

Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung



Spaltgängigkeit bei der Plasmareinigung

AiF-Forschungsvorhaben 14.849 BG Gemeinsamer Abschlussbericht

> des Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung Wiener Str. 12 28359 Bremen

> > und

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie Greifswald e.V. Felix-Hausdorff-Str. 2 17489 Greifswald

Oktober 2008

Projektleiter IFAM: Dr. Uwe Lommatzsch Email: <u>lom@ifam.fraunhofer.de</u> Telefon. 0421/2246-456

ProjektleiterINP: Dr. Rüdiger FoestEmail:foest@inp-greifswald.deTelefon:03834/554300

Zusammenfassung des Schlussberichtes zum Forschungsthema

Spaltgängigkeit bei der Plasmareinigung

Für die Qualität und Zuverlässigkeit von Beschichtungen, Klebungen, Laminierungen usw. ist eine saubere Oberfläche häufig von entscheidender Bedeutung. Bei hohen Anforderungen an die Reinheit setzen immer mehr Unternehmen unterschiedlichster Branchen Niederdruckplasmen zur Feinreinigung der Bauteile ein. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Reinigung in Vertiefungen, wie z.B. Spalten oder Bohrlöchern dar. Diese wird durch die sog. Spaltgängigkeit des Reinigungsverfahrens begrenzt.

Vor diesem Hintergrund sollte in diesem Vorhaben ein Beitrag zum besseren Verständnis der grundlegenden plasmaphysikalischen und -chemischen Mechanismen der Spaltgängigkeit von Plasmaverfahren geleistet werden.

Zu diesem Zweck wurden prototypische Untersuchungsobjekte (Substrate) entwickelt, adäguate Modellverunreinigungen getestet und geeignete analytische Verfahren zur zuverlässigen Bestimmung der Reinigungseffektivität untersucht. Als Substrate wurden Objekte mit zylindersymmetrischen (Bohrungen, Löcher) und planar-symmetrischen (tiefe, lange Spalte) Verteifungen berücksichtigt. Zur Plasmafeinreinigung wurden zwei, auf unterschiedlichen Anregungsformen basierende, Plasmaanlagen (Mikrowellenplasmen am INP Greifswald und Hochfrequenzplasmen am Fraunhofer IFAM) eingesetzt. Im Mittelpunkt der systematischen Untersuchungen der Reinigungswirkung in den Spalten stand die Variation der für die Prozesssteuerung zugänglichen externen Prozessparameter sowie der Positionierung der Objekte in der Anlage.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die experimentellen Ergebnisse beider Forschungsstellen können übereinstimmend durch ein semiempirisches Exponential-Modell für die Tiefenabhängigkeit der Ätzrate beschrieben werden (exponentieller Abfall der Ätzrate mit zunehmender Spalttiefe).

Der Abtragsmechanismus innerhalb der Spalte lässt sich dabei über einen durch chemische Oberflächenreaktionen dominierten Materialabtrag erklären. Als Transportmechanismus der reaktiven Spezies in die Tiefe der Spalte kommen nichtreaktive Wandstöße in Frage. Für eine signifikante Verbesserung der Spaltgängigkeit sind insbesondere die Parameter Bias-Spannnung, Druck und Plasmaleistung von entscheidender Bedeutung.

Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf reale Bauteile konnte am Beispiel der Aktivierung von filigranen Strukturen eines Tintenleiter-Bauteils erfolgreich demonstriert werden.

Die Forschungsergebnisse ermöglichen eine leichtere Optimierung von Plasmaparametern in der industriellen Praxis.

Es wurde ein Leitfaden erstellt, der diese allgemeinen Schlussfolgerungen für die Reinigung in Spalten als praktische Handreichung für die industriellen Anwender enthält.

Die Ziele des Vorhabens wurden damit erreicht.

INHALTSVERZEICHNIS

1 1.1 1.2 1.3	Einleitung und Projektziele Kurze Beschreibung der Ausgangssituation Forschungsziele und Gegenüberstellung mit den Ergebnisse Verwendung der Zuwendung und Angemessenheit der Arbeiten	4 4 5 6
2	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse	7
2.1 2.2	Nutzungsmöglichkeiten der erzielten Forschungsergebnisse Wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Forschungsergebnisse	7 8
3 3.1 3.1.1 3.2 3.2.1 3.3 3.4 3.4.1 3.4.2 3.4.3 3.5 3.5.1 3.5.2 3.5.3 3.6 3.6.1 3.6.2 3.7	Ergebnisse des Forschungsvorhabens Ergebnisse AP1: Testobjekte Testobjekt (Modell-)Kontaminationen Ergebnisse AP2: Versuchsanlagen und Methoden Identifizierung geeigneter Analyseverfahren Ergebnisse AP 3: Basisdaten der Reinigungsprozesse Ergebnisse AP4: Äußere Prozessparameter und Spaltgängigkeit Einfluss der Substratposition im Reaktor Einfluss der Substratposition im Reaktor Einfluss der Plasmaprozess-Parameter Ergebnisse AP 5 und AP 6: Separation der Wirkkomponenten Einfluss der Ionenkomponente (DC-Bias) Einfluss der Ionenkomponente (DC-Bias) Einfluss der UV-Strahlung Ergebnisse AP7: Synergismen Verallgemeinerung der Abhängigkeit der Ätzrate von Druck und Tiefe Parameterkombination zur Optimierung der Spaltgängigkeit Ergebnisse AP 8 Spaltgängigkeit an realen Bauteilen	9 11 12 13 14 17 18 22 23 26 26 26 26 26 28 29 31 31 31 34 36
4	Zusammenfassung	40
5	Beabsichtigte Umsetzung der Forschungs Ergebnisse und geplante Veröffentlichungen	42
6	Literatur	43
7	Danksagung	43

1 EINLEITUNG und PROJEKTZIELE

Für die Qualität und Zuverlässigkeit von Beschichtungen, Klebungen, Laminierungen und Ähnlichem ist eine Oberflächenvorbereitung mittels zweckentsprechender Reinigungsprozesse von entscheidender Bedeutung. Bei hohen Anforderungen setzen immer mehr Unternehmen unterschiedlichster Branchen (z.B. Kunststofftechnik, Maschinenbau, Automobilbau) für die Feinreinigung von Bauteilen Niederdruckplasmen ein.

Dieses Forschungsvorhaben geht auf eine Initiative von Plasmatechnikzurück. Erfahrungen Unternehmen Deren beim Einsatz von Niederdruckplasmen für die Reinigung von Bauteilen zeigen, dass die Spaltgängigkeit bei der Plasmareinigung häufig eine Hauptschwierigkeit des darstellt. welche Verfahrens sich nicht mit einfachen Prozessoptimierungsmaßnahmen beseitigen lässt. Aus diesem Grund sollten in diesem Vorhaben die Prozeßeinflüsse auf die Spaltgängigkeit bei der Plasmafeinreinigung einer grundlegenderen Untersuchung zugeführt werden.

Dazu untersuchten die beiden beteiligten Forschungsstellen gemeinsam an unterschiedlichen Plasma-Reaktortypen systematisch den Einfluss charakteristischer Prozessparametergrößen auf die Reinigungseffizienz in engen Spalten. Die experimentellen Untersuchungen wurden ergänzt durch die Erarbeitung eines theoretischen Modells und praxisrelevante Versuche an "echten" Bauteilen.

1.1 Kurze Beschreibung der Ausgangssituation

Die Ausgangssituation soll an dem typischen Anwendungsgebiet, der Plasmafeinreinigung von fertig geformten metallischen Bauteilen verdeutlicht werden. An solchen Bauteilen finden sich neben flächigen Bereichen häufig detailreichere Strukturen, darunter auch Vertiefungen mit hohen, in einem weiten Bereich variierenden Aspektverhältnissen (d.h. Verhältnissen von Tiefen zu mittlerer Breite). Zusätzlich kann von Fall zu Fall die innere Beschaffenheit der Vertiefungen sehr unterschiedlich sein. Beispielweise können Gewinde, Verengungen oder Abstufungen eingearbeitet sein. Sehr enge Fugen entstehen, wenn Bauteile bereits teilmontiert sind.

In diesen Vertiefungen nimmt die Reinigungswirkung der Plasmen mit der Tiefe immer mehr ab, bis sie ganz ausbleibt. Um in diesen Fällen doch noch zum Erfolg zu gelangen, sind die Anwender bisher auf aufwendige Optimierungsversuche angewiesen, weil fast nur empirische Erfahrungen zur Spaltgängigkeit des Verfahrens vorliegen. Trotzdem bleibt die Vorhersagbarkeit des Prozesserfolges begrenzt.

Die Plasmafeinreinigung in Niederdruckplasmen wird vor allem zur Entfernung organischer Kontaminationen eingesetzt [1-4]. Dabei wird fast immer von einer unterschiedlichen chemischen Selektivität der Plasmawirkung gegenüber Bauteil und Verschmutzung Gebrauch gemacht. Typische Beispiele sind die Entfettung metallischer Bauteile zur Vorbereitung für einen nachfolgenden galvanischen Prozess oder die Reinigung von Abbauprodukten auf Polymerbauteilen nach einer Laserstrukturierung. Als Prozessgase kommen häufig Sauerstoff und/oder fluorhaltige Gase zum Einsatz. Der Mechanismus der Plasmareinigung üblicherweise auf die Kombination der physikalischen und wird chemischen Wechselwirkung des Plasmas mit der Bauteiloberfläche bzw. Kontamination zurückgeführt. Dazu gehören chemische Reaktionen durch Radikale, UV-Licht-induzierte Bindungsbrüche, (Ätzen) ionengestützte Sputterprozesse. Auch das Abdampfen im Vakuum spielt eine Rolle. Der Reinigungseffekt wird vervollständigt durch die im Volumen erfolgende plasmachemische Umwandlung der Abbauprodukte zu leichtflüchtigen kleinen Molekülen (z.B. CO₂ und H₂0), welche abgepumpt werden können.

Nach bisherigen Erfahrungen hängt die Spaltgängigkeit von vielen Faktoren ab, d.h. nicht nur vom Aspektverhältnis (Breite/Tiefe) der Spalte, sondern auch von einer Reihe äußerer und innerer Prozessparameter. Das ist wegen der unterschiedlichen Wirkkomponenten verständlich. Üblicherweise sind diese Wirkungen nicht voneinander zu trennen. Das ist die tiefere Ursache, weshalb die Verfahrensoptimierung empirisch erfolgen muss. Es ist aber leicht einzusehen, dass gerade in Spalten die einzelnen Komponenten in unterschiedlicher Weise zur Wirkung kommen sollten. Zum Beispiel können Photonen nur dort eindringen, wo keine Abschattungen bestehen. Bei den anderen Spezies sollte das eher möglich sein.

