
Aufskalierung plasmapolymerer Beschichtungsverfahren

Klaus – D. Vissing

Aufskalierung plasmapolymere Beschichtungsverfahren

Dem Fachbereich Produktionstechnik
der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
vorgelegte

Dissertation

von
Klaus – D. Vissing
aus Thedinghausen

Gutachter: Prof. Dr. O.-D. Hennemann
Priv. – Doz. Dr. A. Hartwig

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Dezember 2007

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: Bremen, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-548-4

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-548-4

„Nehmen wir also an, der Geist sei ... ein unbeschriebenes Blatt, ohne alle Schriftzeichen, frei von allen Ideen; wie werden ihm diese dann zugeführt? ... Woher hat er all das Material für seine ... Erkenntnis? Ich antworte darauf mit einem einzigen Worte: aus der **Erfahrung**.“

John Locke, 1632 – 1704

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) in den Jahren 2000 bis 2007.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Professor Dr. O.-D. Hennemann, dem Institutsleiter, und Dr. G. Ellinghorst, dem Leiter der Arbeitsgruppe PLATO. Beide haben mich stets unterstützt, zahlreiche Anregungen gegeben und dadurch zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ferner möchte ich Herrn PD Dr. H.-E. Wagner, Universität Greifswald, für die Anregungen und Diskussionen bezüglich der Kennzahlen herzlich danken.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern des IFAM, die durch ihre Mithilfe diese Arbeit ermöglicht haben. Insbesondere möchte ich der Kollegin G. Neese und den Kollegen Dr. M. Ott, Dr. R. Wilken und Dr. M. Nöske, Dr. A. Baalman besonders danken.

Ferner möchte ich den Firmen Acmos Chemie KG (besonders Herrn Dr. Klyzcz - Nasko) und ICS GmbH danken, durch deren Engagement und Großzügigkeit der Arbeit wertvolle Unterstützung zuteil wurde.

Zuletzt danke ich meiner Frau Renate und meiner Familie für ihre stete Unterstützung, Motivation und insbesondere Geduld für die vielen Stunden, die der Familie verloren gingen.

Verzeichnis der Abkürzungen

a	mittlerer Abstand der Plasmateilchen
amu	atomic mass unit. Atomare Masseneinheit; ihr Einheitenzeichen ist u.
B	Becker – Parameter
E_{kin}	kinetische Energie
E_{B}	Bindungsenergie
ε	spezifischer Anlagenfaktor = τL_{A}
F	Gasfluss
F_{mol}	molarer Gasfluss
$F_{\text{atm.}}$	Gasfluss bei Atmosphärendruck (1 bar)
F_{p}	Gasfluss bei Arbeitsdruck p
FTIR	Fourier – Transformations – Infrarot – Spektroskopie
FWHM	Halbwertbreite
η	Anzahl der streuenden Teilchen
$h\nu$	Energie eines anregenden Photons
k	neue Kenngröße
k_{B}	Boltzmann-Konstante
l	charakteristische Abmessung der Apparatur
ℓ_{L}	Landau Länge
L_{A}	Länge der Plasmaanlage
Λ	Plasmaparameter
λ	mittlere freie Weglänge
λ_{D}	Debye Länge
m^*	Metastabiler Übergang
m_1	Tochterion
m_0	Mutterion
M	Molekulargewicht
MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse-zu-Ladung Verhältnis
n	Zahl der im Volumen enthaltenen Mole des betreffenden Gases
N	Teilchenanzahl

VI

n_0	Teilchendichte
n_e	Elektronendichte
N_A	Avogadrokonstante
p	Prozessdruck
PDMS	Polydimethylsiloxan
R	Gaskonstante
R_{Par}	Reaktor – Parameter
sccm	Standard cm ³ /min
sccs	Standard cm ³ /s
σ	Wirkungsquerschnitt für eine Stoßprozess
T_e	Elektronentemperatur
T_i	Ionentemperatur
T_{Gas}	Gastemperatur
τ	Aufenthaltsdauer im Plasma / im Entladungsbereich
V	neue Kenngröße unter Berücksichtigung der Aufenthaltsdauer = εk
W	Plasma - Entladungsleistung
V_{pl}	Volumen der Plasmaentladung
V_R	Volumen des Reaktors
Φ	Austrittsarbeit
Y	Yasuda – Parameter
XPS	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse

Inhaltsverzeichnis

1. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. PROZESS DER PLASMAPOLYMERISATION	5
2.1. NICHT – THERMISCHE PLASMEN	6
2.2. REAKTIONEN IM PLASMAVOLUMEN – PLASMAPOLYMERISATION	7
2.3. AUFSKALIERUNG PLASMAPOLYMERER PROZESSE - KENNTNISSTAND	13
2.4. PARAMETER ZUR BESCHREIBUNG VON PLASMEN - KENNTNISSTAND	16
3. VERWENDETE REAKTOREN	21
3.1. SCHEMA DER VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	23
3.2. ANLAGENBESCHREIBUNG	23
4. VERWENDETE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	27
4.1. MASSENSPEKTROSKOPIE	27
4.2. FOURIER – TRANSFORMATIONS – INFRAROT – SPEKTROSKOPIE (FTIR)	33
4.3. XPS (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY)	38
4.4. DIE TRENNEIGENSCHAFTEN	39
5. CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGS-TRENNSCHICHT ALS VERGLEICHSBASIS FÜR DIE AUFSKALIERUNG	43
5.1. DIE PLASMAPOLYMERE TRENNBESCHICHTUNG AUF DEM 330 L - REAKTOR	43
5.1.1. <i>Charakterisierung des Prozesses mittels Massenspektroskopie</i>	44
5.1.2. <i>Charakterisierung der Ausgangsschichtung mittels $^1\text{H-NMR}$</i>	44
5.1.3. <i>Charakterisierung der Schichtung mittels $^1\text{H-NMR}$</i>	50
5.1.4. <i>Bestimmung des Wasserstoffgehaltes der Schichtung</i>	50
5.1.5. <i>Bestimmung der Trenneigenschaften</i>	50
5.1.6. <i>Bestlegung eines Prozessfensters</i>	50

6. AUFSKALIERUNG - ÜBERTRAGUNG DES PLASMAPOLYMERISATIONS- PROZESSES AUF GROßVOLUMIGE REAKTOREN	71
6.1. CHARAKTERISIERUNG DER ÜBERTRAGENEN BESCHICHTUNGEN	75
6.2. FESTLEGUNG DER ZULÄSSIGEN PROZESSFENSTER	79
7. EINFÜHRUNG EINER NEUEN REAKTIONSKENNGRÖßE ZUR VORHERSAGE EINES PROZESSES AUF EINEM AUFSKALIERTEN REAKTOR	81
7.1. EINFÜHRUNG EINER NEUEN KENNGRÖßE	84
7.2. ÜBERPRÜFUNG DER ERKENNTNISSE ZUR NEUEN KENNGRÖßE V	95
7.3. ÜBERPRÜFUNG DER NEUEN KENNGRÖßE V IN BEZUG AUF VORHERSAGEN ZUR ANLAGENAUSLEGUNG	99
8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	103
9. ANHANG	109
10. LITERATURLISTE	111
11. VERZEICHNIS DER TABELLEN	117
12. VERZEICHNIS DER GRAFIKEN	119
13. VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN	121

1. Einführung und Problemstellung

Die Technologie der Niederdruckplasmapolymerisation ist ein innovatives und umweltfreundliches Verfahren, welches sich in der industriellen Produktion kontinuierlich verbreitet [Lit. 1]. Zu den größten Stärken des Verfahrens gehören seine Umweltfreundlichkeit, seine Flexibilität und die Tatsache, dass Funktionsbeschichtungen im Nanometermaßstab erzeugt werden. Es gehört daher zur Dünnschichttechnologie. Bei der Niederdruckplasmapolymerisation werden die zu verwendenden gasförmigen Chemikalien nur in sehr geringen Mengen eingesetzt. Zudem können eine Vielzahl von Stoffen gebraucht und miteinander kombiniert werden, so dass sich hieraus eine ausgesprochen hohe Vielfalt an möglichen Prozessen ergibt. Diese Möglichkeiten werden zusätzlich durch eine Vielzahl von Prozessparametern und deren Kombinationsmöglichkeit miteinander erweitert. Letztendlich kann diese Beschichtungstechnik zusätzlich noch mit anderen Technologien, wie z.B. der Lackierung oder galvanischen Verfahren verknüpft werden, so dass sich aus vielfältigen Lösungen ein außerordentlich breites Anwendungsspektrum in sehr vielen Industriebereichen ergibt.

Die Niederdruckplasmapolymerisation ist aus diesem Grunde eine typische Querschnittstechnologie, für nahezu alle Industriezweige lassen sich Anwendungen finden.

Trotzdem hat sich die Niederdruckplasmapolymerisation, im Gegensatz zur Niederdruckplasmabehandlung, bisher nur in wenigen Einzelfällen in industriellen Anwendungen durchsetzen können. Hierfür sind mehrere Gründe anzuführen:

1. Die Plasmapolymerisation hat bisher keinen ausreichenden Schub durch gesetzgeberische Maßnahmen zum Umweltschutz erhalten, welche die Einführung dieser umweltfreundlichen Technologie hätte fördern können. Im Bereich der Niederdruckplasmareinigung hat beispielsweise das Verbot von FCKW's einen solchen Schub bewirkt.
2. Vielen potentiellen Anwendern ist das Leistungsvermögen dünner, polymerer Schichten (Schichtdicke meist kleiner $1\mu\text{m}$) unbekannt oder es wird falsch eingeschätzt; Schichtdicken im Nanometermaßstab entsprechen nicht ihrem Erfahrungsschatz. Beispielsweise stellt das häufig mangelnde Verständnis für die Notwendigkeit, der Plasmatechnologie angepasste, definiert saubere Oberflächen für die Beschichtung zur Verfügung zu stellen, für den potentiellen Anwender eine Hürde dar.

3. Plasmapolymersationsanlagen sind nach wie vor relativ kapitalintensive Investitionsgüter. Sie können trotzdem aufgrund der sehr geringen Betriebskosten wirtschaftlich arbeiten, wenn sie über einen längeren Zeitraum ausgelastet werden können.

Derart langfristig angelegte Investitionen werden nur dann getätigt, wenn ein ausreichendes Vertrauen in die Technologie vorliegt. Hierbei werden Aspekte wie Nutzen, Zuverlässigkeit und Flexibilität der Beschichtungstechnik berücksichtigt.

4. Nach wie vor besteht ein großes wirtschaftliches Risiko beim Transfer von in kleinem Maßstab entwickelten Prozessen (Laborreaktoren) auf größere oder geometrisch anders gestaltete Reaktoren (Produktionsanlagen). Für einen industriellen Anwender muss dieses Transferrisiko möglichst gering gehalten werden, um nicht zusätzliche Hürden für den Einstieg in die Plasmapolymersationstechnologie aufzubauen.

Für diesen Zweck sind verschiedene Maßnahmen geeignet. Hierzu gehört die direkte Prozessentwicklung auf Anlagen mit großvolumigen Reaktoren (hoher Kapitaleinsatz beim Entwicklungsdienstleister notwendig), die für Produktionszwecke lediglich noch in einer Dimension aufskaliert werden müssen. Weiterhin ist die Sicherheit zu vermitteln, dass sich plasmapolymere Prozesse von kleinen auf große Reaktoren übertragen lassen. Nicht zuletzt ist auch das Auffinden von Gesetzmäßigkeiten für die Aufskalierung plasmapolymere Prozesse von hoher Bedeutung, so dass vor der Errichtung neuer Anlagen sichere Vorhersagen in Bezug auf die äußeren Plasmamparameter wie z.B. Saugvermögen, Gasfluss, Plasmaleistung, Arbeitsdruck, Reaktor-geometrie, als auch deren Wirtschaftlichkeit möglich werden.

Aufgrund der oben dargelegten Gründe ist es notwendig, aus der Kenntnis eines Laborprozesses sichere Vorhersagen für den Bau von Produktionsanlagen ableiten zu können. Mit den heutigen Erfahrungen ist dies zwar möglich, aber wissenschaftlich nur in Ansätzen erarbeitet.

Vor dem Hintergrund der oben erläuterten Zusammenhänge ist es das Ziel dieser Arbeit, am Beispiel eines einzelnen plasmapolymere Laborbeschichtungsprozesses, einen wissenschaftlichen Beitrag zur Aufskalierung plasmapolymere Beschichtungsprozesse auf großvolumige Reaktoren zu leisten. Die Übertragung der Ergebnisse als eine generelle, grundlagenbasierte, wissenschaftliche Lösung für alle möglichen Prozesse und Anlagenaufbauten bleibt einer weiterführenden Arbeit vorbehalten. Bei dieser Arbeit sollen Antworten zu den folgenden Fragen gefunden werden:

- a.) Kann der ausgewählte Plasmabeschichtungsprozess überhaupt von Laboranlagen auf Reaktoren praxisrelevanter Dimension (wesentlich größere) übertragen werden?
- b.) Wenn nein, was ist die Ursache für die Nichtübertragbarkeit?
- c.) Wenn ja, kann hieraus eine verallgemeinerte Vorgehensweise abgeleitet werden?
- d.) Können bekannte Kenngrößen bei der Prozessübertragung erfolgreich eingesetzt werden?
- e.) Wenn nein, kann eine neue Kenngröße entwickelt und anhand der Prozessdaten verifiziert werden?
- f.) Welche Charakterisierungsmethoden erscheinen für die Prozessübertragung angebracht?
- g.) Wodurch zeichnet sich der ausgewählte Prozess aus?

Die Prozessübertragung auf geometrisch andersartig gestaltete Reaktoren, die in unterschiedlicher Größe für diese Arbeit zur Verfügung stehen, gilt dann als gelungen, wenn das ausgewählte und definierte Eigenschaftsspektrum der Beschichtung erhalten werden konnte. Es wird erwartet, dass hiermit auch eine hohe Übereinstimmung im Sinne der Schichtcharakterisierung verbunden ist.

Das wissenschaftliche Ziel dieser Arbeit ist es, eine Vorgehensweise zu ermitteln, welche es erlaubt anhand vorhandener Prozesskenntnisse die äußeren Plasmaparameter eines aufskalierten Prozesses vorherzusagen.

Vorgehensweise:

Für die Arbeit ist ein plasmapolymeres Schichtsystem (permanente Trennschicht – eine Entwicklung des IFAM) ausgewählt worden, das sich durch eine niedrige Oberflächenenergie und seine inerten Oberflächeneigenschaften auszeichnet. Diese Beschichtung weist trennende Eigenschaften auf, so dass sie Teil einer permanenten Trennschicht ist. Sie ist auf einer kleineren Laborbeschichtungsanlage (330 l - Hochfrequenz (HF) - Reaktor) vor Beginn der hier dargestellten Arbeiten entwickelt worden. Hierfür lagen erste Ergebnisse hinsichtlich des Trennverhaltens vor.

Zur Herstellung dieser trennenden plasmapolymere Beschichtung sind Plasmabedingungen notwendig, die in besonderer Weise die Struktur des eingesetzten Precursors (Arbeitsgase, oft auch Monomere genannt) erhalten. Hieraus resultiert eine in seiner Zusammensetzung stark polymerartige Beschichtung (In diesem Fall bleiben viele der im Precursor enthaltenen Molekülgruppen (z.B. Kohlenwasserstoffgruppen) in der Schicht erhalten), die sich in ihrem strukturellen Aufbau von klassischen Plasmapolymere unterscheidet. Somit sind auch besondere Material- und Oberflä-

cheneigenschaften zu erwarten, die es bei der Prozessübertragung zu erhalten gilt und die damit einen wichtigen Maßstab für das Gelingen der Prozessübertragung liefern.

Zu Beginn der Arbeiten wird der vorhandene Plasmapolymersationsprozess bzw. die hiermit hergestellte Beschichtung mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden experimentell untersucht. Die Struktur der plasmapolymerten Schicht wird so weit wie möglich aufgeklärt. Insbesondere gilt es die Frage zu beantworten, was den Prozess in Bezug auf seine Gaszusammensetzung auszeichnet, denn es wird als Arbeitshypothese zunächst davon ausgegangen, dass gleiche Gaszusammensetzungen während der Beschichtungsphase eine Grundvoraussetzung zur Abscheidung gleichartiger Schichten ist. Hierfür wird die Massenspektroskopie eingesetzt.

Zur Schichtcharakterisierung wird zudem die FTIR – und XPS - Spektroskopie herangezogen. Somit ist die Grundlage für eine spätere Prozessübertragung gelegt.

Begleitend hierzu werden theoretische Überlegungen angestellt, welche Parameter die Übertragung eines Plasmaprozesses beschreiben. Ausgangspunkt hierfür sind aus der Literatur bekannte Reaktionskenngrößen, wie z.B. der Yasuda – Parameter. Diese Reaktionskenngrößen werden nach der erfolgreichen Prozessübertragung angewendet und bewertet.

2. Prozess der Plasmapolymerisation

Das Plasma als „Werkzeug“ der Plasmapolymerisation ist der so genannte vierte Aggregatzustand. Neben den drei vertrauten Aggregatzuständen der Materie, dem festen, dem flüssigen und dem gasförmigen, gibt es noch einen vierten Zustand, der sich im oberen Temperaturbereich an die Gase anschließt und erst spät entdeckt wurde: das Plasma. Auf der Erde finden wir diesen Zustand zum Beispiel als Naturereignis in Blitzen und in technischer Anwendung in Neonröhren.

Bei einem Plasma hat man es mit einem (teil-)ionisiertem Gas zu tun, dessen Bestandteile, Ionen und Elektronen, sich miteinander über elektromagnetische Kräfte in Wechselwirkung befinden. Plasmen sind quasineutrale Systeme (sie enthalten eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ladungen) im gasförmigen Zustand, in dem freie Elektronen und Ionen neben neutralen Teilchen (Atome, Moleküle) vorkommen. Die Energie zur Aufrechterhaltung von technischen Plasmen muss von außen zugegeben werden, z.B. in Form von Wärme oder elektromagnetischer Strahlung. Fällt die Energiezufuhr weg, so kann der Plasmazustand nicht länger aufrecht gehalten werden.

Die geladenen Komponenten (Elektronen und Ionen) wechselwirken über Coulombsche Kräfte miteinander, wobei diese Wechselwirkung kollektiv ist; das bedeutet, dass ein Ladungsträger gleichzeitig mit vielen anderen wechselwirkt. Diese Möglichkeit führt dazu, dass ein Plasma örtliche und zeitliche Abweichungen vom Gleichgewichtszustand der elektrischen Ladungen ausgleichen kann. [Lit. 2, 3, 4].

Die einzelnen Bestandteile eines Plasmas (Elektronen, Ionen, angeregte Spezies, Neutralteilchen und Photonen) stehen untereinander häufig nicht in einem thermischen Gleichgewicht. Insbesondere bei vermindertem Druck können die Elektronen mit ihrer gegenüber den Ionen und Neutralteilchen sehr viel geringeren Masse im elektrischen Feld auch sehr viel höhere Geschwindigkeiten erreichen, da sie eine große freie Weglänge unter diesen Bedingungen haben. Daher kann die kinetische Energie der Elektronen (ausgedrückt als Elektronentemperatur T_e) sehr viel höher sein, als diejenige der schweren Teilchen (T_i und T_{Gas}).

Plasmen werden häufig in Tief- und Hochtemperaturplasmen eingeteilt. Eine genauere Einteilung ist in der folgenden Tabelle gegeben:

Tief – Temperaturplasmen (TTP)		Hoch – Temperaturplasmen (HTP)
<i>Thermische TTP</i>	<i>Nicht – thermische TTP</i>	
$T_e \approx T_i \approx T_{\text{Gas}} \leq 2 \times 10^4 \text{ K}$	$T_i \approx T_{\text{Gas}} \approx 300 \text{ K}$	$T_i \approx T_e \approx 10^7 \text{ K}$
	$T_i \ll T_e \approx 10^5 \text{ K}$	
Atmosphärendruckplasmen (Bogenentladungen, Plasmabrenner)	Niederdruckplasmen (Barriereentladungen, Coronaentladungen, Glimmentladungen, Hochfrequenzentladungen)	z.B. Fusionsplasmen

Tabelle 1: Einteilung in verschiedene Plasmatypen [Lit. 5]

Gegenstand dieser Arbeit sind ausschließlich Niederdruckplasmen und damit die nicht thermischen Plasmen.

Die weitaus häufigste Art der technischen Erzeugung von Plasmen ist die gezielte Einkopplung von elektrischen Feldern. Je nach verwendeter Frequenz unterscheidet man dabei zwischen Wechselstrom (50 Hz) -, Audio (kHz)-, Radio (MHz)- Frequenz- oder Mikrowellenplasmen (GHz).

Technisch genutzt werden Plasmen z.B. in Form von nicht-thermischen Tieftemperaturplasmen (TTP) in Leuchtstoffröhren und in jüngerer Zeit vor Allem in Form von nicht-thermische und thermische TTP in der Oberflächentechnik.

2.1. Nicht – thermische Plasmen

Nicht-thermische Plasmen (Niederdruckplasmen) zeichnen sich nicht nur durch ihre hohe Energiedifferenz zwischen Elektronen und Ionen bzw. Neutralteilchen (nicht isotherme Plasmen) aus, sondern auch dadurch, dass ihr Ionisationsgrad sehr gering ist (typ.: 0,01 – 10%) und negativ geladene Teilchen hauptsächlich Elektronen sind. Die Elektronen sind aufgrund ihrer gegenüber den Ionen sehr geringen Masse in der Lage einem äußeren elektrischen Wechselfeld sehr viel schneller zu folgen, als die wesentlich schwereren Ionen. Sie werden stark beschleunigt und verzeichnen bei ihrer Bewegung durch das elektrische Feld eine Vielzahl von Kollisionen mit anderen Partikeln, bei

der Energie übertragen wird. Die Wirkungsquerschnitte dieser Reaktionen sind bis heute vielfach unzureichend bekannt.

Allgemein kann die mittlere freie Weglänge, der Weg, den ein freies Elektron zwischen zwei Stößen in einem Gas der Teilchendichte n_0 und dem Wirkungsquerschnitt σ zurücklegt, beschrieben werden als:

$$\lambda = 1 / n_0 \sigma \quad (2.1)$$

Aufgrund von inelastischen Stößen ist die Elektronenenergie in realen Systemen auf etwa maximal 10 eV beschränkt.

Somit kann bei nichtthermischen Plasmen außer durch elastischen Elektronenstoß keine nennenswerte Energieübertragung zwischen den Teilchen stattfinden, so dass kein thermisches Gleichgewicht zwischen den Elektronen und den übrigen Teilchen entstehen kann. Makroskopisch betrachtet befindet sich das System bei Raumtemperatur. Die energiereichen Elektronen und die energiereiche Strahlung der Elektronenübergänge sind zur Induktion von chemischen Reaktionen an Oberflächen bzw. in oberflächennahen Bereichen befähigt. Dabei reicht die Energie aus, selbst stabilste chemische Strukturen zu modifizieren. Gleichzeitig findet keine thermische Belastung des Werkstückes bzw. der Werkstückoberfläche statt, da die makroskopische Gastemperatur T_{Gas} bei Raumtemperatur liegt. [Lit. 6, 7, 8]

2.2. Reaktionen im Plasmavolumen – Plasmapolymersation

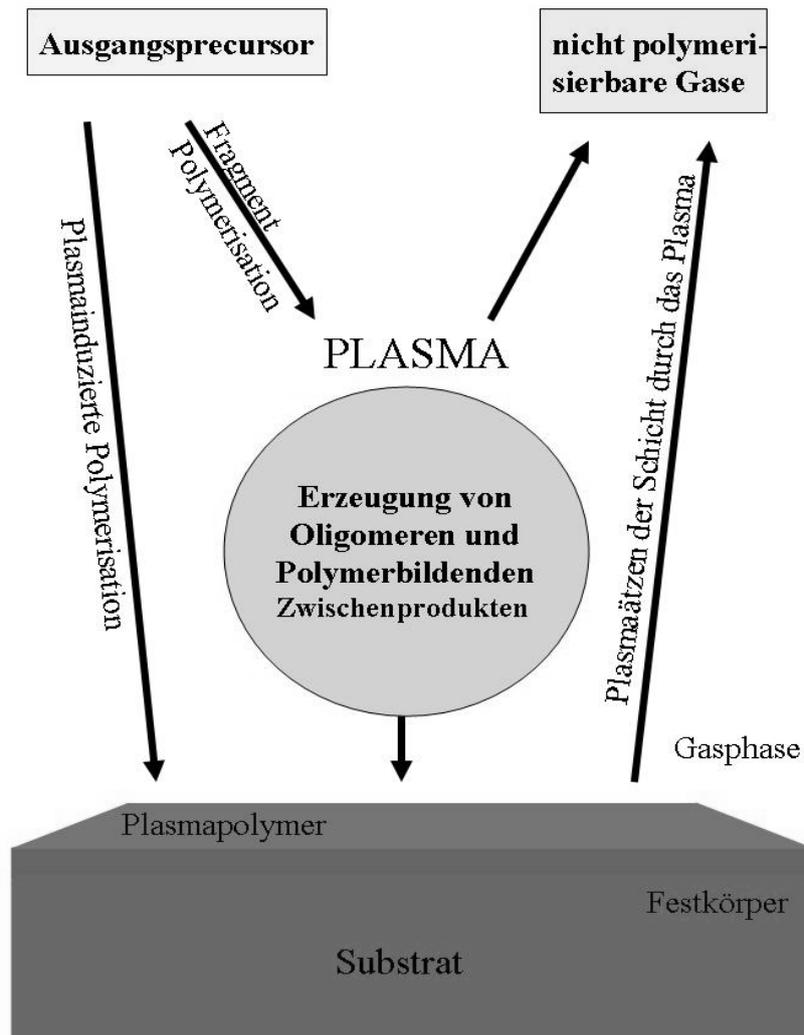
Die Plasmapolymersation als dritte Nutzungsvariante ist ein Verfahren, im Gegensatz zur Reinigung und Aktivierung, bei dem Precursoren, durch ein Plasma angeregt und fragmentiert, auf freiwählbaren Substraten als dreidimensional vernetzte Schichten abgeschieden werden. Bei der Fragmentierung entstehen Radikale. Daher bezeichnet man die Plasmapolymersation auch als ein radikalisch initiiertes Polymerisationsverfahren. Plasmapolymersation ist damit ein trockenchemischer Vorgang, bei dem die Schichten direkt aus der Gasphase entstehen ohne vorher in die flüssige Phase zu durchlaufen. Voraussetzung für diesen Prozess ist das Vorhandensein von kettenbildenden Atomen wie Kohlenstoff, Silizium oder Schwefel im Arbeitsgas (Precursor). Somit können die meisten organischen Verbindungen zur Schichtbildung angeregt werden, solange sie nur einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzen, um sie gasförmig in die Niederdruckentladung zu überführen.

Im Plasma wird ein Teil der Precursormoleküle durch das Einwirken hochenergetischer Elektronen, energiereicher Strahlung und ggf. Ionen fragmentiert. Dabei entstehen neben angeregten und ionisierten Precursorbruchstücken auch Radikale. Solche Radikale können mit anderen Radikalen reagieren und somit größere Einheiten bilden. Auf diese Weise entsteht eine dünne Schicht, ein Festkörper. Diesen Vorgang nennt man Fragmentpolymerisation; er ist charakteristisch für die Plasmapolymerisation. Durch sie können mit diesem Verfahren auch klassisch nicht polymerisierbare Substanzen (Precursor), wie z.B. Methan, abgeschieden werden.

Da die Precursormoleküle im Plasma zum großen Teil zu reaktiven Teilchen "zerschlagen" werden, bleibt die chemische Struktur des Ausgangsprecursors im Produkt höchstens partiell erhalten, was sich in der Vernetzung und der amorphen Struktur widerspiegelt. Strukturerehalt und Vernetzungsgrad lassen sich über Prozessparameter wie Druck, Precursorgasfluss und eingespeiste elektrische Leistung steuern, so dass man auch sog. Gradienten-Schichten aufbauen kann, die z.B. einen über die Dicke zunehmenden Vernetzungsgrad aufweisen.

Die nähere Betrachtung der bei der Plasmapolymerisation stattfindenden Vorgänge zeigt auch deren Unterschiede zur klassischen Polymerisation auf. Neben der Fragmentpolymerisation finden noch weitere Vorgänge statt (siehe Grafik 2.2.1). Diese sind:

- Plasma - induzierte Polymerisation
- Reaktionen innerhalb des abgeschiedenen Plasmapolymeren unter Plasmaeinfluss (Ionenbeschuss, Strahlung (UV bis IR)), wie z.B. Nachvernetzung, Reaktionen der adsorbierten Spezies untereinander
- Plasmaätzen des Substrates bzw. der bereits abgeschiedenen Polymerschicht



Grafik 2.2.1 Die Reaktionswege der Plasmapolymersation [Lit. 9]

Bei der plasma-induzierten Polymerisation handelt es sich um eine konventionelle chemische Reaktion, die in diesem Falle durch das Plasma angeregt wird. Kondensiert der Precursor, beispielsweise ein doppelbindungshaltiger Stoff, auf der Substratoberfläche, so kann er unter Plasmaeinfluss, beispielsweise durch die Einwirkung energiereicher Elektronen oder Photonen, reagieren.

Ist ein solcher Stoff weiterhin dem Plasma ausgesetzt, so können sich weitere Moleküle anlagern, aber auch Bruchstücke wieder entfernt werden, so dass Radikale entstehen, die der Fragmentpolymerisation zugänglich sind. Neben dem Schichtaufbau findet demnach auch immer ein Schichtabbau (Ablation) statt. Man spricht von Plasmaätzen.

Radikalisch initiierte Polymerisationsprozesse können auch in der Gasphase stattfinden; es können dort oligomere Zwischenprodukte entstehen oder sogar größere Einheiten, die man letztendlich als Staub in der Schicht wieder findet. [Lit. 10 - 15].

Im Folgenden soll die Fragmentpolymerisation [Lit. 9], der für die Plasmapolymersation charakteristische Weg der Schichtbildung näher betrachtet werden. Sie kann nur unter Plasmaeinwirkung in der Gasphase und der dem Plasma ausgesetzten Festkörperoberfläche stattfinden. Bei ihr wird die chemische Struktur des Precursors nicht erhalten. Einzelne Atome oder Fragmente des Ausgangsprecursors werden über Elektronenstoßprozesse abgespalten, so dass zwei Radikale entstehen. Derartige radikalische Fragmente können miteinander reagieren. Somit setzen die so gebildeten reaktiven Spezies Stück für Stück ein amorphes hochmolekulares Gebilde, die plasmapolymere Beschichtung, zusammen. Jede Vergrößerung des Plasmapolymersates erfordert das erneute Aufbringen der Aktivierungsenergie – die Bildung von Radikalen. Die Anordnung im Festkörper, in der plasmapolymere Beschichtung erfolgt dabei willkürlich und statistisch. Damit unterscheidet sich die Struktur eines Plasmapolymers ganz wesentlich von der eines konventionellen Polymeren, für welches Molekülketten mit definierten Wiederholungseinheiten das herausragende Strukturelement sind.

Die Elektronen eines Plasmas unterliegen nicht nur dem Zwang eines äußeren elektrischen Feldes, sondern auch der Energieverteilung der stoßenden Partner, deren Konzentration und der dazugehörigen Stoßquerschnitte. Man findet, dass die Energieverteilung in einem Niederdruckhochfrequenzplasma einer Maxwell-Verteilung ähnlich ist. Der Hauptteil der Elektronen weist eine kinetische Energie im Bereich 1 bis 2 eV auf, aber es finden sich auch Elektronen mit Energien von bis zu 10 eV [Lit. 16]. 2,7 eV reichen aus um eine C-C – Doppelbindung aufzubrechen und 3,6 eV werden benötigt, um eine C-C – Einfachbindung zu fragmentieren. Hieraus wird deutlich, dass ein Niederdruckplasma gut geeignet ist organische Verbindungen zu be- und verarbeiten.

Aus diesem Entstehungsmechanismus von Plasmapolymere ergeben sich besondere Schichteigenschaften, wie hohe chemische, mechanische und thermische Stabilität, hohe Barrierewirkung und hervorragende Schichthaftung auf fast allen Substraten, die sie für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet machen: Als mögliche Anwendungen plasmapolymere Beschichtungen ergeben sich z.B.:

abrasionsresistente Beschichtungen

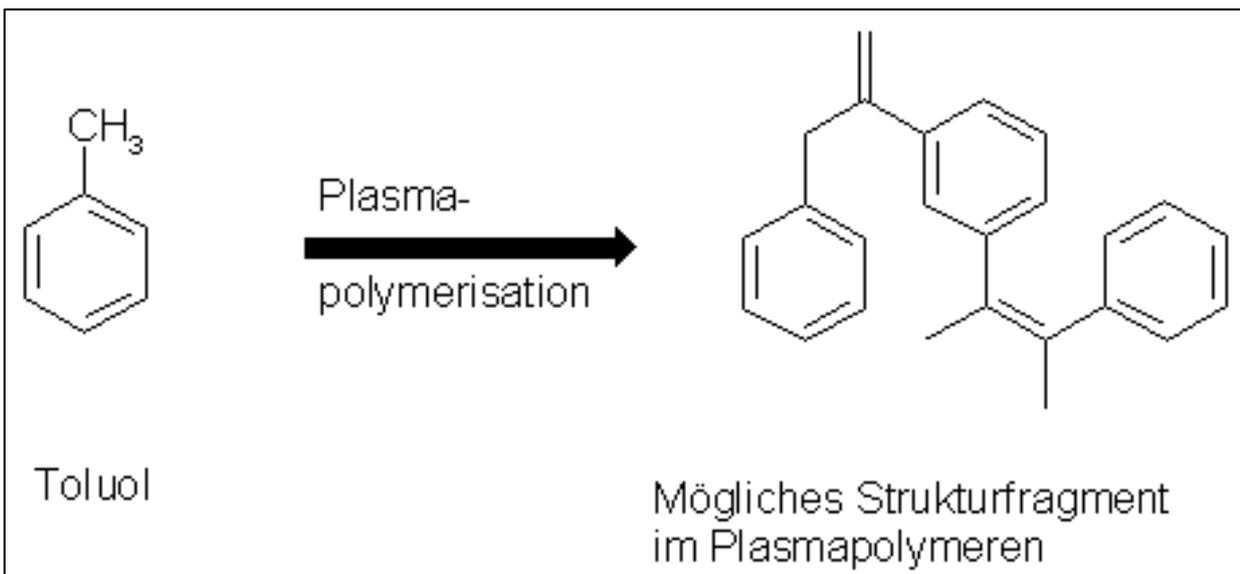
Korrosionsschutzschichten

antihaftende, schmutzabweisende Beschichtungen

Barrierschichten

Vor dem Hintergrund der verschiedenen Reaktionswege der Plasmapolymerisation kann man sich vorstellen, dass ein Precursor in einem energiereichen Plasma vielfachen Reaktionen und Fragmentationen ausgesetzt werden kann. Beispielsweise können siliziumorganische Precursor unter Zusatz von Sauerstoff zu SiO_2 verarbeitet werden. Die organischen Komponenten werden plasmachemisch zu CO_2 und H_2O verbrannt. Derartige Plasmaprozesse erhalten keinerlei organische Strukturen des eingesetzten Precursors. Führt man dem Plasma jedoch nur sehr wenig Energie zu, so können derartige Strukturen teilweise erhalten bleiben – man spricht von strukturerhaltenden Plasmapolymerisationsbedingungen.

Dies sei am Beispiel von Toluol (Grafik 2.2.2) erläutert: strukturerhaltende Plasmapolymerisation macht es möglich, dass eine größere Anzahl von Benzolringen und Doppelbindungen aus sich



Grafik 2.2.2 Strukturerhaltende Plasmapolymerisation von Toluol

öffnenden Ringen in die Beschichtung eingebaut werden. Dies geschieht beispielsweise durch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms oder durch das Aufbrechen einer C-C – Bindung. Solche Pro-

zesse werden typischerweise durch Elektronenstöße verursacht, die dann Atome oder Molekülbruchstücke mit einem ungepaartem Elektron (Radikal) zurücklassen. Solche Radikale reagieren miteinander und bilden größere Einheiten und letztendlich auf den in das Plasma eingebrachten Oberflächen eine dreidimensional vernetzte Schicht. Wird dem Plasma nur wenig Energie zugeführt, so werden vornehmlich schwache Bindungen aufgebrochen und selten bereits radikalisierte Precursorbruchstücke mehrfach fragmentiert.

Ebenso wird bei der strukturerhaltenden Plasmapolymerisation von HMDSO [HMDSO = Abkürzung für Hexamethyldisiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$] dieses Molekül nicht vollständig zerstört, sondern neben der Si – O – Si – Brücke eine größere Anzahl von Methylgruppen erhalten. Die Bindungsenergie der Si – C – (ca. 4,7 eV) und der C – H – (ca. 4,2 eV) Bindung ist deutlich geringer, als die der etwa doppelt so starken Si – O – (ca. 8,0 eV) Bindung. Aufgrund der oben beschriebenen maxwellschen Energieverteilung der Elektronen existieren nur sehr wenige Elektronen, die die notwendige Energie aufweisen, um die Si – O – Bindung wieder aufzubrechen.

Demzufolge benötigt die strukturerhaltende Plasmapolymerisation Arbeitsbedingungen, die dafür Sorge tragen, dass der Precursor nicht vollständig fragmentiert wird. Im Wesentlichen erleidet der Precursor bis zum Schichteinbau nur ein bis zwei Fragmentierungen, die vorzugsweise an den schwachen Bindungen erfolgen. Hier hilft die Energieverteilungsfunktion der Elektronen, welche ihr Maximum im Bereich von 2 – 3 eV aufweist und bei höheren Energien stark absinkt. Damit verringert sich die Wahrscheinlichkeit, Bindungen mit höherer Bindungsenergie aufzubrechen deutlich [Lit. 16, 17].

Eine vollständig selektive Chemie der Schichtabscheidung, wie sie die klassische Chemie ermöglicht, kann mit Hilfe von Plasmen und ihrer Fragmentpolymerisation nicht realisiert werden. Es existieren immer energiereiche Elektronen, die einzelne für den selektiven Prozess nicht gewollte Fragmente bilden können. Es ist jedoch auch nicht das Ziel der strukturerhaltenden Plasmapolymerisation eine vollständig selektive Chemie zu ermöglichen, denn damit würde auch eine Besonderheit, nämlich die Bildung eines dichten, amorphen, dreidimensional vernetzten Netzwerkes mit seinen besonderen Eigenschaften verloren gehen. Vielmehr sollen wesentlich organische Strukturen des Ausgangsprecursors im Plasmapolymer erhalten bleiben.

2.3. Aufskalierung plasmapolymere Prozesse - Kenntnisstand

Grundsätzlich ist in der Literatur bereits über einige Ansätze zur Aufskalierung (Hochskalierung) der Niederdruckplasmapolymersation berichtet worden [Lit. 18, 19]. Hierbei beschränkte sich die Aufskalierung zunächst auf den Bau und die Untersuchung großflächiger Plasmaquellen mit hoher Abscheiderate und hoher Flächenhomogenität der Beschichtung zur Bearbeitung von flächigen Substraten. Diese Entwicklungen erschienen zum damaligen Zeitpunkt notwendig, um eine erste industrielle Nutzung des Verfahrens zu ermöglichen.

