

Kapitel 1

Einleitung

Plasmen werden in vielfältiger Weise bei technologischen Anwendungen eingesetzt. Dies geschieht im Allgemeinen in so genannten Plasmareaktoren, in denen die jeweiligen Plasmen erzeugt werden. Abhängig vom jeweiligen Einsatzbereich muss der Plasmareaktor in der Lage sein, die benötigten Eigenschaften des Plasmas, wie z. B. die Dichte der Ladungsträger, der Radikale oder der angeregten Teilchen, sicherzustellen. Dementsprechend existieren für technologische Plasmen Reaktoren verschiedener Bauweise und unterschiedliche Arten der Erzeugung: von Bogenentladungen über Magnetron-Entladungen bis hin zu Reaktorformen, in denen die Plasmen durch elektromagnetische Wellen erzeugt werden. Auch der Druckbereich, in dem die Entladung betrieben wird, ist stark abhängig von der Anwendung des Plasmas. Von Höchstdruck-Gasentladungslampen über Atmosphärendruckplasmen (z. B. bei der Konditionierung von Oberflächen: hydrophil / hydrophob) bis zu Plasmen bei Drücken von wenigen Pascal, wie bei induktiv gekoppelten Radiofrequenz-Entladungen (z. B. in der Mikrostrukturtechnik, oder für Beschichtungen), existieren technologische Entladungen in einem Druckbereich über acht Zehnerpotenzen (10^{-1} - 10^7 Pa).

Ebenso vielfältig wie die Entladungstypen sind auch die verwendeten Gase, die je nach Anwendungsgebiet gewählt werden. Abhängig von dem verwendeten Gas liegt ein elektropositives Plasma¹ (z. B. reine Edelgas-Entladungen) oder ein elektronegatives Plasma vor. Elektronegative Plasmen entstehen bei der Verwendung von Gasen mit stark elektronegativen Elementen (z. B. einfache Molekülgase wie O_2 , Cl_2 , F_2 oder komplexere Molekülgase wie CF_4 , SF_6 oder Silan). Elektronegative Plasmen

¹Plasma ohne nennenswerte Anzahl negativer Ionen: $n_+ = n_e$

sind durch die Anwesenheit von negativen Ionen charakterisiert.

Radikale, die in elektronegativen Entladungen gebildet werden, sind häufig besonders reaktiv. Damit bieten elektronegative Entladungen vielfältige Möglichkeiten bei technologischen Anwendungen. Als Beispiele seien die Verwendung der Radikale aus elektronegativen Plasmen beim anisotropen Ätzen [Collart95] oder der Oxidation von Silizium [Cook95] genannt. Aber auch elektronisch angeregte Teilchen in elektronegativen Plasmen werden, z. B. in Excimer-Lasern [McCusker84], genutzt. Eine weitere wichtige Anwendung, die auf negativen Ionen basierende Neutralteilchen-Heizung von Fusionsplasmen, nutzt elektronegative Entladungen als Teilchenquelle für negative Ionen² [Bacal06]. Bei der überwiegenden Zahl der technologischen Anwendungen sind negative Ionen eher unerwünscht, da sie die Eigenschaften des Plasmas in ungewollter Weise ändern. Im Allgemeinen können negative Ionen die Ladungsträgerdynamik und Ladungsträgerverteilung im Plasma wesentlich beeinflussen [Franklin02]. Durch negative Ionen kann die Heizung des Plasmas beeinflusst [Shibata95] und bei gepulst betriebenen Plasmen die Zündung behindert werden. Häufig können negative Ionen auch für Plasmainstabilitäten verantwortlich sein [Corr03, Chabert01, Katsch99]. In der Reaktionskinetik elektronegativer Entladungen spielen negative Ionen eine bedeutende Rolle [Baeva00, Gudmundsson07].

Durch die Wirkung der negativen Ionen auf die Ladungsträgerverteilung und Reaktionskinetik der Entladung können negative Ionen auch auf Prozesse in Plasmen der Halbleiterindustrie, z. B. auf das anisotrope Ätzen von SiO_2 [Samukawa96], die Ätzraten [Ohtake98, Winters87], die Oxidation von Si-Substraten [Barlow88, Hu91] oder die Staubbildung in Silan-Entladungen [Howling94], einen Einfluss haben.

