

**Erzeugung, Charakterisierung und Strukturierung von Fluorocarbon-
Plasmapolymeren für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktoringenieurs
(Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Ilmenau

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Vasil Yanev
geb. am 18.04.1969 in Assenovgrad / Bulgarien

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Wurmus
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Norbert Schwesinger
Prof. Dr.-Ing. habil. Theodor Doll

Tag der Einreichung: 30.09.2003
Tag der öffentlichen wissenschaftlichen Aussprache: 24.09.2004

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2004000142

Zusammenfassung

Neue Anwendungsgebiete für die Mikrosystemtechnik werden insbesondere durch neuartige Dünnschichttechnologien erschlossen. Von besonderem technischem Interesse ist die Fluorocarbon-Plasmapolymerisation, da deren Polymere günstige und ganz spezifische Eigenschaften für neue Applikationen in der Mikro- und Nanosystemtechnik besitzen.

Ziel dieser Arbeit ist es, unter Nutzung der Plasmapolymerisation FC-Schichten auf bzw. in Siliziummikrokomponenten zu erzeugen und die Eigenschaften der Beschichtungen (elektrische, chemische, Oberflächen-, Adhäsionseigenschaften etc.) gezielt zu untersuchen. Ein weiteres Ziel ist, neue Strukturierungsverfahren zu entwickeln, die den Einsatz selektiv aufgebrachtener FCPP-Schichten in verschiedenen mikrotechnischen Anwendungen gewährleisten können.

Die Herstellung der FCPP-Schichten erfolgte unter Verwendung von CHF_3 als Prozessgas in einem Parallelplattenreaktor. Um die Prozesseinflussgrößen auf die Abscheideparameter und auf die Filmeigenschaften zu erfassen, wurde die Plasmaabscheidung der Schichten in Abhängigkeit von den wesentlichen Prozessparametern (Gaszusammensetzung, Gasdruck, Gasflussrate, eingekoppelte Plasmaleistung) untersucht. Es wurde festgestellt, dass sie einen großen Einfluss auf die Wachstumsrate, die Zusammensetzung, und die Oberflächeneigenschaften der erzeugten FCPP-Schichten aufweisen. Die abgeschiedenen Schichten zeichneten sich durch eine niedrige Oberflächenenergie (Randwinkel von DI-Wassertropfen auf FCPP-Schichtoberflächen über 104°) aus. Alle FCPP-Filme besitzen niedrige Brechungsindizes und variieren in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen im Bereich von 1,39 bis 1,42.

Die chemische Zusammensetzung der FCPP-Schichten wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die Messungen zeigen hauptsächlich Fluor und Kohlenstoff und geringe Mengen von Sauerstoff (weniger als 2,5 %) in der Struktur der erzeugten FCPP-Filme. FCPP-Schichten mit einem großen Anteil von $(-\text{CF}_3)$ -Bindungen in ihrer Struktur wurden bei niedriger RF-Leistung (d.h. bei niedriger Abscheiderate) erzeugt. Bei hohen Abscheideraten sank der Anteil von $(-\text{CF}_3)$ -Bindungen stark.

Die elektrischen Eigenschaften der FCPP-Filme wurden ebenso untersucht. Eine hohe Durchschlagspannung der FCPP-Schichten von $1,35 \times 10^8$ V/m (Schichtdicke $\sim 1,2 \mu\text{m}$) sowie eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante von ca. 2,09 wurden ermittelt.

Die Adhäsionseigenschaften von auf Silizium aufgetragenen FC-Polymerschichten und ihre chemische Stabilität in verschiedenen anorganischen und organischen Medien wurden untersucht und analysiert. Die Testergebnisse deuten darauf, dass Vorbehandlungsprozesse die Adhäsion der plasmaabgeschiedenen FC-Schichten zum Silizium vielfach verbessern können.

Die chemische Stabilität der auf Silizium abgeschiedenen FCPP-Filme und die zeitliche Veränderung ihrer Oberflächeneigenschaften wurden ebenfalls untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Zerstörung der Polymerfilme auf der Si-Oberfläche nicht vom pH-Wert der untersuchten Lösungen, sondern von der Haftung der Schicht zum Si und von der Durchlässigkeit der hergestellten FCPP-Beschichtungen abhängig ist. Weiterhin wurden das Verhalten der dünnen FC-Polymerschichten in organischen Lösungsmitteln wie Methanol und DMSO und die zeitliche Veränderung ihrer Oberflächeneigenschaften untersucht. Die Untersuchungen sind für viele mit chemischen und biomedizinischen organischen Medien verbundenen Anwendungen (wie z.B. in der kombinatorischen Chemie und in High Throughput Screening) interessant.

Der wichtigste Teil der Arbeit bestand in der Untersuchung verschiedenartiger Strukturierungsverfahren verbunden mit den Möglichkeiten zur Herstellung selektiver FCPP-Beschichtungen auf Siliziumoberflächen und in Si-Strukturen. Die Beschichtungen wurden in Sauerstoffplasma strukturiert (trockengeätzt). Verschiedene Verfahren wie die konventionelle Strukturierung durch Photoresist-Masken, als auch die Strukturierung durch Metall-Masken und die Lift-off-Technik wurden untersucht. Viele Schwierigkeiten, wie das Auftragen des Resists auf die FCPP-Oberfläche, das Diffundieren der Metalle in die FCPP-Filme während ihres Aufdampfens und das Beibehalten der Oberflächeneigenschaften der Beschichtungen nach ihrer Strukturierung wurden betrachtet und analysiert.

Es wurden neue Technologien zur Herstellung selektiver FCPP-Schichten in tiefen nass- bzw. trockengetätzten Si-Strukturen entwickelt. Es war möglich, FCPP-Beschichtungen nur in den strukturierten Bereichen (flächig selektiv) zu erzeugen, wobei die restlichen Flächen unbeschichtet blieben.

Aufgrund der gesammelten Erfahrung in dieser Arbeit sind einige Beispiele für mögliche Anwendungen der FCPP-Schichten in der Mikrosystemtechnik (wie strukturierbare Schichten in der Mikrotechnik, Maskierungsmaterialien in der Mikrostrukturtechnik, hydrophobe Schichten und Schichten mit niedriger Reibung, Passivierungs- und Schutzschichten, optische Schichten in der integrierten Optik) dargestellt.

Abstract

New applications for MEMS technologies have been developed by new thin film deposition technologies. Fluorocarbon (FC) plasma polymerisation is of special technical interest due to the excellent and specific properties of the produced polymers appropriate for new applications in the micro and nanosystem technology.

This work aims to the production of FC-films on and into silicon structures by plasma polymerisation and the characterisation (electrical, chemical, surface, adhesion etc.) of the coatings. Another aim is to develop and investigate new patterning methods which can ensure the use of selective deposited fluorocarbon plasma polymer films (FCPP-films) in various MEMS applications.

The deposition of the FCPP-films was performed in a parallel plate reactor using trifluoromethane (CHF_3) as process gas. A careful examination of the dependence of the film properties on the deposition process was carried out by varying the most influencing parameters (gas composition, gas pressure, gas flow rate, coupled plasma power). The process parameters have a great influence on the deposition rate, on the composition and on the surface properties of the deposited FCPP-films. The films have a low surface free energy (contact angle of DI-water on the FCPP-film surfaces more than 104°). All FCPP-films have low refractive indices ranging from 1.39 to 1.42 dependent on the process conditions.

The chemical composition of the FCPP-films was examined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The spectra show mainly fluorine and carbon with trace amounts of oxygen (under 2.5 %) in the structure of the produced FCPP-films. Films deposited at low RF power (i.e. low deposition rates) have a high percentage of (CF_3) type bonds in their structure. At high deposition rates the percentage of (CF_3) bonds falls off sharply.

Further the electrical properties of the FCPP-films were investigated. A high breakdown voltage of 1.35×10^8 V/m (film thickness $\sim 1.2 \mu\text{m}$) and a very low dielectric constant of approx. 2.09 were determined.

The adhesion properties of FCPP-films deposited on silicon and their chemical stability in various inorganic and organic solutions were examined and analysed. It was obvious that pretreatment processes have a strong influence on the adhesion of the plasma deposited FC-films to the silicon.

The chemical stability of FCPP-films deposited on silicon and the temporal changes of their surface properties were also examined. It was determined that the destruction of the FCPP-films on the silicon surface is not dependent on the pH-value of the examined solutions but depends on the adhesion of the film to the silicon and on the permeability of the produced FCPP-coatings. The behavior of the thin FCPP-films in organic solvents such as methanol and DMSO and the temporal change of their surface properties were investigated, too. The examinations are interesting for many applications associated with chemical and biomedical organic media (such as in the combinational chemistry and in the High Throughput Screening).

The most important part of this work is the development of various patterning techniques and the search for possibilities to produce selective FCPP-coatings on silicon surfaces or/and into silicon structures. The polymer coatings were patterned by dry etching using oxygen plasma. Different methods like the conventional patterning by photoresist masks and the patterning using metal masks as well as lift-off technology were examined. Many problems, like spin-coating of photoresists on the hydrophobic FCPP-surfaces, diffusion of metals in the FCPP-films during their evaporation and the permanence of the surface properties of the coatings after their patterning were assayed and analysed. Further, new technologies for production of selective FCPP-coatings into deep wet and/or dry etched Si-structures are presented. It is possible to produce FCPP-coatings in the structured areas only, so that the remaining surfaces are not coated (area selective coating).

Due to the experimental results in this study some examples of possible applications of FCPP-coatings in the microsystem technology (such as structurable films in microsystem technology, masking materials in microstructure technology, hydrophobic coatings and low friction layers in tribology, passivation and protective coatings, optical coatings for integrated optics) are proposed in this work.

Teile dieser Dissertation sind bereits veröffentlicht in:

1. Vassil Ianev, Norbert Schwesinger, Torsten Sändig, Helmut Wurmus, **"Herstellung von hydrophoben FC-Polymerfilmen durch CHF₃-Plasmaabscheidung"**, IBA, Proc. 9. Heiligenstädter Kolloquium, Heiligenstadt, (1998) 332.
2. Vassil Ianev, Norbert Schwesinger, Helmut Wurmus, **„Plasma deposition and patterning of thin fluorocarbon polymer films for several applications in micromechanics and microsystem technology“**, IWK, Proc. 44th International Scientific Colloquium, Technical University of Ilmenau, Vol. 2, Ilmenau, Germany (1999) 548.
3. Vassil Ianev, Norbert Schwesinger, Helmut Wurmus, **„Patterning of thin plasma polymerized fluorocarbon films“**, MICROMAT 2000, Proc. 3rd International Conference and Poster Exhibition Micro Materials, Berlin Germany, (2000).
4. Vassil Ianev, Norbert Schwesinger, **„Improving the adhesion of plasma polymerized thin fluorocarbon films on silicon using a (CHF₃ + SF₆) 13,56 MHz radio-frequency discharge“**, Adhesion Aspects of Thin Films, Volume 1, Edit. K. Mittal, VSP, The Netherlands (2001) 261.
5. Vassil Ianev, Norbert Schwesinger, Helmut Wurmus, **“Chemical resistance of thin plasma polymerized fluorocarbon films in inorganic etching solutions used in microstructure technology”**, MST 2001, Proc. Micro System Technologies 2001, Düsseldorf, Germany (2001) 523.
6. V. Yanev, S. Krischok, S. I.-U. Ahmed, A. Opitz, N. Schwesinger H. Wurmus, J. A. Schaefer, **“Influence of the RF power on the deposition rate and the chemical surface composition of fluorocarbon films prepared in dry etching gas plasma”**, Surface Science 566-568, (2004) 1229.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Die Mikrotechnik und die Dünnschichttechnologien	1
1.2. Ziel der Arbeit	6
2. Theoretische Aspekte und Stand der Technik	9
2.1. Plasmapolymerisation.....	9
2.1.1. Prozesse bei der Plasmapolymerisation.....	9
2.1.2. Mechanismus der Plasmapolymerisation	12
2.1.2.1. Radikalmechanismus	13
2.1.2.2. Atompolymerisation.....	15
2.1.3. FC-Plasmapolymerisation	17
2.1.3.1. Mechanismus	17
2.1.3.2. Verwendbare Prozessgase	22
2.1.3.2.1. FC-Plasmapolymerisation mit CHF_3 und CF_4	22
2.2. Eigenschaften der FC-Polymerschichten	25
2.2.1. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der FCPP	25
2.2.1.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	26
2.2.2. Elektrische Eigenschaften der FCPP	27
2.2.3. Oberflächenenergie, Grenzflächenenergie, Benetzung und Randwinkel	27
2.2.3.1. Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenenergie und Verbesserung der Oberflächenadhäsion der FC-Polymere	32
2.2.4. Adhäsion der Polymerschichten zum Substrat.....	34
2.2.4.1. Vorbehandlungsprozesse zur Verbesserung der Adhäsion von Polymerschichten.....	35
2.2.4.2. Testverfahren zur Bewertung des Adhäsionsverhaltens	36
2.2.5. Innere Spannungen.....	37
2.2.6. Chemische Stabilität der FC-Polymere.....	38
2.3. Bisherige Anwendungen der FCPP-Schichten	40
3. Prozess- und Messanlagen	43
3.1. FC-Polymerabscheidung und Trockenätzen von Si.....	43
3.2. Nassätzen von Silizium.....	44
3.3. Bedampfen mit dünnen Metallfilmen	45
3.4. Bestimmung der Schichtdicken und Brechungsindizes	46
3.5. Messung und Berechnung des Randwinkels der FCPP-Oberflächen	47
3.6. Analyse der Zusammensetzung der FCPP-Schichten.....	48
3.7. Analyse der Struktur- und Schichtoberflächen	49
4. FC-Plasmapolymerisation	51
4.1. FC-Plasmapolymerisation mit dem Prozessgas CHF_3	53
4.1.1. Einfluss der Leistung	53
4.1.2. Einfluss der Flussrate	56
4.1.3. Einfluss des Druckes	58
4.2. FC-Plasmapolymerisation mit CHF_3/CF_4 -Gasmischung.....	60
5. Charakterisierung der Eigenschaften der FCPP-Schichten	63
5.1. Oberflächen- und optische Eigenschaften der FCPP-Schichten	63
5.2. Elektrische Eigenschaften der FCPP-Schichten.....	63
5.3. Analyse der chemischen Zusammensetzung der FCPP-Schichten	66
5.4. Adhäsion der FCPP-Schichten	70

5.5. Untersuchungen der Stabilität der FCPP-Schichten in verschiedenen Medien.....	74
5.5.1. Verhalten in verschiedenen typischen Ätzlösungen der Mikrotechnik.....	74
5.5.2. Verhalten in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten	78
5.5.3. Verhalten in organischen Lösungen	80
6. Strukturierungsverfahren für FCPP-Schichten	85
6.1. Strukturierung durch Resistmaske mit modifizierten Lithographieparametern	87
6.2. Strukturierung durch Metallmasken	91
6.3. Lift-off-Technik als Strukturierungsmethode	92
6.4. Schlussfolgerungen	94
7. Erzeugung selektiver FCPP-Beschichtungen	95
7.1. Selektive Beschichtungen auf ebenen Si-Substraten.....	97
7.2. Selektive Beschichtungen in tiefen nasschemisch geätzten Si-Strukturen	98
7.3. Selektive Beschichtungen in tiefen trockenchemisch geätzten Si-Strukturen	102
8. Mögliche Anwendungen der FCPP-Schichten in der Mikromechanik und Mikrosystemtechnik.....	105
8.1. Strukturierbare Schichten in der Mikrotechnik	105
8.2. Maskierungsschichten in der Mikrostrukturtechnik	105
8.3. Unbenetzbare Schichten und Schichten mit niedriger Reibung für bestimmte Applikationen in der Mikrotechnik	106
8.4. Passivierungs- und Schutzschichten	106
8.5. Optische Schichten in der integrierten Mikrooptik.....	107
9. Ausblick.....	109
Literaturverzeichnis	111
Abbildungsverzeichnis	117
Tabellenverzeichnis	121
Abkürzungen	123

1. Einleitung

1.1. Die Mikrotechnik und die Dünnschichttechnologien

Mikrotechnik gehört zu den Schlüsseltechnologien der Industrieländer, und ihre unumstrittene Bedeutung für zahlreiche Industriebranchen nimmt weiter zu. Grundlage für die Entwicklung der Mikrotechnik war die Silizium-Planartechnologie, bei der typische Prozesse der Mikroelektronik wie Lithographie, Mikrostrukturierung und Dünnschichttechnologien entwickelt wurden. Diese Fertigungstechniken der Mikroelektronik wurden in den letzten 10 Jahren seit dem Entstehen der *Mikrosystemtechnik* (MST) sehr stark weiterentwickelt. Beispiele für technologische Weiterentwicklungen sind:

- *Mikrostrukturierung*: Transformation zweidimensionaler Strukturierungsprozesse auf dreidimensionale Anwendungen. Einführung der anisotropen nasschemischen Ätztechniken, Entwicklung von Trockenätzprozessen mit hohen Aspektverhältnissen unter Ausnutzung ausgeprägter Anisotropie, Ätzraten und Selektivität.
- *Dünnschichttechnologien*: Entwicklung ganz neuer Schichtsysteme für verschiedene Gebiete der Mikrosystemtechnik wie Mikrooptik, Mikrofluidik, Mikromechanik usw., Erzeugung von selektiven Schichten, Vervollkommnung von Lift-off-Techniken.

Dabei ist Silizium das meistbenutzte Substratmaterial der Mikrotechnik. Das ist einerseits eine Folge seiner Eignung für Wandler- und elektronische Funktionen und seiner ausgezeichneten Eigenschaften als mikromechanischer Konstruktionswerkstoff [1, 2], andererseits steht es in Form von Wafern mit standardisierten Qualitäten zur Verfügung. Besondere Vorteile des Siliziums für seine Anwendung in der Mikrosystemtechnik sind seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften wie hohe Ermüdungsfreiheit und dreidimensionale Strukturierbarkeit durch das kristallorientierungsabhängige nasschemische Ätzen maskierter Wafer. Auf der Basis von Silizium kann mit den Herstellungsverfahren der Mikrotechnik eine Vielfalt von Funktionselementen und Komponenten hergestellt

werden. Dabei lassen sich in den verschiedenen Zeitebenen dominierende Anwendungsgebiete erkennen [3]:

1985 - 1990	Automobilindustrie und Medizin
1990 - 1995	Automobilindustrie, Beschleunigungssensoren
1995 - 2000	Mikroanalysesysteme und Mikrooptik
2000 -	Massendatenspeicher

Zu diesen Mikrosystemtechnik-Produktfeldern zählen in den letzten Jahren Tintenstrahldruckköpfe in 3D-Mikromechanik, Schreib-Leseköpfe für PC-Festplatten und für Bandlaufwerke, deren jährliche Produktionsstückzahlen in die Milliarden gehen werden. Es folgen Fluidkomponenten, Biochips, Drucksensoren und optische Maus, mit erwarteten über 100 Millionen Stück pro Jahr in 2005 [4]. Der Mikrosystemtechnik-Weltmarkt wird laut Resultate der „NEXUS Task Force Market Analysis“ [4] von rund 30 Milliarden \$ in 2000 auf rund 68 Milliarden \$ im Jahre 2005 anwachsen (siehe Abbildung 1.1). Die Hauptanwendungsgebiete sind die Informationstechnik, Medizin und Biomedizin, Automobilindustrie, Hausgeräte-technik, Telekommunikation.

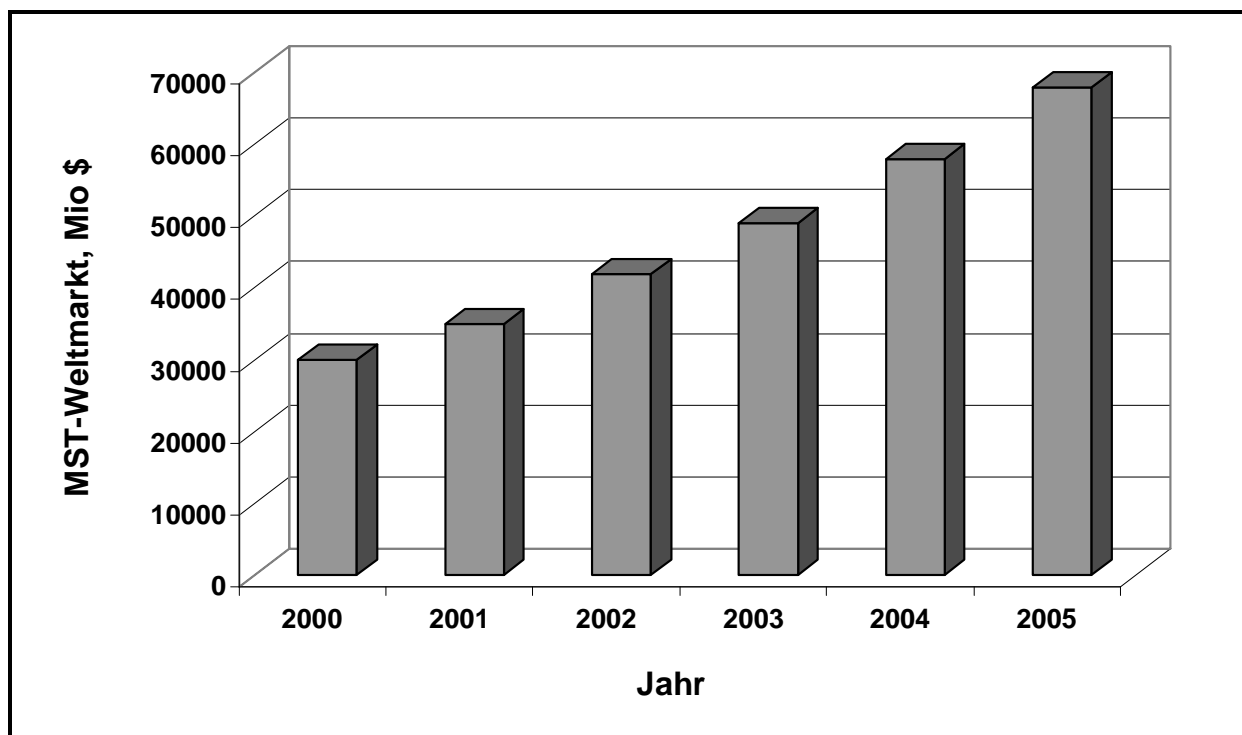


Abbildung 1.1: Wachstum der MST-Weltmarkt (nach „NEXUS Task Force Market Analysis“ [4])

Neue Anwendungsgebiete für die Mikrosystemtechnik wurden insbesondere durch neuartige Schichttechnologien erschlossen. In der modernen Materialforschung und der technischen Anwendung gewinnen die Oberflächeneigenschaften immer mehr an Bedeutung. Die Anwendung von Dünnschicht- und Oberflächentechnologien erstrecken sich auf fast alle Industriebranchen. Das Spektrum reicht hierbei neben Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik von der Automobilindustrie und dem Maschinenbau über die chemische Industrie und Medizin bis zur Optik. Die Funktion vieler technischer Produkte wird von den Eigenschaften ihrer Funktions- und Oberflächenschichten bestimmt. Die Bandbreite funktioneller Aufgaben dieser nur wenige Nanometer bis Mikrometer dünnen Schichten reicht von der Tribologie bis hin zur Nutzung spezieller z.B. optischer, elektronischer oder katalytischer Eigenschaften. Spezifische Produkte, wie z.B. magnetische und optische Datenträger, lassen sich auch durch Anwendung von Schicht- und Oberflächentechnologien wirtschaftlich herstellen. Eine Übersicht der industriellen Anwendungen der Dünnschichttechnologien gibt Tabelle 1.1 [5].

Jedoch stehen die geforderten mechanischen, elektrischen, optischen, chemischen oder biologischen Oberflächeneigenschaften oft im Gegensatz zu den gewünschten Volumeneigenschaften. Das Verständnis und die technische Beherrschung der Erzeugung und Veränderung dünner Schichten und damit die gezielte Beeinflussung der Oberflächen verschiedenster Materialien führen zu qualitativ neuen Produkten mit bisher nicht erreichbaren Eigenschaften.

Die *plasmaunterstützten Verfahren* (die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung - PECVD, und die Plasmazerstäubung - Sputtern) spielen eine sehr wichtige Rolle bei der Erzeugung von dünnen Schichten mit sehr verschiedenen und ganz spezifischen Eigenschaften. Die Ursachen sind in der relativ leichten Handhabbarkeit, Effektivität und Zuverlässigkeit der Prozesse, hohen Beschichtungsraten und in den relativ niedrigen Betriebskosten zu finden. Mit Hilfe dieser Beschichtungsverfahren lassen sich sowohl anorganische als auch organische Schichtsysteme mit ganz unterschiedlichen (z.B. elektrischen, isolierenden, piezoelektrischen, magnetischen, elektronischen, optischen, katalytischen) Eigenschaften erzeugen.

Tabelle 1.1: Industrielle Anwendungen von Dünnschichttechnologien (nach VDI-Technologiezentrum Düsseldorf [5])

Nutzungsbereiche	Oberflächenfunktionen	Produktbeispiele
Automobilindustrie und Maschinenbau	-Korrosionsbeständigkeit -Reflexionsverminderung -tribologische Eigenschaften	-Karosserielackierung -elektrochrome rückspiegel- beschichtete Werkzeuge und Bauteile
Bauindustrie	-Transparenz für Licht und Wärmestrahlung	-Architekturglasbeschichtung
Chemische Industrie	-katalytische Eigenschaften -Diffusionsregelung -Korrosionsbeständigkeit	-Katalysatoroberflächen -Membranen -Beschichtungen für Anlagen und Apparate
Elektroindustrie, Elektrotechnik, Mikroelektronik	-leitende, halbleitende und isolierende Schichten -photoleitende und photovol- taische Eigenschaften	-Bauelemente -Detektoren
Informationstechnik	-magnetische und optische Eigenschaften -elektrische Leitfähigkeit und Transparenz	-Datenträger -Flachdisplays
Medizintechnik	-Biokompatibilität und Bioak- tivität	-beschichtete Implantate -beschichtete chirurgische Instrumente
Optik, Feinmechanik, Uhrenindustrie	-maximale Reflexion -Reflexionsverminderung -Dekoration und Ver- schleißfestigkeit	-Laserspiegel -vergütete Linsen und Primen -beschichtete Uhrengehäuse und Armbänder

Schichtsysteme aus organischen Materialien auf anorganischen bzw. organischen Substraten sind aufgrund ihrer ungewöhnlichen strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften Gegenstand intensiver Forschung. Als ein Plasmaverfahren

bietet dabei die *Plasmapolymerisation* im Vergleich zu den konventionellen Polymerisationstechniken die Möglichkeit, dünne hochvernetzte Polymerschichten mit einem breiten Eigenschaftsspektrum auf nahezu jedem beliebigen Substrat aufzubringen.

Von besonderem technischem Interesse ist die Fluorocarbon- (FC-) und die Hydrocarbon- (HC)-Plasmapolymerisation, da deren Polymere günstige und neuartige Eigenschaften für ganz bestimmte Applikationen besitzen. Mittels PECVD-Verfahren unter Nutzung von Kohlenwasserstoffgasen (Hydrocarbongasen) können z.B. dünne diamantähnliche (diamond-like) Schichten hergestellt werden. Diese superharten Werkstoffe besitzen hervorragende Eigenschaften wie höchste Härte, geringer Verschleiß, chemische Resistenz, höchste Wärmeleitfähigkeit, großer Bandabstand und Dotierbarkeit, so dass sich interessante mechanische, optische und mikroelektronische Anwendungen anbieten.

Das wirtschaftliche Potential der Dünnschichttechnologien ist noch lange nicht ausgeschöpft. Die Plasmapolymerisation erlaubt auch mit der Hilfe von FC-Gasen dünne teflonähnliche (teflon-like) Polymerschichten herzustellen. Die Erzeugung derartiger Fluorocarbon-Plasmapolymere (FCPP) wird auch dadurch gefördert, dass diese Materialien neue Anwendungen wie z.B.

- strukturierbare Schichten in der Mikromechanik
- Maskierungsmaterialien in der Mikrotechnik
- Antihafmaterialien
- optische Schichten für passive und aktive optische Mikrogeräte der integrierten Optik
- Passivierungs- und Schutzschichten
- hydrophobe Schichten
- katalytische Schichten für spezifische chemische und biochemische Anwendungen
- Schichten in der Medizintechnik (Biokompatibilitäts- und Bioaktivitätsschichten)

anbieten. Ihr Einsatz führt zu einer Qualitäts- und Leistungssteigerung in vielen Bereichen der modernen Technik.

1.2. Ziel der Arbeit

Unter Berücksichtigung der obengenannten Besonderheiten und Vorteile der Mikrotechnik und der Dünnschichttechnologien und aufgrund der Problematik beim Einsatz plasmaabgeschiedener FC-Filme in verschiedenen Applikationen ergibt sich das Hauptziel der vorliegenden Arbeit:

Mit Hilfe von Plasmapolymerisations- und Strukturierungsverfahren sind FC-Schichten mit ihren spezifischen Eigenschaften auf bzw. in Siliziummikrokomponenten zu erzeugen, wobei die flächenbezogene Selektivität der Beschichtungen gezielt untersucht werden soll.

Die Arbeit hat weiterhin zum Ziel, **neue Strukturierungsverfahren zu entwickeln, die den Einsatz selektiv aufgebrachtter FCPP-Schichten in verschiedenen chemischen und biochemischen Prozessen gewährleisten können.**

Zur umfassenden Bearbeitung der Ziele wird eine Reihe von Schwerpunkten gesetzt, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden. Auf der Basis einer Literaturrecherche zu den bereits existierenden Erfahrungen werden die Plasmaabscheidemechanismen, besonders die Plasmapolymerisation von FC-Schichten und die damit verbundenen spezifischen Eigenschaften der FCPP (wie z.B. elektrische, chemische, optische, Oberflächen- und Adhäsionseigenschaften) analysiert.

Die Mehrzahl der möglichen Anwendungen der FCPP in der Mikrotechnik ist mit der Erzeugung von selektiven FCPP-Schichten in oder auf Mikrokomponenten verbunden. Deshalb werden verschiedene Strukturübertragungsverfahren, modifizierte Methoden zur Strukturierung der FCPP-Schichten und verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung selektiver FCPP-Beschichtungen auf Siliziumoberflächen und in Si-Strukturen betrachtet und analysiert.

Wegen der spezifischen Eigenschaften der FC-Polymere und mit Hilfe der Plasmapolymerisations- und Strukturierungsverfahren können die FCPP in ganz neuen und bisher nicht erforschten Gebieten ihren spezifischen und neuartigen Einsatz finden. Einige Beispiele wichtiger Applikationen in verschiedenen Bereichen

der modernen Industrie, der Forschung und Medizin werden betrachtet und mit neuen Anwendungen in der Mikrotechnik verbunden.

2. Theoretische Aspekte und Stand der Technik

2.1. Plasmapolymerisation

Wenn ein Gas in ein Plasma eingebracht wird und polymerähnliche Produkte auf der Substratoberfläche im Reaktor abgeschieden werden, bezeichnet man diesen Prozess als *Plasmapolymerisation* und die Produkte als *Plasmapolymere*. Im Gegensatz zur konventionellen Polymerisation brauchen die Monomere nur wenige Bedingungen (siehe Abschnitt 2.1.2) zu erfüllen, um polymerisierbar zu sein. Außerdem erlaubt die Plasmapolymerisation im Gegensatz zu den konventionellen Verfahren die Herstellung von Polymeren mit hochvernetzter Struktur, was für viele Anwendungen von großer Bedeutung ist.

2.1.1. Prozesse bei der Plasmapolymerisation

Bei der Plasmapolymerisation werden die Eigenschaften des Plasmas ausgenutzt, Radikale, Ionen, Atome und andere chemisch sehr reaktive Teilchen zu erzeugen. Den Monomermolekülen wird Energie vorwiegend durch nicht-elastische Elektronenstöße zugeführt. So können zugegebene Monomere energetisch angeregt, ionisiert und in Radikale umgewandelt werden. Die Ionisierung der Moleküle bei den Stößen mit beschleunigten Elektronen ist einer der wichtigsten Prozesse der Plasmapolymerisation. Es existiert ein großer Unterschied zwischen der Ionisierung von Atomen und der Ionisierung von Molekülen organischer Stoffe. Bei der Ionisierung von Atomen müssen die stoßenden Elektronen eine sehr hohe Energie (z.B. bei den Inertgasen 12-25 eV) besitzen, um die Ionisierung zu bewirken. Im Vergleich zum Ionisierungsprozess mit Energien > 10 eV, findet der Dissoziationsprozess der Moleküle bei niedrigen Energiewerten statt. In Tabelle 2.1 sind die Dissoziationsenergien verschiedener Basisverbindungen nach d'Agostino zusammengefasst [6]. Im Plasma können auch chemische Reaktionen unter Beteiligung angeregter Teilchen stattfinden.

Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung der Plasmaabscheidung organischer Schichten nach Yasuda [7]. In dieser Abbildung können grundsätzlich zwei Reaktionswege unterschieden werden. Ein Weg ist die *plasmainduzierte*

Polymerisation, der andere die *Glimmpolymerisation* unter Nutzung von polymerbildenden Zwischenverbindungen.

Tabelle 2.1: Dissoziationsenergien einiger Basisverbindungen (nach d'Agostino [6])

Bindungen	Dissoziationsenergie, eV
C-C	3,4
C=C	6,1
C≡C	8,4
C-H	4,3
C-F	4,4
H-H	4,5
C-Cl	3,4
C=O	8,0
C-N	2,9

Die plasmainduzierte Polymerisation verläuft ähnlich der konventionellen Polymerisation. Reaktive Teilchen, die durch die elektrische Entladung entstanden sind, polymerisieren meist auf der Substratoberfläche, weil sich dort die meisten Monommoleküle befinden. Damit solch eine Polymerisation ablaufen kann, müssen die Moleküle des Ausgangsmaterials Doppelbindungen, Dreifachbindungen oder Ringstrukturen besitzen.

Bei der Glimmpolymerisation entstehen im Plasma zunächst polymerbildende Zwischenverbindungen. Das sind aus Molekülfragmenten und Monomerradikalen gebildete Oligomere, die sich im weiteren Reaktionsverlauf zu immer größeren Agglomeraten vereinigen und auf der Substratoberfläche abscheiden. Im Idealfall polymerisieren und vernetzen sie weiter unter dem Einfluss von Ionen, Elektronen und ultravioletter Strahlung aus dem Plasma und bilden so hochvernetzte Polymerschichten.

Bei der Erklärung aller dieser Prozesse der Plasmaabscheidung von Polymerschichten benutzen fast alle Autoren den Begriff „Plasmapolymerisation“, obwohl die eigentliche Plasmapolymerisation nur ein Bestandteil des Gesamtprozesses ist. Neben den Aufbauprozessen für eine plasmapolymerisierte

Schicht existieren auch Abbauprozesse - Ätzprozesse. Das Ätzen der gebildeten Schicht wird durch den Beschuss mit hochenergetischen Teilchen oder starker elektromagnetischer Strahlung aus dem Plasma bewirkt. Im FC-Plasma treten auch chemische Abbaureaktionen auf, die zur Verhinderung der Schichtabscheidung führen können.

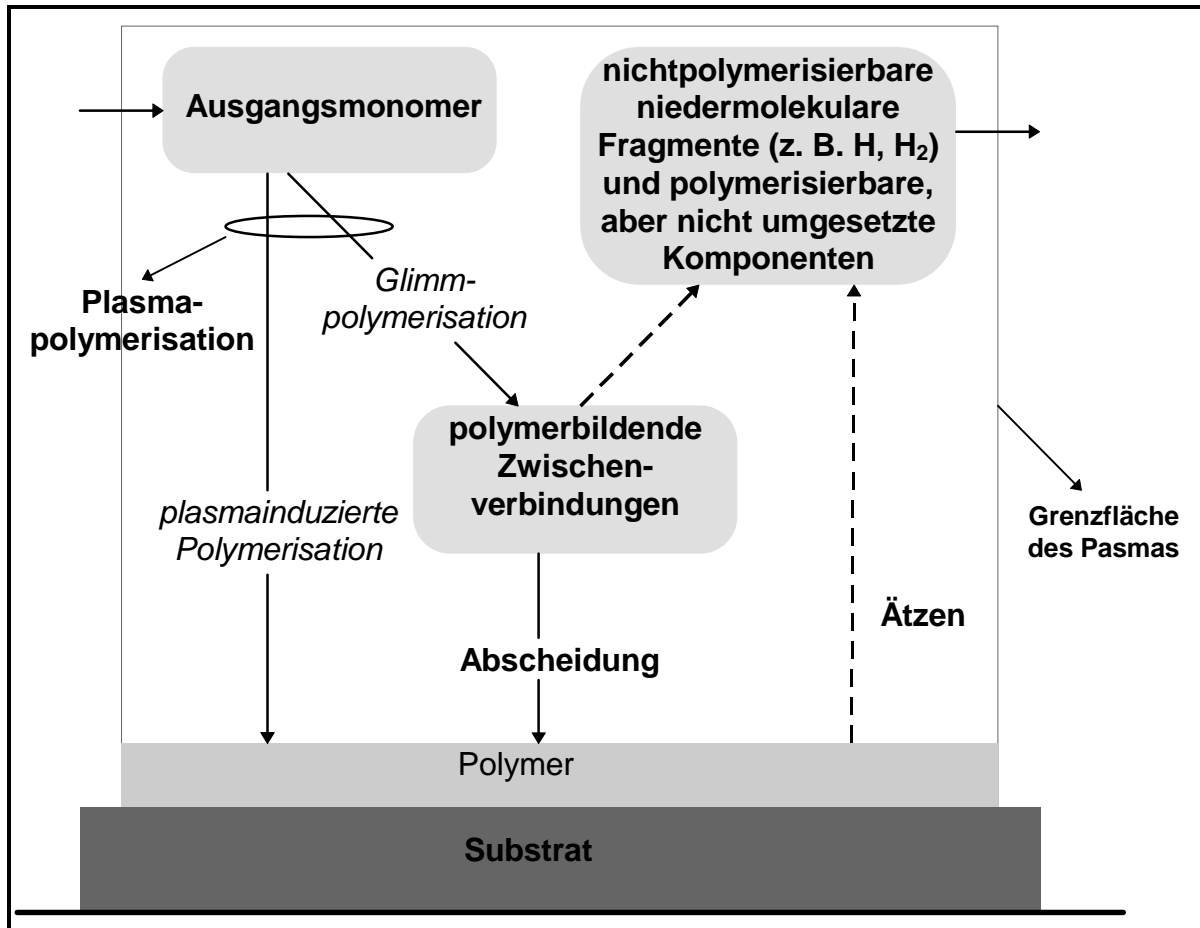


Abbildung 2.1: Prozesse bei der Plasmaabscheidung organischer Schichten (nach Yasuda [7])

Im Plasma entstehen auch Produkte, die nicht in der Lage sind, zu polymerisieren. Meist sind dies gasförmige, niedermolekulare Fragmente, wie z.B. H, H₂, CH_n, F, F₂, CF_x u.a. Diese Substanzen und die polymerisierbaren, aber nicht umgesetzten Komponenten werden mit Hilfe von Vakuumpumpen aus dem Reaktor transportiert. Alle diese Prozesse bei der Plasmaabscheidung organischer Schichten stehen in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander, das durch äußere Prozessparameter, wie Druck, Gasfluss, Leistung, Temperatur u. a. beeinflusst werden kann.

Obwohl im Plasma auch andere Prozesse außer Plasmapolymerisationsprozessen stattfinden, wird der Begriff „Plasmapolymerisation“ als Hauptbegriff für die Abscheidung von Polymerschichten mit Hilfe von plasmagestützten chemischen Gasphasenabscheidungsverfahren (PECVD-Verfahren) verwendet. In dieser Arbeit wird der Begriff Plasmapolymerisation ebenfalls in diesem Sinne benutzt.

2.1.2. Mechanismus der Plasmapolymerisation

Viele Autoren haben versucht, den Mechanismus der Plasmapolymerisation zu erklären. Ein allgemeingültiger Mechanismus für die Reaktionen im Plasma konnte bis heute nicht aufgestellt werden. Einige Autoren [8-13] halten einen ionischen Mechanismus der Plasmapolymerisation für wahrscheinlich. Die ionische Polymerisation wird von Ionen initiiert, und die Reaktion findet durch Ionen statt. Man unterscheidet die kationische Polymerisation und die anionische Polymerisation, je nachdem, ob es Kationen (positiv geladen) oder Anionen (negativ geladen) sind, die die Reaktion in Gang bringen und halten. Die ionische Polymerisation lässt sich ähnlich wie beim Radikalmechanismus (siehe Abschnitt 2.1.2.1) in vier Abschnitte (Initiierung, Kettenwachstum, Kettenübertragung und Termination) unterteilen.

Es existiert aber auch eine Reihe von Experimenten [14-22], die für einen Radikalen-Mechanismus sprechen. Bell [21] zeigte, dass die Geschwindigkeit des Polymerwachstums auf der Substratoberfläche wegen der hohen Radikalendichte im Plasma bis zu 2 Größenordnungen größer ist, als die der ionischen Polymerisation. Alle diese Modellvorstellungen sind jedoch nicht übertragbar und gelten nur für den verwendeten Reaktor und die dort polymerisierte Substanz. Auf eine ausführliche Darstellung dieser Mechanismen wird daher an dieser Stelle verzichtet. Wahrscheinlich handelt sich bei allen Plasmaprozessen um eine Mischung aus ionischen und radikalischen Reaktionen. Einen sinnvollen Überblick eines allgemeinen Reaktionsschemas versucht Yasuda mit seinem Atompolymerisationsmodell zu geben. Für die Erklärung der Aufbaureaktion der Plasmapolymerisation zieht Yasuda [7, 22] die Plasmapolymerisationscharakteristiken in Betracht und stellt einen neuen Aspekt für den Reaktionsmechanismus bei der Plasmapolymerisation dar.