Untersuchungen zur Spaltgängigkeit der Plasmafeinreinigung sind nur sehr spärlich in der Literatur zu finden und beziehen sich vor allem auf technologische Fragen, z.B. auf das Ausloten der Reinigungsmöglichkeiten mit bestimmten Reaktortypen [5]. Eine gewisse Ausnahme stellen Untersuchungen zu den mit der Plasmafeinreinigung inhaltlich plasmabasierten Ätz- und Sputterprozessen verwandten in der Halbleiterfertigung dar [6-9]. Hier liegen relativ detaillierte Informationen zum Wirkprozess vor. Dazu gehören beispielweise Untersuchungen zur Homogenität beim direktionalen Ätzen von vertikalen Ätzprofilen. Diese Untersuchungen sind jedoch auf spezielle Reaktortypen und spezielle Anwendungsfelder wie das Entfernen von Lack- und SiO₂-Masken aus Bohrungen im Wafer [10] beschränkt. Daher ist die Übertragbarkeit auf die hier zu untersuchenden Anwendungsfelder sehr begrenzt.

1.2 Forschungsziele und Gegenüberstellung mit den Ergebnissen

Es ist das Ziel dieses Forschungsvorhabens, die grundlegenden plasmachemischen und Mechanismen plasmaphysikalischen der Spaltgängigkeit von Plasmaverfahren zur Feinreinigung von Bauteilen so weit aufzuklären, dass die bisherige, durch aufwendige empirische bestimmte Vorgehensweise bei der Versuche Behebung von Spaltgängigkeitsproblemen durch weniger aufwendige, systematische Ansätze ersetzt werden kann.

Sytematische Untersuchung prototypischer Fälle: Unter Einbeziehung der Erfahrungen der Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses wurden im Vorhaben zwei Modellsubstrate entwickelt und als Modell-kontaminationen a:C-H-Schichten und polymere Folien verwendet.

Ermittlung der Tiefenwirkung bei unterschiedlichen Plasmaanregungen: Mit den ausgewählten Modellkontaminationen konnte die Feinreinigung in Spalten, Bohrungen und Gräben durch Optimierung der Parameterwahl signifikant verbessert werden. Dabei wurde an beiden Forschungsstellen übereinstimmend mit zunehmender Spalttiefe ein exponentieller Abfall der Ätzrate beobachtet.

Aussagen zur Reinigungswirkung von Plasma-Einzelkomponenten: Anhand systematischer Untersuchungen wurde der Einfluss einzelner Wirkkomponenten im Hinblick auf die Reinigungswirkung studiert. Neben externen Prozessparametern (u.a. O₂-Fluss, Generatorleistung, Druck) konnte der zusätzliche Beschuss mit energetischen Ionen (Anlegen einer Bias-Spannnung) als Komponente identifiziert werden, der zu einer gesteigerten Reinigungswirkung beiträgt. Die Wirkung von UV-Photonen sowie die reine physikalische Ätzwirkung durch energiereiche Ar-Atome im Ar-Plasma hingegen, wurden aufgrund der Ergebnisse als untergeordnet eingestuft.

Ursache für das Versagen der Plasmafeinreinigung in Spalten: Die Foschungsergebnisse legen nahe, dass der dominierende Abtragsmechanismus innerhalb der Spalte durch chemische Oberflächenreaktionen gekennzeichnet ist. Nichtreaktive Wandstöße kommen für die Beförderung der reaktiven Spezies in die Tiefe der Spalte in Betracht. Deren Konzentration ist demnach entscheidend für die Reinigungswirkung in tiefen Spalten, gegenüber der an ebenen Oberflächen (freie Exposition) in der Regel jedoch stark reduziert. Zudem wurde gezeigt, dass optimierte Prozessparameter (u.a. Druck) zur Reinigung glatter Oberflächen im Widerspruch zu einer gesteigerten Spaltgängigkeit stehen können.

Praktische Entscheidungshilfe für Anwender: Die Forschungsergebnisse ermöglichen eine gezieltere Auswahl und Auslegung von Plasmaparametern in der industriellen Praxis der Plasmafeinreinigung. Es Leitfaden erstellt. der allgemeine praktische wurde ein und Schlussfolgerungen für die Reinigung in Spalten als Handreichung für den Anwender enthält. Übertragbarkeit Die der Erkenntnisse am Modellsubstrat auf reale Bauteile konnte am Beispiel der Aktivierung von filigranen Strukturen (Tintenleiter) erfolgreich demonstriert werden.

1.3 Verwendung der Zuwendung und Angemessenheit der Arbeiten

Die Verwendung der Zuwendung wird in Abschnitt 3 des Abschlußberichtes ausführlich dargestellt. Dort sind alle wesentlichen durchgeführten Arbeiten neben den Ergebnissen dargestellt. Die durchgeführten Arbeiten bestanden im Wesentlichen in

- der Entwicklung geeigneter Testobjekte und der Validation der Messanalytik (wiss.+techn. Personal)
- Reinigungsversuchen an den Plasmaanlagen (techn. Personal)
- der theoretischen Modellierung der Spaltgängigkeit (wiss. Personal)
- Analyse der Prozeßparameter und Optimierung der
 - Reinigungseffizienz (wiss. Personal)
- der Zwischen- und Schlußberichterstellung (wiss. Personal)

und waren von ihrem Umfang her angemessen und notwendig.

Studentische Hilfskräfte haben bei der Versuchsauswertung und der Durchführung der Experimente (z.B. auch zur statistischen Absicherung der Ergebnisse) das Projekt unterstützt.

2 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse

Im Vorgriff auf die Darstellung der Ergebnisse in Abschnitt 3 wird in diesem Abschnitt der technische und wirtschaftliche Nutzen der Ergebnisse mit besonderer Betonung der Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen (kmU) dargestellt.

2.1 Nutzungsmöglichkeiten der erzielten Forschungsergebnisse

Die Ergebnisse des Vorhabens können eine Weiterentwicklung des Verfahrens der Plasmafeinreinigung bewirken und ihm dadurch neue Anwendungsfelder erschliessen. Der Nutzerkreis der Ergebnisse umfasst die Anlagenhersteller, die Lohnanbieter von Plasmareinigungsverfahren und die Endanwender.

Die verbesserte Kenntnis der Reinigungsmechanismen gestattet den Anlagenherstellern eine Weiterentwicklung ihrer Plasmaanlagen im Hinblick auf Verbesserung der Spaltgängigkeit und z.B. den Füllgrad der Anlage. Lohnanbieter werden in die Lage versetzt Reinigungsprozesse für Bauteile anzubieten, die bislang einer Plasmareinigung aufgrund der begrenzten Spaltgängigkeit nicht zugänglich waren. Für den Endanwender bedeutet eine verbesserte Reinigungseffizienz eine höhere Produktionssicherheit und eine Vereinfachung des nachfolgenden Produktionsschrittes (wie z.B. Lackieren oder Kleben).

Darüberhinaus sind die Erkenntnisse dieses Vorhabens auch für viele andere Anwendungen der Plasmatechnik von hohem Interesse. Dazu gehören z.B. Aktivierungs- oder Beschichtungsprozesse. Auch bei diesen komplexen Prozessen spielt die Spaltgängigkeit der Teilchen im Plasma eine entscheidende Rolle für die Anwendbarkeit der Verfahren. Die Ergebnisse des Vorhabens haben daher einen Nutzungsgrad, der weit über das eigentliche Forschungsziel hinausgeht.

2.2 Wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Forschungsergebnisse

Nahezu alle Anlagenhersteller von Plasmaanlagen zur Feinreinigung (ausserhalb der Mikroelektronik) sind kleine und mittlere Unternehmen. Besonders deutsche Unternehmen haben hier eine starke Stellung am Weltmarkt. Die hier angestrebten Ergebnisse unterstützen den weiteren Ausbau dieser Marktstellung und die Marktdurchdringung.

Durch die im Vorhaben erarbeiteten Grundlagen kann eine vereinfachte Verfahrensoptimierung zur Verbesserung der Spaltgängigkeit erfolgen. Damit ist eine erhebliche Ressourceneinsparung (z.B. im Hinblick auf die Zeit für eine Prozessoptimierung) erreicht benötiate werden. Verlässlichere Vorhersagen zur Spaltgängigkeit von Plasmaverfahren erlauben auch eine schnellere und zuverlässigere Entscheidung zur Plasmareinigung unter Berücksichtigung Einsatzbarkeit der der spezifischen Anforderungen der Folgeprozesse. Sie führen damit zu einer Reduktion der Kosten für die Prozessentwicklung bei Anlagenherstellern und Endanwendern. Das tiefere Verständnis über das Einsatzspektrum erlaubt eine effizientere Kundenbetreuung und schnellere Aussagen zur Einsatzmöglichkeit der Plasmareinigung für bestimmte Fragestellungen. Die Ergebnisse des Vorhabens machen darüber hinaus die Limitationen und Möglichkeiten der Plasmafeinreinigung deutlich. Auch dadurch wird der wirtschaftliche Nutzen der Ergebnisse sichtbar, Gleichzeitig erlauben die Projektergebnisse die Eröffnung neuer Anwendungsfelder für die Plasmareinigung und können damit das Wachstum der Plasmatechnik-Branche nachhaltig fördern.

Durch die verbessere Qualität bei der Plasmafeinreinigung kann es auch zu einer Ausweitung dieser Anwendung und einer Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der Anwender des Verfahrens kommen. Wirtschaftszweige, die das betrifft, sind vor allem der Maschinenbau, der Fahrzeugbau, die Hersteller von Metallerzeugnissen, die Elektrotechnik, Feinmechnik und Optik und die Hersteller von Kunststoffwaren. Die weitere Verbreitung der Plasmareinigung trägt auch zur Schonung der Umwelt bei, denn Plasmaverfahren ersetzen wässrige und organische Lösungsmittel.

3 ERGEBNISSE DES FORSCHUNGSVORHABENS

Das Projekt wurde gemeinsam von den zwei beteiligten Forschungsstellen durchgeführt. Dadurch konnte ausreichend Expertise für die Bearbeitung dieser insgesamt als sehr komplex anzusehenden Aufgabenstellung zusammengeführt werden. Die Ausrüstungen und Erfahrungen beider Forschungstellen ergänzen sich gegenseitig. Vorteile, vor allem hinsichtlich der Auswirkung auf die Anwendungen, wurden auch davon erwartet, dass auf diese Weise ein großes Spektrum an Plasmaanlagen in eine einzige vergleichende Untersuchung einbezogen werden konnte. Von einer einzelnen Einrichtung hätte dieses Spektrum nicht bereitgestellt werden können.

Der Wirkmechanismus der Plasmareinigung ist komplex und abhängig vom Substrat (z.B. Material und Aspektverhältnis), der Art der Kontamination (z.B. gesättigte/unges. organische Verbindungen) und deren Struktur (film- oder partikelartig) sowie dem Plasmaprozess (Ionendichte, Temperatur) selbst. Nicht unerheblich sind auch Fragen des Gasflusses in den Reaktoren. Praxisrelevante Aussagen zur Wirkung der Plasmafeinreinigung erforderten daher eine Berücksichtigung des gesamten Systems. Dies wird z.B. daran deutlich, dass bei gleichem Plasmaprozess die Temperatur und die Materialart des Substrates einen Einfluss auf die Reinigungseffizienz bei der plasmagestützten Entfettung haben.

