

## 8. Der Mikroreaktor

### 8.1 Aufbau des Mikroreaktors

#### 8.1.1 Anforderungen an den Mikroreaktor:

Neben der Anforderung, dass der zu entwickelnde Mikroreaktor als Plasmaquelle mikrostrukturierte Fingerelektroden verwenden muss, wurden folgende notwendige Merkmale für den Reaktor herausgearbeitet:

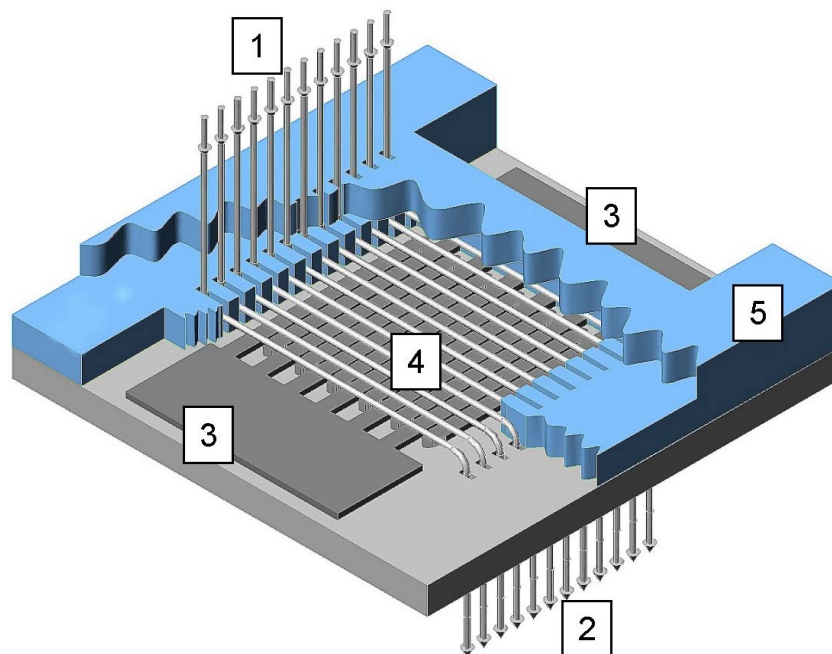
- Aufnahmeaum für die Elektrodenstruktur
- Zuführung der Hochfrequenz zum Elektrodensystem
- Reaktorkammer oder anders gearteter Raum zum Stattfinden der erwünschten Reaktion
- Gasführung (Gasein- und -auslässe) zu der Reaktorkammer und von dieser weg
- Integrierbarkeit des Layouts des Mikroreaktors als Reaktorzelle in einen Multireaktor
- Beständigkeit gegen die verwendeten und entstehenden Prozessgase, insbesondere Fluor

Die Aufnahme der Elektrodenstruktur kann so erfolgen, dass diese zuerst auf einem Substrat aufgebaut wird und das Substrat später als Bodenplatte für den Reaktor dient (vgl. Abb. 8.1 Punkt 3). Dies ermöglicht es, Elektrodensystem und den Rest des Reaktors getrennt voneinander herzustellen und erst am Ende des Fertigungsverlaufs zu verbinden, wobei dieser Schritt nicht mehr kritisch für die Elektrodenstruktur ist, wie es z.B. in dem in Kap. 4.3.2.8 dargestellten laserstrukturierten Elektroden der Fall ist.

Als einfache Lösung zur Zuführung der Hochfrequenz bieten sich Pads an, wie sie in Abb. 8.1 mit Markierung 3 dargestellt sind. Hierüber kann gleichzeitig eine Fixierung des Reaktors auf dem Versuchsstand stattfinden. Die Möglichkeit, die Reaktorzellen später im Multireaktor elektrisch parallel schalten zu können ist ebenfalls gewährleistet (vgl. Kap. 9.1).

Im Gegensatz zu Elektrodensystemen, bei denen ein Hindurchzwingen des Prozessgases durch den eigentlichen Plasmaraum sowieso erfolgt (z.B. bei Mikrohohlkathoden<sup>[25]</sup>), muss dies bei den verwendeten Fingerelektroden extra vorgesehen werden. Da die Plasmen sich meist flächig mit einer beobachtbaren Dicke bis etwas 0,5 mm ausbilden, liegt es nahe, die

Elektroden mit einer flachen Reaktorkammer abzudecken und durch diese einen gleichförmigen Gasstrom hindurchzuleiten, in dem dann die erwünschten Reaktionen stattfinden. Die Gleichmäßigkeit des Gasstroms ist wichtig für das Erreichen von hohen Gasdurchsätzen bei gleichzeitig hohen Abbauraten, da dazu eine geringe Varianz der Verweilzeitverteilung nötig ist. Möglichst alle Teile des Gasstroms sollen nur so lange wie zum erwünschten Abbaugrad nötig in der Reaktorkammer verweilen. Dies kann durch gezielt eingesetzte Strömungswiderstände an Ein- und Ausgang der Reaktorkammer geschehen. Diese bilden gleichzeitig die Gaseinlässe und -auslässe in und aus dem gesamten Mikroreaktor.



**Abbildung 8.1.** Schema des Reaktors (1: Abgas, 2: gereinigtes Gas, 3: HF-Kontakte, 4: Fingerelektroden, 5: Reaktorkammer aus Foturan<sup>®</sup>).

Die Integrierbarkeit des Layouts des Mikroreaktors in das eines Multireaktors ist von entscheidender Bedeutung, da mit den Mikroreaktoren wesentlich einfacher verschiedene Designvariationen der Gasführung und Elektroden getestet werden können. Dazu werden unterschiedliche Designs von Elektrodengeometrien auf einem Wafer prozessiert, vereinzelt und getestet. Die besten Varianten können dann im Multireaktor integriert werden.