Zur Beschichtung von großen und komplexen dreidimensionalen Bauteilen ist allerdings die Aufskalierung von Labor- oder Technikumanlagen notwendig, die die entsprechenden Bauteile und ggf. sogar eine Vielzahl davon, aufnehmen können. In diesem Fall sind also großvolumige Reaktoren zu erstellen und die Prozesse auf diese Reaktoren zu übertragen. Inwiefern nach der erfolgreichen Aufskalierung noch eine Erhöhung der Abscheiderate stattfinden kann, bleibt anderen Arbeiten vorbehalten.

Ein anderer Weg eine große Anzahl von Bauteilen zu bearbeiten nutzt den Weg, eine große Anzahl kleiner preisgünstiger Reaktoren zu benutzen. Damit kann die Aufskalierung für kleine Bauteile umgangen werden. Dies ist zum Beispiel von der Firma Schott Hicotec erfolgreich durchgeführt worden [Lit. 20].

Eine solche Form der Aufskalierung benötigt keinen Prozesstransfer, sondern nur eine Prozessoptimierung. Allerdings ist man auf kleinere zu beschichtende Bauteile eingeschränkt.

In der Praxis und Literatur [Lit. 21] geht man heute bei der volumenbasierten Aufskalierung plasmachemischer Prozesse wie folgt vor:

- Beibehaltung der Anregungsfrequenz
- Beibehaltung der Arbeitsgase und ihrer Mengenverhältnisse zueinander
- Beibehaltung des Prozessdruckes
- Erhöhung des Gasflusses im Verhältnis zur Volumenzunahme
- Erhöhung der zugeführten Leistung W bis das Verhältnis $\frac{W}{F_{mol} M}$ dem Ausgangswert gleicht.

[mit F_{mol} = molarer Precursorfluss und M = Molekulargewicht des Precursors;

Bei dem Verhältnis $\frac{W}{F_{mol} M}$ handelt es sich um den so genannten Yasuda –

Parameter. Er wird in Kapitel 2.4 näher erläutert.]

Diese erfolgreiche Vorgehensweise orientiert sich an den äußeren Plasmaparametern. Dabei geht man davon aus, dass mit dieser Strategie die nicht so gut zugänglichen inneren Plasmaparameter wie Elektronendichten n_e und Elektronentemperaturen T_e gleich zu ihren Ausgangswerten im Laborreaktor eingestellt sind und somit gleichartige Schichten erzeugt werden. Yasuda weist jedoch zu Recht darauf hin, dass es für eine erfolgreiche Aufskalierung unbedingt notwendig ist, ein vergleichbares Anlagen- bzw. Beschichtungskonzept zu wählen. Plasmapolymerere Prozesse sind in hohem Maße systemabhängig, sie sind stark vom Reaktor, der Art der Energieeinkopplung, der Anordnung der Bauteile im Verhältnis zu den Elektroden und der Gasbewegung beeinflusst. Darüber hinaus sind sie zusätzlich noch von den äußeren Prozessparametern Druck, Fluss, Leistung und Gaszusammensetzung abhängig. Ergänzend wird in der Praxis noch die optische Diagnostik und die Massenspektroskopie eingesetzt, um die Ähnlichkeit der Plasmen zu untersuchen [Lit. 22]; diese Messmethoden können auch für die Aufskalierung unterstützend eingesetzt werden.

Die von Yasuda vorgeschlagene und heute in der Praxis eingesetzte Vorgehensweise hat einige nicht zu vernachlässigende Schwachpunkte: Bei der Aufskalierung verändert sich beispielsweise in der Regel das Verhältnis von Reaktorvolumen zu Reaktoroberfläche, das Verhältnis von Elektrodenoberfläche zum Reaktorvolumen, die Aufenthaltsdauer der Gasmoleküle im Reaktor bzw. in der Plasmazone und ggf. sogar der Arbeitsdruck. Da all diese Parameter nicht unabhängig voneinander sind, kann es deshalb unter Umständen sehr aufwändig sein den gewünschten Prozess auf dem aufskalierten Reaktor zu finden, welcher die gewünschten Schichteigenschaften produziert.

Darüber hinaus tritt noch ein weiterer entscheidender Nachteil auf: Der aufskalierte Reaktor ist zu erstellen, ohne dass sichergestellt werden kann, dass der Prozess später auf diese neue Anlage auch transferierbar ist.

Neben den oben genannten vorwiegend experimentellen Arbeiten könnte man noch den Ansatz verfolgen, den Niederdruckplasmaprozess vollständig zu beschreiben. Eine solche Beschreibung würde, sofern sie richtig und vollständig ist, auch die Aufskalierung von Prozessen auf größere Reaktoren ermöglichen. Ein solcher Ansatz ist jedoch eher theoretischer Natur, denn chemische Prozesse, welche in (teil-)ionisierten Gasen ablaufen, sind extrem komplex. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn nicht - isotherme Prozesse, wie beim Niederdruckplasma, vorliegen und man von einer verallgemeinerten Darstellung des thermischen Gleichgewichtes in eine detaillierte mikrophysikalische Beschreibung übergehen muss. Eine vollständige theoretische Beschreibung solcher

Prozesse auf mikrophysikalischer Ebene ist bis heute aufgrund der hohen Komplexität und noch fehlender Daten (z.B. Wirkungsquerschnitte von Elektronenstoßprozessen) nicht gelungen. Um den daraus entstehenden Schwierigkeiten entgehen zu können, wählt man eine makroskopische Beschreibung. Eine solche Beschreibung verknüpft den chemischen Umsetzungsprozess im Plasma mit den Arbeitsparametern (Leistung, Gasfluss, etc.) des Reaktors [Lit. 23].

Für die makroskopische Beschreibung von Plasmen ist es von Vorteil, dass der Zeitverlauf von Niederdruckplasmaprozessen in der Regel ausreichend lang ist, so dass sie normalerweise immer in ein Gleichgewicht gelangen. Hierunter wird verstanden, dass sich makroskopisch ein stationärer Zustand ausbildet, bei dem die zugeführten Precursoren durch das Plasma immer in gleichartiger Weise in die entsprechenden Reaktionsprodukte umgesetzt werden, bevor sie die Schicht bilden bzw. den Reaktor (die Prozesszone) wieder verlassen. Dieser Zustand bildet sich allerdings erst nach einer Einschwingzeit aus. Zu Beginn, wenn z.B. das Plasma gerade erst gezündet wurde, liegt ein ganz anderer Zustand (erhöhter Druck, keine Vermischung mit Reaktionsgasen) vor, als wenn das Plasma bereits einige Zeit unter den gleichen Randbedingungen gearbeitet hat. Erst später, wenn das Plasma einige Zeit (Sekunden bis wenige Minuten) unter den gleichen Bedingungen vorhanden ist, stellt sich derjenige stabile dynamische Zustand ein, bei dem sich der frisch zugeführte Precursor mit dem durch das Plasma veränderten Precursor vermischt.

Bem.: Niederdruckplasmen sind Ungleichgewichtsplasmen in dem Sinne, dass sich die einzelnen Bestandteile, wie Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, auf unterschiedlichen Energieniveaus befinden. Trotzdem kann man in der oben aufgeführten Weise von einem Gleichgewichtszustand sprechen. Die Regelgrößen des Plasmas (Druck, Gasfluss, Leistung und die Gaszusammensetzung) verändern sich nicht mehr. Mit diesem Zustand ist nicht der plasmachemische Gleichgewichtszustand gemeint, welcher im folgenden Kapitel besprochen wird.

Aus der makroskopischen Beschreibung der Plasmen wurden verschiedene Parameter (siehe Kapitel 2.6) entwickelt, welche den Vergleich verschiedener Modell-Reaktoren ermöglichen [Lit. 24]. Dabei wurde der folgende Grundsatz für die Vergleichbarkeit von nicht-thermischen Plasmen formuliert (unter Ausschluss von Wand-Wechselwirkungen):

- An homologen Punkten eines Reaktors verfügen vergleichbare Systeme über eine gleiche örtliche und zeitliche Verteilung aller Plasmakomponenten.

Zu den Plasmakomponenten gehören die verschiedenen Ionendichten, die Elektronendichte, die Gastemperatur und die mittlere Energie der Elektronen. Allerdings muss bei dieser Betrachtung berücksichtigt werden, dass ein Plasmareaktor aus einer aktiven und einer passiven Plasmazone besteht. Die aktive Zone ist diejenige in der die zugeführten Precursoren durch hochenergetische Elektronen aktiviert und instabile Produkte, wie Radikale, angeregte Moleküle und Ionen gebildet werden. In der passiven Zone (Afterglow-Zone) werden die vorher angeregten Produkte durch Rekombination, Relaxation, Plasma-Wand-Wechselwirkungen u.a. wieder in stabile Produkte überführt. Beide Bereiche sind örtlich nicht exakt getrennt, sondern über eine Übergangzone miteinander verbunden. In einer solchen Zone findet man beide Prozessstypen nebeneinander.

Inwieweit diese Betrachtungen bei der Aufskalierung von plasmapolymeren Prozessen helfen können, wird sich zum Ende der Arbeit herausstellen. Grundsätzlich muss jedoch davon ausgegangen werden, dass sich in größeren Reaktoren die örtliche Verteilung der Plasmakomponenten ändern wird, so dass das Auffinden homologer Punkte schwierig oder gar unmöglich ist.

2.4. Parameter zur Beschreibung von Plasmen - Kenntnisstand

Über einen Zeitraum von jetzt nahezu 100 Jahren ist immer wieder nach Parametern gesucht worden, die die Beschreibung von Niederdruckplasmen ermöglichen. Im Sinne der in Kapitel 2.5 diskutierten makroskopischen Betrachtungsweise wurde mehrfach der Versuch unternommen, die durch die Plasmaentladung hervorgerufene chemische Reaktion durch die wesentlichen äußeren Plasmaentladungsparameter (Leistung, Gasart, Gasfluss, Plasmavolumen) darzustellen. Erste Arbeiten stammen von Warburg (1909) und Becker (1920) [Lit. 25, 26]. Becker sagte, dass die chemischen Veränderungen des Precursors während der Zeit τ (Aufenthaltsdauer im Plasma) stattfinden, in der der Precursor durch die Entladungszone (Volumen des Plasmabereiches) V_{pl} strömt, welche durch die Leistung W aufrecht erhalten und die dem Plasmavolumen V_{pl} zugeführt wird. Daher hat er den folgenden Parameter beschrieben.

$$\mathbf{B} = \frac{W \tau}{V_{pl}} \quad \left[\frac{\frac{J}{s}}{m^3} \right] = \left[\frac{J}{m^3} \right] \quad \text{Becker - Parameter} \quad (2.2)$$

Der Becker - Parameter repräsentiert den spezifischen Energieeintrag in das Plasmavolumen.

Dieser makroskopischen Beschreibung eines extrem komplexen Vorganges auf atomarer und molekularer Ebene lag die Motivation zugrunde, die Effektivität von Plasmaentladungen zur Erzeugung bestimmter Teilchenkonzentrationen (Ozon) zu beschreiben. Dieses ist für die betrachteten Systeme gelungen.

Trotzdem kann keine Allgemeingültigkeit des Parameters zur Beschreibung von Plasmasystemen abgeleitet werden, da er wesentliche äußere Stellgrößen des Plasmas, wie z.B. die Gasart unberücksichtigt lässt.

Neuere Arbeiten von Rutscher und Wagner [Lit. 27, 28] beschreiben einen dimensionslosen Reaktor - Parameter R_{Par} , welcher sich am Becker - Parameter orientiert und zu diesem proportional ist. Zusätzlich wurde der Druck p eingeführt.

$$R_{\text{Par}} = \frac{W \tau}{p V_{\text{pl}}} \left[\frac{\frac{N}{m^2} m^3}{\frac{s}{s}} = \text{dimensionslos} \right] \quad \text{Reaktor - Parameter} \quad (2.3)$$

Von den Autoren wird als Bedingung für die Anwendung des Reaktorparameters benannt, dass das plasmachemische Quasigleichgewicht erfüllt wird. Dieses kann als ein eingefrorener Zustand eines reversiblen kinetischen Prozesses interpretiert werden. Bei der Diskussion des plasmachemischen Quasigleichgewichtes ist zunächst Voraussetzung, dass sowohl die aktive, als auch die passive Plasmazone (die aktive Plasmazone ist diejenige, in der durch das Plasma die Gase/Precursor fragmentiert werden; die passive Plasmazone ist diejenige, in der die aktivierten Gasbestandteile wieder in den Grundzustand relaxieren und auch angeregte Precursorbruchstücke auf ein niedriges Energieniveau zurückfallen bzw. Radikalbruchstücke miteinander reagieren) in die Betrachtung einbezogen wird. Demnach werden nur die stabilen Ausgangsprodukte und die stabilen Endprodukte am Anfang und am Ende der passiven Plasmazone betrachtet. Dabei ist z.B. die Anzahl von freien Radikalen unerheblich, welche aber die Schichtbildung bewirken. Weiterhin ist eine reversible Bruttoreaktion notwendig, wie sie z.B. durch $3 \text{O}_2 + e \leftrightarrow 2 \text{O}_3 + e$ beschrieben wird. Auch diese Bedingung wird im Falle der Plasmapolymersation wahrscheinlich noch nicht einmal annähernd erfüllt, da sowohl auf dem Substrat, als auch auf den Reaktorwänden stabile Endprodukte erzeugt werden, die einem reversiblen Prozess entzogen werden.

Der Reaktorparameter repräsentiert diejenige Energie E , die pro Teilchen, während seiner Bewegung durch die Reaktionszone investiert wird, im Verhältnis zu $k_B T$, da folgender Zusammenhang gilt:

$$R_{\text{Par}} = \frac{W \tau}{p V_{pl}} = \frac{W \tau}{n R T_{\text{Gas}}} = \frac{W \tau}{n k_B N_A T_{\text{Gas}}} = \frac{W \tau}{N k_B T_{\text{Gas}}} = \frac{E}{N k_B T_{\text{Gas}}} \quad (2.4)$$

denn es gilt die Zustandsgleichung:

$$p V = n R T = n k_B N_A T = N k_B T, \text{ als auch } N = n N_A \text{ mit} \quad (2.5)$$

(n = Zahl der im Volumen enthaltenen Mole des betreffenden Gases (Stoffmenge); T_{Gas} = Gastemperatur; N = Teilchenzahl; $R = 8,32$ = allgemeine Gaskonstante $\left[\frac{J}{K \text{ mol}} \right]$; N_A = Avogadro'sche Zahl; k_B = Boltzmann – Konstante; $E = W \tau$ = Energie).

Neben diesen Arbeiten, die sich mit den Grundlagen der Niederdruckplasmen und deren Reaktionsmechanismen beschäftigen, war auch immer die Abscheidekinetik (hauptsächlich die Abscheiderate) von großem Interesse, nicht zuletzt deshalb, weil sie einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit und damit die Möglichkeit zur industriellen Nutzung hat.

Aus der Beobachtung, dass die Abscheiderate sowohl von der zugeführten Plasmaleistung, als auch vom Precursorfluss abhängig ist, entwickelte Yasuda einen zusammengesetzten Parameter [Lit. 29, 30]:

$$Y = \frac{W}{F_{\text{mol}} M} \left[\frac{\frac{J}{s}}{\frac{\text{mol}}{s} \frac{g}{\text{mol}}} \right] = \left[\frac{J}{g} \right] \quad \text{Yasuda – Parameter} \quad (2.6)$$

wobei W die Entladungsleistung, F_{mol} der molare Precursorfluss und M die molare Masse des Precursorgases ist.

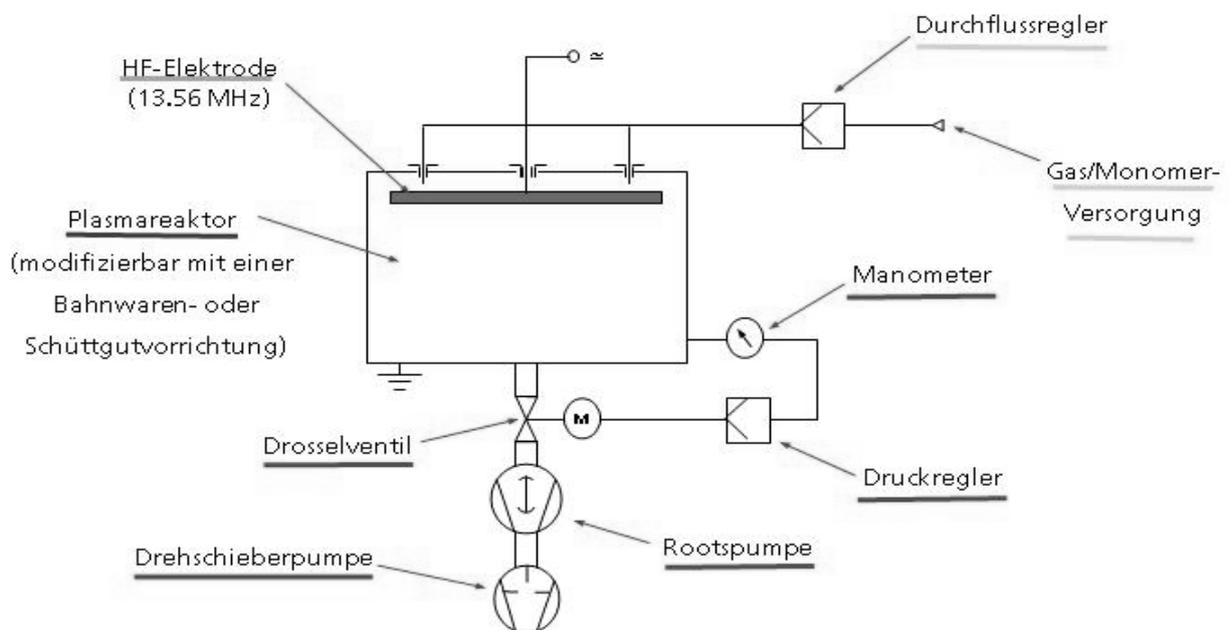
Damit repräsentiert der Yasuda - Parameter den Energieeintrag pro Gramm Precursormasse. Dabei wird die Masse durch die dem Plasma zugeführten Gase (Precursoren + nicht polymerisationsfähige Gase) dargestellt.

Im Sinne einer hohen Abscheiderate ging Yasuda davon aus, dass möglichst alle Precursorteilchen am Plasmaprozess teilnehmen sollen. Das bedeutet, dass die Plasmaprozesse typischerweise in einem Bereich betrieben werden, in dem Energieüberschuss (oder in der Nähe davon) vorherrscht. In diesem Arbeitsbereich ist so viel Energie vorhanden, dass alle zugeführten Prozessgase am Plasmaprozess teilnehmen können. Hieraus ist zu folgern, dass in diesem Arbeitsbereich weder die Reaktorgröße, noch die Geschwindigkeit der Precursorteilchen durch den Reaktor eine Rolle spielen. Die entstehenden Schichten sind sehr stark vernetzt und dicht. Yasuda bezeichnet sie als „Type-A plasma polymers“ [Lit. 21].

Mit dem Yasuda - Parameter gelang es, Abscheideraten unterschiedlich großer Reaktoren und unterschiedlicher Anregungsfrequenz miteinander zu vergleichen. Es zeigte sich, dass kHz-Reaktoren weit geringere Abscheideraten besitzen, als solche im MHz oder GHz - Bereich. Allerdings wurden in keinem Fall die hergestellten Schichten im Detail miteinander verglichen, was jedoch die Voraussetzung für eine Prozessübertragung auf Reaktoren anderer Geometrie ist. Weiterhin sind keine Prozesse mit geringem Energieeintrag betrachtet worden (welche „Type-B plasma polymers“ bilden), bei denen im Bereich des Energiedefizits gearbeitet wurde.

3. Verwendete Reaktoren

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit verwendeten Plasmapolymerisationsanlagen im Detail beschrieben, so dass die dargestellten Ergebnisse in Zusammenhang mit der verwendeten Anlagentechnik gebracht werden können. Zur Beschreibung gehören der allgemeine Anlagenaufbau, die Geometrie der Reaktoren und die verwendeten Pumpstände. Der prinzipielle Anlagenaufbau ist der nachfolgenden Grafik 3.1 zu entnehmen.



Grafik 3.1 Prinzipaufbau einer Plasmapolymerisationsanlage

Allen Anlagen ist gemein, dass sie mit HF - Technik (13,56 MHz) zur Anregung des Plasmas ausgestattet sind. Diese Anregungsart ermöglicht auch bei großvolumigen Reaktoren eine vollständige Füllung der Reaktoren mit einem aktiven Plasma (hiermit ist zunächst die mit dem Plasma verbundene Leuchterscheinung gemeint), sofern ein Arbeitsdruck kleiner als 0,1 mbar gewählt wird. Im Gegensatz hierzu ist dies bei Mikrowellenquellen nicht immer gegeben, da sie häufig als lokale Plasmaquellen anzusehen sind, die in der Regel im oberen Arbeitsdruckbereich (ca. 0,1 – 1 mbar)

eingesetzt werden. Trotz des geringen Arbeitsdruckes ist zu berücksichtigen, dass die Leuchterscheinung des Plasmas in der Nähe der Elektroden intensiver ist, als in der Mitte der Reaktoren. Insofern sind keine vollkommen homogenen Verhältnisse im Reaktor gegeben, die später vereinfachend angenommen werden. Die zu beschichtenden Substrate werden immer im Mittelbereich der Kammer mit einem Abstand von typischerweise mind. 15 cm zur Elektrode angeordnet. Zudem meidet man Bereiche im oberen Drittel des Reaktors, denn dort ist die Abscheiderate noch sehr gering, da das Plasma erst kurze Zeit nach dem Eintritt der Precursorteilchen in die Plasmakammer auf diese einwirken konnte.

Die Plasmaquellen (2 Stabelektroden) sind in den verwendeten Reaktoren immer seitlich gegenüberstehend angeordnet, senkrecht zur Gasflussrichtung, welche von oben nach unten verläuft. Ein automatisch arbeitendes elektrisches Anpassungsnetzwerk sorgt dafür, dass die vom HF-Generator erzeugte Energie immer maximal in das Plasma eingekoppelt wird. Das Anpassungsnetzwerk dient dazu, die komplexe Last des Plasmaprozesses in eine stabile 50 Ω Widerstandslast zu transformieren. Es misst an seinem Eingang Betrag und Phase der an die Kombination Anpassnetzwerk – Plasmakammer übertragenen HF-Leistung und sorgt mit einem internen Mikrocontroller für eine stabile „optimale Last“. Regelmäßig wird die in diesem Schwingkreis zum Generator reflektierte Leistung deutlich unter 10 W gehalten. Ebenso wird durch geeignete Zuleitungen dafür gesorgt, dass auch in diesem Bereich keine Leistungsverluste z.B. durch Erwärmung auftreten. Daher entspricht die am Generator eingestellte HF-Leistung auch der in das Plasma eingekoppelten HF-Leistung.

Alle verwendeten Anlagen verfügen über ein Pumpsystem bestehend aus einer Drehschieberpumpe, einer Rootspumpe oder einem Rootspumpensystem und einem Butterflyventil, so dass hiermit die Pumpleistung und damit der Arbeitsdruck unabhängig vom Gasfluss geregelt werden kann.

Die Druckmessung erfolgt grundsätzlich unabhängig von der Gasart unter Verwendung von kapazitiven Druckaufnehmern; Masseflussregler steuern den Gasfluss.

Somit entsprechen die hier verwendeten Anlagen dem Stand der Technik und erzeugen Plasmen wie sie in Kapitel 2 beschrieben worden sind.

3.1. Schema der Versuchsdurchführung

Die Schichtherstellung erfolgt bei allen verwendeten Anlagen nach dem gleichen Grundschemata:

Nach der Befüllung des Reaktors mit den zu beschichtenden Substraten wird dieser geschlossen und zunächst die hierbei eingetretene Luft abgepumpt. Dieser Vorgang wird solange fortgesetzt bis ein Druck von $0,020 \pm 0,001$ mbar (Basisdruck) erreicht ist. Danach wird das Arbeitsgas (Precursor) in der später zu verwendenden Menge eingelassen und die Druckregelung aktiviert. Sobald sich der Druck gemäß dieser Gaszugabe stabilisiert hat, wird das Plasma durch das Anlegen des elektrischen Feldes gezündet. Nach einer Einschwingphase stabilisieren sich der Arbeitsdruck (Druckregelung) und die elektrische Anpassung (Anpassungsnetzwerk). Das Plasma „brennt“ stabil.

Nach Ablauf der vorgesehenen Beschichtungszeit wird zuerst die elektrische Leistung unterbrochen, dann die Gaszufuhr abgestellt, das Drosselventil auf maximalen Durchgang gestellt und nach einer kurzer Evakuierungsphase von ca. 10 s anschließend die Belüftungsphase eingeleitet. Der Versuch ist abgeschlossen.

Alle verwendeten Vakuumkessel sind elektrisch mit Masse verbunden, an das Elektrodenystem wird HF – Potential gelegt. Die zu beschichtenden Bauteile werden auf Halterungen (nicht leitend) in den Bereich der Plasmaentladung gebracht.

3.2. Anlagenbeschreibung

Grundvoraussetzung für die Beschreibung des Aufskalierungsvorganges des ausgewählten Prozesses ist die Beschreibung der verwendeten Anlagen mit ihren geometrischen Randbedingungen (siehe Tabelle 2 und Abbildungen 1 bis 4). Weitere charakteristische Angaben zu den Reaktoren finden sich in Tabelle 3.

	Höhe [mm]	Breite [mm]	Tiefe [mm]
330 l – Reaktor	650	720	700
	Zylinderdurchmesser [mm]	Zylinderlänge [mm]	
1000 l – Reaktor	1000	1250	
3000 l – Reaktor	1200	2700	
5000 l – Reaktor	1600	2495	

Tabelle 2: Maße der verwendeten Plasmareaktoren

Allen verwendeten Anlagen ist gemein, dass das Arbeitsgas im oberen Bereich an verschiedenen Einlasspunkten dem Prozess zur Verfügung gestellt und im unteren Bereich an ein bzw. zwei Stellen abgesaugt wird. Ebenso sind die beiden Elektroden immer senkrecht zu diesem Gasfluss (und damit in der horizontalen Ebene) angeordnet; die HF-Zuleitung erfolgt mittig. Bei dieser Anlagenauslegung zeigt die praktische Erfahrung, dass es in Bezug auf die Plasmaprozesse von untergeordneter Bedeutung ist, ob die Reaktoren zylinderförmig oder rechteckig ausgeführt sind, zumal typischerweise in den Eckbereichen keine Substrate platziert werden.

	Nennsaugvermögen bei 0,3 mbar [m³/h]	Maße Stabelektroden [mm]	Bemerkung
330 l – Reaktor	650	50 x 40 x 20	zentraler Absaugflansch
1000 l – Reaktor	1000	1000 x 80 x 30	zentraler Absaugflansch
3000 l – Reaktor	1200	2800 x 80 x 30	zwei Absaugflansche
5000 l – Reaktor	1600	2340 x 80 x 30	zwei Absaugflansche

Tabelle 3: Charakteristische Angaben zu den verwendeten Plasmareaktoren

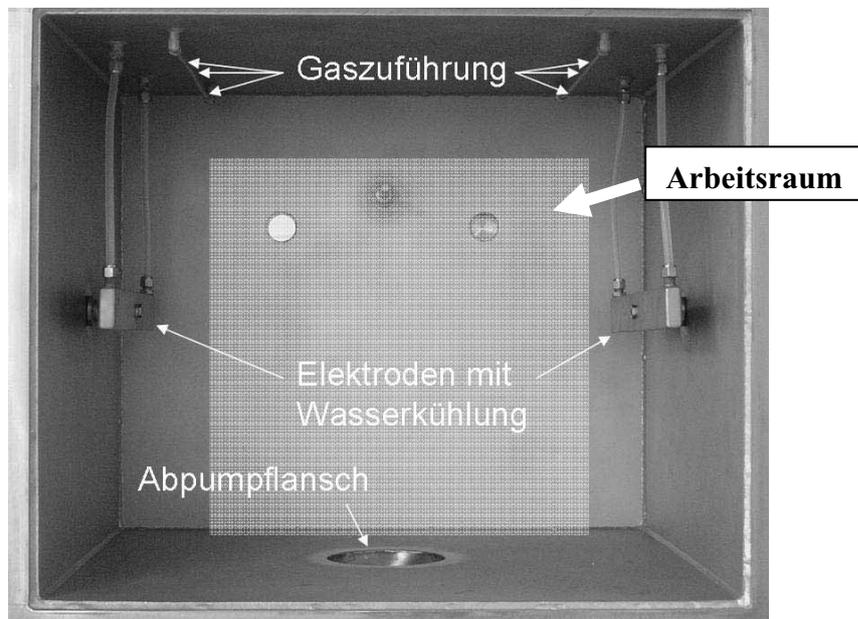


Abbildung 1: 330 l - Plasmapolymerisationsreaktor

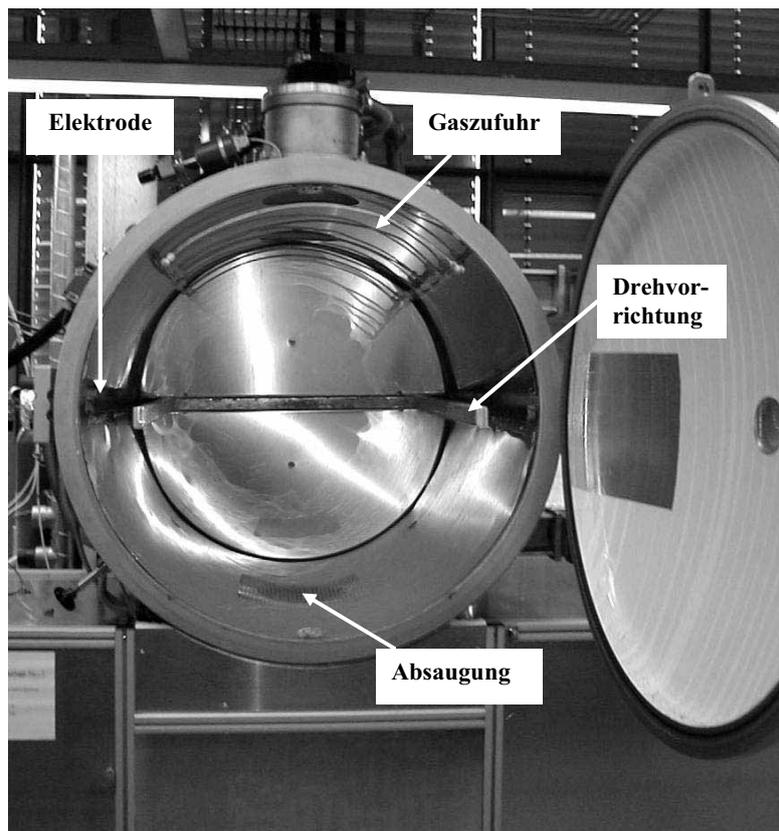


Abbildung 2: 1000 l - Plasmapolymerisationsreaktor

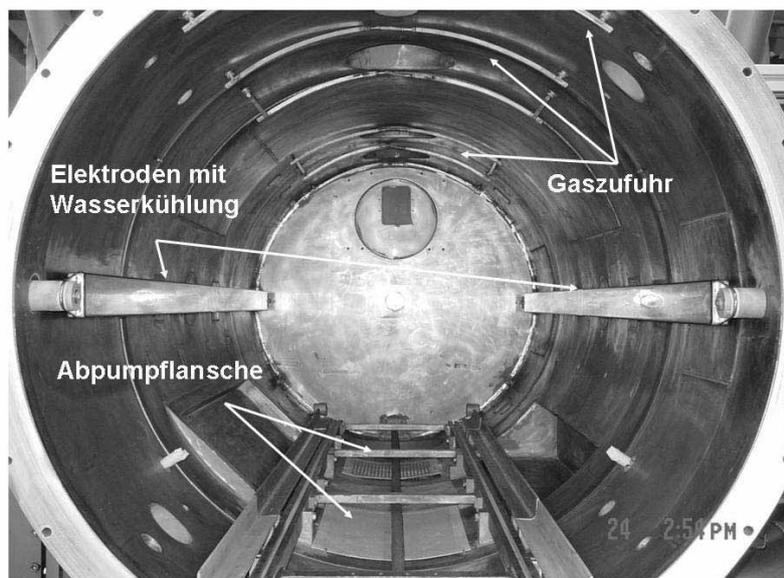


Abbildung 3: 3000 l - Plasmapolymerisationsreaktor

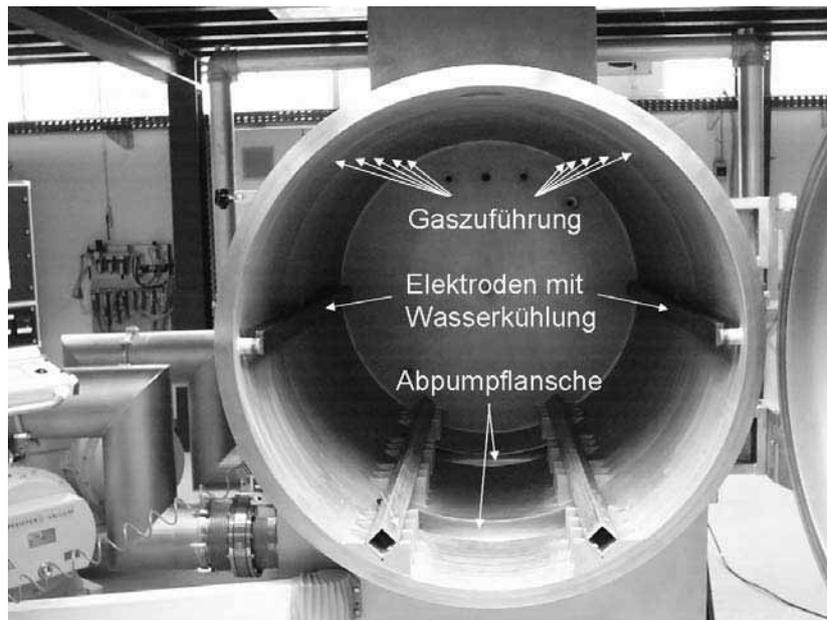


Abbildung 4: 5000 l - Plasmapolymersationsreaktor

Bei allen Reaktoren handelt es sich um Edelstahlreaktoren mit Edelstahlelektroden.

Der Arbeitsraum der Reaktoren ist nicht identisch mit ihrem gesamten Volumen, sondern im Raumbereich eingeschränkt. Nicht verwendet wird ein Bereich von ca. 150 mm seitlich der Elektroden und etwa das obere Drittel des Reaktors, wie es in Abbildung 1 angedeutet ist. Daher ist auch die Reaktorgeometrie in der Praxis nicht von entscheidender Bedeutung, da die Randbereiche nicht als Arbeitsraum verwendet werden.

4. Verwendete Charakterisierungsmethoden

Die ausgewählten Charakterisierungsmethoden sollen einerseits die schichterzeugenden Plasmen und andererseits die durch die Plasmen erzeugten Schichten beurteilen. Zur Beschreibung des Plasmapolymersationsvorganges wird die Massenspektroskopie (MS) herangezogen. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die prinzipiellen Einflüsse der äußeren Prozessparameter (wie z.B. Prozessdruck, Gasflüsse und Leistung) auf die Schichtabscheidung (genauer auf die Gaszusammensetzung, die zur Schichtbildung führt) auf allen Anlagen vergleichend zu beurteilen. Zudem wird sie als Hilfsmittel heran gezogen, um die Prozessübertragung auf die großvolumigen Anlagen durchzuführen. Sie liefert eine von der Schichtzusammensetzung unabhängige Beurteilung, inwiefern es möglich ist, gleichartige Plasmagaszusammensetzungen zu generieren.

Zusätzlich wird die plasmapolymere Beschichtung, als Erzeugnis des Plasmapolymersationsvorganges in ihrer chemischen Zusammensetzung (XPS) und ihrer Struktur (FTIR) mit Hilfe oberflächenanalytischer Methoden möglichst genau untersucht. Eine genaue Schichtcharakterisierung ermöglicht einen Vergleich der Beschichtungen nach der Aufskalierung.

Darüber hinaus wird zusätzlich zur Beurteilung der Aufskalierung die technologische Schichteigenschaft beurteilt. In diesem Fall wird die Trenneigenschaft der Beschichtung geprüft, da die ausgewählte Beschichtung eine Trennschicht ist. Sie ist ausgewählt worden, wie Kapitel 5 näher erläutert, weil die technische Schichteigenschaft eng mit der Schichtzusammensetzung verknüpft ist. Mit Hilfe einer Testvorrichtung wird somit eine weitere sensible Charakterisierungsmethode geschaffen. Denn die technisch nutzbare Schichteigenschaft ist letztendlich das entscheidende Kriterium für eine erfolgreiche Prozessübertragung, da die Schichteigenschaft das zu „übertragende“ Produkt der Skalierung ist.

Die gewählte Herangehensweise ermöglicht Einblicke während der Schichtenentstehung und verknüpft anschließend analytische Ergebnisse mit technologischen Eigenschaften.

4.1. Massenspektroskopie

Die Massenspektroskopie ist ein Verfahren, das Ionen aufgrund unterschiedlicher Masse bzw. Geschwindigkeit trennt. Dabei werden im Massenspektrometer in der Gasphase vorhandene Atome

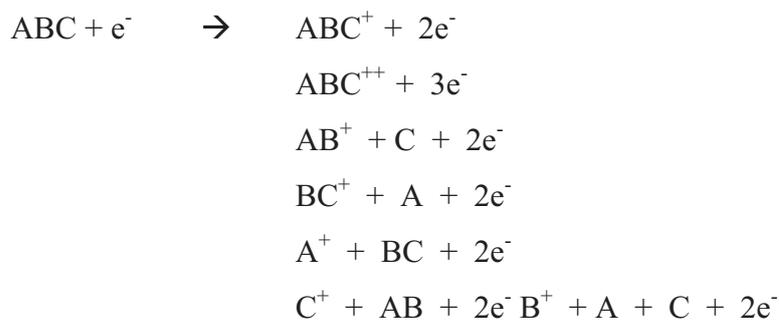
oder Moleküle durch den Beschuss mit niederenergetischen Elektronen in einen ionisierten Zustand überführt (Elektronen-Stoß-Ionisation).

Man kann drei hintereinander ablaufende Schritte unterscheiden:

- Erzeugung von Ionen aus neutralen Atomen, Molekülen oder ionischen Strukturen, ausgehend von einem Gas,
- Trennung mittels elektrischer und magnetischer Felder nach einem Masse-Ladungs-Verhältnis,
- Quantitativer Nachweis derart getrennter Ionen auf elektronischem Wege.

Wegen der Forderung, dass zur Vermeidung von Ionenstößen die mittlere freie Weglänge größer als die Geräteabmessung sein muss, wird im Hochvakuum gearbeitet. Die Zahl der gebildeten Ionen nimmt mit wachsender Elektronenenergie schnell zu, erreicht je nach Gasart bei 50 – 150 eV ein Maximum und fällt mit weiter steigender Energie wieder langsam ab. Da die Ausbeute an Ionen – und damit die Empfindlichkeit – möglichst groß sein soll, arbeitet man meist bei Elektronenenergien zwischen 70 – 100 eV.

