

Abschlußbericht

des Teilvorhabens:

**Mikroreaktordesign: Konzeption und Realisation des Reaktormoduls –
Analyse der chemischen Abbauprozesse**

im Rahmen des Verbundvorhabens

**Elektrisch steuerbare Mikroreaktoren zur Abgasentsorgung
fluorhaltiger Substanzen**

Zuwendungsempfänger:

Technische Universität Braunschweig

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Hans-Sommer-Straße 10

38106 Braunschweig

Prof. Dr. K.-H. Gericke

Institut für Mikrotechnik

Alte Salzdahlumer Straße 203

38124 Braunschweig

Prof. Dr. S. Büttgenbach

Förderkennzeichen:

03D0070B/6

Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung	1
2. Theoretische Grundlagen	8
2.1 Grundlegende Begriffe zur Charakterisierung von Plasmen	8
2.2 Zündmechanismus und Entladungsformen	9
2.3 Mikrostrukturierte Elektrodensysteme	13
2.4 Hochfrequenzentladungen mit Mikrostrukturierten Elektrodensystemen (MSE)	16
3. Experimentelles	20
3.1 Allgemeiner Versuchsaufbau	20
3.2 Spannungsversorgung	23
4. Mikrostrukturierte Elektroden (MSE)	26
4.1 Grundlagen	26
4.1.1 Überblick und Definition	26
4.1.2 Grundlegende Betrachtungen zur Elektrodengeometrie	27
4.1.3 Materialauswahl	31
4.2 Für das Projekt hergestellte Mikrostrukturierte Elektroden	35
4.2.1 Übersicht über die hergestellten Elektroden	35
4.2.2 Fingerelektroden aus Dünnschichten auf Glas (T1)	35
4.2.3 Galvanisierte Elektroden auf Glas mit AZ 4562 als Lackform (T2)	39
4.2.4 Galvanisierte Elektroden (Lackform: AZ 4562) auf Glas mit Unterätzung (T3)	41
4.2.5 Galvanisierte Elektroden auf Keramik mit SU-8 als Lackform (T4)	43
4.2.6 Galvanisierte Elektroden auf Keramik mit Nickelüberzug (T5)	47
4.2.7 Galvanische Elektroden mit SU-8 als Lackform aus Ni (T6)	48
4.2.8 In Glas versenkte Elektroden mit gesägtem Elektrodenspalt (T7)	50
4.2.9 Laserschneiden in Keramik, galvanisiertes Metall (T8)	52
4.2.2 Laserstrukturierte Nickelfolien (T9)	53
5. Spektroskopische Charakterisierung von MSE-Plasmen	61
5.1 Optische Emissionsspektroskopie an MSE-Plasmen	61
5.2 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie an MSE-Plasmen	64
6. Elektrische Charakterisierung von MSE-Plasmen	69
6.1 Bestimmung des Zündmechanismus	69
6.2 Leistungsangaben und Leistungseinträge	77
6.3 Kapazitäts- und Temperaturmessungen	81

6.4 Kühleexperimente	88
7. Lebensdauer der eingesetzten MSE	90
7.1 Erscheinungsbild der Alterungsvorgänge und Ursachen	90
7.2 Begrenzung der Lebensdauer durch Sputtervorgänge	90
7.3 Begrenzung der Lebensdauer durch Aufschmelzen	93
7.4 Begrenzung der Lebensdauer durch chemische Reaktionen	93
8. Mikroreaktor	99
8.1 Aufbau des Mikroreaktors	99
8.1.1 Anforderungen an den Mikroreaktor	99
8.1.2 Realisierung des Mikroreaktors	102
8.2 Strömungssimulation für den Mikroreaktor	105
8.2.1 Arten der Strömungssimulation und Plasmasimulation	105
8.2.2 Zielsetzung der Strömungssimulation mit Reaktionen	105
8.2.3 Grundlagen der Strömungssimulation und Verwendete Software	106
8.2.4 Geometrisches Modell – Vernetzung und Zellenzahl	108
8.2.5 Implementation von Plasma und Reaktionen	109
8.2.6 Einschränkungen	111
8.2.7 Ergebnisse.....	112
8.2.8 Gasverweilzeit	116
8.2.9 Verbesserung der Reaktorgeometrie	118
8.3 Experimenteller Einsatz des Mikroreaktors	118
8.3.1 Versuchsaufbau mit optimierter Gasführung (Testkammer 2)	118
8.3.2 Quadrupolmassenspektroskopie (QMS)	119
8.4 Charakterisierung des Mikroreaktors	122
9. Multireaktor	123
9.1 Aufbau des Multireaktors	123
9.1.1 Konzeption des Multireaktors	123
9.1.2 Realisierung des Multireaktors	124
9.2 Charakterisierung des Mikroreaktors	127
10. Abgasabbau in MSE-Plasmen	131
10.1 Perfluorcarbone als reaktive Ätzgase	131
10.2 Eingesetzte Gase	135
10.3. Abbau von CF ₄	136
10.4 Abbau von SF ₆	149

10.5 Evaluierung des Mikroreaktors mit Hilfe des Abbaus von NO	151
11. Zusammenfassung	155
12. Literatur	159

1. Zielsetzung

Mikrostrukturierte Elektrodensysteme stellen eine neuartige Plasmaquelle zur Erzeugung von Nichtgleichgewichtsplasmen bei hohen Drücken bis zu Atmosphärendruck dar. Solche auch als kalte Plasmen oder nicht-thermische Plasmen bezeichnete Gasentladungen kommen in einer Vielzahl von industriellen Prozessen zum Einsatz, beispielsweise bei der Behandlung von Oberflächen, bei der Abgasnachbehandlung, der plasmagestützten chemischen Synthese oder in der Licht- und Beleuchtungstechnik. Zu den Prozessen, die der Oberflächenbehandlung zuzuordnen sind, zählen die Beschichtung, Aktivierung, Reinigung und Funktionalisierung von Oberflächen. Unter den Prozessen zur Abgasnachbehandlung werden insbesondere plasmachemische Verfahren zur Stickoxidreduzierung, beispielsweise auch in Hinblick auf die Entstickung von Diesel-Abgasen von Automobilen intensiv erforscht.^[1–8]

Plasmachemische Verfahren stellen eine Alternative zu klassischen katalytischen Prozessen dar, weil diese häufig bei hohen Temperaturen gefahren werden müssen und sehr empfindlich auf Verunreinigungen (Katalysatorgifte) reagieren. Plasmareaktionen, bei denen chemische Prozesse durch hochenergetische Elektronen ausgelöst werden, können dagegen in einem weiten Temperaturbereich eingesetzt werden, insbesondere auch in einer kalten Restgasphase. Aktuelle Abschätzungen zur Folge beläuft sich das Marktvolumen von Produkten, die durch die Plasmatechnologie erst möglich werden, in Deutschland auf 45 Milliarden € pro Jahr und weltweit auf etwa 500 Milliarden €. ^[9] Industriezweige wie die Automobilindustrie, Textilindustrie und Beleuchtungstechnik beherbergen eine Vielzahl von Plasmaprozessen.

Mikrostrukturierte Elektrodensysteme (MSE) bestehen aus kammartig ineinandergreifenden Elektrodenstrukturen, die mit Hilfe mikrotechnischer Prozesse gefertigt werden und auf einem Trägersystem aufgebracht sind. Die Abmessungen dieser Strukturen bewegen sich im Mikrometerbereich. Abb. 1.1 zeigt eine schematische Darstellung eines solchen Elektrodensystems. Derartige Strukturen lassen sich sowohl mit Gleichspannung (DC) als auch mit Wechselspannungen im kHz-Bereich sowie mit hochfrequenter Wechselspannung (HF) betreiben.

Die prinzipielle Eignung dieser Elektrodensysteme zur Abgasreinigung wurde bereits erfolgreich an NO_x-Systemen demonstriert.^[10] In ersten Studien, die zu einem Patent geführt haben, konnte gezeigt werden, daß durch die MSE-Plasmen Moleküle in Fragmente zerlegt und sodann in ihre thermodynamisch stabilsten Formen überführt werden können.^[11, 12]

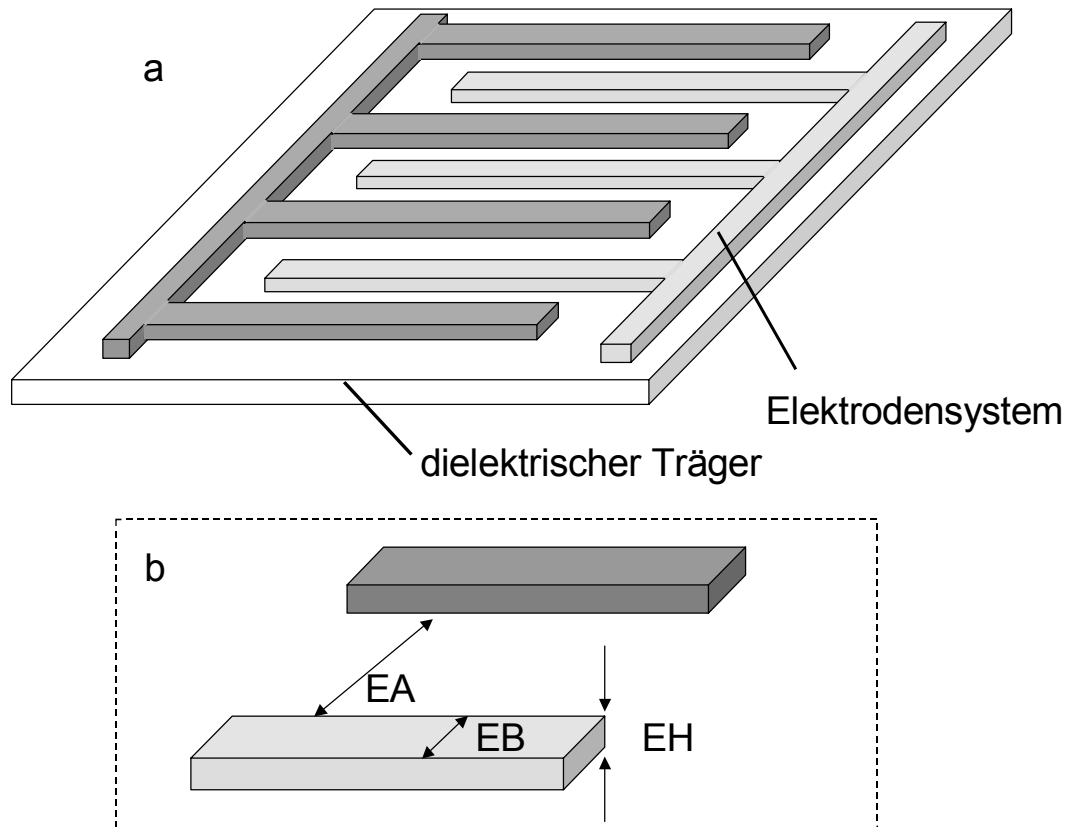


Abbildung 1.1 a. Schematische Darstellung eines mikrostrukturierten Elektrodensystems (MSE). Auf einem dielektrischen Trägermaterial ist ein System aus kammartig ineinandergreifenden Elektroden aufgebracht.

