

Suhr, H. (1991) Applications and trends in plasma-enhanced organometallic chemical vapour deposition. *Surface and Coatings Technology*, 49(1-3), 233–238. Available from: https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90061-Z.

Sun, C., Min, J., Lin, J. & Wan, H. (2019) Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Adhesive Bonding of Carbon Fiber Reinforced Polymer. *Polymers*, 11(1). Available from: https://doi.org/10.3390/polym11010139.

Sun, L., Yuan, G., Gao, L., Yang, J., Chhowalla, M. & Gharahcheshmeh, M.H. et al. (2021) Chemical vapour deposition. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1). Available from: https://doi.org/10.1038/s43586-020-00005-y.

Tompkins, H.G. & Irene, E.A. (2005) *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Pub.; Springer: Norwich NY, Heidelberg Germany.

Vautrin-Ul, C., Boisse-Laporte, C., Benissad, N., Chausse, A., Leprince, P. & Messina, R. (2000) Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection. *Progress in Organic Coatings*, 38(1), 9–15. Available from: https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00077-6.

Vijay Nehra, H K Dwivedi & D Head (pdp Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. *International Journal of Engineering, Volume (2) : Issue (1)*.

Vissing, K. (2007) Aufskalierung plasmapolymerer Beschichtungsverfahren. *Cuviller Verlag, Göttingen*.

Walton, S.G., Fernsler, R.F. & Leonhardt, D. (2007) Measurement of ion energy distributions using a combined energy and mass analyzer. *The Review of Scientific Instruments*, 78(8), 83503. Available from: https://doi.org/10.1063/1.2769352.

Wang, E.Y., Diebold, D., Nonn, P., Pew, J., Li, W.Q. & Probert, P. et al. (1991) An improved capacitive divider probe for plasma potential measurements in the Phaedrus tokamak. *The Review of scientific instruments*, 62(6), 1494–1497. Available from: https://doi.org/10.1063/1.1142474.

Wavhal, D.S., Zhang, J., Steen, M.L. & Fisher, E.R. (2006) Investigation of Gas Phase Species and Deposition of SiO2 Films from HMDSO/O2 Plasmas. *Plasma Processes and Polymers*, 3(3), 276–287. Available from: https://doi.org/10.1002/ppap.200500140.

Wellerdieck, K. (1988) Die Potentialverteilung in Hochfrequenzgasentladungen der Zerstäubungstechnik, Karlsruhe. Available from: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A01703342X.

Wertheimer, M.R., Fozza, A.C. & Holländer, A. Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation.

Wieland, F., Bruch, R., Bergmann, M., Partel, S., Urban, G.A. & Dincer, C. (2020) Enhanced Protein Immobilization on Polymers-A Plasma Surface Activation Study. *Polymers*, 12(1). Available from: https://doi.org/10.3390/polym12010104.

Wilczek, S., Schulze, J., Brinkmann, R.P., Donkó, Z., Trieschmann, J. & Mussenbrock, T. (2020) Electron dynamics in low pressure capacitively coupled radio frequency discharges. *Journal of Applied Physics*, 127(18), 181101. Available from: https://doi.org/10.1063/5.0003114.

Williams, T.S., Yu, H., Yeh, P.-C., Yang, J.-M. & Hicks, R.F. (2014) Atmospheric pressure plasma effects on the adhesive bonding properties of stainless steel and epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, 48(2), 219–233. Available from: https://doi.org/10.1177/0021998312470150.

Winter, J., Brandenburg, R. & Weltmann, K.-D. (2015) Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(6), 64001. Available from: https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/6/064001.

Wrobel, A.M., Klemberg, J.E., Wertheimer, M.R. & Schreiber, H.P. (1981) Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges. II. Heated Substrates. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 15(2), 197–213. Available from: https://doi.org/10.1080/00222338108066441.

Wrobel, A.M., Kowalski, J., Grebowicz, J. & Kryszewski, M. (2006) Thermal Decomposition of Plasma-Polymerized Organosilicon Thin Films. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 17(3), 433–452. Available from: https://doi.org/10.1080/00222338208056482.

Wróbel, A.M., Kryszewski, M. & Gazicki, M. (2006) Oligomeric Products in Plasma-Polymerized Organosilicones. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 20(5-6), 583–618. Available from: https://doi.org/10.1080/00222338308061795.

Wróbel, A.M., Wertheimer, M.R. & d'Agostino, R. (Eds.) (1990) *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*. Academic Press: Boston.

Wróbel, A.M., Wertheimer, M.R., Dib, J. & Schreiber, H.P. (1980) Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 14(3), 321–337. Available from: https://doi.org/10.1080/00222338008056716.

