

Forschung, Wissenschaft

Präparative Festkörperchemie in Niederdruckplasmen *

Stanislav Vepřek

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

A brief comparison of various kinds of plasmas of electrical discharges is given followed by a discussion of their preparative applications with emphasis on solid materials. Several selected examples illustrate the present status in the area of basic research and industrial applications. Finally, expected future trends are summarized.

1. Einführung

Die Chemie in ionisierten Gasen – «Plasmen» – verzeichnete in der Vergangenheit wiederholte Perioden von feierhafter wissenschaftlicher Aktivität, denen jedoch, mangels breiterer industrieller Anwendungen, wiederum Jahre der Ernüchterung folgten [1–10]. Einer der Hauptgründe dieser Entwicklung lag darin, dass sich die Untersuchungen überwiegend mit Gasphasensynthesen befassten, bei denen die für plasma-chemische Reaktionen recht typische, mangelhafte Selektivität von grossem Nachteil ist. Eine plasma-chemische Umwandlung verläuft nach dem in Abb. 1 dargestellten Schema.

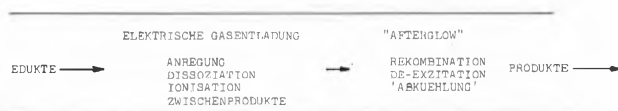


Abb. 1: Schematischer Ablauf einer plasmachemischen Umwandlung

Werden in der hochenergetischen – «heissen» – Plasmazone wertvolle, stark endotherme Zwischenprodukte gebildet, so muss deren Zersetzung beim Austritt aus dem Plasma durch gezieltes Abschrecken verhindert werden. Bei der eingehend untersuchten Umwandlung von Methan in Acetylen in einem Hochtemperaturplasma bei Atmosphärendruck wird zum Beispiel die maximale Acetylenkonzentration im Gasgemisch bei Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 270 m/s in etwa 0.5 bis 1 ms erreicht (Abb. 2). Um

* Erweiterte Fassung eines Vortrages anlässlich der Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 15. Februar 1980 in Zürich. Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1980.

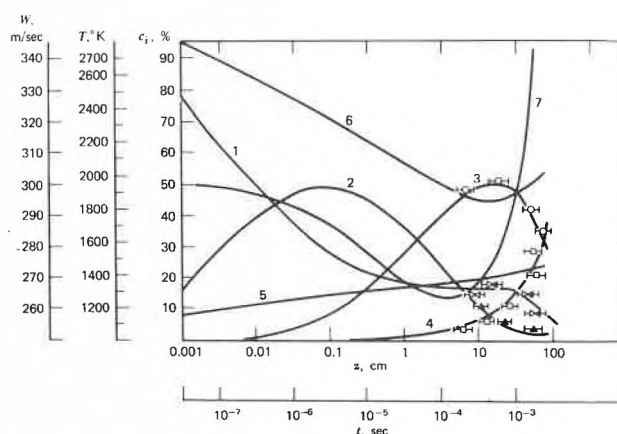


Abb. 2: Zeitlicher Ablauf der Methan-Acetylen-Umwandlung in einem Plasmastrahl: Die Kurven 1 bis 5 zeigen die Konzentrationen von CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C und H_2 ; Kurve 6 die Temperatur und Kurve 7 die Strömungsgeschwindigkeit. Koordinate z ist der Abstand von der Methaneintrittsöffnung in den Plasmastrahl (nach [11])

eine weitere Pyrolyse zu verhindern, muss in diesem Augenblick das Gasgemisch mit einer Temperatur von über 2000 K innerhalb von 1 ms auf einige wenige hundert Grad abgeschreckt werden [11]. Die damit verbundenen typischen Abkühlungsgeschwindigkeiten von 10^6 Grad/s stellen enorme technische Probleme dar.

Auch die für die Prozessoptimierung notwendigen theoretischen Berechnungen derartiger Systeme sind sehr aufwendig und sind deswegen bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt worden [11–15].

Ähnliche Probleme treten auch bei chemischen Umwandlungen in Mittel- und Niederdruckentladungen auf. Zwar ist die kinetische Temperatur der Moleküle – «Neutrgastemperatur» T_n – wesentlich niedriger und kann auch weitgehend frei gewählt werden (z. B. zwischen ~ 77 und ~ 1300 K), aber die hohe Elektrentemperatur T_e hat starke Abweichungen des Systems vom thermodynamischen Gleichgewicht zur Folge (vgl. Tabelle 1). Folglich dominieren Elektronen-, Ionen- und Radikal-Molekülreaktionen die Chemie derartiger Systeme.

Tabelle 1: Einige typische Parameter der Niederdruck- und Hochtemperaturplasmen.

Niederdruckplasmen:		
Druck (p)	10^{-2} –	10 Torr
Entladungsstromdichte (i)	10^{-3} –	1 Acm $^{-2}$
Neutralgastemperatur (T_n)	77 –	1300 K
Elektronentemperatur* (T_e)	100000 –	20000 K
Vibratorische Temperatur* (T_v)		≤ 5000 K
Rotatorische Temperatur* (T_r)	$T_n \leq T_r < T_v$	
Ionisationsgrad	10^{-8} –	10^{-5}
Dissoziationsgrad	10^{-3} –	0.8
Hochtemperaturplasmen:		
Druck		760 Torr
Entladungsstromdichte	10 –	10^5 Acm $^{-2}$
Temperatur $T_n < T_e$	10000 –	40000 K
Ionisationsgrad		~ 1

* In den meisten Fällen liegt, streng genommen, keine Boltzmannsche Energieverteilung vor und die Temperaturen T_e , T_v , T_r sind eher als ein Mass für die mittlere, in dem jeweiligen Subsystem gespeicherte Energie zu betrachten.

Obwohl die Bildungsgeschwindigkeiten von verschiedenen hochwertigen Verbindungen wie Hydrazin, Ozon, u. a. recht gross sein können, werden diese meist wenig stabilen Moleküle durch Folgereaktionen im Plasma und im Afterglow wieder zersetzt. So liegt die Hydrazin-Ausbeute typisch um 0,01 %, was bei dem durch niedrigen Gasdruck beschränkten Durchsatz die Plasmasynthese technisch uninteressant erscheinen lässt.

Nur Dank der Tatsache, dass es keine andere, ökonomisch günstigere Alternative gibt, wird Ozon mittels sogenannter «stiller Entladungen» («kalte» Plasmen beim Atmosphärendruck) ohne wesentliche Verbesserungen seit der empirischen Entwicklung von Siemens'schen Ozonizatoren im vorigen Jahrhundert mit einem Wirkungsgrad von weniger als 5 % gross-technisch produziert. Erst nachdem die benötigten Geschwindigkeitskonstanten der wichtigsten Elementarreaktionen gemessen wurden, konnten kürzlich einigermaßen vollständige kinetische Berechnungen des Systems durchgeführt werden, die gezeigt haben, dass durch eine gezielte Steuerung des zeitlichen Ablaufs der elektrischen Gasentladung der Wirkungsgrad wesentlich erhöht werden sollte [16]. Die bisherigen experimentellen Resultate [18, 19] haben diese Berechnungen im wesentlichen bestätigt und sie lassen die Hoffnung zu, dass während den nächsten Jahren der Wirkungsgrad der Ozonproduktion wesentlich gesteigert werden könnte.

Die Methan-Acetylen Umwandlung im Hochtemperaturplasma und die Ozonsynthese im «kalten» Plasma wurden hier als Beispiele der Komplexität der plasmachemischen Prozesse und des daraus resultierenden sehr schwierigen Weges zu optimalen und wirtschaftlichen industriellen Verfahren erwähnt. Die heute wichtigsten industriellen Anwendungen der Plasmachemie befassen sich jedoch mit heterogenen Systemen Fest-

körper-Gase, denen früher relativ wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden war (vgl. Ref. [4] S. 12).

Für die im letzten Jahrzehnt erfolgte rasche Entwicklung der Plasmachemie können drei Gründe genannt werden:

Erstens führt die Präsenz der festen Phase im Kontakt mit dem Plasma automatisch eine gewisse Selektivität in die ablaufenden chemischen Prozesse ein und vereinfacht somit die empirische Entwicklung und Optimierung. In der Tat wurden derartig wichtige Verfahren wie Plasmaätzen und Chemische Abscheidung in Niederdruckplasmen für industrielle Anwendungen vorwiegend empirisch entwickelt, und erst im nachhinein gewinnt man zunehmendes Verständnis der Kinetik, der Elementarprozesse und Mechanismen.

Zweitens können auch in den Niederdruckentladungen genügend hohe Reaktionsraten erreicht werden [20]. Der letzte und vielleicht wichtigste Grund ist der Bedarf der Industrie, vor allem der Mikroelektronik, nach neuen, mit der gesamten Technologie kompatiblen Verfahren, wobei niedrige Temperaturen, niedriger Energieverbrauch, Automatisierungsmöglichkeiten und nicht zuletzt auch ökologische Aspekte die Anwendung von Niederdruckplasmen geradezu prädestinieren*. Im folgenden wollen wir die Diskussion auf die Niederdruckplasmen beschränken und zunächst deren Anwendungsgebiete aufzählen [21]:

- Plasmaätzen und Abscheidung von dünnen Filmen bei der Herstellung von integrierten Mikroschaltungen [8, 29].
- Darstellung von neuen Substanzen und von bekannten Substanzen mit neuen, ungewöhnlichen Eigenschaften zwecks Grundlagenforschung (z. B. P_3N_5 [38]; a-P (schwarz) [20, 39–44]).
- Herabsetzung der Darstellungstemperatur (z. B. beim Kristallwachstum [27], in der Halbleitertechnologie [28, 29], bei der Darstellung von korrosions- und abriebfesten Schutzschichten [30–32]).
- Modifizierung von Oberflächen und oberflächennahen Schichten (z. B. Behandlung von Oberflächen organischer Polymerfolien [33], Nitridierung, Oxidation, Borierung usw. von Metallen [34–36]).
- Modifizierung von Bulkigenschaften (z. B. Darstellung nichtstöchiometrischer Verbindungen; Passivierung von Korngrenzen im polykristallinen Silizium [37]).