Neben einer weiten Verbreitung von Plasmen mit Sauerstoff als Reinigungs-, Ätz- oder Oxidationsplasmen und als Teilchenquellen für atomaren Sauerstoff, Ozon, oder angeregte Spezies, eignen sich Sauerstoffplasmen aber auch besonders gut als Modellplasmen. Gegenüber komplexeren Molekülplasmen hat man es in reinen Sauerstoffentladungen oder Argon-Sauerstoff-Entladungen³ mit weniger Fragmentteilchen und Fragmentmolekülen zu tun. Die Anzahl der zu berücksichtigenden Teilchenreaktionen ist dadurch überschaubarer. Als vorteilhaft erweist sich zudem, dass zu Sauerstoffentladungen eine recht große Datenbasis an Ratenkoeffizienten und Wir-

²Ausgehend von einem hochenergetischem Strahl negativer Ionen wird durch Neutralisation in einer Gaszelle (in anderen Konzepten auch durch Photodetachment) ein hochenergetische Strahl neutraler Teilchen erzeugt.

³Das Edelgas Argon wird häufig Sauerstoffplasmen hinzugegeben, um eine höhere Plasmadichte zu erreichen.

kungsquerschnitten für die zu berücksichtigenden Teilchenreaktionen existiert.

1.1 Methoden zum Nachweis negativer Ionen - eine Übersicht

Abhängig von der Art der Entladung werden negative Ionen im Volumen und / oder an einer Oberfläche gebildet. Insbesondere bei Quellen für negative Wasserstoffionen setzt man auf die Bildung der negativen Ionen an Cäsiumbedampften Extraktionsgittern [Belchenko93]. Die Bildung negativer Ionen an Oberflächen ist prinzipiell immer dann möglich, wenn elektronegative Teilchen mit Oberflächen wechselwirken, die eine geringe Elektronenaustrittsenergie besitzen (Cs, Ba, ...). In Sauerstoffentladungen dagegen werden die negativen Ionen hauptsächlich im Plasmavolumen gebildet. Durch das positive Plasmapotential werden die negativen Ionen im Zentrum der Entladung gehalten.

Für die Messung von negativen Ionen gibt es verschiedene Möglichkeiten, deren Vor- und Nachteile man für das jeweilige Experiment abwägen muss.

Im einfachsten Fall können -bei ausreichend hoher Dichte der negativen Ionen (Anionen)- diese mit einer Langmuirsonde (Abschnitt 3.1) gemessen werden. Amemiya und später Buddemeier berichten von einer Methode bei der direkt aus der 2. Ableitung von Sondenkennlinien die Dichte der Anionen bestimmt werden kann [Amemiya90, Buddemeier97]. Buddemeier beschreibt -abweichend von der Methode von Amemiya- detailliert das Vorgehen zur Auswertung der 2. Ableitung der Sondenkennlinie für die Bestimmung der Anionendichte. In der 2. Ableitung der Sondenkennlinie findet sich um die Nullstelle, die dem Plasmapotential entspricht, eine Doppelpeakstruktur. Durch die Auswertung der Doppelpeakstruktur, insbesondere deren Maxima, lässt sich die Anionendichte bestimmen. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Auflösung der Strom-Spannungs-Charakteristik und ihrer Ableitung in diesem Bereich auf jeden Fall hinreichend gut ist.

In Einzelfällen kann in gepulst betriebenen Plasmen sehr schnell ein Hinweis auf hohe Anionenanteile gewonnen werden. In der Phase zwischen zwei Entladungspulsen, dem Zeitraum des zerfallenden Plasmas (Afterglow), können zwei Phänomene auftreten:

- die Herausbildung von nahezu symmetrischen Sondenkennlinien und bzw. oder
- ein abrupter Zusammenbruch zeitaufgelöster Elektronensättigungsströme (Abschnitt 5.3.2).

Beide Phänomene können auftreten, wenn sich im späteren Afterglow durch die Anwesenheit negativer Ionen ein Ionen-Ionen-Plasma bildet. Beim Auftreten eines Ionen-Ionen-Plasmas ist keine nennenswerte Elektronendichte mehr vorhanden. Im Teil der Sondenkennlinie mit positiver Sondenspannung wird der Strom nur noch durch die Anionen getragen (Abschnitt 3.1, Abbildung 3.2).

Schon sehr früh wurde der Einfluss negativer Ionen auf Ionenschallwellen untersucht [Doucet70]. Einen geringen Einfluss haben negative Ionen auf die Phasengeschwindigkeit der Ionenschallwellen: erst ab Anteilen von über 80% nimmt die Phasengeschwindigkeit merklich zu; bei ca. 90% hat sie sich verdoppelt. Einen größeren Einfluss haben die negativen Ionen dagegen auf die Dämpfung der Ionenschallwellen, so dass hierüber auch Anionenanteile von wenigen Prozent ermittelt werden können [Song91]. Dieses Verfahren ist jedoch auf Entladungen mit kleiner Neutralgasdichte beschränkt, in denen die stoßbestimmte Dämpfung der Ionenschallwellen vernachlässigbar ist.