Yasuda, H. (1981) Glow discharge polymerization. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 16(1), 199–293. Available from: https://doi.org/10.1002/pol.1981.230160104.

Yasuda, H. & Hirotsu, T. (1978) Critical evaluation of conditions of plasma polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 16(4), 743–759. Available from: https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160403.

Zajickova, L., Bursikova, V. & Janca, J. (1999) Plasma deposition from hexamethyldisiloxane (HMDSO) and HMDSO/Oxygen Mixtures. *14th International Symposium on Plasma Chemistry Symposium Proceedings*, 1439-1444.

Zajíčková, L., Buršíková, V., Kučerová, Z., Franta, D., Dvořák, P. & Šmíd, R. et al. (2007) Deposition of protective coatings in rf organosilicon discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(1), S123-S132. Available from: https://doi.org/10.1088/0963-0252/16/1/S14.

ZISMAN, W.A. (1964) Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC*, 43, 1–51. Available from: https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001.

Änderungsvermerk

Vor der Veröffentlichung wurden Änderungen vorgenommen. Dabei handelte es sich um sprachliche Korrekturen sowie eine neue Formatierung der Kapitelstruktur. Es wurden keine inhaltlichen Änderungen vorgenommen.

Anhang

I. Lösungsvektoren für die Kalkulation der Vernetzungsstruktur

Nachstehend sind die Lösungsvektoren für die Kalkulation der Vernetzungsstruktur angegeben. Zusätzlich zu den in den Tabellen angegebenen Werten werden einige Parameter als feste Werte für alle Beschichtungen angenommen:

Anzahl Strukturelemente: 1000
Anzahl Fits: 100
spezielle Gruppen:
OH: 0,02
SiH: 0,01
Anteil Terminierungen: 0,05

Die aus den Kalkulationen resultierenden Anteile der Strukturgruppen sowie die Vernetzungsgrade sind in den Graphen in Kapitel 8.5 angegeben.

	Gasmischungsverhältnis 2,54 - Floating				
Leistung in W	600	1000	1400	1800	2200
H/C	2,87		2,81		2,77
C/Si	1,91		1,90		1,96
O/Si	0,97		0,94		0,94
SiO1	34,32		36,38		34,98
SiO2	53,94		52,03		53,20
SiO3	11,55		10,31		9,02
SiO4	0,19		1,28		2,80
C-O	2,0		3,3		2,2

	Gasmischungsverhältnis 1,74 - Floating				
Leistung in W	600	1000	1400	1800	2200
H/C	2,85		2,87		2,77
C/Si	1,84		1,90		1,82
O/Si	0,96		0,95		1,00
SiO1	37,90		36,50		31,58
SiO2	52,93		51,30		54,22
SiO3	7,01		9,55		10,80
SiO4	2,17		2,65		3,40
C-O	2,5		2,6		2,7

	Gasmischungsverhältnis 1,01 - Floating				
Leistung in W	600	1000	1400	1800	2200
H/C	2,88		2,90		2,81
C/Si	1,80		1,67		1,60
O/Si	0,95		1,07		1,08
SiO1	30,15		23,83		12,07
SiO2	57,37		58,08		56,63
SiO3	10,38		15,93		27,02
SiO4	2,10		2,16		4,28
C-O	3,6		2,6		3,4

	Gasmischungsverhältnis 2,54 - Elektrode				
Leistung in W	600	1000	1400	1800	2200
H/C	2,86		2,81		2,70
C/Si	1,92		1,89		1,84
O/Si	0,91		0,89		0,92
SiO1	34,72		32,01		22,97
SiO2	55,38		57,01		58,71
SiO3	7,06		8,67		16,61
SiO4	2,82		2,24		1,71
C-O	2,6		2,4		2,9

	Gasmischungsverhältnis 2,09 - Elektrode				
Leistung in W	600	1000	1400	1800	2200
H/C	2,89		2,82		2,74
C/Si	1,90		1,85		1,81
O/Si	0,94		0,92		0,95
SiO1	25,54		24,86		21,76
SiO2	60,19		60,49		56,22
SiO3	12,26		10,56		20,09
SiO4	2,01		4,09		1,93
C-O	2,4		2,8		3,5

	Gasmischungsverhältnis 1,74 - Elektrode				
Leistung in W	600	1000	1400	1800	2200
H/C	2,85		2,81		2,70
C/Si	1,85		1,85		1,77
O/Si	0,94		1,01		0,97
SiO1	30,21		28,66		23,99
SiO2	55,43		58,79		53,37
SiO3	11,89		11,16		19,80
SiO4	2,48		1,38		2,83
C-O	3,0		3,1		3,4