Im vorliegenden Artikel werden nur anorganische Stoffe behandelt. Über die Anwendungen von Niederdruckplasmen zur Darstellung organischer und metallorganischer Verbindungen liegen zahlreiche Berichte vor [22, 23].

* Die breite Problematik der Hochtemperaturplasmen kann hier nicht behandelt werden, und es muss auf die einschlägige Literatur verwiesen werden [7, 9, 11, 14, 17].

2. Plasmen elektrischer Entladungen

Bei Temperaturen von über 10000 K wird jedes Gas ionisiert, und es geht in den vierten Aggregatzustand – genannt «Plasma» – über [24, 25]. Sämtliche Plasmen für Forschungs- und Industriezwecke werden mittels elektrischen Entladungen erzeugt, in denen die Ionisation durch Elektronenstöße erfolgt. Je niedriger der Gasdruck, desto grösser ist der Unterschied zwischen der Elektronen- und Neutralgastemperatur (Tabelle 1). Für chemische Belange ist der Energiegehalt verschiedener Plasmatischen von Interesse (Abb. 3). Da bei Temperaturen oberhalb von etwa 6000 K alle Stoffe längst verdampft sind und die meisten Gasmoleküle und Radikale vollständig dissoziieren, spielen sich die chemischen Prozesse inklusive Verdampfung und Abscheidung beim schnellen Zusammenmischen der Edukte mit dem Hochtemperaturplasma und beim Abschrecken in den Randzonen ab (vgl. Abb. 2).

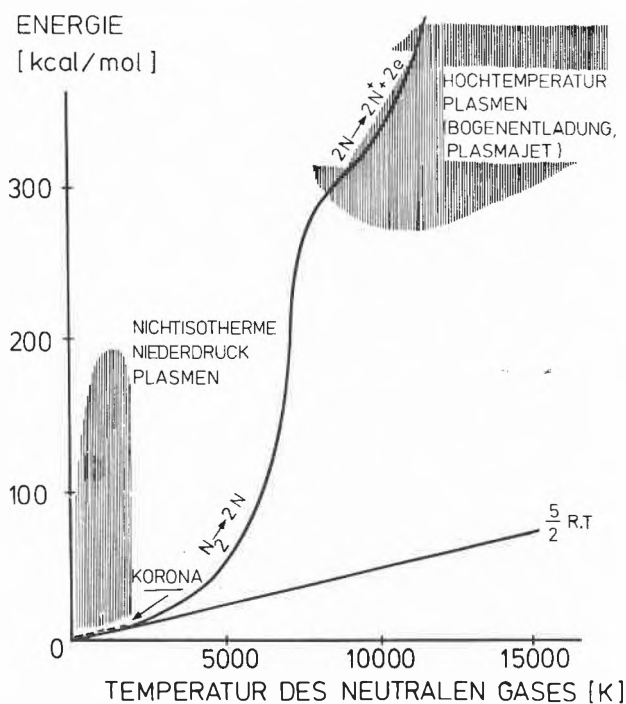


Abb. 3: Vergleich des Energiegehalts und der Neutralgastemperatur verschiedener Plasmen (schematisch) und der Enthalpie von Stickstoff im thermodynamischen Gleichgewicht

Im Unterschied dazu kann die Neutralgastemperatur der Niederdruckplasmen nach Bedarf dem Verdampfungsdruck der meisten Stoffe angepasst werden (Abb. 3), sodass diese als Festkörper im Kontakt mit dem Plasma bleiben können. Da auch der Energiegehalt derartiger Plasmen durch Änderung der Stromdichte in einem breiten Bereich variiert werden kann, bieten sich dem Festkörperchemiker mannigfaltige und bisher nur wenig ausgenutzte präparative Möglichkeiten [20, 26]. Bevor auf diese näher eingegangen wird (vgl. Abschnitt 3), soll noch die Erzeugung von Niederdruck-

plasmen kurz erläutert werden. Die wichtigsten Möglichkeiten sind in Abb. 4 schematisch dargestellt.

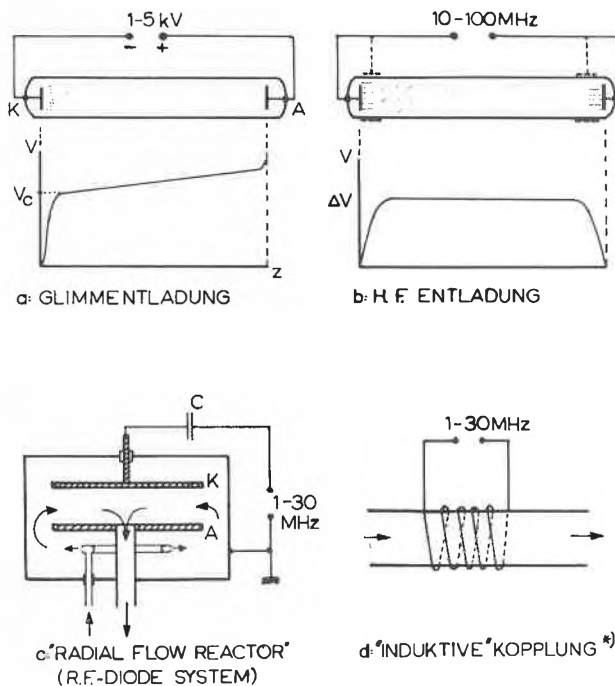


Abb. 4: Verschiedene experimentelle Anordnungen zur Erzeugung von Niederdruckplasmen (vgl. Text)

Die Gleichstrom-Glimmentladung (Abb. 4a) [25] ist gekennzeichnet durch kompliziert strukturierte Kathodengebiete (vgl. K, Abb. 4a,) denen die axialhomogene «positive Säule» folgt. Bei der Kathode findet man einen starken Anstieg des elektrischen Potentials, V , («Kathodenfall», V_c – vgl. Abb. 4a), während in der positiven Säule die axiale Feldstärke $E_z = \Delta V / \Delta z$ konstant und relativ klein ist (5–30 V/cm). Durch den starken Potentialabfall in Kathodennähe werden positive Ionen beschleunigt und prallen mit hoher Energie auf die Kathode, die dadurch ständig zerstäubt (verbraucht) wird. Die auf die Kathode aufprallenden Ionen, angeregten Atome und Moleküle und Photonen erzeugen Sekundärelektronen, die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendig sind. Wegen ihrer hohen Beweglichkeit tragen die Elektronen den überwiegenden Anteil des elektrischen Stromes in der positiven Säule.

Der Aufbau einer Hochfrequenzentladung ist vom theoretischen Gesichtspunkt her komplizierter [46–48], und wir beschränken uns nur auf einige für die folgende Diskussion wichtige Bemerkungen. Derartige Entladungen können entweder mit Innen- oder Aussen- elektroden (Abb. 4b, gestrichelt) aufrechterhalten werden. Die Plasmasäule ist gegenüber den Elektroden stets positiv, und die Potentialdifferenz, ΔV (Abb. 4b), hängt von den Versuchsbedingungen ab: sie nimmt zu mit zunehmender mittlerer Hochfrequenzstromdichte an den Elektroden, mit abnehmendem Gasdruck und mit abnehmender Frequenz.

Bei Frequenzen zwischen etwa 10 und 100 MHz und Drucken von 10^{-1} bis einigen Torr sind die Plasmasäule einer H.F.- und die positive Säule einer Gleichstromglimmentladung äquivalent [20]. Dies ist für die Grundlagenforschung ein wesentlicher Vorteil, da man nach Bedarf die eine oder andere Anordnung wählen kann: Die H.F. Entladung mit äusseren Elektroden eignet sich besser für präparative Arbeiten (z.B. keine Probleme mit Erosion von inneren Elektroden durch aggressive Gase), während man für Messungen mit elektronischen Geräten vorteilhafter eine Gleichstromentladung benutzt (z.B. für Massenspektrometrie, *in situ* Thermogravimetrie [49], u.a.).

Für industrielle Zwecke wird meistens der «Radial-Flow» Reaktor, bestehend aus zwei runden metallischen Platten (vgl. K und A in Abb. 4c) in einem Vakuumgefäss aus rostfreiem Stahl verwendet. Die untere Platte ist mit dem Gefäss galvanisch verbunden, sodass die mittlere H.F.-Stromdichte darauf wesentlich kleiner ist als diejenige auf die galvanisch isolierte Elektrode K. Demzufolge ist die Kathode K gegenüber dem Plasma stark negativ. Sie wird von energetischen (positiven) Ionen intensiv bombardiert und unter Umständen zerstäubt, wie die Kathode einer Gleichstromglimmentladung. Die Wirkung des Ionenbeschusses nimmt mit zunehmender Potentialdifferenz zu, die wiederum von den Entladungsparametern abhängt, ähnlich wie das oben diskutierte ΔV (vgl. Abb. 4b). Als Regel werden an der «Kathode» K befestigte Proben bei niedrigem Druck (10^{-3} – 10^{-2} Torr) geätzt [50, 51], während die plasmachemische Abscheidung vorteilhafter bei höherem Druck (10^{-1} –1 Torr) an der «Anode» A durchgeführt wird [51] (Ausnahme «Ionplating» – vgl. Abb. 5).

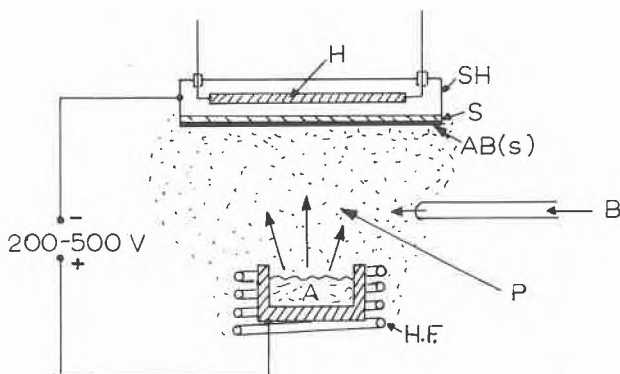


Abb. 5: Experimentelle Anordnung für «Ion Plating»: A – Ausgangsstoff im Tiegel, HF – Hochfrequenzheizung, SH – Substrathalter, H – Substrateheizung, S – Substrat, AB(s) – Deposit – Verbindung, B – Eduktgas-Einlass, P – Plasma

In der Literatur wird oft die sogenannte «induktive» Kopplung beschrieben (z. B. [4]). Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch, dass diese bei einem niedrigen Druck (kleiner als einige Torr) überwiegend kapazitiv ist [20, 45]. Sie eignet sich für gewisse präparative An-

wendungen (z.B. [22]), ist jedoch wegen ihrer komplizierten Geometrie schwieriger reproduzierbar und theoretisch weniger gut erfassbar als die in Abb. 4b dargestellte Anordnung mit äusseren Elektroden.