Der methodische Ansatz ging von der Verwendung lateral ausgedehnter Hochfrequenz (HF)- und Mikrowellenplasmen aus, die auch für Reinigungszwecke in industriell verwendeten Plasmaanlagen erzeugt werden. Durch die Verwendung unterschiedlicher Anregungsformen standen Plasmen zur Verfügung, welche für die Untersuchung der Ionenkomponente (HF) bzw. der reaktiven Neutralen (Mikrowellen) besonders gut geeignet waren. Bekanntlich können in HF-Plasmen auf einfache Weise starke Variationen der Ionenergieverteilungen in der Randschicht erzeugt werden, während Mikrowellenplasmen die Erzeugung besonders hoher Dichten reaktiver Neutralteilchen gestatten. Dieser generelle Unterschied wurde zu einer ersten Separation der Wirkkomponenten verwendet.

Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Spezies wurden vorzugsweise solche Methoden herangezogen, denen auch eine gewisse Chance für den Einsatz zur Prozessabstimmung in der industriellen Praxis eingeräumt werden kann.

Als Substrate kamen prototypische Untersuchungsobjekte zur Anwendung, welche die Unterscheidung typischer Durchströmungs-bedingungen (offen, geschlossen) ermöglichten und unterschiedlichen Diffusionsbedingungen Rechnung trugen. Als geometrische Objekte fanden zylindersymmetrische (Bohrungen, Löcher) und planar-symmetrische (tiefe, lange Spalte) Berücksichtigung, wodurch z.B. Durchgangsbohrungen, Sacklöcher, Spalte und grabenartige Strukturen abgebildet werden. Auf diese Objekte wurden Standardverschmutzungen aufgebracht. Die genaue Auswahl der Materialien und Kontaminationen erfolgte in enger Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss.

Die Bestimmung der Reinigungseffizienz erfordert die Auswahl angepasster Analytikverfahren. Zum Einsatz kam ein Spektrum von halbquantitativen und qualitativen Methoden (s.u.).

Die Untersuchungen wurden in Sauerstoff- bzw. sauerstoffhaltigen Plasmen durchgeführt. Weiterhin wurden Experimente zur Separation der Einzelkomponenten und zu deren Synergismen geführt. Im jeweiligen Fall wurde die Abhängigkeit von den für die Prozesssteuerung zugänglichen externen Prozessparametern ermittelt. Aussagen zu möglichen Ursachen für das Versagen der Plasmareinigung in der Tiefe wurden ermittelt.

Arbeitsschritte und Personaleinsatz

Die Bearbeitung des Projektes erfolgte mit den modernen Methoden des Projektmanagements. Dementsprechend wurden Aufgabenbereiche und Arbeitspakete festgelegt (Abb. 3.0.1).

Den beteiligten Forschungseinrichtungen wurde je einer der

Aufgabenbereiche

- A Mikrowellenplasmen INP Greifswald
- B HF-Plasmen IFAM Bremen

zugeordnet, die sie im Rahmen einer gemeinschaftlichen Ablaufplanung parallel abarbeiteten.

	Aufwand																				
Arbeitspakete	мм	2006				2007							2008								
AP1 Testobjekte																					
AP2 Anlagen und Methoden																					
AP3 Basisdaten																				Π	
AP4 Äußere Parameter																					
AP5 Indirekte Separation																					
AP6 Direkte Separation																				Π	
AP7 Synergismen																					
AP8 Reale Bauteile																					
AP9 Dokumentation/ Berichte																					

Abb. 3.0.1 Aufteilung der Arbeitspakete (AP) und zeitliche Planung

Aus den oben bereits genannten Gründen spielten im Bereich A die Wirkung von aktiven Neutralen und energetischen UV-Photonen und im Bereich B die Wirkung von Ionen eine größere Rolle. Vor allem aber wurde mit Hilfe dieser Zweiteilung dem insgesamt sehr komplexen Charakter der Aufgabenstellung Rechnung getragen. Synergieeffekte konnten davon erwartet werden, dass beide Einrichtungen bei ihren Arbeiten die jeweils nicht im Vordergrund stehenden Effekte bzw. Plasmaanregungsformen in angemessener Weise mit berücksichtigten konnten sowie einen intensiven Austausch von Ergebnissen pflegten. Die Intention bei der Aufteilung der Arbeitspakete (AP) war es, nach entsprechenden Vorbereitungsarbeiten schrittweise von Modellsituationen zu realen Szenarien zu gelangen.

3.1 Ergebnisse AP1: Testobjekte

Gegenstand dieser ersten Arbeiten sollte es sein, in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss Kontaminationen auszuwählen und eine Reihe unterschiedlicher, an den Gegebenheiten realer Bauteilen orientierter Testobjekte, zu erstellen und hinsichtlich ihrer Eignung zu erproben.



Abb. 3.1.1.1 Schematische Darstellung der Testsubstrate. Links: Testsubstrat I zur Untersuchung der Reinigungswirkung in einstellbarer Bohrungstiefe durch Einlegen von Substraten in unterschiedlicher Tiefe. Rechts: Testsubstrat II zur Untersuchung der Reinigungswirkung längs der Seitenwände von a) oben und unten offenen Gräben und b) unten geschlossenen Gräben (100 mm x 5 mm x 5 mm). Die eingelegten Substrate bilden eine der Seitenwände.

3.1.1 Testobjekt

Diese Testobjekte müssen zur Unterscheidung typischer Durchströmungsbedingungen (offen, geschlossen) geeignet sein und unterschiedlichen Diffusionsbedingungen von Reinigungsspezies (Löcher. Spalte. Hohlräume) Rechnung tragen können. In Aussicht genommen wurden hierzu spezielle Messobjekte in Form von der Länge nach zerlegbaren Röhren mit unterschiedlichem Durchmesser (aufklappbaren) im speziell für Untersuchungen Aufgabenbereich B und ein zur Plasmawirkung auf den Innenflächen von Mikrogräben mit hohen Aspektverhältnissen entwickelter Testchip im Projektbereich A. Eine Analyse der typischen Abmessungen, die laut der Hinweise der Mitglieder Projektbegleitenden Ausschusses für die Beurteilung des der Spaltgängigkeit relevant sind, ergab, dass die Spalte des Substrates typische laterale Abmessungen 0.5-5 mm und eine Tiefe von 5 bis 50 mm aufweisen sollen. Diese Anforderungen werden durch die in Abb. 3.1.1.1 dargestellten Testsubstrate erfüllt, welche im Rahmen dieses Projektes konstruiert wurden. Die modulare Bauweise erlaubt das Einfügen von Foliensubstraten zwischen die Scheiben. Es werden dabei die Grundflächen von Bohrlöchern unterschiedlicher Tiefe (Abb. 3.1.1.1, links) bzw. die Reinigungswirkung längs der Seitenwände von Durchgangsgräben oder Gräben ohne untere Öffnung simuliert (Abb. 3.1.1.1, rechts). Somit werden systematische Untersuchungen abhängig von der Tiefe der Gräben/Bohrungen möglich.

3.1.2 (Modell-)Kontaminationen

Obligatorisch für die Durchführung von reproduzierbaren Messungen ist die Erarbeitung von Methoden zur definierten Aufbringung von Standardverschmutzungen auf die zu untersuchenden Oberflächen. Als geeignet erschienen hier niedrigviskose Fertigungshilfsstoffe, z.B. Ziehöle. Unterschiedliche Öle wurden zu Beginn der Untersuchungen eingehend hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die beschriebenen Aufgaben untersucht. Beispielhaft sind die Abdampfeigenschaften unter Vakuumbedingungen (Abb. 3.1.2.1) und der Einfluss auf die Reinigungseffizienz (Abb. 3.1.2.2) der verwendeten Öle dargestellt. Anhand der Ergebnisse wurden Öle (Aral Vitam DE 46, Opta 172) für weitere Versuche ausgewählt.



Abb. 3.1.2.1 Abtrag unterschiedlicher Öle (Messung der Massedifferenz vor und nach Evakuierung auf ca. 1 mbar, ohne Zünden eines Plasmas)



Abb. 3.1.2.2 Einfluss der Ölsorte auf die Reinigungseffizienz (Masseverlust nach Plasmabehandlung). Der unterschiedliche chemische Aufbau der Öle resultiert in einem unterschiedlichen Verhalten im Plasma; einige Öle verharzen, einige bleiben flüssig.

Im Laufe der Untersuchungen musste festgestellt werden, dass die Verwendung von Ölen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse so sehr in Abschnitt Frage stellt (vgl. 3.2), dass alternative (trockene) Modellkontaminationen verwendet wurden. Die Suche in angrenzenden Fachdisziplinen kohlenwasserstoffhaltigen führte zu zwei Ersatzsubstraten:

1. Mit amorpher Kohlenwasserstoffschicht (a:C-H) beschichtete Siliziumwafer, an denen mittels Schichtdickenmessung der Effekt eines Reinigungsabtrages reproduzierbar nachweisbar ist.

2. Polypropylen (PP, als Folie) oder Polystyrol (PS; als Vollmaterial). An Folien lässt sich der Masseverlust gravimetrisch bestimmen (Mikrowaage (Sartorius, CCE6,: 0.1 µg. Genauigkeit)) bzw. der Schichtabtrag am Vollmaterial an maskierten Kanten profilometrisch messen (Profilometer, Veeco, Dektak 3ST).

Gasfluss Methan	250 sccm
Bias am Si-Wafer	-130 V
Plasmaleistung	45 W
Prozessdruck	0.045 mbar
Abscheiderate	ca. 3 nm/min

Tab. 3.1.2 Beschichtungsparameter für die Herstellung der verwendeten a:C-H-Schichten

3.2 Ergebnisse AP2: Versuchsanlagen und Methoden

An den Plasmareaktoren waren Anpassungen und spezielle Einbauten für den Vorhabenszweck erforderlich, weil die Untersuchungsmethodik auf dem Wegschalten ausgewählter Plasmawirkungen, also auf Differenzbildungen im weitesten Sinne, beruht. Im Projektbereich A wurden Lösungen für Ausblendung einzelner Wirkkomponenten erprobt. Der Projektbereich B umfasste das Anpassen von Substrataufhängungen genaue Bestimmung von Randschichtspannungen und eine in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen.

3.2.1 Identifizierung geeigneter Analyseverfahren

Nachfolgend aufgeführte Methoden sollten zum Nachweis der Reinigungswirkung in Betracht gezogen und qualifiziert werden, wobei die genaue Bestimmung der Ortsabhängigkeit der Reinigungswirkung ein spezielles Problem darstellte.

- Massendifferenzbestimmung durch Wägung
- Bestimmen der Restkontamination auf der Substratoberfläche bzw. in den Kanälen/Sacklöchern durch Ausspülen mit geeignetem Lösungsmittel und anschließender quantitativer absorptionsspektroskopischer Analyse der Lösung im UV/VIS Bereich (Extinktion)
- Reflektometrie und Ellipsometrie an a:C-H-Schichten
- Profilometrie an zuvor maskierten Kanten

Ziel war das Erreichen einer sicheren Quantifizierungsmethode bzw. der Entwicklung einer geeigneten Methode für Ersatzkontaminationen.