	Gasmischungsverhältnis 1,30 - Elektrode				
Leistung in W	600	1000	1400	1800	2200
H/C	2,89		2,80		2,68
C/Si	1,78		1,77		1,69
O/Si	0,99		1,02		1,03
SiO1	19,01		13,58		15,26
SiO2	62,29		56,30		55,45
SiO3	15,15		25,96		26,32
SiO4	3,55		4,17		2,97
C-O	3,6		8,0		4,0

	Gasmischungsverhältnis 1,01 - Elektrode				
Leistung in W	600	1000	1400	1800	2200
H/C	2,89	2,82	2,72	2,64	2,57
C/Si	1,83	1,73	1,70	1,67	1,60
O/Si	1,01	1,02	1,03	1,02	1,11
SiO1	15,82	12,81	15,35	8,79	11,81
SiO2	61,88	58,34	58,88	65,42	58,75
SiO3	21,09	24,00	23,12	25,79	25,80
SiO4	1,21	4,83	2,63	0,00	3,63
C-O	2,8	3,7	4,4	3,9	8,1

II. Python Skript zur Kalkulation der Vernetzungsstruktur

Nachfolgend findet sich das für die Kalkulation der Vernetzungsstruktur verwendete Python-Skript, sowie Abbildungen des zugehörigen Excel-Datenblattes.

```
import scipy.optimize
import numpy as np
import xlwings as xw

file='Vernetzungsgrad.xlsm'
wb=xw.Book(file)
sht1=xw.sheets('Kalkulation')
sht2=xw.sheets('Strukturelemente')

sht1.activate()

bs=xw.Range('B2').value

#Strukturelemente
a_s=np.ones(int(sht2.range('Q3').value), dtype=int)
a_hc=np.array(sht2.range('E3:E7').value, dtype=float)/bs
a_csi=np.array(sht2.range('F3:F7').value, dtype=float)/bs
a_osi=np.array(sht2.range('G3:G7').value, dtype=float)/bs
a_sio1=np.array(sht2.range('H3:H7').value, dtype=float)
a_sio2=np.array(sht2.range('I3:I7').value, dtype=float)
a_sio3=np.array(sht2.range('J3:J7').value, dtype=float)
a_sio4=np.array(sht2.range('K3:K7').value, dtype=float)
a_oh=np.array(sht2.range('L3:L7').value, dtype=float)
a_sih=np.array(sht2.range('M3:M7').value, dtype=float)
a=np.array(sht2.range('N3:N7').value, dtype=float)
a_co=np.array(sht2.range('O3:O7').value, dtype=float)

b_s=np.ones(int(sht2.range('Q8').value), dtype=int)
b_hc=np.array(sht2.range('E8:E13').value, dtype=float)/bs
b_csi=np.array(sht2.range('F8:F13').value, dtype=float)/bs
b_osi=np.array(sht2.range('G8:G13').value, dtype=float)/bs
b_sio1=np.array(sht2.range('H8:H13').value, dtype=float)
b_sio2=np.array(sht2.range('I8:I13').value, dtype=float)
b_sio3=np.array(sht2.range('J8:J13').value, dtype=float)
b_sio4=np.array(sht2.range('K8:K13').value, dtype=float)
b_oh=np.array(sht2.range('L8:L13').value, dtype=float)
b_sih=np.array(sht2.range('M8:M13').value, dtype=float)
b=np.array(sht2.range('N8:N13').value, dtype=float)
b_co=np.array(sht2.range('O8:O13').value, dtype=float)

c_s=np.ones(int(sht2.range('Q14').value), dtype=int)
c_hc=np.array(sht2.range('E14:E19').value, dtype=float)/bs
c_csi=np.array(sht2.range('F14:F19').value, dtype=float)/bs
c_osi=np.array(sht2.range('G14:G19').value, dtype=float)/bs
c_sio1=np.array(sht2.range('H14:H19').value, dtype=float)
c_sio2=np.array(sht2.range('I14:I19').value, dtype=float)
c_sio3=np.array(sht2.range('J14:J19').value, dtype=float)
c_sio4=np.array(sht2.range('K14:K19').value, dtype=float)
c_oh=np.array(sht2.range('L14:L19').value, dtype=float)
c_sih=np.array(sht2.range('M14:M19').value, dtype=float)
```

```
c=np.array(sht2.range('N14:N19').value, dtype=float)
c_co=np.array(sht2.range('O14:O19').value, dtype=float)

d_s=np.ones(int(sht2.range('Q20').value), dtype=int)
d_hc=np.array(sht2.range('E20:E25').value, dtype=float)/bs
d_csi=np.array(sht2.range('F20:F25').value, dtype=float)/bs
d_osi=np.array(sht2.range('G20:G25').value, dtype=float)/bs
d_sio1=np.array(sht2.range('H20:H25').value, dtype=float)
d_sio2=np.array(sht2.range('I20:I25').value, dtype=float)
d_sio3=np.array(sht2.range('J20:J25').value, dtype=float)
d_sio4=np.array(sht2.range('K20:K25').value, dtype=float)
d_oh=np.array(sht2.range('L20:L25').value, dtype=float)
d_sih=np.array(sht2.range('M20:M25').value, dtype=float)
d=np.array(sht2.range('N20:N25').value, dtype=float)
d_co=np.array(sht2.range('O20:O25').value, dtype=float)

t_s=np.ones(int(sht2.range('Q26').value), dtype=int)
t_hc=np.array(sht2.range('E26:E35').value, dtype=float)/bs
t_csi=np.array(sht2.range('F26:F35').value, dtype=float)/bs
t_osi=np.array(sht2.range('G26:G35').value, dtype=float)/bs
t_sio1=np.array(sht2.range('H26:H35').value, dtype=float)
t_sio2=np.array(sht2.range('I26:I35').value, dtype=float)
t_sio3=np.array(sht2.range('J26:J35').value, dtype=float)