Zum Schluss dieses Abschnitts wollen wir noch das elektrische Verhalten eines Festkörpers im Plasma der positiven Säule betrachten. Ist der Festkörper klein (oder genauer gesagt, ist sein Widerstand viel grösser als derjenige des Plasmas über dieselbe axiale Distanz), so verhält er sich ähnlich wie ein Isolator (Glaswand). Wegen der hohen Beweglichkeit und Temperatur der Elektronen ist am Anfang ihr Strom zur Festkörperoberfläche viel höher als derjenige der Ionen. Dadurch lädt sich die Oberfläche («Wand») negativ auf, bis die Ströme der positiven und negativen Ladungsträger gleich sind. In typischen Niederdruckplasmen erreicht die Differenz zwischen dem Plasma- und dem Wandpotential 5–10 Volt [25]; zu wenig, um physikalische Zerstäubung verursachen zu können (die minimale notwendige Energie dazu beträgt typisch einige 10 eV [53]). Wird der (elektrisch leitende) Festkörper z.B. durch den Substrathalter über eine regulierbare Spannungsquelle mit einer der Elektroden verbunden, kann sein Potential gegenüber dem Plasma variiert werden, sodass entweder Ionen- oder Elektronenstrom dominieren (vgl. Theorie der Langmuirschen Sonde [25, 53, 54]). In einer Hochfrequenzentladung kann durch kapazitive Kopplung des Substrats mit einer der Elektroden (oder mit Erde) das Potential der Festkörperoberfläche negativer als das Wandpotential werden [55].

3. Die Wirkung von Niederdruckplasmen auf ein chemisches System

Einfachheit halber beschränken wir uns hier auf Phänomene rein chemischer Natur ohne Berücksichtigung der Wirkung hochenergetischer Ionen: Dies entspricht dem im vorherigen Abschnitt betrachteten Fall eines Festkörpers, der sich auf dem (örtlichen) Wandpotential befindet.

Damit soll keinesfalls der Eindruck erweckt werden, dass der Beschuss der Oberfläche mit energetischen Ionen oder Elektronen keinen wesentlichen Einfluss auf den Ablauf der chemischen Prozesse hat. Im Gegenteil; der Ionenbeschuss spielt eine wesentliche Rolle beim Plasmaätzen [56] und bei chemischer Zerstäubung [26, 57–59], und auch die Erhöhung der Reaktionsrate durch Elektronenbeschuss wurde demonstriert [60]. Der Übersichtsartikel von Harold Winters vermittelt eine hervorragende Zusammenfassung des heutigen Verständnisses derartiger Phänomene [61].

Alle solche Prozesse benötigen jedoch eine gewisse minimale Energie («thresholdenergy»), die weder die Elektronen noch die Ionen besitzen, wenn sich die Festkörperoberfläche auf dem Wandpotential befindet. Darüberhinaus sind die Ströme der Ladungsträger um Grössenordnungen kleiner als diejenigen der elektrisch neutralen Atome und Radikale. Es ist daher gerecht-

fertigt, in derartigen Fällen den direkten Einfluss der Ionen und Elektronen zunächst zu vernachlässigen und nur die Reaktionen der Atome und Radikale zu betrachten.

Diese durchaus vernünftige und übersichtshalber zweckmässige Vereinfachung soll jedoch in jedem neuen System überprüft werden. In den meisten Fällen stellt man einfach fest, dass der Teilchenstrom von (Ätzrate) beziehungsweise zu der Festkörperoberfläche (Abscheidungsrate) um Grössenordnungen höher ist als die Elektronen- und Ionenströme (vgl. z. B. [20, 39, 49, 62–64]). Folglich spielen bei derartigen chemischen Vorgängen die Elektronen und Ionen nur eine indirekte Rolle, indem sie die Konzentrationen der reagierenden Teilchen wie Atome und Radikale mitbestimmen.

3.1 Wirkung des Plasmas auf den Ablauf einer chemischen Reaktion

Man unterscheidet im wesentlichen zwei Grenzfälle [63]: Die schwachen Niederdruckentladungen ($i \leq 1\text{--}3 \text{ mA/cm}^2$, vgl. Tabelle 1 und Abb. 3) inklusive Koronaentladungen beeinflussen den Energiegehalt eines Systems relativ wenig. Die Konzentrationen von hochreaktiven Ionen und Radikalen können jedoch ausreichend sein, um eine sonst kinetisch gehinderte Reaktion bei niedrigen Temperaturen zu katalysieren. Beispiele der *katalytischen Wirkung*: Boudouard-Reaktion, Abscheidung von Silizium, Germanium, Bor, u.a. durch Zersetzung von gasförmigen Hydriden und Abscheidung von Oxiden und Nitriden bei niedrigen Temperaturen (vgl. Abschnitt 4.1).

In intensiven Niederdruckentladungen kann die innere Energie Werte von über 100 kcal/Mol erreichen (Stromdichte bis zu 1 A/cm², vgl. Tabelle 1 und Abb. 3), so dass stark endotherme Reaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen können. In einem heterogenen System



kann, je nach der Lage des chemischen Gleichgewichts, durch ein solches Plasma entweder die chemische Verdampfung (ΔH_f^0 sehr hoch, stark endotherm ohne Plasma) oder die Abscheidung (ΔH_f^0 stark negativ, exotherm) gesteuert werden. Diese sogenannte *thermodynamische Wirkung* des Plasmas wurde an mehreren Beispielen demonstriert (vgl. Abschnitt 4.2) und auch theoretisch untersucht [65, 66].

Durch eine geeignete Wahl der Plasmamparameter kann sogar ein *chemisches Gleichgewicht* eingestellt werden, ein Zustand, in dem die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich sind; der Festkörper wird weder verbraucht, noch abgeschieden. In der Sprache der thermodynamischen Theorie dissipativer Systeme [67] heisst es, dass die chemischen Flüsse verschwinden. Das intensive Niederdruckplasma ist jedoch vom thermodynamischen Gleichgewicht weit entfernt (vgl.

Abb. 3), und in einem stationären Zustand gibt es immer nicht-verschwindende Teilchen- und Energieflüsse; das System hat eine niedrigere Entropie, aber die Entropieproduktion ist von Null verschieden [65, 67, 68].

Betrachtet man Systeme unter Gasströmung, so verlangt die für die Einstellung des chemischen Gleichgewichts notwendige Bedingung, dass die Verweilzeit, τ_v , der Teilchen in der Plasmasäule genügend lang ist im Vergleich zur Relaxationszeit, τ_r , mit der der chemische Gleichgewichtszustand erreicht wird, $\tau_v \gg \tau_r$. Bei axialer Strömungsrichtung (vgl. Abb. 4a, b) sind dann die Konzentrationen der Edukte und Produkte zeitlich und axial konstant:

$$\frac{d|X|}{dt} = \frac{d|X|}{dz} = 0; \quad X = A, B, C, D$$

Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu einem kinetischen stationären Zustand, für den gerade das Gegenteil zutrifft:

$$\tau_v \approx \tau_r; \quad \left(\frac{d|X|}{dt} \right)_{z=\text{konst.}} = 0; \quad \frac{d|X|}{dz} \neq 0$$

Durch örtliche Änderung der Plasmamparameter können die chemischen Gleichgewichte gezielt verändert und Konzentrationsgradienten erzeugt werden, die zum chemischen Transport führen.

Schlussendlich sei erwähnt, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase und die Art der Spezies im allgemeinen von derjenigen im thermodynamischen Gleichgewicht unterscheidet. Sie ist zum Teil ähnlich der Zusammensetzung bei Temperaturen von einigen Tausend Grad, allerdings ohne den entsprechenden Beitrag der thermischen Verdampfung des Festkörpers, dessen Temperatur wesentlich niedriger ist. Die Plasmachemie in intensiven Niederdruckentladungen ist eine *Art Hochtemperaturchemie bei niedrigen Temperaturen*.

3.2 Wirkung des Plasmas auf die strukturellen Eigenschaften des Deposits

Die ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften von plasmachemisch dargestellten dielektrischen und halbleitenden Filmen sind vor allem auf ihren guten strukturellen Aufbau zurückzuführen. Obwohl bei niedrigen Temperaturen abgeschieden, haben diese Filme, verglichen mit aufgedampften und durch andere Methoden dargestellten Filmen eine wesentlich niedrigere Konzentration von Fehlstellen. Dies ist eine Voraussetzung für hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit und niedrige dielektrische Verluste von Filmen aus SiO₂, Si₃N₅, Al₂O₃ [20, 28, 29], P₃N₅ [38] und Fluorkohlenstoff- und Kohlenwasserstoffpolymeren [51].

Nur die plasmachemische Abscheidung von amorphem Silizium in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre liefert Material mit einer genügend niedrigen Zustandsdichte in der Beweglichkeitslücke und ermöglicht somit, die elektrischen Eigenschaften von amorphem

Silizium durch substitutionelle Dotierung zu kontrollieren [69–71].

Durch chemischen Transport in einem Stickstoff/Chlor-Plasma konnten Einkristalle von hochschmelzenden Nitriden (AlN, TiN, ZrN) bei Temperaturen von nur $\sim 1000^\circ\text{C}$ und Abscheidungsrate bis zu einigen Zehntel Millimeter pro Stunde gezüchtet werden [27]. Als weitere Beispiele der bemerkenswerten Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften von in Plasmen dargestellten Materialien sei die Abscheidung von chemisch sehr stabilem schwarzem Phosphor bei niedrigen Temperaturen bis zu 10°C [39–44] und von polykristallinem Silizium bei 80°C [72, 73] erwähnt.