Bei der Ionisierung von Molekülen wird mit ihrer zunehmenden Komplexität die Zahl der möglichen Ionenarten sehr schnell größer. Neben einfach und mehrfach geladenen Molekül-Ionen treten zusätzlich Bruchstück-Ionen auf.



Neben diesen Arten können auch noch Rekombinations-Ionen, z.B. AC^+ , gebildet werden. Das Auftreten und die relative Häufigkeit der einzelnen Ionenarten sind charakteristisch für eine bestimmte Molekülart und dienen als wichtiges Hilfsmittel zur Identifikation des Moleküls und somit zur qualitativen Gasanalyse [Lit. 31].

Die Massenspektroskopie [Lit. 32, 33] kann daher ideal zur Charakterisierung organischer Verbindungen eingesetzt werden. Sie liefert über die Detektion von Molekülonen und deren Fragmenten Informationen über die Art, die Struktur und die Menge des untersuchten Gases.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit erlaubt die Massenspektroskopie die Feststellung der Plasmagaszusammensetzung und das damit verbundene Fragmentierungsverhalten im jeweiligen Plasma-Reaktor. Dies ist sehr wichtig, da die in der Gasphase entstehenden Fragmente zur Schichtbildung herangezogen werden und damit die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Beschichtung beeinflussen. Da die Massenspektroskopie als vergleichendes Verfahren eingesetzt wird, ist es unerheblich, dass durch die Messung selbst neue Fragmente erzeugt werden, da unter gleichen Messbedingungen auch gleiche Fragmente entstehen sollten. Das Ergebnis, welches das Massenspektrometer liefert, ist primär von der Eingangsgaszusammensetzung abhängig, aber auch vom Messort. Dieser ist bei den unterschiedlichen Anlagen zu berücksichtigen.

Die Massenspektroskopie erlaubt, wie oben schon erwähnt, nicht die Ermittlung der wirklichen Plasmagaszusammensetzung, da die im Massenspektrometer gefundenen Teilchen in der Regel keine Primärprodukte sind. Die Messung transformiert die Primärprodukte in Sekundärprodukte, welche analysiert werden. Daher ist darauf zu achten, dass die Messung an homologen Punkten in den unterschiedlichen Reaktoren stattfindet, denn die im Plasma entstandenen Fragmente können auf ihrem Weg (ca. 1 m) in das Massenspektrometer weiter reagieren. Sie können z.B. weitere Stöße mit Wasserstoffmolekülen ausführen.

Die im Massenspektrometer ablaufenden Reaktionen unterscheiden sich prinzipiell von den im Plasma ablaufenden Reaktionen:

1. Aufgrund des geringen Druckes im Massenspektrometer ist die Zahl der Stöße der Teilchen untereinander vernachlässigbar klein.
2. Die im Massenspektrometer verwendeten Elektronen besitzen typischerweise eine deutlich höhere Energie (ca. 70 eV) als diejenigen im Plasma (< 10 eV, typisch 2 – 3 eV). Mit dieser hohen Stoßenergie kann jede im Precursor vorkommende Bindung aufgebrochen werden. Dies geschieht zwar auch im Plasma, doch die Menge an Elektronen, die die erforderliche Energie besitzen, ist dort deutlich geringer.

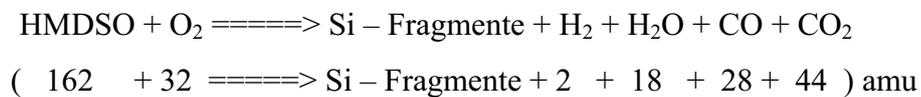
Auch wenn aus den oben genannten Gründen nur eingeschränkte Rückschlüsse auf die tatsächlichen im Plasma ablaufenden Prozesse möglich sind, so können qualitative Untersuchungen zum Vergleich von Plasmapolymersationsprozessen sehr gut durchgeführt werden.

Instrumentelle Daten des Massenspektrometers:

Pfeiffer Vacuum, OmniStar™ GSD 301 mit automatischem Gaseinlassventil für Drücke zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und 1000 mbar, Messbereich bis 300 amu, Detektoren: C-SEM/Faraday

Im Folgenden wird der Literaturstand der Massenspektroskopie der verwendeten Precursoren und Gase darstellt. Der Fragmentierungsweg für den verwendeten Precursor HMDSO (Hexamethyldisiloxan) ist bereits vielfach in der Literatur [Lit. 34 – 38] beschrieben. Zusammen mit Sauerstoff sind demzufolge nach dem Stand der Technik folgende Atommassen zu erwarten (Tabelle 4).

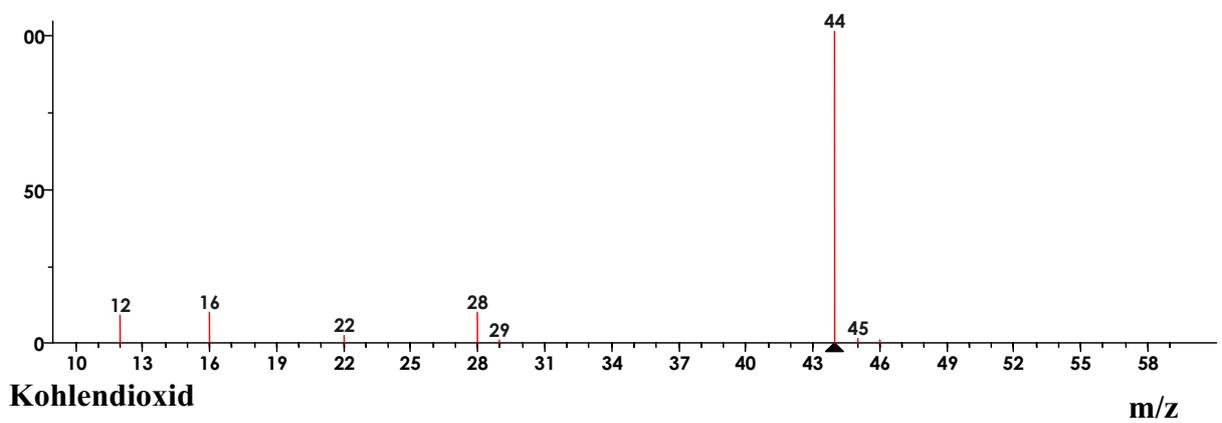
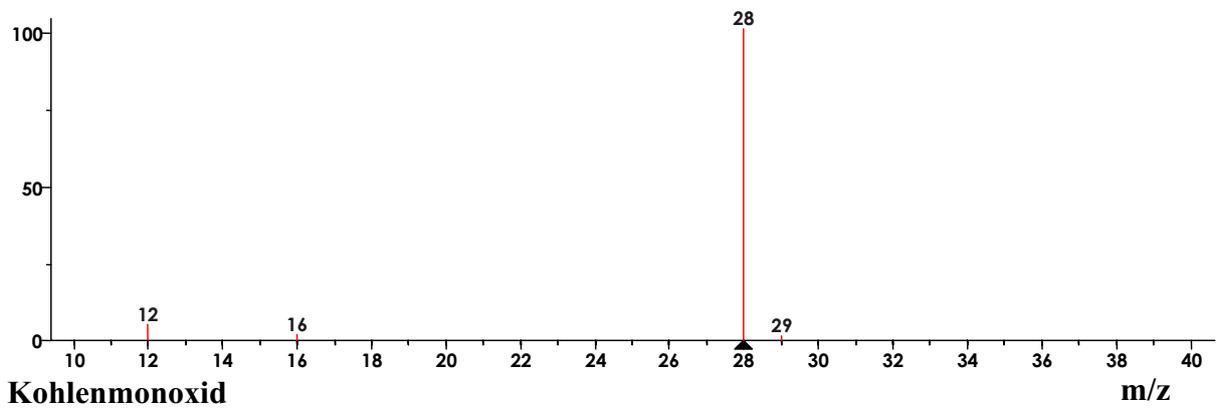
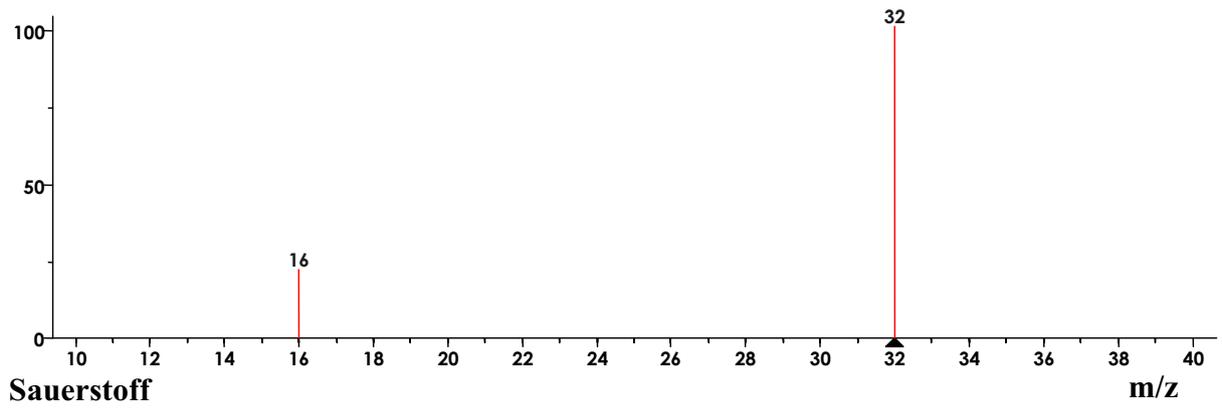
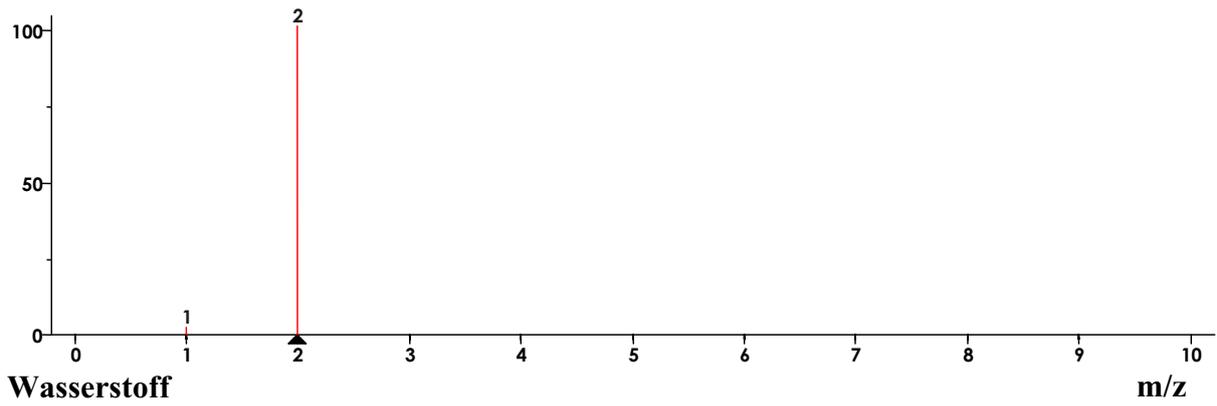
Aus öffentlich zugänglichen, internationalen Datenbanken, wie <http://webbook.nist.gov/chemistry> können diejenigen Massenspektren zum Vergleich herangezogen werden, die für den untersuchten plasmachemischen Prozess (mit den zugehörigen Molekülmassen)

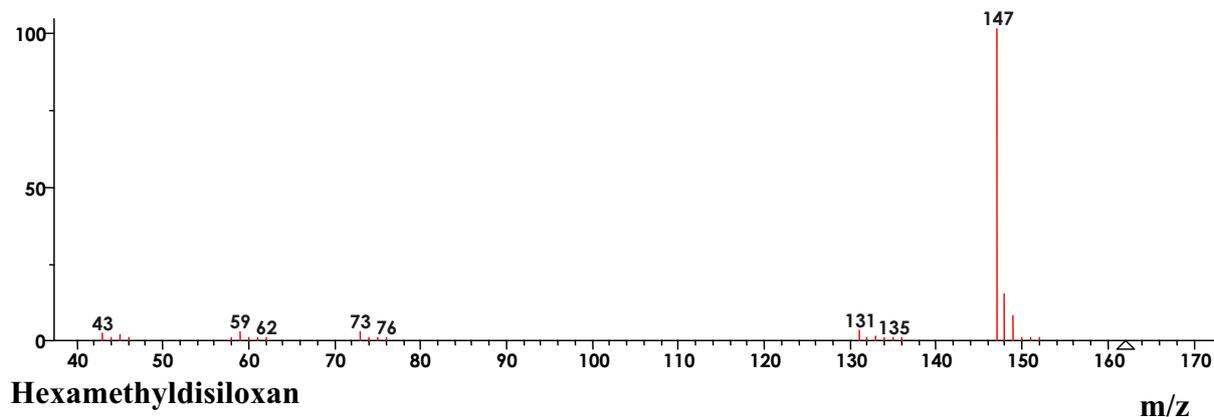
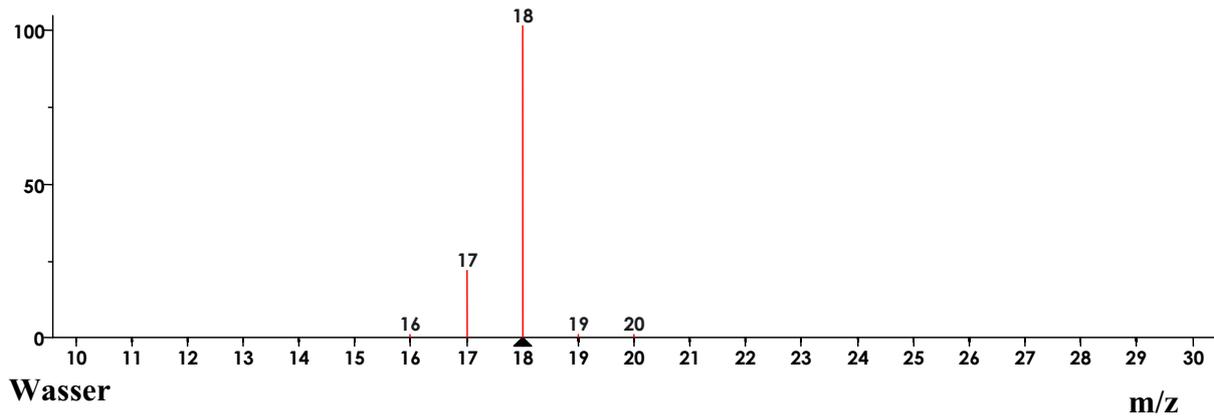


relevant sind (vgl. Grafik 4.1.1).

m/z	Molekülfragment
2	H_2^+
12	C^+
13	CH^+
14	$\text{CH}_2^+, \text{N}^+$
15	CH_3^+
16	$\text{CH}_4^+, \text{O}^+$
17	OH^+
18	H_2O^+
26	$\text{CH} \equiv \text{CH}^+$
28	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2^+$ und / oder $\text{Si}^+, \text{N}_2^+$ oder CO
30	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3^+, \text{C}_2\text{H}_6^+$
32	O_2^+
43	CH_3Si^+
45	$(\text{CH}_3)\text{SiH}_2^+, \text{SiOH}^+$
56	CH_3CHSi^+
57	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}^+$
59	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+\text{H}$
66	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+ - \text{O} - \text{Si}^+(\text{CH}_3)_2$ (doppelt geladenes Ion)
73	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$
74	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}^+, (\text{CH}_3)_2\text{SiO}^+$
75	$(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}^+$
132	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{OCH}_2^+$
133	$\text{HO} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si}^+ = \text{CH}_2$ $\text{H} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si}^+(\text{CH}_3)_2$
147	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O} - \text{Si}^+(\text{CH}_3)_2$
148	$(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{OH}^+$

Tabelle 4: Zuordnung der Atommassen zu den Molekülfragmenten von HMDSO/O₂ (Literaturdaten [Lit. 34 – 38])





Grafik 4.1.1 Massenspektren (intensivste Massen) der am Prozess teilnehmenden Gase (aus <http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Hieraus ergeben sich die wesentlichen Hauptpeaks, die zu beobachten sind (siehe beispielhaft Grafik 5.1.1.1).

4.2. Fourier – Transformations – Infrarot – Spektroskopie (FTIR)

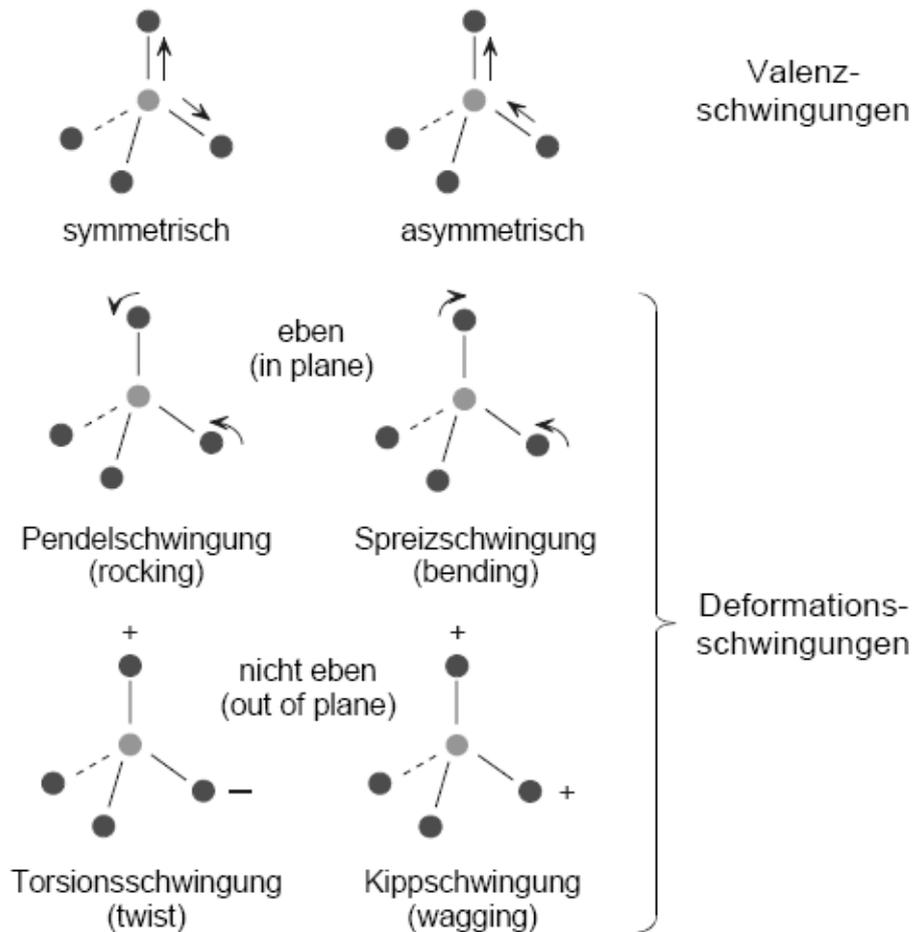
Die Infrarotspektroskopie zählt zu den absorptionsspektroskopischen Verfahren. Atome oder Atomgruppen absorbieren eingestrahlte Infrarotstrahlung und beginnen z.B. zu schwingen oder zu rotieren. Die frequenzabhängige Absorption elektromagnetischer Strahlung ist eine sehr charakteristische Eigenschaft eines jeden chemischen Stoffes. Bedingung für die Wechselwirkung der Strahlung mit einem Molekül ist, dass mit der anzuregenden Schwingung eine Dipolmomentänderung verbunden ist.

Je komplexer ein Molekül aufgebaut ist, desto mehr Schwingungsmöglichkeiten gibt es. Bei einem Molekül mit n Atomen gibt es für jedes Atom entsprechend den Raumkoordinaten $3 \cdot n$ Freiheitsgrade. Davon entfallen drei jeweils auf Translationsbewegungen des Moleküls entlang der Raumachsen und drei weitere auf Rotationen um die drei Hauptträgheitsachsen. Bei linearen Molekülen verringert sich die Zahl der Freiheitsgrade N entsprechend ($N = 3n - 5$). Die auf diese Weise berechneten Schwingungen heißen Normalschwingungen. Sie werden nach Form und Symmetrieverhalten unterschieden:

- I. Valenzschwingungen (Änderung der Bindungslängen)
- II. Deformationsschwingungen (Änderung der Bindungswinkel)
- III. Symmetrische Schwingungen (verlaufen unter Wahrung der Molekülsymmetrie)
- IV. Antisymmetrische Schwingungen (verlaufen unter Verlust von einem oder mehreren Symmetrieelementen)
- V. Entartete Schwingungen (unterschiedliche Schwingungen, die bei der gleichen Wellenlänge absorbieren und deshalb zu einer Absorptionsbande beitragen)

Typische Schwingungsmöglichkeiten für ein fünfatomiges Molekül zeigt Grafik 4.2.1. Die Grundlagen zu diesem Verfahren sind in zahlreichen Werken beschrieben, wie z.B. in [Lit. 39, 40, 41]. Da Molekülschwingungen im Bereich von $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ besonders charakteristisch sind, eignet sich die IR-Spektroskopie zur Bestimmung der funktionellen Gruppen des untersuchten Moleküls. Zusätzlich ist das gesamte Spektrum und besonders der Fingerprintbereich, im Bereich von $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, für jede Substanz charakteristisch.

Daher erlaubt die Infrarotspektroskopie auch die Untersuchung plasmapolymere Beschichtungen im Hinblick auf ihre chemische Struktur, ihren Molekülaufbau.



Grafik 4.2.1 Schwingungsmöglichkeiten bei fünfatomigen Molekülen [Lit. 40]

Die folgende Auflistung enthält exemplarisch einige Molekülgruppen und die zugehörigen Bereiche der Banden:

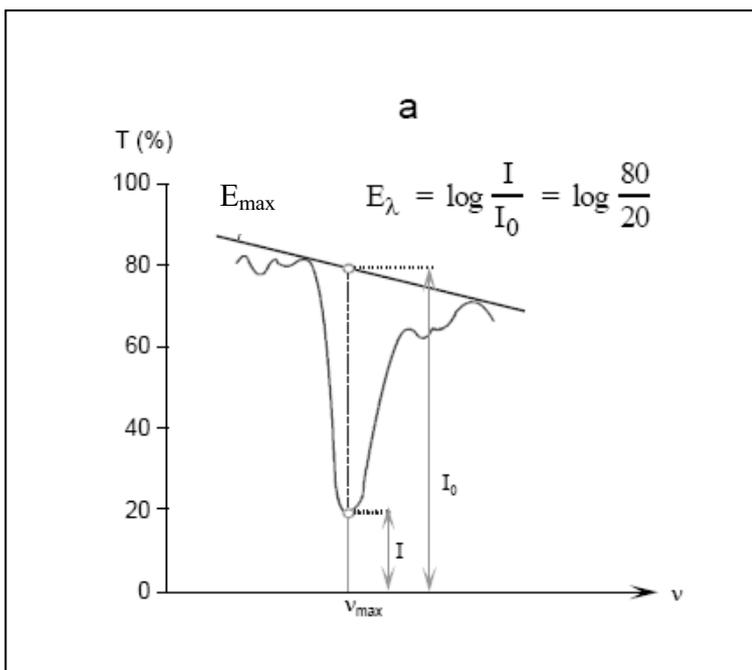
- C - H: 2850 - 3200 cm^{-1} (Streckschwingung)
- C - H: 1400 cm^{-1} (Deformationsschwingung)
- C = C: 1650 cm^{-1}
- C \equiv C: 2200 - 2500 cm^{-1}
- OH: 3200 - 3600 cm^{-1} sehr typisch: verschmiert über eine große Breite
- OH: 2500 - 3000 cm^{-1} in Carboxylen
- C = O: 1700 cm^{-1}
- NH : 3100 - 3500 cm^{-1}
- NO₂: 1500 cm^{-1}
- C - X: < 1500 cm^{-1} wobei X für ein Halogen steht

Darüber hinaus kann, wenn die Geräteeinstellungen des IR-Spektrometers konstant gehalten werden, eine halbquantitative Auswertung der Spektren erfolgen. Es gilt das Gesetz von Lambert-Beer:

$$E_{\lambda} = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = c \varepsilon_{\lambda} d = E_{\max} \quad (4.1)$$

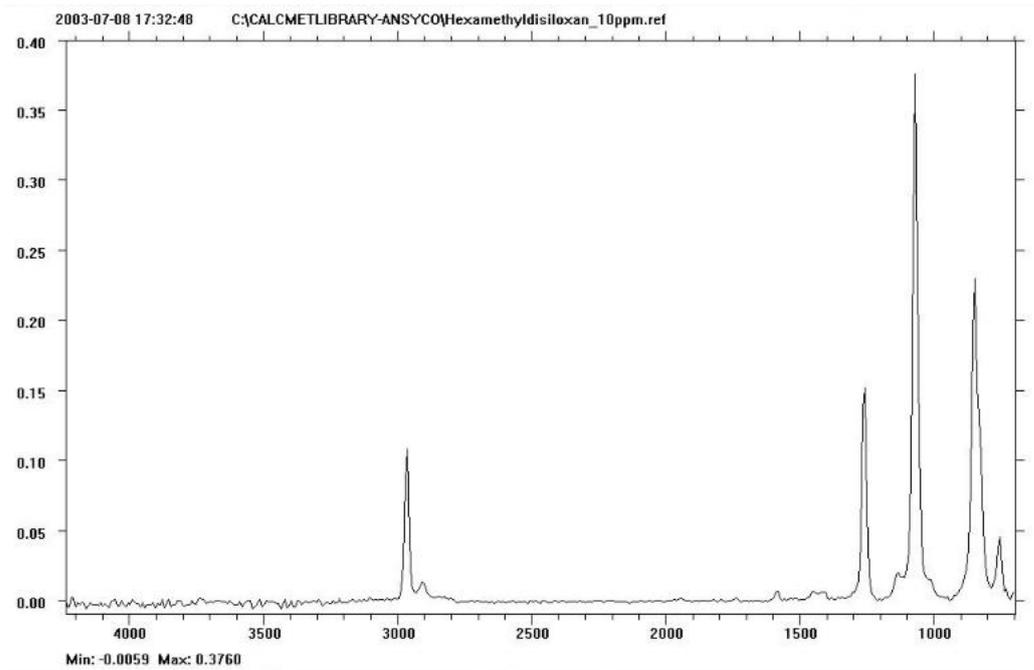
mit E_{\max} = Extinktion im Maximum der Bande, I = Intensität des abgeschwächten Lichtes, I_0 = Intensität des einfallenden Lichtes, c = Konzentration der absorbierenden Substanz, ε_{λ} = Extinktionskoeffizient, d = Probendicke.

Den Wert für I_0 (Basislinie, Background) erhält man, indem man zwei Punkte beidseitig der Absorptionsbande festlegt, an denen die Absorption minimal ist, und sie durch eine Gerade verbindet (Grafik 4.2.2). Diese Gerade sollte so weit wie möglich der Linie entsprechen, die vorliegen würde, wenn die Absorptionsbande ganz fehlen würde. Die erreichbare Genauigkeit der halbquantitativen Analyse beträgt $\pm 10\%$.



Grafik 4.2.2 Prinzip des Basislinienverfahren zur Ermittlung der Extinktion [Lit. 40]

Ein typisches Spektrum des verwendeten gasförmigen HMDSO zeigt Grafik 4.2.3.



Grafik 4.2.3 IR-Spektrum von HMDSO (gasförmig) [aus Sammlung von Ansyco GmbH]

Die Messmethode ist in der Lage Festkörperoberflächen zu untersuchen und die darin enthaltenen funktionellen Gruppen nachzuweisen. Daher wird sie in dieser Arbeit dazu benutzt die Beschichtungen auf allen vier Anlagen halbquantitativ zu beschreiben und miteinander zu vergleichen.

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit einem IFS 66/S IR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Als Substratmaterial wurden kleine Plättchen von sehr sauberem und besonders ebenem Aluminium verwendet. So gelingt es, reproduzierbare Messungen an dünnen plasmapolymere Beschichtungen durchzuführen. Dabei wurden die Messungen in direkter Reflexion (50°) durchgeführt. Die resultierenden Spektren weisen zwar nur eine geringe Absorption auf, sind jedoch reproduzierbar zu vermessen. Änderungen in den Schichtdicken der abgeschiedenen Filme führten zu stark unterschiedlich intensiven Spektren, wobei jedoch keine abnormale Veränderung der Bandenlage festgestellt werden konnte. Gut nutzbare Spektren werden ab einer Schichtdicke von 80 – 100 nm erzielt.

Mit diesen Voraussetzungen eignet sich diese Vorgehensweise gut, um dünne plasmapolymere Schichten miteinander zu vergleichen. Insbesondere ist zu erwarten, dass Änderungen bezüglich der funktionellen Gruppen in Menge und Zusammensetzung erfasst werden. Eine quantitative Auswertung ist nicht möglich, nur ein halbquantitativer Vergleich.

4.3. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

XPS (im deutschen auch ESCA (Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse) genannt) ist ein elektronenspektroskopisches Verfahren, bei dem die Energieverteilung von Photoelektronen analysiert wird, die infolge einer Bestrahlung der Probe mit Licht oder energiereichen Teilchen von der Probenoberfläche emittiert werden (Photoeffekt). Es gilt die Grundgleichung des Photoeffektes:

$$E_{\text{kin}} = h \nu - E_{\text{B}} - \Phi \quad (4.2)$$

Hierbei ist E_{kin} die kinetische Energie des emittierten Elektrons, $h \nu$ die Energie des anregenden Photons, E_{B} die Bindungsenergie des Elektrons (bezogen auf das Fermi-niveau) und Φ die Austrittsarbeit der Probe.

Analysiert wird die Energieverteilung der die Probe verlassenden Photoelektronen und daher erhält man somit eine Information über die elektronische Struktur des untersuchten Festkörpers. Durch die Spektroskopie der Rumpfelektronen, für deren Herauslösung diskrete Ionisierungsenergien notwendig sind, ergibt sich eine elementspezifische Bindungsenergie. Sie wird zur chemischen Identifizierung der Oberflächenatome herangezogen. Aus der Intensität der einzelnen Linien kann man auf die Konzentration der einzelnen Elemente in der Oberfläche schließen. Darüber hinaus kann man mit XPS Aussagen über den chemischen Zustand der Elemente gewinnen, denn eine unterschiedliche chemische Umgebung einer Spezies führt zu einer typischen Verschiebung der Bindungsenergie der Photoelektronen (engl. chemical shift) infolge der Änderung der Elektronenkonfiguration. Somit ist XPS in der Lage, nicht nur die Elemente zu identifizieren sondern auch ihre verschiedenen Bindungstypen zu detektieren.

XPS ist ein oberflächenempfindliches Analyseverfahren, denn die Photoelektronen können aufgrund der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper, d.h. die Länge, die sie im Mittel ohne Energieverlust durch den Festkörper zurücklegen, nur aus oberflächennahen Bereichen (bis ca. 10 nm Tiefe) den Festkörper verlassen [Lit. 42 – 44].

Alle XPS – Messungen wurden mit einem Spektrometer (ESCALAB 220i – XL) der Firma VG Instruments durchgeführt. Die Analysekammer ist mit einer Röntgenquelle, welche monochromatisierte Al K_{α} – Strahlung liefert, einer Elektronenquelle als Neutralisator und einem Quadrupolmassenspektrometer ausgerüstet. Weiterhin verfügt die Anlage über eine magnetische Linse, welche die Photoelektronen auf den Halbkugelanalysator fokussiert.

Das Spektrometer eignet sich aufgrund der hohen Intensität und Energieauflösung besonders zur Analyse dünner organischer Schichten.

Die Transmissionsfunktion des Spektrometers wurde mit einer sauberen Silberprobe bestimmt. Die Sensitivitätsfaktoren für C1s, O1s und Si2p wurden mit trimethylsiloxyterminiertem PDMS (Polydimethylsiloxan) mit $M_n = 64000$ g/mol als Referenzmaterial bestimmt.

Die Pass-Energien betragen bei den Übersichtsspektren 50eV und bei den Detailspektren 10eV. Für einen hemisphärischen Analysator, wie er hier verwendet wurde, lässt sich das absolute Auflösungsvermögen wie folgt berechnen [Lit. 45]:

$$\frac{dE}{E_p} = \frac{5W}{8R_0} \quad (4.3)$$

wobei W = Weite des Eintritts- und Austrittsblende; R_0 = Analysatorradius (150 mm) und E_p = Pass-Energie [eV] sind.

Daraus ergibt sich für den Analysator: $dE = 0,025 E_p$. Bei den verwendeten Pass-Energien ergeben sich dann Auflösungen von 1,25 eV für die Übersichtsspektren und 0,25 eV für die Detailspektren.

In dieser Arbeit wird die XPS-Spektroskopie benutzt, um die ausgewählte Beschichtung hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzungen beschreiben und quantitativ mit den aufskalierten Schichten vergleichen zu können. Darüber hinaus erlaubt die Messmethode quantitative Aussagen im Hinblick auf den chemischen Bindungszustand einzelner untersuchter Atome. Diese Methode liefert somit ergänzende Informationen zu den Daten aus der FTIR-Spektroskopie. Sie ist sehr gut für dünne Schichten einzusetzen; es sind keine besonderen präparativen Maßnahmen notwendig, um die Beschichtungen vermessen zu können. Nachteilig, auch in Bezug auf die Zielstellung der Arbeit, ist einzig, dass die XPS-Spektroskopie nicht in der Lage ist das Element Wasserstoff zu erfassen.

4.4. Die Trenneigenschaften

Die trennenden Eigenschaften sind hier die wesentlichen technischen Eigenschaften der hergestellten Schichten, die sich als Resultat aus deren chemischer Zusammensetzung und Konstitution ergibt. Daher gibt sie unabhängig von der analytischen Beschreibung mittels FTIR und XPS einen entscheidenden Hinweis darauf, ob die Übertragung der Beschichtung auf eine andere Anlage als geglückt angesehen werden kann. Nahe liegend ist es zunächst, in Analogie zu Festigkeitsuntersu-

chungen, Stirnabzugs-, Rollenschäl- oder Zugscherversuche durchzuführen, zumal hierdurch quantifizierbare Werte erlangt werden können. Allerdings muss festgestellt werden, dass bei guten Trenneigenschaften die entsprechenden Proben jedoch kaum fehlerfrei (ohne Adhäsionsverluste bzw. eine vollständige vorzeitige Trennung) in die Messapparatur zu verbringen und einzuspannen sind und eine Messung nicht reproduzierbar durchzuführen ist.

Demzufolge war es notwendig eine andere Vorgehensweise zu wählen. Dabei soll es möglich sein, die gleiche Probe mehrfach zu testen, um erkennen zu können, ob die trennenden Eigenschaften stabil gegeben sind. Daher wurde ein erprobtes industrielles Bewertungsverfahren gewählt. Es wird durch die folgende Vorgehensweise beschrieben:

Abgefräste und vorgereinigte Aluminium- oder Stahlsubstrate (Kantenlänge 100 x 100 mm, Höhe 10 mm) werden mit der zu überprüfenden plasmapolymere Trennschicht versehen. Anschließend wird die Testplatte in eine temperierte Weichschaum – Plattenform (200 x 200 x 20 mm), welche mit konventionellem Trennmittel versehen ist, eingelegt. Der verbleibende Freiraum wird mit frisch hergestelltem Polyurethanschaum (Lagopur COC, 198, Fa. Lagoma) ausgeschäumt. Dabei wird die Probenoberfläche direkt angeströmt, um zu vermeiden, dass konventionelles Trennmittel auf die Probe geführt werden kann. Nach 5 min Reaktionszeit wird das Polyurethanschaumbauteil entnommen und die Trennwirkung beurteilt. Bei guter Trennwirkung (das Formteil kann ohne jede Kraftanstrengung sehr leicht entnommen werden) wird die Prozedur so lange wiederholt, bis entweder die Trennwirkung nachlässt oder von einer permanenten Trennwirkung ausgegangen werden kann (hier: 10 Formteile).

Bei der Beschreibung der Trenneigenschaften wird die folgende Werteskala benutzt:

Bewertung	Beschreibung
0	Keine Trennwirkung; Schaum bleibt auf der Oberfläche kleben
10	Schlechte Trennwirkung; Entformung ist möglich
20	Passable Trennwirkung; gute Entformbarkeit, allerdings mit etwas Kraftaufwand
30	Gute Trennwirkung; Entformung ohne Kraftaufwand

Die einzelnen Klassen werden durch die Vergabe von (+) und (+ +), sowie (–) und (– –) noch weiter aufgeteilt, so dass eine ausreichende Differenzierung möglich ist.

Tabelle 5 : Klassifizierungsnoten des Trennverhaltens

Es hat sich gezeigt, dass die Beschreibung der trennenden Eigenschaften mit etwas Übung mit einer hohen Wiederholgenauigkeit durchgeführt werden kann. Abweichungen der Klassifizierung (auch von Person zu Person) von beispielsweise einer Note (20++) betragen regelmäßig maximal eine Klassifizierungsnote, also (20+) bzw. (30--).

5. Charakterisierung der Ausgangs-Trennschicht als Vergleichsbasis für die Aufskalierung

Die Auswahl des für diese Arbeit verwendeten Plasmapolymersationsprozesses fiel auf eine spezielle Trennbeschichtung. In der deutschen Patentschrift DE 100 34 737.1 wird eine plasmapolymere Trennschicht beschrieben, die als Gradientenschicht aufgebaut ist. Sie ist derart aufgebaut, dass substratnah eine gute Adhäsion und auf der vom Substrat abgewendeten Seite gute Dehäsionseigenschaften hergestellt werden. Diese äußere plasmapolymere Trennschicht ist als Ausgangsbeschichtung für die Aufskalierung ausgewählt worden. Die Auswahl erfolgte bewusst, da bekannt war, dass die trennenden Eigenschaften stark von den äußeren Plasmametern abhängig sind. Dies ist bei anderen Schichteigenschaften, wie z.B. Korrosionsschutz oder Haftvermittlung wesentlich weniger stark ausgeprägt. Die trennenden Eigenschaften sind nur über eine ganz spezielle Struktur des Plasmapolymers herzustellen. Korrosionsschutzschichten dagegen leben von einer dichten dreidimensionalen Vernetzungsstruktur, die charakteristisch ist für Plasmapolymere.

Die hohe Abhängigkeit der trennenden Schichteigenschaft hat wiederum zur Folge, dass die Plasmaprozessparameter im Vergleich zu anderen Plasmaprozessen deutlich enger gefasst werden müssen. Außerdem ist die trennende Eigenschaft nicht (wenn man gleiche Oberflächenrauigkeiten verwendet) vom Substrat abhängig, wie dies z.B. bei hydrophoben Eigenschaften der Fall ist.

Außerdem kann die ausgewählte Beschichtung sowohl durch einen empfindlichen Eigenschaftstest im Hinblick auf ihre technische Verwendbarkeit (vgl. Kapitel 4.4) gekennzeichnet sein, als auch mit Hilfe analytischer Mittel (vgl. Kapitel 4.2 – 4.3) charakterisiert werden. Hiermit kann bei der Prozessübertragung ein praktikables Prozessfenster festgelegt werden.