t_sio4=np.array(sht2.range('K26:K35').value, dtype=float)
t_oh=np.array(sht2.range('L26:L35').value, dtype=float)
t_sih=np.array(sht2.range('M26:M35').value, dtype=float)
t=np.array(sht2.range('N26:N35').value, dtype=float)
t_co=np.array(sht2.range('O26:O35').value, dtype=float)

csum=np.hstack([a_csi,b_csi*2,c_csi*2,d_csi*2,t_csi])*bs
sisum=np.hstack([a_s,b_s*2,c_s*2,d_s*2,t_s])
Netzzahl=np.array(sht2.range('P3:P35').value, dtype=float)
test=0

auswahl=np.array(sht2.range('B38:B41').value, dtype=float)
A_a=np.vstack([a_s,a_hc,a_csi,a_osi,a_sio1,a_sio2,a_sio3,a_sio4,a_oh,a_sih,a,a_co])
A_b=np.vstack([b_s,b_hc,b_csi,b_osi,b_sio1,b_sio2,b_sio3,b_sio4,b_oh,b_sih,b,b_co])
A_c=np.vstack([c_s,c_hc,c_csi,c_osi,c_sio1,c_sio2,c_sio3,c_sio4,c_oh,c_sih,c,c_co])
A_d=np.vstack([d_s,d_hc,d_csi,d_osi,d_sio1,d_sio2,d_sio3,d_sio4,d_oh,d_sih,d,d_co])
A_t=np.vstack([t_s,t_hc,t_csi,t_osi,t_sio1,t_sio2,t_sio3,t_sio4,t_oh,t_sih,t,t_co])

Atest=np.hstack([A_a,A_b,A_c,A_d,A_t])


#Auswahl der Strukturelemente
s=np.hstack([a_s,b_s,c_s,d_s,t_s])
hc=np.hstack([a_hc,b_hc,c_hc,d_hc,t_hc])
csi=np.hstack([a_csi,b_csi,c_csi,d_csi,t_csi])
osi=np.hstack([a_osi,b_osi,c_osi,d_osi,t_osi])
sio1=np.hstack([a_sio1,b_sio1,c_sio1,d_sio1,t_sio1])
sio2=np.hstack([a_sio2,b_sio2,c_sio2,d_sio2,t_sio2])
sio3=np.hstack([a_sio3,b_sio3,c_sio3,d_sio3,t_sio3])
sio4=np.hstack([a_sio4,b_sio4,c_sio4,d_sio4,t_sio4])
oh=np.hstack([a_oh,b_oh,c_oh,d_oh,t_oh])
sih=np.hstack([a_sih,b_sih,c_sih,d_sih,t_sih])
term=np.hstack([a,b,c,d,t])
co=np.hstack([a_co,b_co,c_co,d_co,t_co])
```

```
#Lösungsvektoren
bhc=xw.Range('B6').value
bcsi=xw.Range('B7').value
bosi=xw.Range('B8').value
bsio1=xw.Range('B11').value
bsio2=xw.Range('B12').value
bsio3=xw.Range('B13').value
bsio4=xw.Range('B14').value
boh=(xw.Range('B19').value)*bs
bsih=(xw.Range('B20').value)*bs
fco=xw.Range('B15').value

bco=0

bterm=xw.Range('B22').value

b=np.array([bs,bhc,bcsi,bosi,bsio1,bsio2,bsio3,bsio4,boh,bsih,bterm,bco])#

A=np.vstack([s,hc,csi,osi,sio1,sio2,sio3,sio4,oh,sih,term,co])#
A2=np.hstack([A_a,A_b,A_c,A_d,A_t])
b=b

def func(x):
        bd = np.dot(A, x)
        bd[4:8]=bd[4:8]/sum(bd[4:8])*100
        bd[10]=(bd[10]-bterm*bs)
        bd[11]=bd[11]-fco*np.dot(csum,x)
        bd=bd-b
        return bd

N=int(xw.Range('B3').value)

StrukA=np.zeros(N)
StrukB=np.zeros(N)
StrukC=np.zeros(N)
StrukD=np.zeros(N)
StrukT=np.zeros(N)
StrukOH=np.zeros(N)
StrukCH=np.zeros(N)
StrukSiH=np.zeros(N)
lsg=np.zeros((N,12))
res=np.zeros(N)
Gesamtvern=np.zeros(N)
xvek=np.zeros((N,33))
sionetz=np.zeros(N)

for i in range(0,N):
        np.random.seed()
        x0=np.random.randint(bs,size=33)
        result=scipy.optimize.least_squares(func,x0,method='trf',bounds=(0,bs),
        max_nfev=10000,xtol=1e-12,ftol=1e-12,loss='linear',verbose=0)
        Summe=sum(result.x[0:5])+sum(result.x[5:11])+sum(result.x[11:17])+sum(result.x[
        17:23])+sum(result.x[23:33])
        StrukA[i]=sum(result.x[0:5])/(Summe)*100
        StrukB[i]=sum(result.x[5:11])/(Summe)*100
        StrukC[i]=sum(result.x[11:17])/(Summe)*100
```

```
        StrukD[i]=sum(result.x[17:23])/(Summe)*100
        StrukT[i]=sum(result.x[23:33])/(Summe)*100
        StrukOH[i]=sum(result.x[23:28])/(Summe)*100
        StrukCH[i]=sum(result.x[28:31])/(Summe)*100
        StrukSiH[i]=sum(result.x[31:33])/(Summe)*100
        normiert=np.dot(A,result.x)
        normiert[4:8]=np.dot(A,result.x)[4:8]/(np.dot(A[4],result.x)+np.dot(A[5],result.x)+np.
        dot(A[6],result.x)+np.dot(A[7],result.x))*100
        lsg[i:]=normiert
        res[i]=result.cost
        Gesamtvern[i]=np.dot(Netzzahl,result.x)/(8*bs)*100
        xvek[i:]=result.x/Summe*100
        sionetz[i]=(lsg[i,4]*1+lsg[i,5]*2+lsg[i,6]*3+lsg[i,7]*4)/400*100

xw.Range('F2').value=bs
xw.Range('F3').value=N
xw.Range('F4').value=res[0]

xw.Range('F7').value=np.mean(StrukA)
xw.Range('G7').value=np.std(StrukA)
xw.Range('F8').value=np.mean(StrukB)
xw.Range('G8').value=np.std(StrukB)
xw.Range('F9').value=np.mean(StrukC)
xw.Range('G9').value=np.std(StrukC)
xw.Range('F10').value=np.mean(StrukD)
xw.Range('G10').value=np.std(StrukD)
xw.Range('F11').value=np.mean(StrukT)
xw.Range('G11').value=np.std(StrukT)

xw.Range('F13').value=np.mean(StrukOH)