Besonders erwähnt sei hier das sogenannte «Ion Plating» [30] (vgl. Abb. 5), bei dem die Abscheidung unter Ionenbeschuss des abgeschiedenen Materials erfolgt. Unter ähnlichen Bedingungen findet die Abscheidung an der «Kathode» des «Radial-Flow»-Reaktors statt (Abb. 4c), wobei in beiden Anordnungen auch von gasförmigen Edukten ausgegangen werden kann.

Tabelle 2: Vergleich der Eigenschaften von amorphem, durch «Ion Plating» dargestelltem Kohlenstoff mit denjenigen von Diamant und Graphit.

	Diamant	«a-Kohlenstoff»	Graphit
Härte nach <i>Vickers</i> (kg/mm ²)	7000	~ 3000	weich
Dichte (g/cm ³)	3.52	1.9–2	2–3
Bandlücke (eV)	5.6	2.8–4	Metall
El. Leitfähigkeit ($\Omega\text{ cm}$) ⁻¹	$\geq 10^{-18}$	10^{-9} – 10^{-5}	$\sim 10^3$
Dielektrische Konstante	5.76	1.6–4.9	Metall
Opt. Brechungsindex	2.42	1.8–2	Metall
Transformationstemperatur (K)	1800	760	stabil
Wasserstoffkonzentration (At %)	0	10–25	~ 0
Argonkonzentration (At %)	0	einige At %	0

Auf diese Art werden zum Beispiel aus einem Gemisch von Argon und Kohlenwasserstoff (z.B. Methan) Schichten von transparentem, gut isolierendem «amorphem Kohlenstoff» dargestellt [74, 75], deren Eigenschaften, verglichen mit Diamant und Graphit, in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Wegen seiner hohen Härte und niedrigen elektrischen Leitfähigkeit wurde das Material als «*amorpher Diamant*» (resp. «diamond-like») bezeichnet. Sein hoher Wasserstoff- und Argongehalt, die relativ niedrige Dichte, Bandlücke und Brechungsindex deuten jedoch darauf hin, dass es sich kaum um eine diamantähnliche Modifikation handeln kann. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass hierbei ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk von dreifach und zum Teil möglicherweise auch vierfach koordinierten Kohlenstoffatomen vorliegt, wobei der eingebaute Wasserstoff die gebrochenen C–C-Bindungen

absättigt und dadurch elektrisch und optisch passiviert. Es können sich folglich keine zweidimensionale, für Graphitstruktur typische Schichten dreifach koordinierter C-Atome entwickeln. Dadurch gehen alle für das delokalisierte aromatische π -Bindungssystem typischen Eigenschaften verloren, und das Material bekommt die in Tabelle 2 zusammengefassten Eigenschaften.

Diese Beispiele zeigen deutlich, wie strukturelle Eigenschaften verschiedener Materialien durch plasmachemische Abscheidung beeinflusst werden können. Leider ist unser Verständnis der dafür wesentlichen Prozesse sehr unvollständig, und es können nur einige allgemeine Regeln genannt werden:

Beschuss der Oberfläche mit Ionen kann zu folgenden Prozessen führen: Oberflächendiffusion, Desorption, Dissoziation von adsorbierten Spezies, Ionenimplantation, Bildung von Strahlungsschäden (Leerstellen, usw.) und Zerstäubung.

Will man Materialien von guter Qualität abscheiden, so sollen die ersten drei Prozesse gefördert, die Ionenimplantation, Bildung von Strahlungsschäden und Zerstäubung jedoch unterdrückt werden. Dies kann durch Kontrolle der Ionenenergie erreicht werden.

Befindet sich die Oberfläche auf dem «Wandpotential» («floating potential»), so spielen die Ionen meistens nur eine untergeordnete Rolle und die strukturellen Eigenschaften des Deposits hängen im wesentlichen davon ab, ob die Abscheidung im chemischen Sinne reversibel oder irreversibel erfolgt*: Findet die Abscheidung weit weg vom chemischen Gleichgewicht statt (d.h. die Geschwindigkeit der Rückreaktion – Gleichung (1) – ist praktisch gleich Null), so ist die Beweglichkeit der Spezies an der Oberfläche, beziehungsweise deren mittlere Diffusionslänge gering, und es wird eine metastabile Phase mit niedriger Aktivierungsenergie der Keimbildung und des Wachstums gebildet (Ostwaldsche Stufenregel). Ein typisches Beispiel ist die Abscheidung von amorphem Silizium durch plasmaaktivierte Zersetzung von Silan.

Wurde dagegen die Abscheidung vom Silizium durch chemischen Transport im Wasserstoffplasma durchgeführt, so konnte bei vergleichbaren Abscheidungsrate polykristallines Material bei 60°C gewonnen werden. Wie noch später gezeigt wird, kann das chemische Gleichgewicht der Reaktion (2)



durch die Wahl der Plasmamparameter auf die eine oder andere Seite verschoben werden, wobei sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion ohne kinetische Hemmungen bei Temperaturen bis zu $\sim 10^\circ\text{C}$ ablaufen können. Findet nun die Abscheidung in der Nähe des

* Allerdings können durch Auger-Rekombination erzeugte elektronische Übergänge in Isolatoren die chemischen Prozesse an der Oberfläche unter Umständen stark beeinflussen.

chemischen Gleichgewichts statt, so sorgt die an der Oberfläche des Deposits ablaufende Hinreaktion (d.h. die chemische Verdampfung) für die zur Bildung einer stabileren Modifikation notwendige Aktivierungsenergie.

4. Beispiele

In diesem Abschnitt sollen nun zwecks Illustration der diskutierten allgemeinen Betrachtungen einige Beispiele dargestellt werden. Anschaulichkeithalber wurden Systeme gewählt, bei denen entweder die kinetische oder thermodynamische Wirkung dominieren. Es sei jedoch vermerkt, dass diese Trennung auf einer Vereinfachung basiert und in den meisten Systemen kaum die eine von der anderen zu trennen ist.

4.1 Kinetische Wirkung schwacher Entladungen

Im heterogenen System



$$\Delta H_{298}^\circ = 41.3 \text{ kcal/Mol}, \quad \Delta S_{298}^\circ = 41.9 \text{ cal/K}$$

liegt das chemische Gleichgewicht bei Raumtemperatur links, oberhalb von $\sim 1000^\circ\text{C}$ rechts. Trotzdem läuft in einem aus thermodynamischer Sicht geeigneten Temperaturgradienten nur ein äusserst langsamer chemischer Transport ab, da die Rückreaktion kinetisch gehemmt ist [76]. In einer schwachen Entladung oder sogar im «Afterglow» wird die Rückreaktion stark katalysiert und die Transportgeschwindigkeit ist nur durch die Gasdiffusion beschränkt [63].

Eingehende massenspektrometrische Untersuchungen [77, 78] lieferten Aufschluss über den Reaktionsmechanismus. Demnach dominiert bei der Rückreaktion der Ionen-Molekül-Reaktionsweg (4).



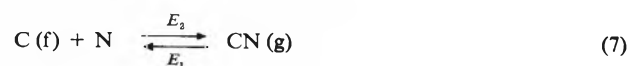
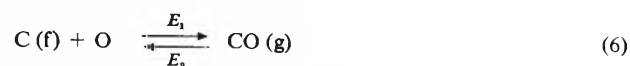
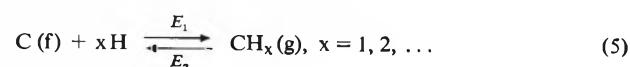
Der in Reaktion (4a) gebildete Kohlenstoff wird auf der Rohrwand abgeschieden. Das Elektron tritt hier tatsächlich als Katalysator auf, da es zwar an der Reaktionsfolge teilnimmt, dabei jedoch nicht verbraucht wird.

An diesem System konnte auch der Übergang von kinetischer Wirkung einer schwachen Entladung zur thermodynamischen Wirkung einer intensiven Entladung demonstriert werden [78]: Wird Kohlenmonoxid in eine Glimmentladung eingeführt, so dominiert bei niedrigem Entladungsstrom die Reaktion (4), und es wird CO_2 gebildet. In erster Näherung ist die Reaktionsrate der Elektronenkonzentration, d.h. dem Entladungsstrom, proportional. Dies wurde auch für Stromdichten bis zu einigen mA/cm^2 experimentell gefunden. Bei höheren Stromdichten wird jedoch das gebildete CO_2 zunehmend stark zersetzt, sodass bei

Stromdichten von einigen hundert mA/cm^2 nur CO in der Gasphase vorliegt, obwohl bei der herrschenden Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht CO_2 dominieren sollte [78, 79]. Bei noch höheren Stromdichten wird dann auch CO zersetzt und, da die Neutralgastemperatur nur etwa 1000°C beträgt, wird der freigewordene Kohlenstoff abgeschieden [63].

4.2 Thermodynamische Wirkung intensiver Entladungen

Als Beispiel kann der chemische Transport von Kohlenstoff in Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffplasma dienen. Das Kohlenstoff-Sauerstoff-System wurde bereits im vorherigen Abschnitt kurz erläutert. In allen drei Fällen erreicht die Temperatur des neutralen Gases und des Festkörpers höchstens $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ [63, 64]. Bezeichnet man mit E_1 und E_2 die Plasmazonen mit relativ niedrigerem und höherem Energiegehalt, $E_1 < E_2$, so kann der Transport durch die Reaktionen (5) bis (7) beschrieben werden:



Demnach wird Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff in die Plasmazone von höherer Energie ($E_1 \rightarrow E_2$, «exotherm»), mit Stickstoff aber umgekehrt ($E_2 \rightarrow E_1$, «endotherm») transportiert.