Abbildung 1.1 b. Der Ausschnitt aus dem Elektrodensystem zeigt die entscheidenden Geometrieparameter: EA Elektrodenabstand, EB Elektrodenbreite, EH Schichtdicke der Metallschicht.

In der Halbleiterindustrie fallen vielfältige, die Umwelt negativ beeinflussende Substanzen an. Insbesondere gasförmige fluorhaltige Verbindungen sind wegen ihres starken Einflusses auf den Wärmehaushalt der Erdatmosphäre von Bedeutung. In der Regel werden alternativ vier konventionelle Gasreinigungsverfahren eingesetzt. Beim einfachsten Verfahren werden die Abgase durch Laugen und Säuren geleitet, wobei lediglich reaktive und/oder wasserlösliche Gase entfernt werden, was bei den zu untersuchenden sehr stabilen Fluorverbindungen nicht möglich ist. Als weiteres Verfahren befinden sich Heißreaktionssäulen im Einsatz, bei denen die Abgase durch eine erhitzte Reaktionssäule geleitet werden, in der diese teilweise zerfallen oder dort abgelagert werden. Bei komplexen technischen Gasgemischen können durch Folgereaktionen, die besonders beim Abkühlen der Säule ablaufen, neue giftige Gase gebildet werden. Dieses Abgasreinigungsprinzip hat sich aufgrund der aufwendigen Anlagentechnik kaum durchgesetzt. Kalte Adsorbersäulen, bei denen die giftigen Gase von einem

Adsorbermaterial gebunden werden, stellen eine Weiterentwicklung der Heißreaktionssäulen dar. Diese werden überwiegend für Gase eingesetzt, bei denen alle Zerfallsprodukte toxisch sind (Arsenverbindungen). Adsorbersäulen werden auch eingesetzt, wenn sich aufgrund der geringen Abgasmenge der Betrieb von Heißverbrennungsöfen nicht lohnt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß das Adsorbermaterial zum einen auf das Abgasgemisch abgestimmt sein muß und zum anderen, daß es nach Gebrauch als Sondermüll deponiert werden muß.

Das übliche Verfahren zur Reinigung von Abgasen aus der Halbleiterindustrie besteht in der Verbrennung bei Temperaturen ab ca. 1200°C in Heißverbrennungsöfen. Die heißen Abgase werden anschließend kalt ausgewaschen. Aufgrund der schnellen Abkühlung der Gase wird die Entstehung von Dioxinen vermieden. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt im hohen Energieverbrauch zur Erzeugung der Verbrennungstemperatur und der damit verbundenen starken Bildung von Stickoxiden.

Die oben beschriebenen Entsorgungskonzepte weisen zwei wesentliche Nachteile auf: ein Teil der eingesetzten Systeme besteht aus vielfältigen technischen Komponenten, was sich sehr kostenungünstig auswirkt, andere weisen einen sehr hohen Energiebedarf auf, welcher verbunden mit einer hohen CO₂-Emission neben ökonomischen zusätzlich auch ökologische Nachteile mit sich bringt.

Mit den MSE erzeugte Plasmen bieten den Vorteil, bei hohen Elektronenenergien bis zu 20 eV dissoziativ sowie bei niedrigen Radikalttemperaturen reaktiv zu wirken. Durch die Integration der Plasmaquelle in einen mikrofluidischen Funktionsbaustein erhält man elektrisch steuerbare Mikroreaktoren, die durch Wahl des Arbeitsdrucks, der Leistung, des Gasgemischs und der Gasverweilzeit Reaktionen auf verschiedenste Weisen beeinflussen können. Mikroreaktoren sind kleine Reaktormodule, d.h. sie können dezentral eingesetzt werden, sind bei Raumtemperatur betriebsbereit, und der modulare Aufbau gewährleistet in Verbindung mit den elektrischen Entladungen eine optimale Anpassung an die zu reinigenden Abgase. Zudem sind sie in großer Zahl sehr kostengünstig herstellbar, so daß auch von einem signifikanten ökonomischen Vorteil ausgegangen werden kann. Weiterhin ist aufgrund des modularen Konzeptes eine Hochskalierung des Gasflusses auf typische 20 L/min – 100 L/min sehr leicht realisierbar, was den Anforderungen der heute in der mikroelektronischen Industrie angestrebten dezentralen Entsorgungskonzepte vollauf entspricht. Der Reinigungsgrad kann darüber hinaus durch parallele und sequentielle Anordnung der Mikroreaktoren noch erhöht werden.

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens „Elektrisch steuerbare Mikroreaktoren zur Abgasentsorgung fluorhaltiger Substanzen“ war es daher, die Grundlagen zur Abgasentsorgung mittels elektrisch steuerbarer Mikroreaktoren zu erarbeiten, um eine einfache, effiziente und flexible Prozeßführung kombiniert mit einer Online-Analyse zu ermöglichen.

Die grundlegenden Studien wurden durch die Firmen centrotherm (Anwender; Koordinator) und mgt mikrogas technik (Hersteller der Mikrostrukturen) und die TU Braunschweig (Design und Abgasanalytik) durchgeführt, wobei insbesondere der Abbau gasförmiger fluorhaltiger Substanzen aus der Halbleiterindustrie untersucht werden sollte.

Das Verbundvorhaben war zentraler Bestandteil des Förderprogramms "Mikroreaktorsysteme in der chemischen Technik", da es sich um ein völlig neuartiges Verfahren zur chemischen Stoffumwandlung mit Hilfe elektrisch steuerbarer Mikroreaktoren handelte.

Neben dem prinzipiellen Verständnis der ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse galt der Erzielung hoher Selektivitäten und Umsätze das Hauptinteresse. Da technische Abgase extrem komplexe Gasgemische sind, sollte eine zunehmende Gasmatrix bis hin zu realistischen Verbrennungsgasen eingesetzt werden.

In ersten Arbeiten wurde von den relevanten Gasen SiH_4 , PH_3 , B_2H_6 , H_2S , NH_3 , HCl , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , BCl_3 , POCl_3 , CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 , SF_6 , NF_3 zunächst der Abbau von Schwefelhexafluorid (SF_6) sowie Tetrafluormethan (CF_4) untersucht, da es sich bei beiden Gasen um Verbindungen handelt, die einen extrem großen Einfluß auf den Wärmehaushalt der Atmosphäre haben ($\text{GWP}(\text{SF}_6) \approx 150000$, $\text{GWP}(\text{CF}_4) \approx 540000$).

Aufgrund der stark korrosiven Wirkung fluorhaltiger Substanzen spielten bei ihrer Entsorgung die Materialauswahl und die Herstellung des Reaktors bzw. seiner Komponenten eine zentrale Rolle. Zu berücksichtigen war dabei, daß Fluorwasserstoff (HF) eine starke Säure darstellt und fast alle Metalle als Fluoride löst. Die in der Mikrotechnik üblichen Werkstoffe Silizium und Glas bilden mit Fluor gasförmiges Siliziumfluorid, so daß geeignete Passivierungsschichten gefunden werden mußten.

Aus Erfahrungen der Prozeßtechnik für mikrosystemtechnische Baugruppen erscheinen Kunstharze auf Epoxyd-Basis und Aluminiumoxid resistent gegenüber Fluorionen zu sein.

Von der Firma micro resist technology wird der fotoempfindliche Lack SU-8 als Maskierung für das plasmaunterstützte Tiefenätzen von Silizium eingesetzt, bei dem kaum ein Abtrag im SF_6 -Plasma stattfindet.^[13] Gezielte Resistenzuntersuchungen des Lacks gegenüber SF_6 -Plasmen sind in der Literatur nicht angegeben. Aluminiumoxid wird aufgrund der guten Beständigkeit in vielen Prozeßanlagen für Halbleiterprozesse verwendet. Resistenzuntersuchungen gegenüber Fluorplasmen sind in der Literatur für Aluminiumoxid ebenfalls nicht

vorhanden, jedoch wurde das Ätzverhalten von SF_6 , CHF_3 und CF_4 im Plasma gegenüber Aluminiumoxid untersucht.^[14 - 16] Die Abtragsrate von Al_2O_3 ist überwiegend von der Leistungsdichte des Argonplasmas abhängig, so daß überwiegend von einem physikalischen Abtrag ausgegangen werden kann.^[16]

Die Ätzrate von Al_2O_3 in fluorhaltigen Gasen hängt stark vom Sauerstoffanteil im Gasplasma ab. Im ECR unterstützten Plasma konnten bei hohen Leistungsdichten Abtragsraten bis zu 6 nm/min Ätzrate erreicht werden.^[14] Diese intensiven mikrowellenunterstützten Plasmen treten bei den angestrebten Systemen nicht auf. Das Ätzverhalten von Al_2O_3 im Gasplasma mit Fluorgas beruht auf der Anlagerung von Fluor an Aluminiumoxid, welches durch Ionen hoher kinetischer Energie aus dem Gitterverband gelöst wird.^[15] Da das Ätzverhalten von Al_2O_3 in Fluorgasen sehr stark vom Gasplasma abhängt, erscheint es aussichtsreich, die Mikroreaktoren so zu betreiben, das kaum ein Abtrag der Al_2O_3 -Schichten zu erwarten ist.

Über die Beständigkeit von nickelhaltigen Werkstoffen gegenüber Fluorverbindungen sind in umfangreiche technische Untersuchungen angestellt worden, in denen die gute Beständigkeit nachgewiesen worden ist.^[17]

Die Teilprojekte innerhalb des Verbundvorhabens wurden für eine überschaubare und produktive Arbeitsaufteilung in folgende Hauptarbeitspakete aufgegliedert:

AP1: Design und Herstellung der Mikroreaktoren bzw. Multireaktoren

AP2: Durchführung der Abbauxperimente und Bestimmung des Einflusses der elektrischen Parameter auf die Abbauraten bzw. elektrische Charakterisierung der MSE-Plasmen

AP3: Analytik der MSE-Plasmen und der Abbauprozesse mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden, Simulation der Strömung innerhalb des Mikroreaktors

AP4: Aufarbeitung der CF_4 -Abbauprodukte

AP5: Bestimmung der Effektivität des neuen plasmatechnischen Abbauprozesses und wirtschaftliche Abschätzung

Die einzelnen Hauptarbeitspakete wurden wiederum in mehrere Arbeitspakete aufgegliedert, die nacheinander zum Teil aufeinander aufbauend oder gleichzeitig bearbeitet wurden. Diese Arbeitspakete werden im Folgenden vorgestellt. Die Umsetzung der Arbeitspakete durch das Institut für Mikrotechnik und das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig und die Ergebnisse sind in den entsprechenden Kapiteln des Abschlußberichts zu finden, auf welche bei den einzelnen Arbeitspaketen verwiesen wird.