Ishikawa et al. [Ishikawa98] stellten an ihrer Helikontentladung eine emissionspektroskopische Methode zur Bestimmung der Anionendichte vor. Sie beobachteten die Emission zweier atomarer Sauerstofflinien im Afterglow einer reinen Sauerstoffentladung. Die Elektronenenergie im Afterglow ist nach kurzer Zeit zu niedrig um angeregten Sauerstoff zu erzeugen. Durch gegenseitige Neutralisation von Kationen und Anionen ($O^+ + O^- \rightarrow O^* + O$) entstehen jedoch angeregte Sauerstoffatome (O^*), die überwiegend die Zustände $3p^5P$ und $3p^3P$ besetzen und unter Emission bei $\lambda=777$ nm und $\lambda=844$ nm in die Zustände $3s^5S$ und $3s^3S$ relaxieren (Abschnitt 3.3).

Als weitere optische Diagnostik von negativen Ionen bieten sich absorptionspektroskopische Methoden an. Absorptionspektroskopische Messungen sind sichtlinienintegriert und müssen auf lokale Absorptionsraten umgerechnet werden, bevor aus ihnen die Anionendichte bestimmt werden kann. Bei der Zerstörung negativer Ionen mit einem Laserstrahl wird die Bindungsenergie des zusätzlichen Elektrons am Anion durch ein Photon aufgebracht, so dass das Elektron abgelöst wird (Photodetachment). Durch den Ablöseprozess werden Photonen absorbiert, und man kann durch Messung der verringerten Intensität des Lichtstrahls die Anionendichte bestimmen. Da der Wirkungsquerschnitt für Elektronenablösung durch Photonenabsorption jedoch sehr gering ist, nutzt man Anordnungen aus, bei denen der Lichtstrahl das

absorbierende Medium mehrfach durchläuft. Quandt et al. [Quandt98a] verwendeten für den Nachweis von Wasserstoffanionen eine Multipass-Anordnung (Herriott-Anordnung). Die Anzahl der Durchgänge des Lichtstrahls durch das absorbierende Medium kann durch die Verwendung eines Resonators (cavity ring-down Spektroskopie [Berden00]) deutlich erhöht werden. Während der Nachweis von Wasserstoffanionen mit dieser Methode [Quandt98b] keine große Schwierigkeit darstellt, ist der Nachweis von Sauerstoffanionen, aufgrund des sehr kleinen Wirkungsquerschnittes für Elektronenablösung durch Photonenabsorption, bislang nicht zufriedenstellend gelöst [Grangeon99, Wagner04]. Prinzipiell liefern die absorptionsspektroskopischen Methoden sichtlinienintegrierte Ergebnisse. Bei einer geeigneten Entladungsgeometrie lassen sich diese aber auch auf lokale Emissionsraten umrechnen ("Entabeln").

Die Massenspektrometrie von negativen Ionen im Plasma [Overzet97, Bacal88] unterliegt erheblichen Einschränkungen. Durch den Einschluss der negativen Ionen im Plasmavolumen können diese in der Regel nicht bis zu dem am Rand des Entladungsgefäßes befindlichen Massenspektrometer gelangen. In gepulst betriebenen Entladungen ist es jedoch möglich, dass sich nach Ausschalten der Entladung ein Ionen-Ionen-Plasma bildet und negative Ionen mit dem Massenspektrometer nachgewiesen werden können. Ortsaufgelöste Messungen sind nicht möglich; zeitaufgelöste Messungen erschließen lediglich die Zeitspanne im Afterglow einer Entladung nach Auftreten eines Ionen-Ionen-Plasmas. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass negative Ionen auf dem Weg vom Zentrum der Entladung bis zum Detektionsort durch verschiedenste Teilchenreaktionen (Stöße mit positiven Ionen, Elektronen, Neutralen) vernichtet werden können und damit eine quantitative Aussage über die Anionendichte im Zentrum der Entladung nicht möglich ist.