So sind die drei typischen und am meisten gebrauchten Erklärungen der Plasmapolymerisation entstanden:

- *Ionenmechanismus*
- *Radikalmechanismus*
- *Atompolymerisation*

Heute wird von den meisten Wissenschaftlern die Meinung vertreten, dass der Radikalmechanismus und die Atompolymerisation den Mechanismus der Plasmapolymerisation gegenwärtig am besten erklären.

2.1.2.1. Radikalmechanismus

Entsprechend dem Radikalmechanismus kann die Plasmapolymerisation in fünf Teilschritte gegliedert werden:

1) Initiierung



Im ersten Schritt werden Monomere M_g in der Gasphase durch einen Elektronenstoß e^- in einen angeregten Zustand M_g^* überführt (2-1), oder in Radikale R_g umgewandelt (2-2). Außerdem werden auf der Substratoberfläche adsorbierte Monomere M_s durch einen Beschuss von Elektronen e^- , Ionen I^+ oder Photonen $h\nu$ zur Reaktion (2-3) mit anderen Monomeren angeregt.

2) Adsorption



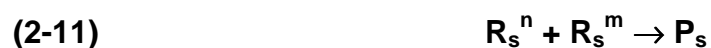
Bei der Adsorption werden Monomere M_g (2-4) und Radikale R_g (2-5) aus der Gasphase auf der Substratoberfläche S gebunden.

3) Wachstum



Im nächsten Schritt wachsen die Radikale, bestehend aus n Einheiten, in der Gasphase R_g (2-6) und auf dem Substrat R_s (2-7) bzw. (2-8) durch die Anlagerung von Monomeren.

4) Termination



Der vierte Schritt, die Termination, beschreibt die Bildung von Polymeren durch die Reaktion von Radikalen mit den verschiedenen Längen n und m in der Gasphase (2-9) und auf dem Substrat (2-10) bzw. (2-11).

5) Reinitiierung



Unter der Reinitiierung wird die nochmalige Fragmentierung eines bereits gebildeten Polymers durch die Einwirkung von Elektronen, Ionen oder Photonen verstanden. Dabei werden Radikale (2-12) bzw. (2-13) gebildet, die wieder am Plasmapolymerisationsprozess teilnehmen können.

2.1.2.2. Atompolymerisation

Die Konzeption der Atompolymerisation nach Yasuda [7, 22] basiert nicht auf den elementaren Reaktionen im Plasma. Der Gesamtmechanismus ist in der Abbildung 2.2 dargestellt.

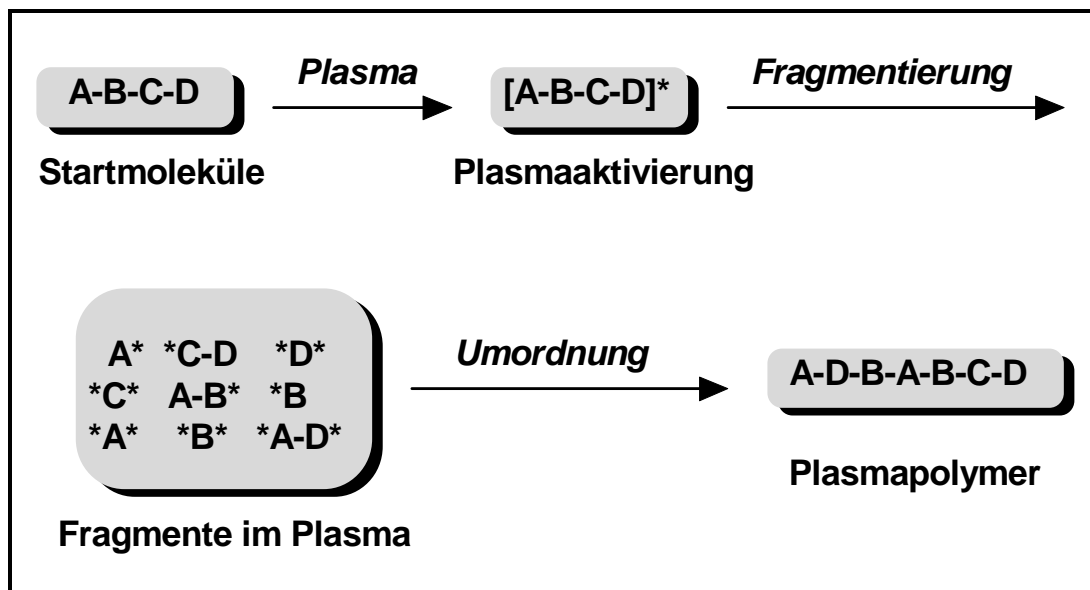


Abbildung 2.2: Atompolymerisationsmodell (nach Yasuda [7, 22])

Die Startmoleküle erhalten eine hohe Energie von den aktiven Teilchen im Plasma und fragmentieren in aktive Radikale, oder in einigen Fällen in Atome. Die aktiven Radikale rekombinieren und bilden neue Moleküle, die eine neue Anordnung im Vergleich zu den Startmolekülen haben und ein größeres Molekulargewicht besitzen.

Abbildung 2.3 zeigt den gesamten Mechanismus des Plasmapolymerisationsprozesses nach Yasuda [7, 23]. Die neutralen Moleküle - M_i werden mit Hilfe der hochenergetischen aktiven Teilchen im Plasma in Radikale umgewandelt und bilden Monoradikale - M_i^* , oder Biradikale - $*M_k^*$. Das Monoradikal - M_i^* reagiert mit einem Monomeren und bildet ein neues Radikal - M_i-M^* (Gleichung G1). Das Monoradikal - M_i^* rekombiniert mit dem Monoradikal - M_j^* und bildet ein neues Neutalmolekül - M_i-M_j (Gleichung G2). Das Monoradikal - M_i^* rekombiniert mit dem Biradikal - $*M_k^*$ und bildet ein neues Monoradikal - $M_i-M_k^*$ (Gleichungen G3, G5). Das Biradikal - $*M_k^*$ reagiert mit dem Monomeren M und bildet ein neues Biradikal $*M_k-M^*$ (Gleichung G4). Das Biradikal - $*M_k^*$ rekombiniert mit dem Biradikal - $*M_j^*$ und bildet ein neues Biradikal - $*M_k-M_j^*$ (Gleichung G6). Die neuen neutralen Moleküle - M_i-M_j werden wieder im Plasma aktiviert und bilden Mono- oder Biradikale. Damit ist der Kreisprozess 1 (Zyklus 1) abgeschlossen. In Kreisprozess 2 (Zyklus 2) rekombinieren die neuen Mono- $M_i-M_k^*$ und Biradikale - $*M_k-M_j^*$ und bilden neue Radikale höherer Ordnung.

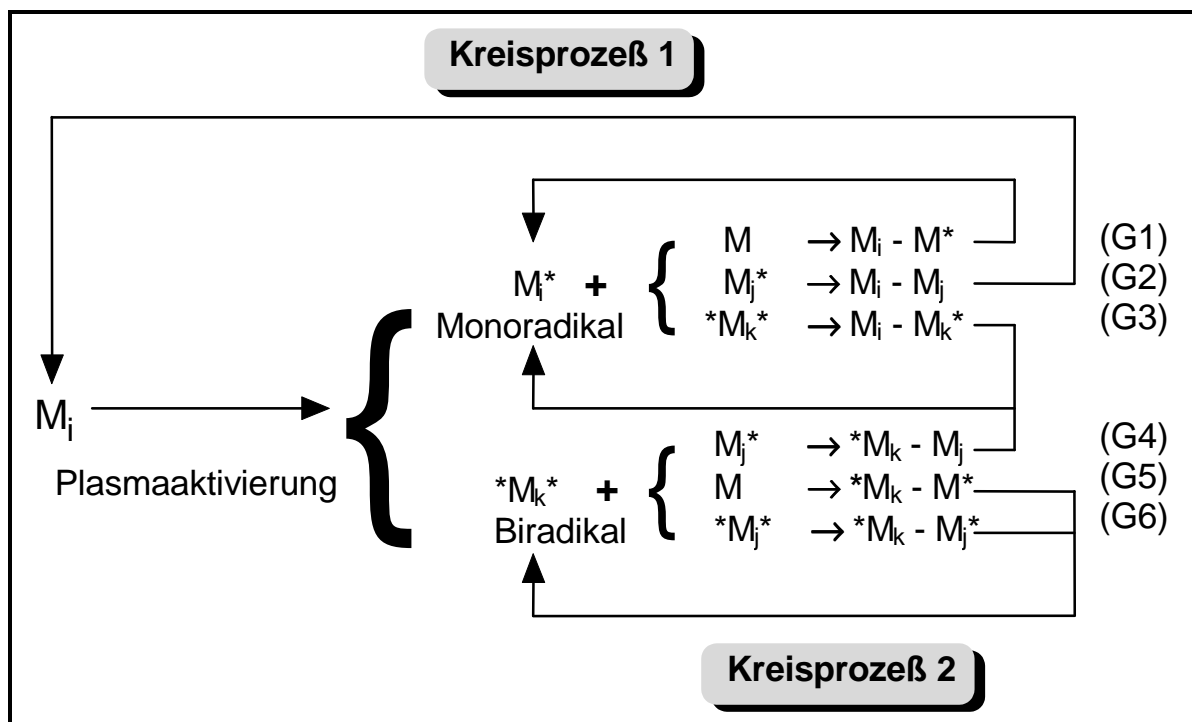


Abbildung 2.3: Mechanismus des 2-Zykluspolymerisationsprozesses (nach Yasuda [7, 23])

Zur genauen Beschreibung des Plasmapolymerisationsprozesses ist die Kenntnis über die Konzentration der einzelnen Spezies und deren energetische Zustände für alle Mechanismen erforderlich.

2.1.3. FC-Plasmapolymerisation

2.1.3.1. Mechanismus

Wie schon erklärt wurde, sind die aktiven Spezies die Ursache für einen Plasmapolymerisations- oder Plasmaätzprozess. Das Ätzen, oder die Polymerisation sind eng mit der Art, Konzentration, und dem energetischen Zustand der aktiven Spezies im Plasma verbunden. In einem Fluorocarbon-Plasma können 3 Typen von aktiven Spezies betrachtet werden [6, 24]: *geladene Teilchen, F-Atome, und CF_x-Radikale.*

Die geladenen Teilchen sind für die elektronen-induzierte Dissoziation, die Anregung in der Gasphase und den Beschuss des Substrates verantwortlich. Ihre Art, Konzentration und Energie sind von den Prozessparametern (Typ des Reaktors, Substratposition im Reaktor, Temperatur, Druck, Leistung, Flussrate des Monomers u.a.) abhängig [6, 7, 25-28]. Der Beschuss der geladenen Teilchen wirkt auf die Polymerisations- und Ätzprozesse im Plasma. Wenn die Konzentration der geladenen Teilchen im Plasma wächst, erhöht sich nach d'Agostino [6] auch die Ätz-, bzw. die Polymerisationsrate.

Die F-Atome besitzen eine große chemische Aktivität. Sie können entweder mit der Oberfläche reagieren und flüchtige Ätzprodukte bilden, oder mit den Radikalen reagieren und damit neue Gasverbindungen erzeugen. CF_x-Radikale sind für die Polymerisation verantwortlich. Sie können mit F-Atomen oder mit anderen Radikalen reagieren und so verschiedene Verbindungen herstellen, die zur Polymerisation führen. Einige Autoren [25, 26, 29] geben an, dass das F/C-Verhältnis für das chemische Gleichgewicht Polymerisations- zu Ätzprozess bestimmend ist. Je größer dieses Verhältnis ist, desto ausgeprägter ist der Ätzprozess im Vergleich zum Polymerisationsprozess.

Abbildung 2.4 zeigt, wie die Entladung in Richtung Polymerisation, bzw. Ätzen durch das F/C-Verhältnis und die Bias-Spannung für verschiedene FC-Monomergase gesteuert werden kann [29].

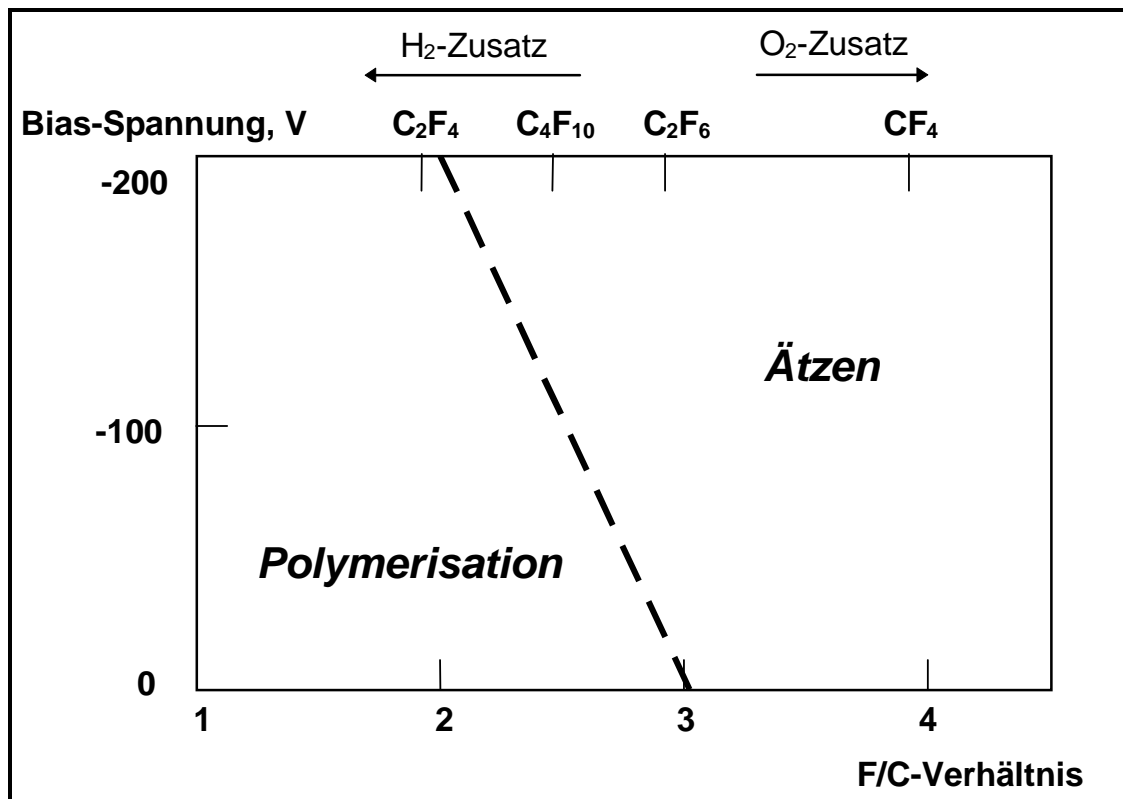


Abbildung 2.4: Die relative Grenze zwischen dem Plasmapolymerisations- und dem Plasmaätzprozess in Abhängigkeit vom F/C-Verhältnis und von der Bias-Spannung (nach Coburn [29])

Andere Autoren [6, 28, 30, 31] behaupten, dass eine bessere Charakterisierung der Entladung durch das Verhältnis CF_x/F erfolgt. Nur das hohe CF_x/F -Verhältnis reicht aber nicht für eine hohe Polymerisationsrate. Es müssen die folgenden zwei zusätzlichen Bedingungen beachtet werden:

- Nur durch einen Beschuss der Oberfläche mit schnellen Elektronen ($>10\text{eV}$), oder energetischen Ionen und durch die Reaktionen der CF_x -Radikale mit den aktivierten Oberflächenstellen kann der Wachstumsprozess garantiert werden.
- Das Adsorption-Desorptionsgleichgewicht der CF_x -Radikale ist exotherm. Damit die Kinetik der Plasmapolymerisation reguliert werden kann, ist es besser, eine relativ niedrige Substrattemperatur zu verwenden.

d'Agostino [6] behauptet und beweist, dass die unter verschiedenen Prozessbedingungen untersuchten Abscheideraten - A_R (siehe Tabelle 2.2) proportional der Produktfunktion $[CF_x]f(n_e)$ sind und schlägt ein *aktiviertes Wachstumsmodell* (*activated-growth model, AGM*) vor, um den Plasmapolymerisationsmechanismus mit Fluorocarbonmonomeren zu erklären. Die Funktion $f(n_e)$ beschreibt die Elektronendichte in verschiedenen Gasen. Damit variieren das Produkt $[CF_x]f(n_e)$ und die Wachstumsrate bei der Plasmapolymerisation um einen Faktor 2, während sich die Konzentration von CF_x um einen Faktor 50 verändert. Das Reaktionsschema des *aktivierten Wachstumsmodells* ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Tabelle 2.2: Relative Elektronen- (n_e) und CF_2 -Radikaldichte (CF_2^*) und Polymerisationsraten (A_R in $\mu g\ cm^{-2}\ sec^{-1}$) für verschiedene Gaszusammensetzungen unter Prozessbedingungen nach d' Agostino [6]

Gaszusammensetzung	n_e	CF_2^*	A_R
CF_4 - 20% H_2	1,0	0,04	1,3
CF_4 - 20% C_2F_4	0,41	0,15	1,2
C_2F_6 - 20% H_2	0,45	0,2	2,9
C_3F_8 - 20% H_2	0,2	0,3	2,1
C_2F_4	0,06	1,0	0,9

Die CF_x -Radikale können in der Gasphase zusätzliche Verbindungen durch die Reaktion mit anderen Radikalen bilden (Prozess A), oder zum Polymerisationsprozess durch die Reaktion mit „aktiven Stellen“ der Polymeroberfläche - $(POL)_n^*$ beitragen (Prozess B). Der Index n charakterisiert die Zahl der C-Atome in der Polymerverbindung. Reaktion 2 beschreibt den Aktivierungs- und Reaktion 3 den Deaktivierungsprozess. Die positiven Ionen bzw. die Elektronen können effektiv zur Reaktion 2 beitragen.

Die Bildung der zusätzlichen Verbindungen in der Reaktion 1 kann mit Erhöhung der Radikalerzeugung im Plasma und der Verminderung der Oberflächendiffusion gesteigert werden. Dazu ist es notwendig, bei hohen Leistungen und/oder hohem Druck zu arbeiten [6]. In diesem Fall tritt die Polymerbildung nicht nur auf der Oberfläche, sondern auch in der Plasmaentladung durch Polymerkerne ein. Dieses

Phänomen, bekannt als „snow effect“, besonders offensichtlich bei einem Druck größer als 3 Torr und einer Leistung $\sim 100\text{W}$ (für einen Parallelplattenreaktor mit kleiner Elektrode) [6, 30], ist durch eine Staubbildung auf dem Substrat charakterisiert. Viele Autoren [6, 7, 26, 30, 32] haben diese Staubbildung bei hohen Drücken und hohen Leistungen untersucht.

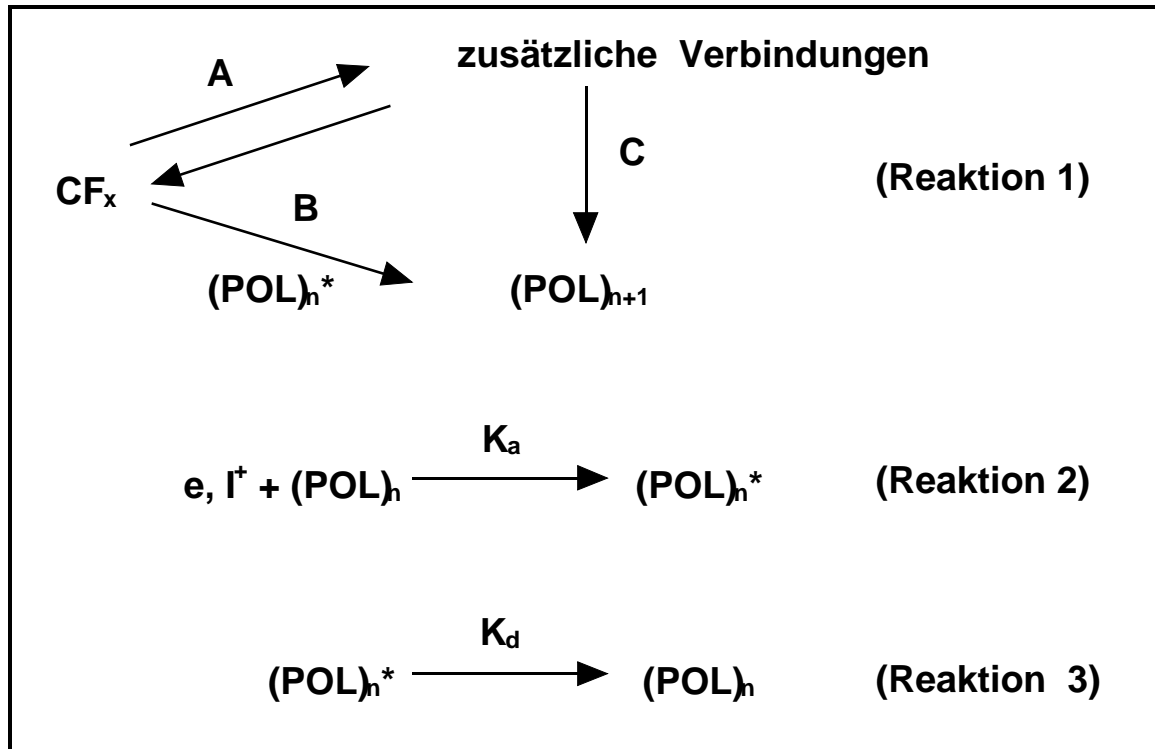


Abbildung 2.5: AGM-Modell der FC-Plasmapolymerisation (nach d' Agostino [6])

Bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Leistung überwiegt Prozess B des AGM-Modells und für die Polymerisationsrate A_R gilt:

$$(2-14) \quad A_R = (K_p K_a / K_d) [\text{CF}_x] f(n_e) \Theta_{\text{pol}} = K [\text{CF}_x] f(n_e) \Theta_{\text{pol}}$$

A_R ist die Wachstumsrate der Plasmapolymerenschicht, K_p ist die Rate vom Prozess B, K_a und K_d sind die Raten der Reaktionen 2 und 3 des AGM-Modells, $f(n_e)$ die Funktion der geladenen Teilchen (Elektronen oder positiven Ionen) und Θ_{pol} der Bereich der nicht aktivierten Oberfläche.

Der Zusatz anderer Prozessgase zu dem FC-Monomergas kann den Plasmapolymerisationsprozess sehr stark beeinflussen (siehe z.B. Abbildung 2.4 und Abbildung 2.7). Der Zusatz von Sauerstoff führt zu Ätzprozessen in der

Entladung, während der von Wasserstoff und Hydrocarbon-Gasen zu Polymerisationsprozessen führt. Tatsächlich reagiert der Wasserstoff mit den F-Atomen und bildet eine HF-Verbindung, die bei diesem Plasmapolymerisationsprozess nicht an den Reaktionen beteiligt ist. Damit wird der Rekombinationsprozess „F + CF_x“, reduziert und die CF_x-Dichte nimmt zu. Das führt zu einer höheren Polymerisationsrate. Andererseits reagiert der Sauerstoff selektiv mit den CF_x-Radikalen und bildet reaktive Verbindungen wie CO, CO₂, COF₂. Die F-Atome rekombinieren in diesem Fall nicht und ihre relative Dichte nimmt zu. In diesem Fall überwiegt der Ätzprozess. Diese Prozesse sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

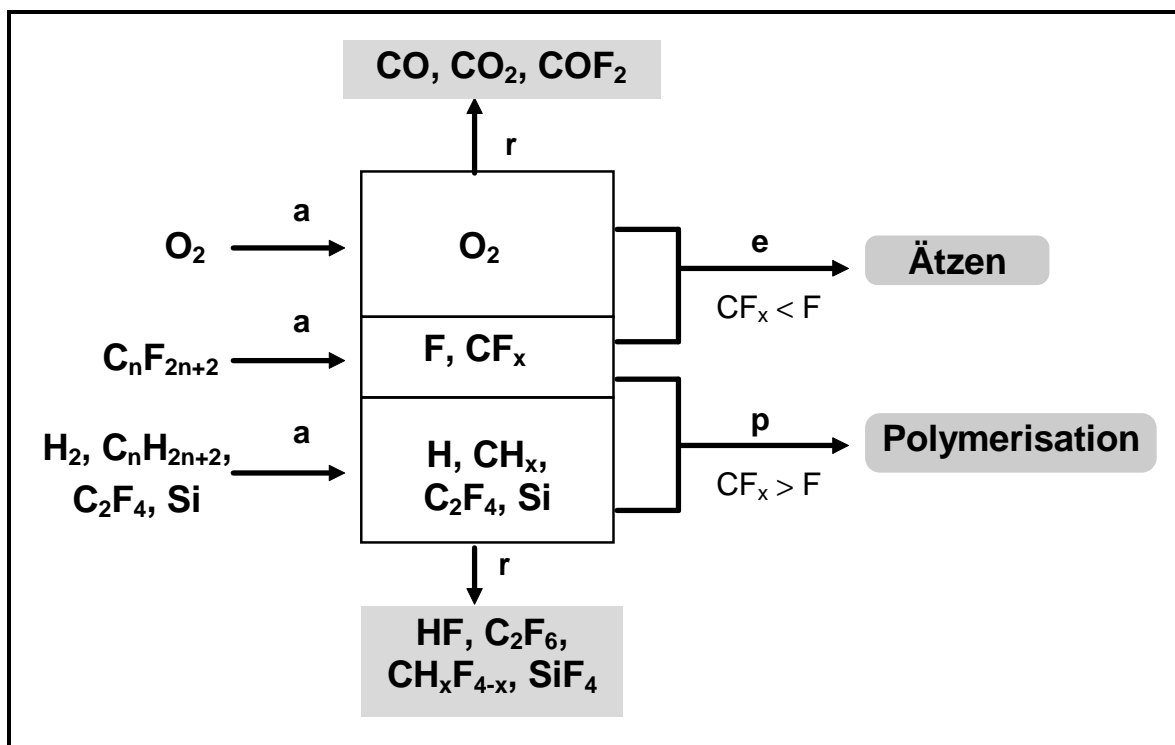


Abbildung 2.6: Reaktions- und Prozessschema bei der Verwendung von Zusatzprozessgasen im FC-Plasma

Schritt a beschreibt die Plasmaaktivierung, Schritt r die Rekombinationsprozesse, Schritt p die Plasmapolymerbildung, Schritt e den Ätzprozess.

Das AGM-Modell beschreibt ausführlich den Plasmapolymerisationsprozess mit Fluorocarbonmonomeren. Man kann die Plasmapolymerisation sehr gut durch die Prozessbedingungen (wie Substrattemperatur, Leistung, Druck, Flussrate des Monomers, Menge und Art der Zusatzgase u.a.) steuern.

2.1.3.2. Verwendbare Prozessgase

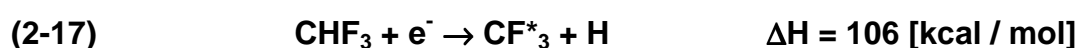
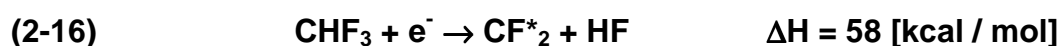
Gase, die zur Plasmaerzeugung von FC-Polymerschichten dienen, müssen Fluor und Kohlenstoff enthalten. Viele verschiedene FC-Monomere wie Fluoroalkyle, Fluorhydroalkyle, Cyclo-Fluoroalkyle, Fluorobenzene, Alkyl-Metallfluoride und andere können allein oder in Mischung mit verschiedenen Zusatzgasen verwendet werden. Beispiele umfassen Tetrafluorethylen (C_2F_4), Tetrafluormethan (CF_4), Hexafluorethan (C_2F_6), Octafluorpropan (C_3F_8), Perfluorbutan (C_4F_{10}), Trifluormethan (CHF_3), Tetrafluorethan ($C_2H_2F_4$), Pentafluorethan (C_2HF_5), Chlorodifluormethan ($CHClF_2$) u.a. Die Mehrheit dieser Monomere wurde bei der Erklärung des Plasmapolymerisationsmechanismus in den Arbeiten von Coburn und Kay [25], Yasuda [7] und d'Agostino [6] verwendet. Trifluormethan (CHF_3) und Tetrafluormethan (CF_4) sind einige von den meist gebrauchten Prozessgasen in der Trockenätztechnik von Silizium und SiO_2 . Man kann aber bei bestimmten Prozessbedingungen FCPP-Schichten erzeugen. Eine Klassifikation der FC-Monomere auf der Basis ihrer Polymerisierbarkeit sieht laut d'Agostino [6] so aus:



D.h., CHF_3 ist relativ leicht polymerisierbar im Vergleich zu CF_4 . Um einen Polymerisationsprozess mit dem CF_4 -Monomer durchzuführen, ist es meistens notwendig, Zusatzgase in den Reaktor einzuführen oder ganz spezifische Polymerisationsbedingungen einzustellen.

2.1.3.2.1. FC-Plasmapolymerisation mit CHF_3 und CF_4

Die möglichen elektronen-induzierten Dissoziationsprozesse im Plasma und ihre Reaktionsenthalpie-Werte (ΔH -Werte) für das Monomer CHF_3 lauten:





Die ΔH -Werte anderer Dissoziationsreaktionen liegen viel höher. Laut Arai [27] ist es schwierig, im CHF_3 -Plasma z.B. CHF -Radikale zu erzeugen.

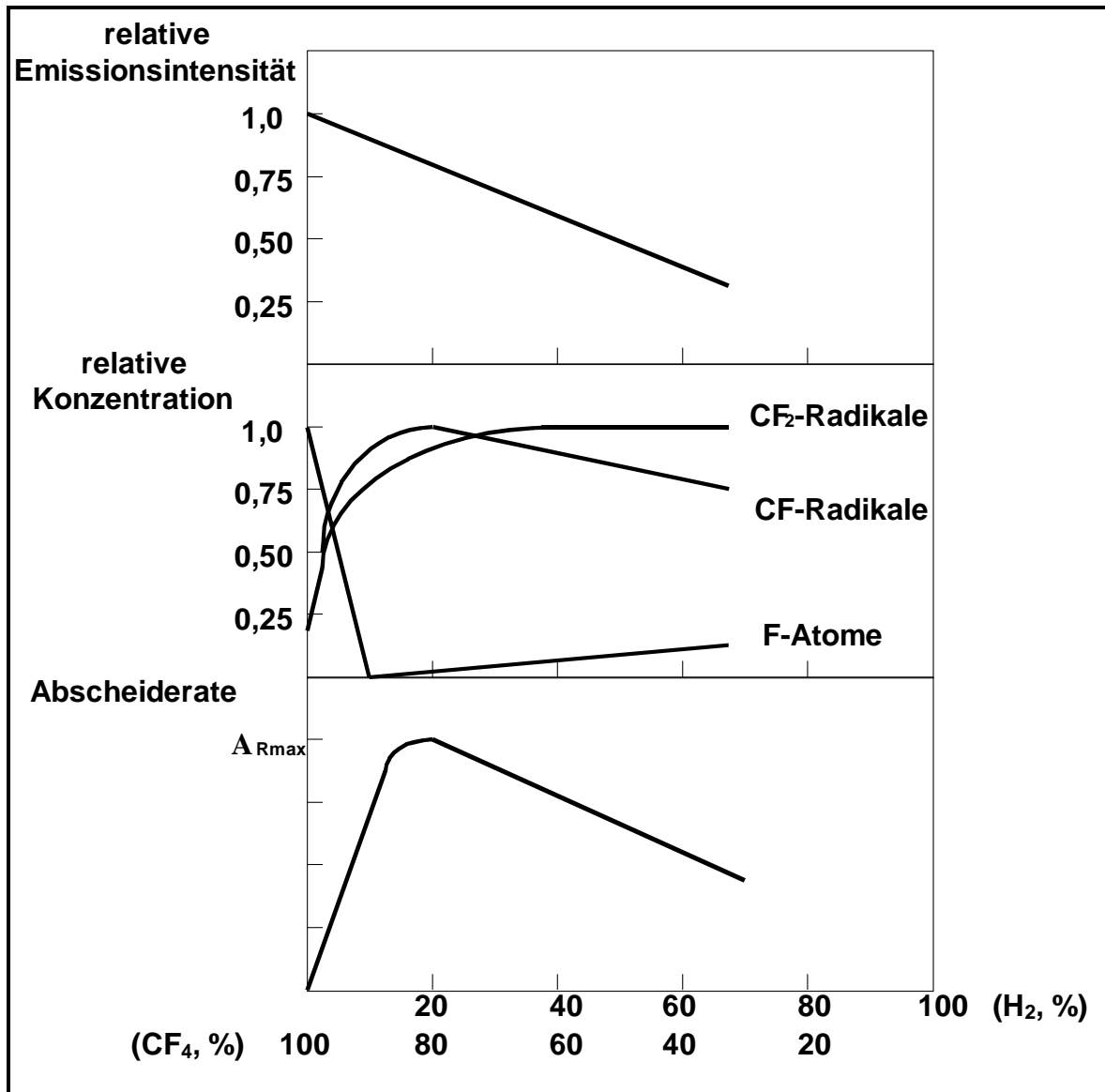
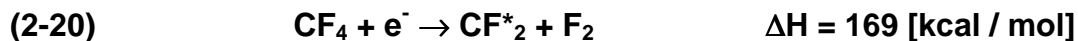
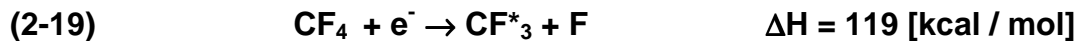


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der relativen Emissionsintensität, der relativen Konzentration der F-Atome und CF_x -Radikale und der Abscheiderate vom Wasserstoff- und CF_4 -Gehalt (nach d' Agostino [6])

Bei bestimmten Polymerisationsbedingungen (relativ niedrige Leistungsdichten) ist die Konzentration der F-Atome im CHF_3 -Plasma sehr niedrig [6], während die der

CF_x -Radikale viel höher ist. Das F/C-Verhältnis ist klein. Im Plasma treten Polymerisationsprozesse ein.

Die möglichen elektronen-induzierten Dissoziationsprozesse im Plasma und ihre ΔH -Werte für das Monomer CF_4 lauten:



Die ΔH -Werte anderer Dissoziationsreaktionen liegen viel höher.

Bei alleiniger Verwendung von CF_4 als Monomergas ist die Konzentration der F-Atome im Plasma sehr groß [6], während die der CF_x -Radikale viel niedriger ist (siehe Abbildung 2.7). Das F/C-Verhältnis ist groß. Im Plasma treten Ätzprozesse ein. Um einen Polymerisationsprozess anzuregen, ist es notwendig, Zusatzgase in den Reaktor einzuführen (siehe Abschnitt 2.1.3.1). Der Zusatz von Wasserstoff führt z.B. zur Steigerung des Polymerisationsprozesses im Vergleich zum Ätzprozess, da die Konzentration der F-Atome ab- und die der CF_x -Radikale zunimmt. Bei einem bestimmten Verhältnis CF_4/H_2 erreicht die Polymerisationsrate ein Maximum. Danach nimmt sie deutlich ab, weil die Konzentration der Elektronen im Plasma und die mit ihr verbundene Rate vom Aktivierungsschritt des AGM-Modells (siehe Reaktion 2 des AGM-Modells im Abschnitt 2.1.3.1) progressiv sinken.

Einige Autoren [27, 28] scheiden Plasmapolymerschichten auf Si, bzw. SiO_2 nur mit dem Monomergas CF_4 (ohne andere Zusatzgase) in Mikrowellen-Plasmaätzen (ECR) ab. Die Abscheidung wird bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt [27], was mit der Kinetik des Polymerisationsprozesses (siehe Abschnitt 2.1.3.1) erklärt werden kann. Bei den folgenden Prozessparametern Druck = 5 mTorr, RF Bias-Leistung = 0 W, Mikrowellenleistung = 250 W wurde laut Arai [27] eine Polymerisation nur bei Temperaturen niedriger als $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht (siehe Abbildung 2.8). Im Gegensatz zu CF_4 , ist CHF_3 sogar bei viel höheren Temperaturen polymerisierbar, was mit der Kinetik der Plasmapolymersation und mit dem CF_x/F -Verhältnis erklärt werden kann.

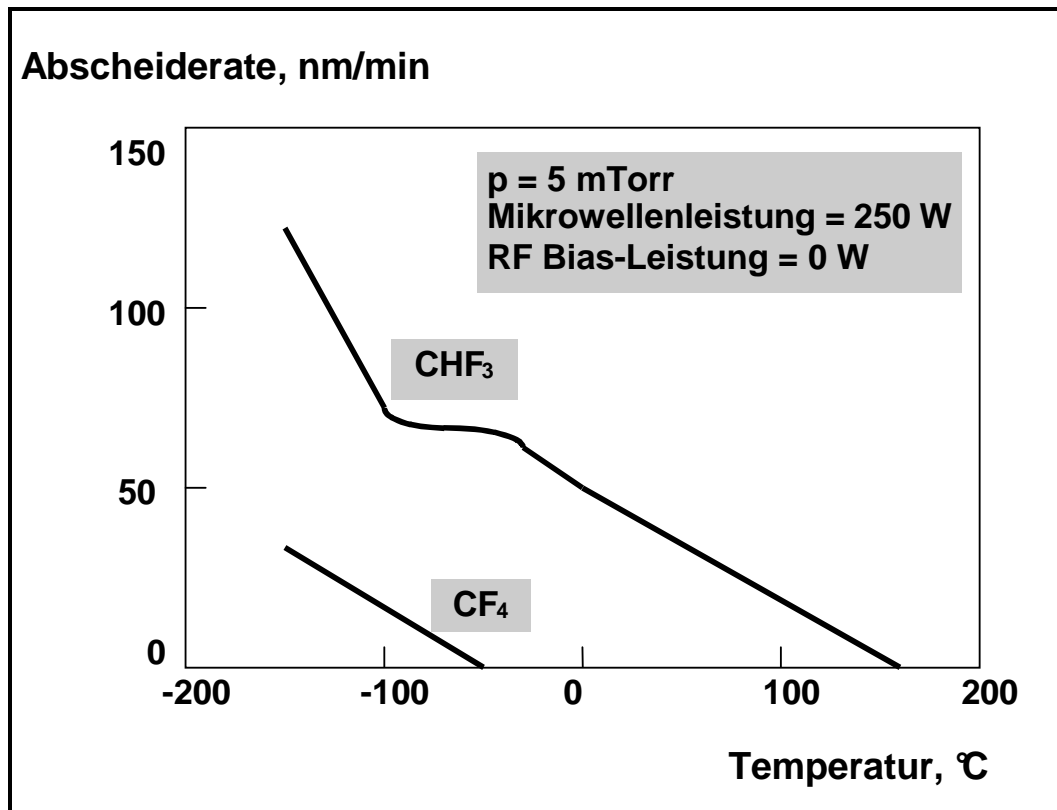


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Abscheiderate von der Substrattemperatur bei der Polymerisation von CHF₃ und CF₄ in einer Mikrowellen-Plasmaätzanlage (nach Arai [27])

2.2. Eigenschaften der FC-Polymerschichten

2.2.1. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der FCPP

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der FC-Schichten ist ein Schwerpunkt der Oberflächenanalyse. Das Prinzip aller oberflächenanalytischer Verfahren beruht im allgemeinen darauf, dass man die untersuchten Proben mit Photonen, Elektronen oder Ionen anregt und die Information durch emittierte Ionen, Neutralteilchen, Elektronen oder Photonen von der Oberfläche erhält. Die z.Zt. wichtigsten und am meisten angewandten Verfahren der Oberflächenanalyse sind:

- die Auger-Elektronenspektroskopie (AES)
- die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)
- die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)
- die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Tabelle 2.3 stellt eine Übersicht über Kenndaten der o.g. Verfahren dar. Alle diese Methoden zur Oberflächenanalyse erlauben eine Aussage über die chemische Zusammensetzung. Nur die XPS erlaubt Aussagen über den Bindungszustand des Elementes an einer Oberfläche. Damit können Bruchteile einer einzelnen Atomlage analysiert werden (siehe Tabelle 2.3). Dies ist sehr wichtig für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung organischer Schichten.

Tabelle 2.3: Kenndaten wichtiger Oberflächenanalysemethoden

Methoden	AES	XPS	SIMS	SNMS
Informationstiefe, nm	0,5-10	0,5-10	0,3-100	0,3-100
Nachweisgrenze in Atom-% einer Monolage	<0,1	0,1	1-10 ⁻³	10 ⁻²
Laterale Auflösung, µm	<0,1	100	1	teilweise
Elementnachweis	Z>2	Z>1	alle	alle
Verbindungsnachweis	in Spezialfällen	ja	aus Fragmentationen	In Spezialfällen

2.2.1.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS ist ein Standardverfahren, das mit kommerziellen Geräten realisiert wird. Bei ihm wird die Probe mit Röntgenstrahlen einer festen Wellenlänge bestrahlt. In der Probe werden Elektronen aus ihrer Bindung befreit. Diese verlassen die Probenoberfläche mit einer elementspezifischen kinetischen Energie und werden von einem Detektorsystem empfangen und untersucht. Als Sonde dient weiches Röntgenlicht (X-ray). Zur Energieanalyse mit XPS werden überwiegend Halbkugel- oder Zylinderspiegelanalysatoren eingesetzt.