Um eine Materialauswahl (AP11) durchführen zu können, wurden gesputterte Dünnschichten aus Al, Au, Cu, Cr und Al_2O_3 , die Photolacke SU-8 und BCB sowie Aluminiumoxidwafer und SiC im $\text{CF}_4\text{-O}_2$ -Plasma bei verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht. Die Ergebnisse der Experimente sind in Kapitel 4.2 enthalten. Beim Mikroreaktordesign (AP12) ergaben sich neben dem eigentlichen Design des gesamten Reaktors (Kapitel 8) als Schwerpunkt die MSE (Kapitel 4.1 und 4.3). Zum Betrieb des Mikroreaktors wurde eine Versuchsvorrichtung gebaut, die den Anschluss eines Mikroreaktors an Gaszu- und -abfuhr sowie Hochfrequenz ermöglicht (AP13) und mit einem Adapter ein Multireaktorsystem aufnehmen kann (AP14), wie es in Kapitel 9.1 dargestellt ist.

Die Effektivität des Gasabbaus (AP21) wurde für die Gase CF_4 und SF_6 bestimmt. Dabei wurden die Gaszusammensetzung, die Gasdurchflußrate und die Führung des Gasstroms variiert sowie der Zusatz der Additive H_2 , O_2 und H_2O untersucht. Die Ergebnisse der umfangreichen Abbauxperimente sind in Kapitel 10 zusammengefaßt.

Der Einfluß der elektrischen Parameter (AP22 und AP23) auf die Effektivität des Gasabbaus wurde nur für die mit Hochfrequenz generierten Plasmen untersucht (siehe Kapitel 10). Schon zu Beginn des Projektes wurde festgestellt, daß es nicht möglich ist, mit Gleichspannung (DC) Plasmen bei Atmosphärendruck zu zünden oder zu betreiben. So sind DC-Entladungen bis zu einigen 10 mbar möglich, durch Unterstützung der Entladung mit einem Gitter erreicht man einen Arbeitsdruck von wenigen 100 mbar im Trägergas Helium. Erst durch den Einsatz der Hochfrequenz konnten Plasmen bei Atmosphärendruck in He, Ne und Ar sowohl betrieben als auch gezündet werden. Auch im bevorzugten Arbeitsgas Stickstoff wurde durch die Optimierung des MSE-Designs (siehe Kapitel 4) ein Plasmabetrieb bei Atmosphärendruck ermöglicht. Die elektrische Charakterisierung der mit Hochfrequenz erzeugten MSE-Plasmen wird in Kapitel 6 ausführlich diskutiert.

Der Reinigung des Reaktors (AP24) wurde eine Optimierung der Abbauprozesse ohne Produktion von Feststoffablagerungen vorgezogen. Bei fast allen durchgeführten Experimenten war der begrenzende Faktor für den längerfristigen Einsatz eines Mikroreaktors die Lebensdauer der MSE (siehe Kapitel 7).

Die Offline- und die Online-Gasanalytik (AP31 und AP32) wurden benutzt, um die MSE-Plasmen spektroskopisch zu charakterisieren (siehe Kapitel 5) und die Abbauraten und Endproduktzusammensetzungen bei den Abbauxperimenten zu bestimmen. Dazu wurden die Konzentrationen der interessierenden Spezies online massenspektrometrisch verfolgt (siehe Kapitel 8 und 10).

Zur Charakterisierung der Verschleißerscheinungen (AP33) wurden wie in Kapitel 7 aufgeführt REM-Aufnahmen benutzt, da Analysen wegen der geringen Mengen der Ablagerungen nicht möglich waren. Mit der in Kapitel 8.2 dargestellten Strömungssimulation (AP34) konnte das Konzept des Reaktors in Hinsicht auf die Gasführung bestätigt und Grundlagen für eine weitere Verbesserung der Reaktorgeometrie gelegt werden.

Obwohl die Machbarkeit des Abgasabbaus mit Mikroreaktorsystemen in diesem Projekt nachgewiesen wurde, erlaubt der bislang erreichte Projektstand keine detaillierte und sichere wirtschaftliche Abschätzung für den angestrebten Einsatz (AP52). Durch die in ihrer Art neue Technologie zur Durchführung chemischer Reaktionen in Plasmen bei Atmosphärendruck ist jedoch ein großes wirtschaftliches Potential gegeben, das durch weitere Forschungsarbeiten zur industriellen Nutzung –nicht nur zum Abgasabbau– geführt werden kann.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlegende Begriffe zur Charakterisierung von Plasmen

Plasmen werden häufig als vierter Aggregatzustand bezeichnet, da sie durch Energiezufuhr aus Gasen erzeugt werden, so wie Gase durch Energieeintrag in Flüssigkeiten und Flüssigkeiten wiederum durch Energiezufuhr aus Feststoffen entstehen. Die notwendige Energie kann einem Gas entweder durch Teilchenstöße (kinetische Energie), Strahlung verschiedenster Art (harte Strahlung, UV-Licht, sichtbares Licht, Wärme, Mikrowellen) oder durch starke elektrische Felder zugeführt werden. Plasmen bestehen aus Ionen, Elektronen, Radikalen, Atomen und Molekülen, bilden dabei aber insgesamt betrachtet eine elektrisch quasineutrale Einheit. Kenngrößen, die ein Plasma beschreiben sind seine Ionendichte n_i , die Elektronendichte n_e , Neutralgasdichte n_0 und sein Ionisierungsgrad. Typische Zahlenwerte für solche Kenngrößen sind $n_i = n_e = 10^{18} \text{ m}^{-3}$, $n_0 = 10^{22} \text{ m}^{-3}$.^[18]

Plasmen mit Ionisierungsgraden weit unter 1 werden als schwach ionisierte Plasmen bezeichnet, solche mit einem Ionisierungsgrad nahe 1 als stark bzw. voll ionisiert.

Im Allgemeinen unterscheidet man die sogenannten Gleichgewichtsplasmen oder auch thermischen Plasmen von den Nichtgleichgewichtsplasmen oder entsprechend nicht-thermischen Plasmen, sowie die Hochdruckplasmen von den Niederdruckplasmen. Diese grundlegenden Begriffe zur Charakterisierung von Entladungen sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Eine wesentliche Größe zur Charakterisierung von Plasmen ist die Temperatur. Dabei ist es jedoch nicht erlaubt, von nur einer Temperatur zu sprechen, da sich Ionen, Elektronen und Neutralteilchen nicht in einem thermischen Gleichgewicht befinden müssen. Daher werden unterschiedliche Temperaturen T_e , T_i , T_n eingeführt. Nichtgleichgewichtsplasmen, oder auch nicht-thermische Plasmen weisen deutlich verschiedene Temperaturen T_e , T_i , T_n auf. Es treten hochenergetische Elektronen mit Energien von einigen eV, also Temperaturen von ca. 10000 K bis 100000 K auf, während sich die Neutralgastemperatur in einem Bereich von 300 K - 1000 K bewegt. Demnach kann in einem Nichtgleichgewichtsplasma eine Chemie mit "heißen Elektronen" in einer kalten Restgasphase ablaufen. Dies macht Nichtgleichgewichtsplasmen zu einem attraktiven Werkzeug für eine Vielzahl an industriellen Prozessen. Nichtgleichgewichtsplasmen lassen sich beispielsweise durch Glimm-, Korona- oder Hochfrequenzentladungen erzeugen.

Den Nichtgleichgewichtsplasmen gegenüber stehen Gleichgewichtsplasmen, auch als thermische Plasmen bezeichnet, bei denen alle Spezies die gleiche Temperatur von etwa 1000 K bis 50000 K aufweisen. Thermische Plasmen lassen sich durch leistungsstarke Bogen-, Funken-, Hochfrequenz-, oder Mikrowellenentladungen generieren und sind besonders geeignet zur Zersetzung chemischer Verbindungen (Plasmapyrolyse) oder zur Durchführung von Hochtemperaturreaktionen. Beispiele hierfür sind das "Cracken" von Kohlenwasserstoffen oder die Acetylsynthese. Thermische Plasmen sind in der Regel Hochdruckplasmen. Ihr Vorteil gegenüber den nichtthermischen Plasmen besteht in dem hohen Stoffumsatz, der mit Plasmen bei Atmosphärendruck oder Hochdruck erreicht werden kann.

2.2 Zündmechanismus und Entladungsformen

Die klassische Anordnung zur Erzeugung und Untersuchung von elektrischen Entladungen besteht aus einem mit einem Gas gefüllten, evakuierbaren Glasgefäß, in welches Anode und Kathode z.B. in Form von einfachen Metallplatten integriert sind, einer Gleichspannungsquelle sowie Geräten zur Messung von Strom und Spannung. Der Gasdruck p liegt typischerweise im Bereich zwischen wenigen mbar und etwa 100 mbar und die Elektrodenabstände d im Bereich von einigen mm bis mehreren cm. Da in einem Gas durch zufällige Ereignisse, ausgelöst durch äußere Einflüsse wie einfallendes UV-Licht, kosmische Strahlung oder natürliche radioaktive Strahlung, ständig frei bewegliche Ladungsträger vorhanden sind, kann ein erster Stromfluß erfolgen, sobald von außen eine Spannung an die Elektroden angelegt und somit im Gasraum ein elektrisches Feld erzeugt wird. Erhöht man die Spannung kontinuierlich, so stellt sich abhängig von der Ladungsträgerkonzentration ein nur noch sehr schwach ansteigender Sättigungsstrom ein. Diese Sättigung tritt deshalb auf, weil alle durch äußere Einflüsse erzeugten Ladungsträger sofort nach ihrer Bildung und einer sehr kurzen Beschleunigungsphase zu den Elektroden an diesen entladen werden. Diese unselbständigen Entladungen werden auch als Dunkelentladungen bezeichnet (siehe Abb. 2.1). Der Terminus Dunkelentladung deutet darauf hin, daß das von der Entladung emittierte Licht vernachlässigbar ist und auch eine Ladungsträgererzeugung durch Photoionisation, die höhere Entladungsströme bewirken würde, weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Bei hinreichend hoher elektrischer Feldstärke

$$E = \frac{U}{d} \quad (2.1)$$

und genügend großen freien Weglängen kommt es zu einer lawinenartigen Vermehrung der ursprünglich vorhandenen Ladungsträger durch ionisierende Stöße der Elektronen mit den Neutralteilchen. Dieser Lawinenprozeß wird durch einen Ionisierungskoeffizienten, den 1. Townsend-Koeffizienten charakterisiert:

$$\alpha = A \cdot p \cdot e^{-\left(\frac{B \cdot p}{E}\right)}. \quad (2.2)$$

Der 1. Townsend-Koeffizient ist abhängig von der Gasart, dem Druck und der elektrischen Feldstärke und gibt an, wieviel Ionenpaare gebildet werden, wenn ein Elektron eine Strecke von 1 cm durchläuft. Die empirischen Konstanten A und B hängen nur von der Gasart ab und sind für definierte E/p -Bereiche in vielen Standardwerken tabelliert.^[19, 20]

Die eigentliche Zündung des Plasmas, der Übergang von der unselbständigen Entladung zur selbständigen Entladung wird aber auch noch durch andere Prozesse signifikant beeinflusst. Vor allem Oberflächenprozesse an den Elektroden, welche die Freisetzung von sogenannten Sekundärelektronen fördern, werden durch einen Sekundärverstärkungskoeffizienten γ , den 2. Townsend-Koeffizienten, berücksichtigt. Dieser Koeffizient γ ist als Kenngröße für eine Entladung schlecht geeignet, da sein Wert nur als ein effektiver Summenkoeffizient vieler verschiedener Prozesse experimentell bestimmt werden kann und von Experiment zu Experiment starken Schwankungen unterworfen ist.

$$\gamma = \gamma_i + \gamma_p + \gamma_m + \dots \quad (2.3)$$

Die dominanten Prozesse sind dabei die Auslösung von Sekundärelektronen durch Ioneneinschlag auf der Kathode (γ_i) und durch den Photoeffekt an der Kathode (γ_p), gefolgt von dem Einschlag von metastabilen oder schnellen Atomen auf der Kathode (γ_m) sowie anderen Oberflächen- und Volumenprozessen, deren Anteil aber als gering eingestuft werden kann.