5.1. Die plasmapolymere Trennbeschichtung auf dem 330 l - Reaktor

Der ausgewählte und hier beschriebene Plasmapolymersationsprozess diente als Ausgangspunkt für diese Dissertation. Er ist vorab entwickelt worden und zeichnet sich dadurch aus, dass er Oberflächen erzeugt, die eine niedrige Oberflächenenergie aufweisen, ebenso wie eine hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität. Die Beschichtung unterscheidet sich von allen anderen plasmapolymerten Schichten aus HMDSO und O₂ dadurch, dass sie neben einer niedrigen Oberflächenenergie auch trennende Eigenschaften aufweist, denn nicht jede hydrophobe, niederenergetische Oberfläche weist trennende, stark abweisende Eigenschaften auf. Durch diese Eigenschaft ist

ein polymerer Werkstoff, der auf dieser Oberfläche zur Vernetzung gelangt, nicht in der Lage relevante Adhäsionskräfte zur Oberfläche auszubilden, so dass eine zerstörungsfreie Trennung beider Körper möglich wird. Verwandte Schichten, die ebenfalls über eine niedrige Oberflächenenergie verfügen, weisen keine entsprechenden trennenden Eigenschaften auf.

Die Bedingungen für die Abscheidung der Schicht sind die folgenden:

Gasfluss O₂ (sccm)	9
Gasfluss HMDSO (sccm)	52
Leistung (W)	600
Zeit (s)	1200
Druck (mbar)	0,034

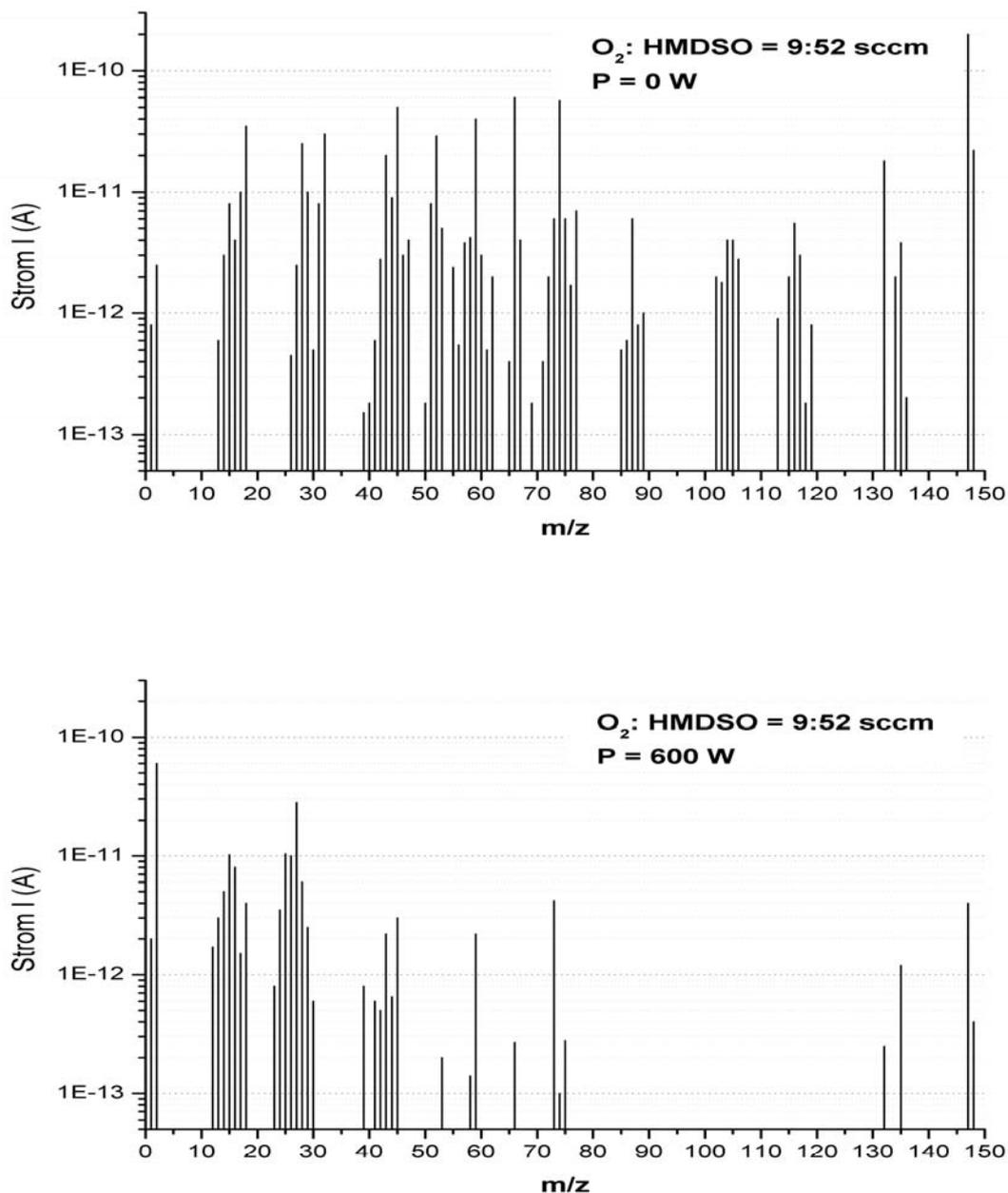
Tabelle 6: Schichtabscheidebedingungen für die plasmapolymere Trennschicht (330 l – Reaktor)

Der Beschichtungsprozess findet im Bereich des „Flussüberschusses“ statt. Das heißt, dass die zugeführte elektrische Leistung bei weitem nicht ausreicht, um alle Precursormoleküle im Plasmaraum anzuregen oder zu fragmentieren („Type B - plasma polymers“) [Lit. 21]. Somit ist die Leistung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Abscheidung des Precursors. Die Verwendung höherer Leistungen führt zu einer höheren Abscheiderate, aber auch zu einer erhöhten Fragmentation und damit zu veränderten Schichten mit anderen Eigenschaften und Strukturen. Im konkreten Fall ist zu erwarten, dass beispielsweise eine größere Anzahl von Methylgruppen zerschlagen wird und so die trennenden Eigenschaften nachlassen werden.

5.1.1. Charakterisierung des Prozesses mittels Massenspektroskopie

Die Charakterisierung des Plasmapolymersationsprozesses mittels Massenspektroskopie liefert keine direkten Informationen über die Schicht, sie liefert statt dessen ein indirektes Abbild der Gaszusammensetzung im Plasmaraum. Zwar wird das zu messende Gas durch den Messvorgang (Einwirkung von 70 eV – Elektronen) verändert, aber solange diese Transformation für die verschiedenen Messungen konstant bleibt, sind vergleichende Messungen sehr gut möglich. Gleiche Gaszusammensetzungen führen zu vergleichbaren Spektren. Daher ist diese Charakterisierungsmethode außerordentlich wichtig für die Prozessübertragung auf andere Reaktoren.

Am Beispiel der Grafik 5.1.1.1 erkennt man, dass sich das Massenspektrum des Arbeitsgases unter Plasmaeinwirkung deutlich verändert. Eine Vielzahl von Massen im Bereich von 30 – 147 Massenzahlen verschwindet ganz oder wird deutlich abgeschwächt. Einige Massezahlen entstehen neu (12, 23, 24, 25), einige andere nehmen deutlich zu (2, 39).



Grafik 5.1.1.1 Massenspektrum unter Bedingungen für die Abscheidung der Trennschicht auf dem 330 l – Reaktor ohne (oben) und mit Plasma (unten)

Diese Beobachtung lässt die folgende Interpretation zu:

Durch das Vorhandensein eines Plasmas wird der Precursor in kleinere Fragmente zerlegt, so dass die hohen Massenzahlen deutlich abnehmen. Die Zerlegung führt dadurch zum verstärkten Auftreten kleiner Fragmente. Wird z.B. durch das Plasma CH_3 oder CH_2 gebildet, so ist jetzt möglich, dass diese Gasmoleküle im Massenspektrometer zu CH^+ bzw. C^+ zerlegt werden.

Eine weitergehende Interpretation wird an dieser Stelle nicht vorgenommen, da das Verfahren lediglich als Hilfsmittel zur Prozessübertragung genutzt werden soll. Hierfür ist ausschließlich wichtig, dass unter gleichen Messbedingungen qualitativ und quantitativ gleichartige Spektren bei den verschiedenen Reaktoren gewonnen werden.

5.1.2. Charakterisierung der Ausgangsbeschichtung mittels FTIR

Für Plasmapolymere, welche aus dem Precursor HMDSO und dem Gemisch HMDSO / O_2 hergestellt wurden, lassen sich die folgenden typischen IR - Bandenlagen zuordnen (siehe Tabelle 7; Referenz [Lit. 23, 36, 46]). Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich Bandenlagen verschieben können, je nach ihrer chemischen Umgebung (typ. $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$). Dies trifft insbesondere für Plasmapolymere zu, bei denen nicht einheitliche, sondern immer wieder andere Molekülnachbarschaften vorliegen. Darüber hinaus führt dieser Aufbau der Plasmapolymere auch zu einer typischen Verbreiterung der Banden.

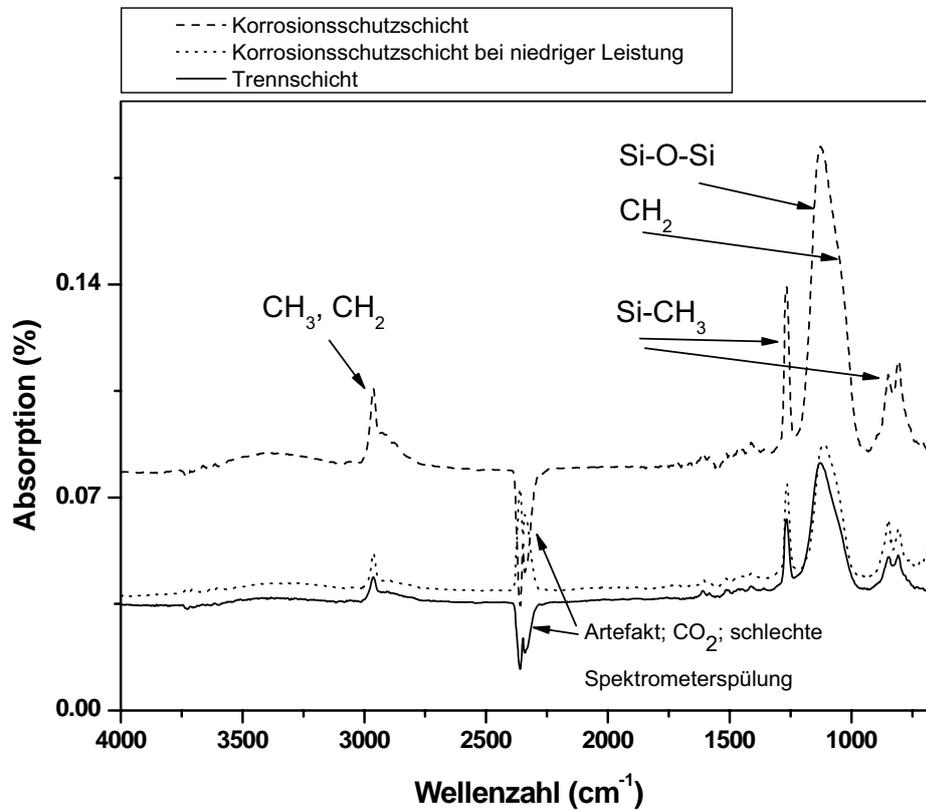
Um die mögliche Besonderheit der plasmapolymerten Trennschicht besser beurteilen zu können, sind eine Reihe von ähnlichen Plasmapolymerten parallel untersucht worden. Hierbei handelt es sich um Beschichtungen, die sich bezüglich ihrer Prozessparameter (HMDSO / O_2 – Verhältnis bzw. zugeführte Leistung) unterscheiden. Bei dem Spektrum mit der gestrichelt dargestellten Linie handelt es sich um eine Korrosionsschutzschicht ohne trennende Eigenschaften; das Spektrum, dargestellt durch die gepunktete Linie, ist unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt worden wie die Trennschicht, jedoch mit deutlich reduzierter Leistung - trennt ebenfalls nicht - (Grafik 5.1.2.1).

Bandenlage (cm ⁻¹)	rel. Intensität	Zuordnung
2960	stark	ν (CH ₃)
2935	stark	ν (CH ₂)
2910	stark	ν (CH ₃)
2875	mittel	ν (CH ₂)
2130	schwach	ν (Si – H)
1400	schwach	δ (CH ₃)
1250	stark	ν (Si - CH ₃)
1070 - 1135	stark	ν (Si - O - Si) ν (Si - O)
1030	stark	Ω (CH ₂) in Si – (CH ₂) _{1 o. 2} – Si
840	stark	(Si (CH ₃) ₃)
820	Schulter	(CH ₃)
805	stark	(Si (CH ₃) ₂)
770	stark	(Si (CH ₃) ₃)

Tabelle 7: Zuordnung der IR - Banden für Plasmapolymere aus den Gasen HMDSO bzw. HMDSO/O₂ (nach Literaturangaben [Lit.: 23, 36, 43])

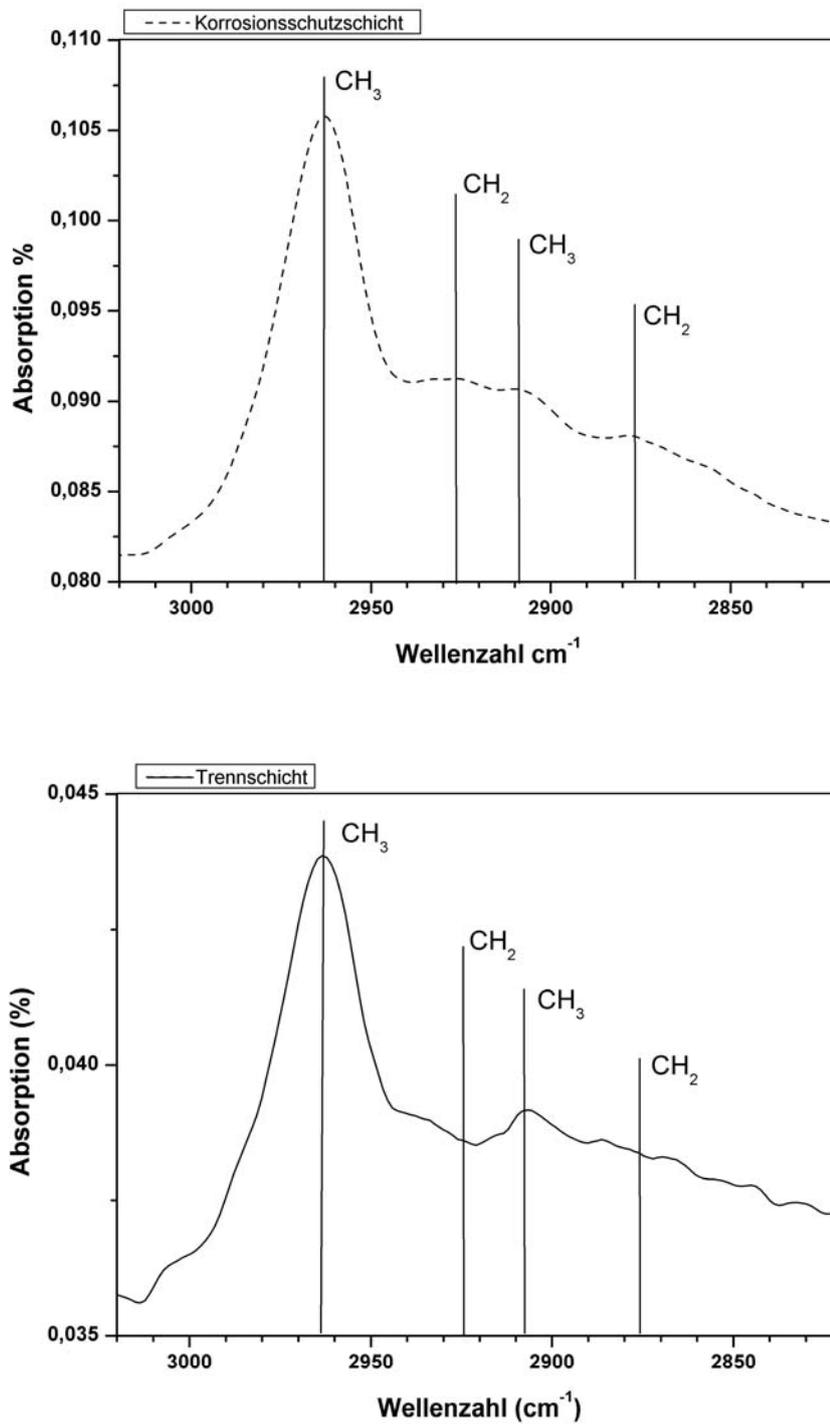
Bem.: Die Bande bei 1070 – 11135 cm⁻¹ ist nur für niedermolekulare Siloxane mit einigen wenigen Siloxaneinheiten einigermaßen scharf (HMDSO). In cyclischen und Kettensiloxanen verbreitert sie sich (bereits ab 4 Si – Atome). Kettenpolymere Siloxane mit etwa 10 Si-Atomen zeigen bereits eine Absorptionsbande, deren Charakter sich bei weiterer Kettenverlängerung nicht mehr ändert. [Lit. 46, S. 580] zeigt Beispiele mit ausgeprägten Doppelbanden zwischen 1000 und 1100 cm⁻¹.

Trotz der sehr unterschiedlichen Schichteigenschaften erkennt man auf den ersten Blick keine signifikanten Unterschiede in den Spektren, so dass eine Detailbetrachtung (Grafiken 5.1.2.2 und 5.1.2.3) notwendig wird.

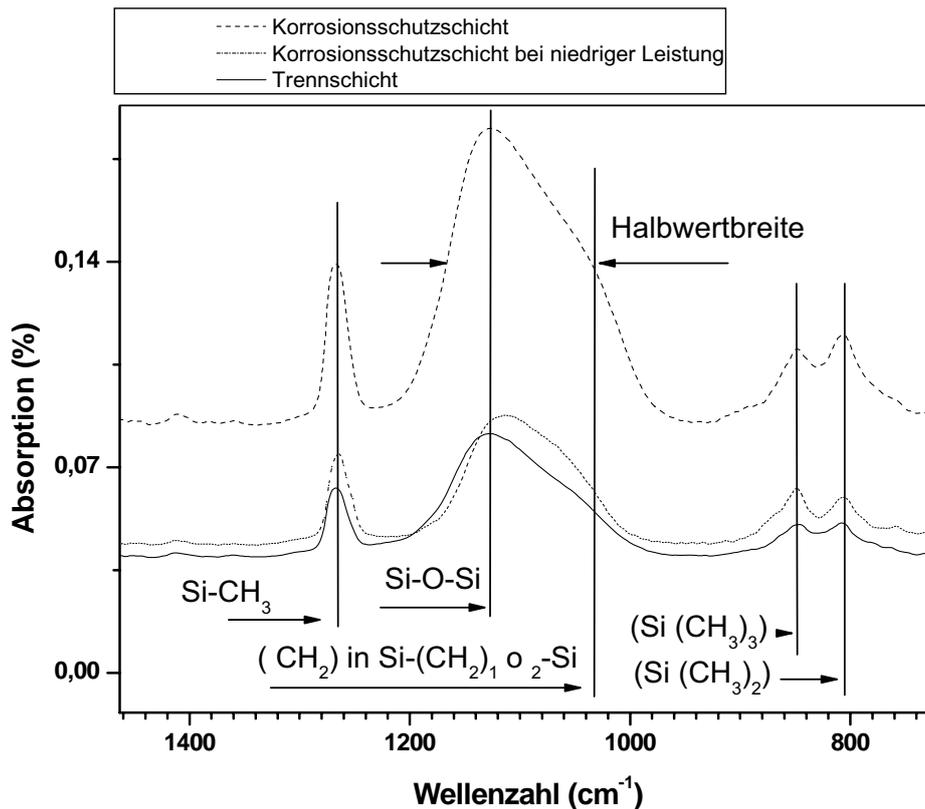


Grafik 5.1.2.1 FTIR – Spektren verschiedener plasmapolymerer Beschichtungen

Die beiden folgenden Detailansichten (Grafik 5.1.2.2 und 5.1.2.3) können aus den obigen Spektren gewonnen werden:



Grafik 5.1.2.2 FTIR – Spektren verschiedener plasmapolymerer Beschichtungen – Detailansicht im Wellenzahlbereich um 2900 cm⁻¹ –



Grafik 5.1.2.3 FTIR – Spektren verschiedener plasmapolymere Beschichtungen
– Detailansicht im Wellenzahlbereich um 1000 cm^{-1} –

Die Detailspektren lassen Unterschiede der einzelnen Schichten erkennen. Sie lassen sich tabellarisch zusammenfassen (Tabelle 8). Die große Bande bei ca. 1100 cm^{-1} ist eine Überlagerung aus einer $\nu(\text{Si}-\text{O})$ bzw. $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ Bande und einer $\omega(\text{CH}_2)$ – Bande, welche nur als Schulter zu erkennen ist. Mit zunehmenden $\text{Si}-\text{O}$ – Anteil verschiebt sich die Bande zu höheren Wellenzahlen.

Man erkennt:

1. Mit steigender Leistung (und konstantem $\text{HMDSO} / \text{O}_2$ – Verhältnis) dominiert die $\text{Si}-\text{O}$ – Bande in der überlagerten Bande bei 1100 cm^{-1} , so dass das Maximum zu höheren Wellenzahlen wandert (Tabelle 8, Spalte 1, Zeile 1 + 3). Gleichzeitig nimmt die Halbwertbreite (Spalte 3) des Peaks zu. Dies wird häufig als ein Indikator für den zunehmenden Aufbau einer dreidimensional vernetzten plasmapolymere Struktur mit statistisch verteilten

Schichtversion	ν (Si – O – Si) Bandenlage max. [cm ⁻¹]	Verhältnis der max. Ex- tinktion von E _{max} (Si – CH ₃) zu E _{max} (Si – O – Si)	Halbwertbreite der E _{max} (Si – O – Si) Bande [cm ⁻¹]
Korrosions- schuttschicht HMDSO / O₂ 46 / 23 sccm 1100 W	1127	0,53	139,5
Trennschicht HMDSO / O₂ 52 / 9 sccm 600 W	1128	0,56	127,9
Korrosions- schuttschicht niedrige Leistung HMDSO / O₂ 46 / 23 sccm 200 W	1113	0,73	110,4

Tabelle 8: Auswertung der FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Schichtabscheidebedingungen

Bindungspartnern interpretiert. Durch diese zunehmende Vernetzung werden zunehmend eine Vielzahl von Si-Atomen miteinander verknüpft, was nach [Lit. 46] ebenfalls zur Bandenverbreiterung beiträgt. Die Bandenverbreiterung kann jedoch auch als eine zunehmende Vernetzung der Si-Atome mit CH₂-Gruppen interpretiert werden, denn falls die starke ω (CH₂) in Si – (CH₂)_{1 o. 2} – Si – Bande wesentlich zur Bandenverbreiterung beiträgt, wird bei noch stärkerer Fragmentierung im Plasma die Halbwertbreite wieder abnehmen, da der organische Anteil plasmachemisch zunehmend verbrannt wird. Es findet der Übergang zu Quarzglas statt.

- Das Verhältnis der Extinktionen E_{max} (Si – CH₃) zu E_{max} (Si – O – Si) nimmt mit steigender Leistung ab. Der Kohlenwasserstoffanteil, durch die Si – CH₃ – Bande repräsentiert, sinkt im Vergleich mit dem Si – O – Anteil (Tabelle 8, Spalte 2).
- Der Bereich der C-H - Valenzschwingungen bei 3000 cm⁻¹ ist für alle Spektren ähnlich. Es treten 4 Banden auf, die typischerweise bei höherer Leistung und/oder höherem Sauerstoffanteil im Untergrund verschwinden.

Eine sichere Aussage, wie viel CH₂ im Verhältnis zu CH₃ vorliegt, kann nicht vorgenommen werden. Doch erscheint die Konzentration an CH₃ – Gruppen für die Trennschicht höher zu sein als für die Korrosionsschutzschicht (Grafik: 5.1.2.2).

Zusammenfassung:

FTIR – Untersuchungen müssen für plasmapolymere siliziumorganische Verbindungen im Detail betrachtet werden, wenn Fragen zu klären sind, die über eine grobe Einordnung und Klassifizierung hinausgehen. Die Methode erlaubt keine sichere Aussage darüber, ob sich eine Oberfläche als trennende Oberfläche eignet oder nicht. Lediglich stark anorganische, quarzglasähnliche Schichten lassen sich sicher ausgrenzen, da hier die Si – CH₃ – Bande nicht oder nur sehr gering ausgebildet ist.

Die breite Bande bei 1120 cm⁻¹ (hier vereinfachend Si – O – Si – Bande genannt), ist eine überlagerte Bande. Sie kann bei Trennschichten auf den ersten Blick ähnlich zu denen anderer Schichten, die keine trennenden Eigenschaften (z.B. Korrosionsschutzschicht) besitzen, sein. Allein der Vergleich der Intensitätsverhältnisse kann weiteren Aufschluss geben. Dieser halbquantitative Vergleich ist jedoch nur dann sinnvoll durchführbar, wenn immer gleiche Messvoraussetzungen (ähnliche Schichtdicke; gleiches Substrat; gleiche Messparameter), wie in 4.3 erläutert, geschaffen werden können. Ferner erscheint es so, dass der CH₃-Anteil im Wellenzahlbereich um 2900 cm⁻¹ für die Trennschicht etwas höher ist, als für andere Schichten. Dieses Ergebnis muss aber noch durch weitere Messungen bestätigt werden.

5.1.3. Charakterisierung der Beschichtung mittels XPS

Mit Hilfe von XPS wird die atomare Zusammensetzung der obersten 10 nm der Beschichtung untersucht. Nähere Betrachtungen der Elementpeaks liefern zusätzlich Hinweise auf die Bindungsstruktur in der Schicht.

Beschichtungen, die mit einem HMDSO/O₂ – Plasma hergestellt wurden, sind bereits seit vielen Jahren mit Hilfe von XPS untersucht worden. Hierzu existiert eine Vielzahl von Literaturstellen [Lit. 47-51]. Von besonderem Interesse im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist eine Veröffentlichung von Alexander [Lit. 51]. Dort wurden plasmapolymere Schichten mit Hilfe von HMDSO und Sauerstoff mit einer breiten Parametervariation hergestellt, zum anderen wurden die begleitenden XPS Untersuchungen mit besonders hoher Energieauflösung betrieben. Hierdurch wurde ein sinn-

volles Anpassen des experimentell gefundenen Si2p – Peaks an idealisierte Kurven, die durch unterschiedliche chemische Umgebungen des Siliziums zustande kommen, möglich.

Tabelle 9 zeigt verschiedene mögliche Strukturen des Siliziums auf, wenn durch Sauerstoff bzw. Methylgruppen Verbindungen aufgebaut werden. Durch eine zunehmende Menge an Sauerstoff (stark elektronegativ), das an Silizium gebunden ist, verschiebt sich die Energielage des Siliziumpeaks zu höheren Bindungsenergien.

Mit Hilfe von PDMS [Polydimethylsiloxa] ($Si_{sek.}$), MQ 804 [MQ804 ist ein vinylgruppenhaltiges Harz der Wacker-Chemie GmbH, Burghausen. Es wird unter CRA™ (controlled release agent) vertrieben.] ($Si_{quart.} + Si_{prim.}$), Kieselsäure ($Si_{quart.} + Si_{prim.}$) und Polymethylsilsesquioxane $[(CH_3SiO_{1,5})_n]$ ($Si_{tert.}$) wurden im Rahmen dieser Arbeit die entsprechenden Bindungsenergien gemessen. Jeder der oben genannten Stoffe erzeugt ein spezifisches Spektrum, das seine Zusammensetzung bezüglich der Siliziumstrukturen widerspiegelt. Hierdurch wird es möglich die entsprechenden Energielagen zu bestimmen. Sie sind in Tabelle 9 neben den Strukturen dargestellt. Alexander [Lit. 51] hat in seiner Arbeit die Bindungsenergie des $Si_{prim.}$ - und des $Si_{quart.}$ - Peaks nur als Annahmen verwendet. Gegenüber den von Alexander gemessenen bzw. angenommenen Bindungsenergien sind im Rahmen dieser Arbeit geringe Abweichungen festzustellen, die sich im Bereich von 0,3 eV (bezogen auf die Bindungsenergie von 285 eV für C (1s) und damit nahezu in der Fehlertoleranz von 0,25 eV bewegen. Insofern darf man in erster Näherung von gleichen Voraussetzungen für die weitere Interpretation der Messergebnisse ausgehen.

Alexander zeigt die Änderung der Mengenverhältnisse der einzelnen Siliziumkomponenten mit dem Plasmaprozess und damit der dem Plasmapolymer zunehmend zugefügten Sauerstoffmenge. Mit ansteigendem Sauerstoffanteil wächst der Anteil an quartären Siliziumstrukturen (Tabelle 10). Zum Vergleich der Arbeitsbedingungen der Anlage von Alexander und der des 330 l-Laborreaktors muss festgestellt werden, dass die Plasmapolymerisationsanlage, welche Alexander verwendet hat, eine Mikrowellenanlage ist, bei der der kleinvolumige Plasmaraum im Mikrowellenresonator angeordnet ist. Durch ihn wird das gesamte Arbeitsgas geführt, bevor es in den eigentlichen Hauptreaktor strömt. Eine solche Anlage fragmentiert bei ähnlichen bzw. gleichen äußeren Bedingungen wie

Si 2p Bindungsenergie (eV)	102,0 (102,1)*	102,6 (102,7)*	103,1 (103,4)*	104,2 (104,0)*
Struktur	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [(-\text{O} - \text{Si} - \text{O} -)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ -\text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$
Abkürzung	Si _{prim.}	Si _{sek.}	Si _{tert.}	Si _{quart.}

Tabelle 9: Bindungsenergien für verschiedene Si-Strukturen; (* Werte von Alexander [Lit. 51])

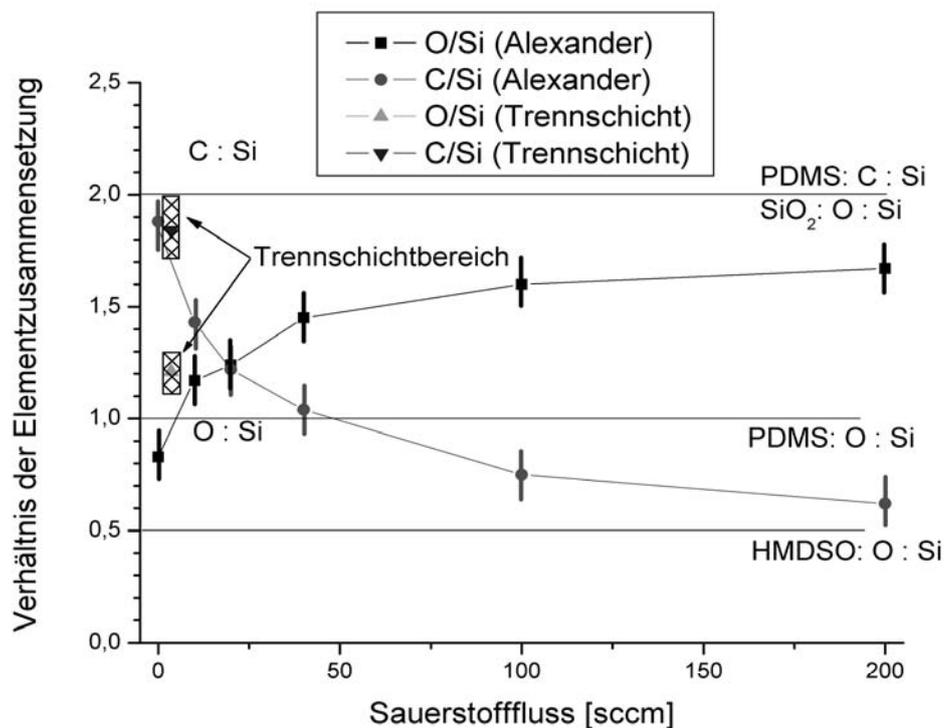
Gasfluss, Druck und Leistung um ein Vielfaches stärker als die in dieser Arbeit verwendete HF-Anlage, denn aufgrund der sehr hohen Frequenz (2,45 GHz) werden die Elektronen noch stärker durch das elektrische Wechselfeld beschleunigt. Die Elektronenenergieverteilung verschiebt sich zu höheren Energien – die Fragmentation wird erleichtert. Diese Aussage kann man mit Hilfe von Grafik 5.1.3.1 und Tabelle 10 belegen, denen zu entnehmen ist, dass der Kohlenstoffanteil der Beschichtung bei Alexander deutlich niedriger und das Peakmaximum zu höheren Energien verschoben ist.

Hieraus muss insgesamt gefolgert werden, dass die von Alexander gewählten Polymerisationsbedingungen nicht in der Lage sind, Trennschichtoberflächen herzustellen. Grafik 5.1.3.1 kennzeichnet unter Verwendung von Tabellen 11 und 13 die Bereiche des C:Si- und O:Si-Verhältnisses, in denen die Trennschicht definiert ist; beide Bereiche müssen gleichzeitig erfüllt sein. Die Plasmapolymersationsanlage, welche von Alexander benutzt worden ist, kann unter den gewählten und publizierten Bedingungen kein O:Si- und gleichzeitig das geforderte C:Si – Verhältnis herstellen, welches dem der Trennschicht aus Tabelle 6 nahe kommt. Andernfalls gibt es keine Möglichkeit, eine feste dreidimensional vernetzte Struktur mit hohem Methylgruppenanteil (wie er aufgrund der FTIR-Untersuchungen vorhanden sein sollte) zu erzeugen.

Sauerstofffluss [sccm]	Si (prim.) [%]	Si (sek.) [%]	Si (tert.) [%]	Si (quart.) [%]	
0	30	44,5	14,5	11	[Lit. 51]
10	1	32	44	23	[Lit. 51]
40	5	24	45	26	[Lit. 51]
100	0,5	15,5	48	36	[Lit. 51]
200	2,5	5	37,5	55	[Lit. 51]
9	10,0	62,8	24,3	2,9	Trennschicht (Mittelwert aus Tabelle 13)

Tabelle 10: Vergleich der unterschiedlichen Siliziumkomponenten bei Alexander [Lit. 51] bei Veränderung des HMDSO/O₂ – Verhältnisses [HMDSO = 20 sccm, W = 200 W] und der Trennschicht in dieser Arbeit [HMDSO = 52 sccm]

Ob überhaupt eine Trennschicht auf der Anlage von Alexander herstellbar ist, bleibt offen. Es erscheint jedoch unwahrscheinlich. Dieses Beispiel macht zumindest deutlich, dass es nicht selbstverständlich ist, dass bestimmte Schichteigenschaften mit einer beliebig konstruierten Anlage her-



Grafik 5.1.3.1 Vergleich der mit XPS ermittelten Elementzusammensetzungen von Schichten aus HMDSO/O₂ – Plasmen, W = 200 W mit Literaturangaben [Lit. 51]

gestellt werden können. Demzufolge muss bei der Aufskalierung einer Anlage mit sehr viel Sorgfalt auf die anlagen- und prozessspezifischen Randbedingungen geschaut werden.

Die Untersuchungen der Trennschicht mit Hilfe von XPS liefert die folgende Elementanalyse (Mittelwert aus 3 gleichartigen Versuchsdurchführungen) für die plasmapolymere Trennbeschichtung:

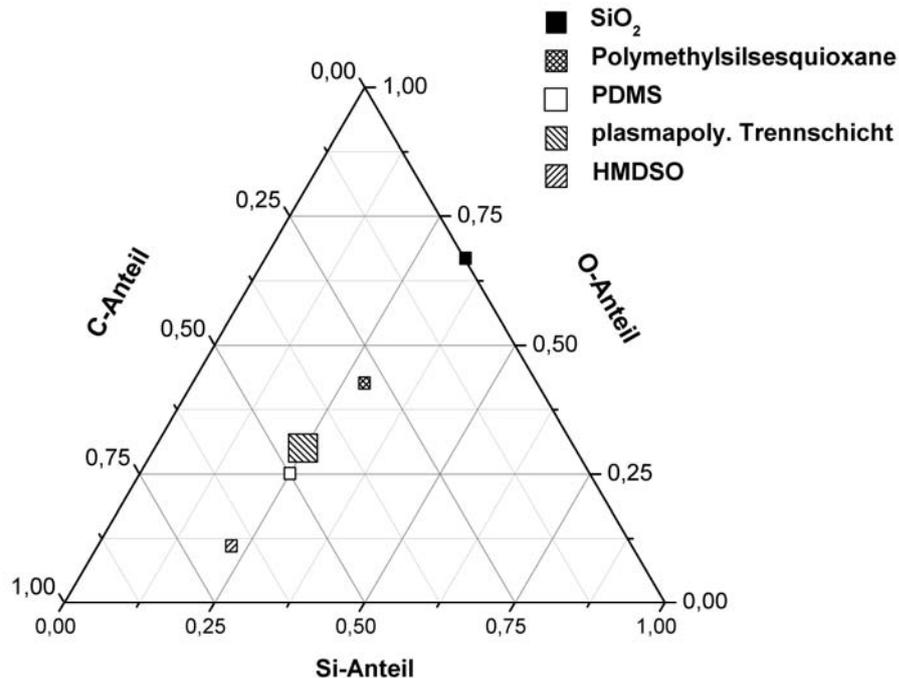
Element	Menge in Atomprozent
O	$29,8 \pm 1,6$
C	$45,5 \pm 2,2$
Si	$24,7 \pm 0,6$

Tabelle 11: Elementzusammensetzung der plasmapolymere Trennbeschichtung (Mittelwert)

Damit ordnet sich die Beschichtung folgendermaßen in die chemische Umgebung verwandter Substanzen ein (siehe Tabelle 12 und Grafik 5.1.3.2):

Elementverhältnis	O / Si	C / Si
Si O ₂	2 / 1	-
Polymethylsilsesquioxane	1,5 / 1	1 / 1
Plasmapolymere Trennbeschichtung	$1,21 \pm 0,09 / 1$	$1,84 \pm 0,14 / 1$
PDMS (Polydimethylsiloxan)	1 / 1	2 / 1
HMDSO (Hexamethyldisiloxan)	1 / 2	3 / 1

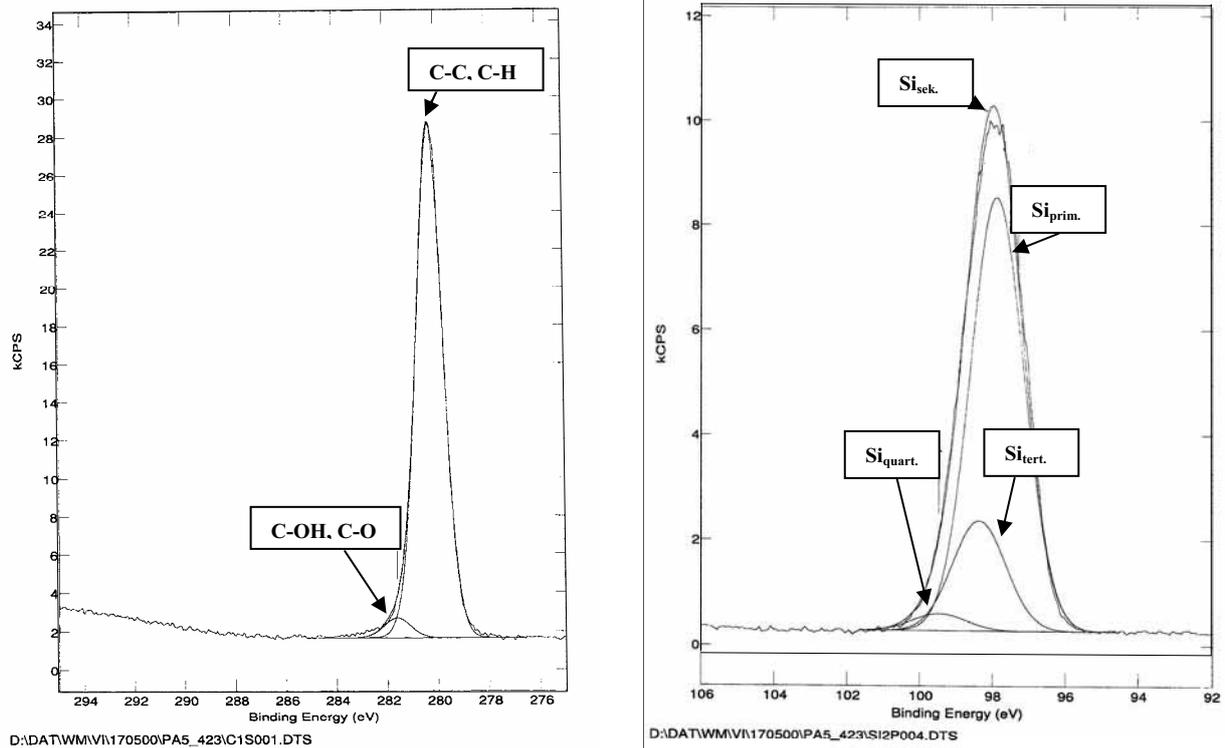
Tabelle 12: Elementverhältnisse für verschiedene Substanzen



Grafik 5.1.3.2 Ternäres Elementverteilungsdiagramm für unterschiedliche siliziumorganische Materialien im Vergleich mit der plasmapolymere Trennschichtung (Tabelle 11 + 12)

Hier zeigt sich die Besonderheit der untersuchten plasmapolymere Beschichtung. Erst durch die besondere Wahl der Plasmabedingungen gemäß Tabelle 6 (strukturerhaltendes Plasma) ist es gelungen, das C / Si – Verhältnis demjenigen von PDMS (Silikonöl) nahezu anzugleichen. Unterschiede zeigen sich im O / Si – Verhältnis, welches im Vergleich zu PDMS deutlich mehr Sauerstoff enthält und sich dem Verhältnis von Polymethylsilsequioxane annähert. Diese Zusammensetzung deutet auf eine höhere Vernetzung mittels Si–O - Strukturen hin. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass der Sauerstoff nahezu ausschließlich am Silizium und nicht am Kohlenstoff (z.B.: C–OH) gebunden ist und hydrophile, reaktionsfähige Endgruppen bildet, denn sonst würden die trennenden und die hydrophoben Eigenschaften des Materials nicht beschrieben werden können.