xw.Range('G13').value=np.std(StrukOH)
xw.Range('F14').value=np.mean(StrukCH)
xw.Range('G14').value=np.std(StrukCH)
xw.Range('F15').value=np.mean(StrukSiH)
xw.Range('G15').value=np.std(StrukSiH)

xw.Range('F18').value=np.mean(Gesamtvern)
xw.Range('G18').value=np.std(Gesamtvern)
xw.Range('F19').value=np.mean(sionetz)
xw.Range('G19').value=np.std(sionetz)

xw.Range('F22').value=np.round(lsg[0,1],2)
xw.Range('F23').value=np.round(lsg[0,2],2)
xw.Range('F24').value=np.round(lsg[0,3],2)
xw.Range('F25').value=np.round(lsg[0,4],2)
xw.Range('F26').value=np.round(lsg[0,5],2)
xw.Range('F27').value=np.round(lsg[0,6],2)
xw.Range('F28').value=np.round(lsg[0,7],2)
xw.Range('F29').value=np.round(lsg[0,8],2)/bs*100
xw.Range('F30').value=np.round(lsg[0,9],2)/bs*100
xw.Range('F31').value=np.round(lsg[0,10],2)/bs*100

xw.Range('I38').value=np.round(np.mean(xvek[:,0]))
xw.Range('J38').value=np.round(np.std(xvek[:,0]))
xw.Range('I39').value=np.round(np.mean(xvek[:,1]))
xw.Range('J39').value=np.round(np.std(xvek[:,1]))
xw.Range('I40').value=np.round(np.mean(xvek[:,2]))
```

```
xw.Range('J40').value=np.round(np.std(xvek[:,2]))
xw.Range('I41').value=np.round(np.mean(xvek[:,3]))
xw.Range('J41').value=np.round(np.std(xvek[:,3]))
xw.Range('I42').value=np.round(np.mean(xvek[:,4]))
xw.Range('J42').value=np.round(np.std(xvek[:,4]))
xw.Range('I43').value=np.round(np.mean(xvek[:,5]))
xw.Range('J43').value=np.round(np.std(xvek[:,5]))
xw.Range('I44').value=np.round(np.mean(xvek[:,6]))
xw.Range('J44').value=np.round(np.std(xvek[:,6]))
xw.Range('I45').value=np.round(np.mean(xvek[:,7]))
xw.Range('J45').value=np.round(np.std(xvek[:,7]))
xw.Range('I46').value=np.round(np.mean(xvek[:,8]))
xw.Range('J46').value=np.round(np.std(xvek[:,8]))
xw.Range('I47').value=np.round(np.mean(xvek[:,9]))
xw.Range('J47').value=np.round(np.std(xvek[:,9]))
xw.Range('I48').value=np.round(np.mean(xvek[:,10]))
xw.Range('J48').value=np.round(np.std(xvek[:,10]))
xw.Range('I49').value=np.round(np.mean(xvek[:,11]))
xw.Range('J49').value=np.round(np.std(xvek[:,11]))
xw.Range('I50').value=np.round(np.mean(xvek[:,12]))
xw.Range('J50').value=np.round(np.std(xvek[:,12]))
xw.Range('I51').value=np.round(np.mean(xvek[:,13]))
xw.Range('J51').value=np.round(np.std(xvek[:,13]))
xw.Range('I52').value=np.round(np.mean(xvek[:,14]))
xw.Range('J52').value=np.round(np.std(xvek[:,14]))
xw.Range('I53').value=np.round(np.mean(xvek[:,15]))
xw.Range('J53').value=np.round(np.std(xvek[:,15]))
xw.Range('I54').value=np.round(np.mean(xvek[:,16]))
xw.Range('J54').value=np.round(np.std(xvek[:,16]))
xw.Range('I55').value=np.round(np.mean(xvek[:,17]))
xw.Range('J55').value=np.round(np.std(xvek[:,17]))
xw.Range('I56').value=np.round(np.mean(xvek[:,18]))
xw.Range('J56').value=np.round(np.std(xvek[:,18]))
xw.Range('I57').value=np.round(np.mean(xvek[:,19]))
xw.Range('J57').value=np.round(np.std(xvek[:,19]))
xw.Range('I58').value=np.round(np.mean(xvek[:,20]))
xw.Range('J58').value=np.round(np.std(xvek[:,20]))
xw.Range('I59').value=np.round(np.mean(xvek[:,21]))
xw.Range('J59').value=np.round(np.std(xvek[:,21]))
xw.Range('I60').value=np.round(np.mean(xvek[:,22]))
xw.Range('J60').value=np.round(np.std(xvek[:,22]))
xw.Range('I61').value=np.round(np.mean(xvek[:,23]))
xw.Range('J61').value=np.round(np.std(xvek[:,23]))
xw.Range('I62').value=np.round(np.mean(xvek[:,24]))
xw.Range('J62').value=np.round(np.std(xvek[:,24]))
xw.Range('I63').value=np.round(np.mean(xvek[:,25]))
xw.Range('J63').value=np.round(np.std(xvek[:,25]))
xw.Range('I64').value=np.round(np.mean(xvek[:,26]))
xw.Range('J64').value=np.round(np.std(xvek[:,26]))
xw.Range('I65').value=np.round(np.mean(xvek[:,27]))
xw.Range('J65').value=np.round(np.std(xvek[:,27]))
xw.Range('I66').value=np.round(np.mean(xvek[:,28]))
xw.Range('J66').value=np.round(np.std(xvek[:,28]))
xw.Range('I67').value=np.round(np.mean(xvek[:,29]))
xw.Range('J67').value=np.round(np.std(xvek[:,29]))
xw.Range('I68').value=np.round(np.mean(xvek[:,30]))
xw.Range('J68').value=np.round(np.std(xvek[:,30]))
```

```
xw.Range('I69').value=np.round(np.mean(xvek[:,31]))
xw.Range('J69').value=np.round(np.std(xvek[:,31]))
xw.Range('I70').value=np.round(np.mean(xvek[:,32]))
xw.Range('J70').value=np.round(np.std(xvek[:,32]))
```