XPS-Spektrallinien sind sehr scharf. An der Erzeugung von Photoelektronen einer Linie, wie sie mit XPS beobachtet wird, ist ein charakteristisches (hohes) Energieniveau eines Elements beteiligt. Es verschiebt sich durch chemische Bindung. Mit XPS sind daher Informationen über den Bindungszustand des Elementes zu erhalten. Neben der geringeren Informationstiefe sind die scharfen Linienstrukturen und ihre Veränderung durch chemische Bindung die markantesten Merkmale.

2.2.2. Elektrische Eigenschaften der FCPP

Als typische Vertreter der Fluorpolymere sind auch die elektrischen Eigenschaften der FCPP vergleichbar mit denen aller Fluorpolymere. In Tabelle 2.4 sind die elektrischen Eigenschaften des konventionellen Polytetrafluorethylen (PTFE) dargestellt.

Tabelle 2.4: Elektrische Eigenschaften von PTFE

elektrische Eigenschaften	spezifischer Widerstand, $\Omega \text{ m}$	Durchschlagsspannung, V/m	Dielektrizitätskonstante (5Hz - 10GHz)
PTFE	10^{16}	4×10^7	2,1

Diese spezifischen elektrischen Eigenschaften der Fluorpolymere (die niedrige Dielektrizitätskonstante, der hohe spezifische Widerstand und die sehr hohe Durchschlagsspannung) sind Voraussetzungen für den Einsatz der FCPP als elektrische Isolatoren und Passivierungsschichten in der Mikroelektronik (siehe Abschnitt 2.3).

2.2.3. Oberflächenenergie, Grenzflächenenergie, Benetzung und Randwinkel

Die *Oberflächenenergie (Oberflächenspannung)* ist ein zentraler Begriff in der thermodynamischen Beschreibung von Festkörperoberflächen. Befindet sich ein Tropfen einer Flüssigkeit (l) auf einer ebenen festen Oberfläche (s), so wird dieses System durch die drei Grenzflächenenergien zwischen den beteiligten Phasen beschrieben (siehe Abbildung 2.9). Da neben der festen und der flüssigen Phase auch noch eine gasförmige Phase (Dampfphase) vorhanden ist, gilt:

$$(2-21) \quad \gamma_{sv} \leq \gamma_{lv} + \gamma_{sl}$$

Es handelt sich bei der Größe γ um die freie Oberflächenenergie pro Fläche. Diese Beziehung beschreibt das prinzipielle Verhalten einer flüssigen Phase auf einer festen Oberfläche. Wenn $\gamma_{sv} = \gamma_{lv} + \gamma_{sl}$ (Antonow-Gleichung), so spreitet die

Flüssigkeit auf der Oberfläche (*vollständige Benetzung*). Aus der Beziehung (2-21) kann man aber die Größe des Randwinkels, den der Flüssigkeitstropfen mit der festen Oberfläche bildet (*unvollständige Benetzung*), nicht ableiten. Diese Abhängigkeit kann aus mechanischen Gleichgewichtsbedingungen abgeleitet werden, wobei die Größen γ_{sv} , γ_{lv} und γ_{sl} als Spannungsgrößen betrachtet werden sollen. Vernachlässigt man äußere Kräfte wie die Gravitation, so gilt im Gleichgewicht:

$$(2-22) \quad \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} \quad \text{bzw.}$$

$$(2-23) \quad \gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Der Randwinkel θ geht in diese Gleichung ein, weil von dem Kraftvektor γ_{lv} nur die Komponente in der Ebene der festen Oberfläche ($\gamma_{lv} \cos\theta$) wirksam ist. Ist der Randwinkel $\theta = 0^\circ$, geht die Gleichung (2-22) in die Antonow-Gleichung (2-21) über (vollständige Benetzung, spontane Spreitung).

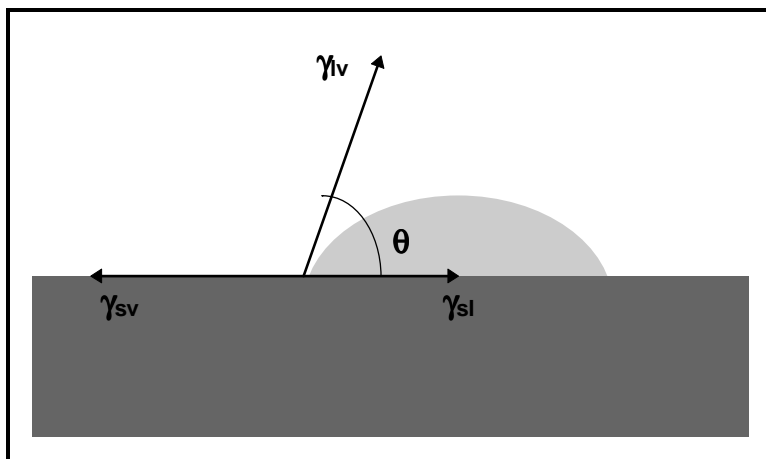


Abbildung 2.9: Gleichgewicht der Dreiphasengrenzflächen

Weil die Grenzflächenenergien an Festkörpern (γ_{sv} und γ_{sl}) einzeln nicht messbar sind, wird die Differenz ($\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$) durch die Größe j (Benetzungsenergie) ersetzt:

$$(2-24) \quad j = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta$$

Folgende Fälle können betrachtet werden:

a) $j \geq \gamma_{lv}$ (d.h. $\theta = 0^\circ$; $\cos \theta = 1$)

Die Flüssigkeit spreitet spontan auf dem Feststoff. Die Benetzung j ist groß (spontane Spreitung, vollständige Benetzung). Die Oberflächenenergie des Feststoffes ist sehr hoch. Betrachtet man nur die Gleichung (2-24), erscheint der Fall „ $j > \gamma_{lv}$ “ ausgeschlossen, da ein negativer Randwinkel nicht möglich ist. Die Gleichung bedeutet nur, dass in diesem Fall kein mechanisches Gleichgewicht durch die Einstellung eines bestimmten Randwinkels möglich ist.

b) $0 \leq j \leq \gamma_{lv}$ (d.h. $0 \leq \theta \leq 90^\circ$; $1 \geq \cos \theta \geq 0$)

Der Tropfen bildet einen spitzen Randwinkel mit der festen Oberfläche (Benetzung). Wenn die Flüssigkeit Wasser ist, dann spricht man von einer hydrophilen Oberfläche des Feststoffes. Die Oberflächenenergie des Festkörpers ist relativ hoch.

c) $j = 0$ (d.h. $\theta = 90^\circ$; $\cos \theta = 0$)

Der Tropfen bildet einen rechten Randwinkel mit der festen Oberfläche. Diesen Fall bezeichnet man als Übergang von guter Benetzung zur schlechten Benetzung.

d) $-\gamma_{lv} < j < 0$ (d.h. $90 < \theta < 180$, $0 > \cos \theta > -1$)

Der Tropfen bildet einen stumpfen Winkel mit der festen Oberfläche. Die Benetzung ist schlecht. Wenn die Flüssigkeit Wasser ist, dann spricht man von einer hydrophoben Oberfläche des Feststoffes. Die Oberflächenenergie der festen Phase ist sehr niedrig.

e) $j < -\gamma_{lv}$

Dieser Fall extrem schlechter Benetzung tritt praktisch nie auf.

Die diskutierten Fälle zeigen also, dass mit Hilfe von Randwinkelmessungen die Benetzungs- und Oberflächenenergien von Feststoffen bestimmt werden können. Einfache Instrumente und Techniken können für dieses Ziel verwendet werden [33-39]. Die Gleichung (2-22) kann numerisch mit Hilfe von vier nichtlinearen Differentialgleichungen integriert werden [40]. Das numerische Integrieren dieser Gleichung gibt die Beziehung zwischen der Tropfenhöhe, dem Tropfenradius und ihrem Randwinkel. Wenn der Tropfen sehr klein ist, ist auch die Wirkung der Gravitation sehr klein und der Tropfen besitzt Kugelform. Diese Annäherung gibt die

folgenden einfachen Beziehungen zwischen der Höhe und dem Radius an (siehe Abbildung 2.10):

$$(2-25) \quad h = r \tan(\theta/2), \quad \theta < \pi/2$$

$$(2-26) \quad h = 2r \sin^2(\theta/2), \quad \theta > \pi/2 \quad \text{bzw.}$$

$$(2-27) \quad r_s/r = 2r_s/d = \sin\theta, \quad \theta > \pi/2$$

Bei den Randwinkelmessungen werden vorwiegend Wassertropfen als flüssige Phase benutzt.

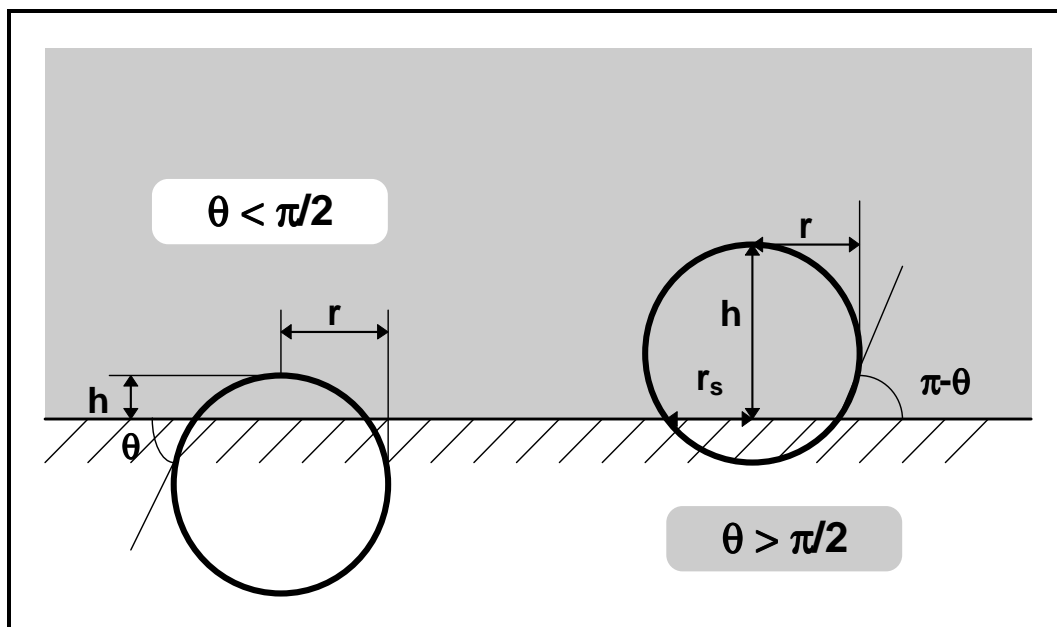


Abbildung 2.10: Wichtige Abstände bei der Bestimmung des Randwinkels

Die Oberflächeneigenschaften der im Plasma erzeugten Polymerschichten sind am stärksten von der Art des Monomers und weniger von den Abscheidebedingungen bei der Plasmapolymerisation abhängig. Im Allgemeinen sind die plasma-abgeschiedenen FC-Schichten typische Vertreter der hydrophoben Polymere. Sie sind PTFE-ähnlich und besitzen ähnliche Oberflächeneigenschaften. In Abbildung 2.11 sind die Oberflächenenergien von Wasser und verschiedenen konventionellen Polymeren dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass PTFE die niedrigste freie Oberflächenspannung ($\sim 18 \times 10^{-3}$ N/m) aller Polymerarten besitzt.

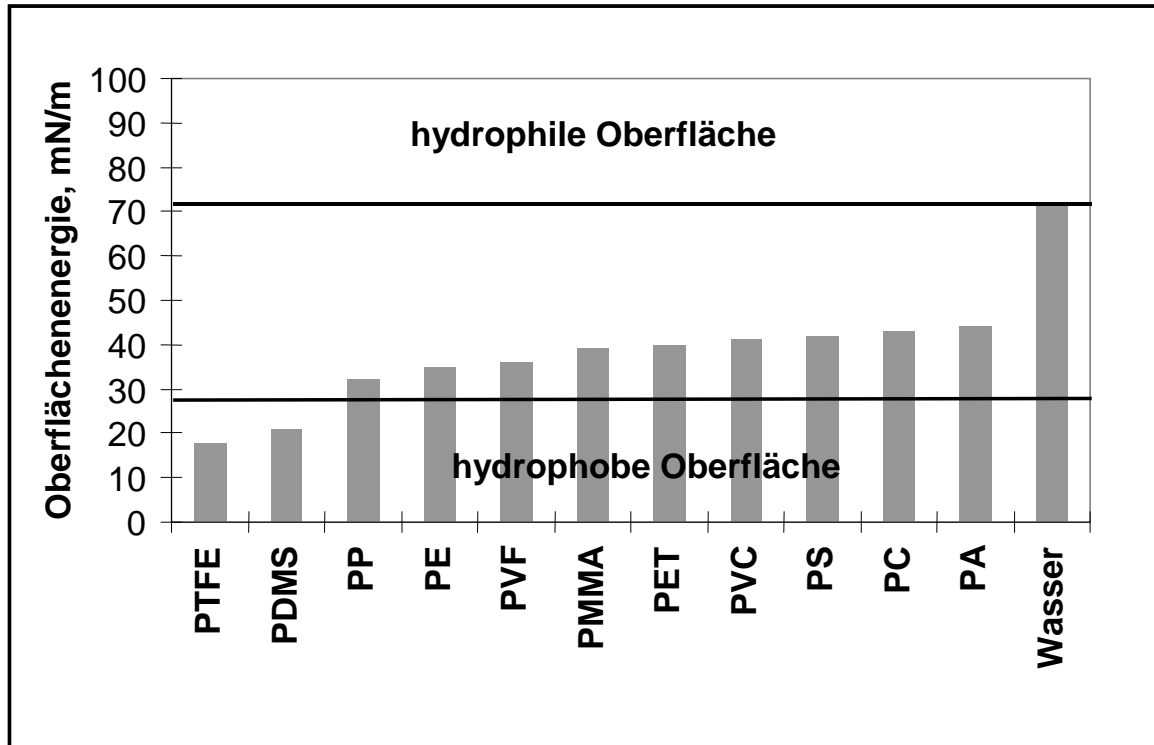


Abbildung 2.11: Oberflächenenergie konventioneller Polymere (nach Garbassi [33])

In Tabelle 2.5 sind gemessene Randwinkel verschiedener Flüssigkeiten auf PTFE-Oberflächen dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Benetzung nicht nur von der freien Oberflächenenergie des Feststoffes abhängt, sondern auch von der freien Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Je höher die Grenzflächenenergie γ_{lv} ist, desto schlechter ist die Benetzung. Da die FC-Schichten sehr niedrige Oberflächenenergie besitzen, spreiten auf ihren Oberflächen nur Flüssigkeiten mit extrem niedrigen Oberflächenspannungen.

Tabelle 2.5: Randwinkel einiger Flüssigkeiten auf PTFE bei 20 °C (nach Wu [35])

Flüssigkeit	H ₂ O	Glycerol	Formamid	Methyleniodid	n-Hexadekan
γ_{lv} , mN/m	72,8	63,4	58,2	50,8	27,6
Randwinkel auf PTFE, °	108	100	92	53	46

Wegen dieser Oberflächeneigenschaften können die plasmaabgeschiedenen FC-Polymerschichten spezifische Anwendungen in verschiedenen Bereichen finden. Problematisch ist jedoch die Behandlung der beschichteten FC-Oberflächen. Wegen

der schlechten Benetzung ist z.B. die Durchführung von Beschichtungsprozessen sehr schwierig. Die konventionelle Strukturierung der FCPP-Schichten ist dadurch auch problematisch, weil die Photoresiste beim Spin-Coating-Prozess nur teilweise oder überhaupt nicht auf der FC-Oberfläche haften. Um die Benetzungseigenschaften und die Haftung zu verbessern, ist es notwendig, verschiedene Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenenergie der FCPP einzusetzen.

2.2.3.1. Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenenergie und Verbesserung der Oberflächenadhäsion der FC-Polymere

Zur Erhöhung der freien Oberflächenenergie der konventionellen FC-Polymere existieren verschiedene Methoden, die zum Ziel haben, ihre Oberflächenadhäsion und -haftung zu verbessern. Zu diesen Verfahren gehören die nasschemischen Behandlungen (wie „Natrium-Ätzen“ und „Tetra-Etch“) [41-47], die Plasmabehandlungen [6, 32, 48-52], die Lasererosion [53, 54] u.a.

Die nasschemischen Behandlungen können sowohl physische als auch chemische Änderungen der Oberfläche hervorrufen. Die Komplexe Natrium-Ammoniak in flüssigem Ammoniak [41-43] und Natrium-Naphtalen in Tetrahydrofuran [44, 45] sind die ersten kommerziellen und erfolgreichen Methoden zur Oberflächenbehandlung von FC-Polymeren. Andere Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak mit Naphtalen in Tetrahydrofuran oder als Quecksilberamalgame [46, 47] können auch als Wirkungslösungen verwendet werden. Sowohl Natrium-Ammoniak- als auch Natrium-Naphtalen-Ätzer sind gleichermaßen wirksam. Der Natrium-Naphtalen-Komplex wird häufig wegen besserer Stabilität und leichter Handhabbarkeit verwendet. Das Natriumätzen der FC-Polymere verursacht Zerstörung der C-F-Bindungen, Bildung von Natriumfluoriden (d.h. Defluorination der Oberfläche), Rekombination der Kohlenstoffradikale und Bildung von ungesättigten C-H-Ketten. So können die Oberflächenspannung, die Polarität, die Haftung und die Adhäsion der FC-Polymere deutlich erhöht werden. In Abbildung 2.12 ist z.B. dargestellt, wie die Oberflächenenergie von FEP („tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer“) nach Behandlung mit Natrium-Naphtalen-Ätzer verändert werden kann [35].

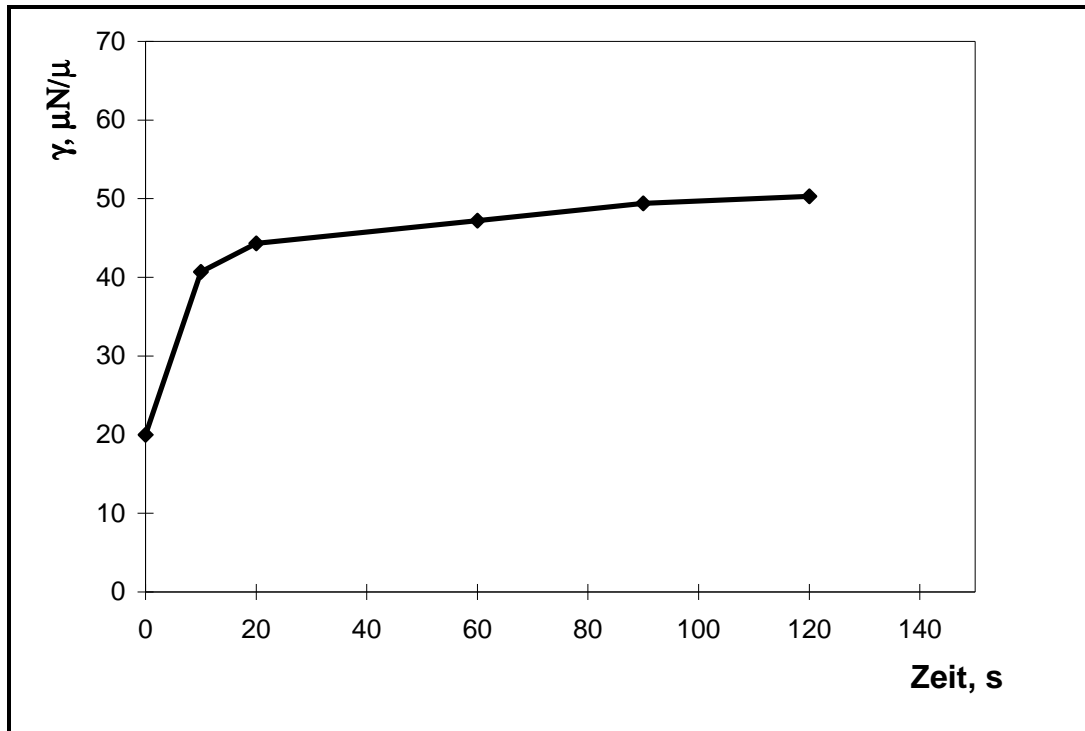


Abbildung 2.12: Oberflächenenergie (γ) von FEP als Funktion der Behandlungszeit in Natrium-Naphtalen-Ätzer (nach Wu [35])

Die Plasmaverfahren zur Erhöhung der Oberflächenenergie und Verbesserung der Oberflächenadhäsion der FC-Polymere sind sehr wirksam und effektiv, und auch ökologisch vertretbar im Vergleich zu den nasschemischen Methoden. Zu den Plasmabehandlungen zählt das Oberflächenätzen mit vorwiegend Sauerstoff-, Stickstoff- oder Argonplasma. Je nach Verfahrensbedingungen können diese Plasmagase eine FC-Oberfläche zerstören oder die Bildung funktioneller Gruppen auf der Polymeroberfläche hervorrufen. Das Sauerstoffplasma nimmt dabei eine Sonderstellung ein. Ein Sauerstoffplasma weist eine starke Oxidationswirkung auf und zerstört FC-Polymeroberflächen schneller als andere Gase. Andererseits können auch sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Oberfläche erzeugt werden. Dies belegt ein Anstieg des C/O-Verhältnisses und hat eine Erhöhung der Benetzbarkeit und Adhäsion der mit Sauerstoff behandelten FC-Oberflächen zur Folge. Wie eine Plasmabehandlung der Oberfläche von FC-Polymeren die Oberflächenenergie (bzw. die Randwinkel vom Wasser) verändern kann, zeigt Tabelle 2.6 [55].

Tabelle 2.6: Oberflächenenergie- und Randwinkeländerung vor und nach Plasmabehandlung verschiedenartiger FC-Polymere [55]

FC-Polymere	Oberflächenenergie, mN/m^2		Randwinkel vom H_2O , °	
	Vor Behandlung	Nach Behandlung	Vor Behandlung	Nach Behandlung
Polytetrafluoroethylen/ Polyethylen-Copolymer	37	>73	92	53
Fluoriertes Ethylen- Propylen	22	72	96	68
Polyvinyliden	25	>73	78.5	36
Fluorocarbon- Copolymer (Elastomer)	<36	>73	87	51.1

2.2.4. Adhäsion der Polymerschichten zum Substrat

Die Adhäsion der im Plasma abgeschiedenen Polymerschichten hängt streng von der Art der Polymere und vom Abscheidemechanismus ab. Für jedes einzelne Monomer sind die Bedingungen des Polymerisationsprozesses (der Art und Konstruktion des Reaktors, der Position des Substrates im Reaktor, der elektrischen Leistungsfrequenz, den verschiedenen Prozessparametern u.a.) bedeutend. Es ist schwierig, die Adhäsionseigenschaften nur auf der Basis des Monomertyps oder auf der Basis der zufällig gewählten Prozessparameter zu verallgemeinern. Die folgende Erfahrung kann bei den praktischen Anwendungen der Plasmapolymersation sinnvoll benutzt werden [7, 26]:

- Gute Adhäsion kann bei einem langsamen Polymerabscheidprozess (niedrige Abscheiderate) erreicht werden.
- Die Oberflächeneigenschaften des Substrates vor der Abscheidung des Polymers, wie Oberflächenspannung, Feuchtigkeit, Rauheit, Sauberkeit u.a. sind sehr wichtig für die Adhäsion der Polymerschicht. Niedrige Feuchtigkeit und hohe Sauberkeit und Rauheit des Substrates führen zu einer guten Adhäsion.

- Die Adhäsion der Polymerschichten, die auf organischen Oberflächen abgeschieden werden, ist gewöhnlich gut. Die Adhäsion der Polymerschichten, die auf glatten Oberflächen (z.B. Metalle, Silizium, Keramik, Glas) abgeschieden werden, ist relativ schlecht. In diesem Fall ist es notwendig, verschiedene Maßnahmen vorzunehmen, die die Adhäsion verbessern können (siehe Abschnitt 2.2.4.1).
- Gute Adhäsion bei relativ dicken Schichten $\gg 1\mu\text{m}$ ist viel schwieriger zu erreichen, als bei sehr dünnen Schichten.
- Die Adhäsion der im Plasma abgeschiedenen FC-Polymerschichten ist viel besser als die der FC-Schichten, die durch Elektronenstrahlbedampfen (e-beam evaporation) oder durch Zentrifugieren (spin-coating) abgeschieden werden.
- Die Haftung der plasmaabgeschiedenen Filme zu einem gegebenen Substrat kann mit Hilfe von Vorbehandlungsprozessen stark verbessert werden.

2.2.4.1. Vorbehandlungsprozesse zur Verbesserung der Adhäsion von Polymerschichten

Die Haftung zwischen zwei verschiedenen Stoffen wird von den Atomen bestimmt, die sich direkt an der Grenzfläche befinden. Bei einem Substrat, das aus der Luft direkt in einen Vakuumreaktor gegeben wird, befinden sich Adsorbatmoleküle auf der Substratoberfläche. Das sind meistens Sauerstoffatome, Wasser- oder Kohlenwasserstoffmoleküle aus der Luft, die auch im Vakuum die Substratoberfläche nicht vollständig verlassen. Beim Beschichten bestimmen diese Moleküle zusammen mit den ersten Molekülen, die an die Oberfläche gelangen, die Haftung der Schicht. Häufig ist die Adhäsion ungenügend, da die Adsorbatmoleküle abgesättigt sind und keine kovalente Bindung eingehen können. Andere Bindungskräfte reichen nicht aus, um eine ausreichende Haftung zu ermöglichen. Eine Möglichkeit, die Haftung der Polymerschichten zu verbessern, ist die Vorbehandlung der Substratoberfläche mit einem Plasma. Wird ein Gasplasma zur Vorbehandlung eingesetzt, prallen die Gasatome und Gasionen mit ihrer hohen kinetischen Energie auf die Substratoberfläche und brechen die Bindungen der Adsorbatmoleküle auf. Die Adsorbate verlassen die Oberfläche, werden im Plasma fragmentiert und von den Vakuumpumpen abgesaugt. So bleiben freie Valenzen auf dem Substrat zurück, an denen die Moleküle der Schicht leicht anbinden können.

Die Haftung der Schicht kann so deutlich verbessert werden. Die verwendbaren Prozessgase sowie die Prozessbedingungen des Vorbehandlungsprozesses hängen von der Substratart ab. Es existiert eine große Anzahl von Veröffentlichungen über das Plasmaätzen und die Modifikation nicht-organischer Materialien (wie z.B. Silizium und Siliziumoxid, [28, 56-70]) und organischer Werkstoffe [6, 26, 32, 48, 71-78]. Verschiedene Gase wie z.B. Edelgase, O₂, NO₂ u. a. sind für die Vorbehandlung verschiedener organischer Materialien und Metalle verwendbar. Fluor enthaltende Gase (wie z.B. SF₆, CHF₃, CF₄) sind bei der Trockenbehandlung, -modifikation und dem -ätzen von Si verbreitet. Die Eigenschaften dieser Gase während des Plasmaätzens wurden von vielen Autoren [56-62, 64, 65] untersucht. Abhängig von den spezifischen Prozessbedingungen, kann eine gegebene Gaskomposition zu einer Aktivierung bzw. Ätzen der Oberfläche oder zu einer Abscheidung dünner Filme führen.

Die Wirkung der Oberflächenbehandlung hängt nicht nur von den Prozessparametern ab, sondern auch von der Art der Substratoberfläche und des abgeschiedenen Produktes. In diesem Sinne sind die Vorbehandlungen der Si-Oberflächen zur Verbesserung der Adhäsion von plasmaabgeschiedenen FC-Filmen ganz spezifisch. Man kann nicht voraussagen, welcher Prozess und welche Prozessbedingungen die Adhäsion verbessern und die besten Ergebnisse zeigen werden. Im Ergebnis müssen immer die behandelten Oberflächen nach der FC-Abscheidung mit Hilfe von Adhäsionstestverfahren eingeschätzt werden.

2.2.4.2. Testverfahren zur Bewertung des Adhäsionsverhaltens

Die Messverfahren zur Bestimmung der Adhäsionseigenschaften konventioneller Polymere sind von der Art des Systems Substrat-Polymer abhängig [33]. Typische Meßmethoden sind: "Adhesive tape tests " (ASTM D3359), „Butt joint tests“ (ASTM D897), „Lap shear tests“ (ASTM D1002), „90° peel tests“, „180° peel tests“ (ASTM D903). Wegen mehrerer mit den Messverfahren verbundener Ursachen ist aber die quantitative Bewertung der Adhäsion von dünnen plasmaabgeschiedenen Schichten (Dicke < 1 µm) sehr schwierig [7]. Yasuda [7] stellt fest, dass die schlechte Haftung der dünnen Polymerschichten relativ leicht mit Hilfe der „Adhesive tape test“ (ANSI/ASTM D 3354-76) zu bestimmen ist.

Da viele Applikationen der plasmaabgeschiedenen Polymerschichten mit chemischen und biochemischen wässrigen Lösungen verbunden sind [6, 32], ist auch die Untersuchung der Adhäsion der Polymerschichten in Wasser sehr wichtig. Die Wassereinwirkung ist oft die Grundlage für die Zerstörung der Polymerschichten. Yasuda [7] schlägt vor, die Adhäsion der abgeschiedenen Polymerschichten in Wasser mit Hilfe eines einfachen Testes (der sogenannte „boiling test“) einzuschätzen. Bei diesem Test werden die beschichteten Substrate in eine kochende 0,9% Salzlösung (Ringer-Lösung) eingebracht. Die Einschätzung der Adhäsion der untersuchten Schichten erfolgt durch quantitative Werte, die von der Kochzeit abhängig sind. Mit Hilfe dieses einfachen Tests lässt sich sehr leicht die Haftung verschiedenartiger Polymere einschätzen.

2.2.5. Innere Spannungen

Wenn eine relativ dicke Polymerschicht (Dicke größer $1\mu\text{m}$) auf einer Oberfläche im Plasma abgeschieden wird, neigt diese zum Kräuseln, was oft zu ihrer Zerstörung führt. Dieses Kräuseln kann auf die inneren Spannungen zurückgeführt werden, die in der Polymerschicht bei der Plasmapolymerisation auftreten. Das Prinzip der Bildung der inneren Spannungen kann durch den Wachstumsmechanismus erklärt werden [6, 7, 26, 32]. Sie sind nicht nur von der Art des Substrates und der chemischen Struktur des Polymers abhängig, sondern auch von den Prozessbedingungen der Plasmapolymerisation. Die folgenden Regeln zur Reduzierung der inneren mechanischen Spannungen können beim Plasmapolymerisationsprozess angewendet werden:

- Bei relativ langsamer Abscheidung sind die Werte der inneren Spannungen relativ groß [7].
- Je größer die Dicke der Polymerschicht ist, desto größer sind die inneren Spannungen [7, 26]. Die schlechte Adhäsion der Polymerschichten ist oft mit einer relativ großen Schichtdicke verbunden.
- Die inneren mechanischen Spannungen der plasmaabgeschiedenen Polymerschichten sind von der Substrattemperatur und der Leistung des Prozesses abhängig. D.h., relativ niedrige Leistungen und relativ hohe Prozesstemperaturen reduzieren die inneren Spannungen [26].

Die Bildung innerer Spannungen in dicken Plasmapolymerschichten ist von sehr großer Bedeutung, um die maximale Schichtdicke des Polymers für verschiedene praktische Anwendungen richtig vorzubestimmen. Eigentlich sind die inneren Spannungen das größte Hindernis bei der Herstellung dicker Polymerschichten im Plasma. Sie können mit der Erhöhung der Abscheiderate und Substrattemperatur sowie durch Leistungserniedrigung reduziert werden. Die Temperaturbehandlung des Substrates bei der Plasmapolymersation kann sogar die inneren Spannungen bei relativ dünnen Schichten eliminieren [26].

2.2.6. Chemische Stabilität der FC-Polymere

Die plasmaabgeschiedenen FC-Schichten sind typische Vertreter der hydrophoben Polymere. Sie besitzen sehr niedrige Oberflächenenergie und sind chemisch sehr inert. Es wurde bisher sehr wenig über das Verhalten dünner plasmaabgeschiedener Polymerschichten in verschiedenen chemischen Lösungen publiziert. Die chemische Stabilität der konventionellen Polymere ist aber gut bekannt. Moiseev und Zaikov [79] beschreiben sehr genau das Diffusionsverhalten der Elektrolyten in konventionellen hydrophoben Polymeren, ihre chemische Stabilität und ihre chemische Resistenz in verschiedenen aggressiven Lösungen. Die Sorption und Diffusionsprozesse des Wassers in konventionellen hydrophoben Polymeren sind von Polishchuk und Zaikov [80] klassifiziert. Sie stellen fest, dass der Abbau der Polymere in aggressiven Medien ein komplexer physikalisch-chemischer Prozess ist. Dieser Prozess besteht aus der Adsorption von Polymerpartikeln auf der Oberfläche, der Diffusion innerhalb des Polymers, den chemischen Reaktionen mit chemisch instabilen Gruppen und der Desorption von abgebauten Produkten von der Polymeroberfläche. Eine mathematische Beschreibung dieser Prozesse ist sehr schwierig [79, 80]. Die Diffusion und die chemischen Reaktionen mit chemisch instabilen Gruppen sind die Hauptursachen für den ganzen Abbauprozess. Die Temperatur und die Konzentration der Elektrolyte beeinflussen auch die Diffusionscharakteristiken eines gegebenen Polymers. Yasuda [7] behauptet, dass die schlechte Adhäsion sehr oft durch die Wassereinwirkung auf die Grenzfläche Substrat-Polymer verursacht ist, und dass die Zerstörung der dünnen plasmaabgeschiedenen Polymerschichten auf dieser Einwirkung basiert. Einige

Durchlässigkeits- und Diffusionsdaten verschiedener Elektrolyte in hydrophoben Polymeren (laut Moiseev [79]) sind unten gegeben:

- *Flusssäure* diffundiert leicht in hydrophobe Polymere.
- *Salpetersäure* diffundiert mit einer relativ hohen Rate in Polyolefine, Fluor enthaltende Polymere und PVC. Die Salpetersäure kann innerhalb von 20-30 min, 100 µm tief in eine Polytetrafluorethylenfolie eindringen.
- *Salzsäure* diffundiert in alle hydrophoben Polymere.
- *Schwefelsäure* diffundiert in hydrophobe Polymere langsamer im Vergleich zu Salpetersäure und Salzsäure. Die Diffusionsdaten sind widersprüchlich. Die Diffusion der Schwefelsäure z.B. durch einen 100 µm dicken Polytetrafluorethylenfilm, kann innerhalb von einem Jahr nachgewiesen werden.
- *Phosphorsäure* diffundiert mit einer merklichen Rate.
- *Essigsäure* diffundiert in verschiedene hydrophobe Polymere mit relativ hohen Raten.
- *Anorganische Basen* diffundieren praktisch nicht in hydrophobe Polymere. Eine Ausnahme bildet Ammoniak, das leicht in organische Polymere diffundiert.
- *Salze* diffundieren sehr langsam in hydrophobe Polymere. Eine Ausnahme ist NaI, das rasch in Polyesterine, PE, PTFE und PCTFE eindringt.

Es ist sehr wenig über das Verhalten der dünnen plasmaabgeschiedenen FC-Schichten in aggressiven Medien bekannt. Jedes FCPP hat verschiedene von der chemischen Zusammensetzung und Abscheidebedingungen abhängige Eigenschaften. Einige der möglichen Anwendungen der FCPP sind mit biomedizinischen und chemischen Medien verbunden [6, 32]. Auch in der Mikrotechnik ist es sehr wichtig, die Selektivität der einzelnen Materialien gegenüber verschiedenen Ätzlösungen zu kennen. Deshalb sind Untersuchungen der Stabilität dünner plasmaabgeschiedener FC-Filme in verschiedenen organischen und nicht-organischen Lösungen notwendig. Scheinbar müssen daher chemisch gleichartige Polymere, die bei verschiedenen Prozessbedingungen erzeugt wurden, untersucht werden.

2.3. Bisherige Anwendungen der FCPP-Schichten

Bis heute werden FC-Schichten am häufigsten als Antihaftmaterialien, Schichten in der Medizintechnik, Passivierungs- und Schutzschichten verwendet. Einige Beispiele wichtiger Anwendungen in verschiedenen Gebieten der Industrie, Forschung und Medizin werden im folgenden betrachtet:

- *Elektrische Isolatoren und Elektrete in der Mikroelektronik*

FC-Plasmapolymere können aufgrund ihrer hohen inneren Vernetzung als Permeationsbarrieren zur Passivierung von elektrischen und elektronischen Bauelementen eingesetzt werden. Teflonähnliche Plasmapolymere sind wegen ihrer niedrigen Dielektrizitätszahl ($<2,1$) als Isolatormaterial für integrierte Schaltkreise von Bedeutung. Außerdem eignet sich dieses Schichtmaterial auch zur Speicherung elektrischer Ladungen und kann deshalb als Elektret eingesetzt werden [81-87]. Ein anderer Vorteil der plasmaabgeschiedenen FC-Schichten ist, dass sie quasi bei Raumtemperatur erzeugt werden, so dass eine thermische Belastung des Substrates auszuschließen ist.

- *Antihaftmaterialien, Passivierungs- und Schutzschichten*

Wegen ihrer niedrigen freien Oberflächenenergie können die FC-Schichten als Antihaft-, Passivierungs- und Schutzschichten in ganz verschiedenartigen Anwendungsgebieten benutzt werden. Weber [88] scheidet z.B. FC-Filme in einem Parallelplattenreaktor (13,56 MHz) mit dem Prozessgas Perfluor-1,3-Dimethylcyclohexan ab. Die erzeugten dünnen FC-Schichten sind transparent (Brechungsindex 1,38), sehr hydrophob (Randwinkel von Wasser 109°) und können als wasserabstoßende und schmutzabweisende Schichten auf Glasscheiben verwendet werden. Bekannt sind auch Behandlungen von Scheinwerferspiegeln für die Automobilindustrie zum Korrosionsschutz und die Aufbringen von Diffusionssperrschichten zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit [89]. Dünne FC-Filme sind auch auf den Düsenflächen der thermischen Tintenstrahldruckköpfe (ink jet) abgeschieden worden [90], um die Benetzung zu reduzieren und die Druckqualität zu verbessern. FC-Schichten

mit niedriger Reibung sind durch Plasmaprozesse auf die Oberflächen magnetischer Speichermedien (wie z.B. Magnetdisks und Magnetköpfe) abgeschieden worden, um Schutzfunktion und Reduzierung der Haftung und Reibung zu gewährleisten [91].

- *Biokompatibilitätsschichten in der Medizin*

Bereits seit den sechziger Jahren wird die Plasmabehandlung für medizinische Zwecke angewandt. Wegen ihrer chemischen Stabilität, hochvernetzten Struktur und niedrigen freien Oberflächenenergie sind die FC-Schichten biokompatibel und können in verschiedenen Analysesystemen in der Medizin und chemischen Industrie verwendet werden. Die Ergebnisse von Mikroembolisations-Untersuchungen *in vitro* deuten an [92], dass die Entstehungsrate von Mikroembolien (Thrombogenese) nach Plasmaabscheidung von dünnen FC-Filmen auf Dacron-Transplantaten deutlich reduziert werden kann. Ähnliche Untersuchungen wurden von Yasuda durchgeführt [93]. Dünne FC-Schichten wurden mit den Prozessgasen Hexafluorethan und Wasserstoff auf Gore-Tex® (gedehntes PTFE) abgeschieden. Die Ergebnisse zeigen, dass die mit dem Plasmapolymer abgeschiedenen Oberflächen viel bessere Biokompatibilitätseigenschaften besitzen als unbehandelte Oberflächen. Um dieses festzustellen, wurden Messungen zur Blutplättchen-Anlagerung (Thrombozyten-Anlagerung) als Funktion der Expositionszeit bei *in vivo*-Untersuchungen an Pavianen durchgeführt.

Die Hauptvorteile der plasmaabgeschiedenen Polymerschichten in ihren Anwendungen als Biomaterialien sind ihre gleichmäßige Natur (Beschaffenheit), die nicht poröse und hochvernetzte Struktur, ihre besondere chemische Beständigkeit und die bessere Haftung zu verschiedenen Substraten im Vergleich zu den konventionellen Polymeren [6, 7].

Die technische Beherrschung der Erzeugung, Veränderung und Strukturierung dünner FC-Schichten und damit die gezielte Beeinflussung der Oberflächen verschiedenster Materialien führen zu qualitativ neuen Produkten mit bisher nicht erreichbaren Eigenschaften. In diesem Sinne sollen die Vorteile der Plasmapolymerisation in der Mikrostrukturtechnik und die Möglichkeiten zur

Erzeugung selektiver FC-Schichten als Basis für neue Anwendungen genutzt werden.

3. Prozess- und Messanlagen

3.1. FC-Polymerabscheidung und Trockenätzen von Si

Bei der Plasmapolymerisation und bei dem Plasmaätzen der FC-Schichten wurde die in Abbildung 3.1 gezeigte Anordnung zum reaktiven Ionenätzen (RIE) benutzt, die als *Parallelplattenreaktor* oder *Planarreaktor* bekannt ist und dem Plasmaätzsystem STS 320 PC (siehe Abbildung 3.2) entspricht [94]. Dieselbe Anlage wurde auch bei der Trockenstrukturierung des Siliziums und bei allen Vorbehandlungsprozessen der Si-Oberflächen benutzt.