Aufschlussreich für das Verständnis der Plasmachemie ist der Vergleich dieser Systeme unter Plasmabedingungen und im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur des neutralen Gases bzw. des Festkörpers:

Mit molekularem Stickstoff wird CN, resp. $(\text{CN})_2$ erst oberhalb von 2000°C gebildet. Der Transport nach Reaktion (7) läuft demnach nur mit atomarem Stickstoff ab [64]. Dieser wird im Plasma durch einen elektronisch-vibratorischen Mechanismus bereits bei niedrigen Neutralgastemperaturen recht effizient gebildet [15] (Dissoziationsgrad bis zu $\sim 60\%$ (27,66)), obwohl die thermische Dissoziation erst bei mehreren Tausend Grad stattfindet (Dissoziationsgrad von etwa 1% bei $\sim 4000^\circ\text{C}$). Ohne Plasma ist deswegen Kohlenstoff mit Stickstoff nicht transportierbar. In einem Stickstoffplasma kann nicht nur Kohlenstoff transportiert, sondern unter geeigneten experimentellen Bedingungen sogar das polymere Paracyan, $(\text{CN})_x$, direkt aus den Elementen dargestellt werden [64].

Bei 1000°C wird zwar Kohlenmonoxid aus den Elementen problemlos gebildet, es ist jedoch nur ein äusserst langsamer endothermer Transport ($T_2 \rightarrow T_1$, $T_2 > T_1$) nach der Boudouard-Gleichung feststellbar [76] (vgl. auch Abschn. 4.1.1). Der «exotherme» Trans-

port nach Gl. (6) kann im thermischen Gleichgewicht* (d.h. ohne Plasma) gar nicht stattfinden, da bei der Zersetzungstemperatur von CO (über 3300°C) der Kohlenstoff-Sättigungsdruck bereits hoch ist. Nur die starke Entkopplung der inneren Freiheitsgrade im Niederdruckplasma (vgl. Ref. [65, 66]) kann Bedingungen schaffen, unter denen CO zersetzt wird, aber der Sättigungsdruck von Kohlenstoff niedrig bleibt. Ähnliche Entkoppelung der inneren Freiheitsgrade des Plasmas und des Festkörpers liegt dem chemischen Transport im Wasserstoffplasma zugrunde [63, 66]. Im thermischen Gleichgewicht wäre zwar in diesem System bei Temperaturen um 1000°C ein exothermer Transport ($T_1 \rightarrow T_2$) im Prinzip denkbar, da wegen der Verschiebung des Gleichgewichts (8) nach links



die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Gasphase mit zunehmender Temperatur abnimmt [82]. Man wäre daher geneigt anzunehmen, dass der Transport in einer Wasserstoffentladung nach Gleichung (8) abläuft, wobei das Plasma die notwendige Rolle des Katalysators übernimmt. Diese Annahme wäre scheinbar auch dadurch gestützt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanbildung aus festem Kohlenstoff und atomarem Wasserstoff oberhalb von etwa 400°C abnimmt [80, 81].

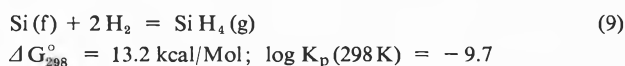
Es konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, dass unter den Plasmabedingungen kein Methan, sondern nur einfache CH_x Radikale (höchstwahrscheinlich nur CH) in der Gasphase vorliegen [79]. Im thermischen Gleichgewicht treten derartige Spezies erst oberhalb von $\sim 2500^\circ\text{C}$ auf, wobei die Kombination ihrer Partialdrucke und des Sättigungsdrucks von Kohlenstoff zu einer mit der Temperatur zunehmenden Kohlenstoff-Löslichkeit in der Gasphase führt [82]. Der «exotherme» Transport nach Gl.(5) ist daher nur in einem nichtisothermen Plasma möglich. Es sei auch vermerkt, dass die Reaktivität von Kohlenstoff mit dem Wasserstoffplasma in dem für den Transport signifikanten Temperaturbereich mit zunehmender Temperatur zunimmt [83], im Gegensatz zu den mit Atom- und Ionen-Strahlen erzielten Resultaten [80, 81].

4.3 Kombinierte kinetische und thermodynamische Wirkung

4.3.1 Das Silizium-Wasserstoff-System; Beispiel eines chemischen Gleichgewichts unter Plasmabedingungen

Das System wurde bereits in Abschnitt 3.2 kurz erwähnt. Der chemische Transport im Plasma läuft nach Gleichung (2) ab. Im thermodynamischen Gleich-

gewicht liegt das chemische Gleichgewicht der Reaktion (9) extrem links.



Die freie Bildungsenthalpie des im Plasma bei niedrigen Temperaturen gebildeten atomaren Wasserstoffs verschiebt das chemische Gleichgewicht der Reaktion (2) nach rechts; es können also gasförmige Silizium-Wasserstoffverbindungen gebildet werden. Hierbei liegt die thermodynamische Wirkung des Plasmas.

Die Rückreaktion (9) läuft thermisch erst oberhalb von $\sim 550^\circ\text{C}$ genügend schnell ab [84, 92] und auch bei $\sim 900^\circ\text{C}$ beträgt die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Zersetzung von Silan auf einer Siliziumoberfläche weniger als 0,1 [85]. Dagegen kann bereits eine schwache Entladung die Zersetzung von Silan auch bei Raumtemperatur wirksam katalysieren. Diese katalytische Wirkung ermöglicht daher eine schnelle Einstellung der chemischen Gleichgewichte unter Plasmabedingungen. Darüberhinaus werden auch die Kinetik der Keimbildung und des Keimwachstums und dadurch auch die strukturellen Eigenschaften des Deposits beeinflusst (vgl. Abschnitt 3.2).

Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts konnte kürzlich mit Hilfe von *in situ* Thermogravimetrie demonstriert werden [49, 62].

Die an unserem Institut entwickelte Technik ermöglicht es, Erosions- und Abscheidungsdaten als Funktion von Plasmamparametern in einem breiten Temperaturbereich und mit einer Empfindlichkeit bis zu einigen wenigen Tausendstel Monoschichten pro Sekunde in einer Entladung kontinuierlich zu messen [49].

Abbildung 6a zeigt die Temperaturabhängigkeit der Hinreaktion (2), d.h. der chemischen Verdampfung



Das Gegeneinanderwirken der thermisch aktivierten Reaktion (10) und der heterogenen (evtl. auch homogenen) Rekombination (11)



führen zum Auftreten des ausgeprägten Maximums in Abb. 6a [62]. Der chemische Transport soll demnach in die Richtung der abnehmenden Reaktionsrate ablaufen, d.h. entweder $T_1 \rightarrow T_2$, oder $E_2 \rightarrow E_1$, oder Kombination von beiden, wie es bei den ersten Versuchen der Fall war [86]. Die Kenntnis der kinetischen Daten erlaubte eine genaue Kontrolle der Transportreaktion und die gezielte Darstellung von polykristallinem Silizium bei bisher niedrigsten Temperaturen durchzuführen [72, 73].

Der chemische Transport und die Einstellung des chemischen Gleichgewichts ist in Abb. 6b gezeigt [62]. Zu diesem Zweck wurde in einen Teil des Entladungsrohrs polykristallines Silizium eingeführt und diese «Ausgangszone» bei der Temperatur in der Nähe der maxi-

* Im thermischen Gleichgewicht ist die Energieverteilung der translatorischen, vibratorischen und elektronischen Freiheitsgrade in guter Näherung durch dieselbe Temperatur charakterisiert, die chemischen Flüsse müssen jedoch nicht ganz verschwinden.

malen Reaktionsrate konstant gehalten (ca. 45°C bei Entladungsstrom von 360 mA). In einer zweiten Zone, deren Temperatur unabhängig variiert werden konnte, befand sich eine an der Mikrowaage hängende Siliziumprobe. Die Gewichtsänderungen dieser Probe bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 6b gezeigt:

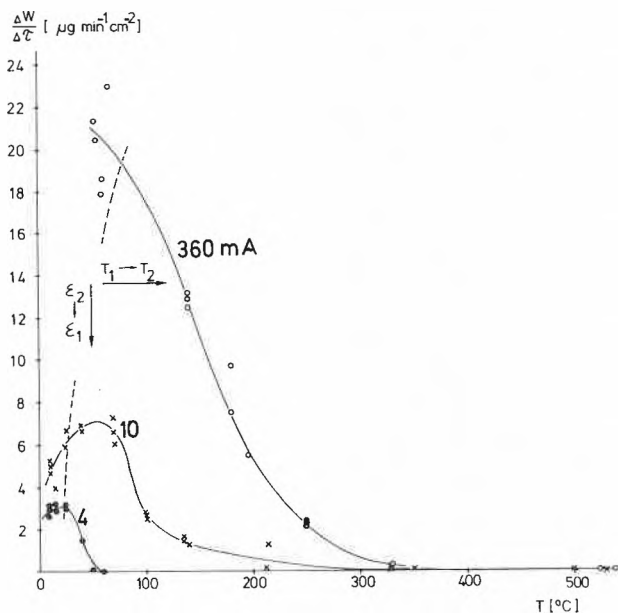
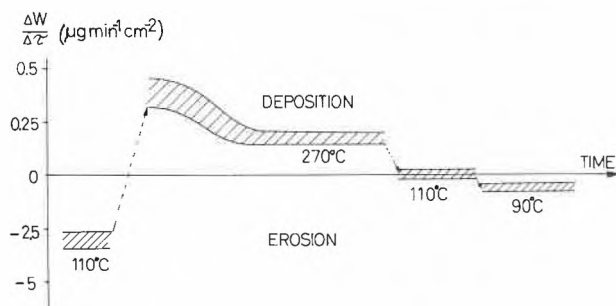


Abb. 6: a) Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion (10). Druck 0.17 Torr, Rohrdurchmesser 5 cm



b) Abhängigkeit der Erosion ($\Delta W/\Delta \tau < 0$) und Abscheidungsrate ($\Delta W/\Delta \tau > 0$) von der Probestemperatur und von der Zeit (vgl. Text). Entladungsstrom 360 mA, sonstige Bedingungen wie in Abb. a

Bei einer Temperatur der Probe von 110°C wurde diese erodiert, die Erosionsrate von $\sim 3 \mu\text{g}/\text{min cm}^2$ war jedoch wesentlich niedriger als in reinem Wasserstoffplasma (Abb. 6a, 360 mA, Erosionsrate $\sim 18 \mu\text{g}/\text{min cm}^2$). Diese Abnahme ist auf die partielle Sättigung der Gasphase durch die in der Ausgangszone gebildeten Reaktionsprodukte zurückzuführen. Erhöhte man die Probestemperatur auf 270°C, so fand Abscheidung statt (Abb. 6b), obwohl in reinem Wasserstoffplasma eine Erosionsrate von $2 \mu\text{g}/\text{min cm}^2$ gemessen wurde

(Abb. 6a). Da die Probenzone von aussen geheizt wurde, hat sich auch an den Wänden des Entladungsröhres Silizium abgeschieden, was die zeitliche Änderung der Abscheidungsrate an der Probe erklärt. Die Bedeckung der beinahe ganzen Rohrwandoberfläche mit Silizium führte zur Erhöhung der Konzentration von Reaktionsprodukten in der Gasphase. Unter diesen Bedingungen fand bei 270°C Abscheidung statt, bei 90°C eine schwache Erosion und bei 110°C konnten keine Gewichtsänderungen der Probe festgestellt werden. Dies ist der Zustand des chemischen Gleichgewichts in einem nichtisothermen Plasma, und die Experimente zeigen deutlich, dass die Einstellung solcher Gleichgewichte auch bei niedrigen Temperaturen reversibel erfolgt.