Bei der genaueren Auswertung der XPS-Spektren findet zunächst das Kohlenstoffspektrum besondere Beachtung, da es besonders deutliche Energieverschiebungen aufweist, wenn elektronegative Elemente wie Sauerstoff in der Nähe sind. Es zeigt sich (Bsp.: Grafik 5.1.3.3) nur eine sehr geringe Abweichung von einem idealen Kohlenwasserstoffpeak (C–C und C–H Bindungen).



Grafik 5.1.3.3 C1s und Si2p – Spektrum einer plasmapolymerten Trennschicht (gefittet; ohne Potentialausgleich)

Bem.: Während der XPS-Messung findet bei Nichtleitern in aller Regel eine Probenaufladung statt, die während der Messung nicht exakt kompensiert werden kann. Man begegnet dem mit einem rechnerischen Potentialausgleich dadurch, dass die Energieachse linear verschoben wird. Bezugspunkt ist das C-C, C-H – Signal des C1s-Spektrums, welchem die Energie von 285 eV zugeordnet wird. Im vorliegenden Fall muss die Energieachse um ca. 4,5 eV zu höheren Energien verschoben werden, weil sich das C-C – Maximum bei 280,5 eV befindet. Dadurch befindet sich das Maximum des korrigierten Si2p-Gesamtpeaks bei ca. 102,5 eV.

Interessant ist ferner die Struktur des Siliziumpeaks, welcher nach dem rechnerischen Potentialausgleich (siehe Fußnote) sein Intensitätsmaximum im Energiebereich des sekundären Si (vgl. Tabelle 9) besitzt und aufgrund der geringen Halbwertbreite wenig tertiäres und sehr wenig quartäres Si enthält (welches deutlich mehr Sauerstoff bindet und eine hohe Vernetzung ermöglicht).

Um die Bindungszustände des Siliziums näher charakterisieren zu können, kann der Gesamtpeak rechnerisch in einzelne Peaks entfaltet werden (man spricht vom Vorgang des *fitting*), deren Energielagen denjenigen in Tabelle 9 entsprechen. Dies ist in Grafik 5.1.3.3 beispielhaft dargestellt.

Beim Entfalten ist allerdings zu berücksichtigen, dass aufgrund der geringen Energieverschiebung von im Mittel 0,7 eV für den Si 2p – Peak mit seinen unterschiedlichen Sauerstoffumgebungen die Unsicherheit in Bezug auf die Menge der einzelnen Komponenten groß ist. Im konkreten Fall kann der Fehler für Si 2p_{quart.} mit 10 – 20 % abgeschätzt werden, denn der Si 2p_{quart.} liegt weit außerhalb des Maximums, am Rande des Gesamtpeaks; er „wechselwirkt“ nur mit einem Nachbarn und muss die auslaufende Form des Gesamtpeaks am hochenergetischen Ende abbilden; hierdurch kann der Peak nicht beliebig verändert werden ohne die Anpassung des Fit's deutlich zu verschlechtern. Außerdem ist er um 1,1 eV vom Si 2p_{tert.} getrennt, wogegen für alle anderen Komponenten auch Abweichungen von bis zu 50% erwartet werden müssen, da die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Siliziumstrukturen ist mit 0,6 eV zwischen Si_{prim.} und Si_{sek.} bzw. 0,5 eV zwischen Si_{sek.} und Si_{tert.} nicht groß genug, um den Fehler weiter eingrenzen zu können. Allerdings ist eine wechselseitige Abhängigkeit gegeben, sinkt Si 2p_{sek.} so steigen Si 2p_{tert.} und Si 2p_{prim.} und umgekehrt, denn beim *Fitting* „wechselwirken“ die benachbarten Komponenten miteinander, da sie den Gesamtpeak abbilden müssen. Hohe Fehler kommen immer dann zustande, wenn die Energiedifferenz zu den Nachbarn gering ist und durch geschickte Überlagerung trotzdem der Gesamtpeak darstell-

Element	Energielage in eV	Menge in at-% (Trennschicht 1)	Menge in at-% (Trennschicht 2)	Menge in at-% (Mittelwert)
O 1s	532,8 ± 0,25	31,7 ± 1,6	28,4 ± 1,4	30,1 ± 1,7
C 1s C-OH, C-O	286,4 ± 0,25	1,6 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,2
C 1s C-C, C-H	285,0 ± 0,25	42,8 ± 2,1	46,1 ± 2,3	44,5 ± 1,7
Si 2p quart.	104,2 ± 0,25	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Si 2p tert.	103,1 ± 0,25	4,7 ± 2,4	7,0 ± 3,5	5,9 ± 1,2
Si 2p sek.	102,6 ± 0,25	18,5 ± 9,3	11,9 ± 6,0	15,2 ± 3,3
Si 2p prim.	102,0 ± 0,25	0,0 ± 2,4	4,8 ± 2,4	2,4 ± 2,4

Tabelle 13: Bindungsenergien und Mengenanteil unterschiedlicher Strukturelemente zweier plasmapolymere Trennschichten

bar ist. Dies zeigt sich deutlich durch den Vergleich der Entfaltungen an zwei Trennschichten (Tabelle 13; Trennschicht 1 (Beispiel mit vergleichsweise hohem Sauerstoff- und geringem Kohlenstoffanteil) und Trennschicht 2 (Trennschicht mit vergleichsweise niedrigem Sauerstoff- und hohem Kohlenstoffanteil)).

Trotz dieses hohen Fehlers ist es sehr wichtig festzustellen, dass das Maximum der Verteilung der Strukturelemente im Bereich des Si 2p_{sek.} – Peaks liegt und insbesondere der Anteil an quartären Verbindungen sehr gering ist. Hierdurch wird die Aussage gestützt, dass die Schichtstruktur PDMS-ähnlich ist. PDMS verfügt ausschließlich über Si 2p_{sek.} und einige wenige Si 2p_{prim.} Strukturelemente als Endgruppen.

Durch die Mittelwertbildung in der letzten Spalte von Tabelle 13 wird zunächst die Voraussetzung aus Tabelle 11 erfüllt, als auch der maximale Fehler für die einzelnen Si-Strukturelemente auf unter 22% gesenkt.

Aus diesen Ergebnissen, die die Schichtzusammensetzung abbilden, lässt sich ein vorläufiges Strukturmodell der plasmapolymerten Beschichtung ableiten (vgl. Tabelle 14). Bei der Entwicklung des Modells, das einen kleinen Ausschnitt aus der Beschichtung repräsentiert, müssen die einzelnen Strukturelemente das Messergebnis widerspiegeln. Dabei werden folgende Voraussetzungen gemacht:

- a.) Wasserstoff wird nur als undefinierter Teil des Kohlenstoffs (CH_x) berücksichtigt, da er mit XPS nicht erfasst werden kann.
- b.) Es existieren nur die in der Tabelle 9 angegebenen Siliziumstruktureinheiten.
- c.) Die Gesamtmenge Si in den Si – Strukturelementen an der Gesamtzahl der Atome im Gesamtstrukturmodell muss im gemessenen Verhältnis stehen.
- d.) Die Anzahl der jeweiligen Siliziumstrukturelemente muss prozentual dem Anteil entsprechen, wie er in der Entfaltung ermittelt wurde.

Ausgehend von den vier unterschiedlichen Si-Strukturen, die es zu berücksichtigen gilt, wird die jeweilige Anzahl der Si-Strukturelemente (Annahme in Spalte 4 von Tabelle 14) derart angepasst, dass deren prozentualer Anteil am Gesamtstrukturelement dem des Fittergebnisses (rechte Spalte (Mittelwert) von Tabelle 13) am besten entspricht und so die Messergebnisse abbildet.

Die Summe (Spalte 4) der Anzahl der Si-Strukturelemente entspricht der Anzahl der Si-Atome im Gesamtstrukturmodell. Demzufolge stellt die Summe (Spalte 6 und letzte Zeile) der jeweiligen prozentualen Anteile des jeweiligen Si-Strukturelementes im Gesamtstrukturmodell den prozentualen Anteil in der XPS-Messung (Bem.: in Atomprozent ermittelt) dar.

Deshalb stimmt dieser Summenwert (25,5 %) mit der gemessenen bzw. gemittelten Menge (Summe der Si 2p-Komponenten in Spalte 5 der Tabelle 13) an Silizium (24,2 %) gut übereinstimmen, denn dementsprechend sind die Annahmen (Spalte 4) gewählt worden, denn mit diesem Vorgehen lässt sich auch jeweils ein gut übereinstimmendes Modell für Trennschicht 1 und 2 darstellen. Die Annahmen für Si 2_{quar.} bis Si 2_{p_{prim.}} lassen sich wie folgt treffen: (1, 7, 30, 0) für Trennschicht 1 und (1, 16, 30, 10) für Trennschicht 2. Alle Modelle zeigen den Schwerpunkt bei Si 2_{p_{sek.}} und bilden die dreidimensionale Vernetzung des Plasmapolymers ab.

Aus der Anzahl der jeweiligen Si-Strukturelemente lässt sich analog zum Silizium der Anteil an Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen im Gesamtstrukturmodell ermitteln. Führt man die Berechnung aus, so erhält man bei 47 Si-Atomen 51 O-Atome und 86 CH_x-Moleküle. Hier spiegelt sich auch das Verhältnis von C/Si = 1,83 und O/Si = 1,09 für die Trennschicht wider. Die Summe der jeweiligen prozentualen Anteile muss wieder mit der gemessenen Menge des jeweiligen Elementes übereinstimmen.

Si-Strukturumgebung	Strukturelement	Anzahl der Atome je Si – Strukturelement (ohne H)	Annahme für die Anzahl der jeweiligen Si – Strukturelemente in dem Gesamtstrukturmodell	Gesamtanzahl der Atome in dem jeweiligen Si-Strukturelement (ohne H)	Prozentualer Anteil des jeweiligen Si – Strukturelementes am Gesamtstrukturmodell [%]
Si 2p _{quart.}	SiO ₂	3	1	3	1/184 = 0,5
Si 2p _{tert.}	CH _x SiO _{1,5}	3,5	11	38,5	11/184 = 6,0
Si 2p _{sek.}	(CH _x) ₂ SiO	4	30	120	30/184 = 16,3
Si 2p _{prim.}	(CH _x) ₃ SiO _{0,5}	4,5	5	22,5	5/184 = 2,7
Summe			47	184	47/184 = 25,5

Tabelle 14: Ableitung eines Strukturmodells aus den XPS – Messungen

Das derart gewonnene Modell der Trennschicht steht, wie Tabelle 15 zeigt, auch für die Kohlenstoff- und Sauerstoffkomponenten bereits in recht guter Übereinstimmung mit den XPS – Messungen und den Fitergebnissen aus Tabelle 13. Es liegt innerhalb der Fehlertoleranzen (außer für Sauerstoff, welcher aber fast erreicht wird).

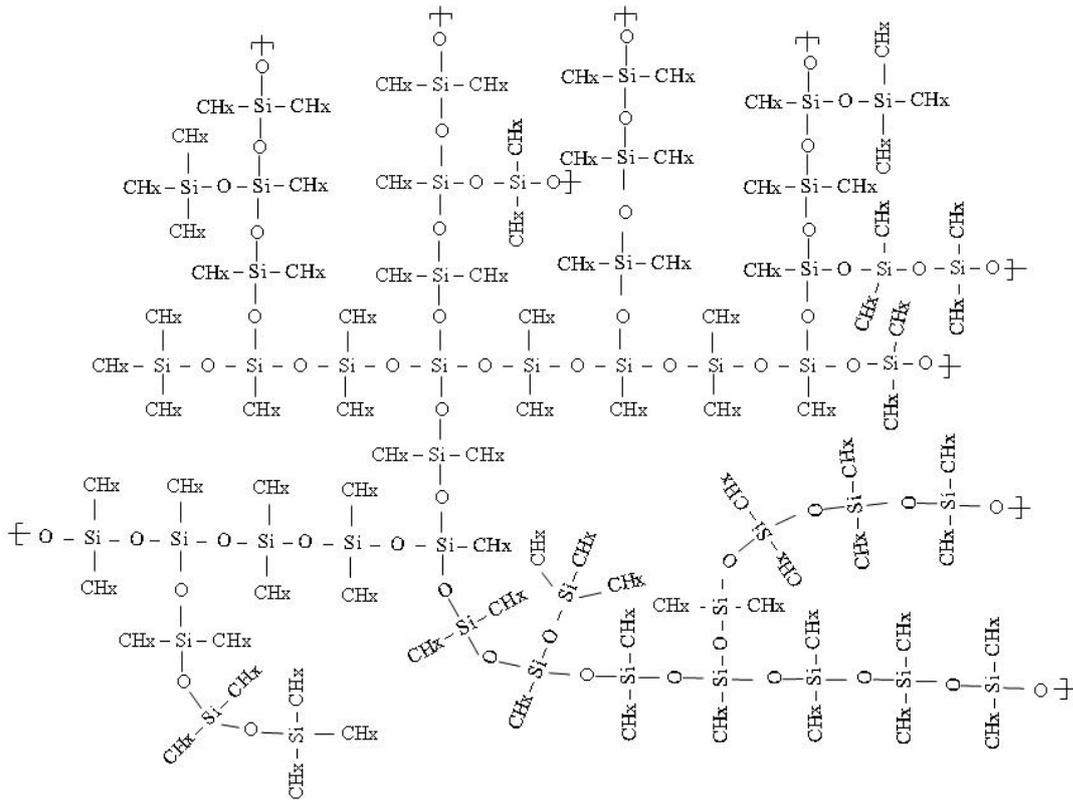
Plasmapolymere können als engmaschig vernetzte „Polymere“ mit einer vollkommen unregelmäßigen Vernetzungsstruktur verstanden werden. Daher kann man sie als „Makromoleküle“ betrachten bei dem für dieses Modell nur ein sehr kleiner Bereich (Ausschnitt) gewählt worden ist. Durch eine deutliche Vergrößerung der Anzahl der Si-Strukturelemente (also eine Ausschnittsvergrößerung), wie sie dem plasmapolymeren „Makromolekül“ besser entspricht, lässt sich eine sehr hohe Übereinstimmung mit den XPS-Messdaten erzielen.

Setzt man die vier unterschiedlichen Si-Strukturelemente aus Tabelle 14, Spalte 2 in der entsprechenden Anzahl (Tabelle 14, Spalte 4) willkürlich zusammen, so gelangt man zu einer bildlichen Darstellung, wie sie in Grafik 5.1.3.4 wieder gegeben ist. Aus den Verhältnissen der Elemente untereinander ergibt sich die Summenformel $(\text{CH}_x)_{1,83} \text{Si O}_{1,09}$.

Element	Menge in at-% □Mittel□ert□	Menge in at-% □strukturmodell
O 1s	30,1 ± 1,7	27,7 aus Tabelle 14 errechnet
C 1s	45,9 ± 1,7	46,7 aus Tabelle 14 errechnet ²⁸
Si 2p _{quart.}	0,7 ± 0,2	0,5 aus Tabelle 14, Spalte 6
Si 2p _{tert.}	5,9 ± 1,2	6,0 aus Tabelle 14, Spalte 6
Si 2p _{sek.}	15,2 ± 3,3	16,3 aus Tabelle 14, Spalte 6
Si 2p _{prim.}	2,4 ± 2,4	2,7 aus Tabelle 14, Spalte 6

Tabelle 15: Vergleich der prozentualen Zusammensetzung (Atommenge und Menge der Si-Strukturen) der gemittelten experimentellen XPS - Daten (aus Tabelle 13) mit dem Strukturmodell (aus Tabelle 14)

Bem.: Aus der Anzahl (Spalte 4) der Strukturelemente (Spalte 2) lässt sich die Menge an C bzw. O analog zur Berechnung von Si (in Spalte 5) berechnen. Hieraus folgt unmittelbar die Gesamtmenge des jeweiligen Elementes (analog zu Spalte 6, Tabelle 14).



Grafik 5.1.3.4 Strukturmodell (willkürliche 2-dim. Darstellung) der plasmapolymere Trennschichtung (als Netzwerkausschnitt) aus Tabelle 14 mit der Summenformel $(\text{CH}_x)_{1,83} \text{SiO}_{1,09}$

Bisher wurde der Wasserstoffgehalt der plasmapolymere Trennschichtung nicht ermittelt und daher auch nicht im Modell berücksichtigt. Ebenso wurde vernachlässigt, dass es einen geringen Anteil an C-OH – Gruppen gibt, wie aus dem Kohlenstoffpeak (Grafik 5.1.3.3) ersichtlich ist.

5.1.4. Bestimmung des Wasserstoffgehaltes der Beschichtung

Zur Vervollständigung des Strukturmodells ist es notwendig den Wasserstoffgehalt der Beschichtung zu bestimmen. Hierzu ist eine Mikroelementaranalyse für Wasserstoff und Kohlenstoff durchgeführt worden. Es wurde zunächst ein Salzkristall beschichtet, so dass die plasmapolymere Beschichtung in einem Wasserbad hiervon wieder gelöst werden konnte. Die so abgelöste Schicht wurde im Vakuum bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die getrocknete Substanz wur-

de anschließend unter reinem Sauerstoff bis 1000°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden alle Kohlenwasserstoffe bei einem Überschuss von reinem Sauerstoff zu CO₂ und H₂O verbrannt. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurde der Wasseranteil der hierbei entstehenden Gase bestimmt. Die Gase wurden anschließend durch Natronlauge geleitet, um so den CO₂-Anteil über die Änderung der Leitfähigkeit bestimmen zu können. In einer Dreifachmessung wurden folgende Masseprozentage gefunden:

Probenbezeichnung	C	H	Atomverhältnis
	[Masse - %]	[Masse - %]	C : H
Trennschicht 2 (Probe 1)	1,27 ± 0,06	0,29 ± 0,01	1 : 2,7 ± 10%
Trennschicht 2 (Probe 2)	1,79 ± 0,09	0,40 ± 0,02	1 : 2,7 ± 10%
Trennschicht 2 (Probe 3)	0,96 ± 0,05	0,25 ± 0,01	1 : 3,1 ± 10%

Tabelle 16 : Bestimmung des Atomverhältnisses C : H für die plasmapolymere Trennschicht

Hieraus ergibt sich ein C : H – Verhältnis von 1 : 2,85 (Mittelwert aus Spalte 4, Tabelle 16). Aus dieser Messung und den Daten aus der XPS – Analyse (Grafik 5.1.3.3) lässt sich die (gemittelte) Materialzusammensetzung der plasmapolymere Trennschicht mit Si O_{1,09} C_{1,83} H_{5,22} angeben.

Derzeit ist nicht feststellbar, welche CH_x (x = 1, 2 o. 3) – Komponenten in der Struktureinheit in welcher Menge vorliegen. Da die Schicht sehr inert ist und fast keine Oxydation der Kohlenwasserstoffkomponente feststellbar ist (Grafik 5.1.3.3), kann man Annahmen bezüglich der Aufteilung der CH_x - Gruppen unter Einhaltung des C : H - Verhältnisses vornehmen.

Unter Beachtung des gemessenen mittleren C:H – Verhältnisses von 1 : 2,85 ist der minimale CH₃-Anteil 85%, da anders nicht die notwendige Wasserstoffmenge zur Verfügung gestellt werden kann. Annahme A, in Tabelle 17, stellt damit einen ersten Grenzwert für den Fall, dass keine CH-Gruppen existieren, dar. Ferner muss berücksichtigt werden, dass HMDSO als Kohlenwasserstoffquelle nur CH₃-Gruppen enthält und unter strukturerhaltenden Plasmapolymersationsbedingungen höchstwahrscheinlich nicht mehr CH - Gruppen als CH₂ – Gruppen erzeugt werden. Annahme C

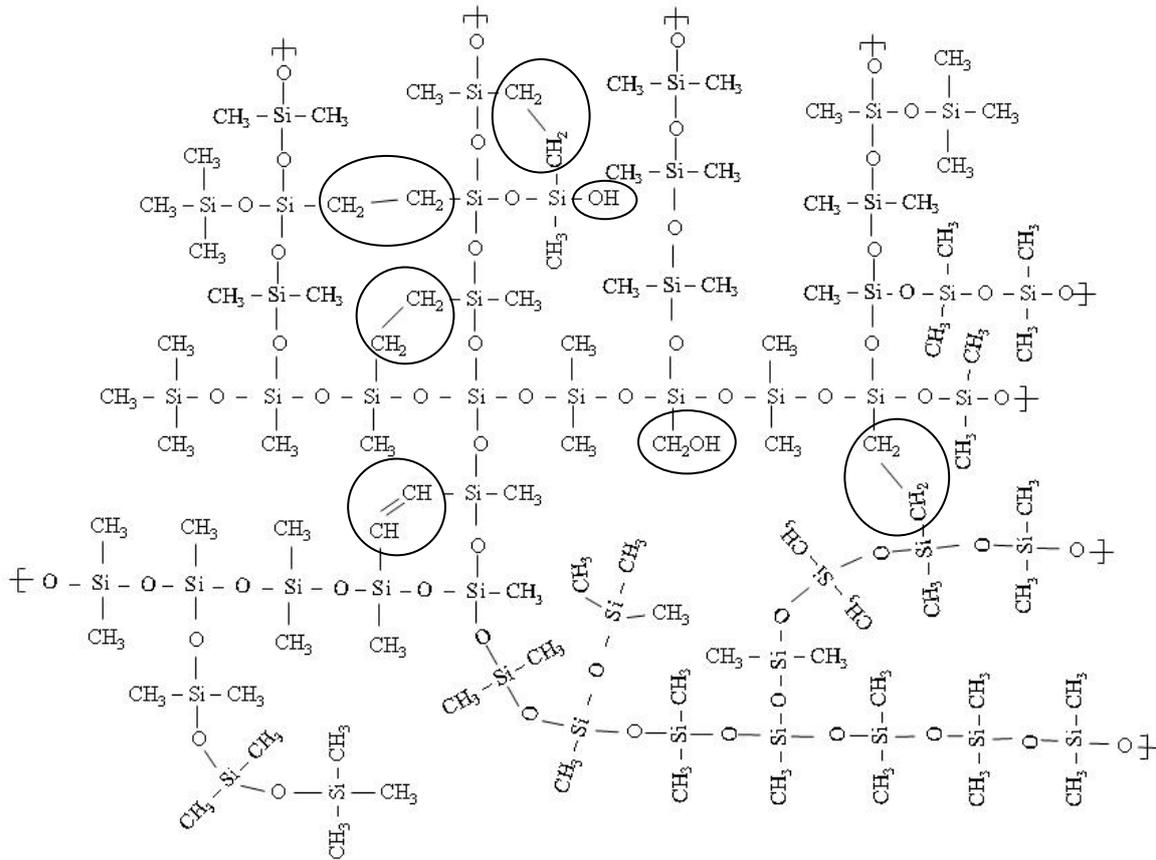
stellt als zweiten Grenzwert dar, dass eine gleiche Zahl von CH und CH₂ – Gruppen vorliegt. Annahme B, als Mittelwert der beiden Extremwerte, ist daher eine wahrscheinliche Annahme.

CH _x - Gruppe	Annahme A	Annahme B	Annahme C
CH	0	2,5	5
CH ₂	15	10	5
CH ₃	85	87,5	90

Tabelle 17: Anteil (%) der Kohlenwasserstoffgruppen in der plasmapolymerten Trennschicht (verschiedene Annahmen)

Nach diesen Annahmen bilden die auftretenden CH und CH₂- Gruppen zusätzliche Vernetzungsstellen im Plasmapolymer. Größere CH_x – Einheiten (ohne Si – Bindungen) werden nicht erwartet, da sonst das Si zu C Verhältnis nur schwer einzuhalten ist. Si – H – Bindungen, welche einen Teil des vorhandenen Wasserstoffs aufnehmen könnten, konnten bisher mit FTIR nicht nachgewiesen werden (man erwartet ab ca. 1% Anteil an Si-H – Gruppen ein Signal) und werden daher ebenfalls nicht berücksichtigt.

Unter Verwendung der Annahme B sieht ein endgültiges Strukturmodell wie folgt aus (Grafik 5.1.4.1). Die zusätzlichen Vernetzungsstellen sind ebenso gekennzeichnet wie eine mögliche OH-Endgruppe. Die Vernetzungsstellen dieses Ausschnittes der Trennschicht sind mit O –]– markiert.



Grafik 5.1.4.1 Strukturmodell (willkürliche 2-dim. Darstellung) der plasmapolymerten Trennschicht (als Netzwerkausschnitt) unter Berücksichtigung des Wasserstoffgehaltes mit der Summenformel $\text{Si O}_{1,09} \text{C}_{1,83} \text{H}_{5,22}$

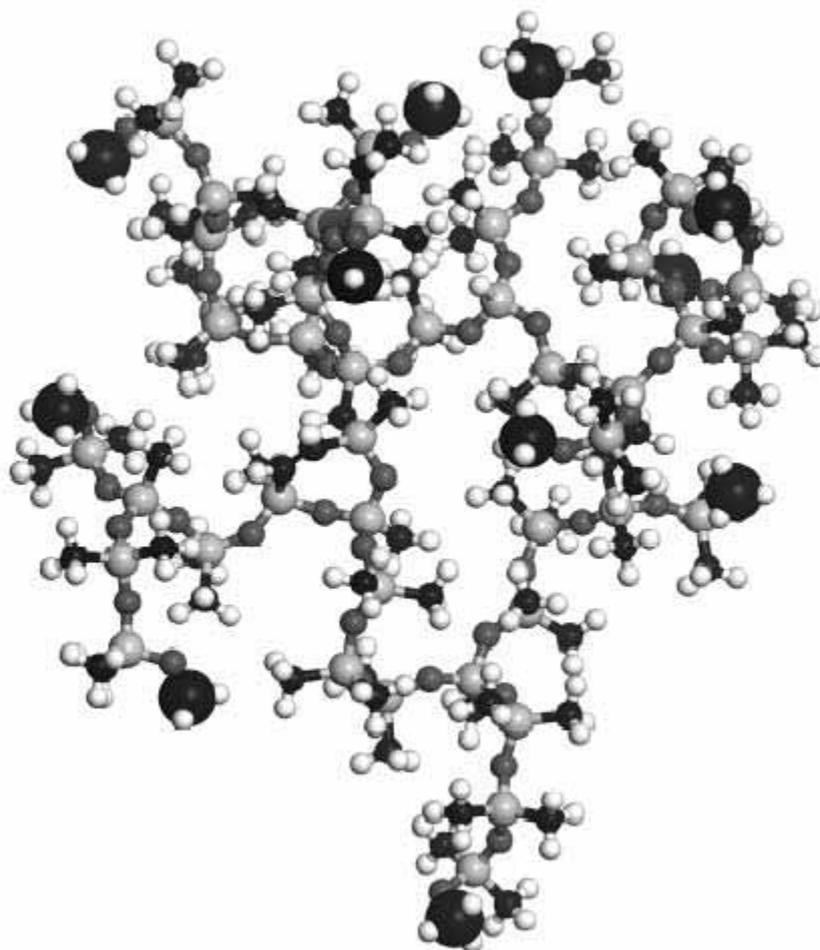
Zusammenfassung:

Die gefundene Modellstruktur ($\text{Si O}_{1,09} \text{C}_{1,83} \text{H}_{5,22}$) weist einen höheren Sauerstoffgehalt und einen geringeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auf, als die theoretische PDMS-Struktur ($\text{Si O C}_{2,0} \text{H}_{6,0}$). Ebenso weicht das C zu H – Verhältnis vom Ideal etwas ab. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung, da es auf der einen Seite die enge Verwandtschaft der plasmapolymerten Trennschicht zu einem PDMS widerspiegelt und auf der anderen Seite die besondere Vernetzungsstruktur eines Plasmapolymers abbildet.

Die 2-dim. Darstellung des Strukturmodells ist willkürlich gewählt. Die Visualisierung soll lediglich einen optischen Eindruck von der Schichtstruktur geben, wie sie ggf. sein könnte.

Das Strukturmodell mit den Ergebnissen aus Tabelle 15 ist die Ausgangsbasis für eine Berechnung mittels Molecular Modeling gewesen. Eine solche Berechnung berücksichtigt bereits mögliche

Molekülgrößen und Atomabstände. Daher ist eine solche Darstellung deutlich realistischer und plastischer, aber dennoch willkürlich. Eine mögliche räumliche Anordnung der Einzelnen Elemente innerhalb der plasmapolymere Schichtstruktur zeigt Grafik 5.1.4.2.



Grafik 5.1.4.2 Ausschnitt eines Strukturmodells (3-dim. Darstellung) der plasmapolymere Trennschicht berechnet mittels Molecular Modeling (C schwarz (klein), H weiß, Si hellgrau, O dunkelgrau; große schwarze Kugeln kennzeichnen Verknüpfungsstellen zum weiteren Schichtaufbau)

5.1.5. Beschreibung der Trenneigenschaften

Tabelle 18 zeigt, dass die untersuchte plasmapolymere Trennschicht hergestellt mit Hilfe des 330 l – Laborreaktors nach 10 Entformungen und einer Reinigung mit Benzin (nach der 5ten Entformung) immer noch Wertungen von (25 +) aufweist. Bei den ersten beiden Entformungen wurden Startwerte von (25 + +) erzielt.

Entformung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Trennnote	25++	25++	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+	25+

Tabelle 18: Trennnoten der plasmapolymere Trennschicht gemäß Tabelle 6

Dieser Test stellt keine echte Wertung einer Dauerhaftigkeit dar, doch er kann schlechte, gute und weniger gute Schichten hinreichend voneinander unterscheiden. Schwach vernetzte Schichten können sehr wohl gute Trennergebnisse in der ersten bzw. in den ersten fünf Entformungen liefern, jedoch versagen sie spätestens nach der Reinigung mit Benzin. Schichten dagegen, die zu wenig CH₃ – Gruppen, bzw. zu viele Sauerstofffunktionalitäten aufweisen, trennen bereits bei der ersten Entformung nicht gut.

5.1.6. Festlegung eines Prozessfensters

Um ein geeignetes Prozessfenster festlegen zu können, war es notwendig Beschichtungsversuche im Umfeld des in Tabelle 6 angegebenen Parameterbereichs durchzuführen. Bei diesen Versuchen erwiesen sich diejenigen Prozessparameter in Bezug auf die trennenden Eigenschaften als kritisch, die z.B. den Sauerstofffluss und die Leistung steigerten und dabei den HMDSO-Gasfluss zurücknahmen (und umgekehrt). Erhöht man beide Gasflüsse gleichzeitig, sollte auch die Leistung erhöht werden, um die Prozessgase noch ausreichend zu fragmentieren.

Die optimalen Bedingungen für die Abscheidung der Trennschicht wurden aus diesen Versuchen ermittelt (Tabelle 19). Sie liegen innerhalb der Regelgrenzen der Anlagentechnik; für Sauerstoff ist die Regelgrenze erreicht. Der Arbeitsdruck erwies sich als unkritisch solange bei hohen Drücken keine Staubbildung in der Gasphase stattfand. Als maximale Abweichung für den Druck wurde daher die beobachtete Regeltoleranz des Systems gewählt.

	Prozessparameter	% - Abweichung
Gasfluss O₂ (sccm)	9 ± 0,5	5,6
Gasfluss HMDSO (sccm)	52 ± 3	5,8
Leistung (W)	600 ± 50	8,3
Zeit (s)	1200	-
Druck (mbar)	0,034 ± 0,002	5,9

Tabelle 19: Festlegung des Prozessfensters für die plasmapolymere Trennschicht (330 l – Reaktor)

Demnach ist das Verhältnis der Arbeitsgase HMDSO und O₂ von 1 : 5,8 zueinander und die gewählte Plasmaleistung von 600 W von entscheidender Bedeutung für eine gute Trennschicht. Der Druck dagegen nicht.

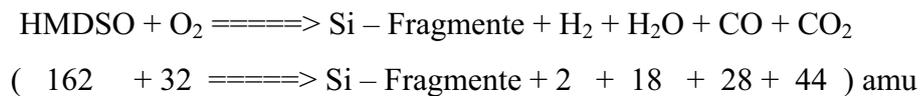
6. Aufskalierung - Übertragung des Plasmapolymerisationsprozesses auf großvolumige Reaktoren

Nach der Charakterisierung des ausgewählten Prozesses (Ausgangsprozess) auf der 330 l – Reaktor mittels Massenspektroskopie (Kapitel 5.1.1), FTIR (Kapitel 5.1.2), XPS (Kapitel 5.1.3), H₂-Bestimmung (Kapitel 5.1.4), der Beschreibung der Trenneigenschaften (Kapitel 5.1.5) und der Festlegung des Prozessfensters (Kapitel 5.1.6) ist es notwendig, eine Strategie zur Übertragung des Plasmaprozesses auf die größeren Reaktoren zu entwickeln. Hierbei bietet es sich an, Verfahren zum Einsatz zu bringen, die das Plasma direkt beschreiben. Es können die äußeren Plasmaparameter kontinuierlich verändert und den Ergebnissen des Ausgangsprozesses angepasst werden. Andernfalls würde nur die Möglichkeit bestehen, die entstehenden Schichten zu analysieren und hieraus Rückschlüsse auf die in einem iterativen Prozess zu verändernden äußeren Plasmaprozessparameter zu ziehen. Eine solche Vorgehensweise ist äußerst zeitraubend und kann leicht zu Fehlinterpretationen führen, da immer nur ein äußerer Plasmaparameter verändert werden kann, jedoch die Schichteigenschaften immer von ganzen Parametersätzen abhängig sind.

Daher wurde folgende Prozessübertragungsstrategie angewendet, die als analytisches Verfahren zur Beschreibung des Plasmaprozesses die Massenspektroskopie einsetzt:

1. Der Arbeitsdruck p wurde geringfügig verringert. Die Größenordnung von 0,02 – 0,04 mbar wurde beibehalten. Hierdurch wird verhindert, dass bei höheren Prozessdrücken bereits erste Partikel in der Gasphase gebildet werden. Außerdem wird hierdurch sichergestellt, dass der gesamte Reaktor mit einem Plasma ausgefüllt ist.
2. Die zugeführte Gesamtgasmenge wurde vergrößert, wobei die einzelnen Gase zunächst im gleichen Verhältnis zueinander eingelassen wurden, wie im Ausgangsprozess. Bei der Wahl der zugeführten Gesamtgasmenge wurde Wert auf eine ähnliche Aufenthaltsdauer τ der Arbeitsgase im Plasmavolumen gelegt, denn bei den gegebenen Anlagen ließen sich die notwendigen Gasflüsse aufgrund der nicht ausreichenden Pumpleistung bzw. der nicht ausreichend dimensionierten Gaszufuhr nicht in idealer Weise realisieren, so dass sich längere Aufenthaltsdauern ergaben.
3. Mittels Massenspektroskopie wurde anschließend die dem Prozess zugeführte Leistung und Gasmengen so eingestellt, dass sich ähnliche Spektren [Spektren sind dann ähnlich, wenn

nach der Normierung auf das Masse zu Ladungsverhältnis 2 die Abweichung für die Masse zu Ladungsverhältnisse 18, 28, 32 und 147 ca. 20% nicht übersteigen] ergaben. Im Laufe dieser Arbeiten wurden deshalb auch Änderungen des Gasmengenverhältnisses akzeptiert, sofern diese Änderung für die Erreichung der gewünschten Eigenschaften nützlich erschienen. Ferner zeigte sich, dass es für die Prozessübertragung wesentliche Massen (2, 18, 28, 32, 147) gibt, die unabhängig von der Größe und insbesondere den Messorten der jeweiligen Anlage sind. Diese Beobachtung ist aufgrund des Reaktionsschemas eines HMDSO / O₂ – Prozesses nachvollziehbar, da alle anderen Fragmente noch reaktionsfähig sind.



Die Masse 162 wird im Massenspektrometer nicht beobachtet, stattdessen jedoch die Masse 147.