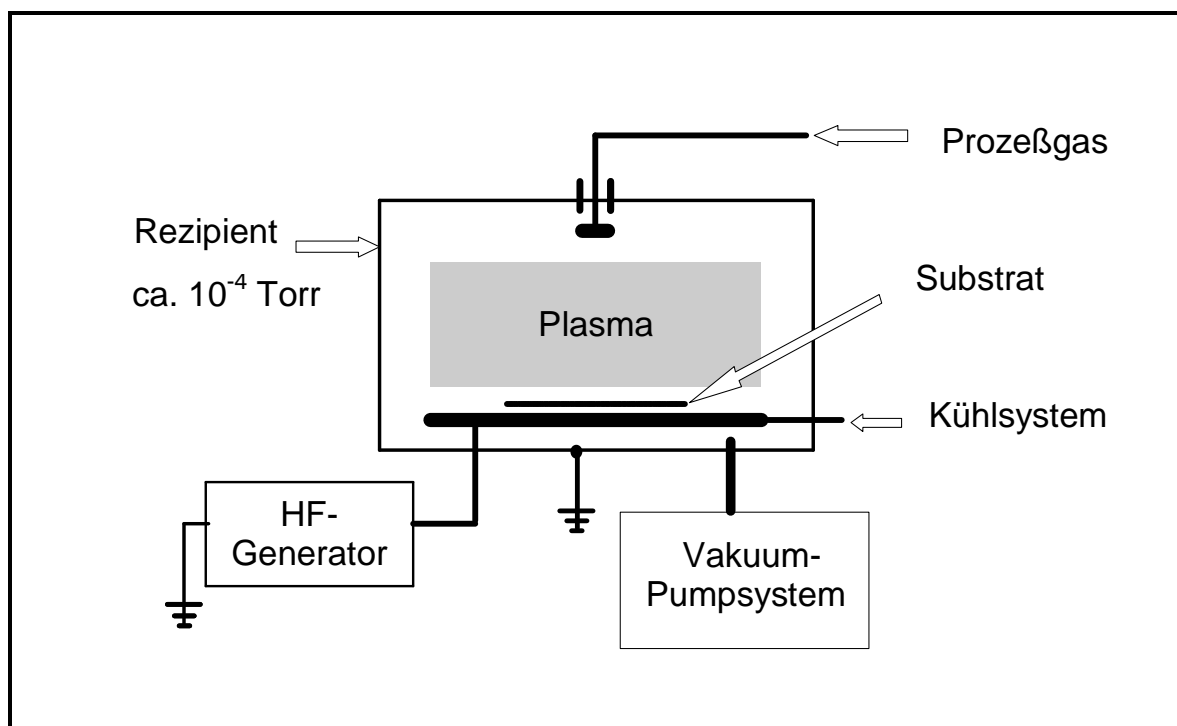


Abbildung 3.1: Anordnung zum reaktiven Ionenätzen

Gekennzeichnet ist dieses System durch einen Rezipienten aus Aluminium in Glockenform, der die entsprechenden Komponenten wie Substrathalter bzw. Gaseinlasssystem enthält. Die Einkopplung der RF (13,56 MHz), welche die Niederdruckgasentladung (Plasma) initiiert, erfolgt hierbei über den Substrathalter (Durchmesser der Substratelektrode 30 cm). Die Rezipientenglocke ist gegenüber dem Substrathalter isoliert und besitzt Erdpotential. Der Abstand zwischen den beiden Elektroden ist 8 cm. Weitere Komponenten der beschriebenen Anlage sind das Pumpsystem (bei der STS 320 Pumpkombination Rootspumpe-

Drehschieberpumpe), die Gassteuerung, der RF-Generator (13,56 MHz, max. 650 W), die Thermostateinheit des Substralthalters (Heater-Chiller-Unit) und das Tuningsystem, das der genauen Anpassung der RF-Quelle an die Last (Rezipient, Substrate, Prozess) dient. Dadurch wird die abgegebene Leistung des Generators voll im Plasma umgesetzt und nicht reflektiert. Zur Prozessüberwachung und Prozesskontrolle dient bei der RIE-Anlage STS 320 ein PC (IBM-AT) mit entsprechender Software.

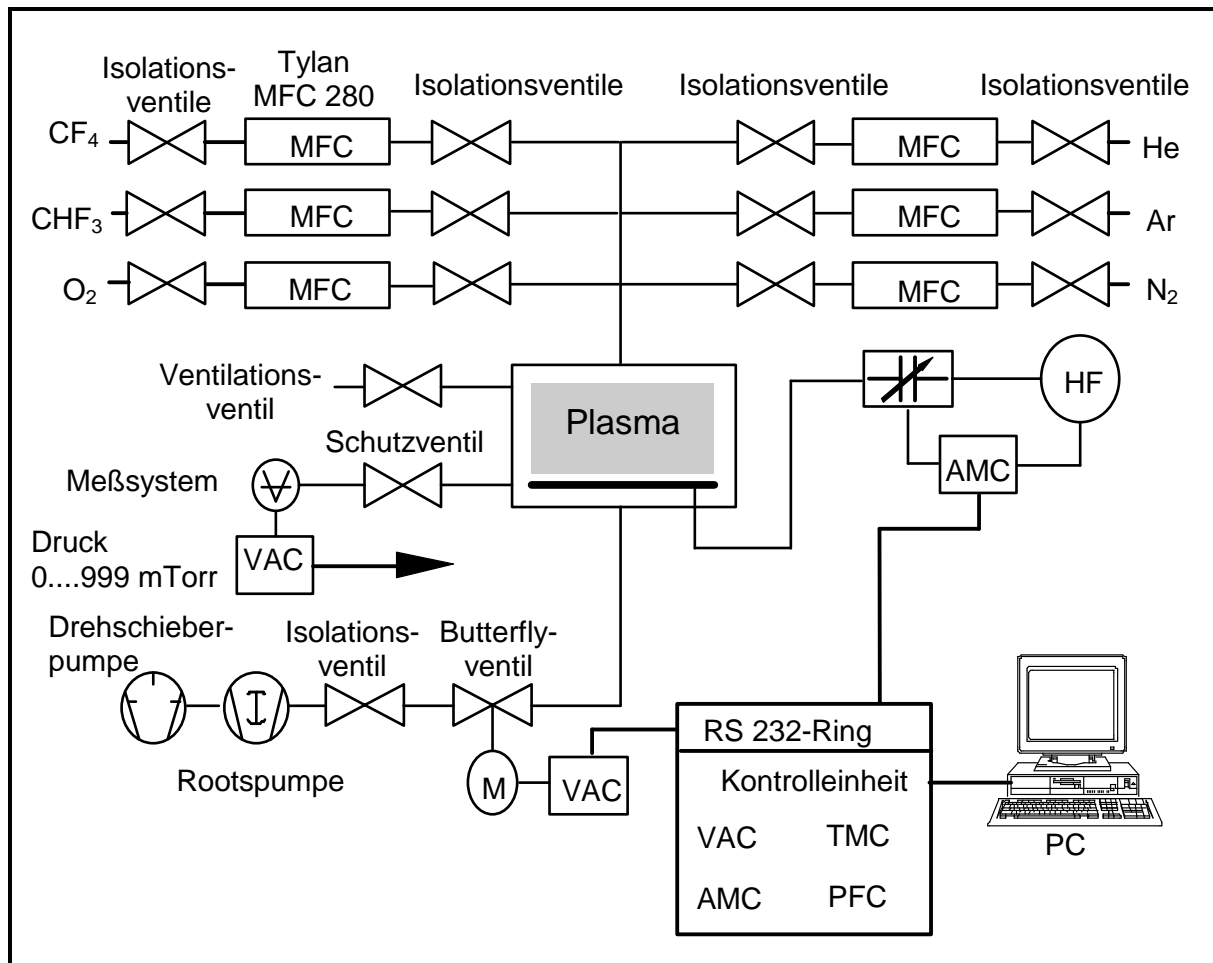


Abbildung 3.2: Aufbau der RIE-Anlage STS 320 PC

3.2. Nassätzen von Silizium

Das nasschemische Si-Ätzen wurde in einem konventionellen doppelwandigen, temperierten Ätzgefäß mit Rückflusskühler bei einer Temperatur von 90° durchgeführt (siehe Abbildung 3.3). Als Ätzlösung wurde 25 % KOH verwendet.

Die Temperatur konnte mit einem Thermostaten auf $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden. Um eine konstant bleibende Zusammensetzung des Ätzbades zu gewährleisten, wird ein Rückflusskühler verwendet, der die aufsteigenden Dämpfe auskondensieren lässt und ein Entweichen des entstehenden Wasserstoffs erlaubt.

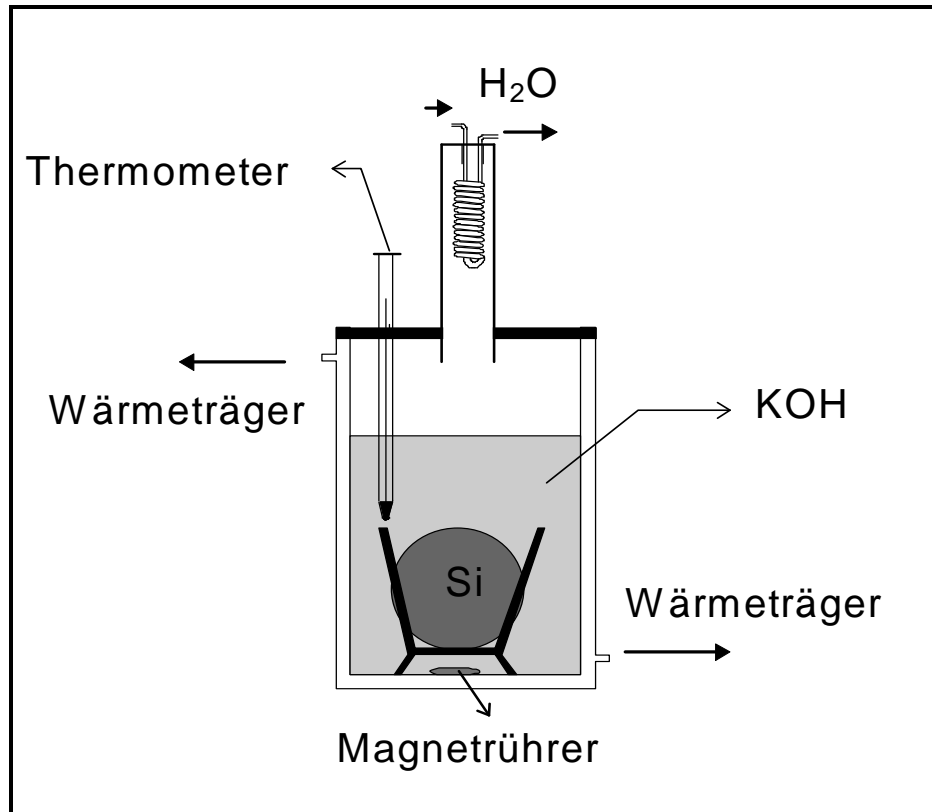


Abbildung 3.3: Nasschemische KOH-Ätzapparatur

3.3. Bedampfen mit dünnen Metallfilmen

Das Bedampfen mit dünnen Metallfilmen während der experimentellen Arbeiten erfolgte in einer Vakuumanlage des Typs AUTO 306 (Edwards). Die Filmdicken und die Beschichtungsraten wurden während des Bedampfens mittels eines Edwards-Monitors (Typ FTM5) bestimmt. Dieses Gerät ist mit Sensorköpfen verbunden, die in der Bedampfungskammer montiert sind, und die für jedes einzelne Metall spezifisch sind. Bei FTM5 erfolgt die Bestimmung der Schichtdicken und der Abscheideraten mit Hilfe der Sensorköpfe nach der Frequenzvergleichstechnik.

3.4. Bestimmung der Schichtdicken und Brechungsindizes

Die Dicken und die Brechungsindizes der Polymerschichten wurden mit einem Ellipsometer mit rotierendem Analysator des Typs SD 2302 (Plasmos) gemessen. Das Gerät (siehe Abbildung 3.4) besteht aus folgenden Grundkomponenten [95]:

- Grundkörper mit integrierter Spannungsversorgung und Elektronik
- Lichtquelle mit integriertem Laser
 - HeNe; Leistung 0,8 W; Wellenlänge 632,8 nm
 - Laserdiode; Leistung 5 mW, Wellenlänge 1300 nm
- Polarisator, Kompensator und Microspot-Optik
- Rotierender Analysator und Fotodetektor
- Autocollimator
- LCD-Display zur Wiedergabe der Intensität des reflektierten Lichtes

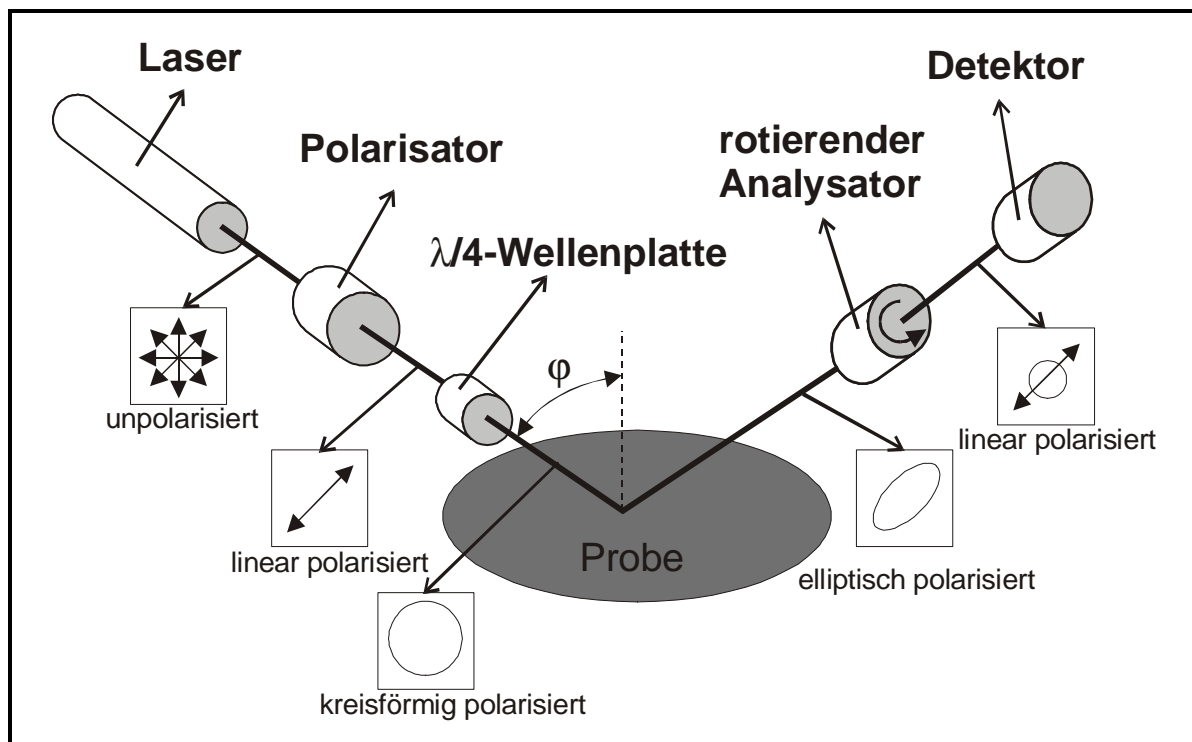


Abbildung 3.4: Grundaufbau des Ellipsometers SD 2302 (Plasmos)

Der Einfallswinkel des Lichtstrahles auf die Probe und der Austrittswinkel des reflektierten Lichtes sind auf 35° festgelegt. Der Polarisatorwinkel beträgt 45° .

Sämtliche Funktionen sowie die Erfassung der jeweiligen Messwerte werden mit Hilfe eines PC gesteuert. Bei der Messung werden der Brechungsindex n , die Schichtdicke der ersten Perioden und die Periodenlänge angegeben. Da häufig die Schichtdicke unbekannt ist, empfiehlt es sich, insbesondere bei bekannten Schichtsystemen die Ergebnisse mit einer entsprechenden Farbtabelle zu vergleichen.

3.5. Messung und Berechnung des Randwinkels der FCPP-Oberflächen

Die Randwinkel von Wassertropfen auf FC-Polymeroberflächen wurden durch die Abstände „s“ (Sehne), „d“ (Durchmesser) und „h“ (Höhe) der Tropfen (siehe Abbildung 3.5) berechnet. Zwischen der Höhe, dem Durchmesser und der Kreisabschnittsehne eines Tropfens existieren die folgenden einfachen Beziehungen (siehe auch Abschnitt 2.2.3):

- (3-1) $h = d/2 \tan(\theta/2)$, $\theta < \pi/2$, (hydrophile Oberfläche)
- (3-2) $h = d \sin^2(\theta/2)$, $\theta > \pi/2$, (hydrophobe Oberfläche)
- (3-3) $s/d = \sin\theta$, $\theta > \pi/2$, (hydrophobe Oberfläche)

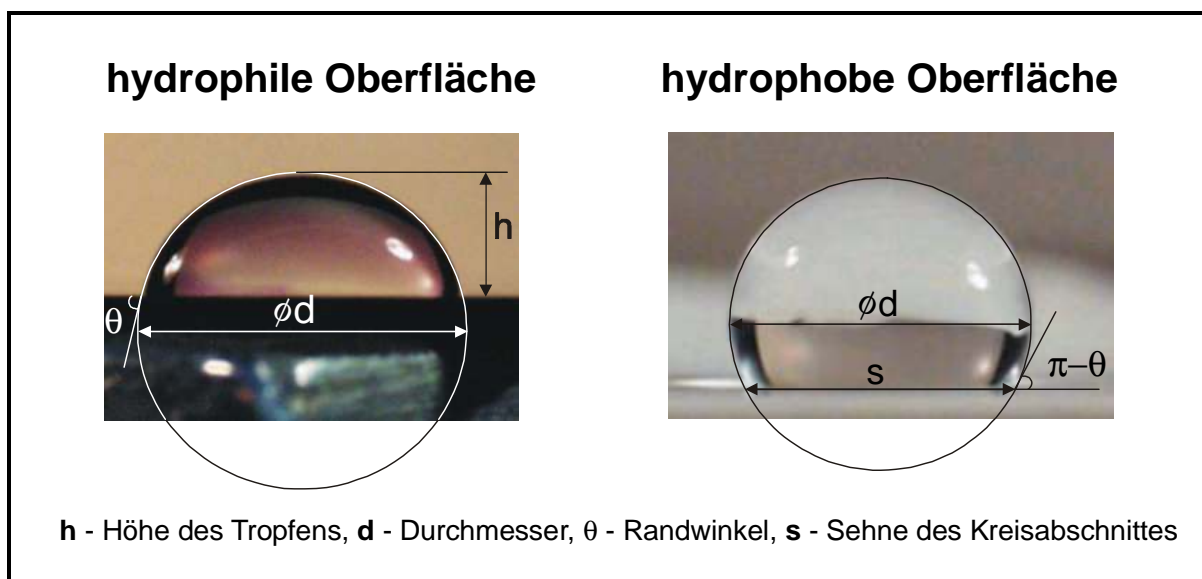


Abbildung 3.5: Wichtige Parameter bei der Bestimmung des Randwinkels

Die Wassertropfen (Volumen 5-10 μl) wurden mit Hilfe einer Kamera aufgenommen und auf einem Bildschirm dargestellt. Bei der Bestimmung der Randwinkel auf die hydrophoben FCPP-Oberflächen wurde die Gleichung (3-3) und nicht die Gleichung (3-2) benutzt, wodurch der Achsenfehler eliminiert wurde (der Durchmesser „d“ und die Sehne „s“ der gemessenen Tropfen sind beide parallel zu der x-Achse des Bildschirms).

3.6. Analyse der Zusammensetzung der FCPP-Schichten

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der FCPP-Schichten erfolgte mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, siehe Abschnitt 2.2.1.1). Die analytische Vakuumanlage (OMICRON) besteht (siehe Abbildung 3.6) aus einer Vakuumkammer, die mit einer Kombination von Turbomolekular-, Dreheschieber-, Ionengetter- und Titansublimationspumpen gepumpt wird [96]. Damit wird ein Ultrahochvakuum (UHV) in der Kammer mit Basisdruck unter 2×10^{-10} mbar erreicht.

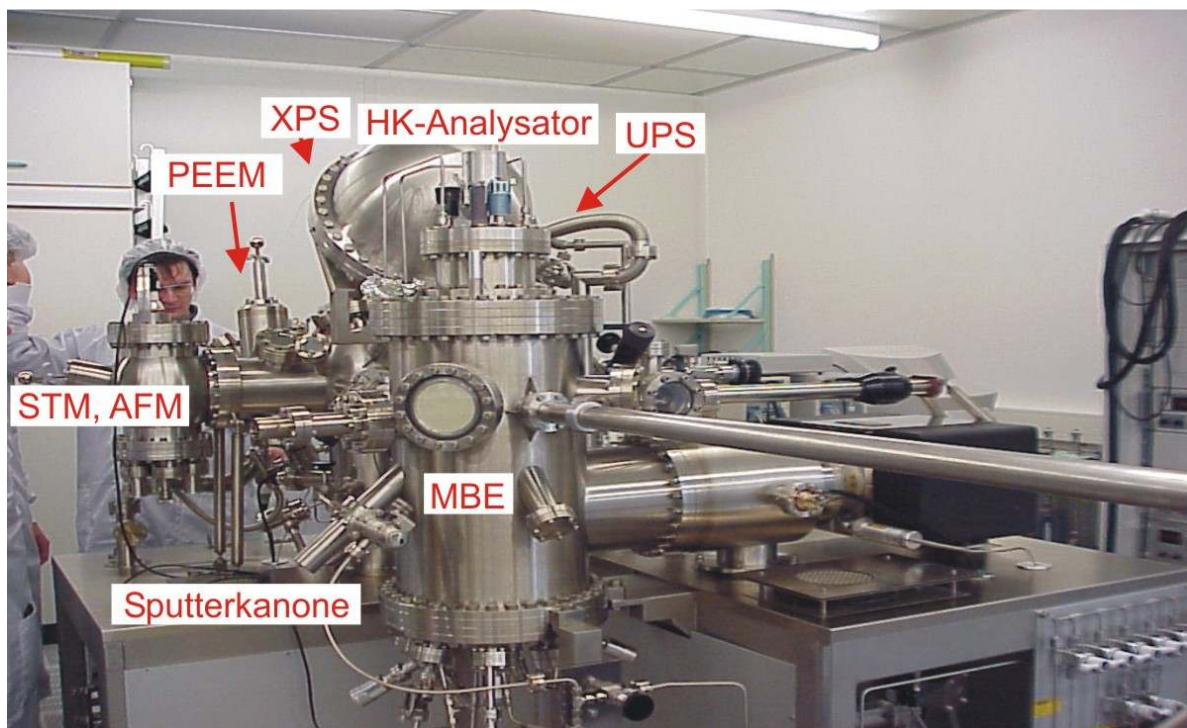


Abbildung 3.6: Die Hochvakuumanlage (OMICRON)

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wird eine Röntgenquelle (DAR 400, OMICRON) verwendet. Die Anregungsleistung bei einer Photonenenergie von 1253,6 eV $\text{Mg}(K\alpha)$ betrug während der Messungen 169 W. Weitere oberflächen-

analytische Verfahren wie UV-induzierte Photoelektronen-Spektroskopie (UPS), Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Atomkraft-Mikroskopie (AFM) bzw. Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) sind in der selben Kammer ebenfalls vorhanden.

Eine Präparation der Proben ist mittels einer Sputterkanone (VG X5, OMICRON) in der Molekularstrahlepitaxie- (MBE)-Kammer (siehe Abbildung 3.6) möglich. Als Sputtergas wird Ar verwendet.

Als Elektronenenergieanalysator für XPS wurde ein Halbkugelanalysator (EA 125, OMICRON) benutzt. Der Winkel zwischen den Photonen und emittierten Elektronen betrug jeweils 80°. Die Ansteuerung des Analysators erfolgte mit Hilfe eines Computers über eine Spektrometerkontrolleinheit.

3.7. Analyse der Struktur- und Schichtoberflächen

Bei der Entwicklung und Herstellung von Bauelementen in der Mikrotechnik ist häufig eine Untersuchung der Strukturen nach den einzelnen Technologieschritten notwendig, um resultierende Parameter (Abmessungen einzelner Strukturen, Tiefe der Unterätzung, Charakterisierung von Beschichtungen u.a.) zu überprüfen. Wichtige Verfahren hierzu sind die Lichtmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Oftmals ist eine Untersuchung mit dem Lichtmikroskop aufgrund der geringen Strukturbreiten und der damit zusammenhängenden Probleme bei höheren Auflösungen (z.B. Transmissionsverluste) nicht ausreichend aussagefähig, so dass Untersuchungen mit Hilfe der REM-Technik notwendig sind. Die Aufnahmen der Schichtoberflächen und der Strukturen wurden während der technologischen Arbeiten mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops des Typs S 2700 (Hitachi) realisiert.

4. FC-Plasmapolymerisation

Alle Prozesse bei der FC-Plasmapolymerisation wurden in der Plasmaanlage zum reaktiven Ionenätzen (STS 320PC) durchgeführt. Um die Prozesseinflussgrößen auf die Abscheideparameter und auf die Filmeigenschaften zu erfassen, wurde die Plasmaabscheidung der Schichten in Abhängigkeit von den wesentlichen Prozessparametern wie

- Gaszusammensetzung,
- Gasdruck,
- Gasflussrate,
- eingekoppelte Plasmaleistung

untersucht. Die verwendeten Siliziumwafer bei allen Beschichtungsprozessen wiesen die folgenden Parameter auf:

p-Typ, Orientierung (111) und (100) / 0° Fehlorientierung, Durchmesser - 4"

Zur Sicherung guter Ergebnisse der nachfolgenden Prozesse wurden die benutzten Scheiben immer gereinigt. Die standardisierte RCA-Reinigung wurde mit folgenden Parametern verwendet:

- 1) HF 5% , 20 °C, 15 min
- 2) Spülen in DI-Wasser (fließend), 20 °C, 20 min
- 3) $\text{NH}_4(\text{OH}):\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$, 75-80 °C, 15 min
- 4) Spülen in DI-Wasser (fließend), 20 °C, 20 min
- 5) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$, 75-80 °C, 15 min
- 6) Spülen in DI-Wasser (fließend), 20 °C, 20 min
- 7) Trockenschleudern in Zentrifuge, $U = 2500-3000$ /min, 3 min

Bei allen Abscheideprozessen sollte folgendes beachtet werden. Während des FC-Plasmapolymerisationsprozesses werden auch die Kammer und die Substratelektrode der RIE-Anlage beschichtet. Daraus resultiert eine Veränderung der Kammerkapazität - C_K (siehe Abbildung 4.1). Dadurch werden die

Prozessbedingungen des nachfolgenden Abscheidungsprozesses ebenfalls beeinflusst. Man kann in diesem Fall keine Reproduzierbarkeit der einzelnen Prozesse erreichen.

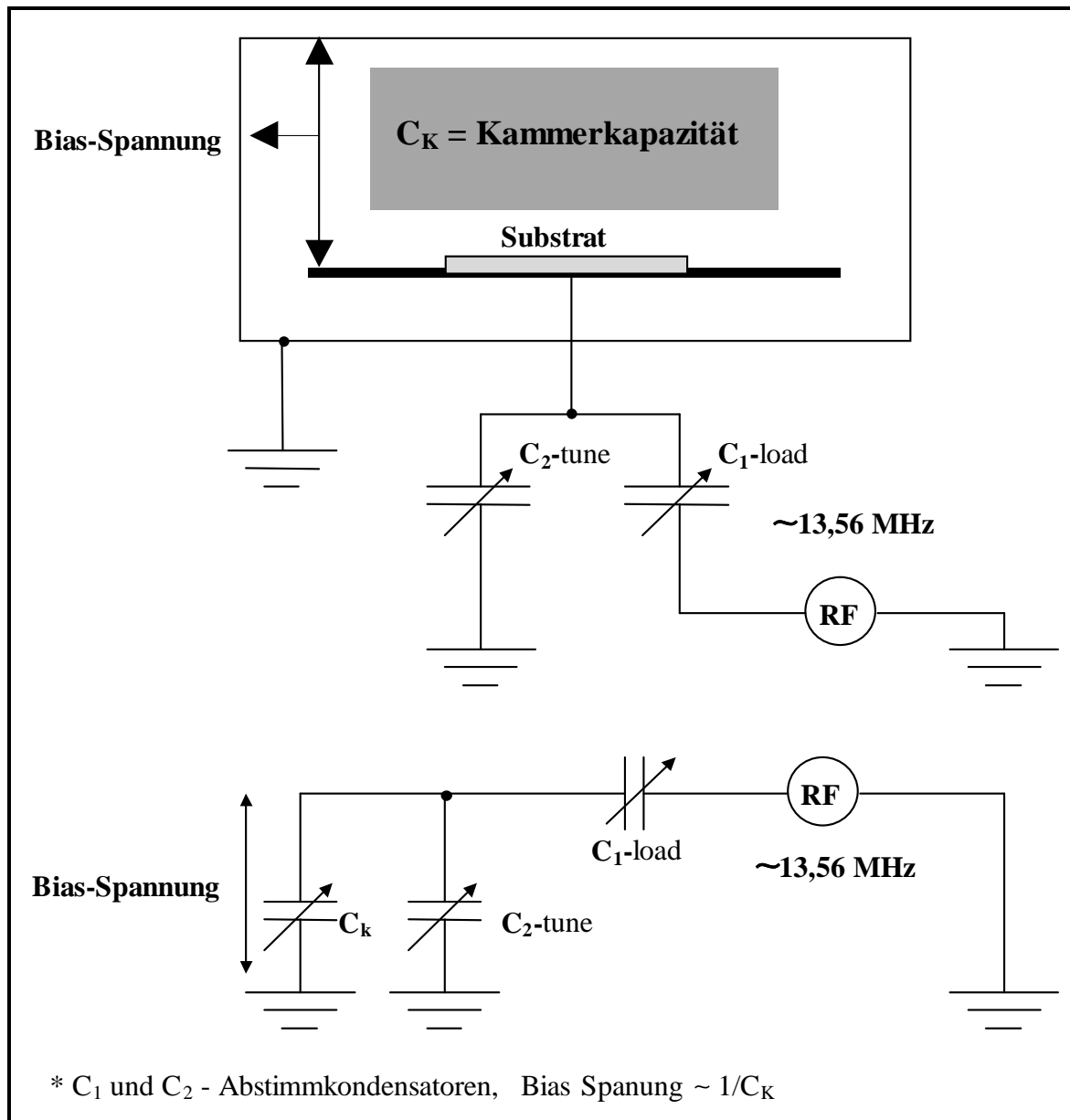


Abbildung 4.1: Bias-Spannung und Kammerkapazität in der Anlage STS 320

Eine Möglichkeit, dies zu verhindern, ist, vor jedem Beschichtungsprozess die Kammer mit Sauerstoffplasma kurz zu reinigen (das O_2 -Plasma ätzt alle organischen Produkte). Die Unterschiede zwischen ein und demselben Prozess in einer gereinigten und in einer schon beschichteten Kammer können mit den Werten der Bias-Spannung erkannt werden. Die Bias-Spannung ist die negative Gleichspannung zwischen dem Substrat- und „Ground“-Elektrode (Masse), die durch die unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeit der Ionen und der Elektronen in

Niederdruckplasmen hervorgerufen wird. Die Bias-Spannung ist stark von den Prozessbedingungen Druck, Leistung, Flussrate, Kammerkapazität abhängig. Wenn die Anlage gereinigt ist, sind die Werte der Bias-Spannung viel höher im Vergleich zu denen, wenn schon eine Beschichtung in der Kammer stattgefunden hat (bei ein und demselben Prozess), weil die Kammerkapazität niedriger ist (Bias-Spannung $\sim 1/C_K$). Dies resultiert auch in einer höheren Abscheiderate. Dadurch ist die Schichtdicke der erzeugten FCPP-Filme bei gleichen Prozessparametern unterschiedlich. Um eine Reproduzierbarkeit der einzelnen Prozesse zu garantieren, ist es erforderlich, die Kammer nach jedem Beschichtungsprozess zu reinigen. Dies wurde in den experimentellen Arbeiten mit dem folgenden Prozess realisiert:

Leistung P = 500 W, Druck p = 40 mTorr, Flussrate F_{O₂} = 40 sccm, Zeit t = 3 min

4.1. FC-Plasmapolymerisation mit dem Prozessgas CHF₃

4.1.1. Einfluss der Leistung

Bei der Untersuchung des Einflusses der Leistung wurden die folgenden Prozessparameter im Reaktor konstant gehalten:

Temperatur T = 25 °C, Druck p = 130 mTorr, Flussrate F = 25 sccm, Zeit t = 4 min

Tabelle 4.1: Prozessparameter, Schichtdicken und Abscheideraten bei der Untersuchung des Einflusses der Leistung

Prozess Nr.	P, W	Bias, V	d, nm	A _R , nm/min
1	35	-120	56	14±2
2	50	-155	82	20,5±2
3	80	-210	113	28±2
4	100	-290	122	30,5±2
5	120	-360	118	29,5±2
6	150	-405	91	23±2
7	200	-580	64	16±2

In Tabelle 4.1 sind die untersuchten Leistungen - P, die Bias-Spannungen der einzelnen Prozesse - Bias, die gemessenen mittleren Schichtdicken - d und die berechneten Abscheideraten - A_R der verschiedenen Proben dargestellt.

Eine Erhöhung der Leistung bewirkt eine Vergrößerung der negativen Bias-Spannung, weil der Entladung mehr Energie zugeführt wird. Dadurch wird die Ausbeute der unelastischen Stöße zwischen Ladungsträgern und Gasmolekülen erhöht, was in einer Vergrößerung der negativen Bias-Spannung resultiert.

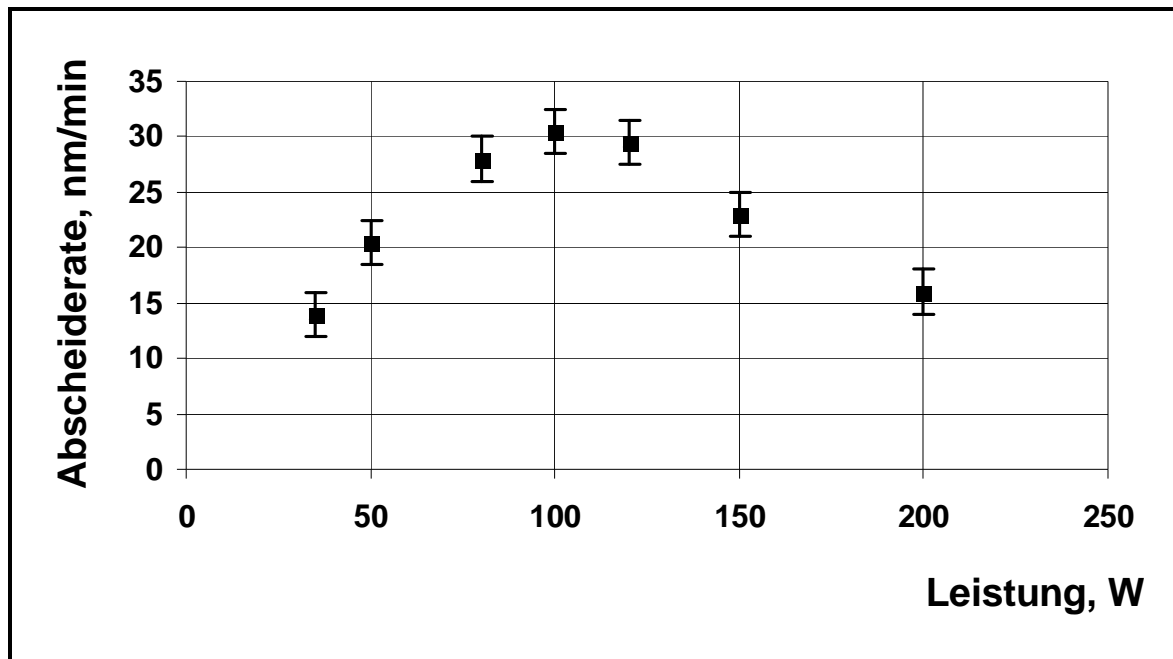


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Abscheiderate von der Leistung

In Abbildung 4.2 ist die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Leistung dargestellt. Bei niedrigen Leistungen bewirkt eine Leistungssteigerung eine Steigerung der Abscheiderate. Dies kann durch die Radikalgeneration erklärt werden (siehe Abschnitt 2.1.3), d.h. wird die Leistung gesteigert, nimmt auch die Radikalerzeugung zu, welche zur höheren Polymerisationsrate führt. In diesem Fall wächst mit der Leistungssteigerung die Zahl der CF_x - Radikale und der F - Atome [6]. Das Verhältnis F/CF_x ist sehr niedrig. Bei 100 W (siehe Abbildung 4.2) erreicht die Abscheiderate bei diesem Polymerisationsprozess ihr Maximum. Wird in das Plasma zu viel Leistung eingekoppelt, nimmt die Zahl der Reaktionen im Plasma zu. Es entstehen dort viele Polymere, die aber wieder fragmentieren, bevor sie die Substratoberfläche erreichen. Auch die bereits auf dem Substrat abgeschiedenen Polymere werden durch die im Plasma stark angeregten Ionen, Elektronen und Photonen reinitiiert und dem Plasma wieder zugeführt. Diese mit der Leistung

zunehmenden Abbauprozesse vermindern die Abscheiderate. Bei konstanten Parametern des Polymerisationsprozesses (Temperatur, Flussrate, Druck) erreicht die Abscheiderate ein Maximum bei einer bestimmten Leistung. Eine Leistungssteigerung bei niedrigeren Flussraten würde zu keiner höheren Abscheiderate führen, da bereits genügend Leistung vorhanden ist, um alle Monomere anzuregen.

Andererseits führen die relativ hohen Leistungen zu Reaktionen [97], die viel Energie brauchen (wie z.B. Ionisierung). Bei höheren Energien verschiebt sich das Verhältnis der Radikal- zur Ionenkonzentration im Plasma zu den Ionen hin. Ionen und Elektronen können den Plasmaprozess sehr stark verändern [26]. Der Substratbeschuss (das Substrat liegt auf der RF-Elektrode) kann die Oberflächenverbindungen ändern. Das kann zur Senkung der Polymerisation und gleichzeitig zum Ätzen führen. Bei einer Erhöhung der Leistung, nachdem die Abscheiderate ihr Maximum erreicht hat, bleibt die Konzentration der CF_x-Radikale konstant, oder nimmt ein wenig ab [6], während die Konzentration der F-Atome zunimmt. Das Verhältnis F/CF_x ist schon relativ groß, was zu einer Senkung der Polymerisationsrate führt. Die F-Atome spielen in diesem Fall eine wichtige Rolle (siehe Abschnitt 2.1.3). Auch beim Fehlen von starkem Ionenbeschuss des Substrates (geringe Leistungswerte) werden die im Plasma polymerisierten FC-Schichten geätzt. Wenn das F/C Atomverhältnis zunimmt (hohe Konzentration der F-Atome und niedrige Konzentration der CF_x-Radikale), überwiegt der Ätzprozess. Der Ionenbeschuss im FC-Plasma unterdrückt die Polymerisation und fördert das Ätzen bei F/C- Atomverhältnissen größer als 2 [26]. Dieser Prozess wurde bei relativ hohen Leistungen beobachtet. Mit der Erhöhung der Leistung über 100 W, nahm die Abscheiderate deutlich ab. Bei den Prozessen Nr. 6 (P = 150 W) und Nr. 7 (P = 200 W) wurden die Substratoberflächen nicht gleichmäßig beschichtet. Die Schichtdicke in den Randbereichen eines Substrates war viel kleiner, als im Zentralbereich, was mit einem Ätzprozess zu erklären ist.

4.1.2. Einfluss der Flussrate

Um den Einfluss der Flussrate zu untersuchen, wurden die folgenden Prozessparameter im Reaktor konstant gehalten:

Temperatur $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck $p = 130 \text{ mTorr}$, Leistung $P = 80 \text{ W}$, $t = 4 \text{ min}$

In Tabelle 4.2 sind die verschiedenen Flussraten - F , die Bias-Spannungen der einzelnen Prozesse - Bias, die gemessenen mittleren Schichtdicken - d und die berechneten Abscheideraten - A_R der verschiedenen Proben gezeigt.

Tabelle 4.2: Prozessparameter, Schichtdicken und Abscheideraten bei der Untersuchung des Einflusses der Flussrate

Prozess Nr.	F, sccm	Bias, V	d, nm	A_R , nm/min
8	5	-270	25	6 ± 2
9	20	-220	106	$26,5 \pm 2$
10	25	-210	113	28 ± 2
11	30	-200	117	29 ± 2
12	45	-190	113	28 ± 2

Eine Erhöhung der Flussrate bewirkt eine Reduzierung der Bias-Spannung. In den Rezipienten werden mehr Gasmoleküle zugeführt. Da die anderen Prozessparameter (Leistung, Druck, Kammerkapazität u.a.) konstant sind, wird die gleiche Energiemenge auf mehr Monomermoleküle verteilt. Dadurch sinken die Beweglichkeit der Moleküle und die damit verbundene Stoßausbeute. Dies führt zu einer Verringerung der Ladungsträger (Ionen bzw. Elektronen) und zu einer Reduzierung der Bias-Spannung.