Es müssen entweder gegen das Fluorplasma beständige Materialien verwendet werden oder diese mit beständigen Schichten geschützt werden. Dies kann z.B. durch die Verwendung von Nickel und Oxidkeramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) geschehen. Diese passivieren sich in Kontakt mit Fluor

durch eine fest an der Oberfläche anhaftende Fluoridschicht. Andererseits lässt Foturan® eine besser auflösende Strukturierung zu als Oxidkeramik. Insbesondere die Mikrostrukturierung von Keramik scheint noch lange nicht serienreif und kostengünstig zu sein.<sup>[45]</sup> Daher wurde angestrebt, in den weniger fluorbelasteten Stellen (und ggf. auch als Substrat für das Elektrodensystem) Foturan® zu verwenden und dieses mit einer Schicht aus Oxidkeramik (vgl. Kap. 4.2) zu versehen.

Auf diesen Überlegungen basiert das in Abb. 8.1 dargestellte Design in qualitativer Hinsicht. Es soll jedoch auch auf das Zustandekommen der Abmessungen eingegangen werden. Ein- und Auslassöffnungen wurden möglichst schmal gestaltet, um einen möglichst hohen Strömungswiderstand zu bieten. Die Größen sind so gewählt, dass man beim Foturan®-Prozess auf keinen Fall auflösungsbedingte Schwierigkeiten zu erwarten hat (insbesondere beim Ätzen der Einlasskanäle, da das gelöste Material auch abtransportiert werden muss). Ein zu hoher Strömungswiderstand, der erhebliche Pumpleistungen erfordern würde, ist kaum möglich. Mikrokanäle besitzen meist einen erstaunlich geringen Strömungswiderstand, da sie zwar einen geringen Querschnitt haben aber auch sehr kurz sind. Im vorliegenden Fall liegt der berechnete Druckabfall (aus Gleichungen der Strömungsmechanik und CFD-Modellen) bei annehmbaren Gasdurchsätzen zwischen den Punkten 1 und 2 in Abb. 8.1 bei insgesamt nur 20 Pa. Es hat sich auch gezeigt, dass bei der verwendeten Zahl von Kanälen schon nach einer kurzen Einlaufstrecke eine konstante Strömungsgeschwindigkeit herrscht.

Die Größe der Reaktorzelle ist so gewählt, dass sie sich später gut auf einem 4-Zoll-Wafer integrieren lässt. Bei Zellengrößen von wesentlich mehr als 12...15 mm Kantenlänge wird durch unbesetzte, nur teilweise auf dem Wafer liegende Zellen der zur Verfügung stehende Platz nur schlecht genutzt. Die Zellen sollen allerdings nicht zu klein sein, damit störende Einflüsse der seitlichen Reaktorwände gering bleiben, bzw. durch den notwendigen Abstand zum Plasma nicht zu viel Raum ungenutzt bleibt. Zudem sind auch die seitlichen Reaktorwände von der für das Plasma nutzbaren Fläche abzuziehen. Ähnliches gilt für den Raumbedarf der Gaseinlasskanäle und der Auslasskanäle. Eine Optimierung zwischen diesen beiden gegensätzlichen Einflussfaktoren führte zu einer Kammerabmessung von 7,2 mm Breite und 8,4 mm Länge. Mit dem Raumbedarf für Wände, Gasführung und Hochfrequenzpads ergibt sich eine Grundfläche von 15 mm x 15 mm für den Reaktor. Als Höhe der Kammer wurde 1 mm gewählt. Dadurch kommt das Plasma nicht in intensiven Kontakt mit der Foturanstruktur und es können in der Herstellung 1 mm dicke Foturanwafer verwendet werden, die sehr gut handhabbar sind.

### 8.1.2 Realisierung des Mikroreaktors

Der Reaktordeckel wird aus Foturan<sup>®</sup> hergestellt. Dazu werden die Layouts von Reaktordeckel mit den Gaszuführungen und das der Reaktorkammer auf zwei verschiedene Foturanwafer belichtet und diese anschließend getempert. Das beim Belichten von  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$  oxidierte Cer reduziert Silberionen zu Atomen ( $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ ). Diese bilden im ersten Tempersschritt zunächst selbst Kristalle, die beim zweiten Tempersschritt dem Glas als Kristallisationskeime dienen. Nach dem Abkühlen liegt in den belichteten Zonen polykristallines Glas vor. Beim Ätzen mit Ultraschallunterstützung in einer Ätzmischung aus hauptsächlich 10%iger Flusssäure werden bevorzugt die zwischen den Kristallen liegenden Bereiche abgetragen und die gelösten Körner (3...5  $\mu\text{m}$  Durchmesser) herausgespült. Die nun strukturierten Glaswafer können bei etwas über 500°C und einer geringen Andruckkraft direktgebondet werden. Diese Arbeiten wurden i.d.R. beim Projektpartner mgt mikrogas technik AG durchgeführt. Der aus zwei Ebenen hergestellte Glasverbund bildet nun die Reaktorkammer mit den Kanälen für die Gaszufuhr.

Da die Oberflächen nun relativ rauh sind (als Unterlage und Auflage wird Oxidkeramik verwendet), müssen sie für eine optimale Oberflächengüte (=optisch glatt) zunächst geschliffen und poliert werden. Im Projektverlauf hat sich jedoch gezeigt, dass ein Schleifen zum Planarisieren genügt. Foturan als Silikat-Glas ist nicht fluorbeständig, es wird mit der in Kap. 4 beschriebenen Oxidkeramikschrift überzogen. Dazu wurde ein spezieller Halter für die verwendete Sputteranlage konstruiert und gefertigt, der nicht nur die Foturanteile aufnehmen kann, sondern gleichzeitig auch als Schattenmaske fungiert, da ein völliges Überziehen der Struktur ein späteres Direktbonden unmöglich machen würde.