Sowohl die primäre Gasverstärkung $e^{\alpha \cdot d}$ als auch die sekundäre Verstärkung müssen die Verlustprozesse kompensieren, vor allem die Entladung der Ladungsträger an den Elektroden sowie die Rekombination von Ladungsträgern. Daraus ergibt sich folgende Zündbedingung:

$$\gamma(e^{\alpha \cdot d} - 1) = 1 \quad (2.4)$$

Um eine selbständige Entladung zu zünden bzw. aufrecht zu erhalten, muß ein primäres Elektron, das an der Anode entladen wurde, durch mindestens ein sekundäres Elektron ersetzt werden, das an der Kathode oder im Gas freigesetzt wird. Die dazu erforderliche Spannung wird daher auch als Zündspannung bezeichnet. Man kann eine Bestimmungsgleichung für die

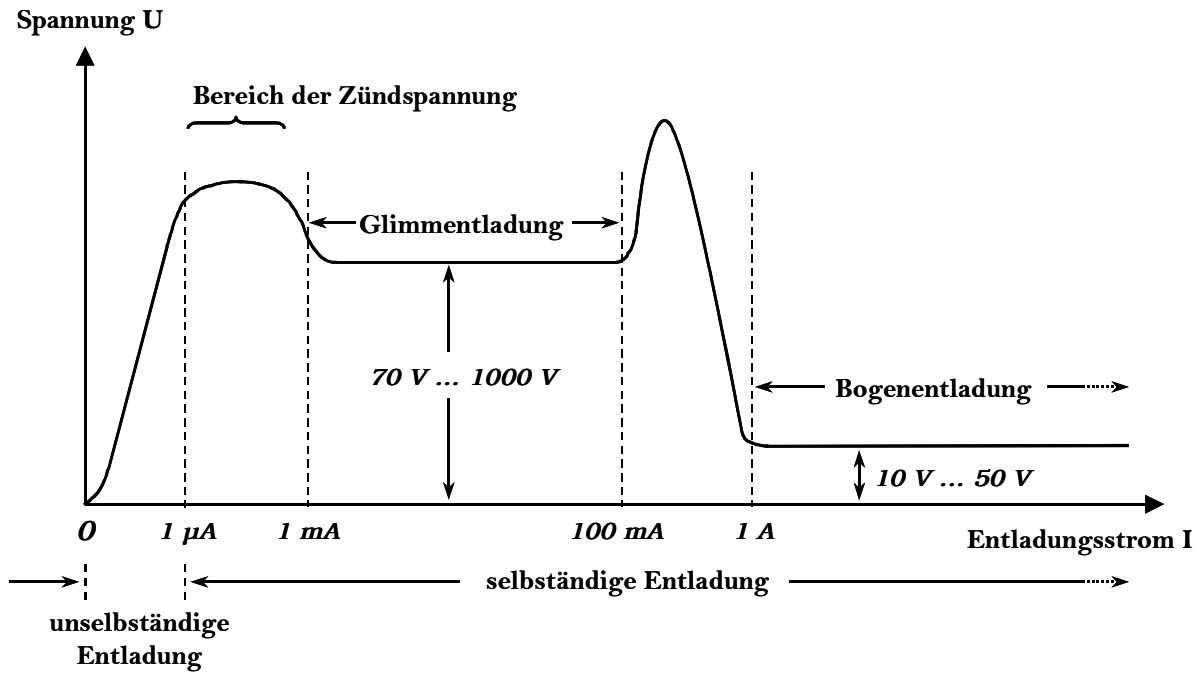


Abbildung 2.1. Strom-Spannungs-Charakteristik einer elektrischen Gasentladung.^[18]

Zündspannung U_Z ableiten, indem man die Gleichungen (2.1), (2.2) und (2.4) ineinander einsetzt und nach U_Z auflöst:

$$U_Z = \frac{B \cdot (p \cdot d)}{C + \ln(p \cdot d)} \quad (2.5)$$

mit

$$C = \ln \frac{A}{\ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)}. \quad (2.6)$$

Diese Gleichung ist die bekannte Paschen-Formel, deren Bedeutung für unser Projekt in Kapitel 2.3 näher erläutert wird.^[19] Da bei Gleichspannungsbetrieb die Vermehrung der freien Ladungsträger sich immer weiter fortsetzen und damit der Strom immer weiter ansteigen würde, muß dieser durch einen in Serie geschalteten Widerstand begrenzt werden. Durch die entsprechende Auswahl des Widerstandes läßt sich dann ein definierter und konstanter Entladungsstrom einstellen. Die dazugehörige, zur Aufrechterhaltung der Entladung benötigte Spannung, wird als Brennspannung U_B bezeichnet.^[18]

Wie man aus Abbildung 2.1 entnehmen kann, befindet man sich nach der Zündung je nach Größe des Entladungsstroms in verschiedenen Bereichen von Entladungsformen. Der Bereich der Zündspannung wird auch als Townsend-Entladungsbereich bezeichnet, wobei es unterschiedliche Darstellungen gibt, inwieweit sich der Bereich der Dunkelentladungen noch

in den Townsend-Bereich erstreckt.^[21, 22] Die abfallende Spannungsflanke nach der Zündung wird auch schon dem Bereich der Glimmentladungen als subnormale Glimmentladung zugeordnet.^[21] Die Glimmentladungen (*glow discharges*), wie sie auch als Niederdruckentladungen von Leuchtstofflampen her bekannt sind, werden mit Brennspannungen von wenigen hundert Volt betrieben, bei Strömen von 0.1 mA bis 100 mA. Dem Glimmentladungsbereich schließt sich der anormale Glimmentladungsbereich mit einer stark ansteigenden Spannung bei zunehmendem Stromfluß an. Immer höher angelegte Spannungen führen schließlich zur Ausbildung einer Bogenentladung. Da an der Kathode durch die hohe angelegte Spannung sehr große Stromdichten erzwungen werden, wird die Kathode einem intensiven Ionenbeschuß ausgesetzt. Es kommt zur starken Erwärmung der Kathode und daraus resultierend zu der thermischen Emission von Elektronen, die nun ihrerseits zur Ladungsträgerbildung durch Stoßionisation beitragen. Dies hat ein Absinken der Brennspannung zur Folge, so daß sich Bogenentladungen durch kleine Brennspannungen um 10 V - 50 V und sehr hohe Stromdichten von 400 A/cm² - 5000 A/cm² auszeichnen. Anwendungen finden diese Bogenentladungen in extrem hellen Scheinwerfern von Automobilen der Oberklasse, als Plasmabrenner zum Schmelzen von Stählen oder hochschmelzender Metalle und bei der Acetylsynthese.

Man kann die Entladungsformen aber auch nach der Art des eingesetzten Elektrodensystems charakterisieren. Diese sollen hier nur kurz vorgestellt werden. Koronaentladungen bilden sich an spitzen Elektrodenteilen in einem stark inhomogenen elektrischen Feld aus. Eine typische Koronaanordnung ist beispielsweise ein dünner Draht, umgeben von einem Zylinder mit großem Durchmesser.^[18] Dielektrisch behinderte Entladungen, auch Barrierenentladungen (*dielectric barrier discharges*, DBDs) genannt, entstehen, wenn man die beiden Elektroden durch mindestens einen Isolator (Dielektrikum) voneinander trennt. Der Isolator verlangt den Betrieb mit hohen Wechselspannungen (einige kV), deren Frequenzen in einem Bereich zwischen 500 Hz und 500 kHz liegen. Die Barrierenentladung besteht in der Regel aus kurzlebigen filamentären Mikroentladungen bei geringem Entladungsstrom. Sowohl die Barrierenentladung als auch die Koronaentladung lassen sich auch bei Atmosphärendruck betreiben. Die wichtigste Anwendung der Koronaentladung ist die als Elektrofilter zur Staubabscheidung in Abgasen. Des weiteren findet man sie in Fotokopierern und Laserdruckern. Barrierenentladungen werden neben ihrem bekanntesten Einsatzgebiet, der Ozon-Synthese, auch als Excimer UV-Lampen, zur Abgasreinigung und Oberflächenmodifikation eingesetzt.^[23] Es gibt auch noch die Hohlkathoden- und Mikrohohlkathodenentladungen, die auf dem bereits von Paschen beschriebenen Hohlkathodeneffekt beruhen.^[24, 25]

Schließlich kann man die Entladungstypen auch noch nach den eingesetzten Spannungsformen unterscheiden. Beginnend mit der Gleichspannungsentladung (DC) kann man diese auch pulsen (pulsed DC). Eine Wechselspannungsentladung (AC) gilt ab einer Frequenz von einigen hundert kHz als hochfrequent (HF). Die Hochfrequenzentladung geht dann bei mehreren hundert MHz kontinuierlich in die Mikrowellenentladung über, die man dann allerdings nicht mehr zu den Plasmen zählen darf, die „elektrisch“ erzeugt werden.^[18]

Da im Rahmen unseres Projektes fast ausschließlich Hochfrequenzgeneratoren (13.56 MHz) als Plasmageneratoren zum Einsatz kamen, wird hier auf die Hochfrequenz noch einmal etwas näher eingegangen. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, die Hochfrequenz in ein Plasma einzukoppeln: auf induktivem oder kapazitivem Wege. Die Einkopplung auf induktivem Wege erfolgt über eine um ein Entladungsrohr gewickelte Spule, während bei der kapazitiven Einkopplung häufig einfache Parallel-Platten-Reaktoren oder Barrel-Reaktoren genutzt werden. Ein wesentlicher Vorteil der HF-Entladungen gegenüber DC betriebenen Entladungsformen besteht darin, daß die Elektroden aufgrund der in HF-Plasmen auftretenden Verschiebungsströme keinen direkten Kontakt zum Plasma aufweisen müssen. So wird der Eintrag von Verunreinigungen durch das Elektrodenmaterial in das Plasma unterbunden und gleichzeitig eine längere Lebensdauer der Elektrodensysteme selbst sichergestellt. Kapazitiv gekoppelte HF-Entladungen werden für eine Vielzahl von plasmatechnischen Prozessen eingesetzt, wie beispielsweise zur Schichtabscheidung auf Substrate oder beim Ätzen von Wafern zum Erstellen integrierter Schaltkreise in der Mikroelektronik. Die meisten dieser Prozesse werden in einem Niederdruckbereich von einigen Pa gefahren.