Das mit dieser Methode dargestellte Silizium zeigt sehr interessante und zum Teil überraschende Eigenschaften, auf die jedoch hier nicht eingegangen werden kann [72, 73, 87].

4.3.2 Darstellung von amorphem und polykristallinem «schwarzem» Phosphor

Bei Normalbedingungen ist die orthorombische Modifikation des «schwarzen» Phosphors thermodynamisch stabil. Starke kinetische Hemmungen führen jedoch zur Bildung von mehreren metastabilen Phasen (weiss, gelb, rot, violett) und nur durch Tempern bei hohem Druck von über 12000 Atm. kann die «schwarze» Modifikation dargestellt werden [88, 89, 91]. Mit Hilfe des chemischen Transports im Wasserstoffplasma konnten die amorphe (Abscheidungstemperatur 8 bis 150°C) und die polykristalline (Abscheidungstemperatur $\sim 200^\circ\text{C}$) Modifikation des schwarzen Phosphors bei etwa 1 Torr und Abscheidungsrate bis zu 1 mm/h dargestellt werden [20, 39, 43, 44].

Bemerkenswert ist die hohe chemische Stabilität der amorphen Modifikation. Auch wenn dieser Phosphor mehrere Stunden bei 20–170°C der Laborluft ausgesetzt war oder mehrere Wochen in einem mit Silikagel beschickten Exsikkator gelagert wurde, konnte mit Photoelektronenspektrometrie (ESCA) keine Oxidbildung festgestellt werden [42]. Im Hinblick auf die Empfindlichkeit dieser Technik war die eventuelle Kontamination durch Oxid unterhalb von 0.1 Monoschicht!

Diese hohe Stabilität ermöglichte es, eine Reihe von weiteren Untersuchungen durchzuführen, wie z. B. der elektrischen, optischen [41] und der strukturellen [40] Eigenschaften, sowie das Verhalten bei hohen Drucken.

5. Einige Beispiele industrieller Anwendungen von Niederdruckentladungen

5.1 Plasmaätzen

Bei der Herstellung von integrierten Mikroschaltungen müssen unter anderem exakt definierte zweidimensionale Strukturen (Netzwerke) in verschiedenen Materialien genau kontrolliert geätzt werden [28, 50]. Zu

diesem Zweck werden zunächst mit einem photosensitiven Schutzlack diejenigen Stellen bedeckt, die nicht geätzt werden sollen. Das konventionelle Ätzen erfolgt in einem geeigneten flüssigen Medium (z. B. Flusssäure), ist umständlich, teuer und ungeeignet für Automatisierung.

Beim Plasmaätzen bedient man sich verschiedener Gase und Gasgemische, wobei Kohlenstoff-Halogen- (evtl. auch Wasserstoff) Verbindungen (Freon-Gase) im Vordergrund stehen. Diese an sich chemisch recht inerten Gase werden erst im Plasma durch partielle Dissoziation (z. B. $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + \text{e}$) in stark reaktive Radikale umgewandelt. Durch geeignete Wahl der Gasgemische kann eine hohe Selektivität erzielt werden (z. B. Ätzen von SiO_2 und Si). Das Verfahren ist – im Vergleich zum konventionellen – viel einfacher, geeignet für Automatisierung und auch die benötigten Gase sind viel billiger als die hochreinen Säuren.

Ein besonderer Vorteil des Plasmaätzens besteht darin, dass es je nach der Wahl der Gasgemische und der apparativen Anordnung entweder isotrop oder anisotrop ablaufen kann, was für die Herstellung von subminiaturisierten integrierten Schaltungen von prinzipieller Bedeutung ist. Ein Beispiel der durch Plasmaätzen erzielbaren Anisotropie zeigt Abb. 7. Derartige Doppelgitter sind für optische Speicherung von Information bestimmt [56]. Der Anwendungsbereich von Plasmaätzen ist also nicht nur auf die Mikroelektronik beschränkt.

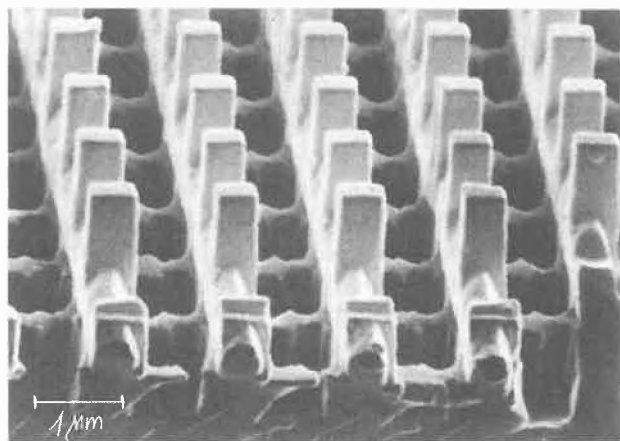


Abb. 7: Gekreuztes Doppelgitter im SiO_2 -Glas hergestellt durch reaktives Sputter-Ätzen in einem CHF_3 Plasma [56]. Periodizität des Gitters $1.4 \mu\text{m}$

5.2 Plasmachemische Abscheidung von dünnen Schichten

5.2.1 Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenstoffpolymere

können aus verschiedenen gasförmigen Monomeren als dünne Schichten im Plasma dargestellt werden [51, 93]. Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht restlos geklärt, doch glaubt man, dass es nach einer Kettenreaktion abläuft. Die Reaktionskette wird durch eine elektroneninduzierte Dissoziation (und evtl. Ionisation)

des Monomermoleküls gestartet [95]. Da das abgechiedene Polymer dem Plasma ausgesetzt ist, werden durch Ionenbeschuss und durch Absorption von UV-Licht in den oberflächennahen Schichten Bindungen gebrochen und reorganisiert, was eine dreidimensionale Vernetzung zur Folge hat.

Der Anwendungsbereich der im Plasma dargestellten Polymere erstreckt sich heute von Schutzschichten für verschiedenste Zwecke, über Elektronik (Dielektrika), semipermeable Membranen zu optischen Lichtleitern für integrierte elektrooptische Elemente, und in der Zukunft sind weitere Anwendungen zu erwarten.

5.2.2 Dielektrika für Mikroelektronik

Bei der Herstellung von integrierten Schaltungen werden derartige Schichten für zweierlei Zwecke verwendet:

a) Als ein hochwertiger Isolator zwischen dem Halbleiter (typisch Silizium) und dem metallischen «gate» eines Feldeffekttransistors. Hohe elektrische Durchschlagfestigkeit und niedrige Dichte der Defekt-Zustände sowie die Kompatibilität des Darstellungsverfahrens mit der gesamten Technologie der Herstellung von integrierten Schaltungen stehen dabei im Vordergrund.

Zur Zeit wird die Oxidschicht in einem ersten Schritt durch thermische Oxidation bei $\sim 1000^\circ\text{C}$ dargestellt, doch bringt die hohe Temperatur verschiedene Probleme mit sich. Deswegen wird an der Entwicklung eines plasmachemischen Verfahrens intensiv gearbeitet. Die hohe Qualität der im Plasma dargestellten Schichten wurde bereits erwähnt (vgl. Abschnitt 3.2). Die Durchschlagfestigkeit liegt typisch zwischen 10^6 und 10^7 V/cm und auch eine recht niedrige Dichte der Defektzustände von $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ konnte bereits erreicht werden [20].

b) Für die End-Passivierung der fertigen Schaltungen wird heute vor allem Siliziumnitrid verwendet. Dargestellt aus Silan und Ammoniak im Plasma bei $300\text{--}400^\circ\text{C}$ enthält das Material einen gewissen Anteil von chemisch gebundenem Wasserstoff, was seine Eigenschaften beeinträchtigen kann. Obwohl dieses Verfahren recht zufriedenstellend funktioniert, wird nach Alternativen gesucht [96].

5.2.3 Halbleiter

Ein typisches Beispiel stellt das bereits erwähnte amorphe Silizium dar. Auf dem Markt gibt es bereits japanische Erzeugnisse (Armbanduhren und Taschenrechner) mit Solarzellen aus a-Si zum Aufladen der eingebauten Akkumulatoren. Obwohl der Wirkungsgrad solcher Solarzellen heute zwischen nur 4 und 6% liegt und in der Zukunft kaum über 10% gesteigert werden kann, kommt diesem Verfahren künftig eine wichtige wirtschaftliche Bedeutung zu. Der Hauptvorteil besteht im wesentlich niedrigeren Preis im Vergleich zu den sehr teuren konventionellen Solarzellen aus einkristallinem Silizium, deren Wirkungsgrad in der Praxis ohnehin 14–16% nicht übersteigt.

Der niedrige Preis des im Plasma dargestellten amorphen Siliziums öffnet auch weitere Möglichkeiten wie z. B. Digitalanzeigen, Bildschirmröhren, billige Dioden für verschiedenste Anwendungen, und andere. Auch beim Xerox-Kopierverfahren konnte kürzlich mit Erfolg das umweltschutztechnisch keinesfalls problemlose Selen durch amorphes Silizium ersetzt werden.