Mehrere Verfahren zur Detektion negativer Ionen basieren auf deren Zerstörung und dem Nachweis der entstehenden Elektronen, bzw. Neutralen (Photodetachment, Abschnitt 3.2). Der Nachweis der entstandenen Neutralen ist aufgrund der geringen Dichteänderung gegenüber dem Hintergrundgas (0.1-1%) sehr schwierig [Pitcher92] (siehe auch Kapitel 3.2). Im Allgemeinen wird daher dem Nachweis der Elektronendichteänderung, zu der verschiedenste Verfahren existieren, der Vorrang gegeben. Einige Verfahren erlauben jedoch keine Ortsauflösung oder ermöglichen eine Ortsauflösung erst nach "Entabeln" von sichtlinienintegrierten Messungen. Im Zusammenhang mit Photodetachment an negativen Ionen wurden zur Messung der Elektronendichteänderung folgende Verfahren verwendet:

- Noguchi et al. verwendeten Thomson-Streuung bei einer Argon-Sauerstoff Glimmentladung [Noguchi02].
- Haverlag et al. bestimmten in einer kapazitiv gekoppelten Fluor-Kohlenstoff Rf-Entladung die Elektronendichteänderung über die Resonanzverschiebung eines Mikrowellenresonators [Haverlag91].
- Über die Beobachtung der Verstimmung eines Fabry-Perot Resonators, der für die Wellenlänge eines HCN-Lasers ($\lambda=337 \mu\text{m}$) in Resonanz ist, bestimmten Baeva et al. die Elektronendichteänderung [Baeva00].
- Ahn et al. entwickelten für eine Chlor-Entladung mit induktiver Rf-Anregung eine Methode, bei der Elektronenstrahl induzierte Plasmaoszillationen mit der Photodetachment-Technik kombiniert werden [Ahn95].
- Sowohl Gotscho und Gaebe als auch Suzuki und Kasuya werteten mit optogalvanischen Methoden die durch das Photodetachment verursachten Signale hinsichtlich der Anionendichte aus [Gottscho86, Suzuki87].
- Erstmals wurde nun auch ein 1mm-Mikrowelleninterferometer [Krämer06] koaxial mit dem Laserstrahl für das Photodetachment kombiniert [Wagner06a].
- Am weitesten verbreitet ist der Nachweis der durch Photodetachment an Anionen verursachten Elektronendichteänderung mit einer Langmuirsonde [Wagner06b, Hayashi98, Mosbach98, Bacal93]. An verschiedensten Quellen und bei verschiedenen elektronegativen Gasen hat sich die Diagnostik von negativen Ionen durch laserinduziertes Photodetachment in Kombination mit einer Langmuirsonde bewährt.

1.2 Ausblick auf den Inhalt dieser Arbeit

Entladungen mit Sauerstoff oder Sauerstoff-Edelgas-Gemischen (z. B. O_2/Ar) haben eine große Bedeutung als technologische Plasmen. Gleichzeitig eignen sich diese Entladungen in besonderer Weise als Modellplasmen für Entladungen mit elektronegativen Gasen. Für die Modellierung der Sauerstoff- bzw. O_2/Ar -Entladungen existiert eine hinreichende Datenbasis an Wirkungsquerschnitten und Ratenkoeffizienten von Elektronenstoß- und Schwerteilchen-Reaktionen im Plasma. Des Weiteren existieren

für diese Plasmen gesicherte, wohlerprobte Diagnostiken, insbesondere im Hinblick auf die Detektion negativer Ionen. Auch weitere wichtige Komponenten des Plasmas (z. B. Radikale oder Metastabile), die einen Einfluss auf die räumliche Verteilung und zeitliche Entwicklung der negativen Ionen haben, können aufgrund existierender diagnostischer Methoden experimentell bestimmt werden.

Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Diagnostik der negativen Ionen, ihrer Verteilung im Plasma und des zeitlichen Verhaltens nach Ausschalten der Entladung. Die Bestimmung von Plasmaparametern und Reaktionen, die auf die räumliche Verteilung und das zeitliche Verhalten der negativen Ionen einen Einfluss haben, spielt dabei eine wichtige Rolle. Theoretische Berechnungen und Messungen in Sauerstoffentladungen mit kapazitiver [Shibata95, Shibata96, Shibata97, Katsch00a] oder induktiver [Katsch03] Radiofrequenz-Anregung zeigen einen starken Einfluss der metastabilen Sauerstoffmoleküle⁴ und des atomaren Sauerstoffes auf die Dichte der negativen Ionen. Bei höherer Plasmadichte müssen zusätzliche Vernichtungsreaktionen für die negativen Ionen, wie Elektronenstoßablösung und gegenseitige Neutralisation von positiven und negativen Ionen, berücksichtigt werden. Für die Bestätigung der vorhandenen Modelle werden verlässliche experimentelle Daten der Dichte negativer Ionen benötigt. Gepulste Entladungen erlauben dabei bessere Einblicke in die elementaren Prozesse der Entladung. Eine anhaltend kontroverse Diskussion wird über einen möglicherweise zusätzlichen Bildungskanal für negative Ionen geführt. Diese Reaktion zur Bildung negativer Ionen hat keine Schwellenenergie. Gegenüber der dissoziativen Anregung aus dem Grundzustand des molekularen Sauerstoffes spielt dieser zusätzliche Bildungsprozess erst mit abnehmender Elektronentemperatur eine Rolle. Die Verifikation dieses zusätzlichen Bildungskanals ist ein weiterer zentraler Punkt dieser Arbeit.