In den nachfolgenden Abbildungen ist das mit der Python-Kalkulation verknüpfte Excel-Datenblatt dargestellt.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Eingabe				Ausgabe			
2	Anzahl Strukturelemente	1000			Anzahl Strukturelemente	1000		
3	Anzahl Fits	100			Anzahl Fits	100		
4					minimaler Funktionswert	0,001210573		
5	Schichteigenschaften							
6	H/C	2,85			Prozentuale Anteile der Strukturgruppe	Mittelwert	Standardabweichung	
7	C/Si	1,84			Strukturgruppe A	20,83	1,04E-03	
8	O/Si	0,96			Strukturgruppe B	65,85	1,00E-03	
9					Strukturgruppe C	8,32	3,33E-05	
10	Oxidationszustände				Strukturgruppe D	0,00	4,73E-05	
11	prim	33,2	%		Strukturgruppe T	5,00	2,95E-09	
12	sek	55,67	%					
13	ter	8,57	%		OH-Gruppen	2,00	1,07E-09	
14	quar	2,56	%		CH2-CH3 Gruppen	2,00	6,30E-09	
15	C-O	0,025			Si-H Gruppen	1,00	3,52E-09	
16								
17					Vernetzungsgrade			
18	spezielle Gruppen				Gesamtvernetzungsgrad	62,75	2,57E-04	
19	OH	0,02			Si-O-Si Vernetzungsgrad	45,12	1,19E-07	
20	SiH	0,01						
21					Bewertung des Fits			
22	Terminierungen (OH, SiH,	0,05			H/C	2,83		
23					C/Si	1,85		
24					O/Si	0,91		
25					prim	33,2	%	
26					sek	55,67	%	
27					ter	8,57	%	
28					quar	2,56	%	
29					OH	2	%	
30					SiH	1	%	
31					Terminierungen (OH, SiH, Ethylen)	5,005	%	
32								
33								