5.2.4 Optische Lichtleiter

Die Anwendung von optischen Lichtleitern in Form dünner Glasfasern für Kommunikationszwecke wurde erst Ende 1966 ernsthaft erwogen. Heute sind sie kommerziell erhältlich, und in den nächsten Jahren werden sie zunehmend in der Nachrichtentechnik eingesetzt. Ihre Vorteile liegen in der hohen Informations-Übertragungskapazität (~ 20 mal höher als Koaxialkabel) und Unempfindlichkeit gegen elektrische Störungen. Das letzte ist auch für ihre Anwendungen z. B. im Flugzeugbau und bei Hochspannungsschaltern von Bedeutung.

Bei der Fabrikation muss zunächst ein Glasstab («Preform») mit einem genau vorgegebenen radialen Profil des Brechungsindex hergestellt werden. Dies geschieht durch Abscheidung von mehreren Schichten mit verschiedener Dotierung. Im Vergleich zum konventionellen Verfahren erlaubt die bei wesentlich niedrigerer Temperatur ablaufende plasmachemische Abscheidung eine hervorragende Kontrolle des Brechungsindex-Profiles und, demzufolge, die Herstellung von Fasern mit sehr niedriger Dispersion. Für weitere Einzelheiten sei auf den Übersichtsartikel von Küppers und Lydtin verwiesen [97].

5.3 Darstellung von Schutzschichten

Der Darstellung von korrosions- und abriebfesten Schutzschichten kommt eine grosse wirtschaftliche Bedeutung zu. Die plasmachemische Nitridierung wird seit Jahren kommerziell angewendet (vgl. Abschnitt 5.4). Die meisten Schutzschichten werden dennoch mittels des konventionellen «CVD-Verfahrens» durch chemische Abscheidung aus der Gasphase dargestellt [30, 32]. Die dafür nötigen hohen Temperaturen stellen eine wesentliche Einschränkung der Anwendbarkeit dieser Technik im Hinblick auf die Auswahl der Materialien, Grösse der zu beschichtenden Oberflächen und nicht zuletzt auch auf die Kosten dar. Ähnlich wie in den vorherigen Beispielen ermöglicht die Anwendung von Niederdruckplasmen, die Abscheidungstemperatur stark herabzusetzen. Die Möglichkeiten, mit dieser Technik auch grosse Oberflächen zu beschichten, werden z. B. im Hinblick auf eine *in situ* Beschichtung von Tokamak-Apparaturen für die kontrollierte Kernfusion untersucht [98].

5.4 Nitridierung von Metallen

Plasmachemische Nitridierung von Stahl ist eine bereits seit Jahren etablierte Technik für Oberflächenhärtung. Auch viele andere Nitride zeichnen sich je-

doch durch recht hohe Härte aus, und manche, wie z. B. TiN besitzen zusätzlich noch schöne Farben, die ihren Anwendungen als Schutzschichten breite Möglichkeiten öffnen. Metallnitride besitzen auch weitere interessante Eigenschaften, wie z. B. Hochtemperaturbeständigkeit (Si_3N_4) und eine hohe Sprungtemperatur für Supraleitfähigkeit (Nb N) und andere.

Das allgemeine Problem bei der Nitridierung von den meisten Metallen liegt bei der Reaktionsträgheit von Stickstoff. Auch die Anwendung von Ammoniak bringt wegen der oft gleichzeitig stattfindenden Diffusion von Wasserstoff ins Metall neue Probleme mit sich.

Von einigen Ausnahmen abgesehen, ist die Nitridierungsgeschwindigkeit mit molekularem Stickstoff durch die dissoziative Chemisorption von Stickstoff an der Oberfläche bestimmt. Da die Zahl der dafür notwendigen benachbarten «aktiven Stellen» mit zunehmendem Bedeckungsgrad stark abnimmt, nimmt die Haftwahrscheinlichkeit von N_2 stark ab. Hinzu kommen noch weitere kinetische Hindernisse, wie hohe Aktivierungsenergie für die Dissoziation auf einer teilweise bedeckten Oberfläche, Verunreinigungen, u. a.

Alle diese Probleme fallen dahin, wenn eine Niederdruckentladung im Stickstoff zur Hilfe genommen wird. Der Effekt kann – je nach gegebener Versuchsanordnung – zweierlei Art sein:

- a) Die freien Stickstoffatome werden ohne kinetische Hemmungen auf allen zur Verfügung stehenden Oberflächenplätzen stark exotherm chemisorbiert; benachbarte Paare von «aktiven» Stellen werden nicht benötigt. Es können sogar zusätzliche, in Bezug auf N_2 endotherme Plätze besetzt und dadurch das Verhältnis Stickstoff zu Metall erhöht werden.
- b) Wird die Oberfläche dabei mit Elektronen oder Ionen bombardiert, so wird auch die dissoziative Chemisorption von molekularem Stickstoff begünstigt und zusätzlich noch die Oberfläche gereinigt. Die Nitridierungsgeschwindigkeit in Niederdruckplasmen mit einem genügend hohen Dissoziationsgrad von Stickstoff wird nur durch die Diffusion im Bulk kontrolliert.

6. Schlussfolgerungen

Die rasche Entwicklung der Plasmachemie im letzten Jahrzehnt konzentrierte sich vor allem auf die industriellen Anwendungen, wobei das Plasmaätzen und Abscheidung von dünnen Filmen bei der Herstellung von integrierten Mikroschaltungen im Vordergrund standen. Diese Periode war stark durch empirisches Vorgehen geprägt, und erst während der letzten Jahre konnten gewisse Fortschritte im Verständnis der dabei ablaufenden plasmachemischen Prozesse erzielt werden. Die heutige Aktivität auf diesem Gebiet lässt viele neue Anwendungen und wesentliche Vertiefung der Grundlagenforschung in den kommenden Jahren erwarten.

Die Schwerpunkte der künftigen Forschung und Entwicklung können, unter Vorbehalt einer gewissen Vor-

sicht, die bei derartigen Prognosen geboten ist, wie folgt zusammengefasst werden [96]:

- Weiterentwicklung der im Abschnitt 5 diskutierten Prozesse zwecks Optimalisierung und Erweiterung der Materialbasis (Beispiele: Plasmaätzen auf Submikronskala und Ätzen von weiteren technisch wichtigen Materialien wie GaAs, GaP, u. a.; Erweiterung der Materialbasis bei der Gasphaseabscheidung).
- Entwicklung von plasmachemischen Verfahren für die Herstellung von Schutzschichten auf grossen Oberflächen (Beispiele: *in situ* Beschichtung von Apparaturen für kontrollierte Kernfusion und kontinuierliche Beschichtung von Folien aus verschiedenen Materialien).
- Plasmabehandlung von Oberflächen zwecks gezielter Änderung ihrer Eigenschaften (Beispiele: organische Polymere, Katalysatoren u. a.).

Die industriell orientierten Entwicklungen werden auch weiterhin vorwiegend empirischer Natur bleiben, was jedoch die Notwendigkeit der Grundlagenforschung auf diesem Gebiet nur noch stärker hervorhebt. Es besteht kaum Zweifel darüber, dass die heute in der Industrie benutzten plasmachemischen Verfahren mit einem besseren Verständnis der bei ihnen ablaufenden Prozesse weiter verbessert und optimiert werden können. Deswegen ist auch der überwiegende Teil der Grundlagenforschung auf derartige Probleme orientiert, und auch in der Zukunft werden die heterogenen Systeme im Vordergrund des Interesses bleiben. Die Plasmachemie ist interdisziplinär, und in diesem Sinne muss sie auch weiterentwickelt werden. Zu den wichtigsten Problemen, die künftig untersucht werden sollen, gehören die plasmachemischen Prozesse auf Festkörperoberflächen, die dem Plasma ausgesetzt sind. Die auf dem Gebiet der Oberflächenphysik und Oberflächenchemie gewonnenen Erkenntnisse über verschiedene Elementarprozesse haben dazu eine gute Ausgangsbasis geschaffen, doch trifft man bei der Oberflächenchemie unter Plasmabedingungen Probleme von neuer Dimension an. Die chemischen Prozesse laufen nämlich unter gleichzeitigem Beschuss der Oberfläche mit Elektronen, Ionen, vibratorisch und elektronisch angeregten Spezies und ultravioletter Strahlung, deren synergetische Wirkung nicht bloss einer Superposition der einzelnen Elementarprozesse entspricht.

Die präparative Chemie in Niederdruckplasmen lieferte bereits wichtige Impulse auch für andere wissenschaftliche Gebiete. So hat zum Beispiel die Darstellung von substitutionell dotierbarem Silizium nicht nur neue Möglichkeiten für seine Anwendung geöffnet, sondern auch zum Verständnis der Physik amorpher Halbleiter wesentlich beigetragen.

Mit den in diesem Artikel besprochenen Materialien sind die Möglichkeiten der präparativen Festkörperchemie in Niederdruckplasmen bei weitem nicht erschöpft. Ein weiterer Fortschritt kann jedoch nur

durch eine enge Zusammenarbeit zwischen Forschern aus verschiedenen Gebieten erzielt werden.