Das in dieser Arbeit verwendete globale Modell wird in Kapitel 2 vorgestellt. Dieses beinhaltet insbesondere ein zeitabhängiges Modul (Abschnitt 2.2) mit dem Vorhersagen für das zerfallende Plasma nach Ausschalten der Entladung (Afterglow) getroffen werden können. Das globale Modell erlaubt Aussagen über die Teilchendichten in der stationären Entladung und die zeitlichen Verläufe im Afterglow. Um die Übereinstimmung der Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen in einem auf hohe Plasmadichten erweiterten Vorhersagebereich zu erzielen, wurde das Modell um eine zusätzliche Bildungsreaktion für negative Sauerstoffionen erweitert.

⁴O₂(a¹Δ_g)

In Kapitel 3 wird auf die grundlegenden physikalischen Konzepte der verwendeten Diagnostiken eingegangen. Die technische Ausführung zu den Diagnostiken und der Aufbau der Entladung wird in Kapitel 4 behandelt. Die experimentellen Ergebnisse der Messungen werden in Kapitel 5 dargestellt.

Die Messungen wurden an einer GEC-Referenzzelle mit gepulster induktiver Radiofrequenz-Anregung durchgeführt. Unter Standardbedingungen wurde als Edelgas Argon bei einem Anteil von 70% (30% Sauerstoff) gewählt. Durch den hohen Edelgasanteil ist über einen großen Druckbereich eine besonders stabile Entladung gewährleistet, und eine weite Variation der erzielbaren Plasmadichte möglich. Messungen zeigen, dass die erzielbare Dichte und Anteildichte der negativen Ionen in der stationären Entladung für Edelgasanteile $\leq 70\%$ und konstanter Elektronendichte nur wenig von der Gasmischung abhängt (Abschnitt 5.4.4). Die Messungen wurden bei einem typischen Druck von etwa 3 Pa und gleicher Länge von Entladungspuls und Entladungspause (2 ms) durchgeführt. Für die Messung der negativen Ionen steht ein System aus frequenzverdoppeltem Festkörperlaser (Nd:YAG) und Sonde zur Verfügung, mit dem sowohl orts aufgelöste (Abschnitt 5.4.1) als auch zeitaufgelöste Messungen (Abschnitt 5.4.2 und 5.4.3) durchgeführt werden können. Ein Austausch von Argon durch Krypton bzw. Neon klärt die Rolle metastabiler Edelgasatome bei der Bildung von negativen Ionen (Abschnitt 5.4.5). Mit der fundamentalen Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers wird der Anteil negativer Molekülionen gemessen (Abschnitt 5.4.7). Wichtige Eingangsparameter für die Modellierung der Entladung in einem globalen Modell werden darüber hinaus mit weiteren Diagnostiken bestimmt. Mit einem Plasmamonitor werden die Anteile der verschiedenen positiven Ionen (Kationen) während der Entladung ermittelt (Abschnitt 5.1.2). Der Ratenkoeffizient für Verluste von metastabilen Edelgasatomen durch Stöße mit molekularem Sauerstoff wird durch zeitaufgelöste Appearance Potential Massenspektroskopie gemessen (Abschnitt 5.1.3). Der Einschluss negativer Ionen im Zentrum des Plasmas während der stationären Entladung und bis in den späteren Afterglow wird durch Messungen mit dem Plasmamonitor bestätigt (Abschnitt 5.1.4). Aktinometrische Messungen erlauben eine Bestimmung der atomaren Sauerstoffdichte (Abschnitt 5.2). Durch die zeitaufgelöste Beobachtung der Argon-Linien oder der Linien des atomaren Sauerstoffs lässt sich die durch Rekombination von positiven und negativen Ionen verursachte Emission identifizieren (Abschnitt 5.2.2). Aus dem Vergleich der Emissionsmessungen mit Berechnungen des globalen Modells lassen sich Rückschlüsse auf den Dichteverlauf der negativen Ionen im Afterglow ziehen. Die elementaren