Die Massendifferenzbestimmung von Ölen durch Wägung stellte sich aus verschiedenen Gründen als vergleichsweise kompliziert dar. Die Grundlage der gravimetrischen Bestimmung der Ölmengen beruht auf der Wägung des nach der Plasmabehandlung verbliebenen Öls bzw. des Modellsubstrats einschließlich der Restölmenge. Je nach Substrat (Spaltgeometrie) von bzw. aus dem das Öl abgereinigt werden soll, variiert die durch Plasmaspezies angreifbare Oberfläche. Dazu treten Effekte wie Ölwanderung oder nicht kontrollierbare Benetzung von Wandungen auf, resultierend in unterschiedlichen Ölfilmdicken, die eine reproduzierbare Analyse erschwerten. Das Auswaschen des Restöls mit Lösungsmitteln aus diversen Modellsubstraten führte zu keinen reproduzierbaren Resultaten, da die gesamte Restölmenge nicht extrahiert werden konnte. Die Differenzmessung von ölbeschichteten Al-Folienproben konnte ebenfalls nur mit großer Ungenauigkeit reproduziert werden, da Teile des Ölfilms bei Entfernung der Probe aus dem Modell nach erfolgtem Experiment unkontrolliert im Modell haften blieben.

Gleichfalls wurden Untersuchungen zur Eignung einer Extinktionsmessung zur Bestimmung der Reinigungseffizienz bei Ölkontamination durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben:

(1.) Die Methode erfordert einen hohen präparativen Aufwand (Auswaschen des Öls mit Hexan aus Pipette, Auffangen der Spüllösung in Kolben, Auffüllen auf 10ml Hexan, Probenentnahme in Glasgefäß für UV/VIS-Messung).

(2) Der Messfehler liegt bei den abgetragenen Mengen in einer Größenordnung, die keine sichere Quantifizierung zulässt.

Untersuchungen zur Messung des Wasserkontaktwinkels der plasmabehandelten Oberflächen demonstrierten, dass sich eine deutliche Kontaktwinkeländerung bereits nach kurzer Plasmaeinwirkungszeit (d.h. bereits bei unvollständiger Reinigung) ergibt und diese Methode daher ebenfalls nicht zur Ermittlung der Abreinigung herangezogen werden kann. Daher dienten im späteren Projektverlauf als Modell für den Abtrag von organischen Verunreinigungen ausschließlich alternative (trockene) kohlenwasserstoffhaltige Polymere (s. 3.1). Sowohl a:C-H-Schichten auf Siliziumwafern (Reflektometrie, Ellipsometrie), als auch PP-Folie und PS-Material (Massedifferenz, Profilometrie) ließen eine genügend genaue und reproduzierbare Bestimmung der Abtragsrate zu und ließen sich auch gut in den entworfenen Testblock integrieren (Abb. 3.2.1.2 rechts), so dass alle avisierten Aspektverhältnisse untersucht werden konnten. In Abb. 3.2.1.2 (links) ist exemplarisch der plasmageätzte Bereich einer amorphen Kohlenwasserstoffschicht auf einem Siliziumwafer dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Durchmesser des geätzten Bereiches, der mit 6 mm dem Bohrungsdurchmesser (Spaltdurchmesser) des Testblockes entspricht. Die rechte Seite der Abbildung zeigt, wie die einzelnen Siliziumsubstrate als späterer Spaltboden in die verschieden Tiefen des Testblockes integriert wurden, um verschiedene Spalttiefen bzw. Aspektverhältnisse zu testen.



Abb. 3.2.1.2 Plasmageätzter Bereich einer amorphen Kohlenwasserstoffschicht auf einem Siliziumwafer (links) und Probenaufbau im Testblock (rechts)

Tal	o. 3.2.1.1 Plasr	nabehandlun	igsparam	eter beim Ät	zen der besch	iichteten Si-Wafer

Parameter	Leistung [W]	Zeit [sec.]	O2 Konz. [sccm]	Basis- druck [Pa]	Probenposition
B 1400		1200	200	5	Mitte



Abb. 3.2.1.3 Ellipsometrisch bestimmte Schichtdickenabnahme einer a:C-H-Schicht auf Si-Wafer in Abhängigkeit der Spalttiefe.

Abb. 3.2.1.3 zeigt exemplarisch die ellipsometrisch bestimmte Schichtdickenabnahme einer a:C-H-Schicht auf Si-Wafer in Abhängigkeit der Spalttiefe (oben: absolute Werte, unten: relative Werte). Die Abnahme des Abtrages mit zunehmender Spalttiefe spiegelt sich in den Daten deutlich wieder. Auch reflektometrisch bestimmte Daten konnten in Übereinstimmung mit der Ellipsometrie validiert werden (Abb. 3.2.1.4).



Abb. 3.2.1.4 Vergleich der Messdaten von Reflektometer und Ellipsometer.

Die Ergebnisse der Quantifizierung mittels Schichtdickenmessungen an a:C-H-beschichteten Si-Wafern ergaben einen Fehlerbereich der Schichtdickenmessung von ca. 4% (wenige nm).

Wegen der etwas aufwendigeren Meßprozedur wurde die ellipsometrische Schichtdickenbestimmung nur zu Vergleichszwecken durchgeführt.

3.3 Ergebnisse AP 3: Basisdaten der Reinigungsprozesse

Eine detaillierte Untersuchung der Spaltgängigkeit setzt sicher beherrschte, reproduzierbare Beispiel-Reinigungsprozesse voraus. Ziel des Arbeitspaketes war daher das Gewinnen von Basisdaten für die Prozessführung der Plasmareinigung in den nachfolgenden Arbeitspaketen. Es wurden zunächst ebene, spaltfreie Bauteile unter unterschiedlichen Bedingungen im Plasma gereinigt und der erzielte Reinigungsgrad anschließend analysiert. Begonnen wurde mit Blindversuchen ("Reinigung" im Plasmareaktor unter typischen Prozessbedingungen, jedoch ohne Zünden des Plasmas), um zwischen echten Plasmaeffekten und reinen Vakuum- bzw. Temperatureffekten unterscheiden zu können. Im Ergebnis wurden Bedingungen erarbeitet, die eine reproduzierbare Analyse der Plasmaversuche ohne Einfluss von Vakuum- bzw. Temperatureffekten ermöglichten. Anschließend wurden systematische Untersuchungen zum Einfluss von Behandlungsdauer, Gaszusammensetzung, Pulsfrequenz, Prozessdruck und Plasmaleistung auf die Reinigungseffizienz begonnen. Beispielhaft zeigt Tab. 3.3.1 die Ergebnisse solcher Versuche. Dabei wurde zunächst ein planares Substrat aus Aluminium mit dem Aral Öl DE 46 kontaminiert und in einem Plasmareaktor mit RF-Anregung gereinigt. Die Ölabnahme wurde gravimetrisch bestimmt.

Tab. 3.3.1 Reinigungseffizienz der Plasmareinigung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern. Die generellen Plasmaparameter sind Behandlungsdauer: 600s, Gasfluss: 200 sccm O₂, Leistung 1400W. Der geänderte Parameter pro Versuch ist jeweils in der Tabelle mit angegeben. Alle anderen Parameter sind jeweils konstant gehalten.

Versuch	Geänderter Parameter	Ausgangs- Ölmenge [mg]	Abnahme (%)		
1	600s	27,5	40,5		
2	900s	32,7	45,3		
3	1200s	29,5	53,9		
4	50 scom Ar + 150 scom O2	40,2	48,4		
5	1000W	30,1	28,6		
6	1800W	35,5	80,9		

Wie aus Tab. 3.3.1 ersichtlich, konnte ein Ölabtrag um bis zu 80% erreicht durch längere Behandlungsdauer wie werden. Sowohl höhere Plasmaleistung verbessert sich der Reinigungseffekt. Das Zumischen von eine gut messbare Veränderung Argon bewirkt ebenfalls der Reinigungswirkung. Damit konnte das Ziel erfüllt werden Plasmaparameter zu finden, welche sich zur Feinreinigung eignen. Es war insbesondere zu erwarten, dass sich durch Parametervariationen innerhalb dieses Parameterfeldes signifikante Aussagen über die Reinigungswirkung der einzelnen Plasmakomponenten ableiten lassen.

Analog wurden für die Reinigung im Mikrowellenplasma folgende Standardbedingungen durch Untersuchungen von ebenen Substraten ermittelt und dienten als Ausgangswerte für die weitere Optimierung.

3 3 3	· ·					
Parameter	Standardbereich					
Leistung	1200 W					
Druck	5-100 Pa					
effektive Behandlungszeit	600 s					
Gasfluss O ₂	5-60 sccm					
Ar	0-40 sccm					
Pulsdauer	10 ms					
Puls-Pauseverhältnis	1/11/19					

Tab. 3.3.2 Standardbedingungen für die Reinigung im Mikrowellenplasma.

3.4 Ergebnisse AP4: Äußere Prozessparameter und Spaltgängigkeit

Wichtigste Aufgabe dieses Arbeitspaktes war die ausführliche Charakterisierung der Spaltgängigkeit der unterschiedlichen Testobjekte bei äußeren Parametervariationen entsprechend den zuvor ermittelten Möglichkeiten. Zu den durchzuführenden Variationen der Parameter gehörten Änderungen am Substrat (Substrattemperatur, Reaktorposition), der Art der Kontamination und der Plasmaprozess-Parameter (Druck, Gasflüsse und -zusammensetzung, Anregungsbedingungen, Behandlungsdauer.

3.4.1 Einfluss der Substratposition im Reaktor

Vergleichende Studien mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Testblock unter Variation der Substratposition im Plasmareaktor hatten zum Ziel, den Einfluss der Probenposition relativ zu der Elektrode zu untersuchen. Daneben sollten die Ergebnisse genutzt werden, um für die weiteren Parameterstudien eine reproduzierbare Versuchsanordnung zu etablieren. Der Aufbau der verwendeten Plasmareaktoren ist in den Abb 3.4.1.1 - 3 dargestellt.



Abb. 3.4.1.1 Schematischer Aufbau eines Plasmareaktors mit RF-Anregung (exemplarisch)



Abb. 3.4.1.2 Fotografische Darstellung des verwendeten Plasmareaktors mit RF-Anregung (rechts) und schematische Darstellung der Behandlungskammer (links)



Abb. 3.4.1.3 Foto und schematischer Aufbau des verwendeten Plasmareaktors mit Mikrowellenanregung

Aufgabenbereich A:

Unter Variation des Abstandes zum Einkoppelfenster wurden im Mikrowellenplasma Bedingungen für eine optimale Substratposition gefunden. Als Behandlungsposition für die Substrate ergab sich dabei eine Position im Reaktor, an der erfahrungsgemäß hohe Plasmadichten und damit hohe Konzentrationen an reaktiven Spezies herrschen, unter Berücksichtigung, dass das Substrat die Arbeitsweise der Mikrowellenguelle nicht beeinträchtigt. Abb. 3.4.1.4 zeigt einen Vergleich von zwei unterschiedlichen Positionen: den als optimal ermittelten Abstand 50 mm und ein Abstand von 110 mm zwischen Mikrowellenfenster und Substratoberkante. Es ergibt sich z.B. im cw-Modus bei einer Spalttiefe von 5mm für den Abstand von 50 mm eine Ätzrate, die doppelt so groß ist wie für 110 mm Abstand. Außerdem fällt bei 110 mm die Ätzrate mit der Spalttiefe stärker ab.