Literaturverzeichnis

- 1 G. Glocker and S. C. Lind: The Electrochemistry of Gases and other Dielectrics (Wiley, New York 1939)
- 2 A. M. Bass and H. P. Broida: Formation and Trapping of Free Radicals (Academic Press, New York 1960)
- 3 R. F. Baddour and R. S. Timmins: The Applications of Plasmas to Chemical Processing (M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts 1967)
- 4 F. K. McTaggart: Plasma Chemistry in Electrical Discharges (Elsevier, Amsterdam 1967)
- 5 A. N. Wright and C. A. Winkler: Active Nitrogen (Academic Press, New York 1968)
- 6 Chemical Reactions in Electrical Discharges, Ed. B. Blaustein (Adv. Chem. Ser. 80, Amer. Chem. Sec., Washington D. C. 1969)
- 7 Reactions under Plasma Conditions, Vol. 1 & 2, Ed. M. Venugopalan (Wiley, New York 1971)
- 8 Techniques and Applications of Plasma Chemistry, Eds: J. R. Hollahan and A. T. Bell (Wiley, New York 1974)
- 9 H. Drost: Plasmachemie (Akademie-Verlag, Berlin 1978)
- 10 Plasma Chemistry, Vol. 1-3, Eds. S. Vepřek and M. Venugopalan (Springer-Verlag, Berlin 1980) (Vol. 3 im Druck)
- 11 F. Vursel and L. Polak, in: Ref. [7], Vol. 2, S. 310
- 12 L. Polak, in: Ref. [7], Vol. 2, S. 141
- 13 H. W. Drawin, in: Ref. [7], Vol. 1, S. 239
- 14 E. Pfender: Pure Appl. Chem. 48 (1976) 199 and 52 (1980) 1773
- 15 M. Capitelli and E. Molinari, in: Ref. [10], Vol. 2, S. 59
- 16 B. Eliasson and U. Kogelschatz, in: Ref. [17], S. 729
- 17 Proc. of 4th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Eds. S. Vepřek and J. Hertz (University of Zurich, Zürich 1979)
- 18 J. Salge and P. Braumann, in: Ref. [17], S. 735
- 19 U. Kogelschatz: Private Mitteilung (1980)
- 20 S. Vepřek: Pure Appl. Chem. 48 (1976) 163
- 21 Present Status and Future Trends in Plasma Chemistry: Report of Nat. Sci. Foundation on a NSF-Work-shop, University of Minnesota, Minneapolis, August 1980 (wird veröffentlicht)
- 22 Organische Chemie: H. Suhr: Pure Appl. Chem. 39 (1974) 395; Angew. Chem. 84 (1972) 876; in: Ref. [8], S. 57
- 23 Metallorganische Chemie: R. Lagow und Mitarbeiter: J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 3229, 5833; *ibid.* 97 (1975) 518; Inorg. Chem. 16 (1977) 1823; Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. Vol. 28 (Academic Press 1980), p. 177
- 24 J. P. Shkarofsky, T. W. Johnston and M. P. Bachynski: The Particle Kinetics of Plasmas (Addison-Wesley, Reading-Massachusetts 1966)
- 25 A. v. Engel: Ionized Gases. 2nd Ed. (Clarendon, Oxford 1965)
- 26 S. Vepřek, in: Current Topics in Materials Science, Vol. 4, Ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam 1980) S. 151
- 27 S. Vepřek, C. J. Brendel and H. Schäfer: J. Crystal Growth 9 (1971) 266
- 28 R. W. Kirk, in: Ref. [8], S. 347
- 29 Thin Film Processes, Eds. J. L. Vossen and W. Kern (Academic Press, New York 1978)
- 30 K. K. Yee: Int. Metals Rev. (1978) 19
- 31 C. Braganza, S. Vepřek and P. Groner: J. Nucl. Materials 85 and 86 (1979) 1133
- 32 D. M. Mattox: Thin Solid Films 63 (1979) 213
- 33 M. Hudis, in: Ref. [8], S. 113
- 34 C. Braganza, S. Vepřek, E. Wirz, H. Stüssi and M. Textor, in: Ref. [17], S. 100
- 35 M. Konuma, Y. Kanzaki and O. Matsumoto, in: Ref. [17], S. 174
- 36 E. Wirz, H. R. Oswald and S. Vepřek, in: Ref. [17], S. 492

- 37 C. H. Seager, D. S. Ginley and J. D. Zook: Appl. Phys. Letters 36 (1980) 831
- 38 S. Vepřek, Z. Iqbal, J. Brunner and M. Schärli: Phil. Mag. (1980) im Druck
- 39 S. Vepřek and H. R. Oswald: Z. anorg. allg. Chem. 412 (1975) 190
- 40 H. U. Beyeler and S. Vepřek: Phil. Mag. 41 (1980) 327
- 41 W. E. Spear, P. G. Le Comber, S. Vepřek and R. Wild: Phil. Mag. 38 (1978) 349
- 42 J. Brunner, M. Thüler, S. Vepřek and R. Wild: J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 967
- 43 R. Wild: Dissertation (Univ. Zürich 1979)
- 44 P. Extnance and S. R. Elliott: Phil. Mag. (im Druck)
- 45 In Ref. [8] (Appendix), S. 397
- 46 S. C. Brown: Introduction to Electrical Discharges in Gases (Wiley, New York 1966)
- 47 G. Francis: Ionization Phenomena in Gases (Butterworth, London 1960)
- 48 Electrical Breakdown of Gases, Ed. J. M. Meek and J. D. Craggs (Wiley, Chichester 1978)
- 49 S. Vepřek and A. P. Webb, in: Ref. [17], S. 79
- 50 C. M. Melliar-Smith and C. J. Mogab, in: Ref. [29], S. 497
- 51 E. Kay, J. Coburn, A. Dilks, in: Ref. [10], Vol. 3
- 52 P. D. Townsend, J. C. Kelley and N. E. W. Hartley: Ion Implantation, Sputtering and their Applications (Academic Press, London 1976)
- 53 W. L. Granovski: Der elektrische Strom im Gas (Akademie-Verlag, Berlin 1955)
- 54 R. H. Huddelstone and S. L. Leonard, eds.: Plasma Diagnostics Techniques (Academic Press, New York 1965)
- 55 J. W. Coburn and E. Kay: J. Appl. Phys. 43 (1972) 4965
- 56 K. Knop, H. W. Lehmann and R. Widmer: J. Appl. Phys. 50 (1979) 3841
- 57 A. Güntersschulze: Z. Physik 36 (1926) 563; Vacuum 3 (1953) 360
- 58 J. Roth, J. Bohdansky, W. Poschenrieder and M. K. Sinha: J. Nucl. Materials 63 (1976) 222
- 59 R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone and M. Saidoh: J. Nucl. Materials (1980) (im Druck)
- 60 C. I. H. Ashby and R. R. Rye: Internal Report, Sandia Labs. (wird veröffentlicht)
- 61 H. Winters, in: Ref. [10], Vol. 3
- 62 A. P. Webb and S. Vepřek: Chem. Phys. Letters 62 (1979) 173
- 63 S. Vepřek: J. Crystal Growth 17 (1972) 101
- 64 S. Vepřek: Z. f. phys. Chem., N.F. 86 (1973) 95
- 65 S. Vepřek: J. Chem. Phys. 57 (1972) 952
- 66 S. Vepřek, in: Topics in Current Chemistry, Vol. 56 (Springer-Verlag, Heidelberg 1975)
- 67 P. Glansdorff and I. Prigogine: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations (Wiley, London 1971)
- 68 S. Vepřek and W. Peier: Chem. Phys. 2 (1973) 478
- 69 W. E. Spear and P. G. Le Comber: Solid State Commun. 17 (1975) 1193; Phil. Mag. 33 (1976) 935
- 70 N. Mott and E. A. Davis: Electronic Processes in Non-Crystalline Solids, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford 1979)
- 71 Amorphous Semiconductors, ed. M. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979)
- 72 Z. Iqbal, A. P. Webb and S. Vepřek: Appl. Phys. Letters 36 (1980) 163
- 73 S. Vepřek, Z. Iqbal, H. R. Oswald and A. P. Webb: J. Phys. C: Solid State Phys. (1980) (in press)
- 74 L. Holland and S. M. Ojha: Thin Solid Films 48 (1978) L 21
- 75 a R. J. Gambino and J. A. Thompson: IBM Res. Rep. (erscheint in Solid State Commun.)
- 75 b D. A. Anderson: Phil. Mag. 35 (1978) 295
- 76 H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen (Verlag Chemie, Weinheim 1962; Wiley, New York 1964)
- 77 M. R. Haque, H. R. Oswald and S. Vepřek: Proc. XIIth Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases (Eindhoven, 1975)
- 78 M. R. Haque, H. R. Oswald and S. Vepřek (unveröffentlicht – Manuskript in Vorbereitung)
- 79 S. Vepřek, D. L. Cocke and K. A. Gingerich: Chem. Phys. 7 (1975) 294
- 80 M. Balooch and D. R. Olander: J. Chem. Phys. 63 (1975) 4772
- 81 B. Scherzer, R. Behrisch and J. Roth: Proc. Int. Symp. on Plasma Wall Interaction (KFA-Jülich, BRD 1976; unveröffentlicht: Pergamon Press, Oxford 1977), S. 353
- 82 B. Lersmacher, H. Lydtin, W. F. Knippenberg and A. W. Moore: Carbon 5 (1967) 205
- 83 A. P. Webb, R. Brewer, S. Vepřek and H. Stüssi: J. Nucl. Materials (1980) (im Druck)
- 84 T. F. Deutsch: J. Chem. Phys. 70 (1979) 1187
- 85 D. Olander – private Mitteilung
- 86 S. Vepřek and V. Mareček: Solid State Electronics 11 (1968) 683
- 87 Z. Iqbal, S. Vepřek, A. P. Webb and P. Capezzuto: Solid State Communications (1980) im Druck
- 88 Gmelins Handb. anorg. Chemie, 8. Aufl. Band Phosphor (1964)
- 89 H. Krebs: Grundzüge der anorganischen Kristallchemie (F. Enke Verlag, Stuttgart 1968)
- 90 S. Vepřek: Habilitationsschrift, Universität Zürich 1977
- 91 H. G. von Schnering, in: Homoatomic Rings Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, ed. A. L. Rheingold (Elsevier, Amsterdam 1977)
- 92 P. Neudorff, A. Jodhan and O. P. Strausz: J. Phys. Chem. 84 (1980) 338
- 93 M. Millard, in: Ref. [8], S. 177
- 94 Plasma Chemistry of Polymers, ed. M. Shen (March Dekker, New York 1976)
- 95 A. T. Bell, in: Ref. [10], Vol. 3
- 96 S. Vepřek and J. Knights, in: Ref. [21]
- 97 D. Küppers and H. Lydtin, in: Ref. [10], Vol. 1
- 98 D. M. Gruen, S. Vepřek nach R. B. Wright, in: Ref. [10], Vol. 1