Bem.: Um eine ausreichende Signalintensität zu erreichen wurde der Massenspektrometer zwischen den beiden Rootspumpen angeschlossen. Hieraus ergaben sich Weglängen von bis zu 3m vom Plasmaraum bis zum Massenspektrometer. Auf dem Weg können die Teilchen weitere Stöße ausführen, z.B. mit Wasserstoff, der in größeren Mengen während des Prozesses entsteht. Experimentell beobachtet man, wenn das Massenspektrometer bei gleichen Prozessen an unterschiedlichen Orten (auch direkt am Plasmareaktor) angeschlossen wird, dass nur die Massen 2, 18, 28, 32, 147 in ausreichender Intensität und im Wesentlichen unabhängig vom Messort erscheinen. Diese können folgenden Gasen zugeordnet werden: H₂, H₂O, CO, O₂ und HMDSO. H₂, H₂O und CO sind stabile Reaktionsendprodukte, O₂ und HMDSO die Ausgangsprodukte. Aus dieser Beobachtung folgert, dass andere Bruchstücke (siehe Massenspektren in Grafik 6.1) auf dem Weg vom Reaktor zum Messort weiteren Stößen und Reaktionen ausgesetzt sind, so dass sie für die Auswertung nicht herangezogen werden sollten.

Durch die gegebenen Reaktoren und Art der Anregung sind weitere Randbedingungen, wie die Ähnlichkeit der Einkopplung der elektrischen Leistung in das Plasma in Bezug zur Gasflussrichtung eingehalten worden. Als Resultat dieses Vorgehens ergaben sich die Massenspektren der Grafik 6.1. und die Prozessparameter der Tabelle 20.

Als einziges praktisches Kriterium zur Beurteilung der Güte der auf die großen Reaktoren übertragenen Prozesse wird die Überprüfung der trennenden Eigenschaften der erzeugten Schichten herangezogen (Tabelle 21). Dieses Kriterium ist sensitiv und selektiv, denn nur wenn eine vergleichbare Schichtzusammensetzung der Beschichtung erzeugt wird, können vergleichbare Eigenschaften erwartet werden. Abweichungen von der Schichtzusammensetzung, die über das Prozessfenster hinausgehen, führen zu geänderten technologischen Eigenschaften. Denn auf der einen Seite führt ein erhöhter Sauerstoffgehalt bzw. ein verringerter CH_3 - Anteil in der Schicht zu schlechteren Trenneigenschaften und auf der anderen Seite ein verringerter Sauerstoffgehalt bzw. ein erhöhter CH_3 - Anteil zu einer verringerten Schichtvernetzung und damit zu einer geringeren Beständigkeit der Trenneigenschaften.

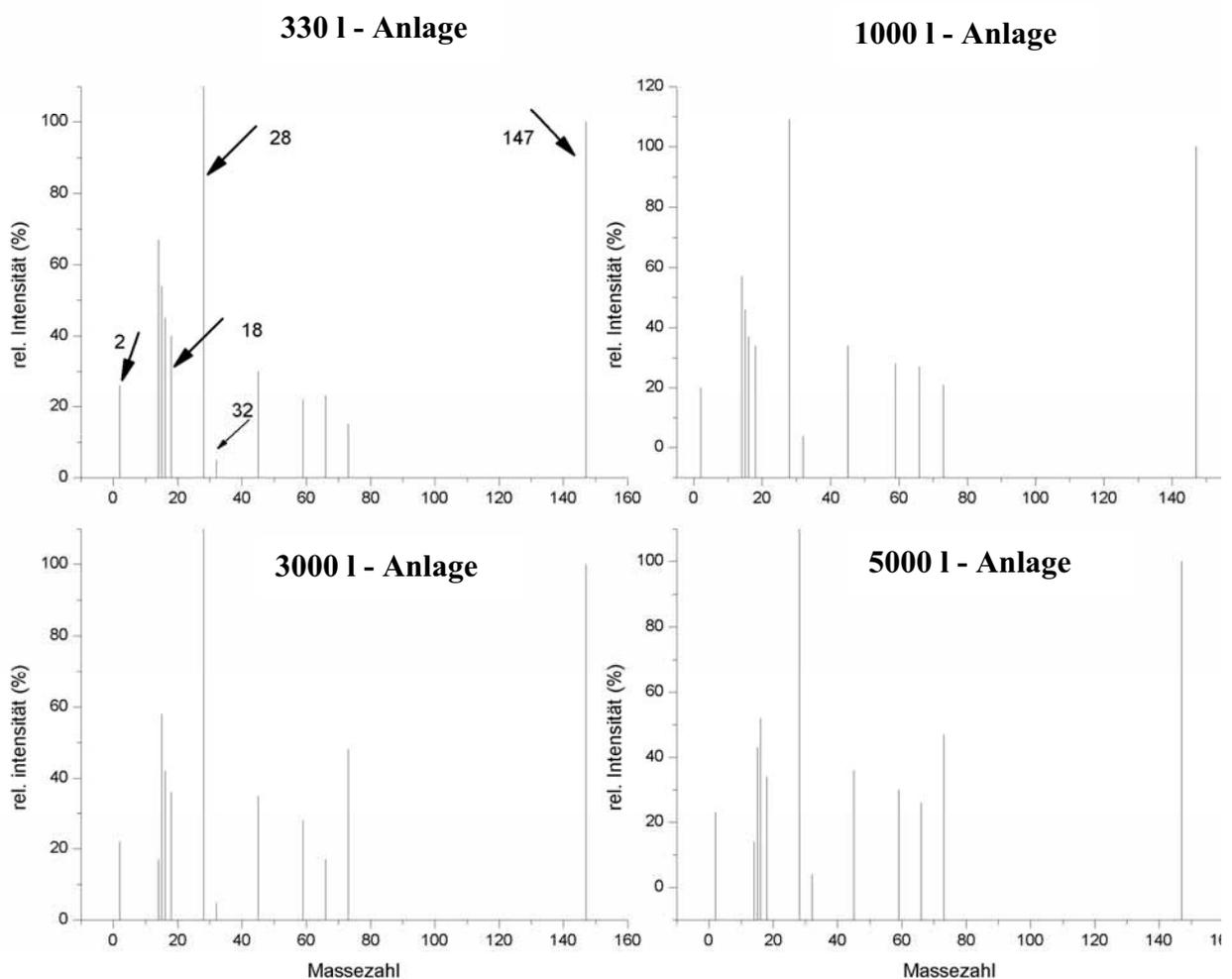
Die mit dieser Übertragungsstrategie ermittelten Arbeitsparameter (Tabelle 20) zeigen eine deutliche Verlängerung der Aufenthaltsdauer der Prozessgase mit zunehmendem Reaktorvolumen. Dies ist dem als zweiten Punkt der Prozessübertragungsstrategie erwähnten anlagentechnischen Gegebenheiten zuzuschreiben. Die Gasmenge konnte nicht für alle Reaktoren im gleichen Verhältnis, entsprechend der Veränderung der Reaktorvolumina, hochskaliert werden. Ursache ist die zur Verfügung stehende Gasmenge HMDSO, die untere

	330 l – Reaktor	1000 l – Reaktor	3000 l – Reaktor	5000 l – Reaktor
	-Referenz -			
O₂ (sccm)	9	24	36	36
HMDSO (sccm)	52	70	170	170
HMDSO / O₂	5,8	2,9	4,7	4,7
Leistung (W)	600	700	1500	1600
Druck (mbar)	0,036	0,025	0,025	0,023
τ (s)	11,47	16,09	21,95	33,17

Tabelle 20: Prozessbedingungen für die plasmapolymere Trennschicht (alle Reaktoren)

Regelgrenze für die Sauerstoffzufuhr und die zur Verfügung stehende Pumpleistung. Hierdurch mussten Änderungen im Gasmengenverhältnis hingenommen werden – maßgeblich sind jedoch die ähnlichen Massenspektren.

Man erkennt außerdem, dass die Arbeitsdrücke wie beabsichtigt in der gleichen Größenordnung liegen, jedoch mit zunehmender Reaktorgröße geringfügig geringer werden. Diese Tendenz beruht auf dem Bestreben und der Beobachtung, das sichtbare Plasma weitgehend homogen im Reaktor zu gestalten, um an den Orten die das Arbeitsvolumen darstellen eine homogene Abscheidung zu erlangen. Ferner ist das Verhältnis von HMDSO / O₂ für alle vier Reaktoren durch einen deutlichen HMDSO – Überschuss gekennzeichnet.



Grafik 6.1 Vergleich der Massenspektren für die verschiedenen Reaktoren

In Grafik 6.1 sind die hauptsächlich auftretenden Massen der massenspektrometischen Untersuchungen in vier Balkendiagrammen wiedergegeben, um eine gute Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Die für die Prozessübertragung relevanten Massen sind gekennzeichnet. Die Massenspektren zeigen in Bezug auf die relevanten Massen die geforderte hohe Ähnlichkeit. Die Schichteigenschaften wurden mit Hilfe des Trenntestes als Hauptkriterium bewertet, um festzustellen, ob die oben gefundene Ähnlichkeit der Massenspektren auch ähnliche technische Ergebnisse liefert. Die Bewertung zeigt, dass alle untersuchten Schichten Trennschichten sind, dabei werden die Trennergebnisse mit zunehmender Reaktorgröße etwas besser (Tabelle 21). Offensichtlich ist eine geringere Fragmentierung hilfreich, um noch bessere Trenneigenschaften zu erzielen.

	330 l - Reaktor	1000 l - Reaktor	3000 l – Reaktor	5000 l – Reaktor
Trennergebnis	25 +	25 ++	25 ++	25 ++ bis 30 --

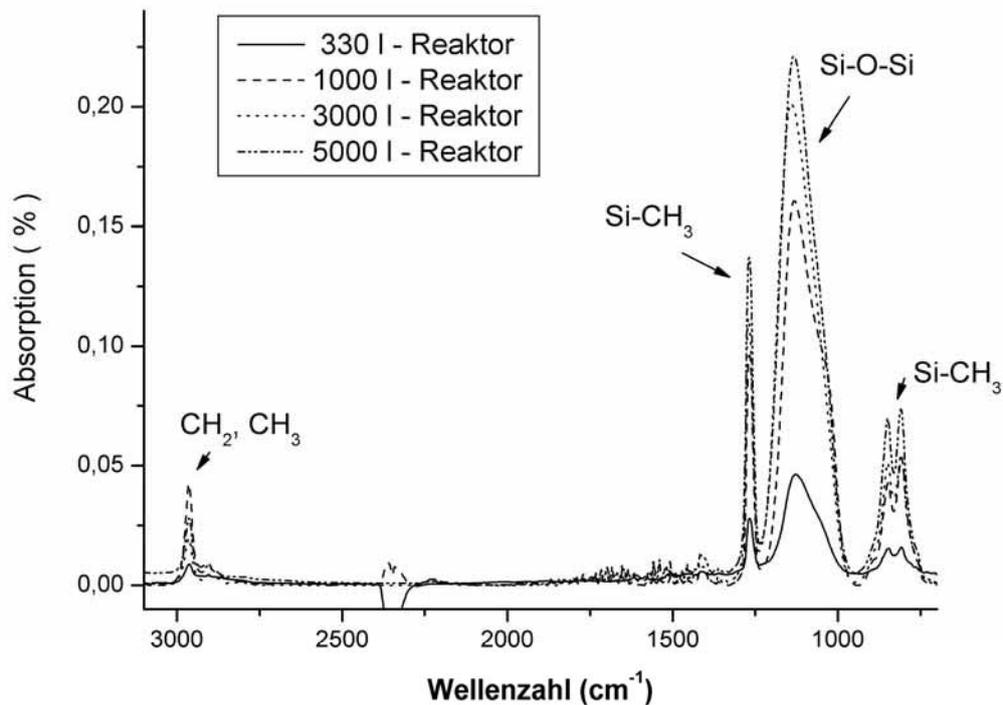
Tabelle 21: Trennergebnisse für die plasmapolymere Trennschicht (alle Reaktoren)

6.1. Charakterisierung der übertragenen Beschichtungen

Nach der erfolgreichen Übertragung der plasmapolymere Trennschicht auf die unterschiedlichen Reaktoren, sind die Beschichtungen mittels FTIR und XPS untersucht worden, um festzustellen, inwieweit auch eine analytische Übereinstimmung mit dem Ausgangsprozess gegeben ist.

FTIR – Analysen:

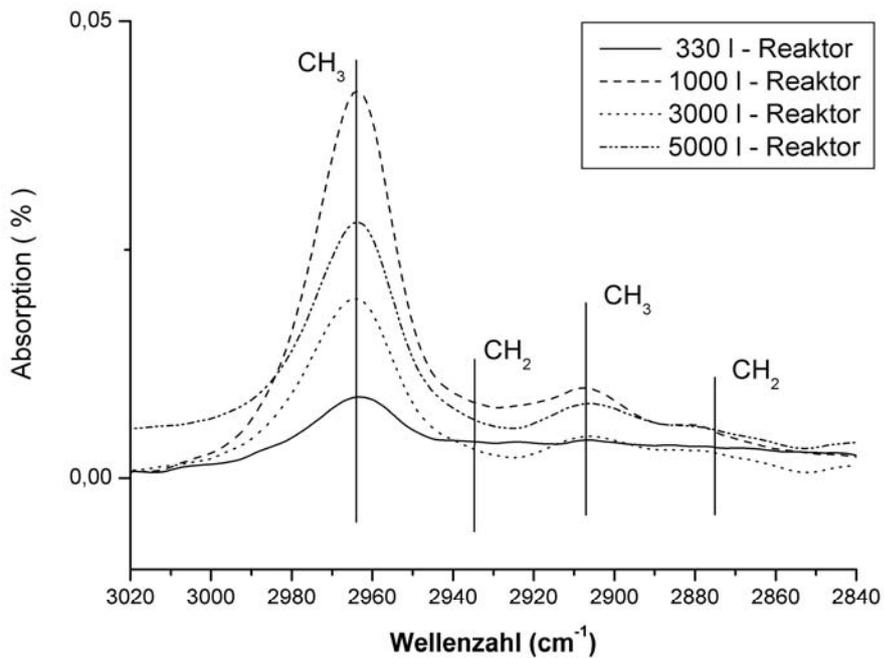
Die FTIR – Untersuchungen weisen eine sehr hohe Übereinstimmung untereinander auf (Grafik 6.1.1), wenn man die unterschiedlichen Intensitäten (aufgrund unterschiedlicher Schichtdicke) unberücksichtigt lässt. Insbesondere die gute Übereinstimmung (siehe nachfolgende Grafiken 6.1.2 und Grafik 6.1.3) der Lage der Absorptionsmaxima ist hierfür ein wichtiger Hinweis. Hier bestätigt sich, dass in den Trennschichten im Vergleich zu anderen hydrophoben plasmapolymere Beschichtungen nur ein geringer Anteil an CH₂-Gruppen zu finden ist (vergleiche mit Grafik 5.1.1.2 oben). CH₂ ist nur in der Schulter bei ca. 1030 cm⁻¹ in Grafik 6.1.3 zu erkennen, wobei die Intensität im Vergleich zur Si-CH₃ – Bande bei 1270 cm⁻¹ für die beiden großvolumigen Reaktoren erkennbar zurück geht (die Schulterbildung ist für die 3000 und 5000 l – Reaktoren deutlich weniger ausgeprägt).



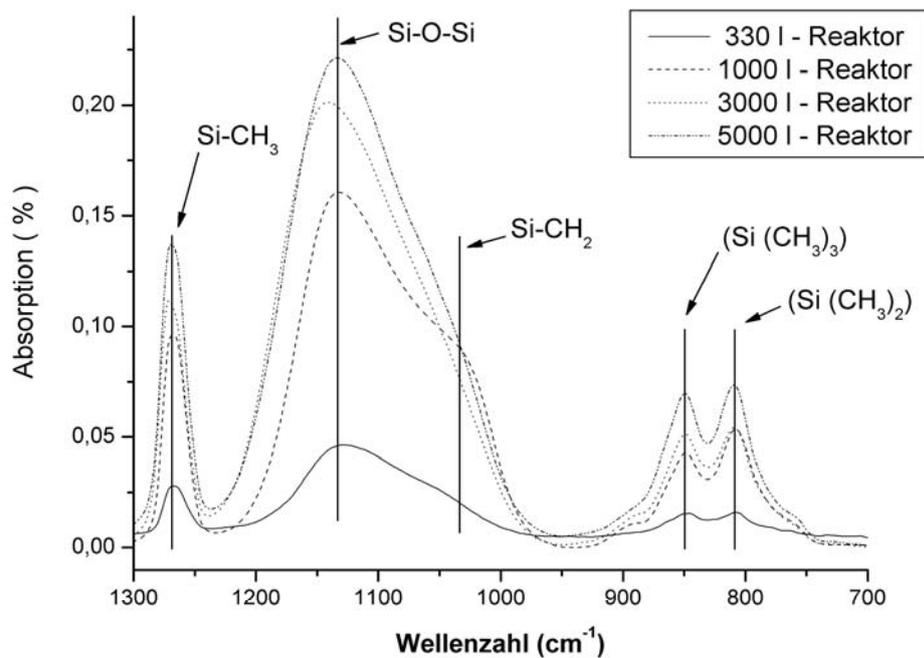
Grafik 6.1.1 FTIR – Übersichtsspektren plasmapolymere Trennschichten aus diversen Reaktoren

Ein halbquantitativer Vergleich der relativierten Maximaextinktionen der Si - CH₃-Schwingungen bei 1275 cm⁻¹ der Schichten mit der Maximaextinktion der Si - O - Si - Bande bei 1135 cm⁻¹ (vgl. Kapitel 5.1.1) aus den verschiedenen großen Reaktoren wird in Tabelle 22 dargestellt. Er zeigt eine hohe Übereinstimmung und bestätigt somit nochmals die gelungene Prozessübertragung.

Fazit: Die geringfügigen Detailunterschiede der Spektren untereinander ändern nicht die generelle Aussage, dass die FTIR-Spektren der Schichten nach der Aufskalierung ausgesprochen ähnlich sind.



Grafik 6.1.2 FTIR – Spektren plasmapolymere Trennschichten aus diversen Reaktoren (Detailansicht C-H - Streckschwingungsbereich)



Grafik 6.1.3 FTIR – Spektren plasmapolymere Trennschichten aus diversen Reaktoren (Detailansicht)

Reaktor	330 l - Reaktor	1000 l - Reaktor	3000 l - Reaktor	5000 l - Reaktor
$E_{\max 1275} / E_{\max 1135}$	0,56	0,57	0,54	0,59

Tabelle 22: Vergleich der Verhältnisse der Maximalextinktionen des (Si-CH₃-) und des (Si-O-Si) - Peaks in Schichten von den verschieden großen Reaktoren

XPS – Analysen:

Als weitere vergleichende Untersuchungsmethode ist die XPS – Spektroskopie herangezogen worden. Auch bei dieser Charakterisierungsmethode zeigt der Vergleich der in der Beschichtung gefundenen Elementmengenanteile, dass die Beschichtungen auf den unterschiedlichen Reaktoren gut mit der Schicht des Ausgangsprozesses auf dem Laborreaktor überein stimmen. Diese Aussage gilt, obwohl tendenziell mit zunehmender Reaktorgröße der Sauerstoffgehalt abnimmt und der Kohlenstoffgehalt zunimmt (Tabelle 23). Diese Zunahme kann mit den leicht verbesserten Trennergebnissen korreliert werden, wie sie in Tabelle 21 dargestellt werden.

Element	Menge in at- % 330 l - Reaktor	Menge in at-% 1000 l - Reaktor	Menge in at-% 3000 l - Reaktor	Menge in at-% 5000 l - Reaktor	Mittelwert
O	29,8 ± 1,6	29,2 ± 0,9	26,7 ± 2,5	28,2 ± 0,2	28,5 ± 1,2
C	45,5 ± 2,2	46,2 ± 0,9	49,6 ± 3,2	48,8 ± 2,6	47,5 ± 1,7
Si	24,7 ± 0,6	24,6 ± 0,1	23,9 ± 0,5	22,2 ± 1,6	23,9 ± 1,0

Tabelle 23: Elementzusammensetzung der plasmapolymerten Trennbeschichtung (Mittelwerte aus jeweils 3 Messungen; 2 Messungen für 5000 l – Reaktor) auf verschieden großen Reaktoren

Aus der Mittelwertbildung ergibt sich ein Fehler von ca. 5% für die Mengenangabe der einzelnen Elemente.

Erwartungsgemäß ist diese Übereinstimmung auch im Hinblick auf die einzelnen Strukturelemente des Siliziums gegeben (Tabelle 24), denn nur hierdurch sind die guten und vergleichbaren Trenner-

gebnisse begründet. Die Beschichtungen auf den drei großen Reaktoren sind mittels XPS nicht mehr voneinander zu unterscheiden.

Element	Menge in at-% 330 l – Reaktor	Menge in at-% 1000 l - Reaktor	Menge in at-% 3000 l - Reaktor	Menge in at-% 5000 l - Reaktor
O 1s	28,4 ± 1,4	27,9 ± 1,4	28,5 ± 1,4	28,7 ± 1,4
C 1s (C-OH)	1,2 ± 0,1	0,3 ± 0,05	0,3 ± 0,05	1,1 ± 0,1
C 1s (C-H, C-C)	46,1 ± 2,3	46,7 ± 2,3	47,0 ± 2,4	46,9 ± 2,4
Si 2p _{quart.}	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Si 2p _{tert.}	7,0 ± 3,5	7,0 ± 3,5	7,4 ± 3,7	7,7 ± 3,9
Si 2p _{sek.}	11,9 ± 6,0	8,9 ± 4,5	8,1 ± 4,1	8,3 ± 4,2
Si 2p _{prim.}	4,8 ± 2,4	7,6 ± 3,8	7,8 ± 3,9	6,5 ± 3,3

Tabelle 24: Mengenanteil unterschiedlicher Strukturelemente der plasmapolymeren Trennschichtung auf verschieden großen Reaktoren dargestellt an Einzelmessungen

Zusammenfassung der Aufskalierung:

Die Prozessübertragung auf die großvolumigen Reaktoren ist nachgewiesen, insbesondere nach der Erkenntnis, dass bei der Massenspektroskopie aufgrund der zwangsläufig unterschiedlichen Messorte nur ausgewählte Massen (2, 18, 28, 32, 147) für die Aufskalierung zu berücksichtigen sind. Alle anderen Massen waren Zerfallsprodukte, die bei den großen Weglängen von bis zu 2m unterschiedlich weiter reagieren. Die analytische Beschreibung der hergestellten Schichten mittels FTIR und XPS liefert eine hohe Übereinstimmung, auch bei einer Detailbetrachtung in Bezug auf die Bandenlage, die Bandenintensität und chemische Umgebung für das Silizium. Ergänzt werden diese Resultate durch gleichartige technische Ergebnisse bei Trennversuchen. Hieraus leitet sich ab, dass die vorgeschlagene Vorgehensweise zur Aufskalierung praktikabel ist.

6.2. Festlegung der zulässigen Prozessfenster

In Tabelle 19 sind die absoluten Toleranzen für die Prozessparameter bei dem 330 l - Laborreaktor angegeben. Es ist zu erwarten, dass für die aufskalierten Prozessparameter diese Toleranzen (relati-

viert auf die jeweiligen Reaktoren und ihre Prozessparameter) übernommen werden können. Die Toleranzen sind so groß, dass sie Anlagentechnisch sehr gut beherrschbar sind.

Zur Vereinheitlichung wird daher für die aufskalierten Prozesse eine Toleranz der Leistung von maximal $\pm 8\%$, der Gasflüsse von $\pm 5\%$ und des Druckes von $\pm 6\%$ festgelegt.

Die Auswirkungen auf die absolute Toleranz der einzelnen Prozessparameter aus Tabelle 19 sind auf dieser Basis in Tabelle 25 dargestellt:

	330 l – Reaktor	1000 l – Reaktor	3000 l – Reaktor	5000 l – Reaktor
O₂ (sccm)	9 \pm 0,5	24 \pm 1,2	36 \pm 1,8	36 \pm 1,8
HMDSO (sccm)	52 \pm 2,6	70 \pm 3,5	170 \pm 8,5	170 \pm 8,5
Leistung (W)	600 \pm 48	700 \pm 56	1500 \pm 120	1600 \pm 128
Druck (mbar)	0,036 \pm 0,002	0,025 \pm 0,0015	0,025 \pm 0,0015	0,023 \pm 0,0015
τ (s)	11,47	16,09	21,95	33,17

Tabelle 25: Prozessbedingungen für alle eingesetzten Plasmareaktoren (mit Toleranzen)

7. Einführung einer neuen Reaktionskenngröße zur Vorhersage eines Prozesses auf einem aufskalierten Reaktor

Mit der genauen Beschreibung eines Laborprozesses (Kapitel 5) konnte bisher erfolgreich gezeigt werden, dass dieser Laborprozess auf weitere, unterschiedlich große Reaktoren übertragen werden konnte. Nach dieser Übertragung wurden nicht nur die technologischen Eigenschaften der Beschichtungen miteinander verglichen, sondern auch analytisch charakterisiert (FTIR, XPS). Mit beiden Möglichkeiten wurde gezeigt, dass die Beschichtungen im Rahmen der Messfehler gleich sind.

Allerdings ist dies erst ein wichtiges Zwischenergebnis, denn im Sinne der Zielstellung dieser Arbeit soll darüber hinaus, aus der Kenntnis eines Laborprozesses („Type-B plasma polymers“ [Lit. 21]), eine Vorhersage über die technischen Randbedingungen einer größeren, beliebig gewählten Plasmapolymerisationsanlage mit den dazugehörigen äußeren Prozessparametern erstellt werden. Daher ist es notwendig eine Beschreibung, eine Methodik zu entwickeln, welche diese Aufskalierungsvorhersage ermöglicht.

Bei Lösung dieser Aufgabe kann nur mit den makroskopischen Reaktorgrößen, wie z.B. dem Gasfluss, der Leistung, dem Druck und dem Reaktorvolumen, gearbeitet werden; denn nur diese lassen sich bei der Erstellung eines neuen Anlagenkonzeptes, einer neuen Anlagenkonfiguration direkt für deren Spezifikation nutzen. Durch diese makroskopischen Plasmaparameter wird die notwendige Leistungsfähigkeit der einzelnen Anlagenkomponenten der neu zu erstellenden Anlage beschrieben.

Die in Kapitel 2.6 vorgestellten Reaktionskenngrößen von Becker, Wagner (Reaktorzahl) und Yasuda, welche von den äußeren Plasmaparametern Gebrauch machen, sollen daher herangezogen werden, um die vorangegangene, erfolgreiche Prozessaufskalierung zu beschreiben. Erwartet wird, dass die Gleichartigkeit der Beschichtungen sich in einer der Reaktionskenngrößen abbilden wird. Die Anwendung dieser Reaktionskenngrößen ist in Tabelle 26 dargestellt (Bem.: Im Anhang befindet sich eine Beispielrechnung zur Ermittlung dieser Zahlenwerte.). Im linken Tabellenbereich befinden sich die äußeren Plasmaparameter (V_R , W , F_{HMDSO} , F_{O_2} und p) und im rechten Bereich die dazu gehörigen Reaktionskenngrößen.

Zeile	V_R	W	F_{HMDSO}	F_{O_2}	p	Yasuda Parameter	Becker Parameter	Reaktorzahl (Wagner)
	[l]	[Watt]	[sccm]	[sccm]	[mbar]	$\frac{W}{F_{mol} M}$ [J/g]	$\frac{W \tau}{V_{pl}}$ [J/dm ³]	$\frac{W \tau}{p V_{pl}}$ [dim.-los]
1	330	600	52	9	0,036	9,4 E+04	21,0	582,7
2	1000	700	70	24	0,025	8,0 E+04	11,0	441,1
3	3000	1500	170	36	0,025	7,2 E+04	10,8	431,3
4	5000	1600	170	36	0,023	7,7 E+04	10,6	460,0
5	3000 (gerechnet)	5454	472,7	81,8	0,036	9,4 E+04	21,0	582,7

Tabelle 26: Diverse Reaktionskenngrößen für die aufskalierten Prozesse gemäß Tabelle 2.5 und Kapitel 2.6

Für keine der Reaktionskenngrößen findet man gleiche Zahlenwerte (Zeilen 1 bis 4). Eine Ausnahme liefert nur der gerechnete Fall [Volumenproportionale Aufskalierung, wie sie nach dem Stand der Technik [Lit. 21] durchzuführen wäre.] (Zeile 5), bei dem der Gasfluss und die Leistung um den gleichen Faktor verändert wurden wie das Reaktorvolumen [Eine solche Beschichtung konnte aus anlagentechnischen Randbedingungen nicht hergestellt werden.] .

Allerdings sind die Abweichungen der Reaktionskenngrößen – insbesondere zwischen den skalierten Reaktoren - nicht sehr groß, so dass herausgefunden werden muss, welche Bedeutung diesen Abweichungen zukommt. Dies soll im Folgenden ebenso diskutiert werden wie die Frage, wie die einzelnen Parameter sich verhalten, wenn einzelne äußere Plasmaparameter verändert werden.

Zunächst wird mit Hilfe von Tabelle 27, am Beispiel des 3000 l – Reaktors, überprüft, wie und ob die verschiedenen Reaktionskenngrößen auf die Änderung einzelner Prozessparameter reagieren, um den Einfluss derartiger Änderungen besser beurteilen zu können.

Zeile 1 dieser Tabelle gibt den Ausgangsprozess wieder. In den folgenden Zeilen werden beispielsweise die Gasflüsse für HMDSO und O₂ in ihrer Menge umgekehrt (Zeile 2) bzw. verändert (Zeilen

4,5) oder die Leistung halbiert (Zeile 3) oder das Reaktorvolumen (Zeile 7) bzw. der Prozessdruck (Zeile 6) willkürlich verändert (Veränderungen grau hinterlegt).

Zeile	V_R [l]	W [Watt]	F_{HMDSO} [sccm]	F_{O_2} [sccm]	p [mbar]	Yasuda Parameter [J/g]	Becker Parameter [J/dm ³]	Reaktor- kennzahl [dim.-los]
1	3000	1500	170	36	0,025	7,2 E+04	10,8	431,3
2	3000	1500	36	170	0,025	2,4 E+05	10,8	431,3
3	3000	750	170	36	0,025	3,6 E+04	5,4	215,6
4	3000	1500	210	36	0,025	5,8 E+04	9,0	361,2
5	3000	1500	113,3	24	0,025	1,1 E+05	16,2	647,1
6	3000	1500	170	36	0,035	7,2 E+04	15,1	431,3
7	2000	1500	170	36	0,025	7,2 E+04	10,8	431,3

Tabelle 27: Reaktion diverser Reaktionskenngrößen auf die Veränderung von Prozessparametern (Veränderungen grau hinterlegt)

Bei der Veränderung der makroskopischen Plasmaprozessparameter kann folgendes festgestellt werden:

- Der Beckerparameter und die Reaktorkennzahl erfassen nicht, wenn sich die zugeführten Precursormengen in ihren Mengen umkehren (Zeile 2) und so andere Schichteigenschaften erzeugt werden. Ebenso reagieren sie nicht auf die Änderung des Reaktorvolumens (Zeile 7). Die Reaktorkennzahl erfasst zudem nicht die Änderung des Prozessdruckes (Zeile 6).
- Der Yasuda - Parameter ändert sich nicht, wenn der Druck (Zeile 6) bzw. das Reaktorvolumen (Zeile 7) verändert werden.

Verringert sich die eingebrachte Leistung (Zeile 3), so sinken erwartungsgemäß alle Kennzahlen ab. Verringert sich der Gesamtgasfluss, ohne das Verhältnis der Precursor zueinander zu verändern (Zeile 5), so reagieren alle Kenngrößen durch eine Erhöhung der Zahlenwerte. Sie registrieren, dass mehr Leistung für die Gesamtprecursormenge zur Verfügung steht.

Auf Änderungen des Prozessdruckes (Zeile 6) und damit auf die Aufenthaltsdauer der Precursoren im Plasma reagiert nur der Becker – Parameter, da er proportional zur Aufenthaltsdauer der Gase

im Reaktor ist. Ändert man das Verhältnis der Gasflüsse zueinander (und damit den Gesamtgasfluss und damit wiederum die Aufenthaltsdauer der Gase im Plasma), so reagieren alle Kenngrößen (Zeile 4).

Diese kurze Analyse macht die Schwächen der bekannten Kenngrößen für die Aufskalierung eines Plasmaprozesses („Type-B plasma polymers“) deutlich:

Keine der bekannten Reaktionskenngrößen reagiert auf alle makroskopischen Parameter des Plasmas und des Plasmapolymerisationsreaktors.

Daher sind sie grundsätzlich nicht geeignet, um die gewünschte Vorhersage für die Auslegung einer aufskalierten Plasmapolymerisationsanlage machen zu können.

Aus diesen Berechnungen und Beobachtungen ist zu folgern, dass eine neue Kenngröße sinnvoll ist, um zu einer vollständigen oder zumindest verbesserten Beschreibung zu gelangen, um hiermit eine entsprechende Vorhersage machen zu können.

7.1. Einführung einer neuen Kenngröße

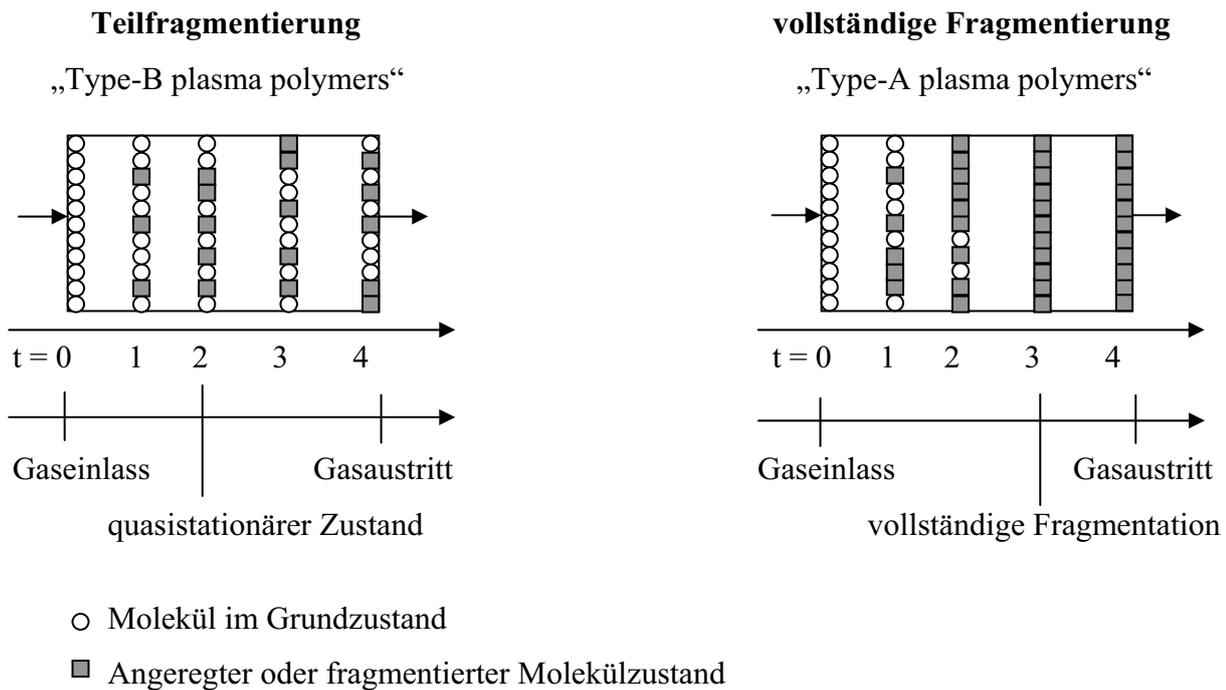
Eine neue Kenngröße sollte, anders als die bisher bekannten Reaktionskenngrößen, auf alle äußeren Plasmaparameter, als auch insbesondere auf eine Volumenänderung der Plasmapolymerisationsanlage reagieren, so dass eine Anlagenaufskalierung überhaupt beschrieben werden kann.

Um ein tieferes Verständnis für den Plasmapolymerisationsprozess zu erlangen werden im Folgenden seine wichtigsten Randbedingungen nochmals aufgezählt:

- Der plasmapolymere Prozess arbeitet im Bereich des Energiedefizits („Type-B plasma polymers“).
- Eine vollständige Fragmentierung des Precursors findet nicht statt. Der Beschichtungsprozess findet unter strukturerhaltenden Bedingungen statt.
- Durch die Zumischung von Sauerstoff werden die HMDSO – Fragmente miteinander zu einer PDMS-ähnlichen Substanz [PDMS = Polydimethylsiloxan] vernetzt.

Die unvollständige Fragmentierung des Precursors ist charakteristisch für den Prozess und soll daher näher betrachtet werden. In der nachfolgenden Grafik (7.1.1) ist zur Veranschaulichung der Unterschied zwischen der beschriebenen Form der Teilfragmentierung und einer vollständigen

Fragmentierung skizziert. Es handelt sich hierbei um eine stark vereinfachte Betrachtungsweise, die beispielsweise die Art der Fragmente, sowie den Anregungszustand der Moleküle unberücksichtigt lässt (die ja nur mit einem speziellen System verknüpft werden können und die Bestimmung innerer Plasmadiagnostik notwendig macht). Sie dient der Illustration und zur Abgrenzung des Begriffes „stationärer Zustand“, welcher in der Literatur [Lit. 27, 28] in einem anderen Zusammenhang verwendet wird.



Grafik 7.1.1 Plasmaprozesse im teil- und vollständig fragmentierten Zustand

Die Grafik stellt schematisch einen Niederdruckplasmareaktor dar, in welchem das Arbeitsgas auf der linken Seite ein- und auf der rechten Seite ausströmt. Die x-Achse ist eine unskalierte Zeitachse. Betrachtet man den Reaktor zu unterschiedlichen Zeitpunkten und denkt sich einige Moleküle markiert, so seien zum willkürlichen Zeitpunkt $t = 0$ alle betrachteten Gasteilchen im Grundzustand, da sie gerade den Bereich des aktiven Plasmas erreichen werden. Alle weiteren Zeitpunkte rechts von $t = 0$ sind willkürlich gewählt und dienen nur der Illustration des zeitlichen Fortschritts, der mit der Bewegung der Teilchen durch den Reaktor verknüpft ist.

Im Falle der Teilfragmentierung reicht die zugeführte Leistung nicht aus, alle Gasteilchen auf dem Weg durch den Reaktor anzuregen. Ab dem Zeitpunkt $t = 2$ hat sich ein stationärer Zustand [Mit dem Zeitpunkt $t = 2$ ist ein Ort x verknüpft. Nur Orte rechts von x ermöglichen die Abscheidung

gleichartiger Schichten] ausgebildet, bei dem eine konstante Zahl von Gasteilchen angeregt bzw. fragmentiert ist. Die Betrachtung zielt nicht darauf ab, die Art der Fragmentierung/Anregung genauer zu beschreiben, da dies nur für einen bestimmten Prozess möglich ist. In der hier durchgeführten allgemeinen Betrachtung ist nur wichtig, dass Moleküle im Grundzustand neben angeregten/fragmentierten Molekülen vorliegen. Ein angeregtes Teilchen bleibt nicht unbedingt während seines gesamten Aufenthaltes im Reaktorraum (hier = Plasmaraum) angeregt. Es kann in den Grundzustand zurückfallen, mit anderen Teilchen rekombinieren oder auch an der Schichtbildung teilnehmen und so dem Plasma entzogen werden. Konstant bleibt lediglich die gesamte Anzahl an angeregten Teilchen. Die Erhöhung der Plasmaleistung führt zu einer stärkeren Anregung / Fragmentierung des Plasmagases. Hierdurch kann z.B. die Abscheiderate erhöht werden, jedoch nicht ohne die Schichteigenschaften zu verändern.