Abb. 3.4.1.4 Einfluss der Substratposition auf Ätzrate PP, links: 50 mm unter Einkoppelfenster, rechts: 100 mm unter Einkoppelfenster, Mikrowellenentladung, 1200W, 10Pa, QO2 5 sccm, x-Achse: Bohrungstiefe

Aufgabenbereich B:

Die variierten Substratpositionen und die verwendeten Plasmaparameter sind in Abb. 3.4.1.5 bzw. Tab. 3.4.1.1 dargestellt. Ausgehend von der in Vorversuchen definierten Referenz-Position in der Mitte des Reaktors (Position 2), wurde die Position in x- und y-Richtung variiert, sowie die Lage der Spaltöffnung relativ zur Elektrodenfläche.



Abb. 3.4.1.5 Schematische Darstellung der variierten Substratpositionen (hochkant= Spaltöffnung zur Elektrode, eben= Spaltöffung 90° zur Elektrode)

Tab. 3.4.1.1 Plasmabehandlungsparameter beim Ätzen der beschichteten Si-Wafer im Testblock

Leistung [W]	Zeit [sec.]	O2 Konz. [sccm]	Ar Konz. [sccm]	Basis- druck [Pa]
1400	600	150	50	5

Die Ergebnisse (Abb. 3.4.1.6) zeigen einen deutlichen Einfluss der Substratposition auf die Reinigungswirkung im Spalt bzw. die ermittelten Ätzraten als Funktion der Spalttiefe. In der vertikalen Richtung waren bei der Position 2 (Elektrodenhöhe) im Vergleich zu Position 1 (oben) bzw. 3 (unten) bei freier Exposition verstärkte Ätzraten zu beobachten. Im tiefen Spalt war dieser Effekt dagegen aufgehoben. Dies ist mit der lokalen Verteilung reaktiver Spezies zu erklären, die im Bereich und auf Höhe der Elektrode in einer höheren Dichte auftreten und somit an der Oberfläche bei Position 2 vermehrt Reaktionen mit der Substratoberfläche verursachen können. Für die Reinigung/Reaktion im tiefen Spalt ist das Vorhandensein reaktiver Spezies notwendig, welches scheinbar nicht direkt von der Konzentration an der Oberfläche abhängt. Weiterhin folgte aus elektrodennaher Position eine erhöhte Spaltgängigkeit (höhere Ätzrate). Erklärung hierfür ist vermutlich die in der unmittelbaren Umgebung der Elektrode ansteigende Dichte der reaktiven Spezies.

Die aufrechte Postion (Spaltöffnung zur Elektrode orientiert) des Substrats verbesserte die Spaltgängigkeit ebenfalls stark (Faktor 2-5). Dieser Effekt ist im tiefen Spalt nahezu kompensiert. Dies ist auf den Einfluss der lonenkomponente zurückzuführen, welche jedoch durch Rekombinationseffekte vermutlich nicht in ausreichender Zahl in große Spalttiefen gelangen.



Abb. 3.4.1.6 Ellipsometrisch bestimmte Schichtdickenänderungen von a:C-H-Schicht auf einem Si-Wafer in Abhängigkeit von der Spalttiefe (Einfluss der Substratposition im Reaktor).

3.4.2 Einfluss der Art der Kontamination

Nach den erfolgten Untersuchungen zur Art der Kontamination (vgl. Abschnitt 3.2.1), wurde eine Richtungsentscheidung zugunsten der (trockenen) Modellkontamination a-C:H-Schicht, PS, PP und PE getroffen. Ziel der Versuche zum Einfluss der Art der Kontamination war der Vergleich der jeweiligen Ätzraten.



Abb. 3.4.2.1 Äquivalenz der Messverfahren zur Ermittlung der Ätzrate: PS (Profilometrie), PP (Gravimetrie) 1200W, 10Pa, QO2 5 sccm



Abb. 3.4.2.2 Einfluss der Art der Kontamination auf die Ätzrate in Abhängigkeit der Spalttiefe (Leistung: 1400 W, Zeit: 600 Sek., O₂-Konz. 150 sccm, Ar-Konz. 50 sccm, Druck: 5 Pa)

Aufgabenbereich A:

In Abb 3.4.2.1 sind die mit zwei unterschiedlichen Materialien (PE und PP) erhaltenen relativen Verläufe des Abtrages in der Tiefe dargestellt, die jeweils mit anderen Methoden bestimmt wurden. Ein weiterer Unterschied liegt in der Ausrichtung der jeweiligen Substratanordnung (Seitenwand bzw. Bohrlochboden). Beide Konfigurationen zeigen einen relativ ähnlichen Verlauf, die absolute Ätzrate bei SP liegt um den Faktor 4 höher.

Aufgabenbereich B:

Der Vergleich beider Modellkontaminationen ergab Unterschiede in der Abtragsrate im RF-Plasma (vgl. Abb. 3.4.2.2). Die Abtragsrate beim PP ist gegenüber der a-C:H-Schicht auf Si-Wafer bis zu Faktor 15 höher, was auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung zurückzuführen ist (Vernetzung der a-C:H-Schicht).

3.4.3 Einfluss der Plasmaprozess Parameter

Aufgabenbereich A:

Die systematische Variation der Prozessparameter in der Mikrowellenentladung erstreckte auf die Parameter sich Mikrowellenleistung, Gasflüsse, Pulsregime und Kammerdruck. Abb. 3.4.3.1 zeigt zusammenfassend die wichtigsten sich daraus ergebenden Trends für 3 unterschiedliche Tiefen.



Abb. 3.4.3.1 Übersicht über die Effektivität des Materialabtrages in Abhängigkeit von den Prozessparametern für unterschiedliche Tiefen in der Mikrowellenentladung

Aufgabenbereich B:

Im Plasmareaktor mit RF-Anregung wurden die Prozessparameter RF-Leistung, Kammerdruck und Gaszusammensetzung (N₂, N₂O, Ar/O₂, O₂) in Bezug auf die Spaltgängigkeit systematisch variiert. Die Substratposition wurde bei allen Versuchen mit Position 2 (Mittig, Aufrecht, d.h. eben) konstant gehalten. Abb. 3.4.3.2 zeigt die entsprechenden Ergebnisse und Tab. 3.4.3.1 die jeweiligen Prozessparameter.



Abb. 3.4.3.2 Ellipsometrisch bestimmte Schichtdickenänderungen von a:C-H-Schicht auf Si-Wafer in Abhängigkeit der Spalttiefe (Einfluss der Plasmaprozess-Parameter).

Tab. Testb	3.4.3 lock	.1	Plasmab	ehandlungs	paramete	er beim	Ätzen	der	beschi	chteten	Si-Wafer	im
	Г											

Variierter Parameter	Leistung [W]	Zeit [sec.]	O2 Konz. [sccm]	N2 /N2O Konz. [sccm]	Ar Konz. [sccm]	Basis- druck [Pa]
Leistung	1000-1800	600	150	-	50	5
Druck	1400	600	150	-	50	3-20
Gas	1400	600	100-400	0-200	0-50	5

Aus diesen Untersuchungen lassen sich für beide Aufgabenbereiche übereinstimmend folgende Aussagen gewinnen:

Mit zunehmender Spalttiefe wird ein exponentieller Abfall der Ätzrate beobachtet.

Steigende Generatorleistungen führen zu erhöhter Ätzrate in allen untersuchten Spalttiefen, bedingt durch eine erhöhte Dichte der reaktiven Spezies im Reaktorvolumen.

Die Absolutwerte der maximal zu erzielende Ätzraten sind dabei vom Material abhängig.

Während höhere Drücke (20 - 50 Pa) besser zur Reinigung glatter Oberflächen geeignet sind, ist unter diesen Bedingungen die Ätzrate in Spalten stark reduziert. Geringere Drücke bewirken eine bessere Spaltgängigkeit auf Kosten der Ätzraten in geringen Tiefen (Abb. 3.4.3.2, oben rechts). Erklärt werden kann das, wenn man einen durch chemische Oberflächenreaktionen dominierten Materialabtrag annimmt. Ein höherer Druck bewirkt eine höhere Konzentration von reaktiven Spezies an der Oberfläche und damit eine höhere Ätzrate. In der Tiefe jedoch, führt die bei höherem Druck stark verkürzte freie Weglänge zu einer effektiveren Reduktion der reaktiven Spezies.

Bezüglich des Sauerstoff-Flusses existiert ein Optimum: Bei konstantem Druck führen geringe Sauerstoff-Gasflüsse zu höheren Ätzraten (im flachen Spalt). Bei höheren Gasflüssen wird die Ätzrate verringert. Es findet eine Verdünnung des angeregten Sauerstoffs z.B. durch abregende Stöße und verstärkten Abtransport / Verringerung der Verweildauer der reaktiven Spezies im (aktiven) Plasma statt, was sich in geringeren Ätzraten niederschlägt. Bei Gasflüssen unterhalb des Optimums können hingegen nicht genügend reaktive Teilchen produziert werden.

Bei der Variation der Gaszusammensetzung wurde nur ein minimaler Unterschied zwischen N_2O zu N_2 beobachtet. Als Erklärung werden Wandeinflüsse (adsorbiertes Wasser) im Reaktor angeführt. Die Beimischung von Ar im O_2 -Plasma erhöht die Ätzraten im HF-Plasma.

3.5 Ergebnisse AP 5 und AP 6: Separation der Wirkkomponenten

Von der direkten und indirekten Separation der Wirkkomponenten wurden entscheidende Hinweise über die Mechanismen der Spaltgängigkeit und deren Begrenzung erwartet. Dabei sind als die wichtigsten, zu separierenden Komponenten einerseits UV-Photonen und andererseits lonen mit einer anisotropen Geschwindigkeitskomponente in Richtung Oberfläche anzusehen. Als Methoden, die Rückschlüsse zur Unterscheidung der Wirkkomponenten ermöglichen, wurden angewand:

- Untersuchung eines durch lonenbombardement im reinen Ar-Plasma hervorgerufenen physikalischen Ätzabtrages

- Anlegen einer zusätzlichen Gleichspannung zur Schaffung einer höheren RF-Randschichtspannung

- Änderung der Aufhängung/Positionierung des Substrates innerhalb des Reaktors zur Beeinflussung des Photonenstromes auf die Oberfläche.