Die ersten hergestellten Reaktoren mit Fingerelektroden aus Gold-Dünnschichten und maximal 20  $\mu\text{m}$  dicken galvanisierten Fingerelektroden verwendeten als Elektrodenträger noch Foturan. Das Direktbonden konnte bei 20  $\mu\text{m}$  Schichtdicke gerade noch verwendet werden ohne zusätzliche Maßnahmen zur Spaltüberbrückung zu ergreifen. Bei den wenig später verwendeten 100  $\mu\text{m}$  dicken Elektroden musste mit einer Wafersäge in die Reaktordeckel eine entsprechend tiefe Ausfräsung eingearbeitet werden.

Es zeigte sich im weiteren Projektverlauf in den Versuchen zu den Elektrodenstrukturen, dass ein Keramiksubstrat für die Elektrodenstrukturen aufgrund der hohen thermischen Schockbelastbarkeit und der beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegebenen Resistenz gegen Fluor günstiger für die gegebene Anwendung ist als Foturan bzw. Glas. Zudem wurde festgestellt, dass ab einer Elektrodendicke von mehr als 20  $\mu\text{m}$  ein Ablösen der Metallstrukturen vom Foturan<sup>®</sup>

stattfindet, wenn dieses auf 530°C erhitzt wird, um den Reaktordeckel darauf zu bonden. Vielfältige Risse im Substrat und an den Elektroden anhaftende Glasteilchen weisen darauf hin, dass nicht eine Ablösung der Elektroden vom Substrat aufgrund zu niedriger Schichthaftung stattfindet, sondern die Ursache unterschiedlich hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten sind. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Foturan<sup>®</sup> und Oxidkeramik recht nahe zusammenliegen, wurde von nun an die Strategie verfolgt, Reaktorkammer und Deckel aus Foturan<sup>®</sup> herzustellen und später mit dem Elektrodensystem, das auf Oxidkeramik aufgebracht werden soll, zu verbinden.

Die daher erfolgende Verwendung von Oxidkeramik als Substrat für die Elektroden ergibt einige zusätzliche Schwierigkeiten:

- Nichttrivialität des Bondens von Deckel und Elektrodensystem
- Unmöglichkeit, die Gasauslässe im Elektrodensystem photolithographisch herzustellen (vorher: Foturan<sup>®</sup>-Prozess)
- Unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten von Elektrodensystem und Reaktordeckel im Betrieb

Ein Direktbonds des Gehäuses auf Oxidkeramik ist nicht möglich, im Gegenteil werden beim Foturan<sup>®</sup>-Prozess als Unterlage zum Vermeiden von unerwünschten Anhaftungen Oxidkeramikplatten verwendet. Daher wurde untersucht, ob ein Direktbonds von Foturan<sup>®</sup> durch Haftvermittler erreicht werden kann. Untersucht wurden gesputterte Schichten der Metalle Chrom, Chrom-Gold, Chrom-Kupfer. Es wurde folgender Prozess unter Stickstoffatmosphäre verwendet:

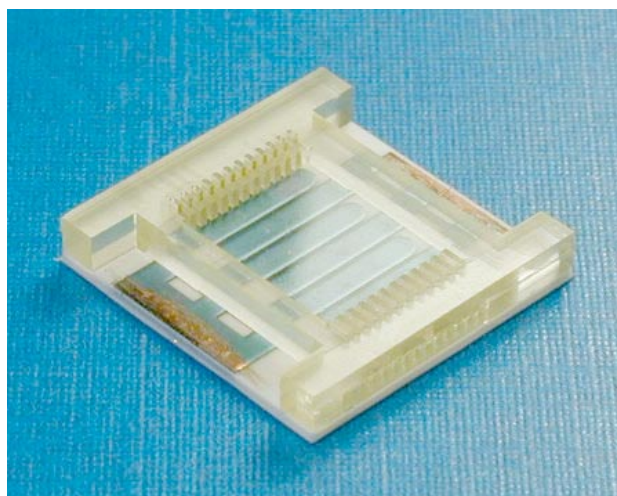
**Tabelle 8.1.** Programm zum Bonden von Foturan<sup>®</sup>.

Schritt	Rampensteigung / (°C / min)	Zieltemperatur / °C	Haltezeit / min
1	2	490	0
2	1	530	900
3	1	25	0

Es zeigte sich aber, dass mit keiner der genannten Schichten ein Verbund der beiden Materialien zu erreichen war. Deshalb wurde versucht Glaslot zu verwenden. Dies ist

allerdings nur mit kleinen Flächen machbar. Bei größeren Flächen zeigten sich beim Erkalten Risse. Aus der Literatur bekannt ist das Laserlöten von Keramik und Glas. Am IMT steht auch ein Nd:YAG-Laser zur Verfügung, allerdings wurde nicht versucht, diese Möglichkeit anzuwenden, da in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht mit dem Erreichen eines zuverlässigen Prozesses zu rechnen war. Eine Klebeverbindung mit SU-8 ist nicht gegen die Fluorradikale im Plasma beständig, da der Kleber aber nicht direkt dem Plasma ausgesetzt ist, wurde dies zumindest als vorübergehende Lösung für einige Versuche verwendet. Es zeigte sich aber, dass die Temperaturbeständigkeit nicht hoch genug ist. Aktuell wird eine Klebeverbindung aus Silikon (Sylgard 184) verwendet. Zwar ist dieses Material ebenfalls nicht gegenüber Fluorradikalen inert oder passivierend, doch besitzt es eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit als SU-8.

Zur Herstellung der Gasauslassöffnungen im Keramiksubstrat wurde zunächst ein gepulster Nd:YAG-Laser verwendet. Da sich allerdings aufgrund der geringen Leistung z.T. sehr lange Prozesszeiten ergaben (3h pro Reaktorzelle) und auch Versuche mit wesentlich dünneren Keramiken nicht zu deutlichen Reduktionen der Herstellungszeit führten, wurde nach Alternativen gesucht. Versuche mit einer Wafersäge (Disco DAD 320), die nach dem Prinzip des Trennschleifens arbeitet, zeigten, dass sich in wesentlich kürzerer Zeit Gasauslassschlitze in einen Wafer einarbeiten lassen. Diese sind allerdings zur Regulierung der Strömungsbildung weniger günstig als parallele Löcher mit geringem Querschnitt. Da sich allerdings gleichzeitig zeigte, dass mehrere Gasauslässe mit geringem Querschnitt bei bestimmten Arbeitsgasen (vgl. Kap. 10.3) schnell mit entstehenden Feststoffen zugesetzt werden, wurde dieser Lösung der Vorzug gegeben.