Vergleicht man mit dem Fall der vollständigen Fragmentierung (rechter Teil der Grafik 7.1.1), so erreicht man auch in diesem Fall ab Zeitpunkt 3 einen stationären Zustand. Jedoch sind für diesen Fall alle Gasteilchen im angeregten oder fragmentierten Zustand. Durch die Erhöhung der Leistung kann die Abscheiderate nicht mehr weiter erhöht werden (nur der Ort in Bezug auf $t = 0$, ab dem alle Teilchen fragmentiert sind. Im Beispiel tritt die vollständige Fragmentierung erst zum Zeitpunkt $t = 3$ ein. Hiermit sei der Ort z verknüpft. Durch die Erhöhung der Leistung verschiebt sich dieser Ort nach links und damit näher zum Gaseinlass.). Die Schichteigenschaften verändern sich somit auch nicht durch eine Leistungserhöhung ab dem Zeitpunkt $t = 3$, sofern nicht noch unfragmentierte Zwischenprodukte entsprechende Änderungen hervorrufen.

Erhöht man im teilfragmentierten Zustand den Gasfluss (bei gleicher Gaszusammensetzung), so hat dies zur Konsequenz, dass sich die Teilchengeschwindigkeit erhöht (die Aufenthaltsdauer τ verkleinert sich bei konstantem Druck und damit gleicher Teilchendichte). Dies bedeutet, dass erst bei einem größeren Abstand vom Gaseinlass der stationäre Plasmazustand erreicht wird. Dies hat signifikante Auswirkungen an denjenigen Orten des Reaktors, an welchen das stationäre Gleichgewicht noch nicht erreicht worden ist. In ähnlicher Weise reagiert das Modell auf Änderungen des Plasmavolumens (eine Vergrößerung des Plasmavolumens führt zu längeren Aufenthaltsdauern – typisch für Aufskalierungen) und des Druckes (ein verringerter Druck führt zu einer geringeren Aufenthaltsdauer bei sonst konstanten Parametern).

Kritisch sind demnach Änderungen, die die Aufenthaltsdauer der Gasspezies im Plasma verringern, da hierdurch der stationäre Bereich später erreicht wird. Möglicherweise kann sich sogar im Reaktor kein solcher Bereich mehr ausbilden. In dieser Betrachtung bleibt unberücksichtigt, dass angeregte Teilchen den Plasmaraum, den Reaktor verlassen, ohne zur Reaktion gekommen zu sein. Ihnen wurde also vergeblich Energie zugeführt, die dem System auf diese Weise entzogen wird. Dies ist aufgrund des geringen Ionisierungsgrades bei den strukturerhaltenden Plasmen gerechtfertigt.

Hieraus muss gefolgert werden, dass die Geschwindigkeit mit der sich die Precursorteilchen durch die Plasmazone bewegen eine große Rolle spielt, wenn ein Prozess gewählt wird, der deutlich weniger als 100% der Precursorteilchen im Plasma reagieren lässt. Demzufolge sollte die Aufenthaltsdauer der Teilchen in der Plasmazone bei der Aufskalierung von Plasmaprozessen (es sind solche gemeint, die an verschiedenen Stellen im Reaktor gleiche Schichteigenschaften liefern) möglichst gleich gehalten oder vergrößert werden. Eine Verringerung birgt die Gefahr, dass der stationäre Zustand innerhalb des Reaktors nicht oder nur sehr weit vom Gaseinlass entfernt entsteht. Dieses Vorgehen bedeutet für einen auf einem Laborreaktor entwickelten Prozess, dass sich mit zunehmender Größe des Reaktors (und damit zunehmender Plasmazone) eine gleiche bzw. eine geringere Geschwindigkeit der Precursorteilchen einstellt und der stationäre Plasmazustand innerhalb des Reaktors in jedem Fall erreicht und der mögliche Arbeitsbereich groß gehalten wird. Ferner ist zu berücksichtigen, dass die Entladungsleistung angepasst werden muss, wenn sich der Massefluss der Precursoren im aktiven Plasma verändert.

Dies bedeutet, dass es bei der Aufskalierung darauf ankommt, zunächst unabhängig von der Gesamtgasmenge und damit unabhängig von der Aufenthaltsdauer der Gase in der aktiven Plasmazone, dass die gleiche Zusammensetzung an angeregten bzw. fragmentierten Gasen erzielt wird. Demzufolge sollte es eine Vielzahl von möglichen Prozesseinstellungen geben, um gleichartige Schichten herstellen zu können. Bei gegebenem Druck und gegebener Gaszusammensetzung muss es eine Plasmaleistung geben, die es erlaubt, die notwendige Fragmentierung vorzunehmen. Schwierigkeiten treten nur dann auf, wenn die Aufenthaltszeit nicht lang genug ist, um den stationären Zustand zu erreichen (z.B. wenn in Grafik 7.1.1 erst zum Zeitpunkt $t = 4$ der gewünschte Gleichgewichtszustand erreicht wird) oder wenn durch die Beschichtung selbst (bei hohem Anlagenfüllgrad) dem

System zu viele Plasmaspezies entnommen werden und dadurch der stationäre Zustand stark verändert wird.

Diesen Zusammenhang kann man auch noch auf eine andere Art und Weise beschreiben. Die zugeführte Entladungsleistung, von der in vereinfachender Weise angenommen wird, dass sie sich homogen auf das Reaktorvolumen (und damit das Volumen der Plasmaentladung) verteilt, kann man als Energiedichte (pro Masse Precursor) interpretieren. Diese Energiedichte verringert sich bei konstanter Entladungsleistung mit der Vergrößerung des Reaktorvolumens. Bei gleichem Gasdurchsatz (gleicher Precursormasse pro Zeit) vermag also ein Plasma mit verminderter Energiedichte nicht die notwendige Fragmentierung vorzunehmen.

Im Gegensatz zu den Kenngrößen von Becker, Wagner und Yasuda wird daher eine neue Kenngröße benötigt, welche sowohl das Reaktorvolumen (wie der Becker - Parameter), als auch Art und Menge des zugeführten Precursors (wie der Yasuda - Parameter) berücksichtigt. Für eine solche neue Kenngröße k wird die Dimension $\left[\frac{J}{cm^3 g} \right]$ vorgeschlagen, denn dann beschreibt sie die Energie pro Volumen und zugeführter Precursormasse. Dies stellt gewissermaßen eine Verknüpfung des Yasuda-Parameters (Einheit $\left[\frac{J}{g} \right]$) mit dem Becker-Parameter (Einheit $\left[\frac{J}{m^3} \right]$) dar. Dies lässt sich auch als Energiedichte pro Masse Precursor interpretieren.

Aufgrund von Dimensionsüberlegungen lässt sich die Kenngröße k aus dem Yasuda – Parameter

$$Y = \frac{W}{F_{mol} M} \left[\frac{\frac{J}{s}}{\frac{mol}{s} \frac{g}{mol}} \right] = \frac{W V_0}{F_{atm} M} \left[\frac{J}{g} \right] \quad \text{mit} \quad M = \text{molare Masse} \left[\frac{g}{mol} \right] \quad \text{und}$$

$$F_{mol} = \text{molarer Gasfluss} \left[\frac{mol}{s} \right] \quad \text{und}$$

$$F_{atm} = F_{mol} V_0 = \text{Fluss bei 1 atm} = \text{mol. Fluss} \times \text{Molvolumen} \left[\frac{cm^3}{s} \right]$$

entwickeln, indem er mit dem Faktor $\frac{l}{F_{atm} \tau}$ mit der Dimension $\left[\frac{l}{cm^3} \right]$ multipliziert wird.

$$k = Y \frac{I}{F_{atm} \tau} = \frac{W V_0}{F_{atm}^2 M \tau} \left[\frac{\frac{J \text{ cm}^3}{s \text{ mol}}}{\left(\frac{\text{cm}^3}{s}\right)^2 \frac{g}{\text{mol}} s} \right] = \frac{W V_0}{F_{atm}^2 M \frac{V_A}{F_p}} \left[\frac{J}{g \text{ cm}^3} \right]$$

$$da : \tau = \frac{V_A}{F_p} = \text{Aufenthaltsdauer} = \frac{\text{Volumen der Anlage}}{\text{Gasfluss bei Druck } p} \left[\frac{\text{cm}^3}{\frac{\text{cm}^3}{s}} \right]$$

$$\text{und } F_p = \frac{F_{atm} \cdot 1013 \text{ mbar}}{p} = \text{Gasfluss bei Druck } p \left[\frac{\text{cm}^3}{s} \right]$$

Je nach Bauart einer Plasmaanlage kann V_{pl} (Volumen in dem das Plasma gebildet wird) identisch sein mit dem Volumen der Plasmakammer V_A oder es stellt dasjenige Teilvolumen dar, in dem das Plasma ausgebildet wird. Bei den hier betrachteten Reaktoren ist das Plasmavolumen V_{pl} identisch mit dem Reaktorvolumen V_A , denn das sichtbare Plasma füllt den gesamten Reaktorkessel aus.

Die Annahme, dass das Plasma immer den gesamten Raum des Reaktors ausfüllt und zudem diesen Raum auch noch gleichmäßig ausfüllt, ist sehr oft nicht erfüllt, denn elektrodennah ist das sichtbare Plasma intensiver, als elektrodennah. Daher beschreibt der Anwender in jedem Plasmareaktor auch den nutzbaren Arbeitsraum.

Bei den in Kapitel 3 beschriebenen Reaktoren ist zu beobachten, dass das Reaktorprofil (Querschnitt senkrecht zur Zylinderlängsachse) aufgrund der unterschiedlichen Reaktordurchmesser bzw. veränderter Reaktorgeometrie von Reaktor zu Reaktor unterschiedlich ist. Reaktorlänge und –durchmesser können unabhängig voneinander verändert werden. Es ist daher für diese Reaktoren nahe liegend, bei der Definition einer neuen Kenngröße diese Situation zu berücksichtigen. Das Volumen des Plasmas V_{pl} (entspricht dem Volumen der Reaktor V_A) wird durch die Länge [bei den betrachteten Anlagen ist die Gasflussrichtung senkrecht zu den beiden Elektroden angeordnet. Es wird definiert, dass die Mittelsenkrechte auf das Anlagenprofil (Anlagenflächensegment) senkrecht zur Gasflussrichtung und zur Achse zwischen den beiden Elektroden steht.] des Reaktors geteilt, so dass der Reaktorquerschnitt die Bezugsbasis für die neue Kenngröße wird, denn der Anlagenquerschnitt steht damit im unmittelbaren Zusammenhang mit der Aufenthaltsdauer der Precursor in der Anlage. Diese Definition kann bei den gegebenen zylinderförmigen bzw. rechteckigen Reaktoren interpretiert werden als Energie / (Reaktorquerschnitt und zugeführte Masse).

Dieser Ausdruck berücksichtigt zwar die dem Prozess zugeführte Masse, jedoch nicht den Massefluss. Dies ist jedoch notwendig, da auch Prozesse miteinander verglichen werden sollen, die eine unterschiedliche Aufenthaltsdauer der Precursorgase beinhalten, also unterschiedliche Gesamtgasflüsse realisieren. Ferner sollen Anlagen unterschiedlicher Bauart (Reaktorquerschnitt zu Reaktorlänge) bei gleichem Volumen miteinander verglichen werden können. Daher wird die neue Kenngröße k noch mit der Aufenthaltsdauer τ im Querschnittssegment (siehe Grafik 7.1.2) multipliziert. Hieraus resultiert jetzt die neue Kenngröße V :

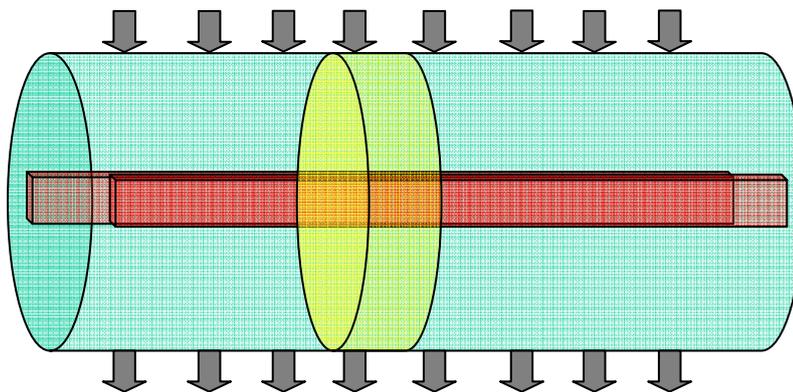
$$V = \varepsilon k = \tau L_A \frac{W V_0}{F_{atm.}^2 M \tau} = \frac{W V_0 L_A}{F_{atm.}^2 M} \left[\frac{J s}{cm^2 g} \right]$$

mit

$\tau = \text{Verweilzeit im aktiven Plasma} = \text{Verweilzeit im Anlagenflächensegment} =$
 $\text{Verweilzeit in der Anlage, da } V_A = V_{pl}$

$L_A = \text{Länge der Plasmaanlage}$

$\varepsilon = \tau L_A = \text{spezifischer Anlagenfaktor}$



Grafik 7.1.2 Skizzierte Darstellung eines Anlagenflächensegmentes (aus grafischen Gründen als Volumenelement dargestellt; Ausdehnung in Zylinderlängsachse infinitesimal klein)

V kann somit als spezifische Energiedichte pro zugeführte Precursormasse aufgefasst werden. Sie beschreibt die Energie pro Reaktorquerschnitt und Precursormassefluss während der Plasmaentladung.

Eine erste Überprüfung der neuen Kenngröße V erfolgt zunächst mit Hilfe von Tabelle 28. Deren oberes Drittel (Zeilen 1-4) beschreibt die aufskalierten Prozesse auf den verschiedenen Reaktoren

(vgl. Tabelle 25) und gibt zusätzlich die neue Kenngröße V an. Sie weist erwartungsgemäß für die verschiedenen Reaktoren einen ähnlichen Wert auf. Er ist jedoch vom Zahlenwert her nicht gleich.

Im zweiten Drittel (Zeilen 5-11) der Tabelle werden die gleichen Veränderungen vorgenommen wie in Tabelle 27 (die veränderten Parameter sind grau hinterlegt). Hier erkennt man, dass die neue Kenngröße V Veränderung der folgenden äußeren Plasmaparameter widerspiegelt:

Gaszusammensetzung (Zeile 5),
Leistung (Zeile 6),
Gasfluss (Zeilen 7 + 8) und
Reaktorvolumen unter Beibehaltung des Reaktorquerschnittes (Zeile 11).

Einzig auf eine Änderung

des Druckes (Zeile 9) und
des Reaktorvolumens bei gleicher Reaktorlänge (Zeile 10)

erfolgt keine Reaktion. Doch es ist hervorzuheben, dass die Voraussetzung für die Anwendung der neuen Kenngröße ist, dass ein quasistationärer Plasmazustand im Reaktorvolumen erreicht wird. Das bedeutet, dass beispielsweise eine Druckerhöhung zwar zur Verlängerung der Aufenthaltsdauer und eine Verringerung der benötigten Pumpleistung führt, jedoch nach wie vor der quasistationäre Plasmazustand erreicht wird. Lediglich der Ort wo dieser quasistationäre Zustand eintritt verändert sich in Richtung zum Gaseinlass (vgl. Grafik 7.1.1). Dies bedeutet keine Änderung im Prozess, also auch keine Änderung in der durch die Plasmaentladung erhaltenen Beschichtung.

Aus den Zeilen 10 und 11 ist zu schließen, dass das Reaktordesign eine wichtige Rolle spielt. Eine Änderung des Reaktorvolumens bei konstanter Reaktorlänge (entspricht einer Vergrößerung des Reaktordurchmessers) ändert die neue Kenngröße V nicht und sollte daher zu gleichen Prozessen bei gleichen äußeren Plasmaparametern führen. Dagegen führt eine Änderung des Reaktorvolumens bei konstantem Reaktorquerschnitt (also eine Änderung der Reaktorlänge) zu veränderten Werten für V , so dass hierdurch die Prozessparameter anzupassen sind.

Zeile	V _R [l]	W [Watt]	F _{HMDSO} [sccm]	F _{O₂} [sccm]	p [mbar]	Yasuda Parameter [J/g]	Becker Parameter [J/dm ³]	Reaktor- zahl [dim.-los]	V [J s/g cm ²]
1	330	600	52	9	0,036	9,4 E+04	21,0	582,6	6,5 E+06
2	1000	700	70	24	0,025	8,0 E+04	11,0	441,1	6,4 E+06
3	3000	1500	170	36	0,025	7,2 E+04	10,8	431,3	5,6 E+06
4	5000	1600	170	36	0,023	7,7 E+04	10,6	460,0	5,6 E+06
5	3000	1500	36	170	0,025	2,4 E+05	10,8	431,3	1,9 E+07
6	3000	750	170	36	0,025	3,6 E+04	5,4	215,6	2,8 E+06
7	3000	1500	210	36	0,025	5,8 E+04	9,0	361,2	3,8 E+06
8	3000	1500	113,3	24	0,025	1,2 E+05	16,2	647,1	1,3 E+07
9	3000	1500	170	36	0,035	7,2 E+04	15,1	431,3	5,6 E+06
10	4000 ¹	1500	170	36	0,025	7,2 E+04	10,8	431,3	5,6 E+06
11	4000 ²	1500	170	36	0,025	7,2 E+04	10,8	431,3	7,4 E+06
12 gerechnet))	5000	4980	300	63,5	0,023	1,4 E+05	18,7	811,5	5,6 E+06
13 gerechnet))	5000	2850	227	48	0,023	1,0 E+05	14,1	613,8	5,6 E+06
14 gerechnet))	5000	7610	350	120	0,023	1,8 E+05	22,1	959,0	5,6 E+06

Tabelle 28: Diverse Reaktionskenngrößen für die ermittelten Prozesse auf den gegebenen unterschiedlichen Reaktoren und deren Überprüfung hinsichtlich der Veränderung der Prozessparameter (varierte Parameter grau hinterlegt)

Mit anderen Worten:

Eine Reaktorvolumenvergrößerung durch die Vergrößerung des Reaktorquerschnittes (bei sonst gleichen Prozessparametern) führt zu höheren Teilchengeschwindigkeiten und gleichzeitig zu einer

¹ Volumenänderung durch Änderung des Reaktorquerschnittes (Reaktorlänge konstant). Hier: Vergrößerung des Durchmessers von 1200 auf 1370 mm..

² Volumenänderung durch Änderung der Reaktorlänge (Reaktorquerschnitt konstant). Hier: Verlängerung des Reaktors von 2700 auf 3540 mm.

verlängerten Strecke für die Plasmaeinwirkung. Die neue Kenngröße V bleibt konstant; die Kenngröße beschreibt nämlich die Energie pro Reaktorquerschnitt und zugeführtem Precursormassefluss während der Verweilzeit in der Plasmazone. Pro Zeiteinheit sind gleich viele Precursorteilchen im Reaktorquerschnittssegment.

Eine Reaktorvolumenvergrößerung durch die Vergrößerung der Reaktorlänge lässt dagegen den Reaktorquerschnitt konstant, vergrößert aber ebenso wie im oberen Fall die Teilchengeschwindigkeit, jetzt allerdings bei konstanter Strecke für die Plasmaeinwirkung. Die neue Kenngröße V steigt demzufolge an. Es sind weniger Precursorteilchen im Reaktorquerschnitt, so dass eine Leistungsverringerung bzw. eine Gasmengenvergrößerung notwendig ist, um V konstant zu halten, denn die Aufenthaltsdauer τ ist s/v mit s für die Strecke des Reaktorquerschnittes und v für die Teilchengeschwindigkeit. Bei einer Volumenvergrößerung vergrößert sich in jedem Fall v . Findet die Volumenvergrößerung durch die Vergrößerung des Reaktorquerschnittes statt, so wird auch s größer. Dagegen bleibt s konst., wenn die Reaktorlänge verändert wird.

Durch die Einführung der neuen Kenngröße V für teilfragmentierende Plasmaprozesse konnten die Schwächen der bisher bekannten Kenngrößen überwunden werden. Die neue Kenngröße reagiert wie geplant auf Änderungen der Prozessparameter und der Reaktorgeometrie.

Im letzten Drittel der Tabelle 28 (Zeile 12-14) wird zudem erkennbar, dass eine Vielzahl von Prozessparametern existiert, die zu gleichen Werten der Kennzahl V führen (berechnet für einen 5000 l – Reaktor). Hieraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine große Vielfalt an Prozessen existieren sollte, die zu gleichartigen Schichten bzw. gleichartigen Schichteigenschaften führen. Dies wird im nächsten Kapitel an zwei Beispielen näher betrachtet.

Durch diese vermutete Vielfalt an Prozessparametern, die zu gleichen Schichteigenschaften führen sollte, wird das Aufskalierungsrisiko deutlich vermindert. Ferner eröffnet sich hierdurch die Möglichkeit, bei der Aufskalierung Kosten, z.B. durch Verringerung der installierten Pumpleistung, zu sparen.

Tabelle 29 zeigt am Beispiel des 3000 l – Reaktors wie sich die neue Kenngröße V mit den im Rahmen des Prozessfensters (vgl. Tabelle 25) zulässigen Veränderungen der äußeren Prozessparameter verhält. Hieraus wird die maximale Toleranz für die neue Kenngröße V ermittelt.

Zeile	V _R [l]	W [Watt]	F _{HMDSO} [sccm]	F _{O₂} [sccm]	p [mbar]	Yasuda Parameter [J/g]	Becker Parameter [J/dm ³]	Reaktorzahl [dim.-los]	V [J s/g cm ²]
1	3000	1500	170	36	0,025	7,2 E+04	10,8	431,3	5,6 E+06
2	3000	1500	170	37,8	0,025	7,2 E+04	10,7	427,6	5,6 E+06
3	3000	1500	178,5	36	0,025	6,8 E+04	10,4	414,2	5,2 E+06
4	3000	1620	170	36	0,025	7,8 E+04	11,6	465,8	6,1 E+06
5	3000	1500	170	36	0,035	7,2 E+04	15,1	431,3	5,6 E+06
6	3000	1500	170	34,2	0,025	7,2 E+04	10,9	435,1	5,7 E+06
7	3000	1500	161,5	36	0,025	7,5 E+04	11,2	449,9	6,2 E+06
8	3000	1380	170	36	0,025	6,6 E+04	9,9	396,8	5,2 E+06
9	3000	1620	161,5	34,2	0,026	8,2 E+04	12,7	490,3	6,8 E+06
10	3000	1380	178,5	37,8	0,024	6,3 E+04	9,1	377,9	4,7 E+06
11	330	600	52	9	0,036	9,4 E+04	21,0	582,7	6,5 E+06
12	1000	700	70	24	0,026	8,0 E+04	11,0	441,1	6,4 E+06
13	5000	1600	170	36	0,023	7,7 E+04	10,6	460,0	5,6 E+06

Tabelle 29: Änderung der Reaktionskenngrößen in Bezug auf die Prozesstoleranz am Beispiel des 3000 l – Reaktors (variierte Parameter grau hinterlegt)

Zeile 1 in Tabelle 29 repräsentiert nochmals den aufskalierten Prozess für den 3000l - Reaktor. In den Zeilen 2 bis 8 wird jeweils nur ein Parameter bis an die Grenze des Prozessfensters geändert (Variationen sind grau hinterlegt), wogegen die Zeilen 9 und 10 die Prozessfenstergrenzen für alle Plasmaparameter beinhalten. Die größten Änderungen des Wertes V werden durch Veränderungen beim HMDSO-Gasfluss hervorgerufen (Zeilen 3 und 7), danach spielt die Leistung die größte Rolle (Zeilen 4 und 8). Der Fehler für V ergibt sich entsprechend zu 10,7 % (HMDSO-Gasfluss) bzw. zu 7,1 % (Leistung) Abweichung vom Ausgangswert für die Skalierung (Zeile 1).

Der Vergleich der Zeilen 1 (Ausgangsprozess), 9 und 10 (kumulierte Fehler vom aufskalierten Prozess) mit den Zeilen 11 bis 13 (Prozesse auf den anderen 3 hier benutzten Reaktoren) macht deutlich, dass die Kumulation der Toleranzen für die Prozessparameter in der neuen Kenngröße V

eine Änderung von $\pm 18\%$ ausmacht. V beträgt für den aufskalierten Prozess aus Tabelle 25 unter Berücksichtigung des Mittelwertes aus den kumulierten V -Werten $(5,75 \pm 1,05) \text{ E}+06$.

Demzufolge zeigt sich, dass die Prozesse auf den unterschiedlichen Reaktoren einen Wert V liefern, der innerhalb der Fehlergrenze liegt. Somit erweist sich die neue Kenngröße V in Bezug auf die aufskalierten Prozesse als gebrauchsfähig.

Zusammenfassung:

Die neu entwickelte Kenngröße V reagiert auf folgende Veränderungen:

- Gaszusammensetzung
- Gasfluss
- Leistung
- Reaktorvolumen (bei gleichem Reaktorquerschnitt)

Sie reagiert nicht auf die Veränderung des:

- Prozessdruckes
- Reaktorvolumens (bei gleicher Reaktorlänge)

Ferner lehrt sie, dass eine Vielzahl von Prozessparametern existieren sollte, die zu gleichartigen Schichten führt. Da jedoch nur makroskopische Daten erfasst werden, sollte man davon ausgehen, dass eine Feinjustierung des Plasmaprozesses im Einzelfall notwendig bleibt.

7.2. Überprüfung der Erkenntnisse zur neuen Kenngröße V

In diesem Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, ob die Gültigkeit der Aussagen aus 7.1 experimentell nachgewiesen werden kann. Es bietet sich hierzu an, die äußeren Plasmaprozessparameter eines Reaktors zu ändern, um festzustellen, ob gleichartige Schichten erzeugt werden können.

Zu den wesentlichen Aussagen des vorherigen Abschnittes gehören:

1. Die Beschichtung ist vom Druck unabhängig.
2. es existiert eine Vielzahl von Prozessparametersätzen, die sich mit der neuen Kenngröße V berechnen lassen.

Zur Erhärtung und Überprüfung dieser Aussagen wurden zwei Experimente mit dem 1000 l - Reaktor durchgeführt (siehe Tabelle 30; Zeile 1 Ausgangsprozess). Zum einen wurde der Prozessdruck von 0,025 auf 0,035 mbar erhöht (Zeile 2). Dies führt erfahrungsgemäß noch nicht zu Staubbildung

innerhalb des Reaktors und soll zeigen, dass der Prozess innerhalb der Fehlergrenzen vom Druck unabhängig ist. Zum anderen wurde mit Hilfe des V-Wertes ein neuer Prozessparametersatz (Zeile 3) errechnet, der innerhalb der technischen Regelgrenzen der Anlage liegt.

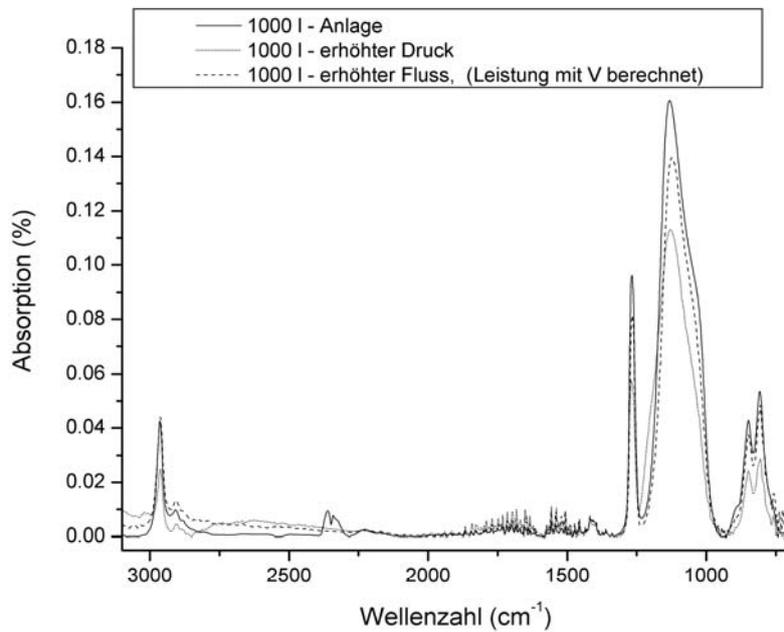
Sowohl bei der Druckänderung, als einem für den Prozess nicht relevanten Parameter, aber auch bei der Prozessparametermodifikation wird erwartet, dass trotz der vorgenommen Änderungen in den äußeren Prozessparametern gleichartige Schichten erzeugt werden.

Zeile	V_R	W	F_{HMDSO}	F_{O_2}	p	Yasuda Parameter	Becker Parameter	Reaktorzahl (Wagner)	V
	[l]	[Watt]	[sccm]	[sccm]	[mbar]	$\frac{W}{F_{mol} M}$ [J/g]	$\frac{W \tau}{V_{pl}}$ [J/dm ³]	$\frac{W \tau}{p V_{pl}}$ [dim.-los]	[J s/g cm ²]
1	1000	700	70	24	0,025	8,0 E+04	11,0	441,1	6,4 E+06
2	1000	700	70	24	0,035	8,0 E+04	15,4	441,1	6,4 E+06
3	1000	1160	90	32	0,025	1,0 E+05	14,1	563,2	6,4 E+06
4	1000	960	90	32	0,025	8,6 E+04	11,7	466,1	5,3 E+06
5	1000	1375	90	32	0,025	1,2 E+05	16,7	667,6	7,5 E+06

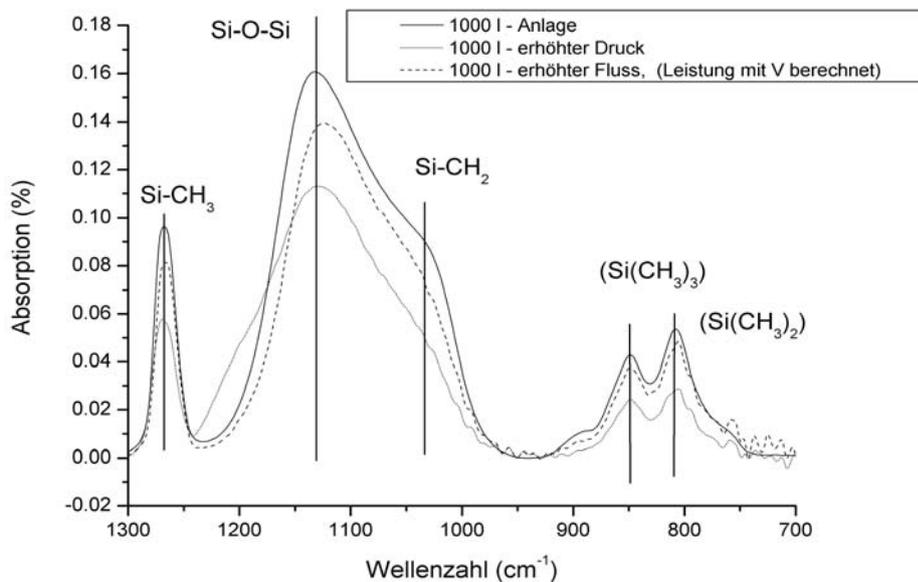
Tabelle 30: Diverse Plasmaprozesse bei gleichem Wert von V (innerhalb der Fehlertoleranz)

Die Zeilen 4 + 5 berücksichtigen den maximalen Fehler der Kenngröße V und ermitteln beispielhaft den Toleranzbereich für die Leistung W. Alle Experimente sind mit den Prozessparametern der Zeilen 2 bzw. 3 ausgeführt worden.

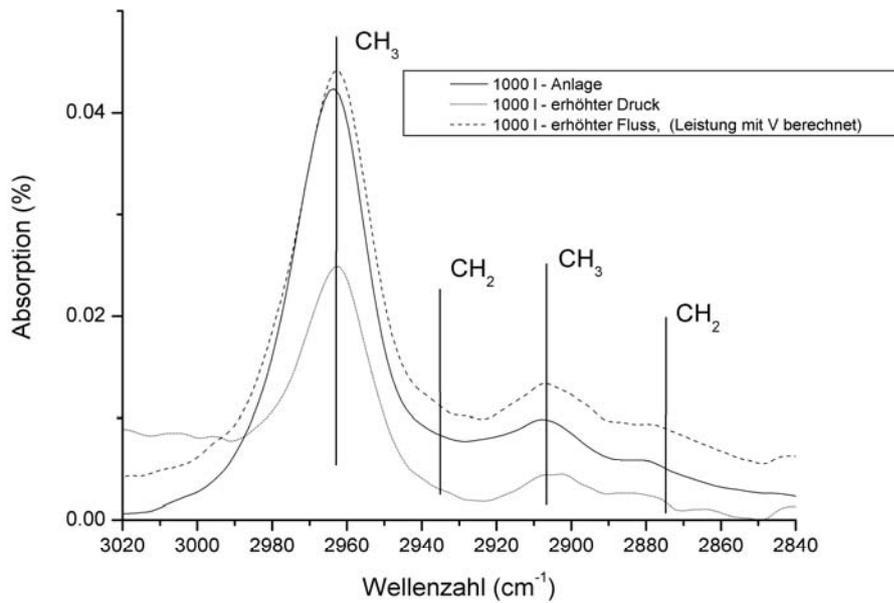
Für beide Experimente wurden FTIR-Spektren gewonnen, die in den nachfolgenden Grafiken mit der ursprünglichen Kurve verglichen werden. Ergänzt werden diese Ergebnisse durch XPS-Daten, so dass auch hier der direkte Vergleich durchgeführt wird.



Grafik 7.2.1 FTIR-Vergleich (Übersicht) unterschiedlicher Prozessparameter nach Prozessparametermodifikation mittels der Kenngröße V



Grafik 7.2.2 FTIR-Vergleich (Detail) unterschiedlicher Prozessparameter nach Prozessparametermodifikation mittels der Kenngröße V



Grafik 7.2.3 FTIR-Vergleich (CH-Streckschwingungsbereich) unterschiedlicher Prozessparameter nach Prozessparametermodifikation mittels der Kenngröße V

Die Grafiken 7.2.1 bis 7.2.3 zeigen gleichartige Spektren. Die Bandenlagen sind nahezu identisch. Zusätzlich werden in Tabelle 31 nochmals, wie schon in Tabelle 22, die Verhältnisse der Maximalextinktionen errechnet. Auch sie zeigen vergleichbare Werte.

Reaktor	1000 l - Reaktor	1000 l – Reaktor <i>erhöhter Druck</i>	1000 l – Reaktor <i>mod. Prozess- parametersatz</i>
$E_{\max 1275} / E_{\max 1135}$	0,56	0,53	0,58

Tabelle 31: Vergleich der Verhältnisse der Maximalextinktionen des Si–CH₃ - und des Si–O–Si - Peaks nach Prozessmodifikation

Als weiteres unabhängiges Beurteilungskriterium wird die Schichtanalyse mittels XPS herangezogen. Tabelle 32 zeigt den entsprechenden Vergleich nach einem Fit. Auch hier findet man eine hohe Übereinstimmung.

Element	Menge in at-% 1000 l – Reaktor (aus Tab. 24)	Menge in at-% 1000 l – Reaktor (erhöhter Druck)	Menge in at-% 1000 l – Reaktor (mod. Prozessparameter)
O 1s	27,9 ± 1,4	26,2 ± 1,3	25,9 ± 1,3
C 1s (C-OH)	0,3 ± 0,05	0,9 ± 0,05	0,8 ± 0,05
C 1s (C-H, C-C)	46,7 ± 2,3	49,1 ± 2,5	47,3 ± 2,4
Si 2p _{quart.}	0,8 ± 0,1	2,6 ± 0,4	3,2 ± 0,5
Si 2p _{tert.}	7,0 ± 3,5	10,0 ± 5,0	11,1 ± 5,6
Si 2p _{sek.}	8,9 ± 4,5	7,4 ± 3,7	7,2 ± 3,6
Si 2p _{prim.}	7,6 ± 3,8	3,8 ± 1,9	4,5 ± 2,3

Tabelle 32: Mengenanteil unterschiedlicher Strukturelemente der plasmapolymeren Trennschichtung zur Überprüfung der Kenngröße V

Aus diesen Ergebnissen und zusätzlichen Trenntests ist zu schließen, dass sowohl durch die Druckerhöhung, als auch durch den geänderten Parametersatz (Beide Prozessparametersätze mit der Kenngröße V berechnet) gleichartige Schichten erzeugt werden.

7.3. Überprüfung der neuen Kenngröße V in Bezug auf Vorhersagen zur Anlagenauslegung

Eines der vorangegangenen Ergebnisse war, dass eine Vielzahl von Kombinationen der Prozessparameter bei gleichem V zu Schichten mit gleichen Eigenschaften führen. An einem Beispiel ist dies in Kapitel 7.2 gezeigt worden. Somit erscheint die neue Kenngröße V geeignet, die gewünschten Vorhersagen für die Auslegung neuer, großvolumiger Plasmareaktoren (upscaling) zu machen.

Um zu überprüfen, ob sich mit Hilfe der neuen Kenngröße V die Aufskalierung durchführen lässt, soll im Folgenden als Beispiel ein 10 m³ - Reaktor (Ø 2m; Länge 3,18 m) ausgelegt werden. Dem wird zum Vergleich eine volumenproportionale Aufskalierung nach dem derzeitigen Stand der Technik (vgl. Kapitel 2.6) gegenüber gestellt.

Dieser Vergleich ist in Tabelle 33 dargestellt. Neben der installierten Pumpleistung, die unter anderem benötigt wird, um den Startdruck für den Prozess möglichst schnell zu erreichen, findet sich auch die berechnete Pumpleistung. Hierbei handelt es sich um die Pumpleistung die benötigt wird, um den Arbeitsdruck bei dem zugeführten Gesamtgasfluss aufrecht zu erhalten. Dies ist ein idealer Wert, der Verluste über den Pumpweg, sowie kleinere Lecks nicht berücksichtigt. Das Verhältnis von installierter zu berechneter Pumpleistung sollte beim Aufskalieren der Reaktor mindestens eingehalten werden, um ein schnelles und wirtschaftliches Evakuieren des Reaktors zu gewährleisten.

Zeile 1 stellt nochmals den Laborprozess als Referenz dar. In Zeile 2 (grau hinterlegt) wurde nach dem Stand der Technik aufgrund des Unterschiedes im Reaktorvolumen der notwendige Gasfluss mit dem entsprechenden Faktor 30,3 nach Yasuda multipliziert [Volumenproportionale Aufskalierung nach Yasuda: $330 \text{ l} \times 30,3 = 10.000 \text{ l}$]. Hieraus ergibt sich die berechnete Pumpleistung und die Aufenthaltsdauer τ bei dem gewünschten Druck.

Die Leistung wurde in Zeile 2 (volumenproportionale Aufskalierung nach dem Stand der Technik) erhöht bis der Yasuda-Parameter dem Wert ($9,4 \text{ E}+04$) des Ausgangsprozesses gleicht. Die zu installierende Pumpleistung (Nennpumpleistung) ergibt sich aus dem Verhältnis zur berechneten Pumpleistung aus Zeile 1.