3.5.1 Einfluss der Ionenkomponente (DC-Bias)

Durch das Anlegen einer zusätzlichen Gleichspannung (DC Bias) erhöht sich die Randschichtspannung über dem Substrat. Daher erreichen Ionen mit höherer kinetischer Energie die Oberfläche. In Abb. 3.5.1.1 sind die Versuchsergebnisse für einen ausgewählten Parametersatz (vgl. Tab. 3.5.1.1) dargestellt. Es wurde ein signifikanter Einfluss durch die angelegte Bias-Spannung beobachtet. Direkt an der Substratoberfläche (Spalttiefe Null) war der Effekt gering, im Spalt dagegen umso deutlicher. Es ist davon auszugehen, dass bei den verwendeten Versuchsbedingungen direkt an der Oberfläche (freie Exposition, hohe Strömung + Zugänglichkeit der reaktiven Spezies) kein Mangel an reaktiven Spezies vorlag. Daher konnte dort ein zusätzlicher Reinigungseffekt durch das Anlegen des DC-Bias nicht aufgelöst werden. Im Spalt zeigte sich ein deutlicher Einfluss für Spaltgängigkeit (erhöhte Ätzraten) durch die Ionenkomponente. Ein Effekt war bis zu einer Spalttiefe von 30 mm nachweisbar, verbunden mit einer Steigerung der Reinigungswirkung bzw. Ätzrate bis zu 400% im flachen Spalt (5-20 mm).

Tab. 3.5.1.1 Plasmabehandlungsparameter beim Ätzen der beschichteten Si-Wafer im Testblock (Versuche mit DC-Bias)

Leistung [W]	Zeit [sec.]	O2 Konz. [sccm]	Ar Konz. [sccm]	Basis- druck [Pa]	Bias [V]
1400	600	150	50	5	0, -10,60



Abb. 3.5.1.1 Ellipsometrisch bestimmte Schichtdickenänderungen von a:C-H-Schicht auf Si-Wafer in Abhängigkeit der Spalttiefe (Einfluss von DC-Bias)

In einem zweiten Schritt wurden unter Anlegung einer DC-Bias-Spannung die äußeren Parameter Druck bzw. Leistung variiert, um diese mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.4 zu vergleichen (ohne DC-Bias). Die Ergebnisse (vgl. Abb. 3.5.1.2) bestätigen die Trends aus den Versuchen ohne Bias, bzgl. erhöhter Ätzraten sowie der Spaltgängigkeit.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass der Einfluss der Leistung bzw. DC-Bias an einen höheren Energieeintrag gekoppelt ist, welcher u.U. noch eine anteilige Temperaturabhängigkeit beinhaltet. Zu einer endgültigen Aufklärung könnten hier Versuche mit gezielter Substratheizung beitragen.



Abb. 3.5.1.2 Einfluss von Leistungs- und Druckvariationen unter DC Bias (Zeit: 600 Sek., O_2 -Konz. 150 sccm, Ar-Konz. 50 sccm, Bias: -30 V)

3.5.2 Einfluss des Ionenbombardements (reines Argon vs. O₂/Ar)

Ergänzend zur Untersuchung des Einflusses des verwendeten Prozessgases in Abschnitt 3.4 wurden gezielt Versuche in reiner Argon-Atmosphäre mit dem Ziel durchgeführt, den Anteil des physikalischen Ätzens zu intensivieren. Die Ergebnisse, dargestellt in Abb. 3.5.1.6 (links), deuten darauf hin, dass dieser Anteil für sich genommen jedoch nicht die dominierende Rolle spielt, insbesondere gemessen an den Ätzraten bei einer vergleichbaren Versuchsanordnung unter O₂/Ar-Atmosphäre (Abb. 3.5.1.6 rechts).



Abb. 3.5.1.6 Einfluss physikalisches Ätzen mit Argon unter Variation des Prozessdruckes

3.5.3 Einfluss der UV-Strahlung

Die als optimal gefundenen Sauerstoffentladungen strahlen sehr schwach im UV-Bereich (Abb. 3.5.3.1). Die UV Emission der Entladung entstammt dem 3064-Angström-System des OH Radikals.



Abb. 3.5.3.1 Optische Spektroskopie, Übersichtsspektrum, gepulstes Sauerstoffplasma, 11 Pa; 10 sccm, 2.45 GHz, 1200 W, Pulsfrequenz 10 Hz, duty cycle 1:10

Um trotzdem den Einfluss der UV-Strahlung separat untersuchen zu können, wurden in beiden Plasmaanlagen Versuchsaufbauten mit UV-Lampen montiert.

Im Bereich A handelte es sich dabei um einen Hg-Linienstrahler (254 nm) (Seitner-Lampe: betrieben mit 3W RF @13.56 MHz, Hg-Niederdruckentladung in Quarzglas, mit dem ölverunreinigte Al-Proben unter Vakuumbedingungen bestrahlt wurden.

Die Kenndaten des im Bereich B verwendeten Xeradex-Strahlers sind in Abb. 3.5.3.2 aufgeführt.

Aufgabe war die gezielte Verstärkung der UV-Emission, um so deren Einfluss auf die Reinigungseffizienz und Spaltgängigkeit zu untersuchen. Abb. 3.5.3.2 - 3.5.3.4 stellen den experimentellen Aufbau und die Ergebnisse dar.



Xeradex Excimerlampen-Bestrahlungssystem

Abb. 3.5.3.2 Kenndaten des verwendeten Xeradex Excimerlampen-Bestrahlungssystems



Prozessparameter

- Strahlungsenergie: ca. 45,5 Ws/cm²
- Prozessgas: N₂ (p=1 bar, vorher
- abgepumpt auf 50mbar), geringfügig O₂

• t = 10 min

Abb. 3.5.3.3 Schematischer Versuchsaufbau und Parameter bei der Anwendung des UV-Strahlers (Substrat: a:C-H-Schicht auf Si-Wafer)



Abb. 3.5.3.4 Einfluss von UV-Strahlung auf die Ätzrate in Abhängigkeit vom Abstand zum UV-Strahler (Substrat: a:C-H-Schicht auf Si-Wafer)

Die Versuche mit Xeradex UV-Lampen auf a-C:H zeigten nur einen unmerklichen Abtrag (ca. 0.3 nm/min).

Der Abtrag von Öl mit UV-Strahlung zeigte ähnlich geringe Raten. Hinzu kommt hier, dass die anfänglichen Raten (in Höhe von etwa 15% der Rate in der Mikrowellenentladung mit O₂) mit zunehmender Prozesszeit durch eine verstärkte Vernetzung des abzutragenden Ölfilms zusätzlich absinken.

Der Einfluss der UV-Strahlung am Ätzprozess kann unter diesen Bedingungen somit als nicht ausschlaggebend bezeichnet werden (< 5%). Unterstützt wird diese These durch die indirekte Separation des Einflusses der UV-Strahlung aufgrund der Experimente unter Lageänderung der Bohrungen der Testsubstrate in der Mikrowellenentladung. Bei direkter Sichtlinie zur aktiven Plasmazone ist von einem intensiveren Photonenstrom auf die zu reinigende Oberfläche auszugehen. Es wurde hier jedoch ebenfalls eine weitgehende Unabhängigkeit der Ätzrate von der Lage der entsprechenden Bohrung beobachtet (senkrecht, mit direkter Sichtlinie zur aktiven Plasmazone bzw. waagerecht, ohne Sichtlinie).

3.6 Ergebnisse AP7: Synergismen

Dieses Arbeitspaket diente zur Systematisierung der in den vorangegangenen Abschnitten gefundenen Resultate und der Ableitung von generellen Aussagen zur Reinigungseffektivität, deren Gültigkeit sich weiter erstreckt, als auf die speziell untersuchten Vakuumapparaturen.

3.6.1 Verallgemeinerung der Abhängigkeit der Ätzrate von Druck und Tiefe

Im Mittelpunkt dieser Überlegungen stand die Formulierung eines Zusammenhangs für die Effektivität des Ätzabtrages abhängig von der Tiefe. Es stellt sich heraus, dass sich der Materialabtrag in der Tiefe z

durch eine Exponentialfunktion darstellen lässt. Mit der Ätzrate R(z) und den Fitparametern A_0 und L ergibt sich die folgende Form:

$$R(z) = A_0 \exp(-z/L) \tag{1}$$

. .

Eine auf diese Weise angefittete Funktion ist in Abb. 3.6.1.1 dargestellt. A_0 and L können aus den experimentellen Messwerten für jede Anlage ermittelt werden und lassen somit Rückschlüsse für die Entwicklung der Ätzrate durch Interpolation von nicht untersuchten Parameterbereichen zu.



Abb. 3.6.1.1: Die Abhängigkeit der Abtragsrate in der Tiefe kann durch einen exponentiellen Abfall beschrieben werden. Hier ist exemplarisch eine Exponentialkurve an die Messwerte für den Abtrag von PS im Testsubstrat II angefittet. (1200W, 2.45 GHz, 10 Pa, 5 sccm O2, 10% duty cycle, 10Hz Pulsfrequenz)



Abb. 3.6.1.2: Exponentialmodell, Druckabhängigkeit der Fitparameter Ao und L

In Abb. 3.6.1.2 sind beispielsweise die sich aus Abb. 3.6.1.1 ergebenden Werte dargestellt. A_0 ist proportional zum Kammerdruck und kann mit einer linearen Abhängigkeit gefittet werden. *L* dagegen verhält sich

umgekehrt proportional zum Druck. Die Druckabhängigkeit von *L* zeigt Ähnlichkeiten zur Druckabhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Moleküle λ . Aus der gaskinetischen Formel mit dem Molekülradius r ergibt sich :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi r^2 p}$$
(2)

Allerdings repräsentiert der Parameter *L* nicht die gleiche freie Weglänge aus (2), sondern er kann interpretiert werden als ein Maß für die freie Fluglänge eines reaktiven Moleküls bis dieses einen reaktiven Wandstoß erleidet, der zum Materialabtrag führt. Die Länge von *L* sollte daher größer als λ sein, für die hier bestehenden stoßbestimmten Bedingungen ist $L \approx 10\lambda$.

Der Parameter A_0 beschreibt die Ätzrate in der Tiefe 0. Die Übereinstimmung von A_0 mit dem Experiment ist für Tiefen größer als 10 mm zufriedenstellend. Bei kleinen Tiefen weicht der Parameter ab (Faktor 0.3 bei 10 Pa), da das Modell weitere Effekte, welche an der Oberfläche zusätzlich zum Tragen kommen, nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe der Modellvorstellung lässt sich die Abhängigkeit der Ätzratenabhängigkeit vom Druck und von der Spalttiefe darstellen (Abb. 3.6.1.3). Die experimentellen Befunde werden hierdurch gut wiedergegeben. Darstellung Die demonstriert auch. dass der Druckbereich, in dem optimale Abtragsraten erzielt werden können, mit wachsender Tiefe schmaler wird, d.h. die genaue Wahl des Prozessdruckes wird mit wachsender Tiefe entscheidender.