Neben diesen Hochfrequenzentladungen im Niederdruckbereich wird aber auch in den letzten 10 Jahren über atmosphärische Glimmentladungen berichtet, die sich mit Hochspannungen im kHz-Frequenzbereich an Parallel-Platten-Reaktoren mit Dielektrikum in sehr reinen Gasen erzeugen lassen. Die Stabilität dieser Entladungen hängt stark vom gewählten Frequenzbereich ab und schlägt bei zu hoch gewählten Frequenzen in filamentäre Entladungsformen um. Eine aktuelle Zusammenfassung mit umfangreichen Referenzen hierzu enthält [26].

2.3 Mikrostrukturierte Elektrodensysteme (MSE)

Bereits 1889 fand Friedrich Paschen (1865–1947) experimentell, daß sich die Zündspannung U_Z für eine Gasentladung nicht verändert, solange das Produkt $p \cdot d$ konstant gehalten wird (eine Ausnahme bilden sehr hohe Drücke), d.h. die Zündspannung ist eine Funktion von $p \cdot d$ (Paschen-Gesetz).^[27] Die erst später mit Hilfe des Townsend-Zündmodells abgeleitete

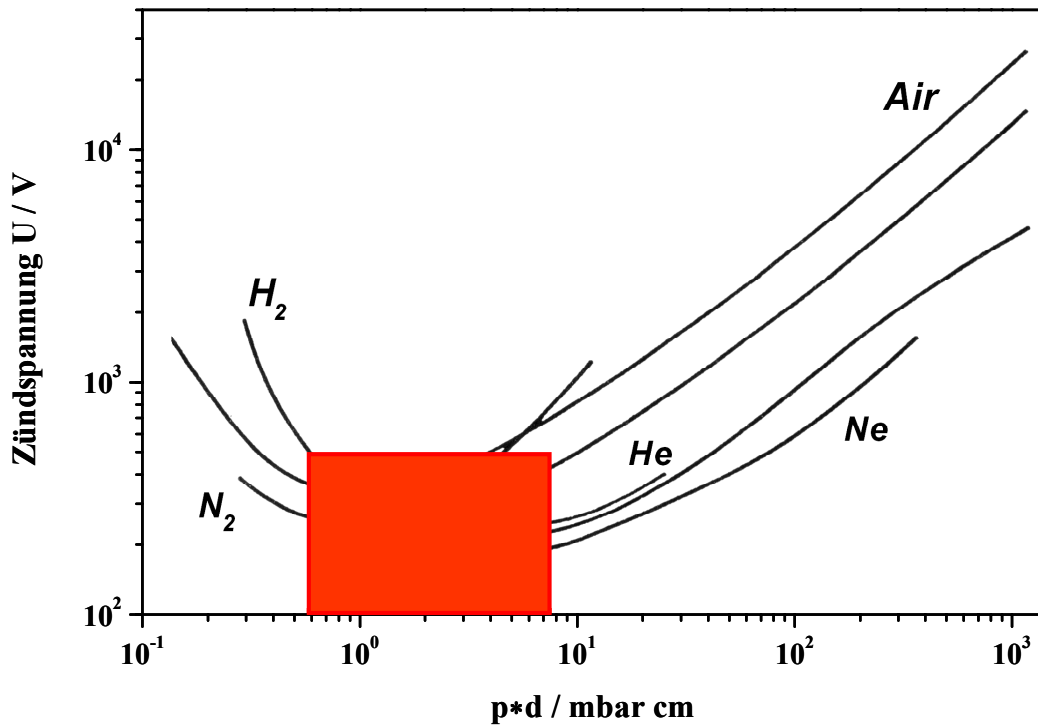


Abbildung 2.2. Experimentelle Paschen-Kurven für verschiedene Gase.^[19]

Paschen-Formel (Gleichung 2.5) bestätigt die experimentell ermittelten Werte. Wie man in Abbildung 2.2 leicht erkennen kann, besitzen alle sogenannten Paschen-Kurven ein Zündminimum. In diesem von der Gasart abhängigen Paschen-Minimum benötigt man eine minimale Zündenergie bzw. Zündspannung. Diese wird durch das Auffinden des Maximums α_m von Gleichung (2.2) bestimmt, das der minimalen Zündenergie entspricht:

$$\left(\frac{E}{p} \right)_m = \left(\frac{U_z}{p \cdot d} \right)_m = B \quad (2.7)$$

Der Parameter B [$V \text{ mbar}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] wird in diesem Zusammenhang auch als Stoljetow-Konstante bezeichnet.^[20] $U_z(p \cdot d)_{\min}$ hängt dabei von der Konstanten C aus Gleichung (2.5) ab. Links vom Paschen-Minimum erfolgt ein steiler Anstieg der Zündspannung, weil sich aufgrund des geringer werdenden Drucks ein zunehmender Mangel an Stoßpartnern einstellt, der durch mehr erfolgreiche Stoßionisierungsereignisse gemessen an allen Stoßereignissen kompensiert werden muß. Jedoch liegen die experimentell gefundenen Spannungen unter den nach Gleichung (2.5) erwarteten, weil vor allem bei sehr geringen Drücken die Feldemission bei ausreichend hohen inhomogenen Feldstärken zunehmend zur Elektronenauslösung

beiträgt.^[19] Rechts vom Paschenminimum ist der etwas schwächere Anstieg zu höheren Drücken hin auf die kleiner werdende mittlere freie Weglänge zurückzuführen.^[18]

Das Paschen-Gesetz ist ein Spezialfall der in der Gasentladungsphysik wichtigen „Ähnlichkeitsbeziehungen“. Elektrische Gasentladungen sind durch eine Vielzahl von Parametern (Spannung, Strom, Gasdruck, usw.) gekennzeichnet, die untereinander häufig komplizierte Abhängigkeiten zeigen. Zweck der Ähnlichkeitsbeziehungen ist es, Parameter zusammenzufassen. Diese Gruppierungen sind als „reduzierte Parameter“ bekannt, zu denen auch das aus dem Paschen-Gesetz bekannte Produkt $p \cdot d$ gehört. Einen weiteren wichtigen Parameter stellt die reduzierte Feldstärke E/p dar. Man kann mit Hilfe der Ähnlichkeitsbeziehungen aus dem Verhalten einer Gasentladung unter gegebenen Bedingungen auf das Verhalten einer zweiten, geometrisch ähnlichen Entladung unter veränderten Bedingungen schließen, so daß eine Herauf- bzw. Herabskalierung unter Verwendung von bereits bekannten, tabellierten experimentellen Daten möglich ist. So weisen z.B. zwei Entladungsanordnungen mit den verschiedenen Elektrodenabständen d_1 und d_2 die gleiche Zündspannung U_Z auf, wenn für die beiden Gasdrücke p_1 und p_2 gilt:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{d_2}{d_1} \quad (2.8)$$

Laut Abbildung 2.2 liegen die Paschen-Minima für fast alle Gase zwischen $p \cdot d$ -Werten von ca. 1 mbar cm und 10 mbar cm. Will man nun in einem Druckbereich bis zu Atmosphärendruck (1000 mbar) bei moderaten Spannungen zünden (bis 500 V) so müssen die Elektrodenabstände d im μm -Bereich liegen. Dies illustriert Abbildung 2.3. Auf dieser Gesetzmäßigkeit beruht die Wahl der **Mikrostrukturierten Elektrodensysteme (MSE)** als Plasmaquelle. Hält man z.B. den Elektrodenabstand mit $d = 70 \mu\text{m}$ konstant und variiert den Druck zwischen 100 mbar und 1000 mbar, so hält man sich im rot straffierten Bereich der Paschen-Kurven in Abbildung 2.2 auf. Hier befindet man sich bei den Gasen Helium und Neon bei 1000 mbar im Paschenminimum. Bei den Gasen Stickstoff und Argon ist eine Reduzierung des Elektrodenabstands auf unter $70 \mu\text{m}$ notwendig, um im Paschenminimum bei Atmosphärendruck zünden zu können.

Bei Elektrodenabständen von weniger als $100 \mu\text{m}$ und moderaten Spannungen von wenigen hundert Volt ergeben sich Feldstärken, die ausreichen, um Elektronen auch bei hohen Drücken und somit geringen freien Weglängen so zu beschleunigen, daß sie kinetische Energien von über 10 eV aufnehmen können. Dies ist eine Energie, die ausreicht, eine Reihe plasma-chemischer Prozesse zu initiieren.

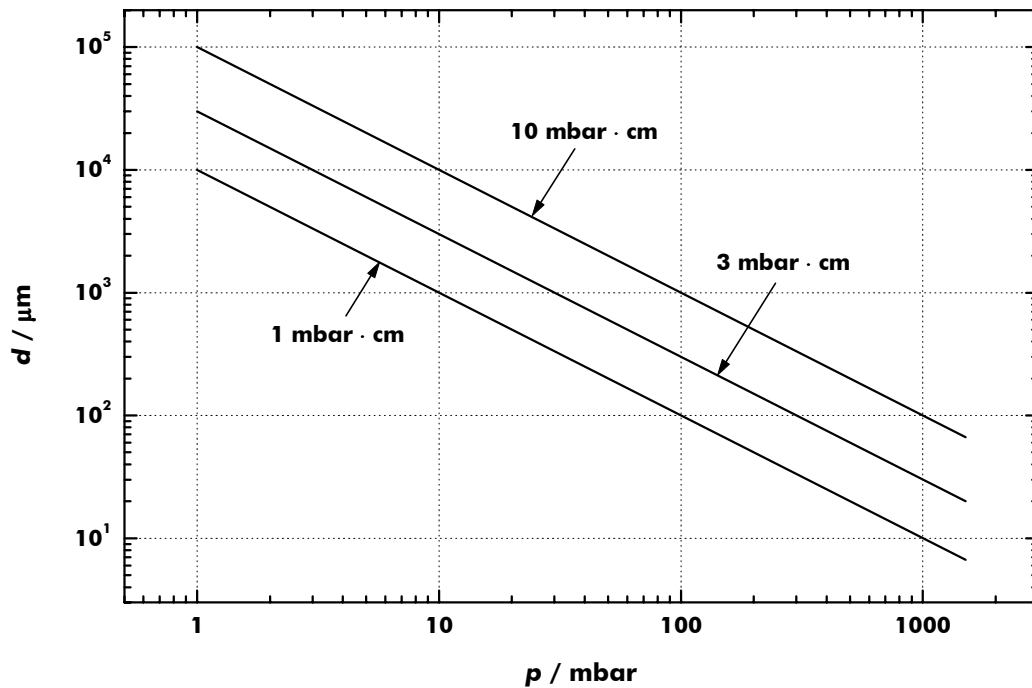


Abbildung 2.3. Graphische Darstellung des Elektrodenabstands d in Abhängigkeit vom Druck p gemäß der für Glimmentladungen gültigen Ähnlichkeitsbeziehung $p \cdot d = \text{konstant}$.^[28]

2.4 Hochfrequenzentladungen mit Mikrostrukturierten Elektrodensystemen (MSE)

Der in Kapitel 2.2 vorgestellte Townsend-Zündmechanismus gilt streng genommen nur für Gleichspannungsentladungen (insbesondere Glimmentladungen). Dieses Modell darf aber auch für Entladungen verwendet werden, die von einer Wechselspannungsquelle (sogar einer Hochfrequenzquelle) erzeugt werden. Dazu müssen aber bestimmte Bedingungen erfüllt sein. Um diese näher erläutern zu können, muß man erst einmal darstellen, was eine Hochfrequenzentladung allgemein von einer Gleichspannungsentladung unterscheidet.