Die Zeilen 3 bis 5 der Tabelle 33 geben die äußeren Prozessparameter bei Nutzung der neuen Kenngröße V an, die Wertmäßig zu der in Zeile 1 konstant gehalten wurde. Die Gasflüsse wurden so gewählt, dass die Aufenthaltsdauer der Precursor im Plasmareaktor in etwa denen auf der 1000, 3000 und 5000 l – Reaktor entsprechen. Der Arbeitsdruck, sowie die Reaktorlänge sind mit Zeile 2 identisch.

Mit Hilfe der neuen Kenngröße V konnte die notwendige Generatorleistung zur Plasmaerzeugung berechnet werden. Zeile 3 hält das Verhältnis von HMDSO zu O_2 ein, Zeile 4 nimmt eine geringe Änderung hierin in Kauf, Zeile 5 senkt die Gasmenge und erhöht die Aufenthaltsdauer geringfügig.

Zeile	Reaktorgröße [l]	zu installierende Pumpleistung [m ³ / h]	berechnete Pumpleistung [m ³ / h]	Verhältnis von installierter u. berechneter Pumpleistung	Gasfluss O ₂ [sccm]	Gasfluss HMDSO [sccm]	τ [s]	Druck [mbar]	Leistung [W]	V $\left[\frac{J s}{g cm^2} \right]$
1	330	500	102	5:1	9	52	11,5	0,036	600	6,5 E+06
2 Yasuda	10000	27675	5535	5:1	273	1576	6,4	0,02	18180	9,7 E+05
3	10000	7125	1425	5:1	70	405	24,9	0,02	7980	6,5 E+06
4	10000	6150	1230	5:1	70	340	28,9	0,02	5800	6,5 E+06
5	10000	4395	879	5:1	50	243	40,4	0,02	2970	6,5 E+06

Tabelle 33: Aufskalierung nach dem bisherigen Stand der Technik im Vergleich zur Aufskalierung mit der neuen Kenngröße V

Vergleicht man die Werte aus den Zeilen 3 bis 5 mit den Daten aus Zeile 2 (volumenproportionale Aufskalierung nach dem Stand der Technik) so findet man eine große Diskrepanz in allen errechneten äußeren Plasmaparametern. Ohne die Anwendung der neuen Kenngröße V würden wesentlich zu große Gasflussregler, Pumpen und HF-Generatoren gekauft werden. Dies bedeutet zunächst, dass die Plasmapolymersationsanlage erheblich teurer würde und hierdurch die Wirtschaftlichkeit erheblich eingeschränkt wäre.

Der Vergleich mit Tabelle 29, Zeile 13 legt nahe, dass die Aufskalierung mit der neuen Kenngröße V zu geeigneten Trennschichten führen sollte.

Die Aufskalierung nach Yasuda (Zeile 2) liefert nur dann den V-Wert von $6,5 E+06 \left[\frac{J s}{g cm^2} \right]$ bei den in Zeile 2 gegebenen äußeren Plasmaparametern, wenn die zu erstellende Anlage im Querschnitt konstant gehalten und nur die Länge verändert wird. Dies ist verständlich, da in Kapitel 7.1 gezeigt wurde, dass sich die neue Kenngröße V nur dann verändert, wenn sich die Reaktorlänge verändert und nicht der Reaktorquerschnitt.

Insofern stellt die Aufskalierung nach Yasuda einen Spezialfall der Aufskalierung mittels der neuen Kenngröße V dar.

Schlussfolgerung:

Die neue Kenngröße V liefert wesentliche Hinweise für die Aufskalierung von Plasmapolymersationsreaktoren, wenn Prozesse der Art „Type-B plasma polymers“ verwendet werden.

Darüber hinaus erlaubt die neue Kenngröße V die Berechnung von möglichen Prozessparametersätzen, wenn z.B. eine Änderung in der Aufenthaltsdauer der Gase im Plasmavolumen akzeptiert wird oder das Verhältnis der Arbeitsgase untereinander verändert wird: sie beschreibt Prozesse, die trotz unterschiedlicher äußerer Plasmaparameter zu Schichten mit gleichen Eigenschaften führen.

Ferner beschreibt sie, dass die betrachteten Plasmaprozesse unabhängig vom Prozessdruck sind und eine Anlagenaufskalierung durch die Verlängerung des Reaktors ohne Änderung der Prozessparameter möglich ist.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Plasmapolymersation ist eine technisch interessante und akzeptierte Beschichtungstechnik. Da sie in sehr vielen Industriebereichen Anwendungen findet, wird sie als eine Querschnittstechnologie bezeichnet. Sie erzeugt auf umweltfreundliche Art und Weise die unterschiedlichsten Dünnschichten mit den vielfältigsten Oberflächenfunktionen. Hinderlich für die breite und wirtschaftlich erfolgreiche Einführung ist unter anderem die Unsicherheit in Bezug auf die Aufskalierung solcher Plasmapolymersationsprozesse auf großvolumige Reaktoren. Solche Reaktoren sind jedoch in einigen Anwendungsbereichen unbedingt notwendig, um industriellen Anforderungen gerecht werden zu können.

Wissenschaftliche Arbeiten haben sich bisher hauptsächlich mit der Steigerung der Abscheiderate auseinander gesetzt und somit einen Beitrag zur effizienten Gestaltung von Plasmaprozessen geliefert. Plasmaanlagen- bzw. Plasmaquellenhersteller unterstützten diese Entwicklung durch verbesserte Plasmaquellen. Ferner wurden Kenngrößen entwickelt, insbesondere der Yasuda – Parameter, welcher weltweite Anerkennung findet, um einen Plasmaprozess auf verschiedenen Reaktoren mit ggf. unterschiedlichen Anregungsarten zu beschreiben und miteinander zu vergleichen. Bei all den Arbeiten liegt das Hauptaugenmerk auf energieintensive Plasmaprozesse („Type-A plasma polymers“) und deren Abscheiderate. Energiearme Prozesse („Type-B plasma polymers“) dagegen, bei denen im Precursorüberschuss gearbeitet wird, werden nur sehr selten betrachtet, da sie unter anderem nur geringe Abscheideraten zulassen. Trotzdem bieten sie technisch interessante Anwendungsmöglichkeiten, so dass gerade ihrer Aufskalierung eine besondere Bedeutung zukommt.

Bisher wurde die volumenproportionale Aufskalierung plasmapolymere Prozesse derart betrieben, dass analog zur Vergrößerung des Reaktorvolumens der Prozessgasfluss und die Leistung erhöht wurden. Parallel hierzu wurde dann die Pumpleistung des Reaktors ausgelegt. Weitere Erkenntnisse und Erfahrungen für die Aufskalierung liegen nicht vor; hierin ist die oben angesprochene Unsicherheit begründet.

Aus dieser Unkenntnis ergab sich vor dem Hintergrund der oben erläuterten produktionstechnischen Randbedingungen die Motivation, die Aufskalierung energiearmer Prozesse zu untersuchen. Gerade solche Prozesse benötigen großvolumige Reaktoren, damit sie ihren Nachteil der geringen Abscheiderate durch große Stückzahlen pro Batch ausgleichen können.

Ausgangspunkt für diese Arbeit war ein spezieller plasmapolymere Beschichtungsprozess, der bereits auf einem kleinvolumigen Laborreaktor entwickelt worden war. Hierbei handelt es sich um eine spezielle Ausführungsform der so genannten plasmapolymere Trennschicht, wie sie in der deutschen Patentschrift DE 100 34 737 beschrieben wird. Der ausgewählte Beschichtungsprozess ist der Kategorie der strukturerhaltenden Plasmapolymersationsprozesse („Type-B plasma polymers“) zuzuordnen; er arbeitet im Precursorüberschuss.

Bei der Entwicklung dieser Beschichtung hatte sich gezeigt, wie empfindlich die Eigenschaften des Schichtsystems auf Veränderungen der Gaszusammensetzung und der eingekoppelten elektrischen Leistung während des Beschichtungsprozesses reagieren. Somit stand mit der Auswahl dieses Prozesses ein Beschichtungssystem zur Verfügung, welches ein enges Prozessfenster aufweist und dessen Eigenschaften durch Anwendungsprüfungen, als auch physikalisch-chemische Analytik eindeutig beschrieben werden können. Dabei sind die Schichteigenschaften unabhängig vom ausgewählten Substrat.

Mit Hilfe dieses Beschichtungsprozesses wurde untersucht, ob und in welcher Weise ein solcher Plasmapolymersationsprozess auf großvolumige Reaktoren aufskalierbar ist und ob hieraus generelle Regeln oder Vorgehensweisen abgeleitet werden können.

Hierzu wurde zunächst der ausgewählte Prozess bzw. die hiermit hergestellte Beschichtung mit Hilfe von FTIR und XPS – Spektroskopie, sowie Massenspektroskopie charakterisiert und in einem Modell beschrieben, damit parallel zu den Anwendungsprüfungen (Trenntests) auch analytisch gezeigt werden kann, dass die hergestellten Schichten gleichartig (gleiche Zusammensetzung und gleiche Schichteigenschaften) sind. Aus dieser Beschreibung wurde ein Schichtmodell entwickelt.

Anschließend wurde der Plasmaprozess durch die Anwendung einer Vorgehensweise, die im Kern auf einem massenspektrometrischen Vergleich beruht und sich hierdurch von der bisher bekannten volumenproportionalen Aufskalierungsstrategie nach Yasuda deutlich unterscheidet, aufskaliert. Hierfür standen drei weitere, unterschiedlich große Plasmapolymersationsanlagen zur Verfügung. Für jeden Aufskalierungsvorgang wurde die Beschichtung in Bezug auf ihre Zusammensetzung sowie ihre technologischen Schichteigenschaften überprüft. Die Ergebnisse zeigten, dass die Aufskalierung für alle drei Anlagen erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Nach der Aufskalierung wurden bekannte Reaktionskenngrößen zur Anwendung gebracht. Dabei zeigte sich, dass sie die gefundene Aufskalierungssituation nicht beschreiben können und nicht auf alle äußeren Prozessparameter reagieren. Daher wurde eine neue Kenngröße entwickelt und überprüft.

Im Einzelnen konnten folgende Ergebnisse erzielt:

Prozesscharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die ausgewählte plasmapolymere Beschichtung auf einem kleinvolumigen Laborreaktor mit 330 l Volumen mittels FTIR- und XPS - Spektroskopie beschrieben. Darüber hinaus wurden ergänzende Informationen mittels Massenspektroskopie und der Elementaranalyse gewonnen. Mit Hilfe dieser Schichtcharakterisierung war es möglich, ein Modell für die chemische Struktur der plasmapolymere Beschichtung zu erstellen. Das Modell (siehe Abbildung 5) zeigt eine hohe Methylgruppensdichte an der Oberfläche, die für die trennenden Eigenschaften verantwortlich gemacht wird.

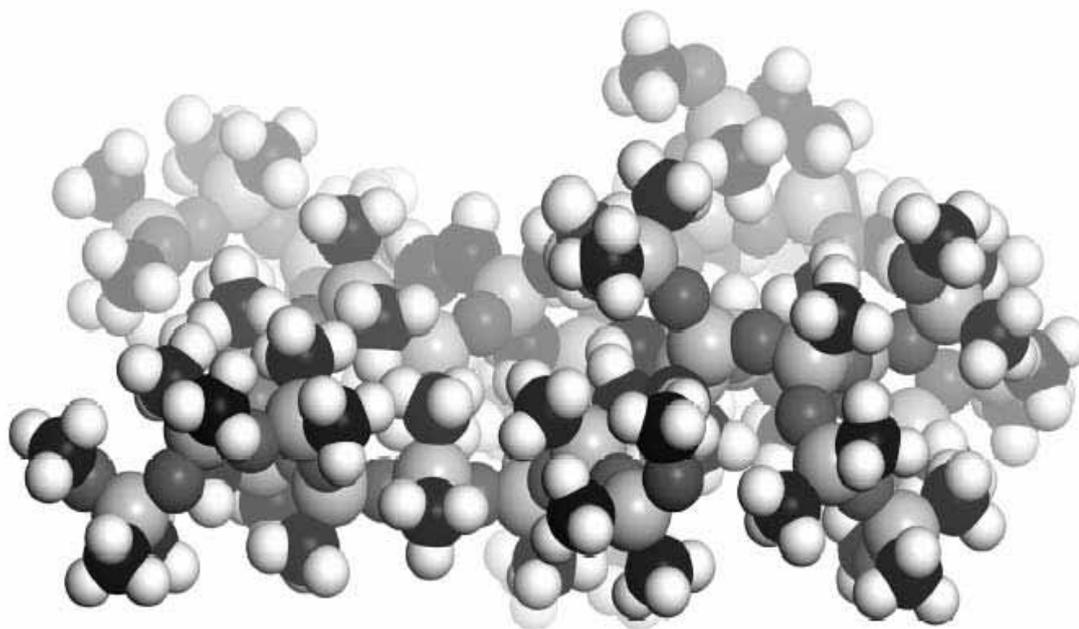


Abbildung 5: Modellstruktur der plasmapolymere Beschichtung (Kalottenmodell mittels Molecular Modeling berechnet; C schwarz, H weiß, Si hellgrau, O dunkelgrau)

Prozessskalierung

Der Ausgangsprozess für die Prozessskalierung war der oben beschriebene „Type-B – Plasmaprozess“ zur Herstellung von Trennschichten auf dem 330 l- Laborreaktor. Ausgehend hiervon wurde der Plasmapolymisationsprozess auf deutlich größere Reaktoren mit 1000, 3000 und 5000 Liter übertragen. Der Erfolg der Prozessübertragung wurde mit technologischen Eigenschaftstests als auch mit analytischen Methoden überprüft und dokumentiert. Die Aufskalierbarkeit dieses ausgewählten Prozesses konnte hiermit erfolgreich nachgewiesen werden.

Anwendung diverser Kenngrößen

Nach der oben beschriebenen erfolgreichen Aufskalierung des Prozesses wurden jeweils die bekannten Kenngrößen (Yasuda - Parameter, Becker - Parameter, Reaktorzahl) mit den äußeren, makroskopischen Prozessparametern, die auf dem jeweiligen Reaktor die Beschichtung ermöglichen, ermittelt.

Für alle drei Kenngrößen stellte sich heraus, dass sie nur auf einen Teil der äußeren Prozessparameter reagieren, die den jeweiligen plasmapolymieren Prozess ausmachen. Keine der Kenngrößen war in der Lage die Aufskalierung des Prozesses zu beschreiben. Der Bedarf einer weitergehenden Beschreibung der Aufskalierung wurde an dieser Stelle deutlich, um eine neue, verbesserte Kenngröße zu definieren.

Entwicklung einer neuen Kenngröße

Aufgrund dessen wurde aus theoretischen Überlegungen eine neue Kenngröße V entwickelt. Wesentlich hierfür war der Ansatz, dass sich bei strukturerhaltenden Plasmapolymisationsprozessen ein quasistationäres Gleichgewicht zwischen reaktiven bzw. aktivierten Bestandteilen des Plasmas und Bestandteilen im Grundzustand innerhalb eines bestimmten räumlichen Bereiches in der Plasmapolymisationsanlage ergibt. Innerhalb dieses Gleichgewichtszustandes werden gleichartige Schichten erzeugt.

Die neu entwickelte Kenngröße V konnte die Prozessskalierung für den ausgewählten strukturerhaltenden Plasmapolymisationsprozess beschreiben. Innerhalb der Fehlertoleranz wies sie den gleichen Betrag für alle vier untersuchten Reaktoren mit ihren jeweiligen aufskalierten Prozessen auf.

Darüber hinaus reagierte die neue Kenngröße V , im Gegensatz zu den bisher bekannten Kenngrößen, auf die verschiedensten Veränderung der äußeren Prozessparameter wie Gasart, Gasmenge, Leistung und Reaktorgeometrie. Außerdem beschreibt sie die Unabhängigkeit eines solchen Beschichtungsprozesses vom Prozessdruck. Ferner unterscheidet sie bei der Vergrößerung der Anlage zwischen Änderungen senkrecht und parallel zur Gasflussrichtung bzw. zur Elektrodenausrichtung. Die Gültigkeit der Aussagen konnten experimentell an zwei Beispielen nachgewiesen werden.

Ausblick

Die neue Kenngröße V ist in Zukunft auf weitere Plasmapolymersationsprozesse anzuwenden, um vielfältige Erfahrungen zu generieren. Außerdem sollte getestet werden, ob sie ebenfalls für stark fragmentierende Prozesse („Type-A - plasma polymers“) geeignet ist.

Gegebenenfalls ist es sogar möglich, rückblickend bereits realisierte Anwendungen mit dieser neuen Kenngröße zu verifizieren, denn nur ein breiter Erfahrungsschatz, der auch die Grenzen der Anwendbarkeit beschreibt, vermittelt den zukünftigen Anwendern die notwendige Sicherheit bei der Aufskalierung von Plasmapolymersationsprozessen.

Darüber hinaus könnte es für einige Anwendungen von Interesse sein, z.B. für Beschichtungen im Halbleiterbereich, plasmapolymere Prozesse einem Downscaling zu unterziehen. Bezogen auf den untersuchten Prozess und einen angenommenen Reaktor von ca. 30 l, kann man bereits folgende Aussagen treffen:

Der Gesamtgasfluss darf nur ca. 1/10 der Menge des Ausgangsprozesses betragen, da sonst die Aufenthaltsdauer im Plasma stark minimiert wird.

Demzufolge wird der Sauerstofffluss nur noch max. 1 sccm betragen dürfen, so dass Restgase aus den Kammerwänden immer relevanter werden.

Der letzte Punkt ist von großem produktionstechnischem Interesse.

9. Anhang

Beispielrechnung:

Mit Hilfe der äußeren Plasmaparameter wird der Yasuda – Parameter und die neue Kenngröße k bzw. V berechnet (die Größen k und V werden im Kapitel 7.1 (S. 91 – 92) eingeführt):

Leistung	W:	1500 J/s			
Fluss HMDSO:	$F_{atm.}$	170 sccm	=	170/60 sccs	= 2,83 sccs
Fluss O ₂ :	$F_{atm.}$	36 sccm	=	36/60 sccs	= 0,6 sccs
Druck	p:	0,025 mbar			
Reaktorvolumen	V_A :	3.054.000 cm ³			
Reaktorlänge	L_A :	270 cm			
Molvolumen	V_0 :	22414 cm ³ /mol			
Aufenthaltsdauer	τ :	21,9 s			

$$k = Y \frac{I}{F_{atm} \tau} = \frac{W}{F_{atm.}^2 M \tau} \frac{V_0}{\left[\frac{J \text{ cm}^3}{s \text{ mol}} \right]} = \frac{W V_0}{F_{atm.}^2 M \frac{V_A}{F_p}} \left[\frac{J}{g \text{ cm}^3} \right]$$

$$da : \tau = \frac{V_A}{F_p} = \text{Aufenthaltsdauer} = \frac{\text{Volumen der Anlage}}{\text{Gasfluss bei Druck } p} \left[\frac{\text{cm}^3}{\frac{\text{cm}^3}{s}} \right]$$

$$\text{und } F_p = \frac{F_{atm.} \cdot 1013 \text{ mbar}}{p} = \text{Gasfluss bei Druck } p \left[\frac{\text{cm}^3}{s} \right]$$

$$Y = \frac{W V_0}{F_{atm} M} = \frac{1500 \times 22414}{(2,83 \times 162) + (0,6 \times 16)} = 7,17 E04 \left[\frac{J}{g} \right]$$

$$k = 7,18 E04 \times \frac{I}{(2,83 + 0,6) \times 21,9} = 9,52 E02 \left[\frac{J}{g \text{ cm}^3} \right]$$

$$V = \tau L_A k = 21,9 \times 270 \times 9,56 E02 = 5,64 E06 \left[\frac{J \text{ s}}{g \text{ cm}^2} \right]$$

10. Literaturliste

- Lit. 1: „Untersuchungen zur Marktsituation in der Oberflächentechnik“, Schriftenreihe Wissenstransfer Oberflächentechnik; VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien (ISSN 1438 – 1389); (2001) 1
- Lit. 2: „Einführung in die Plasmaphysik; I. Theoretische Grundlagen“, F. Cap, Vieweg Verlag; (1975) 5
- Lit. 3: „Thesaurus der exakten Wissenschaften“, M. Serres, N. Farouki, Zweitausendeins; (2005); eine Übersetzung der französischen Originalausgabe „Le Trésor: Dictionnaire des Sciences“ aus dem Jahre 1997 5
- Lit. 4: „Kalte Plasmen – Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen“, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York; (1990) 5
- Lit. 5: „Low Temperature Plasma Physics“, R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K.H. Schoenbach; Wiley-VCH, Berlin; (2001) 6
- Lit. 6: „Plasmaphysik – Eine Einführung“, R.J. Goldston, P.H. Rutherford; Vieweg, Braunschweig; (1998) 9
- Lit. 7: „Theoretische Plasmaphysik – Eine Einführung“, K.-H. Spatschek: Teubner, Stuttgart; (1990) 9
- Lit. 8: “Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion”; F.F. Chen; Plenum Press, New York; (1983) 9
- Lit. 9: “Thin Film Processes“, H. Yasuda in: J.L. Vossen und W. Kern (eds.); Academic Press, New York, 361; (1978) 10
- Lit. 10: “Glow Discharge Polymerization“, H. Yasuda; Thin Film Processes, Edited by John L. Vossen und W. Kern; (1978) 10
- Lit. 11: “Polymerization in an Electrode less Glow Discharge. III. Organic Compounds Without Olefinic Double bond“, H. Yasuda, C.E. Lamaze; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 17, PP. 1533-1544; (1973) 10
- Lit. 12: “Plasma Deposition of Polymer Films“, D’Angostino (ed); Academic Press, New York; (1990) 10
- Lit. 13: “Plasma Chemistry of Polymers“, Y.Osada, H. Biedermann; Adv. Polym. Sci. Vol. 95; (1990) 10

-
- Lit. 14: "Plasma polymerization"; M. Shen, A. T. Bell; American Chemical Society Symposium Series 108; (1979) 10
- Lit. 15: „Vakuumbeschichtung“; H. Frey; VDI – Verlag; (1995) 10
- Lit. 16: „Plasmapolymerisation von 2-Iodthophen zur Erzeugung elektrisch leitfähiger Schichten“; A. Kruse; Dissertation der Freien Universität Berlin; (1994) 12
- Lit. 17: „Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften von Metall- und Halbleiterclustern in Plasmapolymermatritzen“; D. Salz; Shaker Verlag; (2001) 12
- Lit. 18: „Erforschung von plasmapolymerisierten funktionalen Schichten auf Polymeren und grundlegende Untersuchungen zur Hochskalierung“; BMBF – Abschlußbericht der Fa. Röhm GmbH, Förderkennzeichen: 13N5617; (1992) 13
- Lit. 19: „Mikrowellen-Plasmapolymerisation - Schichtoptimierung für spezifische Anwendungen und Ansätze zur Hochskalierung des Verfahrens“; K. Telgenbüscher, Verlag der Augustinus Buchhandlung; (1994) 13
- Lit. 20: http://www.schott.com/coated_components/german/products/loesung_anlage.html 13
- Lit. 21: "Some important aspects of plasma polymerization"; H. Yasuda, K. Hirotsugu; Plasma Process. Polym.; 2; S. 293 – 304; (2005) 14
- Lit. 22: „Charakterisierung von Niederdruckentladungen und Grundlagen von Plasma CVD“; S. Veprek, Handbuch Plasmapolymerisation; VDI Bildungswerk – BW 34-14-10; (1998) 14
- Lit. 23: "Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane (HMDSO) in RF capacitive discharge"; K. Li, J. Meinhardt; 14th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), Prague, Czech Republic, 02.08 – 06.08.1999, Symposium Proceedings; pp. 1855 – 1860; (1999) 15
- Lit. 24: "Similarity principles of non-isothermal plasma chemical reactors"; H. Jacobs, F. Miethke, A. Rutscher, H.-E. Wagner; Proc. ISPC-12, Minneapolis; Seite 469-474; (1995) 16
- Lit. 25: „Über chemische Reaktionen, welche durch die stille Entladung in gasförmigen Körpern herbeigeführt werden“; E. Warburg; Jahrbuch der Radioaktivität; Ausgabe 6; S. 181-229; (1909) 16
- Lit. 26: „Über die Extrapolation und Berechnung der Konzentration und Ausbeute von Ozonapparaten“; H. Becker; Siemens Konzern, Ausgabe 1; S. 76-106; (1920) 16
-

-
- Lit. 27: "Simultaneous thermal and plasma chemical activation of conversions in H₂-I₂-HI mixtures"; F. Miethke, H.-E. Wagner, A. Rutscher, S. Gundermann; Journal of physical chemistry A, Nr. 13, Vol. 103; p. 2024 – 2030; (1999) 19
- Lit. 28: "Chemical quasi-equilibria: a new concept in the description of reactive plasmas"; A. Rutscher, H.-E. Wagner; Plasma Sources Science Technology, Vol. 2; p. 279 – 288; (1993) 19
- Lit. 29: "Plasma Polymerization"; H. Yasuda; Academic Press; (1985) 19
- Lit. 30: "Influence of Reactor Design Factor on the Deposition Rate in Plasma Polymerization"; Y.-S. Yeh, I. - N. Shyy, H. Yasuda; Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposia 42; Vol. 36; (1988) 19
- Lit. 31: „Massenspektrometer“, Produktkatalog der Pfeiffer Vacuum; (2005) 29
- Lit. 32: „Massenspektrometrie“, C. Brunné, H. Voshage, Thieme Verlag, München, (1964) 29
- Lit. 33: "Understanding Mass Spectra", R.M. Smith, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, (2004) 29
- Lit. 34: "Mass Spectral Investigation of the Radio Frequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane"; M.R. Alexander, F.R. Jones, R.D. Short; J. Phys. Chem. B; Vol. 101; S. 3614 – 3619; (1997) 30
- Lit. 35: "Mass Spectroscopy of Hexamethyldisiloxane Plasma"; A.K. Hays; Proc. Electrochem. Soc., Vol. 75; S. 82 – 86; (1982) 30
- Lit. 36: „Plasmapolymerisation siliziumorganischer Verbindungen zur Herstellung von Membranen“; R. Bayer.; Diplomarbeit, Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln; (1988) 30
- Lit. 37: "Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane (HMDSO) in RF Capacitive Discharge"; K. Li, J. Meichsner.; 14th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), Prague, Czech Republic, 2.08 – 6.08; Symposium Proceedings; pp. 1855 – 1860; (1999) 30
- Lit. 38: "Correlation between mass spectra and molecular structure of some organosilicon compounds with two silicon atoms"; J. Tamás, K. Ujszászy, T. Székely, G. Bujtás.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., Vol. 20; S. 335 – 355; (1969) 30
-

-
- Lit. 42: „IR – Spektroskopie: eine Einführung“; H. Günzler, H. Böck; Verlag Chemie;
(1975) 34
- Lit. 43: „IR – Spektroskopie“; D. Angerhöfer, Vorlesungsskript Wissenschaftszentrum
Weihenstephan, Chemisch-Technische Analyse, Technische Universität München;
S. 163 – 180; (2006) 35
- Lit. 44: „Einsatz der Infrarotspektroskopie in der Oberflächentechnik“;
Dr. A. Hartwig; JOT, No. 9; S. 60 – 62; (1996) 35
- Lit. 42: “Application of Electron Spectroscopy for Chemical Applications (XPS) to
Studies of Structure and Bonding in Polymeric Systems“; D. T. Clark, W.J. Feast; J.
Macromol. Sci.-Revs. Macromol.Chem., C12(2); S. 191 – 286; (1975) 38
- Lit. 43: “High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta XPS300 Database“;
G. Beamson, D. Briggs; John Wiley & Sons Ltd.; (1992) 38
- Lit. 44: “Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications“; C.R. Brundle,
A.D. Baker; Academic Press., Vol. 1; (1977) 38
- Lit. 45: “Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy“;
J.C. Rivière in D. Briggs, M.P. Seah (eds.); John Wiley Chichester; 70; (1983) 39
- Lit. 46: „Chemie und Technologie der Silicone“; W. Noll; Verlag Chemie, Weinheim.;
2. Ausgabe; (1968) 47
- Lit. 47: “The combined study of the organosilicon films by RBS, ERDA and AFM
analytical methods obtained from PECVD and PACVD“; A. Macova, V. Perina,
Z. Stryhal, J. Pavlik, M.Svec, A. Quede, P. Supiot, G. Borvon, A. Granier,
R. Raynaud; Surface Science; pp.566-568; 1143; (2004) 53
- Lit. 48: „Abscheidung, Charakterisierung und Anwendung von Plasma-Polymerschichten
auf HMDSO-Basis“; B. Jacoby, W. Bock, M. Haupt, H. Hilgers, M. Kopnarski,
J. Molter, C. Oehr, T. Rühle, M. Wahl; Vakuum in Forschung und Praxis;
Vol. 18, Issue 4, pp.12-18; (2006) 53
- Lit. 49: „Plasmachemische Gasphasenabscheidung - eine Technologie zur Deposition
organischer und anorganischer Schichten“; K. Schade, F. Stahr, O. Steinke,
U. Stephan; Vakuum in Forschung und Praxis; Vol. 17, Issue 3, pp. 148-154; (2005)
..... 53
- Lit. 50: “Deposition and Characteristics of Atomic Oxygen Protective Coatings Using
Plasma Polymerized HMDSO“; J. Wang, Y. Wang, X. Zhou, Z. Jin and Z. Yu; Space
-

-
- Technology Proceedings; Vol. 5; pp. 443-450; 2004)..... 53
- Lit. 51: “The Hererogenieus nature of Deposits from Hexamethyldisiloxane/oxygen Plasmas”;
Alexander, M.R., Short, R. D., Jones, F.R., Stollenwerk, M., Mathar, G., Zabold,
J., Michaeli, W.; Ceramic films and coatings, refereed conference proceedings;
British Ceramic Proceedings No.54, Institute of Materials, pp.87-99; (1995) 53

11. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Einteilung in verschiedene Plasmatypen [Lit. 5]	6
Tabelle 2:	Maße der verwendeten Plasmareaktoren	23
Tabelle 3:	Charakteristische Angaben zu den verwendeten Plasmareaktoren	24
Tabelle 4:	Zuordnung der Atommassen zu den Molekülfragmenten von HMDSO/O ₂ (Literaturdaten)	31
Tabelle 5 :	Klassifizierungsnoten des Trennverhaltens	40
Tabelle 6:	Schichtabscheidebedingungen für die plasmapolymere Trennschicht (330 l – Reaktor)	44
Tabelle 7:	Zuordnung der IR - Banden für Plasmapolymere aus den Gasen HMDSO bzw. HMDSO/O ₂ (nach Literaturangaben [Lit.: 23, 36, 43])	47
Tabelle 8:	Auswertung der FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Schichtabscheide- bedingungen	51
Tabelle 9:	Bindungsenergien für verschiedene Si-Strukturen; (* Werte von Alexander [Lit. 51])	54
Tabelle 10:	Vergleich der unterschiedlichen Siliziumkomponenten bei Alexander [Lit. 51] bei Veränderung des HMDSO/O ₂ – Verhältnisses [HMDSO 20 sccm, W = 200 W] und der Trennschicht in dieser Arbeit [HMDSO 52 sccm]	55
Tabelle 11:	Elementzusammensetzung der plasmapolymere Trennbeschichtung (Mittelwert)	56
Tabelle 12:	Elementverhältnisse für verschiedene Substanzen	56
Tabelle 13:	Bindungsenergien und Mengenanteil unterschiedlicher Strukturelemente zweier plasmapolymere Trennschichten	59
Tabelle 14:	Ableitung eines Strukturmodells aus den XPS – Messungen	61
Tabelle 15:	Vergleich der prozentualen Zusammensetzung (Atommenge und Menge der Si-Strukturen) der gemittelten experimentellen XPS - Daten (aus Tabelle 13) mit dem Strukturmodell (aus Tabelle 14)	62
Tabelle 16 :	Bestimmung des Atomverhältnisses C : H für die plasmapolymere Trennschicht	64
Tabelle 17:	Anteil (%) der Kohlenwasserstoffgruppen in der plasmapolymere Trennschicht (verschiedene Annahmen)	65

Tabelle 18:	Trennnoten der plasmapolymere Trennschicht gemäß Tabelle 5	68
Tabelle 19:	Festlegung des Prozessfensters für die plasmapolymere Trennschicht (330 l – Reaktor)	69
Tabelle 20:	Prozessbedingungen für die plasmapolymere Trennschicht (alle Reaktoren)	73
Tabelle 21:	Trennergebnisse für die plasmapolymere Trennschicht (alle Reaktoren)	75
Tabelle 22:	Vergleich der Verhältnisse der Maximalextinktionen des (Si-CH ₃ -) - und des (Si-O-Si) - Peaks in Schichten von den verschieden großen Reaktoren ..	78
Tabelle 23:	Elementzusammensetzung der plasmapolymere Trennschicht (Mittelwerte aus jeweils 3 Messungen; 2 Messungen für 5000 l – Reaktor) auf verschieden großen Reaktoren	78
Tabelle 24:	Mengenanteil unterschiedlicher Strukturelemente der plasmapolymere Trennschicht auf verschieden großen Reaktoren dargestellt an Einzelmessungen	79
Tabelle 25:	Prozessbedingungen für alle eingesetzten Plasmareaktoren (mit Toleranzen)	80
Tabelle 26:	Diverse Reaktionskenngrößen für die ermittelten Prozesse gemäß Kapitel 2.6	82
Tabelle 27:	Reaktion diverser Reaktionskenngrößen auf die Veränderung von Prozessparametern (Veränderungen grau hinterlegt)	83
Tabelle 28:	Diverse Reaktionskenngrößen für die ermittelten Prozesse auf den gegebenen unterschiedlichen Reaktoren und deren Überprüfung hinsichtlich der Veränderung der Prozessparameter (variierte Parameter grau hinterlegt)	92
Tabelle 29:	Änderung der Reaktionskenngrößen in Bezug auf die Prozesstoleranz am Beispiel des 3000 l – Reaktors (variierte Parameter grau hinterlegt)	94
Tabelle 30:	Diverse Reaktionskenngrößen für die ermittelten Prozesse	96
Tabelle 31:	Vergleich der Verhältnisse der Maximalextinktionen des Si-CH ₃ - und des Si-O-Si - Peaks nach Prozessmodifikation	98
Tabelle 32:	Mengenanteil unterschiedlicher Strukturelemente der plasmapolymere Trennschicht zur Überprüfung der Kenngröße V	99
Tabelle 33:	Aufskalierung nach dem bisherigen Stand der Technik im Vergleich zur Aufskalierung mit der neuen Kenngröße V	101

12. Verzeichnis der Grafiken

Grafik 2.2.1	Die Reaktionswege der Plasmapolymerisation [Lit. 9]	9
Grafik 2.2.2	Strukturerhaltende Plasmapolymerisation von Toluol	11
Grafik 3.1	Prinzipaufbau einer Plasmapolymerisationsanlage	23
Grafik 4.1.1	Massenspektren (intensivste Massen) der am Prozess teilnehmenden Gase (aus http://webbook.nist.gov/chemistry)	33
Grafik 4.2.1	Schwingungsmöglichkeiten bei fünfatomigen Molekülen [Lit. 40]	35
Grafik 5.1.1.1	Massenspektrum unter Bedingungen für die Abscheidung der Trennschicht auf dem 330 l – Reaktor ohne (oben) und mit Plasma (unten)	45
Grafik 5.1.2.1	FTIR – Spektren verschiedener plasmapolymerer Beschichtungen	48
Grafik 5.1.2.2	FTIR – Spektren verschiedener plasmapolymerer Beschichtungen - Detailansicht im Wellenzahlbereich um 2900 cm ⁻¹ -	51
Grafik 5.1.2.3	FTIR – Spektren verschiedener plasmapolymerer Beschichtungen - Detailansicht im Wellenzahlbereich um 1000 cm ⁻¹ -	52
Grafik 5.1.3.1	Vergleich der mit XPS ermittelten Elementzusammensetzungen von Schichten aus HMDSO/O ₂ – Plasmen, W = 200 W mit Literatur- angaben [Lit. 51]	55
Grafik 5.1.3.2	Ternäres Elementverteilungsdiagramm für unterschiedliche silizium- organische Materialien im Vergleich mit der plasmapolymeren Trenn- beschichtung (Tabelle 11 + 12)	59
Grafik 5.1.3.3	C1s und Si2p – Spektrum einer plasmapolymeren Trennschicht (gefittet; ohne Potentialausgleich)	60
Grafik 5.1.3.4	Strukturmodell (willkürliche 2-dim. Darstellung) der plasmapolymeren Trennbeschichtung (als Netzwerkausschnitt) aus Tabelle 14 mit der Summenformel (CH _x) _{1,83} Si O _{1,09}	65
Grafik 5.1.4.1	Strukturmodell (willkürliche 2-dim. Darstellung) der plasmapolymeren Trennbeschichtung (als Netzwerkausschnitt) unter Berücksichtigung des Wasserstoffgehaltes mit der Summenformel Si O _{1,09} C _{1,83} H _{5,22}	68
Grafik 5.1.4.2	Ausschnitt eines Strukturmodells (3-dim. Darstellung) der plasmapolymeren Trennbeschichtung berechnet mittels Molecular	

	Modeling (C schwarz (klein), H weiß, Si hellgrau, O dunkelgrau; große schwarze Kugeln kennzeichnen Verknüpfungsstellen zum weiteren Schichtaufbau)	69
Grafik 6.1	Vergleich der Massenspektren für die verschiedenen Reaktoren	75
Grafik 6.1.1	FTIR – Übersichtsspektren plasmapolymere Trennschichten aus diversen Reaktoren	77
Grafik 6.1.2	FTIR – Spektren plasmapolymere Trennschichten aus diversen Reaktoren (Detailansicht C-H - Streckschwingungsbereich)	77
Grafik 6.1.3	FTIR – Spektren plasmapolymere Trennschichten aus diversen Reaktoren (Detailansicht)	77
Grafik 7.1.1	Plasmaprozesse im teil- und vollständig fragmentierten Zustand	85
Grafik 7.31.2	Skizzierte Darstellung eines Anlagenflächensegmentes (aus grafischen Gründen als Volumenelement dargestellt; Ausdehnung in Zylinderlängsachse infinitesimal klein)	92
Grafik 7.2.1	FTIR-Vergleich (Übersicht) unterschiedlicher Prozessparameter nach Prozessparametermodifikation mittels der Kenngröße V	97
Grafik 7.2.2	FTIR-Vergleich (Detail) unterschiedlicher Prozessparameter nach Prozessparametermodifikation mittels der Kenngröße V	99
Grafik 7.2.3	FTIR-Vergleich (CH-Streckschwingungsbereich) unterschiedlicher Prozessparameter nach Prozessparametermodifikation mittels der Kenngröße V	100

13. Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	330 l - Plasmapolymerisationsreaktor	24
Abbildung 2:	1000 l - Plasmapolymerisationsreaktor	25
Abbildung 3:	3000 l - Plasmapolymerisationsreaktor	25
Abbildung 4:	5000 l - Plasmapolymerisationsreaktor	26
Abbildung 5:	Modellstruktur der plasmapolymerten Beschichtung (Kalottenmodell mittels Molecular Modeling berechnet; C schwarz, H weiß, Si hellgrau, O dunkelgrau)	105