**Abbildung 8.2.** Mikroreaktor mit Elektrodensystem auf Keramiksubstrat.

## 8.2 Strömungssimulation

### 8.2.1 Arten der Strömungssimulation und Plasmasimulation

Es gibt einige verschiedene Möglichkeiten zur Simulation reaktiver Gasströme. Die Methoden haben unterschiedliche Ansätze und daraus resultierende Vor- und Nachteile. Auch muss gesagt werden, dass einige der Verfahren noch immer Gegenstand der Forschung sind, also eine sichere Bedienung durch Dritte wie es z.B. bei der CFD (Computational Fluid Dynamics) der Fall ist kaum möglich ist. Hier existieren zahlreiche kommerziell erhältliche Programmpakete, die nicht nur die eigentlich zur Lösung der Simulation benötigten Solver, sondern auch Modellierer, Vernetzungstools und Visualisierungsprogramme zur Darstellung der Ergebnisse enthalten. CFDRC-ACE+, FLUENT, PLASMATOR, CFX5, ANSYS-FLOTTRAN und FLOW-3D sind z.B. weit verbreitete Programmpakete dieser Kategorie.

Da sich die CFD insbesondere für die Simulation reibungsbestimmter Fluide (Kontinuumsmodell) eignet, wird sie gerne mit anderen Modellen zu sogenannten Hybriden Modellen kombiniert, die dann z.B. chemische Reaktionen, Effekte durch Wandnähe oder Mehrphaseneffekte modellieren. Oft sind diese Modellierungen eigene Implementationen einer Forschergruppe und deren Gegenstand der Forschung, so dass sie nicht kommerziell zur Verfügung stehen. Zu nennen sind hier PIC (Particle in Cell), Monte-Carlo-Methode und Lattice-Boltzmann-Methode.

#### 8.2.1 Zielsetzung der Strömungssimulation für den Mikroreaktor

Die Simulation der Strömungsbildung und der Reaktionen, die im Reaktor stattfinden, sind auf zahlreichen Annahmen basiert, so dass man beispielsweise im Vergleich zu einer FEM-Rechnung für Spannungs- und Verformungszustand nicht durch Eingabe der Materialeigenschaften und der zu erwartenden Randbedingungen bzw. -werte das Ergebnis erhalten und anschließend verifizieren kann.

Vielmehr wurde durch einige Annahmen und Parametervariationen schließlich eine Modellierung gefunden, die die Vorgänge im Reaktor annähernd beschreiben kann. Der Nutzen dieser Modellierung liegt nicht in der Vorhersage des Ergebnisses, sondern vielmehr im besseren Verständnis der Vorgänge im Reaktor, des Einflusses verschiedener Größen und dem Auffinden möglicher Ansätze zur Verbesserung der Reaktorgeometrie.

### 8.2.2 Grundlagen der Strömungssimulation und Verwendete Software

Da auch chemische Reaktionen und Abbauraten berechnet werden sollen und dies mit einem Kontinuumsmodell gut modelliert werden kann, wurde angestrebt, eine kommerziell erhältliche CFD-Software zu verwenden. Dazu wurde geprüft, ob ein Kontinuumsmodell die Strömung überhaupt beschreiben kann. Die Knudsen-Zahl gibt das Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen zur geometrischen charakteristischen Länge  $L$  an: <sup>[56]</sup>

$$Kn = \frac{\lambda}{L}. \quad (8.1)$$

Nähert sich diese Kenngröße dem Wert 1 durch sehr kleines  $L$  (Mikrofluidik) oder sehr große  $\lambda$  (Vakuumtechnik), dann kann eine Strömung nicht mehr mit einem Kontinuumsmodell beschrieben werden. Für den Mikroreaktor sind die kleinsten Kanalabmessungen 200  $\mu\text{m}$ . Aus der kinetischen Gastheorie lässt sich für die verwendeten Gase ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) eine mittlere freie Weglänge  $\lambda$  von 6  $\mu\text{m}$  bis 14  $\mu\text{m}$  berechnen (Temperaturbereich 300 bis 500 K). Es ergibt sich für  $Kn$  ein Wertebereich von 0.03 bis 0.07. Somit ist die Verwendung eines Kontinuumsmodells zulässig.

Eine zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich im vorliegenden Fall durch die Anwesenheit von Fluor im Plasma. Durch seine hohe Elektronegativität bildet sich bevorzugt  $\text{F}^-$ . Die Anwesenheit negativer Ionen verhindert bei vielen Solvern eine Konvergenz und schränkt somit die Auswahl der Software ein.

Zur Berechnung der reaktiven Strömung mit CFD wurde das Softwarepaket CFDRC-ACE+ der Firma CFDRC (CFD Research Corporation, Huntsville, Alabama) verwendet. Dieses Programmpaket wird insbesondere wegen seiner guten Möglichkeiten der Fluid-Struktur-Interaktion (Pumpen, Ventile) für mikrotechnische Bauteile genutzt. Zudem ist die Simulation ausgiebiger chemischer Reaktionen – auch im Plasma – möglich. Bei der heute sehr bekannten Methode der FEM wird die aus einer Belastung resultierende im Bauteil gespeicherte Energie minimiert, wobei das Bauteil in der Modellierung in eine Vielzahl kleiner Blöcke zerlegt wird. Bei der CFD-Methode wird die Strömung ebenfalls in viele kleine Blöcke zerlegt, aber für die Beschreibung der Strömung werden die Navier-Stokes-Gleichungen verwendet. Diese verhalten sich ausgeprägt nichtlinear und erklären den hohen Rechenaufwand, der zur Berechnung einer Strömung notwendig ist. CFDRC-ACE+ verwendet die Finite-Volumen-Methode (FVM), um die beschreibenden Differenzialgleichungen in algebraische Gleichungen zu konvertieren. Der Vorteil der FVM ist die



Möglichkeit der Formulierung der Gleichungen direkt im physikalischen Raum, statt einer Transformation in einen Rechenraum.