A- 1: Blatt 1 der mit dem Python-Skript verknüpften Excelmappe

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
34											
35											
36						Strukturelemente					
37							Oxidationszustand des Si	Bezeichnung Strukturelement	Lösungsvektor	Standard-abweichung	
38					Strukturgruppe A	Si-O	prim/sek	I	0	0	
39						Si-O	sek/sek	II	10	1	
40						Si-O	sek/tern	III	3	3	
41							tern/tern	IIIa	2	1	
42						Si-O	quart/ter	IV	5	0	
43					Strukturgruppe B	CH2 Brücke	tern/tern	V	0	0	
44						CH2 Brücke	tern/sek	VI	0	0	
45						CH2 Brücke	tern/prim	XXIII	0	0	
46						CH2 Brücke	sek/sek	VII	1	0	
47						CH2 Brücke	sek/prim	VIII	65	0	
48						CH2 Brücke	prim/prim	IX	0	0	
49					Strukturgruppe C	O-CH2 Brücke	tern/tern	XXVII	0	0	
50						O-CH2 Brücke	tern/sek	X	0	0	
51						O-CH2 Brücke	tern/prim	XXIV	0	0	
52						O-CH2 Brücke	sek/sek	XI	8	0	
53						O-CH2 Brücke	sek/prim	XII	0	0	
54						O-CH2 Brücke	prim/prim	XXV	0	0	
55					Strukturgruppe D	CH2-CH2 Brücke	tern/tern	XIII	0	0	
56						CH2-CH2 Brücke	tern/sek	XIV	0	0	
57						CH2-CH2 Brücke	tern/prim	XXVI	0	0	
58						CH2-CH2 Brücke	sek/sek	XV	0	0	
59						CH2-CH2 Brücke	prim/sek	XVI	0	0	
60						CH2-CH2 Brücke	prim/prim	XVII	0	0	
61					Strukturgruppe T	Si-OH	sek	XVIII	0	0	
62						Si-OH	tern	XXVIII	2	0	
63						C-OH	prim	XIX	0	0	
64						C-OH	sek	XXIX	0	0	
65						C-OH	tern	XXX	0	0	
66						CH2-CH3	tern	XX	2	0	
67						CH2-CH3	sek	XXI	0	0	
68						CH2-CH3	prim	XXII	0	0	
69						Si-H	sek	XXXI	1	0	
70						Si-H	prim	XXXII	0	0	
71											
72											
73											