Wird bei niedrigen Gasdrücken (unter 1 mbar) an die Elektroden einer Entladungsanordnung mit Elektrodenabständen d von mehreren mm bis cm anstelle einer Gleichspannung eine hochfrequente Wechselspannung angelegt, so bewegen sich die in einem Gas in geringer Anzahl stets anwesenden freien Ladungsträger mit der Frequenz ($f = \omega / 2 \pi$; in unserem Fall $f = 13.56 \text{ MHz}$) des elektrischen Feldes:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.9)$$

Bei einer nicht zu hoch gewählten Frequenz gilt dies sowohl für Elektronen als auch für Ionen. Übersteigt sie jedoch einen Wert von einigen MHz, so können die Ionen aufgrund ihrer gegenüber den Elektronen hohen Masse und der damit verbundenen Trägheit mit zunehmender Frequenz den Richtungsänderungen des Feldes nicht mehr folgen. Sie können damit gegenüber den Elektronen und den Gefäßdimensionen (Elektrodenabstand) als ruhend angesehen werden. Somit können die Betrachtungen im folgenden vereinfachend auf die durch Elektronen hervorgerufene elektrische Leitfähigkeit eines Plasmas beschränkt werden.

Bei der Hochfrequenzleitfähigkeit eines Plasmas handelt es sich um eine komplexe Größe mit realen und imaginären Anteilen, so daß zwei Grenzfälle unterschieden werden können: Für den Fall vernachlässigbarer Stoßprozesse oder aber bei sehr hohen Frequenzen tritt in der Bewegung der Elektronen gegenüber dem die Bewegung verursachenden elektrischen Feld ein Phasenwinkel von 90° auf. Demzufolge können die Elektronen im zeitlichen Mittel keine Energie aus dem Feld aufnehmen und der fließende Strom ist ein reiner Verschiebungsstrom (induktiver Fall). Eine andere Situation liegt hingegen vor, wenn das Geschehen in der Entladung vollständig durch Stöße bestimmt wird (ohmscher Fall): Stößt ein Elektron mit einem Schwerteilchen zusammen, so gerät die Bewegung des Elektrons geringfügig aus der im induktiven Fall vorliegenden Phasenverschiebung von 90° . Durch diese Abweichung kann das Elektron nun Energie aus dem Hochfrequenzfeld aufnehmen und im Plasma treten dadurch erste ohmsche Verluste auf. Nachfolgende Stoßprozesse erlauben es einem Elektron dann weitere Energie aus dem elektrischen Feld aufzunehmen, so daß es schließlich in der Lage ist, Ionisierungsprozesse zu induzieren. Kommt es dann letztendlich zu einer lawinenartigen Vermehrung der Ladungsträger – dem elektrischen Durchbruch – bringen Stöße das anfangs rein induktive Verhalten des Plasmas zunehmend in den ohmschen Bereich. Durch die stoßverursachte Phasenverschiebung kann das Plasma nun kontinuierlich Energie aus dem Feld aufnehmen.^[18]

Bei einem stationär betriebenen HF-Plasma müssen aufgrund von Verlustprozessen unter Aufnahme von Wirkleistung aus dem Hochfrequenzfeld ständig Ladungsträger neu im Plasmavolumen erzeugt werden. Mit zunehmender Frequenz verringert sich der Verlustbeitrag der Entladung der Ladungsträger an den Elektroden, bis er die Größenordnung der Verluste durch Rekombination erreicht oder unterschreitet. Der wesentliche Verlustprozeß einer HF-Entladung besteht in der ambipolaren Diffusion der Ladungsträger (dies bezeichnet eine mittelschnelle, gemeinsame Diffusion beider Ladungsträgersorten) zu den Wänden des Plasmareaktors, wo nachfolgend Rekombinationsprozesse ablaufen. Da die Verlustbeiträge der Diffusion und der Rekombination unabhängig von der gewählten Frequenz gegenüber

dem Entladungsprozeß der Ladungsträger an den Elektroden bei Gleichspannung wesentlich geringer ausfallen, sinken natürlich auch mit zunehmender Frequenz die zur Zündung und Aufrechterhaltung eines Plasmas erforderlichen Wechselspannungswerte gegenüber den Gleichspannungswerten.^[29]

Verringert man nun die Elektrodenabstände bis in den μm -Bereich, so muß man die Frage erörtern, ob die Ionen immer noch gegenüber den Elektroden als ruhend betrachtet werden dürfen. Denn wenn gilt, daß die Schwingungsamplitude z_0 der Elektronen im elektrischen Wechselfeld größer als $d/2$ ist, dann ist die Hochfrequenzentladung nicht mehr diffusionsbestimmt, sondern driftbestimmt.^[20] Gilt diese Bedingung sogar für die Ionen, d.h. sie driften zwischen den Elektroden hin und her und erreichen selbst in großen Anteilen die Elektroden innerhalb einer Halbperiode, so kann man auch für die Hochfrequenzentladungen den Townsend-Zündmechanismus für Gleichspannungsentladungen als Zündmodell verwenden. Man muß dabei allerdings beachten, daß die Schwingungsamplituden der Ionen von den erforderlichen Zündfeldstärken, dem Druck, der Temperatur, dem Stoßquerschnitt und der Masse der verschiedenen Gase abhängen. Die Zündfeldstärken wiederum hängen von anderen gasspezifischen Parametern ab (Ionisierungsenergie, Freiheitsgrade, Anregungszustände etc.). Deshalb muß für jedes Gas einzeln ermittelt werden, inwieweit das Townsend-Modell dem realen Zündmechanismus entspricht.

Die Schwingungsamplituden z_0 können mit der Lösung der Bewegungsgleichung berechnet werden, die um einen druckabhängigen Reibungsterm erweitert ist:^[22]

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + m \langle v_m \rangle \frac{dz}{dt} = e E_0 \sin(\omega t) \quad (2.10)$$

Dabei ist im Reibungsterm $\langle v_m \rangle$ die mittlere Impulsübertragungsfrequenz, welche eine Funktion der druckabhängigen Gasdichte n_g , der Relativgeschwindigkeit v_{rel} und des Impulsübertragungsquerschnittes σ_m ist.^[20]

$$\langle v_m \rangle = n_g \cdot \langle v_{rel} \rangle \cdot \sigma_m \quad (2.11)$$

Die Relativgeschwindigkeit geht hier gemittelt ein:

$$\langle v_{rel} \rangle = \left(\frac{8 k T}{\pi \mu} \right) \quad (2.12)$$

Der Impulsübertragungsquerschnitt σ_m kann durch den wesentlich bekannteren und häufiger tabellierten Stoßquerschnitt σ angenähert werden. Dann wird Gleichung (2.11) zum Lorentz-Kollisionsterm $\langle v_c \rangle$.^[22] Da dieser Term ebenfalls eine gemittelte Größe ist, liefert die Lösung von Gleichung (2.10) nur Amplituden, die auf einem gemittelten Reibungsterm beruhen.

Deshalb werden alle daraus errechneten Größen ebenfalls als gemittelt bezeichnet, obwohl eine Mittelung über die Größen selbst nicht zugrunde liegt. Man erhält als Lösung die Schwingungsgleichung der Ladungsträger im Wechselfeld:

$$z = -\frac{e E_0 v_c}{m \omega (\omega^2 + v_c^2)} \cos(\omega t) - \frac{e E_0}{m (\omega^2 + v_c^2)} \sin(\omega t) \quad (2.13)$$

Leitet man diese Gleichung ab, so erhält man die (mittlere) Driftgeschwindigkeit v_d

$$v_d = \frac{e E_0 [v_c \sin(\omega t) - \omega \cos(\omega t)]}{m (\omega^2 + v_c^2)} \quad (2.14)$$

bzw. über die Nullwerte der Ableitung die (mittlere) Schwingungsamplitude z_0

$$z_0 = \frac{e E_0}{m \omega \sqrt{\omega^2 + v_c^2}} \quad (2.15)$$

oder besser die maximale (mittlere) Driftamplitude. Der Begriff maximal bezieht sich hier auf die absoluten Maxima von Gleichung (2.13). Über die (mittleren) Driftgeschwindigkeiten kann man die (mittleren) kinetischen Energien der Ionen ermitteln, so daß man eventuell Aussagen über den 2. Townsend-Koeffizienten γ oder mögliches Sputtern der Elektroden machen kann.

3. Experimentelles

3.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

Abbildung 3.1 zeigt den für die Studien zum Einsatz von Mikrostrukturierten Elektroden-systemen als Plasmaquelle verwendeten allgemeinen experimentellen Aufbau in einer schematischen Übersicht. Die einzelnen Elemente des Aufbaus lassen sich in einige größere Einheiten zusammenfassen (in Abb. 3.1 kursiv beschriftet). Im Zentrum befindet sich die Versuchskammer, in der die realisierten MSE (verschiedene Designs und Größen) auf eine speziell gefertigte Halterung (siehe Abb. 3.2) montiert wurden, wobei die Versuchskammer so konstruiert ist, daß sie je nach Art der durchzuführenden plasmadiagnostischen Messungen ohne größeren Aufwand den Erfordernissen angepaßt werden kann (z.B. Einbau von zusätzlichen Fenstern, Montage eines Photomultipliers etc. siehe Kapitel 5.2). Die detailliert