Für die Plasmaausbildung ist insbesondere die ortsabhängige Elektronentemperatur  $T_e$  und die Elektronendichte  $n_e$  ausschlaggebend. In Abhängigkeit von diesen beiden Größen finden auch die Reaktionen in der Strömung statt: Über Elektronenkollisionsfrequenzen ist die Häufigkeit der jeweiligen Reaktionen definiert. Die Art der Reaktion (Ionisation, Rekombination, elastischer Stoß, inelastischer Stoß) bestimmt das Entstehen von Ionen, freien Elektronen und Radikalen. Insbesondere von letzteren sind auch die Abbauraten abhängig.

Das Programmpaket ist zwar in der Lage, Elektronendichte und Elektronentemperatur aus anliegenden äußeren elektrischen Feldern zu berechnen, aber für den Fall, dass unter Normaldruck gearbeitet werden soll, ergeben sich ungeheuer große Anforderungen an die Rechenleistung. Dies wird durch zwei Größen Debye-Länge  $\lambda_D$  und Plasmafrequenz  $\omega_p$  verursacht. Die Debye-Länge ist definiert als: <sup>[57]</sup>

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}}. \quad (8.2)$$

Sie beschreibt die charakteristische Längenausdehnung bei der Plasmaausbreitung ( $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante,  $k$ : Gaskonstante,  $T_e$ : Elektronentemperatur,  $n_e$ : Elektronendichte,  $e$ : Elementarladung). Potentialstörungen werden vom Plasma in einem ungefähren Abstand von  $\lambda_D$  ausgeglichen. Z.B. kann ein Plasma nicht durch ein leitfähiges Gitter hindurchdringen, dessen Öffnungen kleiner als  $\lambda_D$  sind. Umgekehrt muss bei einer Simulation die Zellengröße wesentlich kleiner als  $\lambda_D$  sein. Ebenso von Bedeutung ist die Plasmafrequenz  $\omega_p$ : <sup>[57]</sup>

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}. \quad (8.3)$$

Diese beschreibt die Frequenz, bei der die Elektronen Störungen des elektrischen Felds gerade noch durch ihre Wanderungsbewegung ausgleichen können. Bei einer Plasmasimulation müssen daher – wenn das elektrische Feld berechnet werden soll – die Zeitschritte kleiner gewählt werden als die der Plasmafrequenz entsprechende Umlaufzeit.

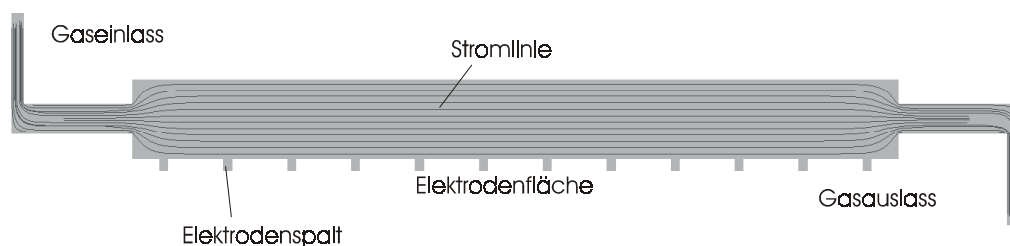
Da die Debye-Länge  $\lambda_D$  bei den betrachteten Atmosphärenplasmen auf die Größe einiger Mikrometer absinkt, ist eine Zellengröße von etwa  $1\mu\text{m}$  erforderlich, so dass selbst im 2D-Modell schon 10.000 Zellen für einen  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  großen Elektrodenpalt nötig sind. Kapazitiv eingekoppelte Plasmen, wie es bei den verwendeten Fingerelektroden der Fall ist, sind generell zeitabhängig zu simulieren, zudem ist dies auch notwendig, damit sich eine

Abbaurrate einstellen kann. Im vorliegenden Fall steigt die Plasmafrequenz  $\omega_p$  sehr hoch an (ca.  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), so dass die erlaubten Zeitschritte extrem klein werden.

Daher wurde der Weg gewählt, aus Versuchen überschlägig berechnete Elektronendichten und –temperaturen im Elektrodenspalt zu verwenden, um diese selbst als feststehende Bedingungen im Modell als Antriebskraft für die Reaktionen im Plasma zu verwenden. Dies ermöglicht es, das Modell mit wesentlich weniger Zellen und größeren Zeitschritten zu rechnen, als es sonst möglich wäre.