In Abbildung 4.3 ist die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Flussrate dargestellt. Bei niedrigen Flüssen bewirkt eine Steigerung der Flussrate eine höhere Abscheiderate, da für die gleiche Leistung mehr Moleküle zur Verfügung stehen. Wie schon erklärt wurde, würde eine Leistungssteigerung bei niedrigen Flüssen zu keiner höheren Abscheiderate führen, da genügend Leistung vorhanden ist, um alle Monomere anzuregen. Bei einer bestimmten Flussrate erreicht die Abscheiderate ein

Maximum. Durch eine Erhöhung der Leistung wird dieses Maximum zu höheren Flüssen hin verschoben. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden [6, 7, 32], dass die Leistung oberhalb eines bestimmten Flusses nicht ausreicht, noch mehr Moleküle in ausreichendem Maße anzuregen. Dies erklärt die Steigerung der Abscheiderate bis zu 29 nm/min bei einer Flussrate von 30 sccm und einer Leistung von 80 W.

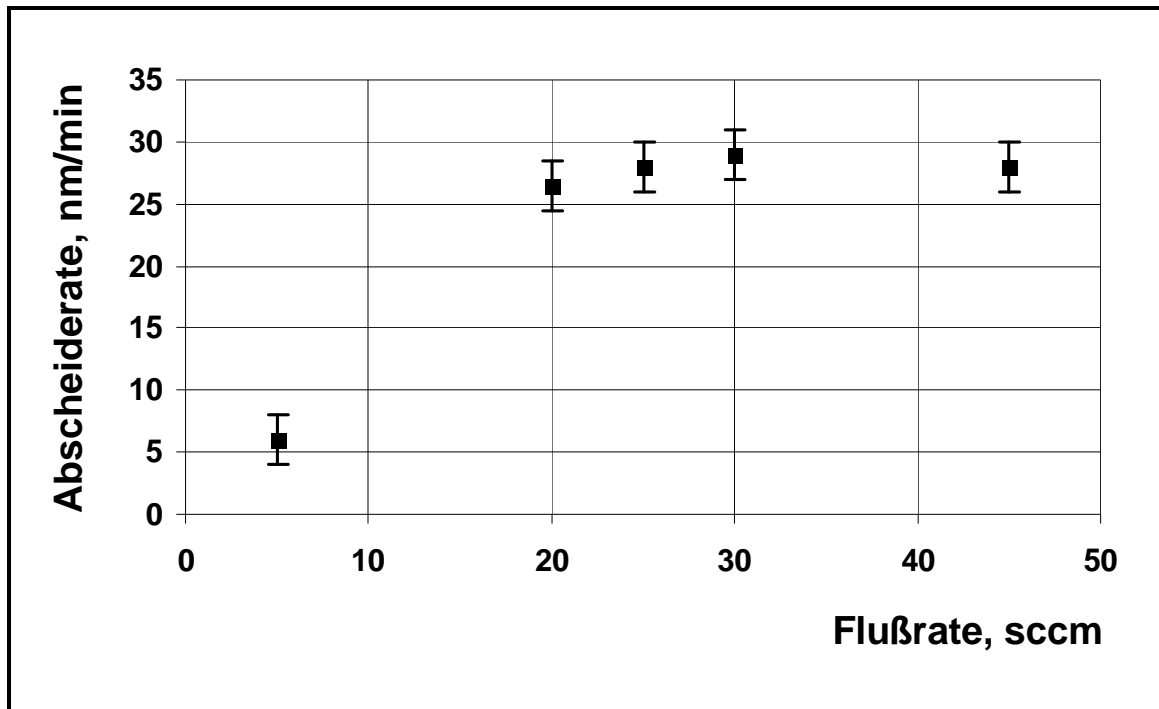


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Abscheiderate von der Flussrate

Da die Leistung und der Monomerfluss, wie schon erklärt wurde, miteinander in Beziehung stehen, kann jedem Fluss eine bestimmte optimale Leistung zugeordnet werden. Es ergibt sich daraus, für jedes Monomer spezifisch, eine Funktion der beiden Größen. Die meisten Autoren benutzen die Funktion P/F_m (P ist die Leistung, F ist die Flussrate und m ist das Molekulargewicht; F_m ist auch als „Massenfluss“ bekannt). Das Verhältnis der Leistung P zum Massenfluss F_m beschreibt eine spezifische Materialeigenschaft des Monomers unter der Voraussetzung, dass alle anderen Prozessparameter konstant sind. Es gibt an, wie viel Leistung in ein Plasma bei einem bestimmten Monomerfluss eingekoppelt werden muss, damit alle Monomere ausreichend angeregt und zu Polymeren umgesetzt werden. Der P/F_m -Wert kann zum Vergleich zwischen den verschiedenen Monomeren benutzt werden. Diese Funktion beschreibt genau die Abhängigkeit des Plasmapolymerisationsprozesses von der Leistung und von der Flussrate. Die besten

Ergebnisse bei der Charakterisierung des Polymerisationsprozesses durch die Funktion P/F_m erfolgen aber nur bei den Organosilikon- und Hydrokarbonmonomeren. Die Anwendung dieses Parameters ist bei der FC-Plasmapolymerisation nicht immer anwendbar wegen der großen Unterschiede in den Dekompositionsprozessen der verschiedenen FC-Monomere im Plasma [98] (in den FC-Plasmen verlaufen chemische Abbaureaktionen, die F-Atome spielen eine große Rolle, siehe Abschnitt 2.1.3).

4.1.3. Einfluss des Druckes

Bei der Untersuchung des Druckeinflusses wurden die folgenden Prozessparameter im Reaktor konstant gehalten:

Temperatur $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Leistung $P = 50 \text{ W}$, Flussrate $F = 25 \text{ sccm}$, Zeit $t = 4 \text{ min}$

In Tabelle 4.3 sind die verschiedenen Drücke - p , die Bias-Spannungen der einzelnen Prozesse - Bias, die gemessenen mittleren Schichtdicken - d und die berechneten Abscheideraten - A_R und der verschiedenen Proben dargestellt.

Tabelle 4.3: Prozessparameter, Schichtdicken und Abscheideraten bei der Untersuchung des Einflusses des Druckes

Prozess Nr.	p , mTorr	Bias, V	d , nm	A_R , nm/min
13	20	-380	-	-
14	50	-300	25	6 ± 2
15	80	-205	71	18 ± 2
16	130	-155	82	$20,5 \pm 2$
17	200	-70	76	19 ± 2
18	300	-43	73	18 ± 2
19	330	-30	72	18 ± 2

Mit einer Druckerhöhung wird die Monomer- und Radikalkonzentration in den Rezipienten gesteigert. Dadurch wird die gleiche Energiemenge auf mehr Monomermoleküle verteilt. Die Beweglichkeit der Moleküle und die damit

verbundene Stoßausbeute sinken und wenige Ladungsträger werden erzeugt. Dies führt zu einer Reduzierung der Bias-Spannung.

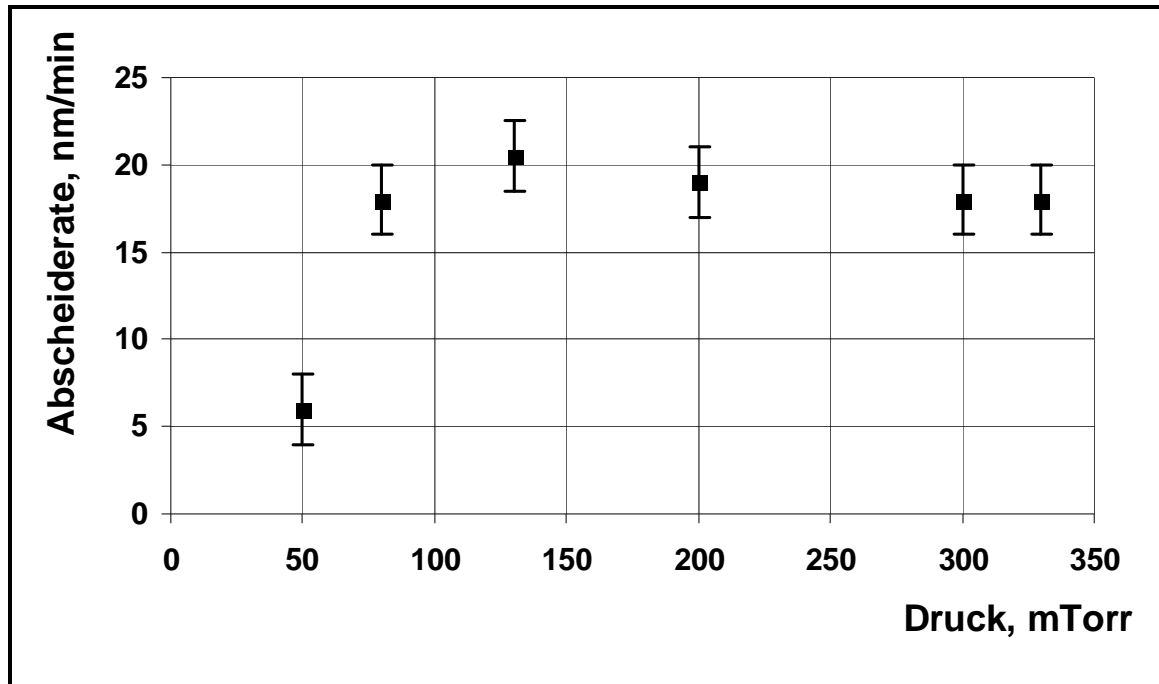


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Abscheiderate von dem Druck

In Abbildung 4.4 ist die Abhängigkeit der Abscheiderate von dem Druck dargestellt. Bei niedrigen Drücken bewirkt ein Druckanstieg eine Steigerung der Radikalkonzentration, der Monomerkonzentration und der Konzentration der adsorbierten Monomere auf der Si-Oberfläche. Auch die Abscheiderate steigt damit an. Die Erhöhung des Druckes bei relativ niedrigen Druckwerten (diese Werte sind von dem Anlagentyp abhängig) führt zur Verminderung der Konzentration der F-Atome und Erhöhung der Elektronendichten und der Konzentration der CF_x-Radikale (siehe das AGM-Modell im Abschnitt 2.1.3.1). Dies erklärt die Steigerung der Abscheiderate bis zu 20,5 nm/min bei einem Druck von 130 mTorr.

Wird der Druck weiter erhöht, beginnt die Polymerisation sich von der Gasphase auf die Schichtoberfläche zu verlagern, da immer mehr Teilchen auf der Oberfläche adsorbiert werden und dort reagieren. Ist die Sättigungskonzentration der adsorbierten Teilchen erreicht, wird die Abscheiderate durch die Zahl der angeregten oder radikalisierten Teilchen auf der Oberfläche begrenzt. Nach einer bestimmten Druckgrenze sinkt die Konzentration der CF-Radikale, während die der CF₂-Radikale konstant bleibt. Die Abscheiderate sinkt ein wenig und bildet ein Plateau.

Bei noch höheren Drücken tritt eine Polymerbildung nicht nur auf der Oberfläche, sondern durch Polymerkerne (entsprechend Prozess „A“ von dem AGM-Modell, siehe Abschnitt 2.1.3.1) auch in der Plasmaentladung auf. Dieser Prozess ist durch eine Staubbildung auf dem Substrat charakterisiert. Wegen der Begrenzung der Anlagenparameter (Grenzpumpenleistung der Anlage) konnten die Druckwerte nicht über 330 mTorr (bei einer Flussrate von 25 sccm) erhöht werden und eine Staubbildung konnte nicht beobachtet werden.

4.2. FC-Plasmapolymerisation mit CHF₃/CF₄-Gasmischung

Es wurden einige Untersuchungen zur Plasmapolymerisation nur mit dem Prozessgas CF₄ durchgeführt, die zu keiner Polymerabscheidung, sondern zu einem Ätzprozess führten. Das war zu erwarten und kann mit dem Mechanismus der Plasmapolymerisation für das Monomer CF₄ erklärt werden (siehe Abschnitt 2.1.3.2). Da keine Polymerisation auf der Siliziumoberfläche mit der RIE-Anlage STS 320 bei der Verwendung von CF₄ als Monomergas stattfinden kann, wurde die Gasmischung CF₄/CHF₃ untersucht. Die folgenden Prozessparameter wurden im Reaktor konstant gehalten:

Leistung P = 50 W, Druck p = 130 mTorr, Zeit t = 4 min, Temperatur T = 25 °C

Tabelle 4.4: Prozessparameter, Schichtdicken und Abscheideraten bei der Untersuchung des Einflusses des CF₄/CHF₃-Gasgemisches auf dem Polymerisationsprozess

Prozess Nr.	F _(CHF₃) , sccm	F _(CF₄) , sccm	CF ₄ in CHF ₃ , %	d, nm	A _R , nm/min
20	10	20	66	-	-
21	20	20	50	-	-
22	20	10	33	36	9±2
23	20	5	20	58	14,5±2
24	20	3	13	67	17±2
25	20	0	0	78	19,5±2

In Tabelle 4.4 sind die verschiedenen Flussraten der beiden Prozessgase und ihr Verhältnis in Prozent, die gemessenen mittleren Schichtdicken - d und die berechneten Abscheideraten - A_R der verschiedenen Proben dargestellt.

Die Abhängigkeit der Abscheiderate von dem CF₄/CHF₃-Mischgehalt ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der höhere Wasserstoffgehalt zu höheren Abscheideraten und zur Steigerung des Polymerisationsprozesses im Vergleich zum Ätzprozess führt, da die Konzentration der F-Atome sich erniedrigt und die der CF_x-Radikale sich erhöht (siehe Abschnitt 2.1.3). Bei einem CF₄/CHF₃-Prozentverhältnis größer als 45% ist der H₂-Gehalt zu niedrig, das Ätzen überwiegt den Polymerisationsprozess und eine Schichtbildung ist nicht mehr möglich.

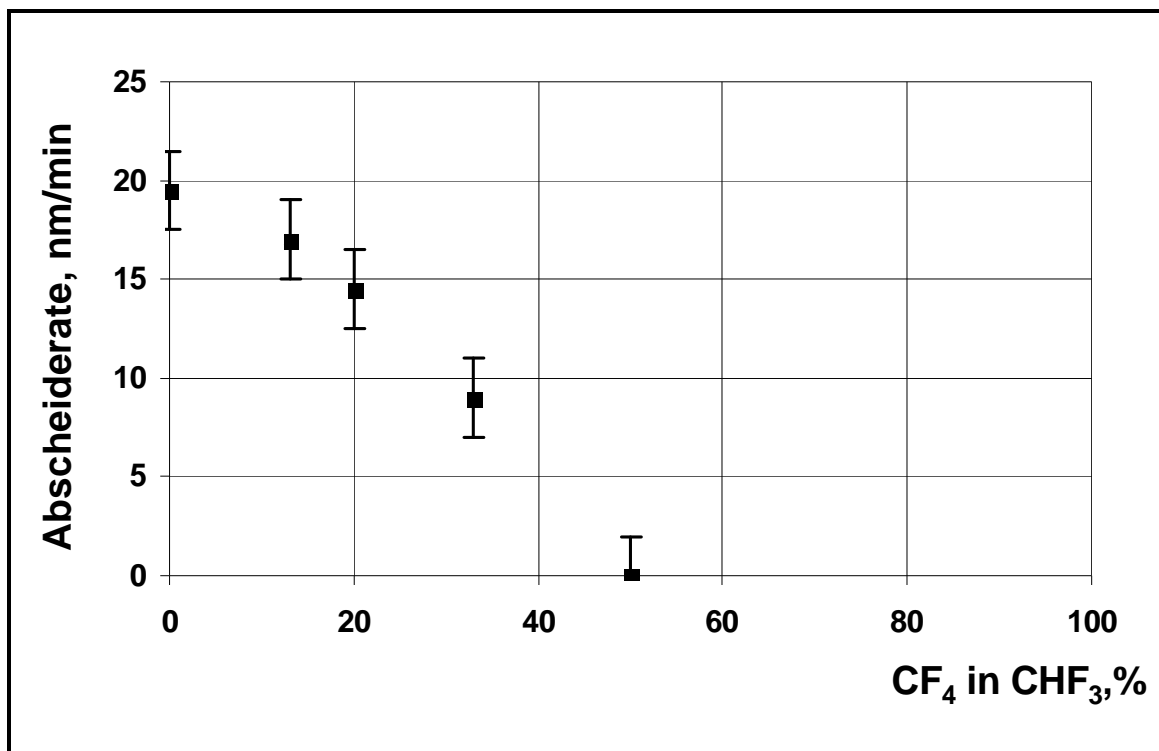


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Abscheiderate von dem CF₄-Gehalt in CHF₃

5. Charakterisierung der Eigenschaften der FCPP-Schichten

Die erzeugten FCPP-Schichten wurden mit Hilfe verschiedener Messverfahren charakterisiert. Im Einzelnen wurden die folgenden Schichteigenschaften untersucht:

- Oberflächen- und optische Eigenschaften (Randwinkel des Wassers auf der FC-Polymeroberfläche, Brechungsindizes der FCPP-Schichten)
- elektrische Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante, Durchschlagsspannung)
- chemische Zusammensetzung
- Adhäsion der FCPP-Schichten zum Silizium
- chemische Stabilität der FCPP-Schichten in verschiedenen anorganischen und organischen Medien

5.1. Oberflächen- und optische Eigenschaften der FCPP-Schichten

Alle im Abschnitt 4 hergestellten FCPP-Schichten wiesen ähnliche Oberflächeneigenschaften auf. Sie besaßen sehr niedrige freie Oberflächenenergie. Der Randwinkel von destilliertem Wasser auf allen Proben (gemessen entsprechend Abschnitt 3.5) betrug 104° - 105° . Die optischen Eigenschaften der mit verschiedenen Prozessparametern beschichteten Proben waren auch ähnlich. Alle FCPP-Filme besaßen niedrige Brechungsindizes. Die variierten im Bereich 1,39-1,42. Eine Abhängigkeit der Veränderung der Randwinkel und der Brechungsindizes von den Abscheideparametern konnte nicht festgestellt werden.

5.2. Elektrische Eigenschaften der FCPP-Schichten

Das Ziel dieser Arbeiten bestand in der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante und der Durchschlagsspannung von plasmaabgeschiedenen FC-Polymerfilmen.

Folgende Technologieprozesse zur Herstellung entsprechender Probekörper (siehe Abbildung 5.1) wurden durchgeführt:

- *Herstellung einer Metallelektrode*

Bedampfen von zwei 4" (100)-Si-Wafern mit Al (Schichtdicke: 400 nm) in der Bedampfungsanlage AUTO 306 (siehe Abschnitt 3.3). Die dünne Al-Schicht dient hierbei als Kondensatorelektrode.

- *selektive Abscheidung einer FCPP-Schicht*

Mit Hilfe der Lift-off-Technik (siehe Abschnitt x) wurde eine FCPP-Schicht auf die Al-Elektrode selektiv strukturiert. Der Polymerisationsprozess wurde in der RIE-Anlage mit den folgenden Parametern durchgeführt:

$P = 100 \text{ W}$, $p = 130 \text{ mTorr}$, $F_{\text{CHF}_3} = 30 \text{ sccm}$, $t = 35 \text{ min}$, Schichtdicke = 1180 nm

- *Herstellung von Silberelektroden*

Bisheriger Schichtaufbau kann als ein Plattenkondensator betrachtet werden, wenn eine zweite leitende Elektrode mit einer bestimmten Fläche auf die FCPP-Schicht aufgebracht wird. Dadurch kann auch die Dielektrizitätskonstante (nach einer Messung der Kondensatorkapazität) bestimmt werden. Um dies zu erreichen, wurden durch eine Maske acht leitende kreisförmige Elektroden (pro Wafer) aus Silberleitlack mit definierten Flächen ($A = 154 \text{ mm}^2$) erzeugt.

Die Kapazität der so aufgebauten Kondensatoren (siehe Abbildung 5.1) wurde mit einer LCR-Messbrücke (Typ HP 4284A) im Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz gemessen. Eine Abhängigkeit der gemessenen Kapazität von der Frequenz wurde nicht festgestellt. Es wurde eine durchschnittliche Kapazität für 16 Kondensatoren (8 pro Wafer) von 2,42 nF ermittelt.

Die Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) wurde damit entsprechend der Gleichung

$$(5-1) \quad \epsilon_r = dC/A\epsilon_0$$

berechnet, wobei „d“ die Dicke der FCPP-Schicht, „A“ die Fläche der Silberelektrode, „C“ die gemessene Kapazität und „ ϵ_0 “ die elektrische Feldkonstante

($\epsilon_0 = 8,859 \times 10^{-12}$ F/m) sind. Die so berechnete mittlere Dielektrizitätskonstante betrug $\sim 2,09$.

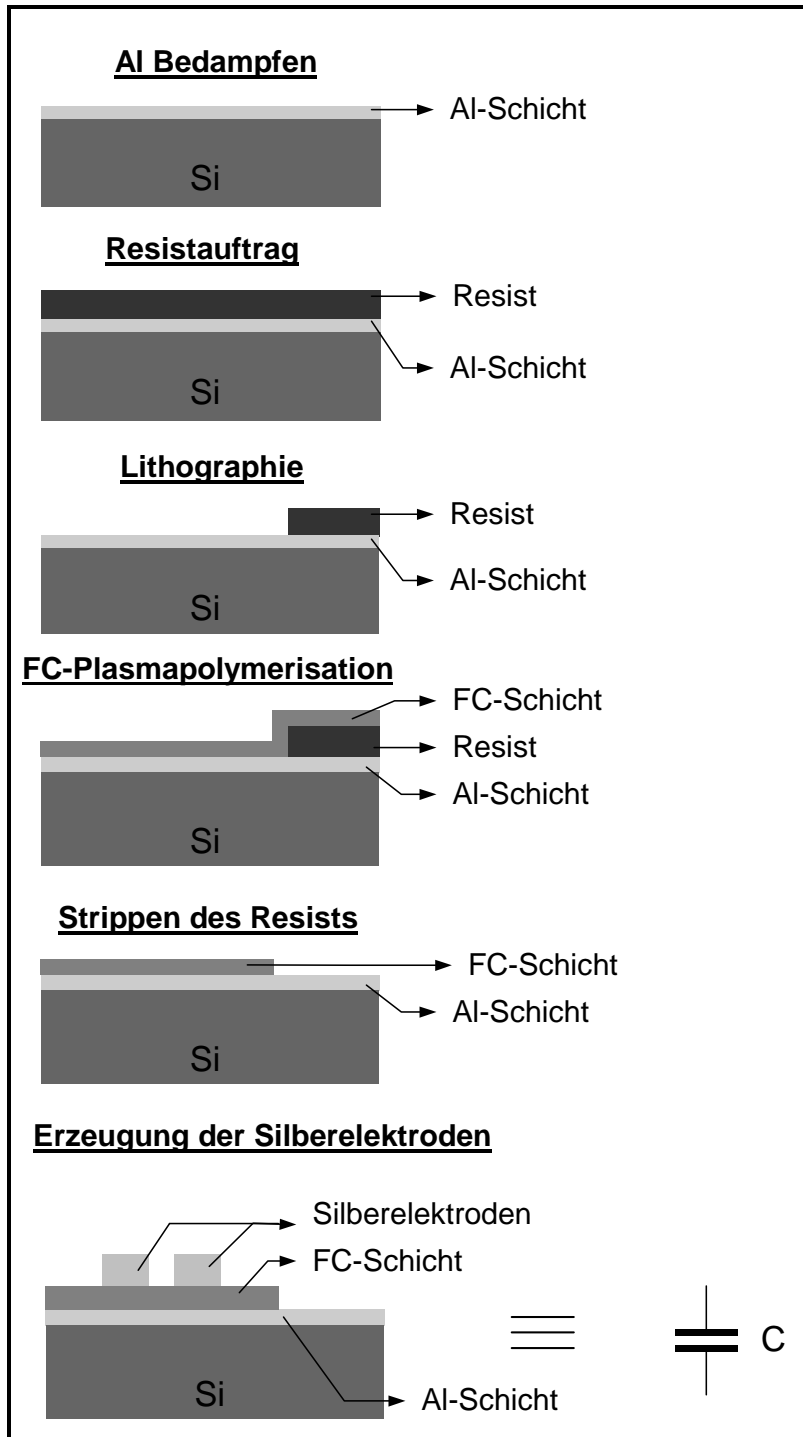


Abbildung 5.1: Technologieprozesse bei der Herstellung der Kondensatoren

Nach den Kapazitätsmessungen und der Berechnung der Dielektrizitätskonstante, wurden dieselben Substrate mit den entsprechend erzeugten Kondensatoren für die Messungen der Durchschlagsspannung benutzt. Die Messungen erfolgten

entsprechend der Messanordnung in Abbildung 5.2. Der Widerstand „R“ diente zur Sicherung der Spannungsquelle. Es wurde eine durchschnittliche Spannung von 160 V für die FCPP-Schicht (Schichtdicke 1,18 μm) ermittelt, bei der ein Strom in Mikroamperebereich registriert wurde. Die mittlere Durchschlagsspannung der dünnen FCPP-Schicht betrug damit $1,35 \times 10^8$ V/m.

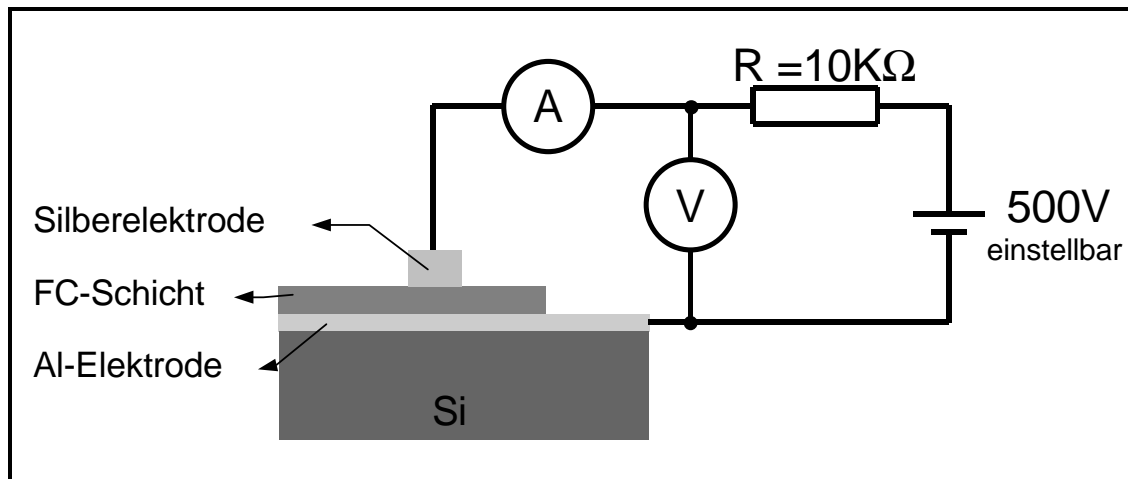


Abbildung 5.2: Messanordnung zur Bestimmung der Durchschlagsspannung der FCPP-Schichten

5.3. Analyse der chemischen Zusammensetzung der FCPP-Schichten

Die chemische Zusammensetzung der FCPP-Schichten wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, siehe Abschnitt 2.2.1.1) untersucht. Zu diesem Ziel wurden dünne FCPP-Schichten in der konventionellen RIE-Anlage bei verschiedenen RF-Leistungen hergestellt. Die XPS-Spektrallinien wurden in Abhängigkeit der verschiedenen RF-Leistungen der einzelnen Beschichtungsprozesse untersucht und analysiert. In Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Leistungen, die Flussraten, die Drücke der einzelnen Prozesse sowie die Prozesszeiten und die gemessenen Schichtdicken dargestellt. Vor jedem Prozess wurde eine Vorbehandlung der Si-Oberfläche in $\text{CHF}_3 + \text{SF}_6$ -Plasma (siehe Abschnitt 5.4) durchgeführt.

Tabelle 5.1: Eingesetzte Prozessparameter bei der Herstellung der FCPP-Schichten

Prozess Nr.	Prozessparameter				Filmdicke d, nm
	Leistung, W	Flussrate, sccm	Druck, mTorr	Zeit, min	
26	35	25	130	10	145±2
27	80	25	130	5	138±2
28	120	25	130	5	144±2

Die XPS-Spektrallinien wurden mittels Mg(K α)-Photonen (1253,6 eV) aus einer Mg-Quelle erhalten (siehe Abschnitt 3.6). Die Daten wurden mit einer Passenergie von 50 eV ermittelt. Der hohe Wert der Passenergie wurde gewählt, um das maximale Signal innerhalb eines kurzen Zeitraums festzustellen, sowie um die Strahlenschädigung auf die Proben zu verringern. Jedes Spektrum wurde mit der gleichen Intensität und für den gleichen Zeitraum gemessen. Sowohl die Übersichts- als auch die C(1s)-Spektren wurden aufgezeichnet. Alle Übersichtsspektren zeigten hauptsächlich Fluor und Kohlenstoff und geringe Mengen von Sauerstoff (weniger als 2,5 %). Der Sauerstoff auf den Proben ist wegen Verunreinigungen bzw. Adsorption von Restgasen im RIE-System vorhanden. Abbildung 5.3 zeigt das Übersichtsspektrum der bei der 35 W Leistung erzeugten FCPP-Schicht.

Abbildung 5.4 zeigt die entsprechenden C(1s) Spektren. Nach Analyse der Messungen wurde eine Aufladung der Proben von ca. 3,7±0,5 eV festgestellt, die von der FC-Schichtpräparation bzw. der Dauer der Röntgenbestrahlung abhängig ist. Die Aufladung wurde mit der Anordnung aller Peaks zu dem F(1s)-Peak kompensiert, der bei 689 eV (Bindungsenergie) eingelegt wurde [99]. Alle Messungen wurden deswegen auf diesen für den FC-Verbindungen charakteristischen Wert bezogen. Jeder der Peaks wurde mittels einer Voigt-Funktion gefittet, die eine Mischung aus einem Lorentz- und Gaußpeak ist. Die besten Ergebnisse beim Fitten wurden mit einer Halbwertsbreite (FWHM) aller Peaks von 2,05 eV erreicht. Da die Spektren bei einer relativ hohen Passenergie ermittelt wurden und wegen der Tatsache, dass nur Spurmengen von Sauerstoff vorhanden sind, wurden in dieser Arbeit keine C-O-Bindungen analysiert. Die Peakanordnungen zusammen mit den entsprechenden Positionen der Peakenergien sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

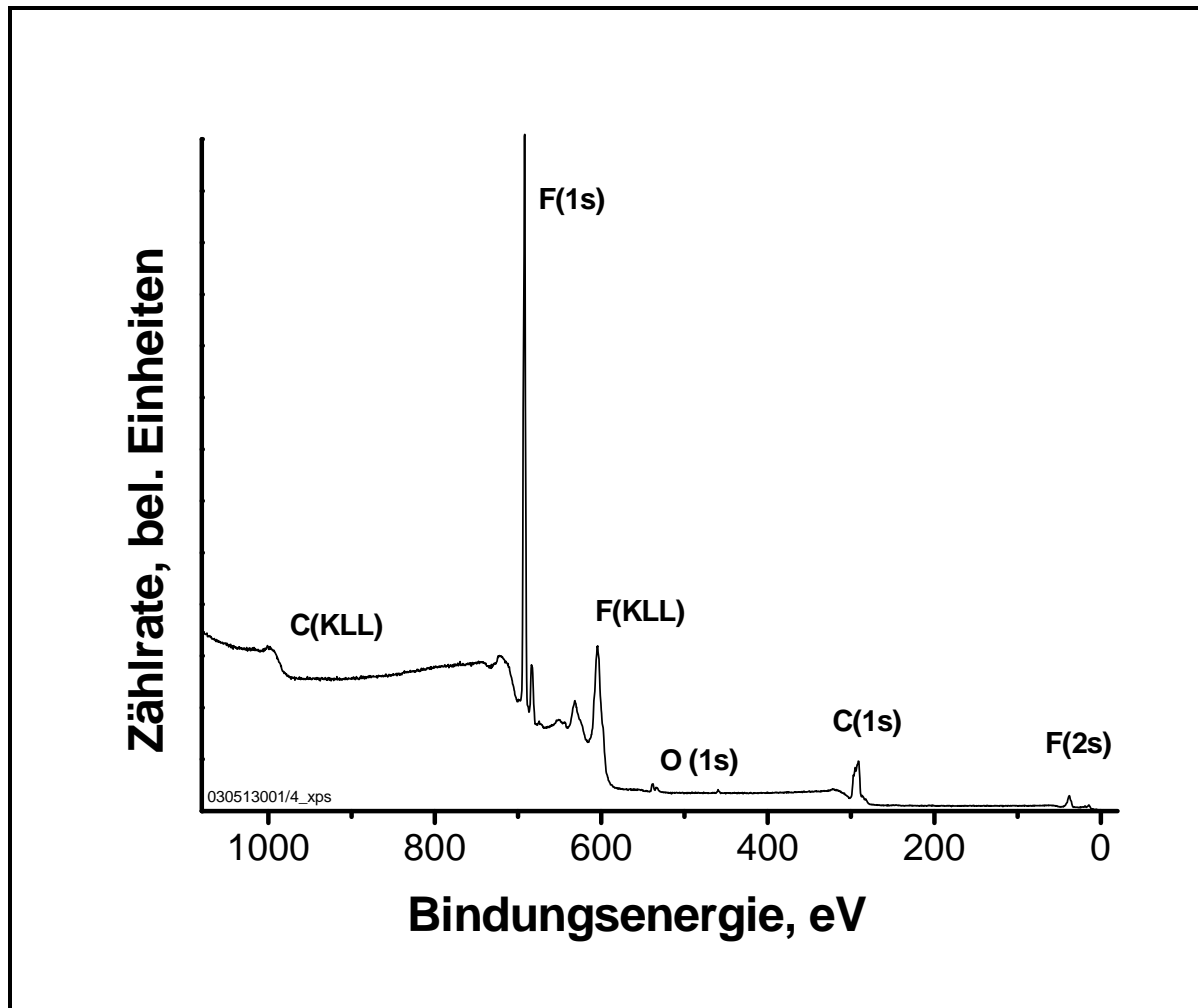


Abbildung 5.3: Übersichtsspektrum der bei der 35 W Leistung erzeugten FCPP-Schichten

Der Peak bei der niedrigsten Bindungsenergie ($\approx 287,7$ eV) entspricht der $(-C-CF_x)$ -Bindung. Es folgt die $(-CF)$ -Bindung (bei $\approx 289,7$ eV Bindungsenergie). Der nächste Peak charakterisiert den Anteil der $(-CF_2)$ -Bindungen (bei $\approx 292,1$ eV Bindungsenergie). Der Peak mit der höchsten Bindungsenergie ($\approx 294,3$ eV) entspricht dem (CF_3) -Bestandteil.

Die Prozentanteile innerhalb jedes Peak zeigen das Verhältnis der einzelnen Peakflächen zur totalen Kohlenstoff-Peakfläche (siehe Abbildung 5.4). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Prozentanteil der (CF_3) -Bindungen mit der Erhöhung der RF-Leistung abnimmt. Dieser Fakt ist auch in den Forschungsarbeiten von Araim [100] und Yamada [101] erwähnt (Yamada untersucht mittels Sputtertechniken erzeugte PTFE-Schichten). Das Vorhandensein der CF_3 -Bindungen ist mit dem bekannten hydrophoben Verhalten der FC-Polymere verbunden [102, 103].

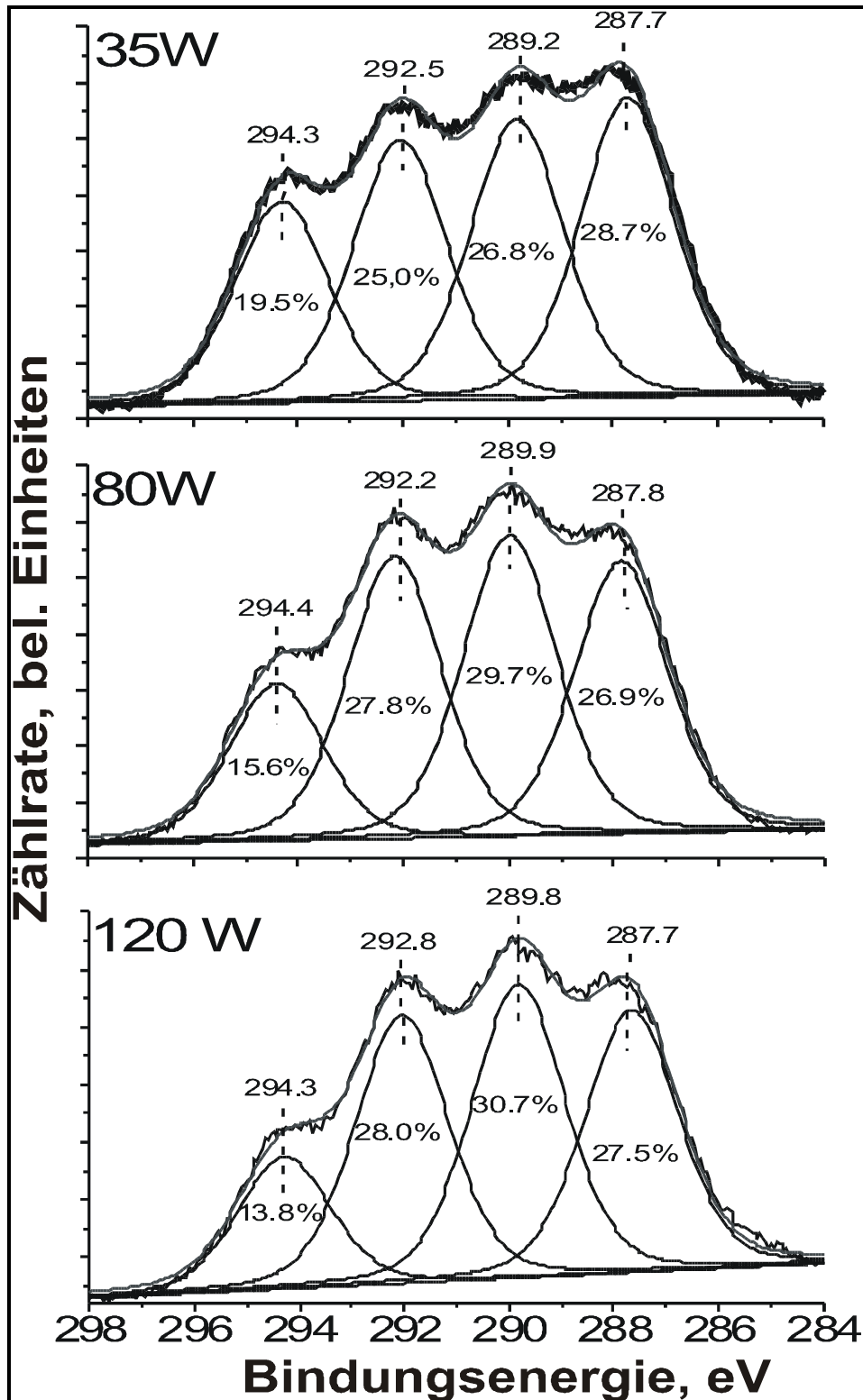


Abbildung 5.4: C(1s)-Spektren der bei den verschiedenen Leistungen erzeugten FCPP-Schichten

Eine wichtige Rolle spielt hier die Abscheiderate. Es ist bekannt, dass Filme, die mehrere ($-\text{CF}_2-$)- und ($-\text{CF}_3-$)-Bindungen enthalten, bei niedrigeren Abscheideraten hergestellt wurden [101, 102]. Deswegen werden bei höherer RF-Leistung (d.h. bei

höheren Abscheideraten) FCPP-Schichten mit niedrigeren (-CF₃)-Bindungsanteilen erzeugt.

Tabelle 5.2: C(1s)-Peakanordnungen entsprechend Abbildung 5.4

Prozess Nr.	RF-Leistung, W	-CF ₃	-CF ₂	-CF	-C-CF _x
26	35	294,3 eV	292,5 eV	289,2 eV	287,7 eV
27	80	294,4 eV	292,2 eV	289,9 eV	287,8 eV
28	120	294,3 eV	292,8 eV	289,8 eV	287,7 eV

Weiterhin ist bekannt, dass beim konventionellen PTFE ein großer Anteil von (-CF₂)-Bindungen (über 90 %) vorhanden ist. Bei den eigenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Menge der (-CF₂)-Bindungen in der FCPP-Schichten nicht von der RF-Leistung abhängig ist.

Man kann daraus schließen, dass FCPP-Schichten mit einem großen (-CF₃)-Bindungsanteil in ihrer Struktur bei niedriger RF-Leistung (d.h. bei niedriger Abscheiderate) erzeugt werden können. Bei hohen Abscheideraten sinkt der Anteil von (-CF₃)-Bindungen stark, was sich in einem niedrigen Bindungsenergiepeak äußert. Alle Proben wiesen nur kleine Mengen von Sauerstoff auf.

5.4. Adhäsion der FCPP-Schichten

In vielen Anwendungen [6, 7, 32, 33] sind dünne Polymerschichten unter der Einwirkung von verschiedenen chemischen und biochemischen wässrigen Lösungen. Yasuda [7] erklärt, dass die Wassereinwirkung oft die Grundlage für die Zerstörung der Polymerschichten ist. Die Adhäsion zwischen der Polymerschicht und der Substratoberfläche ist vom Wasser abhängig. D.h., wenn die Wassermoleküle die Grenzfläche Polymer-Substrat erreichen, werden die Verbindungen zwischen dem Polymer und dem Substrat durch die stärkere Bindung Wasser-Substrat ersetzt [7]. Dies führt zur Abhebung der Polymerschicht vom Substrat. Deshalb ist die Untersuchung der Adhäsionseigenschaften der erzeugten Polymerschichten in wässrigen Lösungen sehr wichtig.