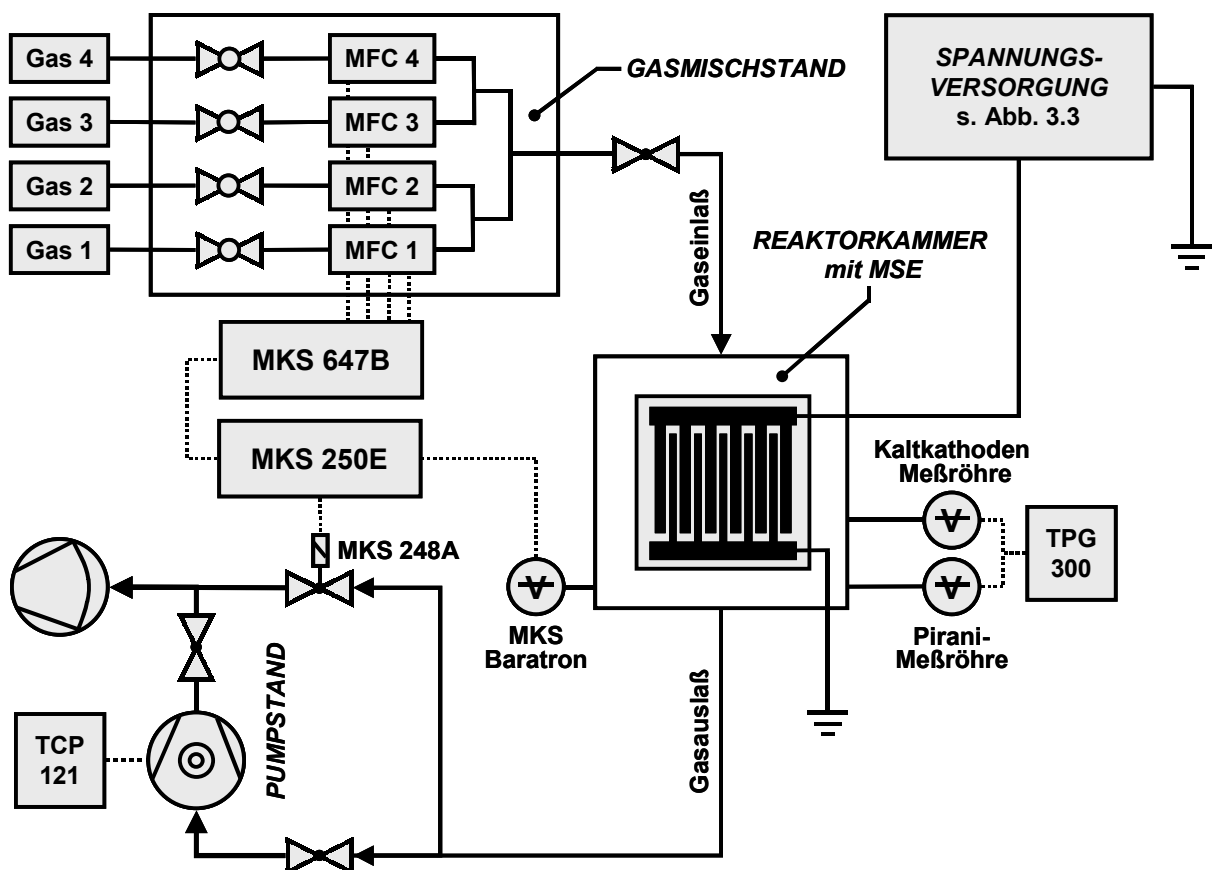


Abbildung 3.1. Experimenteller Aufbau. – Plasmareaktor mit Gasversorgung. MFC Gasflußregler (engl. Mass Flow Controller), MKS 647B Mehrkanalbetriebsgerät zur Steuerung der MFC, MKS 250E Kontroll- und Steuereinheit für automatisches Ventil MKS 248A, TCP 121 Antriebselektronik für Turbopumpe, TPG 300 Anzeige-/Steuergerät für Druckmeßröhren.

in Abbildung 3.1 dargestellten Komponenten dienen dem Gasmanagement. Zur Evakuierung des Plasmareaktors wird ein Turbopumpstand mit trockener Vorpumpe verwendet, während beim Betrieb der Entladung die Vorpumpe über einen Bypass allein für den Durchfluß des Prozeßgases sorgt. Das Gas bzw. Gasgemisch wird nach entsprechender Sollwertvorgabe durch einen selbst aufgebauten Mischstand mit vier Gasflußreglern (MFC) am Reaktoreinlaß bereitgestellt. Der Prozeßdruck hingegen kann unabhängig davon nach Voreinstellung über ein automatisches Ventil am Reaktorauslaß geregelt werden. Die Überwachung des Drucks erfolgt je nach Bedarf (Evakuieren, Füllen des Reaktors, Plasmabetrieb) mit drei nach verschiedenen Prinzipien arbeitenden Meßröhren (Pirani, Kaltkathode, kapazitiv).

In Abbildung 3.1 ist die Spannungsversorgung als weitere größere Einheit des experimentellen Aufbaus aus Gründen der Übersicht nur ganz allgemein angedeutet (siehe Kapitel 3.2). Ebenso enthält Abbildung 3.1 keine Details zu den zur *in-situ* Plasmadiagnostik bzw. zur online Endproduktanalytik eingesetzten analytischen Methoden. Diese Techniken werden im einzelnen in Kapitel 5.1 (Optische Emissionsspektroskopie, OES), Kapitel 5.2 (Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie, LIF) und Kapitel 8.3 (Quadrupolmassenspektrometrie, QMS) detailliert vorgestellt.

Zu Beginn des Projektes wurden unterschiedliche Halterungen für die MSE eingesetzt, die für einen Betrieb mit Gleichspannung (DC) optimiert worden waren.^[28] Da sich aber der DC-Betrieb als nicht erfolgversprechend für Realisierung der Projektziele erwies (siehe Einleitung), wurden für den Betrieb mit hochfrequenter Wechselspannung (RF, 13.56 MHz) die Halterungen weiter optimiert und mit zusätzlichen Funktionen versehen. Die letzte Optimierung für die in Kapitel 4 erläuterten MSE-Testmessungen ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Sie erlaubt den schnellen und unproblematischen Wechsel der MSE und dient dazu, neue Geometrien ersten Funktionstests unterziehen zu können oder diese bezüglich des maximalen Arbeitsdruckbereichs und der erforderlichen RF-Leistungseinkopplung bzw. Zündspannung zu charakterisieren.

Da beim Betrieb mit Hochfrequenz keine filamentären Entladungen mit hohen Stromdichten auftreten, konnte der elektrische Kontakt über einfache, entsprechend gebogene Klemmkontakte aus Messing oder Kupfer (ca. 25 mm × 10 mm, Dicke 0.5 mm) realisiert werden. Dazu wurden zwei in die Halterung eingebrachte Bohrungen zu Isolationszwecken beidseitig mit Keramikhülsen versehen und anschließend die Klemmen sowie die elektrischen Zuführungen mit einfachen Messingschrauben wie in Abbildung 3.2 gezeigt befestigt.

In die Halterung, die für eine bessere Wärmeableitung aus Messing gefertigt wurde, ist eine Wasserkühlung integriert, die sich direkt unter der fixierten MSE befindet.

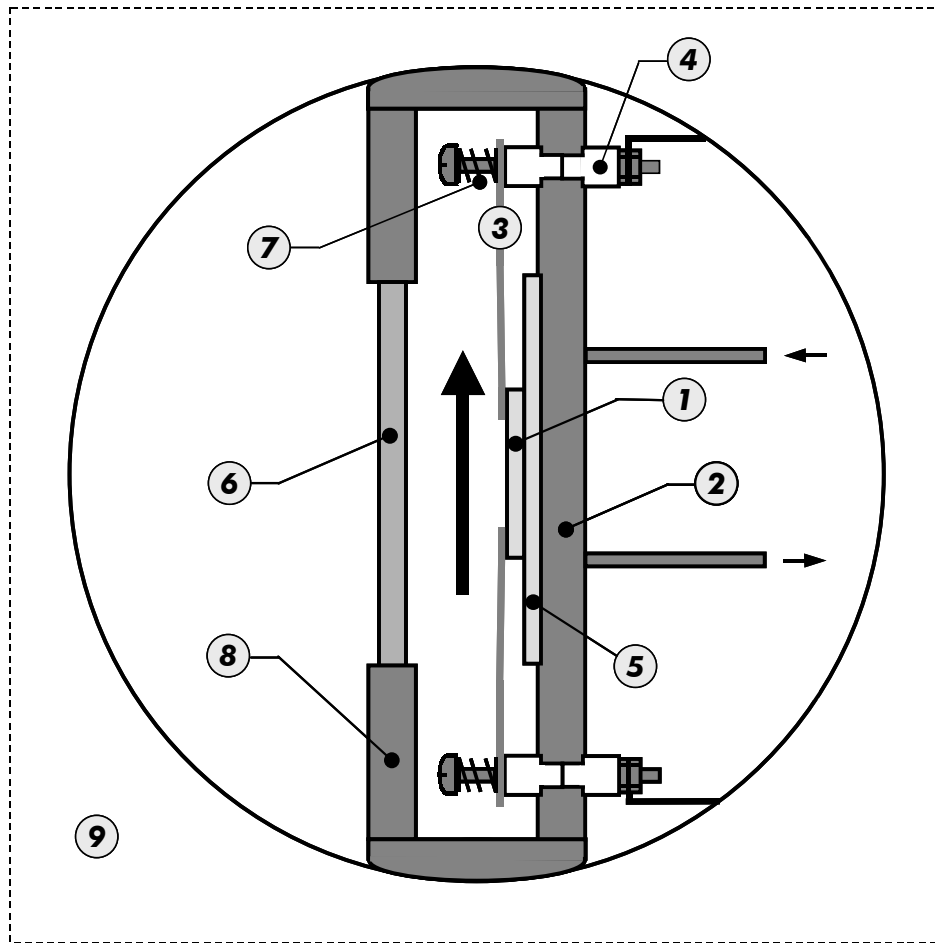


Abbildung 3.2. Reaktorkammer zur Durchführung quantitativer Messungen. – Blick von oben in die Versuchskammer. Der Betrieb der MSE erfolgt mit hochfrequenter Wechselspannung (13.56 MHz). 1 MSE, 2 Halterung und Kühlkörper aus Messing, 3 Kupfer- oder Messingklemme, 4 Keramikhülse, 5 Thermoelement, 6 Quarzfenster für emissionsspektroskopische Untersuchungen oder sonstiger optischer Analyse, 7 Stahlfeder, 8 Reaktormodul aus Aluminium, 9 Versuchskammer.

Zwischen der Halterung und der MSE befindet sich für Temperaturmessungen ein selbst gefertigtes Thermoelement vom K-Typ. Die beiden 125 μm -Drähte (Alumel und Chromel) wurden zusammengelötet und auf einer Al_2O_3 -Keramik (0.5 mm) in einer Vertiefung mit Hilfe von Glaslot fixiert. Die Lötstelle (Meßpunkt) befindet sich direkt unterhalb des Zentrums der MSE.

Im RF-Betrieb wurden in dieser Versuchskammer auch quantitative Messungen zum Abbau von CF_4 mittels Quadrupolmassenspektrometrie durchgeführt (Kapitel 10.3). Für diese Messungen war es deshalb notwendig, eine definierte Führung des Gasstroms durch die Kammer und damit durch die Entladung zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurde zu Beginn des Projektes ein Reaktormodul konstruiert, welches das Reaktorvolumen auf einen etwa 100 cm^3 ($70 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) großen Kanal begrenzt und nach Bedarf in die Kammer eingesetzt werden konnte. Die Abmessungen wurden so gewählt, daß auch mit MSE

größerer Abmessungen (siehe Kapitel 4) quantitative Messungen möglich waren. Die Einbringung einer zusätzlichen Gasführung aus Plexiglas in das Reaktormodul erlaubte es, das Reaktionsvolumen nochmals auf etwa 3.5 cm^3 ($5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$) zu reduzieren. Kleinere Volumina waren mit dieser Konstruktion nicht zu realisieren, da die elektrische Kontaktierung bereits einen relativ großen Raumbedarf aufweist.