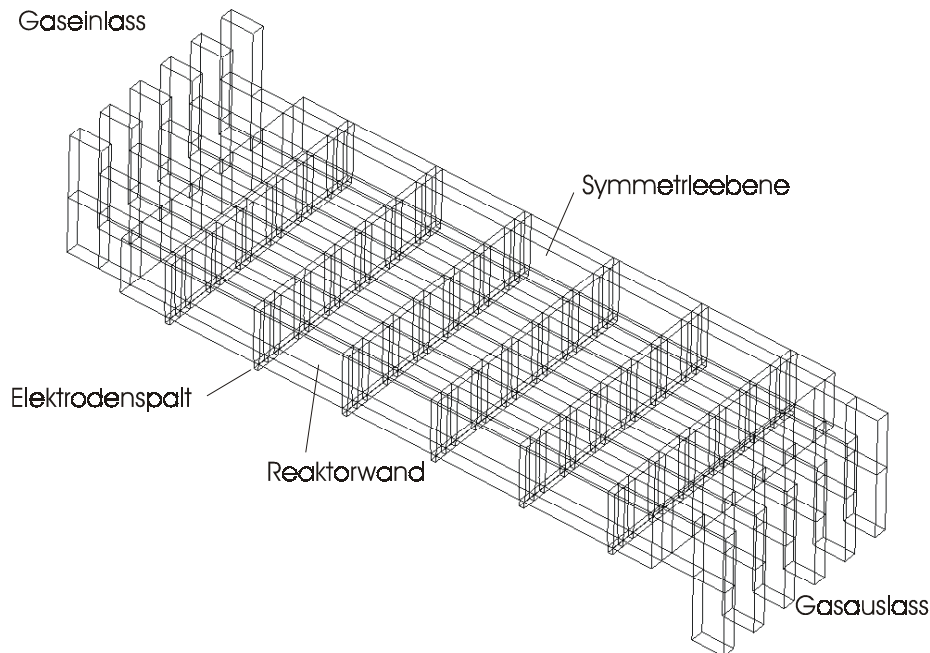
### 8.2.2 Geometrisches Modell – Vernetzung und Zellenzahl

Es wurden ein 2D-Modell und ein 3D-Modell entworfen. Die Vernetzung erfolgte ausschließlich strukturiert, da diese Netze eine bessere Konvergenz und somit auch eine geringere Rechenzeit ermöglichen. Die Gestalt des 2D-Modells ist in Abb. 8.3 zu sehen. Es handelt sich dabei um eine ausschließliche Modellierung des Reaktorinnenraums und der Gaskanäle (vgl. Abb. 8.1). Das 2D-Modell berücksichtigt nur veränderliche Größen in horizontaler und vertikaler Ausdehnung. Somit wird die Annahme getroffen, dass die Größen in der Tiefe konstant sind und dadurch ergeben sich einige Einschränkungen. Während die Randbedingungen (z.B. Strömungsgeschwindigkeiten = Null) auf der Elektrodenfläche, d.h. dem Boden der Reaktorkammer und der Decke aufgebracht werden können, ist eine Berücksichtigung der seitlichen, parallel zur Strömung liegenden Reaktorwände und deren Einfluss auf die Strömung nicht möglich. Zudem entspricht die Geometrie der Ein- und Auslasskanäle nicht der Realität, sondern ihr Querschnitt ist wesentlich geringer. Dies ist bei der Generierung derartiger Anordnungen üblich. In diesem Fall wurden die Größen des jeweiligen vertikalen und horizontalen Abschnitts so gewählt, dass sich für den 2D-Fall der gleiche äquivalente Rohrdurchmesser ergibt wie für den realen Kanal.<sup>[58]</sup>



**Abbildung 8.3.** 2D-Modell des Mikroreaktors mit Stromlinien.

Das 2D Modell ist aus wesentlich weniger Zellen zusammengesetzt (ca. 54.000) als das 3D-Modell und ermöglicht das Einstellen eines stationären Zustands in ca. 3h auf einem Rechner mit einem Prozessor vom Typ P4-1600. Das 3D-Modell wie es in Abb. 8.4 zu sehen ist braucht dazu aufgrund seiner wesentlich höheren Zellenzahl von 490.000 und des prinzipbedingt höheren Rechenaufwands für dreidimensionale Zellen etwa 3 Tage. Um Rechenzeit zu sparen und das Modell klein zu halten, wurde die in Abb. 8.4 gezeigte Symmetrieebene benutzt, um nur das halbe Reaktorvolumen berechnen zu müssen.



**Abbildung 8.4.** 3D-Modell des Mikroreaktors für die Strömungssimulation.

### 8.2.3 Implementation von Plasma und Reaktionen

Insgesamt besteht das Modell der im Reaktor im Arbeitsgas geschehenden Stoffumwandlungen aus 47 Reaktionsschritten, die hier jedoch nicht zu detailliert aufgelistet werden sollen. Stattdessen sind in Tabelle 8.2 einige wichtige Reaktionsschritte exemplarisch aufgezeigt. Dargestellt sind neben der Reaktionsgleichung die Aktivierungsenergie  $E_a$ , Konzentrationsabhängigkeit und Reaktionsenthalpie  $H$ . Das Programm setzt diese Werte in die Arrhenius-Gleichung <sup>[59]</sup>

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (8.4)$$

ein und ermittelt so die Geschwindigkeit der Reaktion. Diese Gleichung gilt zunächst für die temperaturabhängigen Reaktionen (z.B. 6, 7 und 8). Werte für Vorgänge, bei denen die Elektronentemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, sind die notwendigen Elektronenenergien in eV angegeben und werden vom Programm beim Einsetzen in die Exponentialfunktion nicht durch  $RT$  sondern durch  $T_e$  geteilt. Der präexponentielle Faktor  $A$  geht linear in die Reaktionsgeschwindigkeit ein. Die Enthalpie wiederum hat eine Rückwirkung auf die Temperatur im Volumenelement zur Folge.

**Tabelle 8.2.** Parameter für einige ausgewählte Reaktionen und Anregungen im Plasma.

Nr.	Reaktionsgleichung	Aktivierungsenergie $E_a$	Konzentrationsabhängigkeit	Enthalpie $H$
1.	$CF_4 + e^- \rightarrow CF_3^+ + F + 2 e^-$	15.599 eV	$[CF_4] * [e^-]$	1.4757E+01 eV
2.	$CF_4 + e^- \rightarrow CF_3^+ + F^- + e^-$	14.687 eV	$[CF_4] * [e^-]$	1.1291E+01 eV
3.	$CF_4 + e^- \rightarrow 3 F + CF^+ + 2 e^-$	33.101 eV	$[CF_4] * [e^-]$	2.3866E+01 eV
4.	$CF_2 + e^- \rightarrow F + CF^+ + 2 e^-$	14.309 eV	$[CF_4] * [e^-]$	1.4555E+01 eV
5.	$F_2 + e^- \rightarrow 2 F + e^-$	14.687 eV	$[CF_4] * [e^-]$	1.1291E+01 eV
6.	$F + F^- \rightarrow F_2 + e^-$	15.77 J/mol	$[F] * [F^-]$	1.7630E+08 J/kmol
7.	$C + F^- \rightarrow CF + e^-$	0.00	$[C] * [F^-]$	-2.1253E+08 J/kmol
8.	$CF_3^+ + F^- \rightarrow CF_4$	0.00	$[CF_3^+] * [F^-]$	-5.4248E+08 J/kmol