Abb. 3.6.1.3: Abhängigkeit der aus dem Exponentialmodell berechneten Ätzrate vom Kammerdruck und von der Spalttiefe

3.6.2 Parameterkombination zur Optimierung der Spaltgängigkeit

Auf Basis der oben dargestellten Ergebnisse wurden Start-Parameter ausgewählt, mit dem Ziel, die Spaltgängigkeit zu optimieren und die Vorhersagen praktisch zu prüfen.

Die Verbesserung der Ätzwirkung in Tiefen um 30 mm durch die Wahl optimaler Parameter ist in Abb. 3.6.2.1 demonstriert. (Bereich A). Die Ergebnisse der Versuchsauswertungen für den Bereich B sind in Abb. 3.6.2.2 und 3.6.2.3, die zugehörigen Versuchsparameter in Tab. 3.6.2.1, dargestellt. Im Fokus standen dabei Studien an a:C-H-Schichten auf Si-Wafern.



Abb. 3.6.2.1: Optimierung der Ätzrate in Abhängigkeit von der Tiefe am Beispiel des Abtrages von PP im senkrechten Graben mit geschlossenem Boden (Testsubstrat II, 1200W, 2.45 GHz, 10 Pa, 5 sccm O₂, 10% duty cycle, 10Hz Pulsfrequenz)

Tab. 3.6.2.1 Prozessparameter zur Optimierung der Spaltgängigkeit (RF-Plasma)

Parameter	Leistung [W]	Zeit [sec.]	O2 Konz. [sccm]	Ar Konz. [sccm]	Basisdruck [Pa]	Bias [V]	Probenposition			
1		200			20]]		
2	1800	500			3	-60	Aufrecht, nahe Elektrode	5- W -		
3		150			20			80 Pote-2		
Referenz A			150	50	50	50		-	Flach, Mitte	
Referenz B	1400	600			5	-	Aufrecht, nahe Elektrode	25		
Referenz C						- 60	Flach, Mitte			



Abb. 3.6.2.2 Wirkung unterschiedlicher Parameterkombinationen im Hinblick auf optimierte Spaltgängigkeit (links: absoluter Schichtabtrag a:C-H-Schicht, rechts: Ätzrate)



Abb. 3.6.2.3 Kombination ausgewählter Parameter im Hinblick auf optimierte Spaltgängigkeit im Vergleich

Durch die Optimierung der Parameter basierend auf den Ergebnissen in 3.5 wurden Hinblick auf optimierte Spaltgängigkeit im und Reinigungswirkung signifikante Steigerungen beobachtet. Die Ätzraten übertrafen die Ausgangswerte (Referenz-Parameter) z.T. um 800%. Eine Erklärung muss die unterschiedlichen Wirkkomponenten berücksichtigen. Der Einfluss einer am Substrat angelegten DC-Bias-Spannung wurde bereits in Abschnitt 3.5 diskutiert. Die Ätzwirkung wird durch einen direkten Ionenbeschuss erhöht und somit die Reinigungswirkung signifikant gesteigert.

Durch Verringerung des Prozessdruckes konnte ein gesteigerter Abtrag für große Spalttiefen erzielt werden (vgl. Abb. 3.6.2.2 links). Bei niedrigen Drücken (p < 10 Pa) kommt neben einer besseren Konservierung der gerichteten energetischen Ionen auch ein begünstigter Transport reaktiver Spezies in die Tiefe der Spalte zum Tragen. Somit wirkt sich auch bei einem angenommenen chemischen Wirkmechanismus durch die erhöhte Diffusion und weniger Rekombination ein niedriger Druck positiv auf die Ätzrate in der Tiefe aus. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass der Transport auch durch Stöße mit der Wand erfolgt, unter teilweiser Erhaltung der Reaktivität, da nicht jeder Wandstoß einen Verlustprozess (Rekombination, chem. Reaktion) darstellt. Ergebnis ist eine bessere Spaltgängigkeit sowie eine intensivierte Ätzrate auch im tiefen Spalt.

Demgegenüber gelten für die ebene Oberfläche andere optimale Bedingungen. Hier findet sich der optimale Bereich in dem maximale Reinigungswirkung erzielt wird bei höherem Kammerdruck, dem Druck bei dem die Dichte der reaktiven Spezies an der Oberfläche maximal wird.

Gleichfalls wurde der Einfluss der Probenorientierung im Reaktor zur Optimierung genutzt. Die in Tab. 3.6.2.1 dargestellte senkrechte Position in Elektrodennähe führt zu erhöhter Spaltgängigkeit, hier wirkt sich die direkte Sichtlinie zur aktiven Plasmazone/Elektrode als Vorteil aus (Begünstigung der ionische Komponente). In diesem Zusammenhang kann jedoch ein Beitrag der (durch die Position) veränderten Gasströmung im Reaktor nicht ausgeschlossen werden.

Der Einflussfaktor Prozessdauer ist relevant für den Praxistransfer und wurde ebenfalls untersucht. Hierbei wurde deutlich, dass eine verkürzte Prozesszeit durchaus zu vergleichbaren Ergebnissen an der Oberfläche bzw. an flachem Spalt führen kann. Lediglich für gesteigerte Reinigungswirkung in tiefen Spalten ist eine darüber hinaus verlängerte Prozesszeit erforderlich. Dafür verantwortlich ist die diskutierte Abnahme der Spezieskonzentration in der Tiefe.

3.7 Ergebnisse AP 8 Spaltgängigkeit an realen Bauteilen

Ziel dieses Arbeitspaketes war die Überprüfung der Erkenntnisse und Problemlösungsvorschläge an realen Bauteilen, die nach den Vorgaben des projektbegleitenden Ausschusses ausgewählt wurden. Der Übertrag der Erkenntnisse vom Modellsubstrat auf reale Bauteile wurde am Beispiel der Aktivierung von filigranen Strukturen durchgeführt. Als reales Bauteil wurde ein Tintenleiter für einen Füllfederhalter ausgewählt, dessen feinstrukturierte Oberfläche ein gutes Beispiel für eine Plasmabehandlung von Spalten unter Praxisbedingungen darstellt (Abb. 3.7.1).



Abb. 3.7.1 Foto des verwendeten Tintenleiters (Material: ABS Acrylnitril Butadien Styrol). Links: Rückansicht, rechts: Seitenansicht

Der Tintenleiter transportiert die Tinte des Füllfederhalters zur Feder, sorgt bei geringerem Luftdruck (z.B. im Flugzeug) für den notwendigen Druckausgleich und nimmt mit den Lamellen in einem gewissen Maße die überschüssige Tinte auf. Charakteristisch ist seine Struktur mit feinen Kunststofflamellen.

Im Anlieferungszustand sind die ausgewählten Tintenleiter oberflächlich verunreinigt, so dass beim Eintauchen in ein Becherglas mit Tinte keine Tinte in den oberen Bereich des Tintenleiters aufsteigt.

Um die Funktionsfähigkeit des Leiters herzustellen, muss dessen Oberflächenenergie angehoben werden. Das wird durch die Abreinigung der organischen Verunreinigungen erreicht. Hier ist zu bemerken, dass die notwendige Erhöhung der Oberflächenenergie auch bei unvollständiger Abreinigung erreicht wird, weil die Plasmabehandlung auch die Dichte der (polaren) funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des organischen Films erhöht. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung kann der Effekt der Plasmabehandlung mittels Eintauchen der Tintenleiter in einem mit Tinte gefüllten Becherglas verifiziert werden (Abb. 3.72). Abb. 3.7.3 zeigt exemplarisch den Ablauf der durchgeführten Versuche bzw. die Änderung des Füllstands der Füllhaltertinte im plasmabehandelten Tintenleiter. Bei einem nicht plasmabehandelten Tintenleiter (Referenz) ist auch noch nach über 5 min keine Tinte in die Lamellen hochgestiegen. Eine Plasmabehandlung mit Standardparametern führt dagegen zu einer deutlich schnelleren Benetzung. Die zeitliche Abhängigkeit der Füllstandsentwicklung ist in Abb. 3.7.3 (unten) dargestellt.



Abb. 3.7.2 Eintauchen eines plasmabehandelten Tintenleiters in Füllhaltertinte, Farbe königsblau (Fa. Barock Bürobedarf GmbH), (a: vorher, b: hinterher)



Abb. 3.7.3 Exemplarische Darstellung der zeitlichen Abhängigkeit der Füllhöhe von Füllhaltertinte in plasmabehandelten Tintenleitern (unten: Plasmabehandlungszeit: 6min).

Aufgrund der im Rahmen des Projektes erworbenen Erkenntnisse konnten die Plasmaparameter für den Zweck der Spaltgängigkeit weiter optimiert werden (Abb 3.7.4 und 3.7.5). Abb. 3.7.4 stellt die zeitliche Füllhöhenentwicklung von Tintenleitern, die unterschiedlich lange im Plasma behandlet wurden bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen gegenüber. Die erzielte Steigerung in der Spaltgängigkeit durch eine längere Prozesszeit ist deutlich zu beobachten. Deutlich früher wird eine höhere Füllhöhe erreicht. Alle Versuche haben eine Sättigung gemein, die sich in einer begrenzten Spaltgängigkeit, abgelesen an der max. erzielbaren Füllhöhe der Tinte im Tintenleiter nach einer festgelegten Zeit, ausdrückt.



Abb. 3.7.4 Zeitliche Abhängigkeit der Füllhöhe von Füllhaltertinte im plasmabehandelten Tintenleiter von der Behandlungszeit (O₂-Plasma)

Diese Ergebnisse belegen, dass eine Optimierung der Plasmaparameter zur Verbesserung der Spaltgängigkeit an den realen Bauteilen auf Basis der im Vorhaben erarbeiteten Ergebnisse möglich ist. Die Daten (Tab. 3.7.1, Abb. 3.7.5) zeigen nicht nur eine absolut gesehen maximierte Spaltgängigkeit, sondern diese auch noch in einer deutlich reduzierten Zeitspanne.

Die Überprüfung der Erkenntnisse und Problemlösungsvorschläge an realen Bauteilen bestätigte die wissenschaftlichen Erkenntnisse, die am Modellsubstrat gesammelt wurden. Innerhalb dieses Arbeitspaketes konnte somit die Übertragbarkeit der Erkenntnisse am Modellsubstrat auf reale Bauteile erfolgreich demonstriert werden.