Die Adhäsion der FCPP-Schichten wurde mit Hilfe des Testes entsprechend Yasuda und Sharma (siehe Abschnitt 2.2.4.2) eingeschätzt, bei dem beschichtete Si-Proben

in eine kochende 0,9% NaCl-Salzlösung eingebracht wurden. Durch diesen Test ergeben sich quantitative Werte der Adhäsion der untersuchten Schichten in einer Skala von 0 bis 5 (0 ist die schlechte, und 5 die beste Adhäsion, siehe Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Skala der Adhäsionseinschätzung der Polymerschichten in kochender 0,9% NaCl-Salzlösung (nach Yasuda [7])

5B	Keine Abhebung der Schicht nach drei Zyklen von 8 Stunden kochen und 16 Stunden bei der Raumtemperatur in der Lösung stehen lassen
4B	Abhebung der Schicht nach drei Zyklen von 8 Stunden kochen und 16 Stunden bei der Raumtemperatur in der Lösung stehen lassen
3B	Abhebung der Schicht nach einem Zyklus von 8 Stunden kochen und 16 Stunden bei der Raumtemperatur in der Lösung stehen lassen
2B	Abhebung der Schicht nach 60 min kochen
1B	Abhebung der Schicht nach 15 min kochen
0B	Abhebung der ganzen Schicht fast gleich nach dem Eintauchen in der Lösung

Es wurden zuerst FCPP-Schichten mit verschiedenen Prozessen auf Si-Proben abgeschieden. Einige Beschichtungsprozesse enthielten einen bestimmten Vorbehandlungsschritt der Si-Oberfläche. Die Parameter dieser einzelnen Prozesse (wie Leistung - P, Flussrate - F, Druck - p, Temperatur - T, Zeit - t und die typischen Messergebnisse wie Schichtdicke - d, Brechungsindex - n, statischer Randwinkel von Wasser - θ) sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

In Tabelle 5.4 ist zu sehen, dass Prozess Nr. 32 zwei Beschichtungsprozesse mit verschiedenen Prozessbedingungen in sich einschließt, und Prozess Nr. 33, drei. Prozesse Nr. 29 und Nr. 30 enthielten keinen Vorbehandlungsschritt der Si-Oberfläche.

Tabelle 5.4: Polymerisationsbedingungen und Eigenschaften der zur Untersuchung der Adhäsion erzeugten FCPP-Schichten

Prozess Nr.	Vorbehandlung	Polymerisationsbedingungen					d, nm	n	θ , °
		P, W	F, sccm	p, mTorr	T, °C	t, min			
29	keine	80	25	130	20	4	116	1,41	105
30	keine	50	25	300	20	4	72	1,41	104
31	ja	80	25	130	20	4	115	1,41	105
32	ja	50	25	300	20	8	200	1,4	105
		35	25	130	20	4			
33	ja	35	25	130	20	4	250	1,42	105
		80	25	130	20	4			
		50	25	130	20	4			

Die Vorbehandlung der Proben wurde in derselben RIE-Anlage unmittelbar vor dem Beschichtungsprozess durchgeführt. Als Prozessgase wurden CHF_3 und SF_6 verwendet. Durch diesen Vorbehandlungsprozess wurde die Si-Oberfläche isotrop geätzt und aktiviert. Dies hatte zum Ziel die Adhäsionseigenschaften der plasmaabgeschiedenen FC-Polymerschichten zu verbessern (siehe Abschnitt 2.2.4.1). Die folgenden Prozessbedingungen wurden bei der Plasma-vorbehandlung eingesetzt:

Leistung:	P	= 55 W
Druck:	p	= 40 mTorr
CHF_3-Flussrate:	F_{CHF_3}	= 5-10 sccm
SF_6-Flussrate:	F_{SF_6}	= 15-20 sccm
Temperatur:	T	= 20 °C
Zeit der Vorbehandlung:	t	= 2 min (Prozess 31)
	t	= 5 min (Prozess 32 und 33)

Nach der FC-Abscheidung wurden je 5 Proben der verschiedenen Beschichtungsprozesse in die kochende 0,9% NaCl-Salzlösung eingebracht. Die Polymerschicht der Proben der Prozesse 29 und 30 wurde von der Siliziumoberfläche nach 15 Minuten abgeschält. Die Polymerschicht der Proben von

Prozess 31 wurde nach dem zweiten Zyklus abgehoben, während alle Proben der Prozesse 32 und 33 den ganzen Test bestanden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 und graphisch in Abbildung 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Ergebnisse vom Adhäsionstest in kochender 0,9% Salzlösung

die mit Prozess 29 erzeugten Proben	1B
die mit Prozess 30 erzeugten Proben	1B
die mit Prozess 31 erzeugten Proben	4B
die mit Prozess 32 erzeugten Proben	5B
die mit Prozess 33 erzeugten Proben	5B

Die schlechte Adhäsion der mit den ersten 2 Prozessen erzeugten FCPP-Schichten kann einfach erklärt werden. Die beiden Prozesse enthielten keinen Vorbehandlungsschritt. Der Unterschied zwischen Prozess 29 und Prozess 31 besteht nur in der Vorbehandlung. Im Prozess 31 wurde die Si-Oberfläche im Plasmareaktor vorbehandelt. Die mit Prozessen Nr. 32 und Nr. 33 erzeugten FCPP-Filme wiesen die beste Adhäsion (5B) auf. Das ist mit dem längeren Vorbehandlungsprozess zu erklären.

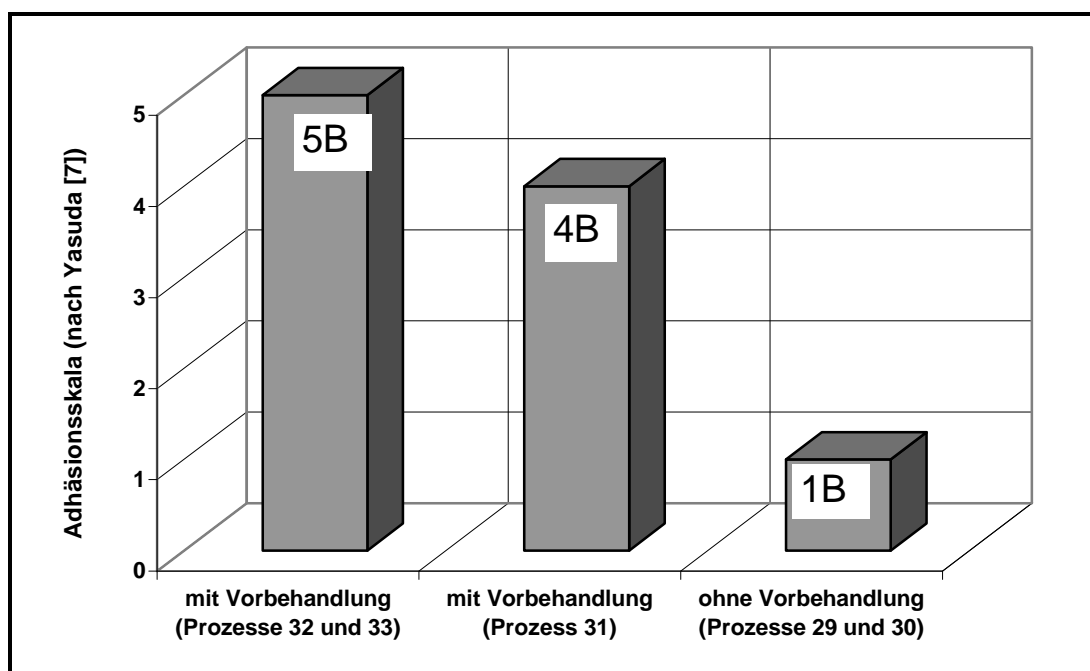


Abbildung 5.5: Graphische Darstellung der Ergebnisse vom Adhäsionstest

Die Testergebnisse deuten an, dass der verwendete Vorbehandlungsprozess die Adhäsion der plasmaabgeschiedenen FC-Schichten zum Silizium vielfach verbessern kann, und dass die Plasmavorbehandlung der Si-Oberfläche sehr wichtig und notwendig ist, um eine adäquate und gute Adhäsion der FCPP-Schichten zum Substrat zu garantieren.

5.5. Untersuchungen der Stabilität der FCPP-Schichten in verschiedenen Medien

Das Ziel dieser Arbeiten bestand in der Charakterisierung der Lang- bzw. Kurzzeitstabilität der abgeschiedenen FCPP-Schichten in verschiedenen technischen bzw. biogenen Medien. Dazu wurden Lagerungsversuche beschichteter Probekörper durchgeführt. Folgende Medien wurden verwendet:

- verschiedene in der Mikrostrukturtechnik verbreitete Ätzlösungen
- anorganische Lösungen mit pH-Wert-Staffelung
- die organischen Lösungsmittel Methanol und Dimethylsulfoxid (DMSO)

Die zeitlichen Veränderungen der Schichteigenschaften wurden bei diesen Untersuchungen auch durch die Bewertung der Brechungsindizes und der statischen Randwinkel des Wassers eingeschätzt.

Zur Erfüllung dieser Aufgaben wurden zuerst FCPP-Filme auf Si-Proben unter verschiedenen Prozessbedingungen abgeschieden. Prozesse Nr. 29, 30, 32 und 33 wurden eingesetzt. Die Parameter der einzelnen Prozesse wie Leistung - P, Flussrate - F, Druck - p, Temperatur - T, Zeit - t und die Messergebnisse wie Schichtdicke - d, Brechungsindex - n, statischer Randwinkel von Wasser - θ , sind in Tabelle 5.4 (siehe Abschnitt 5.4) dargestellt.

5.5.1. Verhalten in verschiedenen typischen Ätzlösungen der Mikrotechnik

In der Mikrotechnik ist es sehr wichtig, die Selektivität und das Ätzverhalten der einzelnen Materialien gegenüber verschiedenen Ätzlösungen zu kennen. Daher war es das Ziel der experimentellen Arbeiten, die chemische Stabilität der hergestellten

F CPP-Schichten in verschiedenen Ätzlösungen, die in der Mikrostrukturtechnik sehr verbreitet sind, zu untersuchen und weiterhin herauszufinden, ob die so erzeugten F CPP-Schichten mit ihren bestimmten Schichteigenschaften eine Verwendung als Maskenmaterialien in der Mikrostrukturtechnik finden können.

Bei den Untersuchungen wurden vorwiegend die Proben, die mit Prozess 32 beschichtet wurden, benutzt. Sie wurden 1 Stunde lang in den Lösungen gelagert. Die Kontrolle des Schichtzustandes erfolgte nach 10, 20, 30, 45 und 60 Minuten mit Hilfe eines Lichtmikroskops. Die Veränderung der Randwinkel von Wassertropfen auf der FC-Polymeroberfläche wurde ebenfalls analysiert. Bei den Untersuchungen wurden Lösungen benutzt, die für Cr-, Cu-, Ni-, Al-, ZnO-, SiO₂- und Si-Ätzen verwendet werden.

- **Cr-Ätzlösungen**

Es wurden zwei Cr-Ätzlösungen mit der folgenden Zusammensetzung untersucht:

- 1) K₃[Fe(CN₆)] = 30g, NaOH = 10g, H₂O = 110ml
- 2) HCl : H₂O = 1 : 1 (HCl - 37 %)

In die erste Ätzlösung wurden Proben, die mit den Prozessen 30 und 32 beschichtet wurden, eingetaucht. Nach 10 Minuten wurde die Polymerschicht der Proben des Prozesses 30 abgehoben, was mit der sehr schlechten Adhäsion der Proben ohne Vorbehandlung erklärt werden kann (siehe Abschnitt 5.4). Bei den anderen Proben (Prozess 32) wurde nur eine Senkung des Randwinkels von Wasser nach 10 Minuten beobachtet. Nach 20 Minuten wurde die Oberfläche mit kleinen schwarzen Pünktchen bedeckt, deren Zahl mit der Zeit zunahm und die als kleine Löcher erklärt wurden. Die langsame Zerstörung der Schicht kann durch eine Diffusion der Lösung durch den dünnen F CPP-Film und nachfolgende chemische Reaktionen auf der Si-Oberfläche (Siliziumätzprozess der Natronlauge) erklärt werden. Der Randwinkel des Wassers wurde nach einer Stunde auf 45° reduziert. Es kann geschlossen werden, dass die erste Cr-Ätzlösung nur für 10 Minuten verwendbar ist, wenn eine F CPP-Schicht beim Cr-Ätzen freilegt und ihre Oberflächeneigenschaften unverändert bleiben sollen.

Die zweite Ätzlösung wies nach einer Stunde keinen chemischen oder physikalischen Angriff bei den Proben, die mit Prozess 32 beschichtet wurden, auf. Der Randwinkel des Wassers war 100°. Diese Cr-Ätzlösung ist z.B. für die chemische Strukturierung einer dicken Chromschicht durch eine FC-Polymermaske geeignet, wenn man eine adäquate Adhäsion der FCPP-Schicht zu dem Cr gewährleisten kann.

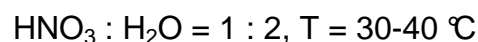
- **Cu-Ätzlösungen**

Es wurden zwei Cu-Ätzlösungen mit der folgenden Zusammensetzung untersucht, wobei die mit Prozess 32 erzeugten Proben verwendet wurden.

- 1) 20% HNO₃
- 2) 250ml H₂O, 75g Ammoniumpersulfat

Bei den beiden Ätzlösungen trat keine sichtbare Veränderung der Polymerschicht nach einer Stunde auf. Die Randwinkel des Wassers waren entsprechend 92° und 100°. Die beiden Cu-Ätzlösungen sind zur Strukturierung z.B. einer dicken Cu-Schicht durch eine FC-Polymermaske, die mit Prozess 32 erzeugt wurde, geeignet. Für eine weitere Untersuchung der chemischen Stabilität der mit Prozess 32 erzeugten FCPP-Schichten wurden die folgenden Ni-, Al-, und ZnO-Ätzlösungen verwendet.

- **Ni-Ätzlösung**



- **Al-Ätzlösung**



- **ZnO-Ätzlösung**



Bei allen diesen Lösungen wurden keine sichtbaren Veränderungen der Polymeroberfläche im Zeitraum von einer Stunde beobachtet. Die Randwinkel des Wassers waren entsprechend 90°, 98°, 100°. Diese Ätzlösungen sind zum Ätzen der entsprechenden Materialien geeignet, wenn FCPP-Schichten freiliegen. Die FCPP-Filme können wegen dieser chemischen Beständigkeit in den o.g. Ätzlösungen als Masken bei der Strukturierung der entsprechenden Materialien dienen, wenn eine gute Adhäsion der FCPP-Schichten erreicht werden kann.

- **SiO₂-Ätzlösung**

In einer SiO₂-Ätzlösung wurden Proben, die mit Prozess 29, Prozess 32, und Prozess 33 hergestellt wurden, untersucht. Die Zusammensetzung der Ätzlösung war:

140ml HF 38%, 398g NH₄F, Auffüllen mit DI-Wasser bis 1000ml,

Ein Teil der Polymerschicht der ersten Proben von Prozess 29 wurde von der Siliziumoberfläche nach 10 Minuten abgeschält. Ursache dafür ist die schlechte Adhäsion der Schicht, die mit dem Prozess ohne Vorbehandlung erzeugt wurde (siehe Abschnitt 5.4). Bei den anderen beiden Proben wurden nach 20 Minuten kleine Löcher auf der Polymeroberfläche beobachtet, deren Zahl und Größe mit der Zeit zunahm. Die Zerstörung der FCPP-Schicht ist mit der schnellen Diffusion der HF durch den dünnen FCPP-Film (siehe Abschnitt 2.2.6) und mit chemischen Reaktionen auf der Si-Oberfläche zu erklären. Der Randwinkel des Wassers bei diesen Proben war nach 1 Stunde 99°. Es kann geschlossen werden, dass diese Ätzlösung nur max. 15 Minuten beim SiO₂-Ätzen zu verwenden ist, wenn die mit den Prozessen 32 und 33 erzeugten FCPP-Schichten freiliegen.

- **nasschemische Si - Ätzlösung (25 % KOH)**

Die Untersuchung des Verhaltens der FCPP-Schichten in einer Si-Ätzlösung erfolgte in Kalilauge. Die Ätzprozesse erfolgten mit 25 % KOH bei einer Temperatur von 90 °C. 4" Siliziumscheiben mit (100)-Orientierung wurden beidseitig mit Prozess 32 beschichtet. Die Proben wurden nur 2 Minuten in die Lösung eingebracht. Nach

einer Minute wurden Blasen auf der Oberfläche beobachtet. Nach 2 Minuten wurde fast die ganze Polymerschicht von der Si-Oberfläche abgehoben. Eine Erklärung dafür kann man in einem Ätzprozess des Siliziums mit den OH-Gruppen und dem Wasser in der Lösung finden, das zur Abhebung der FCPP-Schicht von der Si-Oberfläche führt.

5.5.2. Verhalten in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten

Das Ziel dieser Untersuchungen war festzustellen, ob die chemische Stabilität der plasmaabgeschiedenen FC-Schichten von den pH-Werten der Lösungen abhängig ist. Es wurden die in Tabelle 5.6 gezeigten Medien verwendet. Mehrere Si-Proben wurden mit Prozess 33 beschichtet. In jeder Lösung wurden 3 Proben 5 Stunden lang gelagert. Die Kontrolle des Schichtzustandes erfolgte nach jeder halben Stunde mit Hilfe eines Lichtmikroskops. Die Veränderung der Randwinkel von Wassertropfen auf die FC-Polymeroberfläche wurde ebenfalls analysiert.

Tabelle 5.6: Benutzte Lösungen mit verschiedenen pH-Werten (Quelle MERCK)

PH-WERT bei 20 °C	PUFFERLÖSUNG
1,00 ± 0,02	Glycin-Salzsäure
3,00 ± 0,02	Citrat-Salzsäure
5,00 ± 0,02	Citrat-Natronlauge
7,00 ± 0,02	Phosphat
9,00 ± 0,02	Borsäure/Kaliumchlorid-Natronlauge
11,00 ± 0,05	Borsäure/Kaliumchlorid-Natronlauge

An den Randbereichen der Proben in der Lösung mit pH-Wert 11 wurden nach einer halben Stunde Blasen gebildet, die mit einem Siliziumätzprozess der Natronlauge erklärt werden können. Eine Blasenbildung wurde auch auf der Polymeroberfläche nach 90 min festgestellt. Die Schichtoberfläche der Proben in der Lösung mit pH-Wert 11 wurde nach 2 Stunden mit sehr kleinen schwarzen Pünktchen bedeckt, deren Zahl mit der Zeit zunahm und die sich als kleine Löcher erwiesen.

Tabelle 5.7: Randwinkel von Wasser nach 5 Stunden Einwirkung der Lösungen mit verschiedenen pH-Werten auf die FCPP-Schichten

pH-WERT	Randwinkel von Wasser - θ , °
1	95
3	90
5	92
7	95
9	90
11	90

Bei den Proben in der Lösung mit pH-Wert 9 wurde dieser Prozess nicht beobachtet. Das kann durch die viel niedrigere Konzentration der Natronlauge in der Lösung im Vergleich zu dieser mit dem pH-Wert 11 erklärt werden.

Bei allen anderen Proben wurde eine Veränderung der Schichtoberfläche nicht beobachtet. Die nach 5 Stunden gemessenen Randwinkel von Wasser der einzelnen Proben waren niedriger im Vergleich zu dem Ausgangszustand von 104°-105° (siehe Tabelle 5.7).

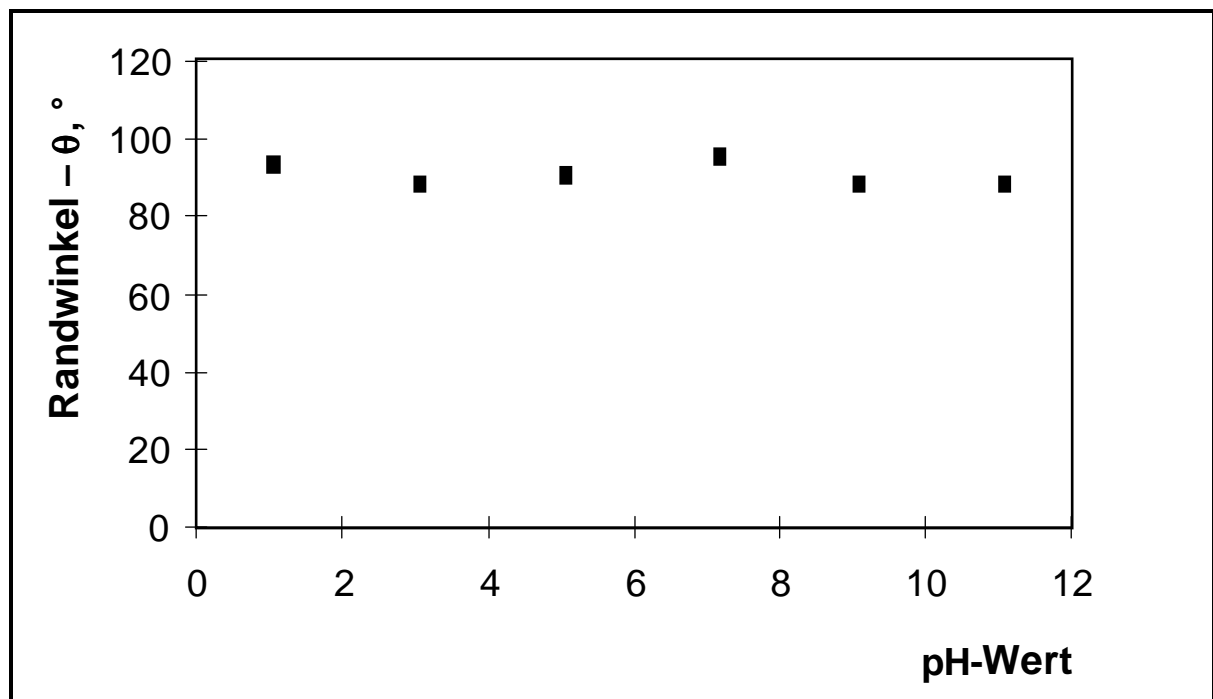


Abbildung 5.6: Randwinkel in Abhängigkeit der pH-Werte nach 5 Stunden Einwirkung der Lösungen mit verschiedenen pH-Werten auf die FCPP-Schichten

Die graphische Darstellung der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Es kann geschlossen werden, dass die plasmaabgeschiedenen FC-Filme chemisch sehr beständig sind und, dass die chemische Stabilität und die Veränderung der Oberflächenenergie nicht von den pH-Werten der untersuchten Lösungen, sondern von der Haftung und Durchlässigkeit der FCPP-Schicht abhängig sind.

5.5.3. Verhalten in organischen Lösungen

Einige der möglichen Anwendungen der FCPP sind mit chemischen und biomedizinischen organischen Medien verbunden. Auf der Suche nach neuen Wirkstoffen setzt die forschende pharmazeutische Industrie verschiedene Technologien ein. Die kombinatorische Chemie und „High Throughput Screening“ (HTS) sind wichtige Verfahren, mit denen sich der langwierige Prozess der Arzneimittelentwicklung erheblich reduzieren lässt.

Die Entwicklung dieser Verfahren ist mit der Miniaturisierung von einzelnen Laborgeräten und Handling-Komponenten verbunden. Die Miniaturisierung bringt zwar Vorteile auf der Kostenseite, aber auch Probleme bei der technischen Realisierung. Wegen der kleinen Abmessungen und kleinen Volumina treten immer Probleme auf. Verschiedene Prozesse z.B. werden durch den Meniskuseffekt der Flüssigkeitsoberfläche gestört, da der Meniskus in kleinen Probenräumen sehr variabel verläuft. In vielen Applikationen treten auch Benetzungsprobleme auf. Die Erzeugung von hydrophoben, unbenetzbaren Schichten mittels Dünnschicht- und Oberflächentechnologien auf/in bestimmten Arbeitsoberflächen können solche Probleme lösen. Andererseits werden in der kombinatorischen Chemie und in HTS bestimmte organische Lösungsmittel verwendet. Einige der meistgebrauchten Medien sind DMSO und Methanol. Aus diesen Gründen war es das Ziel dieser experimentellen Arbeiten, das chemische Verhalten der dünnen FCPP-Schichten in den organischen Lösungsmitteln Methanol und DMSO zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden mit dem Prozess 33 beschichtete Proben in die organischen Lösungen Methanol und DMSO für relativ lange Zeit eingebracht. Die Charakterisierung der Veränderung der FC-Schichteigenschaften mit der Zeit erfolgte mittels Randwinkel- und Brechungsindexmessungen (siehe Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Veränderung des Brechungsindex und des Randwinkels der FCPP-Schichten in Methanol und DMSO mit der Zeit

Zeit	Methanol		DMSO	
	n	KW _{H₂O} , °	n	KW _{H₂O} , °
Anfang	1,42	105	1,42	105
15 min	1,428	104,5	1,426	100
30 min	1,43	104,5	1,427	98
1 h	1,426	103	1,428	95
2 h	1,425	101	1,429	92
3 h	1,43	100	1,429	90
4 h	1,429	100	1,43	87
24 h	1,43	94	1,44	65
2 Tage	1,43	92	1,45	45
3 Tage	1,427	92	1,46	38
4 Tage	1,428	92	1,465	33
5 Tage	1,43	92	1,46	30
6 Tage	1,427	92	1,46	30
7 Tage	1,429	90	1,46	25
8 Tage	1,428	90	1,47	25
9 Tage	1,425	90	1,48	25
10 Tage	1,426	90	1,475	26
11 Tage	1,425	90	1,48	25
12 Tage	1,426	90	1,475	25
13 Tage	1,43	90	1,48	24
14 Tage	1,426	90	1,47	20
15 Tage	1,424	88	1,47	15
16 Tage	1,43	90	1,48	15
17 Tage	1,43	90	1,49	16
18 Tage	1,43	90	1,49	16
19 Tage	1,43	90	1,5	15
20 Tage	1,43	90	1,55	15
21 Tage	1,43	90	1,5	15
4 Wochen	1,44	90	1,753	15
6 Wochen	1,44	90	1,8	10
8 Wochen	1,442	90	1,9	7

In Abbildung 5.7 ist die Abhängigkeit der Randwinkel von der Zeit (in einem logarithmischen Maßstab) der in Methanol eingebrachten Proben dargestellt. Aus der Grafik ist deutlich zu erkennen, dass der Randwinkel von Wasser auf der FC-Polymeroberfläche in einigen Tagen bis zu ca. 90° sank und danach wochenlang unverändert blieb. D.h. die Oberflächenenergie der FCPP-Schichten nahm nach 8 Wochen Testzeit nicht deutlich zu und die Filme waren noch hydrophob und relativ

unbenetzbar. Diese Eigenschaft kann für ganz bestimmte Applikationen in der chemischen Industrie (wo Methanol häufig verwendet wird) sehr wichtig sein.

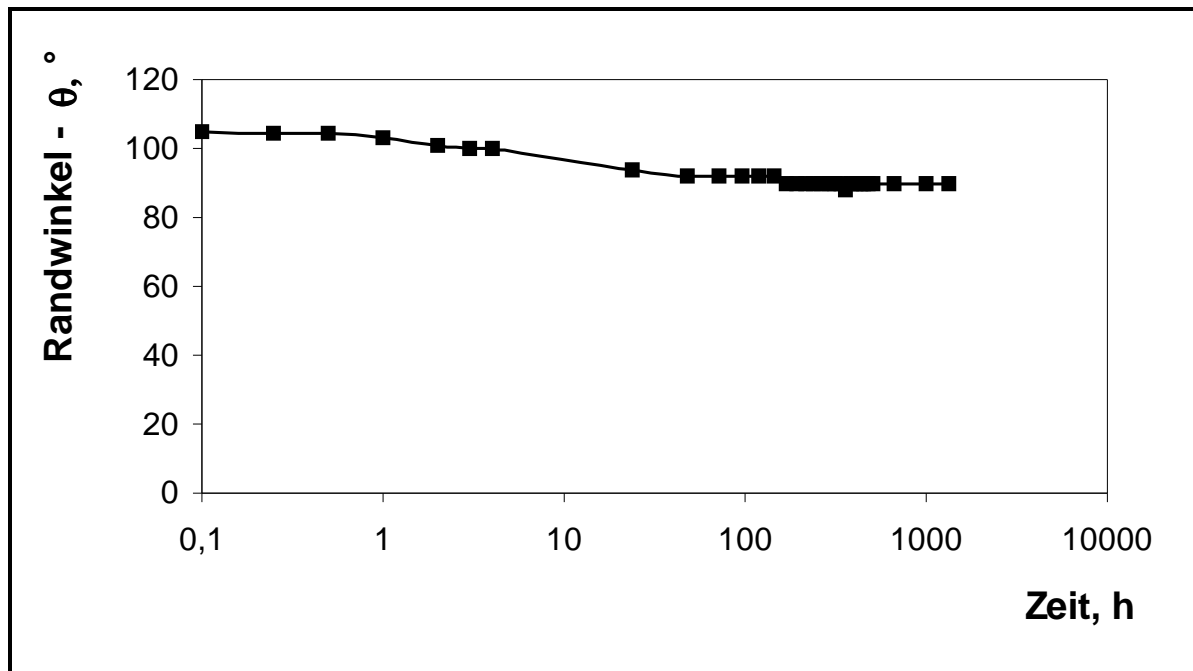


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Randwinkel des Wassers von der Zeit der in Methanol untersuchten FCPP-Schichten

Nicht nur die Oberflächenenergie der FCPP-Schichten wurde als Funktion der Zeit untersucht, sondern auch die optischen Eigenschaften. Der Brechungsindex der in Methanol eingebrachten Proben blieb nach 8 Wochen (im Bereich 1,42-1,44) fast unverändert (siehe Tabelle 5.8).

Das DMSO zeigte im Vergleich zum Methanol sehr starke Einwirkung sowohl auf die Oberflächen- als auch auf die optischen Eigenschaften. Bei den in DMSO eingebrachten Proben (Abbildung 5.8) wurde festgestellt, dass der Randwinkel von Wasser in einigen Tagen bis zu ca. 30° sank. Nach 8 Wochen war der Randwinkel nur noch 7°. Die optischen Eigenschaften wurden auch von der Lösung verändert. Der Brechungsindex stieg nach 8 Wochen von 1,42 bis zu 1,9. Das spricht für eine Veränderung vielleicht nicht nur der Oberflächen-, sondern auch der Volumeneigenschaften der dünnen FCPP-Schichten mit der Zeit. Für einen eventuellen Einsatz der FCPP-Schichten in Applikationen, in denen DMSO-Lösungen benutzt werden, sollen diese Einwirkungen beachtet werden.

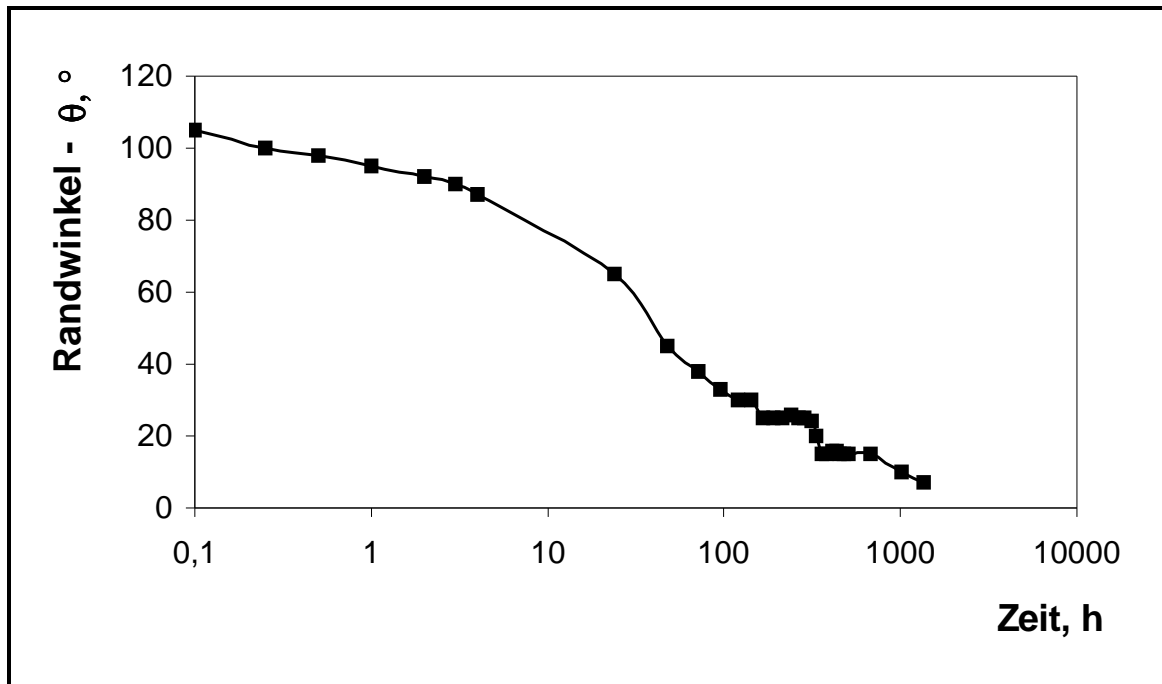


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Randwinkel des Wassers von der Zeit der in DMSO untersuchten FCPP-Schichten

6. Strukturierungsverfahren für FCPP-Schichten

Es ist bekannt, dass dünne FC-Schichten bei einem niedrigen Druck- und relativ hohem Leistungsregime in Plasmaätzsystemen verschiedener Art geätzt werden können [6, 26, 32, 48]. Sauerstoff- (O_2), Stickstoff- (N_2), oder FC-Gase, bzw. Mischungen aus diesen Gasen können beim Ätzen verwendet werden. Die Ätzraten sind unterschiedlich und stark von den Prozessbedingungen abhängig. Die höchsten Ätzraten können in reinem Sauerstoffplasma bei einer hohen Leistung erreicht werden.

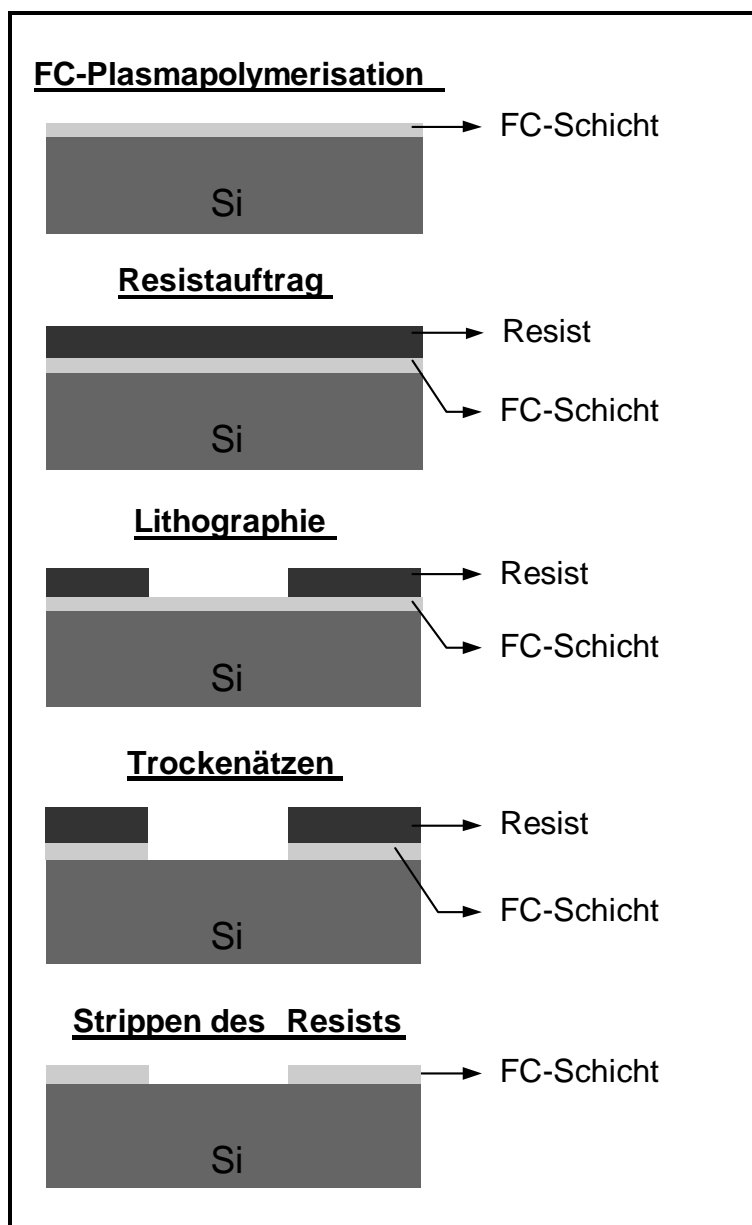


Abbildung 6.1: Konventionelle Technologieschritte zur Strukturierung von FCPP-Schichten durch Resistmasken

Jedoch ist die bekannte konventionelle Strukturierung durch Resistmasken (siehe Abbildung 6.1) schwierig, oft unmöglich und unverwendbar beim Strukturieren der FCPP-Filme. Der Grund dafür ist die niedrige freie Oberflächenenergie der FC-Polymere (Die erzeugten FCPP-Schichten wiesen einen Randwinkel des Wassers von 104° - 105° auf). Bei einer konventionellen Strukturierung durch Resistmasken führt dies zu Schwierigkeiten beim Resistauftrag und zur schlechten Adhäsion der Resiste auf der Polymeroberfläche. Daher gibt es viele Probleme beim Strukturieren der FCPP-Schichten mit der konventionellen Technik. Dadurch können auch die nächsten Lithographieschritte nicht durchgeführt werden. Um dieses Problem zu lösen und die Benetzung und Haftung auf der FCPP-Oberfläche zu erhöhen, müssen z.B. Verfahren zur Verbesserung der Oberflächenadhäsion verwendet werden. Dadurch kann man eine adäquate Haftung des Resists zur FCPP-Oberfläche sichern. Verschiedene Methoden sind entwickelt worden, um die freie Oberflächenenergie verschiedenartiger Polymere zu erhöhen (siehe Abschnitt 2.2.3.1). Für ganz bestimmte Anwendungen, bei denen die Oberflächeneigenschaften nach der Strukturierung unverändert sein sollen, sind diese Verfahren zur Verbesserung der Adhäsion nicht zu empfehlen, weil sie die Oberflächenenergie der FCPP-Schichten erhöhen. (Die sind nicht mehr hydrophob.)

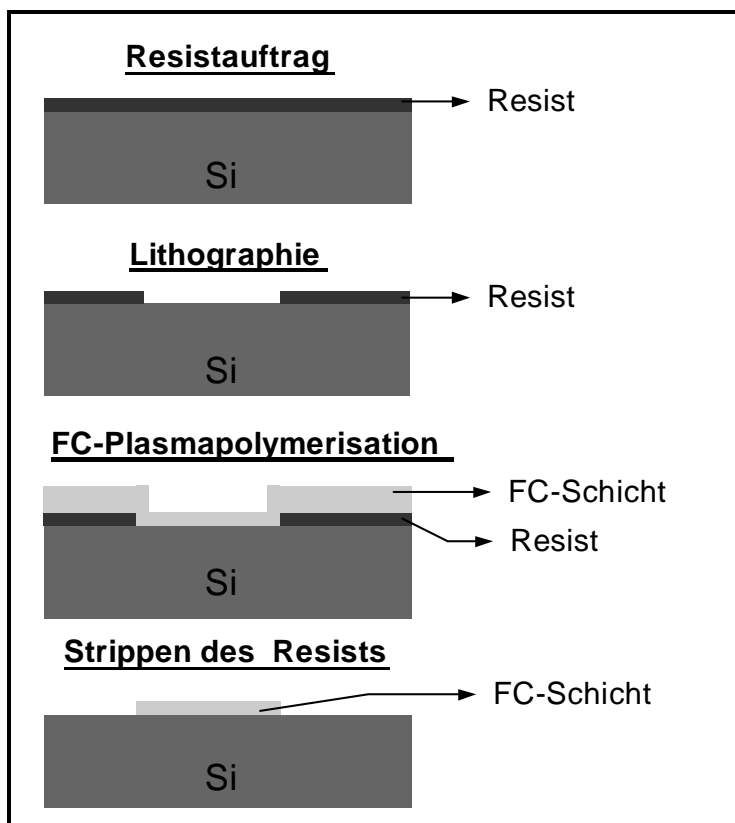


Abbildung 6.2: Lift-off -Technik

Eine andere Möglichkeit zum Strukturieren der dünnen FCPP-Schichten besteht in der Verwendung anderer Maskierungsmaterialien wie z.B. Metalle. Jedoch haften entweder die Metalle in Abhängigkeit der Prozessbedingungen nicht auf den FCPP-Schichten [104], oder sie diffundieren in die Polymerfilme und ändern ihre Oberflächeneigenschaften [105].

Eine weitere Methode zur Strukturierung der FCPP-Schichten ist die Lift-off-Technik (siehe Abbildung 6.2). Bei dieser Technologie wird zuerst der Resist auf das Substrat aufgebracht und die Lithographie durchgeführt und erst dann wird die FC-Polymerabscheidung realisiert. Die FCPP-Schicht wird auf die ganze Oberfläche (Substrat und Resist) abgeschieden. Danach wird der Resist in einer organischen Lösung gestrippt. Letztendlich bleibt die FCPP-Schicht selektiv nur auf der Substratoberfläche.