In der vorderen Wand des Moduls befindet sich ein Quarzfenster ($\varnothing 40 \text{ mm}$), welches zum einen die Durchführung von emissionsspektroskopischen Untersuchungen ermöglichte (siehe Kapitel 5.1) und zum anderen dazu genutzt wurde, Digitalphotos von der Entladung anzufertigen.

Die Zu- und Abführung des Gases bzw. des Gasgemisches erfolgte standardmäßig über zwei Blenden (aus Aluminium) mit einer rechteckigen Öffnung von $20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ in den Seitenwänden des Moduls (nicht dargestellt).

Wie man an dem eingezeichneten Gasstrom in Abbildung 3.2 leicht erkennen kann, wird das Gas unabhängig vom realisierten Reaktionsvolumen (siehe oben) senkrecht an den Elektroden der MSE vorbeigeleitet. Dieser Aufbau war also nicht geeignet, die im Rahmen des Projektes entwickelten und gefertigten Mikroreaktoren (siehe Kapitel 8) optimal mit Gas zu versorgen, da das Gas in diesem Aufbau ebenfalls nur an dem Mikroreaktor vorbeigeleitet wird. Es kann also nur durch Diffusion in den Mikroreaktor eindringen. Deshalb wurde eine neue Versuchskammer entworfen und gebaut, die ein Ergebnis aus allen bis dahin durchgeführten Projektmessungen und gemachten Erfahrungen darstellt und eine für die Mikroreaktoren optimierte Gasführung besitzt. Diese neue Kammer wird in Kapitel 8.3 ausführlich beschrieben und erhält für die folgenden Kapitel die Bezeichnung *Testkammer 2*. Die in diesem Kapitel beschriebene Versuchskammer mit Reaktormodul wird als *Testkammer 1* referiert.

3.2 Spannungsversorgung

Zu Beginn des Projektes wurden die MSE-Plasmen noch mit Gleichspannung betrieben. Die Spannungsquelle lieferte Spannungen bis zu 5 kV bei maximal 5 mA in beiden Polaritäten (Typ PS 350, Fa. Stanford Research Systems). Um den Entladungsstrom zu limitieren und somit die MSE vor Beschädigung zu schützen, wurde ein Ballastwiderstand in Serie zur MSE geschaltet (Stromlimit max. 2 mA). Da aber nur sehr wenige Messungen mit Gleichspannung durchgeführt wurden, soll auf eine detaillierte Beschreibung der Spannungsversorgung hier verzichtet werden.

Für den Betrieb der MSE mit hochfrequenter Wechselspannung wurde die in der Industrie weitverbreitete Frequenz von 13.56 MHz ($\lambda = 22.12$ m) ausgewählt, wobei die Einkopplung der elektrischen Energie in das Plasma kapazitiv erfolgt. Als Alternative zu den 13.56 MHz sind prinzipiell auch 27.12 MHz oder aber 40.68 MHz als Anregungsfrequenz denkbar, mit der Frequenz steigt jedoch in der Regel auch der Kostenaufwand. Bei den drei genannten Frequenzen handelt es sich um sogenannte ISM-Frequenzen, die für industrielle (Industrial), wissenschaftliche (Scientific) und medizinische (Medical) Anwendungen freigegeben sind. Entsprechende Generatoren sind in großer Auswahl standardmäßig kommerziell verfügbar.

In Rahmen dieses Projektes wurden zwei Systeme der Firma ENI Germany, Stuttgart, eingesetzt (siehe Abbildung 3.3). Neben dem RF-Generator (Typ ACG-3B 300 W bzw. Typ ACG-6B 600 W) als zentrale Komponente setzen sich diese im einzelnen aus einem Anpassungsnetzwerk (Typ MW-5D bzw. Typ MW-10D) mit zugehöriger Kontroll- und Steuerelektronikeinheit und einer gesonderten Fernsteuerungseinheit (Typ RFC-5MW für beide Systeme) für das Anpassungsnetzwerk zusammen. Eine Sonde (V/I-Probe™) zur Messung der Spannung, des Stroms, der Gesamtimpedanz und des Phasenwinkels wurde zwischen Anpassungsnetzwerk und Versuchssystem inklusive MSE geschaltet. Diese wird über eine mitgelieferte Windows™-Oberfläche mittels Personalcomputer gesteuert. Zur Spannungsversorgung der Kontrolleinheit des Anpassungsnetzwerks wurde ein hierfür in der Elektronikwerkstatt des Instituts angefertigtes 24 V DC / 5 A Netzteil verwendet.

Die Leistung des RF-Generators ist im Bereich von 0 W bis 300 W (bzw. 600 W) in 1 W Stufen regelbar, wobei die Ausgangsimpedanz $50\ \Omega$ beträgt. Dies setzt aber voraus, dass sowohl die Impedanz der angehängten Last, sowie das zur Verbindung benutzte Koaxialkabel ebenfalls eine Impedanz von $50\ \Omega$ aufweisen. Ein Plasma besitzt jedoch eine von zahlreichen äußeren Parametern (z.B. vom ablaufenden plasmachemischen Prozeß) abhängige, zeitlich variable und von $50\ \Omega$ verschiedene komplexe Impedanz. Aus diesem Grund wird ein sogenanntes Anpassungsnetzwerk (*engl.* Matching Network, Matchbox) als Bindeglied zwischen RF-Generator und Gasentladung benötigt, dessen Aufgabe darin besteht, die ohmschen und kapazitiven Anteile des Plasmas mit der vom Generator vorgegebenen Impedanz von $50\ \Omega$ in Übereinstimmung zu bringen. Dies geschieht beim MW-5D Netzwerk (*L*-Typ) über zwei motorgesteuerte Kondensatoren und einer nicht variablen Spule, die zusammen einen elektrischen Schwingkreis bilden. Die Abstimmung der Kondensatoren kann sowohl automatisch als auch manuell (0–100 %) über das RFC-5MW Modul erfolgen. Bei einer RF-Leistung zwischen 10 W und 300 W wird der Abstimmungsbereich mit $10\ \Omega - 600\ \Omega$ angegeben.

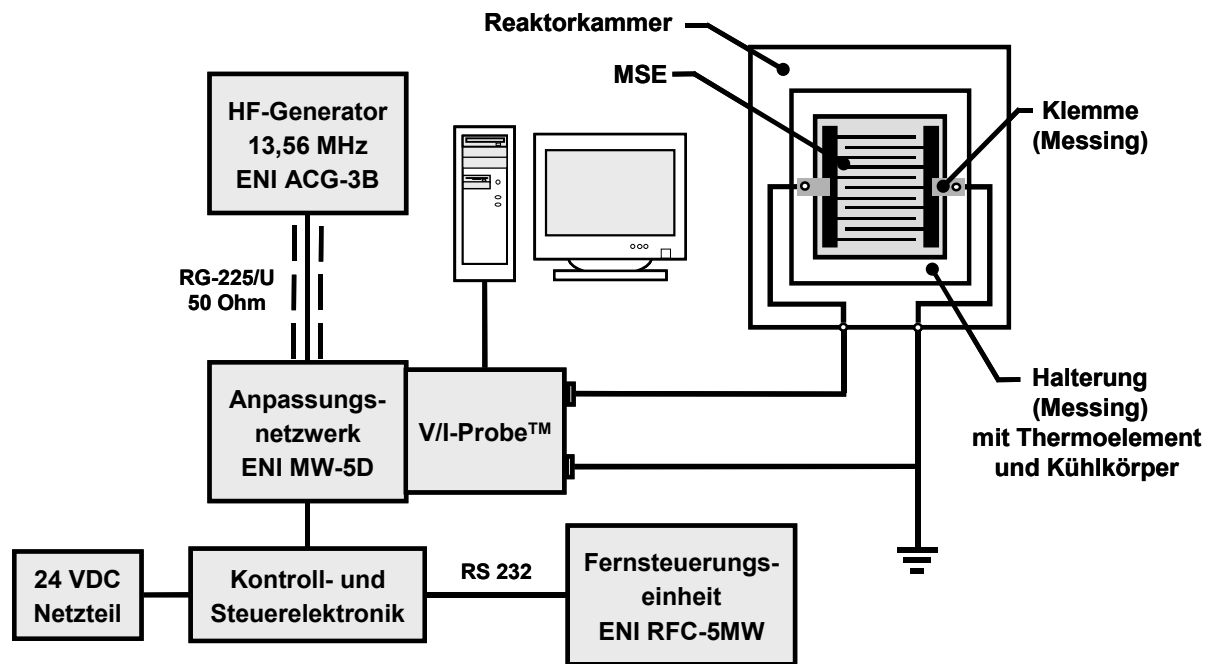


Abbildung 3.3. Elektrische Versorgung hochfrequente Wechselspannung (13,56 MHz).

Der Trennkondensator des MW-5D setzt sich aus vier parallel geschalteten Kondensatoren à 47 pF zusammen.

Um die einzelnen Parameter einer 13.56 MHz Hochfrequenzentladung (z.B. Strom, Spannung, tatsächlich eingekoppelte Leistung) zuverlässig bestimmen zu können, ist es erforderlich, die entsprechenden Messungen zwischen dem Anpassungsnetzwerk und der Plasmaquelle durchzuführen. Dies wird jedoch dadurch erschwert, daß hier nicht die auf einer Impedanz von 50 Ω basierende, standardisierte Meßtechnik eingesetzt werden kann (zwischen Generator und Netzwerk ist dies ohne weiteres möglich). Im Rahmen des Projektes wurde deshalb zur Impedanz-Analyse eine spezielle Sonde (V/I-Probe™ der Fa. ENI Germany) eingesetzt, welche direkt am RF-Ausgang des Netzwerkes mittels einer Koaxialverbindung montiert ist. Die V/I-Probe™ soll für optimale Meßergebnisse in einer koaxialen Umgebung betrieben werden, deshalb wurde nach Herstellerangaben mit Hilfe von Kupferflachband, das den Skineffekt am besten kompensiert, eine nahezu koaxiale Verbindung zu den elektrischen Vakuumdurchführungen hergestellt. Innerhalb der Versuchskammer wurden massive Kupfer- und Messingleitungen mit mindestens 1 mm Durchmesser benutzt.

Prinzipiell sollte die Entfernung zwischen einem Anpassungsnetzwerk und einer Plasmaquelle möglichst gering gehalten werden, um Leistungsverluste zu minimieren. Im hier vorgestellten Versuchsaufbau betrug die Gesamtlänge der Leitungen nicht mehr als 20 cm – 25 cm.