Man kann die Reaktionen klassifizieren. Für die Plasmaausbildung sind zunächst die Ionisierungen wichtig. Dies liegt bei den Reaktionen 1, 2, 3 und 4 vor. Dabei stößt ein freies Elektron mit einem neutralen Teilchen zusammen und es entsteht zumindest ein Ion, das i.d.R. positiv geladen ist, so dass nach dem Stoß zwei freie Elektronen für das Plasma zur Verfügung stehen. Bei den Reaktionen 1 bis 4 liegt eine dissoziative Ionisation vor, da das Molekül zerlegt wird. Für Plasmen in elektronegativen Gasen ist der in 2 gezeigte Fall von besonderer Bedeutung, da auch ein negatives Ion entsteht und kein zusätzliches freies Elektron zur weiteren Erhaltung der Entladung beitragen kann. Es sind ebenso Stöße möglich, bei denen nur ein negatives Ion durch das ‚Einfangen‘ eines Elektrons entsteht.

Um einen Abbau des Prozessgases ablaufen zu lassen, sind Dissoziationen nötig. Hierzu sind die Reaktionsschritte 1, 2, 3, 4, und 5 zu zählen. Die entstehenden Teilchen stehen dann zu weiteren Reaktionsschritten zur Verfügung, wie sie auch in Kap. 10.1 beschrieben werden. Um das Gleichgewicht von Ionen und Elektronen zu den Neutralteilchen zu erhalten, müssen

Rekombinationen stattfinden. Hierfür sind die Reaktionsgleichungen 6, 7 und 8 repräsentativ. Zusätzlich finden zahlreiche Rekombinationen sowie Entladungsvorgänge an den Elektroden und den Reaktorwänden statt, da die (positiven) Ionen durch die Sheaths des Plasmas dorthin beschleunigt werden. Im Programmpaket CDF-ACE+ ist dies durch die Definition spezieller Oberflächenreaktionen möglich. Nach der Entladung und Rekombination diffundieren sie von der entsprechenden Oberfläche als Neutralteilchen weg und stehen wieder für die Vorgänge im Plasma zu Verfügung.

Ein weniger wichtiger Typ sind Anregungen, d.h. der Stoß mit einem Elektron erhöht zwar die Energie des Teilchens, nicht aber dessen Zusammensetzung und das Elektron liegt danach wieder als freies Elektron vor. Das angeregte Teilchen strahlt i.d.R. die Energie als elektromagnetische Strahlung (evtl. im sichtbaren Bereich) ab. Diese Vorgänge sind eher bei Simulationen in reinem Ar und He von Bedeutung, da hier nur Anregungen und Ionisierungen stattfinden.

In der vorliegenden Simulation werden insbesondere Fluoratome und Fluorionen dazu benutzt, um mit Wasserstoff zu HF zu reagieren. Aufgrund fehlender Daten über die Reaktionsgeschwindigkeiten und der hohen Reaktivität atomaren oder ionisierten Fluors wurde angenommen, dass dies instantan geschieht, also entstehende Fluorteilchen sofort zu HF umgewandelt werden, wenn genügend Wasserstoff zur Verfügung steht.

#### 8.2.4 Einschränkungen

Mit der dargestellten Modellierung der Vorgänge im Reaktor sind einige deutliche Einschränkungen gegeben. Eine Wechselwirkung der reaktiven Anteile des aufgespaltenen  $\text{CF}_4$  mit dem Trägergas kann nicht in die Ergebnisse einfließen, da sie mit den Reaktionsgleichungen nicht modelliert wurden. Dies ist zwar möglich, die erforderlichen Reaktionsraten und Aktivierungsenergien sind jedoch unbekannt. Die Ausbreitung des Plasmas wird als auf die Elektrodenspalten begrenzt vorausgesetzt, da in der Simulation durch vorherige Definition nur in diesen  $n_e$  und  $T_e$  hohe Werte annehmen. Eine Abhängigkeit vom tatsächlich anliegenden Hochfrequenzfeld ist somit nicht gegeben und Verringerungen der beiden Größen durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten können nicht simuliert werden. Eine Reaktion mit den Oberflächen des Reaktorinneren ist auf die definierten Rekombinationen begrenzt.

### 8.2.5 Ergebnisse

Zunächst wurden Berechnungen mit der 2D-Geometrie durchgeführt. Die in Tabelle 8.2 dargestellten Reaktionen zeigen, dass zur Aufspaltung des  $\text{CF}_4$  mindestens eine Energie von 16 eV nötig ist. Im Projektverlauf wurden Elektronenenergien von mindestens 20 eV nachgewiesen. Bei einer Elektronentemperatur von 20 eV in den Elektroden und einem Gasdurchsatz von 60 sccm ergaben sich im Trägergas Helium mit 1 sccm  $\text{CF}_4$ , 7 sccm  $\text{H}_2$ , 1 sccm  $\text{O}_2$  die in Abb. 8.5 bis 8.11 dargestellten Ergebnisse.