Die Probleme der Prozessführung bei der Strukturierung der FCPP-Filme bestehen nicht nur in der Auswahl der Strukturübertragungsverfahren oder der Maskierungsmaterialien, sondern auch in der Optimierung der einzelnen Prozesse. Auf diesem Gebiet wurde bislang wenig geforscht. Außerdem sind viele mögliche Anwendungen in der Mikrosystemtechnik mit der Strukturierung der FCPP-Schichten verbunden. Welche Strukturierungsmethode, welche Masken und Prozessbedingungen eingesetzt werden, hängt von der einzelnen Applikation ab. Für den Einsatz der FCPP-Schichten in Si-Mikrokomponenten ist es deswegen notwendig, geeignete trockenchemische Strukturübertragungsverfahren zu entwickeln, die bis in den Mikrobereich anwendbar sind. Dazu wurden verschiedene Maskierungsmaterialien untersucht. Die Prozessparameter wurden experimentell überprüft und gegebenenfalls optimiert. Im Einzelnen wurden folgende Strukturierungsverfahren untersucht:

- Konventionelle Strukturierung der FCPP mit Hilfe von Resistmasken
- Strukturierung der FCPP mit Hilfe von Metallmasken
- Strukturierung der FCPP mit Hilfe von Lift-off-Techniken

6.1. Strukturierung durch Resistmaske mit modifizierten Lithographieparametern

Der konventionelle Weg zur Strukturierung durch Resistmasken ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten mit dem Positivresist AR-P351. Er konnte

nur mit sehr schlechter Qualität mit den folgenden, vom Hersteller für die Siliziumtechnologie vorgegebenen Prozessparametern, abgeschieden werden:

- *Auftragen*

Rampe: 10 000 R/S
Drehzahl: 800 rpm
Zeit: 2 sec

- *Formieren*

Rampe: 10 000 R/S
Drehzahl: 1 000 rpm
Zeit: 2 sec

- *Abschleudern*

Rampe: 1 000 R/S
Drehzahl: 6 000 rpm
Zeit: 30 sec

Wegen der sehr niedrigen Oberflächenenergie der FCPP-Schichten wurden die Randbereiche der polymerbeschichteten 4" Si-Scheiben nach dem Zentrifugieren nicht mit Resist bedeckt. Abhilfe für eine gleichmäßige und ganzflächige Resistabscheidung könnte in diesem Fall die Auswahl anderer Prozessparameter beim Zentrifugieren des Resists, oder die Auswahl eines Resists mit deutlich höher eingestellter Viskosität sein.

Es wurden deshalb Untersuchungen mit verschiedenen Drehzahlen und Zeiten beim Auftragen, Formieren und Abschleudern des Resists AR-P351 durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden mit den folgenden Abscheideparametern erreicht:

- *Auftragen*

Rampe: 10 000 R/S
Drehzahl: 800 rpm
Zeit: 4 sec

- *Formieren*

Rampe: 10 000 R/S
Drehzahl: 1 000 rpm
Zeit: 3 sec

- *Abschleudern*

Rampe: 1 000 R/S
Drehzahl: 3 000 rpm
Zeit: 10 sec

Mit dem o.g. Prozess wurden FC-Polymeroberflächen beschichtet, die mit ganz unterschiedlichen Prozessbedingungen in der RIE-Plasmaanlage hergestellt wurden. Die Oberflächen wurden gleichmäßig und mit guter Qualität bedeckt. Die Unterschiede in der Gleichmäßigkeit der Resistbedeckung waren unter 5%. Die nachfolgenden Lithographieschritte:

- *Tempern (Prebake):*

Zeit: 30 sec
Temperatur: 90 °C
Art: Hotplate, Kontakt

- *Durchbelichtung:*

Zeit: 4 sec
Art: Kontakt

- *Entwicklung:*

Zeit: 30 sec
Temperatur: 22-24 °C
Art: Tauchenentwicklung

wurden problemlos durchgeführt. Der o.g. Lithographieprozess wies eine gute Reproduzierbarkeit auf.

Das Trockenätzen der FCPP-Schichten wurde in einem reinen O_2 -Plasma in derselben RIE-Anlage (siehe Abschnitt 3.1) durchgeführt. Die folgenden Prozessparameter wurden beim Ätzen eingesetzt:

Leistung $P = 200 \text{ W}$, Druck $p = 40 \text{ mTorr}$, Flussrate $F_{O_2} = 40 \text{ sccm}$

Die Ätzrate der FC-Polymerschichten unter diesen Prozessbedingungen war relativ hoch, ca. 740 nm/min (die Ätzzeit relativ kurz). Bei der Trockenstrukturierung der FC-Polymerschichten ist das ein großer Vorteil, da eine Lackmaske (Dicke $3\mu\text{m}$) ausreichend ist, um die dünnen FCPP-Schichten ($1\mu\text{m}$) durchzuätzen. Nach der Resistentwicklung und vor dem Ätzprozess wurde der Resist nur 10 Minuten im Konvektionsofen (Hardbake) bei $95 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgetempert, da die Lackmaske bei längeren Nachtemperzeiten nach dem O_2 -Ätzen schwierig in Aceton gestrippt werden konnte.

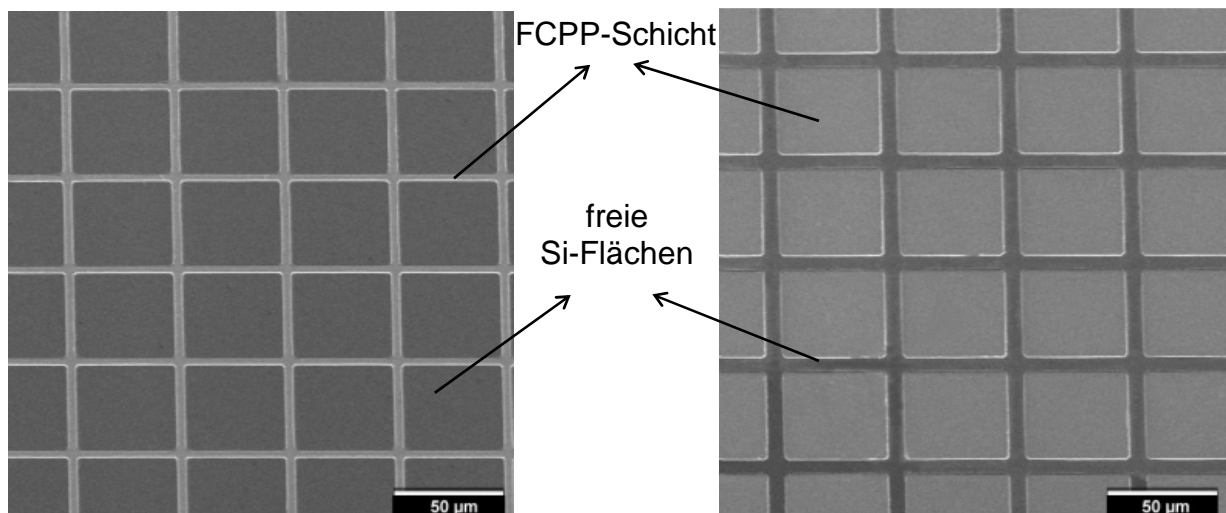


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen von strukturierten durch Photoresistmaske FCPP-Schichten

In Abbildung 6.3 sind mittels dieser technologischen Reihenfolge strukturierte FCPP-Schichten dargestellt. Das Strukturierungsverfahren wies eine Auflösung von $2 \mu\text{m}$ auf. Nach dem Strippen des Resists wurde festgestellt, dass die Oberflächeneigenschaften der strukturierten FCPP-Schichten fast unverändert blieben. Der Randwinkel von Wasser war ca. 101° . Die Erniedrigung des Randwinkels kann mit der Resist- und Acetoneinwirkung auf die Polymeroberfläche, bzw. mit den Verunreinigungen während des Lithographieprozesses erklärt werden.

6.2. Strukturierung durch Metallmasken

Das Hauptziel aller Strukturübertragungsverfahren ist das Beibehalten der niedrigen Oberflächenenergie der FCPP-Schichten nach ihrer Strukturierung. Es wurden deshalb Untersuchungen durchgeführt, deren Aufgabe es war, die Einwirkung verschiedener Metallmasken auf die Oberflächeneigenschaften der FCPP-Filme zu untersuchen. Drei Materialien (Al, Cu und Cr) wurden als Masken verwendet. Die entsprechenden Metallschichten wurden auf polymerbeschichtete Si-Scheiben in der Bedampfungsanlage (Typ AUTO-306 Edwards, siehe Abschnitt 3.3) aufgedampft. Die folgenden Prozessparameter wurden eingesetzt:

- *Al-Bedampfen*

Dicke = 200 nm, Zeit = 100 sec, Wachstumsrate = 2 nm/sec

- *Cu-Bedampfen*

Dicke = 200 nm, Zeit = 130 sec, Wachstumsrate = 1,5 nm/sec

- *Cr-Bedampfen*

Dicke = 150 nm, Zeit = 100 sec, Wachstumsrate = 1,5 nm/sec

Da eine Einwirkung der Metallmasken auf die Oberflächeneigenschaften der FCPP-Schichten erst nach dem Strippen der o.g. Maskenmaterialien nachgewiesen werden kann, wurden die erzeugten Metallschichten mit den folgenden Ätzlösungen gestrippt:

- *Al-Ätzlösung*

H₃PO₄ - 20ml, HNO₃ - 1ml, H₂O - 4ml, T = 35 °C

- *Cu-Ätzlösung*

250ml H₂O, 75g Ammoniumpersulfat

- *Cr-Ätzlösung*

K₃[Fe(CN₆)] = 30g, NaOH = 10g, H₂O = 110ml

Die Ätzzeit beim Strippen der Metallmasken in den entsprechenden Ätzlösungen war nicht länger als 5 min. Es wurde bereits festgestellt (siehe Abschnitt 5.5.1), dass diese Ätzlösungen keine Einwirkung auf die Oberflächeneigenschaften der FC-Polymere für diese kurze Ätzzeit aufwiesen. Nach dem Nassätzen der entsprechenden Metallschichten wurde festgestellt, dass die Oberflächeneigenschaften der Polymerschichten verändert wurden. Der Randwinkel des Wassers nach dem Strippen der Metallschichten war bei allen Proben viel niedriger (siehe Tabelle 6.1), d.h. die Oberflächenenergie der FCPP-Schichten nahm zu und sie wurden hochbenetzend. Ursache dafür kann nur das Diffundieren der Metallschichten in die FC-Polymerschicht während des Bedampfens sein. Diese Veränderung der Oberflächeneigenschaften der FC-Polymerfilme nach einer eventuellen Strukturierung kann in verschiedenen mit der Oberflächenenergie verbundenen Anwendungen viele Probleme hervorrufen.

Tabelle 6.1: Randwinkel von Wasser vor dem Bedampfen und nach dem Strippen der Metallmasken

Metallschicht	Al	Cr	Cu
Randwinkel vor dem Bedampfen der Metalle	106°	106°	106°
Randwinkel nach dem Strippen der Metallmaske	30°	35°	50°

6.3. Lift-off-Technik als Strukturierungsmethode

Als weitere Möglichkeit zur Strukturierung der FCPP-Schichten wurde die Lift-off-Technik experimentell untersucht. Zuerst wurde eine Lithographie auf 4" Si-Scheiben (siehe Abbildung 6.2) durchgeführt. Der Resist AR-P351 wurde direkt auf die

Si-Oberfläche aufgetragen. Nach allen anderen Lithographieschritten - Vortempnern (prebake), Belichten, Entwickeln und Nachtempnern (postbake) wurde eine relativ dicke FCPP-Schicht (Dicke 1 μm) in der RIE-Plasmaanlage mit den folgenden Prozessparametern abgeschieden:

Vorbehandlungsprozess:

entsprechend Abschnitt 5.4

Beschichtungsprozess:

Temperatur $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, Leistung $P = 100\text{ W}$, Druck $p = 130\text{ mTorr}$, Flussrate $F_{\text{CHF}_3} = 30\text{ sccm}$, Zeit $t = 30\text{ min}$

Der Resist wurde danach in Aceton gestrippt. Abbildung 6.4 zeigt durch die Lift-off-Technik strukturierte FCPP-Schichten. Die Auflösung war 2 μm . Eine Veränderung der Oberflächenenergie nach allen Technologieprozessen wurde nicht festgestellt. Der Randwinkel des Wassers blieb unverändert $104^\circ - 105^\circ$.

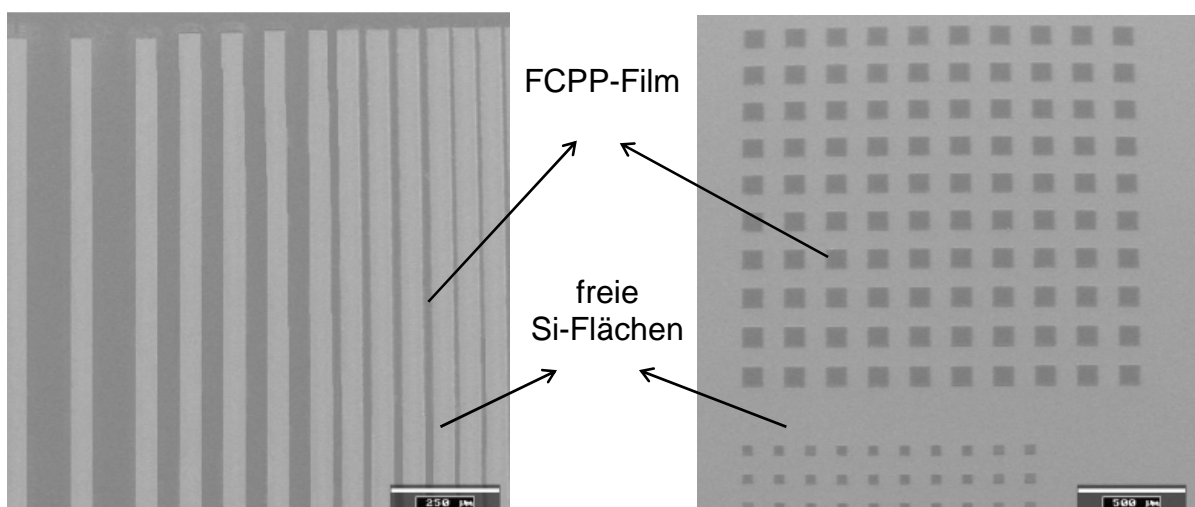


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der mit Hilfe der Lift-off-Technik strukturierten FCPP-Schichten

6.4. Schlussfolgerungen

Aus den o.g. Untersuchungen ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen für die Strukturierung der FC-Polymerschichten:

- Die Ätzrate der FC-Polymerschichten in reinem Sauerstoffplasma ist relativ hoch (730 nm/min).
- Die Auflösung nach der konventionellen Strukturierung bzw. mit der Lift-off-Technik (Resist AR-P351) liegt bei 2µm.
- Wenn es notwendig ist die Oberflächeneigenschaften der FCPP-Schichten nach der Strukturierung beizubehalten, sind das Strukturieren durch eine Lackmaske und die Lift-off-Technik die besten Lösungen. Bei einer Strukturierung durch Lackmasken kann die Lithographie mit dem konventionellen Resist AR-P351 mit modifizierten Lithographieparametern entsprechend Abschnitt 6.1 verwendet werden. Die Lift-off-Technik zeigte die besten Ergebnisse. Die Auflösung ist sehr hoch und die Oberflächeneigenschaften der FCPP-Schichten bleiben unverändert. Die Metallmasken sind in diesem Fall nicht geeignet, weil die Metalle in die FC-Polymerschicht während des Bedampfens diffundieren können. Dies führt zur Modifizierung der FCPP-Oberfläche und zur Erhöhung der Benetzbarkeit der FCPP.
- Wenn es nicht notwendig ist, die Oberflächeneigenschaften der erzeugten Schichten nach der Strukturierung beizubehalten, können entweder die konventionelle Strukturierung durch Resistmaske mit einer Nachbehandlung der FCPP-Oberfläche vor dem Belackungsprozess (siehe Abschnitt 2.2.3.1), oder andere Maskierungsmaterialien, wie z.B. Metalle verwendet werden.

7. Erzeugung selektiver FCPP-Beschichtungen

Selektive Beschichtungstechniken stellen eine Alternative zur Strukturierung geschlossener Schichten dar. Die Mehrzahl der möglichen Anwendungen der FCPP in der Mikrotechnik sind eigentlich mit der Erzeugung von selektiven Schichten in bzw. auf Mikrokomponenten verbunden.

Was ist eine selektive Abscheidung bzw. selektive Schicht?

Mit Hilfe von Mikrostrukturierungstechniken lassen sich V-Graben und Mikrokanäle mit sehr hoher Präzision erzeugen, deren Einsatz in verschiedenen Bereichen der Mikrofluidik eine große Rolle spielt. Die chemische Zusammensetzung der Flüssigkeiten kann zum Anlösen der Si-Kanaloberfläche führen. Aus diesen Gründen muss eine Passivierungsschicht (Schutzschicht) auf die Kanaloberflächen aufgebracht werden, die gegenüber den verschiedenen Flüssigkeiten chemisch eine gute Resistenz aufweist. Die FCPP-Schichten mit ihrer hohen chemischen Stabilität sind zu diesem Zweck sehr gut geeignet. Das Problem ist, FCPP-Schichten nur in den Kanälen, d.h. flächig selektiv aufzubringen, wobei die restlichen Substratflächen unbeschichtet bleiben. Das ist möglich, wenn z.B. alle Flächen, die nicht beschichtet werden sollen, maskiert werden (siehe Abbildung 7.1). Nach der Abscheidung der FCPP-Schichten werden die Masken gestrippt. Deshalb bleibt die Schicht nur auf den zu beschichtenden Si-Oberflächen. Wenn die Schichtbildung nicht nur auf den freien Si-Bereichen erfolgt, sondern auch auf den maskierten Flächen, ist es jedoch schwierig, die Maske zu strippen, weil sie auch beschichtet ist. Daher besteht das Ziel, die Schichtbildung generell selektiv zu realisieren. Um dies zu erzielen, muss die Plasmaabscheidung bzw. sämtliche Reaktionen in der Gasphase, die zur Schichtbildung führen, vermieden werden. Die zu erzeugende Schicht muss von der Stelle ausgehen, wo eine Schichtbildung erzielt wird (z.B. freie Si-Oberflächen), wobei das Arbeitsgas bzw. das Gasgemisch direkt mit dem bereits vorliegenden Substratmaterial reagiert. Prozesse dieser Art wie z.B. das LOCOS-Verfahren (LOCOS = LOCAL Oxidation of Silicon) [106-112] und lokale Nitridation [113-116] sind in der Mikroelektronik bekannt.

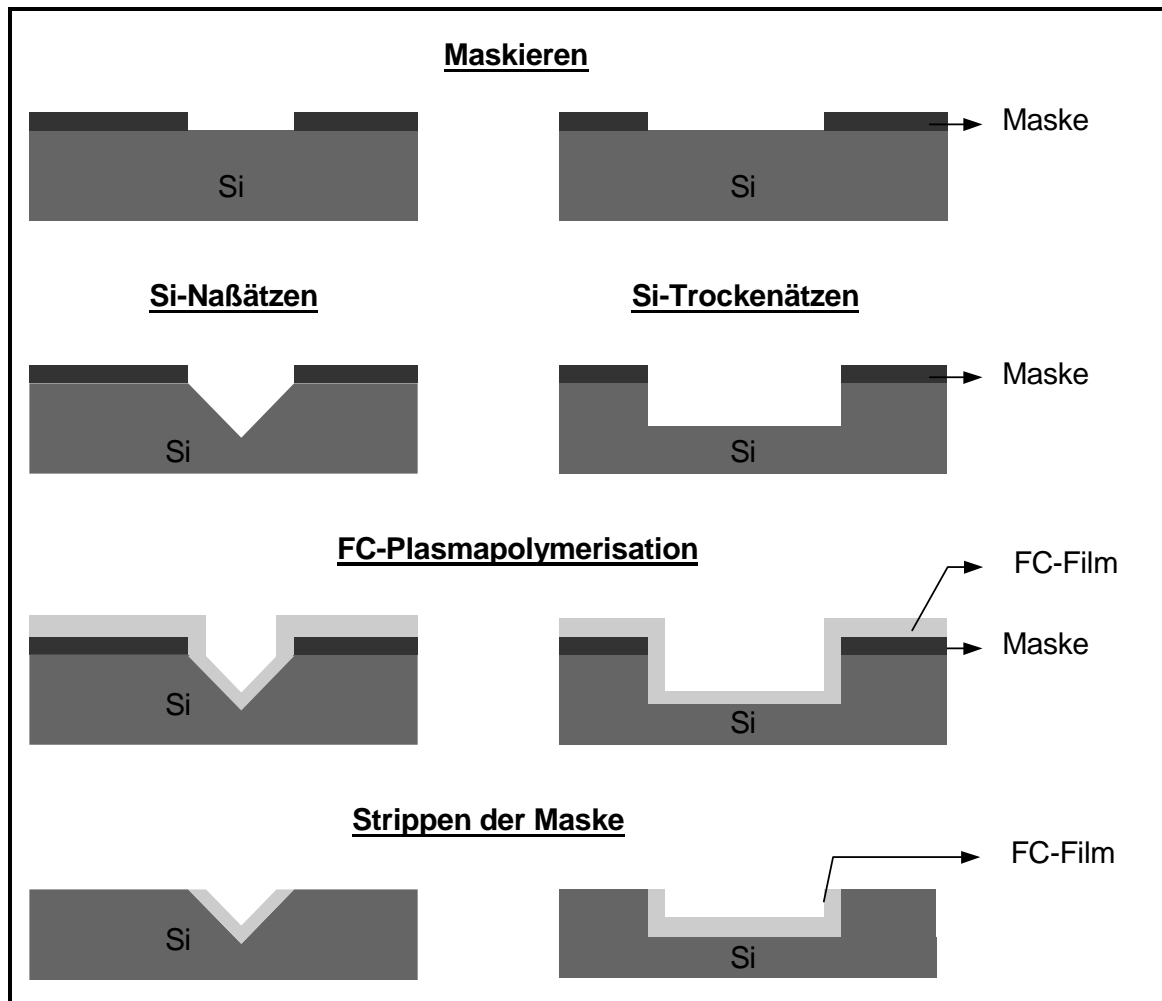


Abbildung 7.1: Möglichkeiten zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten in tiefgeätzten Si-Strukturen

Bei der Plasmapolymerisation ist leider die Schichtbildung mit verschiedenen Reaktionen in der Gasphase verbunden (siehe Abschnitt 2.1) und der Beschichtungsprozess erfolgt auf der ganzen Substratoberfläche. Damit können Schwierigkeiten beim Strippen der Masken auftreten, weil die Maskenschichten und ihre Kanten ebenfalls beschichtet werden. Bei der Erzeugung von selektiven FCPP-Schichten sollen außerdem 2 verschiedene Fälle betrachtet werden:

- Erzeugung von selektiven FCPP-Schichten auf ebenen Si-Oberflächen
- Erzeugung von selektiven FCPP-Schichten in tiefgeätzten Si-Strukturen

Die technologischen Prozesse in diesen Fällen unterscheiden sich in der Kompliziertheit und in der Anzahl und in der Art der Technologieschritte. Zur Herstellung von selektiven Schichten auf ebenen Si-Substraten können eine

einfache Strukturierung der Filme oder die Lift-off-Technik verwendet werden (siehe Abschnitt 6.3). Die Erzeugung von selektiven FCPP-Schichten in tiefgeätzten Si-Strukturen ist wesentlich komplizierter. Die allgemeinen Möglichkeiten zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten in tiefen Si-Strukturen sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Nach dem Auftragen und dem Strukturieren der Maske wird das Silizium nass- oder trocken geätzt. Danach erfolgt die Abscheidung der FCPP-Schicht auf der ganzen Oberfläche. Letztendlich wird die Maske gestrippt und die FCPP-Schicht bleibt selektiv nur in den tiefgeätzten Si-Strukturen.

Die Probleme der Prozessführung bestehen in der Auswahl des Maskenmaterials, und (wie bereits erklärt) im Strippen der Maskenschichten. Dabei muss für den jeweiligen Ätzvorgang die Resistenz der entsprechenden Maskierungsschicht gewährleistet werden. Weiterhin muss sichergestellt sein, dass sich die Maskierungs- und die FCPP-Schicht durch unterschiedliche Ätzverhalten in gleichen Ätzmedien auszeichnen (Selektivität).

Bei der Entwicklung einer Technologie zur Erzeugung selektiver Beschichtungen in Siliziumstrukturen existieren viele Schwierigkeiten. Deshalb sollen im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der o.g. Maskierungs-, Strukturierungs- und Lithographietechnologien solche Verfahren entwickelt werden, die der Einsatz von selektiven FCPP-Beschichtungen in/auf verschiedenen Mikrokomponenten für bestimmte Anwendungen in der Mikrosystemtechnik gewährleisten kann. Um diese Verfahren bezüglich der FCPP-Abscheidung anzuwenden, wurden FCPP-Beschichtungen auf unterschiedlich vorbehandelten Si-Substratoberflächen vorgenommen. Als typische Substratoberflächen wurden angenommen:

- ebene Si-Substrate
- Substrate mit tiefen nasschemisch erzeugten Si-Strukturen
- Substrate mit tiefen trockenchemisch erzeugten Si-Strukturen

7.1. Selektive Beschichtungen auf ebenen Si-Substraten

Bei den Untersuchungen zur selektiven Abscheidung von FCPP-Schichten auf ebenen Si-Substraten war ein Ziel, FCPP-Filme nur auf bestimmten Si-Oberflächen (selektiv) zu erzeugen. Selektive FCPP-Schichten dieser Art lassen sich relativ leicht mit der konventionellen Strukturierung durch Resistmaske und mit Hilfe der Lift-off-

Technik herstellen. Alle Technologieschritte und Schwierigkeiten bei ihrer Herstellung sind in Abschnitt 6 ausführlich analysiert. In der Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 sind mittels der beiden Techniken auf Silizium aufgebrachte FCPP-Schichten dargestellt.

7.2. Selektive Beschichtungen in tiefen nasschemisch geätzten Si-Strukturen

Die einfachste Möglichkeit zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten in tiefen nassgeätzten Si-Strukturen ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Probleme der Prozessführung bestehen in diesem Fall in der Auswahl des Maskenmaterials und im Strippen der Maske. Beim konventionellen Nassätzen von Silizium in KOH-Ätzlösungen werden als Maskierungsmaterialien SiO_2 , oder Si_3N_4 verwendet. Wenn aber eine SiO_2 -Maske benutzt wird, soll die nach der FCPP-Abscheidung mit dem entsprechenden SiO_2 -Ätzer (siehe Abbildung 7.2) gestrippt werden. In Abschnitt 5.5.1 wurde aber festgestellt, dass die SiO_2 -Ätzer (gepufferte HF-Lösungen) die Eigenschaften der FCPP-Schichten verändern, und dass diese Ätzlösungen nicht mehr als 15 Minuten zu verwenden sind, wenn FC-Polymerschichten freiliegen. Wenn eine Si_3N_4 -Maske benutzt wird, treten ähnliche Schwierigkeiten auf, da die gebräuchlichsten Si_3N_4 -Naßätzer auch HF-Lösungen oder heiße Phosphorsäure (180 °C) enthalten. Aus den o.g. Gründen können die kommerziellen Masken aus SiO_2 und Si_3N_4 beim KOH-Ätzen nicht zur Herstellung von selektiven FCPP-Schichten in tiefen nassgeätzten Strukturen verwendet werden. Deswegen wurden andere Maskierungsmaterialien untersucht. Es ist bekannt [1], dass das Cu in KOH-Ätzlösungen resistent ist. Andererseits ist mit einer Cu-Maske auch die Selektivität beim Cu-Strippen gewährleistet (die FCPP-Schichten sind in bestimmten Cu-Ätzlösungen sehr beständig, siehe Abschnitt 5.5.1). Aus diesen Gründen wurde eine Cu-Schicht als Maske in den experimentellen Arbeiten verwendet. Die folgenden Technologieschritte entsprechend Abbildung 7.2 wurden durchgeführt:

- *Maskieren*

Bedampfen von 30 nm Cr-Schicht und 1 μm Cu-Schicht auf 4" <100>-Si-Wafer in der Bedampfungsanlage (Typ AUTO 306, Edwards, siehe Abschnitt 3.3). Die dünne

Cr-Schicht sollte eine bessere Adhäsion der Cu-Schicht zum Si-Substrat gewährleisten.

- *Lithographie*

Belacken, Tempern, Belichten, Entwickeln, Nachtempern, Standardprozess mit dem Resist AR-P351

- *Cu-Ätzen*

Cu-Ätzlösung: 250ml H₂O, 75g Ammoniumpersulfat, Temperatur = 20 °C, Ätzzeit = 100 s, Ätzrate = 10 nm/s

- *Resiststrippen*

Stripplösung: NaOH/H₂O, Temperatur = 20 °C, Zeit = 30 s

- *Cr-Ätzen*

Cr-Ätzlösung: K₃[Fe(CN)₆]/NaOH/H₂O = 30g/10g/110ml, Temperatur = 20 °C, Ätzzeit = einige Sekunden

- *KOH-Ätzen*

Ätzlösung: 25 % KOH, Temperatur = 90 °C, Zeit = 1 Stunde, Ätzrate = 2 µm/min, Äztiefe = 120 µm

- *FC-Plasmapolymerisation*

Anlage: STS 320 PC, Vorbehandlungsprozess zur Adhäsionsverbesserung: (siehe Abschnitt 5.4), Beschichtungsprozess: Leistung P = 100 W, Druck p = 130 mTorr, CHF₃-Flussrate = 30 sccm, Temperatur = 20 °C, Zeit = 15 min, FCPP-Schichtdicke = 500 nm

- *Cu-Strippen*

Cu-Ätzlösung: 250ml H₂O, 75g Ammoniumpersulfat, Temperatur = 20 °C,

- *Cr-Strippen*

Cr-Ätzlösung: HCl:H₂O = 1:1

Die größten Schwierigkeiten traten beim Strippen der Metallmaske auf. Weil die Maske und ihre Kanten nach dem Plasmapolymerisationsprozess auch mit der FCPP-Schicht bedeckt und damit passiviert wurden, war es unmöglich, die Maskierung zu stripfen. Die Proben verblieben mehr als eine Stunde in der Cu-Ätzlösung, ohne dass die Cu-Maske abgetragen wurde.

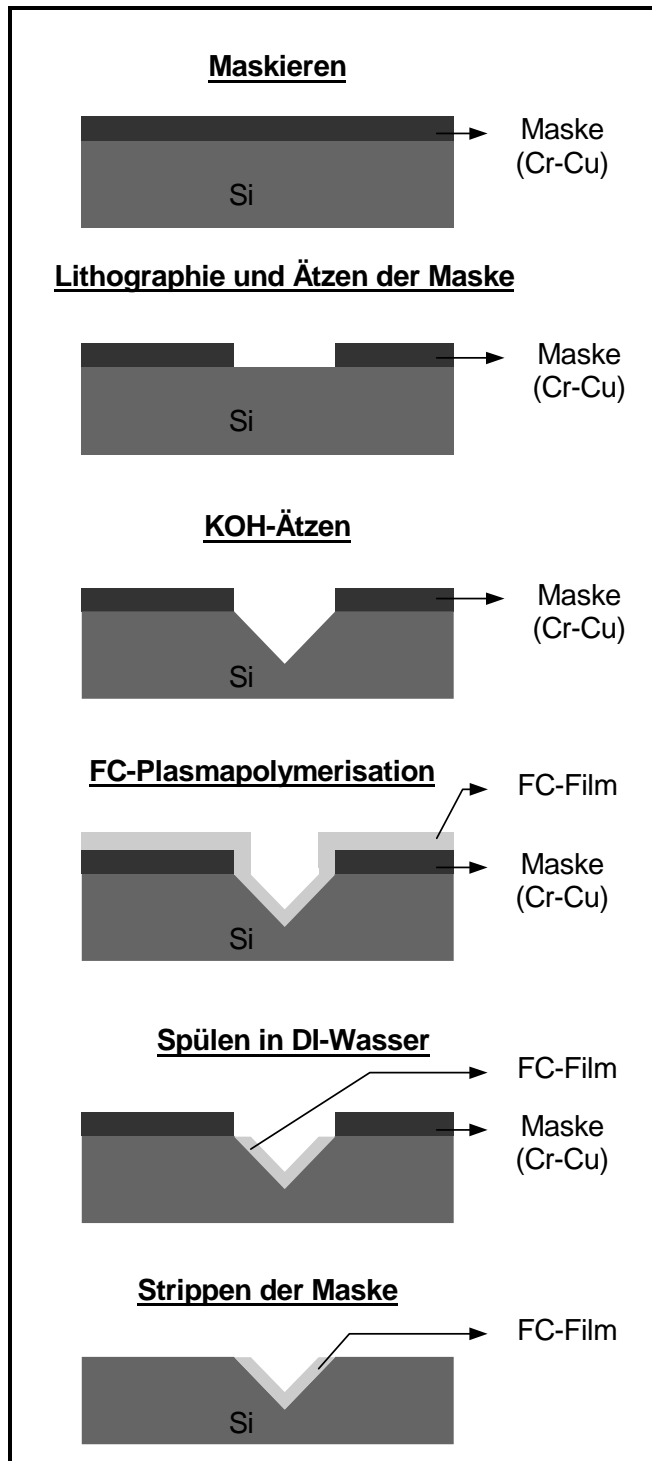


Abbildung 7.2: Technologiestritte zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten in tiefen nassgeätzten Si-Strukturen

Während der technologischen Arbeiten wurde eine Besonderheit der auf die Metalloberflächen eingebrachten FCPP-Schichten festgestellt. Die FCPP-Filme konnten relativ leicht von den Metalloberflächen in DI-Wasser abgetrennt werden. Das DI-Wasser dringt in den Zwischenraum zwischen der Schicht und der

Metalloberfläche ein und hebt den FCPP-Film ab. Dieser Prozess kann durch die sehr schlechte Haftung der FCPP-Schichten auf den Metalloberflächen erklärt werden. Deshalb wurden die Proben nach der FC-Plasmapolymerisation und vor dem Strippen der Cu-Maske eine Stunde lang in fließendem DI-Wasser gespült. Der Prozess der Abtrennung der FCPP-Schicht von der Metalloberfläche konnte mit Hilfe von Schwingungen der beschichteten Si-Scheiben im DI-Wasser bzw. in Ultraschallbad beschleunigt werden. Nach diesem Prozess wurde der FCPP-Film selektiv (nur auf die Metalloberflächen) abgetragen. Dadurch bleibt die Cu-Maskierung frei und unpassiviert für den nachfolgenden Ätzprozess. Die Cu- und Cr-Maske konnten so problemlos mit den entsprechenden Ätzlösungen geätzt werden.

In Abbildung 7.3 sind mittels dieser technologischen Reihenfolge in tiefe V-förmige Si-Kanäle selektiv eingebrachte FCPP-Schichten dargestellt. Die Tiefe der Strukturen betrug 120 µm. Eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften der auf den Si-Strukturen liegenden FCPP-Schicht wurde nicht festgestellt. Der Randwinkel des Wassers auf den beschichteten Si-Flächen betrug 104°.

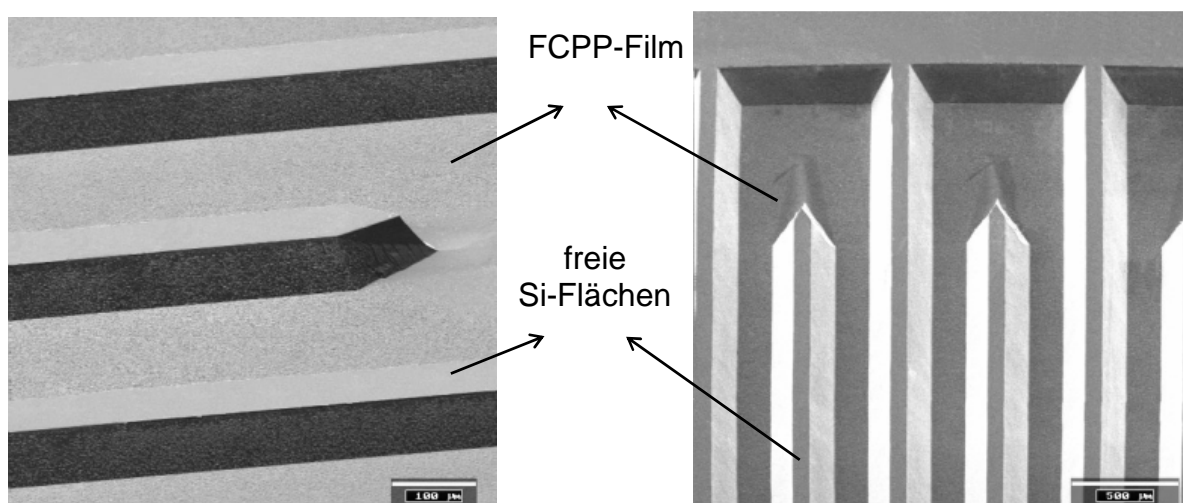


Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen von selektiv abgeschiedenen FCPP-Schichten in tiefen nassgeätzten V-förmigen Si-Strukturen

7.3. Selektive Beschichtungen in tiefen trockenchemisch geätzten Si-Strukturen

Die Technologie zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten in tiefen trockenengeätzten Si-Strukturen ist in Abbildung 7.4. dargestellt. Die Probleme dieser Technologie bestehen wieder in der Auswahl des Maskenmaterials und beim Strippen der Maske. Die möglichen, verwendbaren Maskenmaterialien sind Resiste, SiO_2 , Si_3N_4 und Metalle.

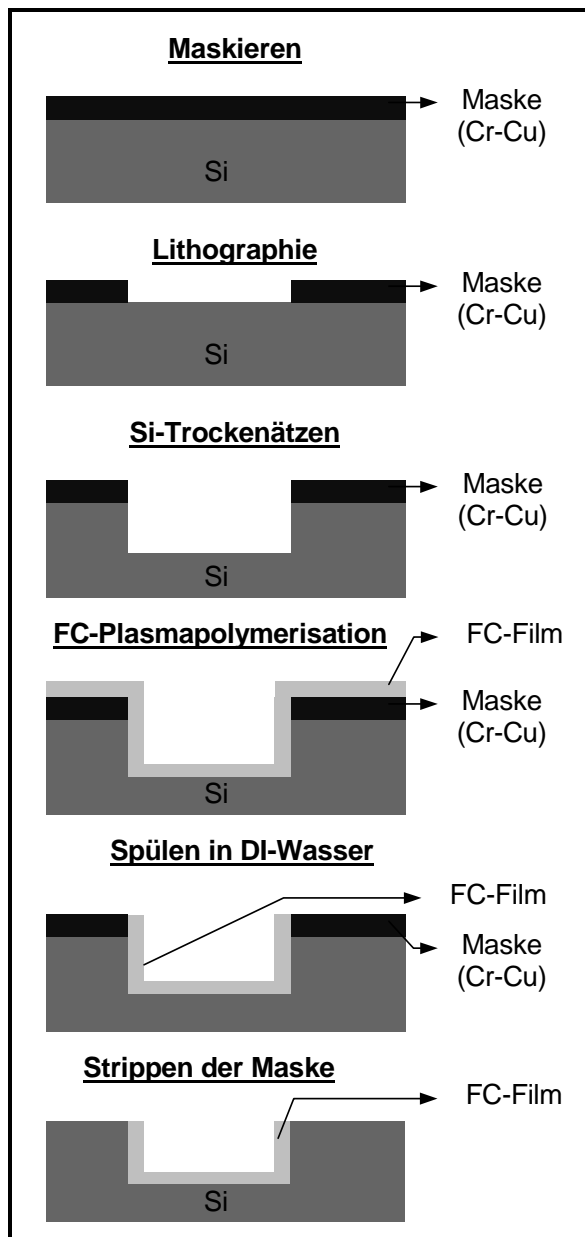


Abbildung 7.4: Technologiesteps zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten in tiefen trockenengeätzten Si-Strukturen

Bei der Erzeugung von tiefen Si-Strukturen können Resiste nicht benutzt werden, weil sie eine sehr geringe Selektivität beim Trockenätzprozess gegenüber Si aufweisen. Aus denselben Gründen, wie bei der Erzeugung von selektiven FCPP-Beschichtungen in tiefen nassgeätzten Si-Strukturen, können SiO_2 - und Si_3N_4 -Masken nicht zur Herstellung von selektiven FCPP-Schichten in tiefen trockengeätzten Strukturen verwendet werden. Die SiO_2 - und Si_3N_4 -Ätzlösungen zerstören die FCPP-Beschichtungen bzw. verändern ihre Oberflächeneigenschaften (siehe Abschnitt 5.5.1). Die Verwendung von Metallen als Masken beim Trockenätzen des Siliziums ist daher eine Alternative, die in den experimentellen Arbeiten untersucht wurde. Es wurde eine Cr-Cu-Maske verwendet. Die folgenden Technologieschritte entsprechend Abbildung 7.4 wurden durchgeführt:

- *Maskieren*

Bedampfen von 30 nm Cr-Schicht und $1\mu\text{m}$ Cu-Schicht auf 4" <100>-Si-Wafer, die dünne Cr-Schicht soll eine bessere Adhäsion der Cu-Schicht zum Si-Substrat gewährleisten.