Parameter	Leistung [W]	Zeit [sec.]	O2 Konz. [sccm]	Ar Konz. [sccm]	Basis- druck [Pa]	Probenposition	Proben- Orientierung
A (Referenz)	1400	600	150	50	5	Mitte	Parallel zur Elektrode
Optimiert	1800	600	150	50	20	Elektrodennah	Senkrecht zur Elektrode

Tab. 3.7.1 Parametersätze für Plasmafeinreinigung



Abb. 3.7.5 Zeitliche Abhängigkeit der Füllhöhe der Tintenleiter in Abhängigkeit der Plasmabehandlung. Vergleich von Standardparametern (A) mit optimierten Parametern (gefülltes Dreieck)

Allgemeine, praktische Schlussfolgerungen für die Reinigung in Spalten (Handreichung für den Praktiker)

- Bei sauerstoffhaltigen Gasmischungen ist unter Umständen eine Zumischung von Edelgasen vorteilhaft.
- Der zusätzliche Beschuss mit energetischen lonen wirkt sich positiv auf den Reinigungseffekt aus.
- Mit wachsender Tiefe der Spalte wird die Wahl des richtigen Prozessdruckes kritischer.
- In der Regel liegt der für ebene Substrate ermittelte optimale Druck zu hoch, um auch in der Tiefe zu optimaler Reinigungseffektivität zu führen. Ein Prozess mit abgestufter Druckreduzierung (eben, Spalte) kann hier vorteilhaft sein.
- Mit zunehmender Spalttiefe wird ein exponentieller Abfall der Ätzrate beobachtet.
- Steigende Generatorleistungen führen zu erhöhter Ätzrate in allen untersuchten Spalttiefen. Die Absolutwerte der maximal zu erzielende Ätzraten sind dabei vom Material abhängig.
- Die Position des Substrates im Reaktor (in Bezug zu aktiven Plasmazone) ist von Belang.
- Im untersuchten Parameterbereich f
 ührten Dr
 ücke zwischen 10 und 20
 Pa zu optimalem Abtrag innerhalb von Spalten mit Aspektverh
 ältnissen
 von 16 und Absoluttiefen um 100 mm.
- Bezüglich des Sauerstoff-Flusses existiert ein Optimum, d.h. eine zu starke O₂-Zufuhr kann sich negativ auf die Konzentration der O-Atome auswirken.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Mit den Arbeiten zum vorliegenden Projekt soll ein Beitrag geleistet werden zum besseren Verständnis der grundlegenden plasmaphysikalischen und plasmachemischen Mechanismen der Spaltgängigkeit von Plasmaverfahren. Den applikativen Hintergrund hierfür bildet die plasmagestützte Feinreinigung von Bauteilen und hier insbesondere die Reinigung innerhalb von Vertiefungen, wie z.B. Spalten, Bohrlöchern etc. . Die Untersuchungen wurden an zwei unterschiedlichen, auch kommerziell für Reinigungszwecke verwendeten, Plasmaanlagen durchgeführt, welche verschiedene Anregungsformen nutzen: 1. Mikrowellenplasmen im Bereich (A) und 2. Hochfrequenzplasmen im Bereich (B).

Für die Arbeiten wurden prototypische, modulare Untersuchungsobjekte entwickelt, welche die Unterscheidung typischer Durchströmungsbedingungen (offen, geschlossen) ermöglichten und unterschiedlichen Diffusionsbedingungen Rechnung trugen. Als geometrische Objekte fanden zylindersymmetrische (Bohrungen, Löcher) und planarsymmetrische (tiefe, lange Spalte) Berücksichtigung. Mit Hilfe dieser Untersuchungsobjekte wurden systematische Parameterstudien zur plasmagestützten Reinigung in sauerstoffhaltigen Gasmischungen durchgeführt. Hierzu mussten zuvor adäquate Modellverunreinigungen getestet und praktikable analytische Verfahren zur verlässlichen Bestimmung der Effektivität der Reinigung verglichen werden.

Im Mittelpunkt der systematischen Untersuchungen stand die Variation der für die Prozesssteuerung zugänglichen externen Prozessparameter sowie der Position der Objekte in der Anlage, mit dem Ziel einer Optimierung der Reinigungseffektivität in der Tiefe.

Weiterhin wurde der Einfluss der einzelnen Wirkkomponenten separat untersucht. Speziell betraf das Fragen zum unterstützenden Bombardement durch energetische Ionen sowie zur Wirkung von UV-Photonen.

Aus den Untersuchungen in den sauerstoffhaltigen Gasmischungen in beiden Anlagen (Mikrowelle und HF) lassen sich die folgenden Ergebnisse zusammenfassen:

Mit zunehmender Spalttiefe wird ein exponentieller Abfall der Ätzrate beobachtet.

Steigende Generatorleistungen führen zu erhöhter Ätzrate in allen untersuchten Spalttiefen. Die Absolutwerte der maximal zu erzielende Ätzraten sind dabei vom Material abhängig. Für PP liegen diese bei etwa 60 nm/min.

Während höhere Drücke (20 - 50 Pa) besser zur Reinigung glatter Oberflächen geeignet sind, ist unter diesen Bedingungen die Ätzrate in Spalten stark reduziert. Geringere Drücke bewirken eine bessere Spaltgängigkeit auf Kosten der Ätzraten in geringen Tiefen.

Im untersuchten Parameterbereich führten Drücke zwischen 10 und 20 Pa zu optimalem Abtrag innerhalb von Spalten mit Aspektverhältnissen von 16 und Absoluttiefen um 100 mm.

Der Abtragsmechanismus innerhalb der Spalte lässt sich über einen durch chemische Oberflächenreaktionen dominierten Materialabtrag erklären. Als Transportmechanismus der reaktiven Spezies in die Tiefe der Spalte kommen nichtreaktive Wandstöße in Frage.

Bezüglich des Sauerstoff-Flusses existiert ein Optimum, d.h. eine zu starke O_2 -Zufuhr kann sich negativ auf die Konzentration der O-Atome auswirken. Zumischung von Ar im O_2 -Plasma erhöht die Ätzraten im HF-Plasma.

Der zusätzliche Beschuss mit energetischen Ionen wirkt sich positiv auf den Reinigungseffekt aus. Bereits mit einem DC-Bias von 30V ließ sich in der HF-Entladung eine Erhöhung der Abtragsrate bis zu einer Spalttiefe von 30 mm nachweisen. Bei optimalen Parametern war eine Steigerung der Reinigungswirkung bzw. Ätzrate bis zu 400% im flachen Spalt (5-20 mm) beobachtbar. Demgegenüber ist die alleinige physikalische Ätzwirkung durch energiereiche Ar-Atome im Ar-Plasma ohne merkliche Oberflächenchemie nur gering.

Ebenso kann eine ausschließliche Wirkung der UV-Strahlung bei der Reinigung als gering eingeschätzt werden.

Auf die experimentellen Ergebnisse beider Forschungsstellen kann übereinstimmend ein semiempirisches Exponential-Modell für die Tiefenabhängigkeit der Ätzrate angewandt werden. Mit den ausgewählten Modellkontaminationen konnte die Feinreinigung in Spalten, Bohrungen und Gräben durch Optimierung der Parameterwahl signifikant verbessert werden.

Diese Ergebnisse der Optimierung der Spaltgängigkeit auf Basis der Forschungsergebnisse ermöglichen eine gezielte Auswahl und Auslegung von Plasmaparametern für den Einsatz in der industriellen Praxis.

Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse am Modellsubstrat auf reale Bauteile konnte am Beispiel der Aktivierung von filigranen Strukturen (Tintenleiter) erfolgreich demonstriert werden.

5 BEABSICHTIGTE UMSETZUNG DER FORSCHUNGS ERGEBNISSE UND GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN

Der Kenntnistransfer von der Forschungsstelle in die Industrie erfolgte über die Treffen des projektbegleitenden Ausschusses und über Veröffentlichungen in Fachzeitschriften. Der projektbegleitende Ausschuss wurde zum Projektauftakt und dann in regelmäßigen Abständen über den Stand des Vorhabens informiert. Weiterhin wurden die Ergebnisse im Fachausschuss "Dünne Schichten" beraten. Eine Publikation in der Zeitschrift "Vakuum in Forschung und Praxis" gemäß Vereinbarung der EFDS mit dem Verlag Wiley-VCH sowie in weiteren Zeitschriften wie z.B. Metall und Oberflächentechnik mo, JOT ist in Vorbereitung. Darüber hinaus wurde der EFDS ein Poster für die Präsentation auf Workshops, Messen usw. zur Verfügung gestellt. Auch wird das Vorhaben auf der Internet-Seite der EFDS dargestellt. Anläßlich des Symposiums on Vacuum based Science and Technology and 6th Annual DVG-Meeting (05.-07.09.2007 in Greifswald) wurden Ergebnisse des Projektes in Form eines Posterbeitrages vorgestellt. Es ist geplant, weitere Fachtagungen (z.B. "Bremer Klebtage") für die Vorstellung der Ergebnisse zu nutzen. In der Zeitschrift Vacuum 83 (2009) erscheint ein wissenschaftlicher Beitrag ,Plasma-assisted removal of organic contaminants inside cavities' dessen Autoren im Projekt tätig waren (Vacuum 83 (2009) 779-785). Die Ergebnisse fließen außerdem in die zertifizierten Fort- und Weiterbildungsangebote des Fraunhofer IFAM ein und werden dadurch direkt in die Betriebe hineingetragen.

6 LITERATUR

H. Grünwald, G. Stipan *mo Metalloberfläche* 48 (1994) 10
 C. Oehr, U. Vohrer *mo Metalloberfläche* 49 (1995) 22
 JR Roth (ed.) *Industrial Plasma Engineering Vol* 2 (2001) Inst. of Phys. Pub. Bristol
 C.P. Klages, M. Eichler, Vakuum in Forschung und Praxis 14 (2002) 3 149
 C. Oehr, U. Vohrer Plasma-Feinreinigung von Metalloberflächen *Abschlussbericht Verbundprojekt: Förderkennzeichen IV* 4332.62 - *I* 547.18 Baden-Würtemberg
 MA Baker *Thin Solid Films.* 69 (1980) 359
 S. Oehrlein et al. *IBM J. Res. Dev..* 43 (1999)
 O. Joubert, GS Oehrlein, M Surendra, Y. Zhang *J. Vac. Sci. Tech.* A12 (1994) 1957
 D Korzec, J Rapp, D Theirich, J Engemann *J. Vac. Sci. Tech.* A12 (1994) 369
 Yang, U.S. Pat. No. 6,221,772

7 DANKSAGUNG

Den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses sei für Ihre umfassende Mitarbeit und Unterstützung des Forschungsprojektes gedankt, ohne die das Projekt nicht so erfolgreich verlaufen wäre. Für die Bereitstellung von Probenkörpern und anderen Sachleistungen sei allen Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses gedankt. Im Rahmen dieses Vorhabens sind daher durch die Materialspenden erhebliche vorhabenbezogene Aufwendungen (vAw) durch die Industrie erfolgt. Aufgrund des hohen bürokratischen Aufwandes sind diese Aufwendungen jedoch nicht in der Schlußabrechnung aufgeführt.

An dieser Stelle sei weiterhin den Mitarbeitern Gregor Graßl, Thomas Wübben und Stefanie Kaprolat (IFAM) und Dr. Jan Schäfer, Roland Ihrke und Uwe Lindemann (INP) gedankt, die zur Bearbeitung des Projektes wesentlich beigetragen haben.

Das Forschungsvorhaben 14849 BG der Forschungsvereinigung Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. wurde im Programm zur Förderung der 'Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)' vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Für diese Unterstützung sei gedankt.