A- 2: Blatt 1 (Fortsetzung) der mit dem Python-Skript verknüpften Excelmappe

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
1		Strukturelemente																
2			Oxidationszustand des Si	Bezeichnung Strukturelement	H:C	C:Si	O:Si	Beitrag zum Oxidations-zustand: primäres Si	Beitrag zum Oxidations-zustand: sekundäres Si	Beitrag zum Oxidations-zustand: ternäres Si	Beitrag zum Oxidations-zustand: quartäres Si	Existenz von OH Gruppen	Existenz von SiH Gruppen	Existenz von endständingen Gruppen außer CH3	Existenz von C-O Bindungen	Netzzahl	Anzahl von Strukturelementen je Strukturgruppe	
3		Si-O	prim/sek	I	3	2,5	0,75	1	1	0	0	0	0	0	0	3	5	
4	Strukturgruppe A	Si-O	sek/sek	II	3	2	1	0	2	0	0	0	0	0	0	4		
5		Si-O	sek/tern	III	3	1,5	1,25	0	1	1	0	0	0	0	0	5		
6		Si-O	tern/tern	IIIa	3	1	1,5	0	0	2	0	0	0	0	0	6		
7		Si-O	quart/ter	IV	3	0,5	1,75	0	0	1	1	0	0	0	0	7		
8		CH2 Brücke	tern/tern	V	2	0,5	1,5	0	0	2	0	0	0	0	0	8	6	
9		CH2 Brücke	tern/sek	VI	2,5	1	1,25	0	1	1	0	0	0	0	0	7		
10	Strukturgruppe B	CH2 Brücke	tern/prim	XXIII	2,67	1,5	1	1	0	1	0	0	0	0	0	6		
11		CH2 Brücke	sek/sek	VII	2,67	1,5	1	0	2	0	0	0	0	0	0	6		
12		CH2 Brücke	sek/prim	VIII	2,75	2	0,75	1	1	0	0	0	0	0	0	5		
13		CH2 Brücke	prim/prim	IX	2,8	2,5	0,5	2	0	0	0	0	0	0	0	4		
14		O-CH2 Brücke	tern/tern	XXVII	2,5	1	1,5	0	0	2	0	0	0	0	1	7	6	
15		O-CH2 Brücke	tern/sek	X	2,67	1,5	1,25	0	1	1	0	0	0	0	1	6		
16	Strukturgruppe C	O-CH2 Brücke	tern/prim	XXIV	2,75	2	1	1	0	1	0	0	0	0	1	5		
17		O-CH2 Brücke	sek/sek	XI	2,75	2	1	0	2	0	0	0	0	0	1	5		
18		O-CH2 Brücke	sek/prim	XII	2,8	2,5	0,75	1	1	0	0	0	0	0	1	4		
19		O-CH2 Brücke	prim/prim	XXV	2,83	3	0,5	2	0	0	0	0	0	0	1	3		
20		CH2-CH2 Brücke	tern/tern	XIII	2	1	1,5	0	0	2	0	0	0	0	0	8	6	
21		CH2-CH2 Brücke	tern/sek	XIV	2,33	1,5	1,25	0	1	1	0	0	0	0	0	7		
22	Strukturgruppe D	CH2-CH2 Brücke	tern/prim	XXVI	2,5	2	1	1	0	1	0	0	0	0	0	6		
23		CH2-CH2 Brücke	sek/sek	XV	2,5	2	1	0	2	0	0	0	0	0	0	6		
24		CH2-CH2 Brücke	prim/sek	XVI	2,6	2,5	0,75	1	1	0	0	0	0	0	0	5		
25		CH2-CH2 Brücke	prim/prim	XVII	2,67	3	0,5	2	0	0	0	0	0	0	0	4		
26		Si-OH	sek	XVIII	3,5	2	0,75	0	1	0	0	1	0	1	0	2	10	
27		Si-OH	tern	XXVIII	4	1	1,5	0	0	1	0	1	0	1	0	4		
28		C-OH	prim	XIX	3	3	0,5	1	0	0	0	1	0	1	1	2		
29		C-OH	sek	XXIX	3	2	1	0	1	0	0	1	0	1	1	4		
30	Strukturgruppe T	C-OH	tern	XXX	3	1	1,5	0	0	1	0	1	0	1	1	6		
31		CH2-CH3	tern	XX	2,5	2	1,5	0	0	1	0	0	0	1	0	6		
32		CH2-CH3	sek	XXI	2,67	3	1	0	1	0	0	0	0	1	0	4		
33		CH2-CH3	prim	XXII	2,75	4	0,5	1	0	0	0	0	0	1	0	2		
34		Si-H	sek	XXXI	4	1	1	0	1	0	0	0	1	1	0	4		
35		Si-H	prim	XXXII	3,5	2	0,5	1	0	0	0	0	1	1	0	2		
36																		

A- 3: Blatt 2 der mit dem Python-Skript verknüpften Excelmappe, Definition der Strukturelemente