- *Lithographie*

Belacken, Tempern, Belichten, Entwickeln, Nachtempern, Standardprozess mit dem Resist AR-P351

- *Cu-Ätzen*

Cu-Ätzlösung: 250ml H_2O , 75g Ammoniumpersulfat, Temperatur = 20 °C, Ätzzeit = 100 s, Ätzrate = 10 nm/s

- *Resiststrippen*

Stripplösung: $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, Temperatur: 20 °C, Zeit = 30 s

- *Cr-Ätzen*

Cr-Ätzlösung: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O} = 30\text{g}/10\text{g}/110\text{ml}$, Temperatur = 20 °C, Ätzzeit = einige Sekunden

- *Trockenätzen*

Ätzparameter: Leistung $P = 100\text{ W}$, Druck $p = 50\text{ mTorr}$, SF_6 -Flussrate = 80 sccm, O_2 -Flussrate = 20 sccm, Temperatur = 20 °C, Zeit = 20 min, Ätzrate = 1,5 $\mu\text{m}/\text{min}$, Äztiefe = 30 μm

- *FC-Plasmapolymerisation*

Vorbehandlungsprozess zur Adhäsionsverbesserung: (siehe Abschnitt 5.4), Beschichtungsprozess: Leistung $P = 100$ W, Druck $p = 130$ mTorr, CHF_3 -Flussrate = 30 sccm, Temperatur = 20 °C, Zeit = 15 min, FCPP-Schichtdicke = 500 nm

- *Abtrennung der FCPP-Schicht von der Metalloberfläche*

mit Hilfe von Schwingungen der beschichteten Si-Scheiben in fließendem DI-Wasser, Zeit = 1 Stunde

- *Cu-Strippen*

Cu-Ätzlösung: 250ml H_2O , 75g Ammoniumpersulfat, Temperatur = 20 °C,

- *Cr-Strippen*

Cr-Ätzlösung: $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$

Wie bei der Erzeugung von selektiven FCPP-Beschichtungen in tiefen nassgeätzten Strukturen, wurden die Proben nach der FC-Plasmapolymerisation und vor dem Strippen der Cu-Maske eine Stunde lang in fließendem DI-Wasser gespült, um die FCPP-Schicht von der Metalloberfläche selektiv abzustreifen.

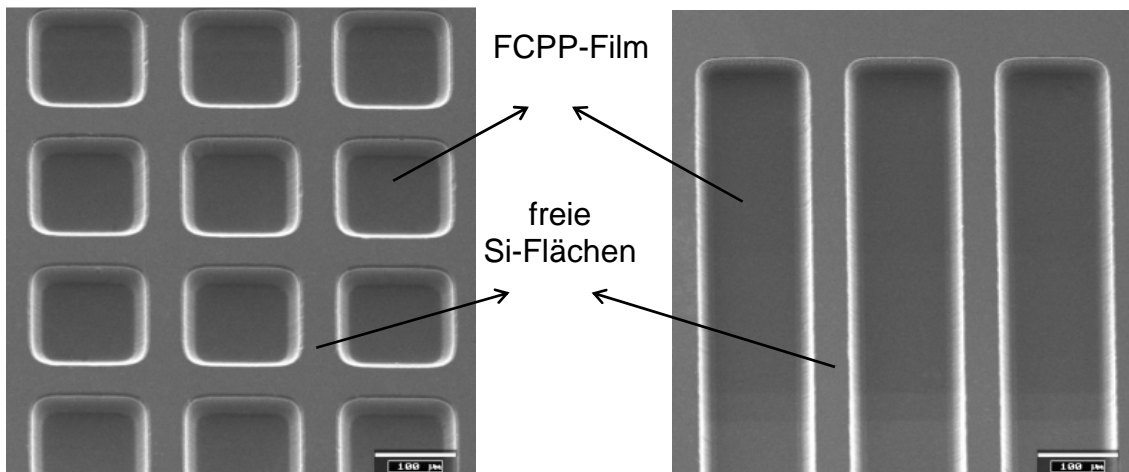


Abbildung 7.5: REM-Aufnahmen von selektiv abgeschiedenen FCPP-Schichten in tiefen trockenätzten Si-Strukturen

In Abbildung 7.5 sind mittels dieser Technologie selektiv eingebrachte FCPP-Schichten dargestellt. Die Tiefe der Strukturen betrug 30 μm . Eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften der auf den Si-Strukturen liegenden FCPP-Schicht wurde nicht festgestellt. Der Randwinkel des Wassers auf den beschichteten Si-Flächen war 104°.

8. Mögliche Anwendungen der FCPP-Schichten in der Mikromechanik und Mikrosystemtechnik

Aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften und der Ergebnisse zur Erzeugung von selektiven Schichten im Mikrometerbereich (in dieser Arbeit) können die FCPP-Schichten in vielen neuen mikrosystemtechnischen Lösungen Anwendung finden. Beispiele neuer Anwendungsgebiete, die zu neuen Applikationen in der Mikromechanik, -fluidik, -systemtechnik, -optik, Chemie und Biochemie führen können, werden unten dargestellt.

8.1. Strukturierbare Schichten in der Mikrotechnik

Es wurde schon festgestellt (siehe Abschnitt 6), dass die plasmaabgeschiedenen FC-Filme mit Hilfe verschiedener Strukturübertragungsverfahren strukturiert werden können. Aus diesen Gründen könnten die FCPP-Schichten als strukturierbare Materialien in der Mikromechanik verwendet werden. Streifen, Gitter, Brücken, Membrane, Zungen aus FCPP-Schichten sind erzeugbar. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung der einzelnen mikromechanischen Elemente, sind von den entsprechenden Anwendungen abhängig und manchmal hinsichtlich der technologischen Möglichkeiten begrenzt.

8.2. Maskierungsschichten in der Mikrostrukturtechnik

In Abhängigkeit von der chemischen Stabilität der einzelnen Materialien zu bestimmten Ätzlösungen können diese Materialien eventuell als Masken bei der Strukturierung in der Mikrostrukturtechnik verwendet werden. Photoresiste, SiO_2 , Si_3N_4 und Metalle sind die am meisten verbreiteten Masken in den mikrotechnischen Anwendungen auf Siliziumbasis. Aus verschiedenen technologischen Gründen und in bestimmten Anwendungen sind diese Masken nicht immer verwendbar. Deshalb finden immer neue Materialien Einsatz in der Mikrotechnik. Mit Hilfe der in dieser Arbeit beschriebenen Beschichtungs- und Ätztechniken und wegen der hohen chemischen Stabilität der FCPP-Schichten ist es möglich, dünne plasmaabgeschiedene FC-Filme als Maskierungsmaterialien in der Mikrotechnik zu verwenden. Im Vergleich zu den konventionellen Resisten sind sie (besonders in

Basen) chemisch viel beständiger. In Abschnitt 5.5 wurde das chemische Verhalten der FCPP-Schichten in verschiedenen Ätzlösungen untersucht, die zur Strukturierung verschiedener Materialien in der Mikrotechnik verwendet werden. In diesem Abschnitt wurde z.B. festgestellt, dass die FCPP-Schichten in bestimmten Cr-, Cu-, Ni-, Al-, ZnO-Ätzer für sehr lange Zeit beständig sind, und dass dünne FCPP-Filme evtl. als Masken beim Ätzen der entsprechenden Materialien benutzt werden könnten. In diesen Fällen können wieder Schwierigkeiten eintreten, die mit der schlechten Adhäsion der FCPP-Schichten zu den Metallen verbunden sind. Um die Haftung der FCPP-Filme auf den Metalloberflächen in diesen Fällen zu verbessern, könnten verschiedene Vorbehandlungsmethoden verwendet werden (siehe Abschnitt 2.2.4.1).

8.3. Unbenetzbare Schichten und Schichten mit niedriger Reibung für bestimmte Applikationen in der Mikrotechnik

Die FCPP-Filme besitzen eine sehr niedrige freie Oberflächenenergie (18×10^{-3} N/m) und einen niedrigen Reibungskoeffizienten. Sie sind sehr hydrophob (Randwinkel von Wasser 105 °). Deshalb können sie als Schichten verwendet werden, die die Benetzung, die Haftung und die Reibung reduzieren. In der Mikromechanik und Mikrofluidik können diese Eigenschaften zusammen mit den in dieser Arbeit beschriebenen Möglichkeiten zur Strukturierung und Erzeugung von selektiven FCPP-Beschichtungen bei der Herstellung von Mikrostatoren, -Rotoren, -Pumpen, -Ventile, -Kanäle benutzt werden. Damit können auch Schwierigkeiten in bestimmten Applikationen, die mit Reibungs-, Haftungs- und Benetzungsprobelme verbunden sind, gelöst werden. Die in Abschnitt 7 dargestellten, selektiv beschichteten Si-Kanäle können in vielen chemischen und biochemischen Applikationen einen Einsatz finden. Die Anwendung von FCPP-Schichten dieser Art z.B. in Mikroreaktionssysteme kann zu mehreren Vorteilen im Vergleich zu den konventionellen Verfahren führen.

8.4. Passivierungs- und Schutzschichten

Aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie, der hohen chemischen Stabilität und der thermischen Eigenschaften können die FCPP-Filme als Passivierungs- und Schutzschichten auf/in verschiedenartige mikromechanische Strukturen wie z.B.

Brücken, Zungen, Membrane, Kanäle, Greifer, Ventile usw. in einem breiten Temperaturbereich (-180 °C +270 °C) verwendet werden. In Abbildung 8.1 sind z.B. mit der Hilfe der FC-Plasmapolymerisation passivierte Si-Brücke bzw. SiO₂-Zunge dargestellt.

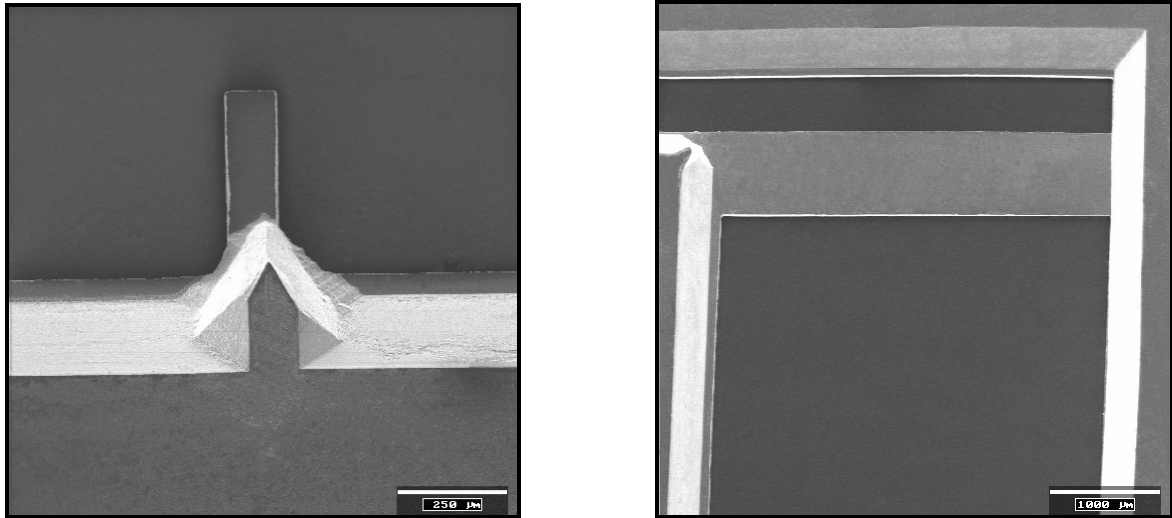


Abbildung 8.1: REM-Aufnahmen von FCPP-passivierten SiO₂-Zunge und Si-Brücke

8.5. Optische Schichten in der integrierten Mikrooptik

Wegen ihrer hohen Transparenz bei Wellenlängen bis zu 3 µm und der Abwesenheit von C-H-Verbindungen in ihrer Struktur (siehe Abschnitt 5.3) scheinen die FCPP ideal geeignet für passive und aktive integrierte optische Komponenten. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung und der optischen Charakteristiken von plasmaabgeschiedenen FC-Polymerfilmen zu den konventionellen Teflon AF1600®, und Teflon AF2400® von DuPont wird von Wirges und Martinu [117] detailliert angegeben. Sie behaupten, dass die optischen Eigenschaften der im Plasma polymerisierten FC-Filmen nicht schlechter als die der konventionellen Teflonfolien von DuPont sind. Mit diesen Eigenschaften können die FCPP-Filme bei der Herstellung von verschiedenen passiven und aktiven optischen Komponenten wie Strahlverteiler und Kombinatoren, optischer Schalter, Multiplexer und Demultiplexer eingesetzt werden.

9. Ausblick

Die vorliegende Arbeit bietet noch viele interessante Ansätze für weitere Arbeiten. Die lässt Räume für neue Gedanken, Ideen und Lösungen.

Von großem technischen Interesse wird die Erweiterung der oberflächenanalytischen Untersuchungen sein. AES-, UPS-, AFM-Messungen können weitere Fortschritte bei der Oberflächencharakterisierung der Eigenschaften der FCPP-Schichten und bei der Optimierung der Prozessparameter bei ihrer Herstellung bringen. Wichtige Fragen in diesem Zusammenhang wären: Ist es möglich, mit der RIE-Anlage und mit den vorhandenen Prozessgasen, FCPP-Schichten mit CF_2 -Bindungen von über 90 % (PTFE) zu erzeugen? Kann man neue Schichtsysteme mit gezielten Eigenschaften (z.B. ein System mit niedriger Reibung bei gleichzeitiger Hydrophilie) herstellen?

Untersuchungen der Biokompatibilität der erzeugten FCPP-Schichten sind interessant und für bestimmte medizinische Anwendungen nötig.

Eine andere interessante Weiterführung dieser Arbeit ist die Untersuchung von konkreten bzw. produktbezogenen Anwendungen in der Mikroelektronik, in der Mikro- und Nanosystemtechnik und in der Mikrofluidik, Biologie und Chemie. Einige Beispiele:

Im Bereich Korrosionsschutz und Antihafwirkung bei hochpräzisen 3D-Formteilen können sich in der Elektrotechnik völlig neue Anwendungsgebiete für die FCPP-Schichten eröffnen.

Die Verwendung von FCPP-Schichten z.B., als Gate-Isolator bzw. Passivierungsschichten in der Polymerelektronik oder in Multi-Chip-Mudul (MCM-Anwendungen) ist immer noch nicht untersucht.

Die Möglichkeit der Verwendung der chemisch hochbeständigen FCPP-Schichten als Maskierungsmaterialien für die Mikrostrukturtechnik ist eine neue umfangreiche und nicht genug untersuchte Thematik.

Die FCPP-Schichten können nicht nur als Beschichtungen von fertigen Systemen (wie z.B. Pipetten, Gefäße etc.), sondern auch als strukturierte Mikro- bzw. Nanosysteme dienen, womit gezielt verschiedenartige z.B. wasserabstoßende bzw. wasseraufnehmende Flächen oder umweltschonende Beschichtungen mit schmutzabweisenden Eigenschaften geschaffen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zur Strukturierung und Erzeugung von selektiven FCPP-Schichten im

Mikrometerbereich können bei allen ähnlichen mikrosystemtechnischen Lösungen hilfreich werden. Dosieren im Nanoliterbereich, Transportieren von kleinen Flüssigkeitsmengen, Mikro- und Nanosysteme mit „intelligenten Oberflächen“, biochemische Reaktionen auf fluidischen Chips werden in der Zukunft immer mehr Bedeutung gewinnen.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Heuberger, **Mikromechanik**, Springer-Verlag, (1991).
- [2] S. Büttgenbach, **Mikromechanik: Einführung in Technologie und Anwendungen**, Teubner Studienbücher: Angewandte Physik, Stuttgart (1991).
- [3] G. Gerlach, W. Dötzel, **Grundlagen der Mikrosystemtechnik**, Carl Hanser Verlag, München (1997).
- [4] G. Tschulena, **TZM-Report 59**, (2002) 4.
- [5] W. Heidrich, Forschungszentrum Jülich GmbH, VDI-Technologiezentrum Düsseldorf, **SchOHT: Handbuch der Schicht-, Oberflächen- und Halbleitertechnik**, VDI-Verlag, Düsseldorf (1990).
- [6] R. d'Agostino, **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**, Academic press, San Diego (1990).
- [7] H. Yasuda, **Plasma Polymerization**, Academic Press, London (1985).
- [8] I. Haller, P. White, **J. Phys. Chem.** **67**, (1963) 1784.
- [9] L.F. Thompson, K. Mayhan, **J. Appl. Polym. Sci.** **16**, (1972) 2291.
- [10] L.F. Thompson, K. Mayhan, **J. Appl. Polym. Sci.** **16**, (1972) 2317.
- [11] G. Smolinsky, M.J. Vasile, **Macromol. Sci.** **A10**, (1976) 473.
- [12] D.T. Williams, M.W. Hayes, **Nature** **209**, (1966) 769.
- [13] A.R. Westwood, **Eur. Polym. J.** **7**, (1971) 363.
- [14] H. Kobayashi, M. Shen, A.T. Bell, **J. Macromol. Sci.** **A8**, (1974) 1345.
- [15] N. Morosoff, B. Christ, M.O. Bumgarner, T. Hsu, H. Yasuda, **J. Macromol. Sci.** **A10**, (1976) 451.
- [16] S. Morita, T. Mizutani, M. Ieda, **Japn. J. Appl. Phys.** **10**, (1971) 1275.
- [17] H. Carchano, **J. Chem. Phys.** **61**, (1974) 3634.
- [18] G. Smolinsky, M.J. Vasile, **Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.** **16**, (1977) 179.
- [19] J.M. Tibitt, R. Jensen, A.T. Bell, M. Shen, **Macromolecules** **10**, (1977) 647.
- [20] S.I. Ivanov, S.H. Fakirov, D.M. Svirachev, **Eur. Polym. J.** **14**, (1978) 611.
- [21] A.T. Bell, **Topics in Current Chemistry** **94**, (1980) 43.
- [22] H. Yasuda, **J. Polym. Sci., Macromol. Rev.** **16**, (1981) 199.
- [23] H. Yasuda, C.R. Wang, **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.** **23**, (1985) 87.

- [24] R. d'Agostino, P. Capezzuto, G. Bruno, F. Cramarossa, **Pure and Applied Chemistry** **57**, (1985) 1287.
- [25] W. Coburn, A. Dilks, E. Kay, **Topics in current chemistry** **1**, (1980) 94.
- [26] C.M. Chan, T.M. Ko, H. Hiraoka, **Surface science reports** **24**, (1996) 1.
- [27] Sh. Arai, K. Tsujimoto, Sh. Tachi, **Jpn. J. Appl. Phys.** **6B 31**, (1992) 2011.
- [28] G.S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, M. Haverlag, **J. Vac. Sci. Technol., A** **12(2)**, (1994) 323.
- [29] W. Coburn, H.F. Winters, **J. Vac. Sci. Technol.** **16**, (1979) 391.
- [30] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Illuzizi, **J. Appl. Phys.** **61**, (1987) 2754.
- [31] R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico, R. D'Ettola, **J. Appl. Phys.** **54**, (1985) 1284.
- [32] N. Inagaki, **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**, Technomic, Lancaster, PA (1996).
- [33] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, **Polymer Surfaces - From Physics to Technology**, John Wiley (1995).
- [34] A.W. Adamson, **Physical Chemistry of Surfaces**, 5th edn., Wiley, New York (1990).
- [35] S. Wu, **Polymer Interface and Adhesion**, Marcel Dekker, New York (1982).
- [36] A. W. Neumann, **Adv. Coll. Interface Sci.** **4**, (1974) 105.
- [37] A. Sklodowaka, M. Wozniak, **Biol. Proc. Online** **1**, (1999) 114.
- [38] R.P. Woodward, **Contact Angle Measurements Using the Drop Shape Method**, <http://www.firsttenangstroms.com/>
- [39] R.P. Woodward, **Prediction of Adhesion and Wetting from Lewis, Acid Base Measurements, Automative 2000**, <http://www.firsttenangstroms.com/>
- [40] S. Hartland, R.W. Hartley, **Axisymmetric Fluid- Liquid Interface**, Elsevier, New York (1976).
- [41] **BE 548,516** (1957).
- [42] **GB 793,731** (1958).
- [43] **US 2,789,063** (1957).
- [44] **US 2,809,130** (1957).
- [45] E. Nelson, T. Kilduff, A. Benderly, **Ind. Eng. Chem.** **50**, (1958) 329.
- [46] M. Miller, R. Postal, **J. Appl. Polym. Sci.** **14**, (1970) 257.
- [47] J. Jansta, F. Dousek, J. Riha, **J. Appl. Polym Sci.** **19**, (1975) 3201.

- [48] Chi-Ming Chan, **Polymer Surface Modification and Characterization**, Hanser Publishers, (1996).
- [49] Mathieson et al., **J. Adhesion** **46/1**, (1994) 49.
- [50] J. Kelber, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** **119**, (1988) 255.
- [51] **US 4,731,156** (1988).
- [52] **US 4,855,018** (1989).
- [53] Kim, C.-A. Chang, A.G. Schrott, J. Andrechak, M. Cali, **Mater. Rec. Soc. Symp. Proc.** **153**, (1989) 279.
- [54] Wenbiao, N. Grant, J. Dickinson, **Mater. Rec. Soc. Symp. Proc.** **304**, (1993) 97.
- [55] J. Palmers, **Medical Device & Diagnostic Industry Magazine (MIDI)**, (Jan 2000) 96.
- [56] J. Bhardwaj, H. Ashraf, A. McQuarrie, **Proc. of the symposium on microstructures and microfabricated systems at the annual meeting of the Electrochemical Society**, Montreal, Quebec, Canada, (1997).
- [57] S. Vogel, U. Schaber, K. Kühn, R. Schafflik, H. Pradel, F. Kozlowski, **Proc. of microsystem technology symposium Productronica 97**, (1997).
- [58] Sugawara, Minoru, **Plasma Etching: Fundamentals and Applications**, Oxford Univ. Press, (1998).
- [59] B.N. Chapman, **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**, Wiley, New York (1980).
- [60] D.M. Manos, **Plasma Etching: an Introduction**, Acad. Press, San Diego (1989).
- [61] S.M. Rossnagel, **Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface**, Noyes Publ., Westwood, NJ (1990).
- [62] I. Rangelow, **Deep Etching of Silicon**, oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw (1996).
- [63] N. Ikegami, N. Ozawa, Y. Miyakawa, N. Hirashita, J. Kanamori, **Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31**, Part 1, No. 6B (1992) 2020.
- [64] J. Hopkins, H. Ashraf, J.K. Bhardwaj, A.M. Hynes, I. Johnston, J.N. Shepherd, **Proc. of the Meeting of the MRS**, Boston Massachusetts, USA (1998).

- [65] H. Aschraf, J.K. Bhardwaj, **SPIE 2639**, (1995) 224.
- [66] W.H. Juan, S.W. Pang, **J. Vac. Sci. Technol. A13(3)**, (1995), 834.
- [67] **DE 4241045** (1994).
- [68] H.V. Boenig, **Plasma Science and Technology**, Cornell University Press (1982).
- [69] K. Tsujimoto, T. Kumihashi, N. Kofuji, S. Tachi, **IEE of Japan, Proc. 14th Dry Etch Symp.**, Tokyo (1992) 49.
- [70] E.H. Klaassen, K. Petersen, J.M. Noworolski, J. Logan, N.I. Maluf, J. Brown, C. Storment, W. McCulley, G.T.A. Kovacs, **Proc. Transducers 95**, Stockholm (1995) 556.
- [71] B. Chapman, **Glow Discharge Processes**, Wiley, New York (1980).
- [72] C. Ferreira, M. Moisan, **Microwave Discharges**, Plenum, New York (1993).
- [73] E.M. Liston, L. Martinu, R. Wertheimer, **J. Adhesion Sci. Technol. 7**, (1993) 1091.
- [74] F.D. Egitto, L.J. Matienzo, **IBM J. Res. Develop. 38**, (1994) 423.
- [75] M. Strobel, C.S. Lyons, K.L. Mittal, **Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion**, VSP Publishers, (1994).
- [76] A.L. Ruoff, E.J. Kramer, C.-Y. Li, **IBM Journal Res. Develop. Vol. 32 Issue 5**, (1988) 626.
- [77] R. Dorai, M.J. Kushner, **J. Phys. D: Appl. Phys. 36**, (2003) 666.
- [78] T. Mori, T. Mizutani, M. Ieda, **J. Phys. D: Appl. Phys. 23**, (1990) 338.
- [79] Yu. Moiseev, G. Zaikov, **Chemical Resistance of Polymers in Aggressive Media**, Consultant Bureau, New York (1997).
- [80] A. Polishchuk, G. Zaikov, **Multicomponent Transport in Polymer Systems for Controlled Release**, Polymer Science and Engineering Monographs: A State-of-the-Art Tutorial Series, Volume 3, Gordon & Breach Science Publishers (1997).
- [81] W. Künstler, Z. Xia, T. Weinhold, A. Pucher, R. Gerhard-Multhaupt, **Applied Physics A 70**, (2000) 5.
- [82] **US 5,436,033** (1995).
- [83] Z. Xia, R. Gerhard-Multhaupt, W. Künstler, A. Wedel, R. Danz, **J. Phys. D: Appl. Phys. 32**, (1999) L83.

- [84] R. Schwödianer, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, J. Heitz, E. Arenholz, D. Bäuerle, **Appl. Phys. Letters** **73**, Number 20, (1998) 2941.
- [85] T.Y. Hsu, W.H. Hsieh, Y.C. Tai, K. Furutani, **Solid-State Sensor and Actuator Workshop Proc.**, Hilton Head Island, (1996) 235.
- [86] W.H. Hsieh, T.J. Yao, Y.C. Tai, **Proc. of International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '99)**, Sendai, Japan, (1999).
- [87] W.H. Hsieh, T.Y. Hsu, Y.C. Tai, **Proc. TRANSDUCERS 97'**, (1997) 425.
- [88] Weber, R. Pöckelmann, C.P. Klages, **J. Vac. Sci. Technol., A** **16(4)**, (1998) 2120.
- [89] W. Breuers, **Modifizierung der Oberfläche von Polyurethan-Folien zur Endothelzellbesiedlung**, Diss. Aachen, (1989).
- [90] A. Fischer, D. Kuhman, G. Kneezel, R. Alvatela, R. White, **Xerox Disclosure Journal**, Vol. **22**, Nr. 3, (1997) 141.
- [91] **US 5,674,638** (1995).
- [92] Kiaei, A.S. Hoffman, B.D. Ratner, T.A. Horbert, L.O. Reynolds, **J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.** **42**, (1988) 269.
- [93] S. Yeh, Y. Matsuzawa, S.R. Hanson, H. Yasuda, **J. Biomed. Mater. Res.** **22**, (1988) 795.
- [94] N. Schwesinger, T. Sändig, **Trockenätztechnik**, Technologiepraktikum des Labors für Mikrosystemtechnik in der Fakultät Maschinenbau der TU-Ilmenau (2000).
- [95] N. Schwesinger, T. Sändig, **Ellipsometrie**, Technologiepraktikum des Labors für Mikrosystemtechnik in der Fakultät Maschinenbau der TU-Ilmenau (2000).
- [96] Omicron (instruments for surface science), **Multiprobe® Surface Science Systems User's Guide** (Version 1.5.1), OMICRON, (1999).
- [97] K.W. Gerstenberg, D. Schön, **Beschichtung durch Plasma-polymerisation**, Handbuch der Fertigungstechnik, Bd. 4, Carl Hanser Verlag München, Wien (1987).
- [98] H. Nomura, P.W. Kramer, H. Yasuda, **Thin Solid Films** **118**, (1984) 187.
- [99] J. Chastain, R.C. King Jr., **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Physical Electronics, Inc, 1995.

- [100] S. Araim, K. Tsujimoto, S. Tachi, **Jpn. J. Appl. Phys.** **31**, (1992) 2011.
- [101] Y. Yamada, T. Kurobe, K. Yagawa, K. Ikeda, **J. Mat. Sci. Lett**, **18**, (1999) 415.
- [102] J.-H. Wang, J.-J. Chen, R.B. Timmons, **Chem Mat.** **8**, (1996) 2212.
- [103] G. Beamson, D. Briggs, **High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta ESCA300 Database**, John Wiley & Sons, Chichester (1992).
- [104] M. Elwensoek, L. Smith, B. Hök, **MME'92 proceeding of 3rd European Workshop on Micromachining, Micromechanics and Microsystems**, Leuven, Belgium (1992) 211.
- [105] V. Ianev, N. Schwesinger, **Proc. of 3rd International Conference Micro Materials (Micro Mat 2000)**, Berlin (2000).
- [106] Ruge Ingolf, **Halbleiter-Technologie**, Springer-Verlag, (1984).
- [107] G. Schumicki, P. Seegebrecht, **Prozesstechnologie**, Springer-Verlag, (1991).
- [108] T. Hoffmann, K.F. Dombrowski, V. Senez, **Techn. Proceedings of the 2000 International Conference on Modeling and Simulation of Microsystems**, MSM (2000) 59.
- [109] D. Kao, J.P. McVittie, W.D. Nix, K.C. Saraswat, **IEEE Trans. Electron Devices ED-34**, (1987) 1008.
- [110] Y. Wang, L. Luo, R. George, N. Kuhl, **Semiconductor International**, (7/1/1998).
- [111] P. Smeys, **Local Oxidation of Silicon for Isolation**, PhD Thesis, Stanford University, (1996).
- [112] Y.J. Chabal, **Fundamental Aspects of Silicon Oxidation**, Springer-Verlag, Berlin, (2001).
- [113] E. Paloura, K. Nauka, J. Lagowski, H. Gatos, **Applied Physics Letters** **49**, (1986) 97.
- [114] F. Cerrina, B. Lai, G. Wells, J. Wiley, **Applied Physics Letters** **50**, (1987) 533.
- [115] E.A. Slaughter, J.L. Gland, **J. Vac. Sci. Technol., Part A**, **10/1**, (1992) 66.
- [116] Quang, **Herstellung von selektiven Schichten auf Si**, Diplomarbeit, TU-Ilmenau, Fakultät Maschinenbau, Fachgebiet Mikrosystemtechnik (1995).
- [117] W. Wirges, Martinu, **SPIE**, **Vol. 2213**, (1994).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Wachstum der MST-Weltmarkt (nach „NEXUS Task Force Market Analysis“ [4]).....	2
Abbildung 2.1: Prozesse bei der Plasmaabscheidung organischer Schichten (nach Yasuda [7])	11
Abbildung 2.2: Atompolymerisationsmodell (nach Yasuda [7, 22]).....	15
Abbildung 2.3: Mechanismus des 2-Zykluspolymerisationsprozesses (nach Yasuda [7, 23])	16
Abbildung 2.4: Die relative Grenze zwischen dem Plasmapolymersations- und dem Plasmaätzprozess in Abhängigkeit vom F/C-Verhältnis und von der Bias-Spannung (nach Coburn [29])	18
Abbildung 2.5: AGM-Modell der FC-Plasmapolymersation (nach d' Agostino [6])...	20
Abbildung 2.6: Reaktions- und Prozessschema bei der Verwendung von Zusatzprozessgasen im FC-Plasma.....	21
Abbildung 2.7: Abhängigkeit der relativen Emissionsintensität, der relativen Konzentration der F-Atome und CF_x -Radikale und der Abscheiderate vom Wasserstoff- und CF_4 -Gehalt (nach d' Agostino [6]).....	23
Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Abscheiderate von der Substrattemperatur bei der Polymerisation von CHF_3 und CF_4 in einer Mikrowellen-Plasmaätzanlage (nach Arai [27])	25
Abbildung 2.9: Gleichgewicht der Dreiphasengrenzflächen.....	28
Abbildung 2.10: Wichtige Abstände bei der Bestimmung des Randwinkels.....	30
Abbildung 2.11: Oberflächenenergie konventioneller Polymere (nach Garbassi [33])	31
Abbildung 2.12: Oberflächenenergie (γ) von FEP als Funktion der Behandlungszeit in Natrium-Naphtalen-Ätzer (nach Wu [35])	33
Abbildung 3.1: Anordnung zum reaktiven Ionenätzen	43
Abbildung 3.2: Aufbau der RIE-Anlage STS 320 PC.....	44
Abbildung 3.3: Nasschemische KOH-Ätzapparatur	45
Abbildung 3.4: Grundaufbau des Ellipsometers SD 2302 (Plasmos)	46
Abbildung 3.5: Wichtige Parameter bei der Bestimmung des Randwinkels	47
Abbildung 3.6: Die Hochvakuumanlage (OMICRON)	48

Abbildung 4.1: Bias-Spannung und Kammerkapazität in der Anlage STS 320	52
Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Abscheiderate von der Leistung	54
Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Abscheiderate von der Flussrate	57
Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Abscheiderate von dem Druck.....	59
Abbildung 4.5: Abhängigkeit der Abscheiderate von dem CF ₄ -Gehalt in CHF ₃	61
Abbildung 5.1: Technologieprozesse bei der Herstellung der Kondensatoren	65
Abbildung 5.2: Messanordnung zur Bestimmung der Durchschlagsspannung der FCPP-Schichten.....	66
Abbildung 5.3: Übersichtsspektrum der bei der 35 W Leistung erzeugten FCPP-Schichten	68
Abbildung 5.4: C(1s)-Spektren der bei den verschiedenen Leistungen erzeugten FCPP-Schichten	69
Abbildung 5.5: Graphische Darstellung der Ergebnisse vom Adhäsionstest.....	73
Abbildung 5.6: Randwinkel in Abhängigkeit der pH-Werte nach 5 Stunden Einwirkung der Lösungen mit verschiedenen pH-Werten auf die FCPP-Schichten	79
Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Randwinkel des Wassers von der Zeit der in Methanol untersuchten FCPP-Schichten.....	82
Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Randwinkel des Wassers von der Zeit der in DMSO untersuchten FCPP-Schichten.....	83
Abbildung 6.1: Konventionelle Technologieschritte zur Strukturierung von FCPP-Schichten durch Resistmasken.....	85
Abbildung 6.2: Lift-off -Technik.....	86
Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen von strukturierten durch Photoresistmaske FCPP-Schichten	90
Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der mit Hilfe der Lift-off-Technik strukturierten FCPP-Schichten	93
Abbildung 7.1: Möglichkeiten zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten in tiefgeätzten Si-Strukturen	96
Abbildung 7.2: Technologieschritte zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten in tiefen nassgeätzten Si-Strukturen.....	100
Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen von selektiv abgeschiedenen FCPP-Schichten in tiefen nassgeätzten V-förmigen Si-Strukturen	101

Abbildung 7.4: Technologieschritte zur Erzeugung selektiver FCPP-Schichten
in tiefen trocken geätzten Si-Strukturen..... 102

Abbildung 7.5: REM-Aufnahmen von selektiv abgeschiedenen FCPP-Schichten
in tiefen trocken geätzten Si-Strukturen..... 104

Abbildung 8.1: REM-Aufnahmen von FCPP-passivierten SiO₂-Zunge und
Si-Brücke 107

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Industrielle Anwendungen von Dünnschichttechnologien (nach VDI-Technologiezentrum Düsseldorf [5]).....	4
Tabelle 2.1: Dissoziationsenergien einiger Basisverbindungen (nach d'Agostino [6])	10
Tabelle 2.2: Relative Elektronen- (n_e) und CF_2 -Radikaldichte (CF_2^*) und Polymerisationsraten (A_R in $\mu g\ cm^{-2}\ sec^{-1}$) für verschiedene Gaszusammensetzungen unter Prozessbedingungen nach d' Agostino [6].....	19
Tabelle 2.3: Kenndaten wichtiger Oberflächenanalysenmethoden.....	26
Tabelle 2.4: Elektrische Eigenschaften von PTFE.....	27
Tabelle 2.5: Randwinkel einiger Flüssigkeiten auf PTFE bei 20 °C (nach Wu [35]) .	31
Tabelle 2.6: Oberflächenenergie- und Randwinkeländerung vor und nach Plasmabehandlung verschiedenartiger FC-Polymere [55]	34
Tabelle 4.1: Prozessparameter, Schichtdicken und Abscheideraten bei der Untersuchung des Einflusses der Leistung	53
Tabelle 4.2: Prozessparameter, Schichtdicken und Abscheideraten bei der Untersuchung des Einflusses der Flussrate	56
Tabelle 4.3: Prozessparameter, Schichtdicken und Abscheideraten bei der Untersuchung des Einflusses des Druckes	58
Tabelle 4.4: Prozessparameter, Schichtdicken und Abscheideraten bei der Untersuchung des Einflusses des CF_4/CHF_3 -Gasgemisches auf dem Polymerisationsprozess.....	60
Tabelle 5.1: Eingesetzte Prozessparameter bei der Herstellung der FCPP-Schichten	67
Tabelle 5.2: C(1s)-Peakanordnungen entsprechend Abbildung 5.4	70
Tabelle 5.3: Skala der Adhäsionseinschätzung der Polymerschichten in kochender 0,9% NaCl-Salzlösung (nach Yasuda [7]).....	71
Tabelle 5.4: Polymerisationsbedingungen und Eigenschaften der zur Untersuchung der Adhäsion erzeugten FCPP-Schichten.....	72
Tabelle 5.5: Ergebnisse vom Adhäsionstest in kochender 0,9% Salzlösung.....	73
Tabelle 5.6: Benutzte Lösungen mit verschiedenen pH-Werten (Quelle MERCK)...	78

Tabelle 5.7: Randwinkel von Wasser nach 5 Stunden Einwirkung der Lösungen mit verschiedenen pH-Werten auf die FCPP-Schichten.....	79
Tabelle 5.8: Veränderung des Brechungsindex und des Randwinkels der FCPP-Schichten in Methanol und DMSO mit der Zeit.....	81
Tabelle 6.1: Randwinkel von Wasser vor dem Bedampfen und nach dem Strippen der Metallmasken.....	92

Abkürzungen

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AFM	Atomkraft-Mikroskopie
AGM	aktiviertes Wachstumsmodell (Activated-Growth Model)
A_R	Abscheiderate
Bias	Bias-Spannung
C	Kapazität
C_K	Kammerkapazität
d	Schichtdicke
DI	deionisiertes
DMSO	Dimethylsulfoxid
e-beam evaporation	Elektronenstrahlbedampfen
ECR	Electron Cyclotron Resonance
F	Flussrate
FC	Fluorocarbon
FCPP	Fluorocarbon-Plasmapolymer
FEP	tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer
Fm	Massenfluss
FWHM	Halbwertsbreite
HC	Hydrocarbon
HTS	High Throughput Screening
j	Benetzungsenergie
LOCOS	LOCAl Oxidation of Silicon
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MCM	Multi-Chip-Modul
MST	Mikrosystemtechnik
n	Brechungsindex
p	Druck
P	Leistung
PC	Personal Computer
PECVD	plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung
PTFE	Polytetrafluorethylen

PEEM	Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie
PVC	Polyvinylchlorid
PE	Polyethylen
PCTFE	Polychlorotrifluorethylene
PDMS	Polydimethylsiloxane
PP	Polypropylen
PVF	Polyvinylfluorid
PMMA	Polymethylmethacrylate
PET	Polyethyleneterephthalate
PS	Polystyrol
PC	Polycarbonate
PA	Polyamid
R	Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Radiofrequenz, (Radio frequency)
RIE	reaktives Ionenätzen
STM	Raster-Tunnel-Mikroskopie
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
Spin-Coating	Zentrifugieren
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	UV-induzierte Photoelektronen-Spektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
X-ray	Röntgenlicht
ΔH	Reaktionsenthalpie-Werte
γ	Oberflächenenergie
θ	Randwinkel
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	elektrische Feldkonstante

Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand von 1998 bis 2002 während meines Promotionsstudiums im Fachgebiet Mikrosystemtechnik (MST) der Technischen Universität Ilmenau. In der Promotionszeit von 1998 bis 2000 bin ich von dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) gefördert worden. 2001 wurde die Promotion durch ein vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie gefördertes Projekt finanziert.

Herrn Prof. Helmut Wurmus, Herrn Prof. Dr. Norbert Schwesinger und dem DAAD möchte ich herzlich dafür danken, dass sie mir die Möglichkeit zur Promotion gegeben haben.

Ich möchte mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Helmut Wurmus dafür bedanken, dass er mich in diesem Fachgebiet aufgenommen und großzügig gefördert hat. Die sehr gute und freundschaftliche Atmosphäre in seiner Arbeitsgruppe hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Zu herzlichstem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. Norbert Schwesinger für die motivierende und professionelle Betreuung der Promotion. Die Zusammenarbeit mit ihm ließ mir Freiräume für meine eigenen Ideen. Seine professionelle Erfahrung, seine Anregungen und Kritiken waren immer sehr hilfreich für den Abschluss meiner Dissertation.

Darüber hinaus danke ich auch allen Laborkollegen des Fachgebietes MST für die herzliche Aufnahme, für ihre Hilfsbereitschaft, für das kollegiale Klima und für viele interessante Gespräche. Hervorheben möchte ich hierbei Frau Dipl.-Chem. Karin Friedel und Herrn Dr. rer. nat. Cornelius Schilling für ihre Hilfestellung und Korrekturlesen, Herrn Dipl.-Ing. Torsten Sändig, Herrn Dipl.-Ing. Jörg Burgold und Herrn Dipl.-Ing. Michael Fischer für zahllose fachliche kompetente Diskussionen.

Herrn Dr. Ahmed Imad, Herrn Dr. Stefan Krischok und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jürgen A. Schäfer des Fachgebietes Technische Physik I danke ich für die gewissenhafte XPS-Untersuchungen und für ihre fachlichen Diskussionen mit mir.

Meiner Familie (meine Ehefrau Stanislava und meine Tochter Ivana), danke ich für ihre Geduld und all ihre moralische Unterstützung in der Zeit meiner Promotion.