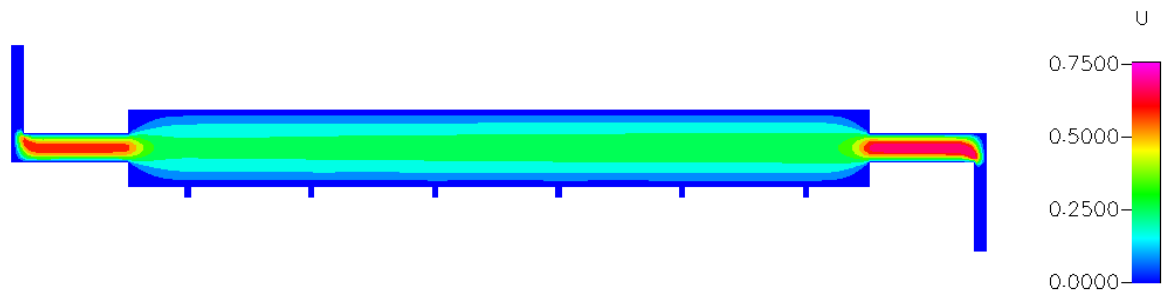


Abbildung 8.5. Horizontale Geschwindigkeit  $U$  im 2D-Modell (Einheit: m/s).



Abbildung 8.6. Vertikale Geschwindigkeit  $V$  im 2D-Modell (Einheit: m/s).

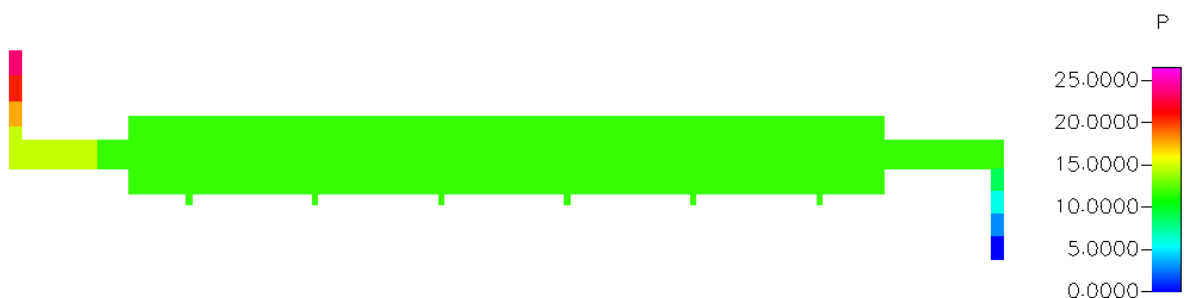
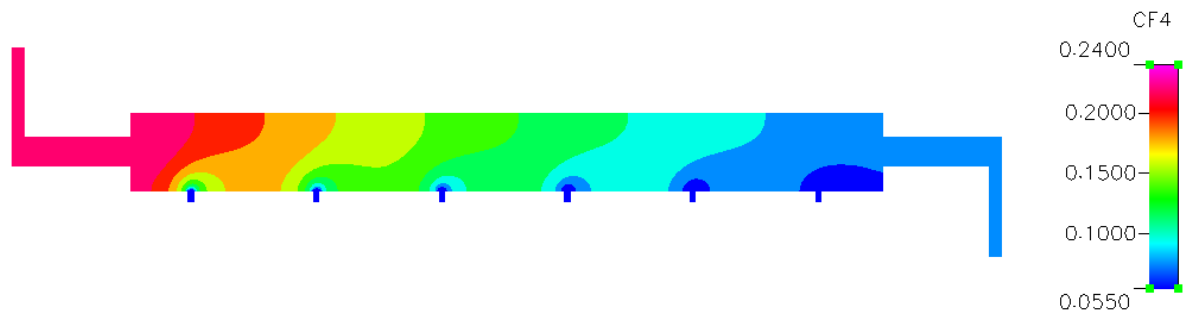
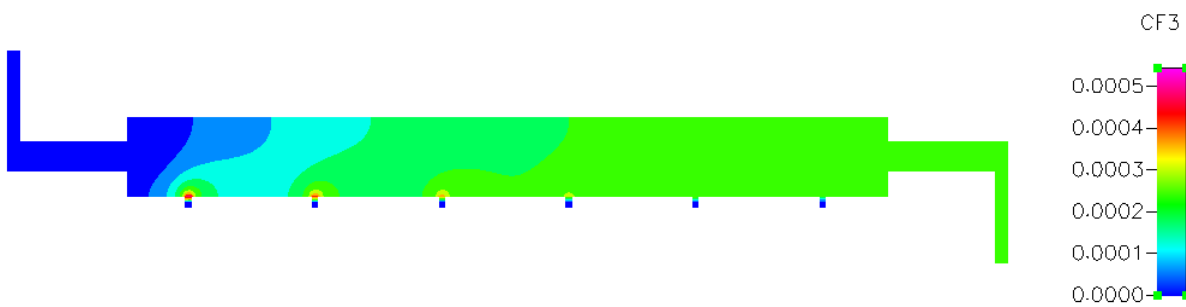


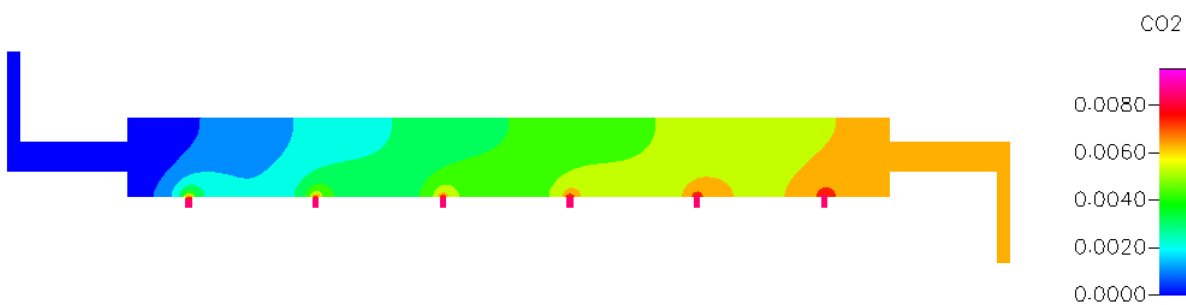
Abbildung 8.7. Druckverteilung  $P$  im 2D-Reaktormodell (Einheit: Pa).



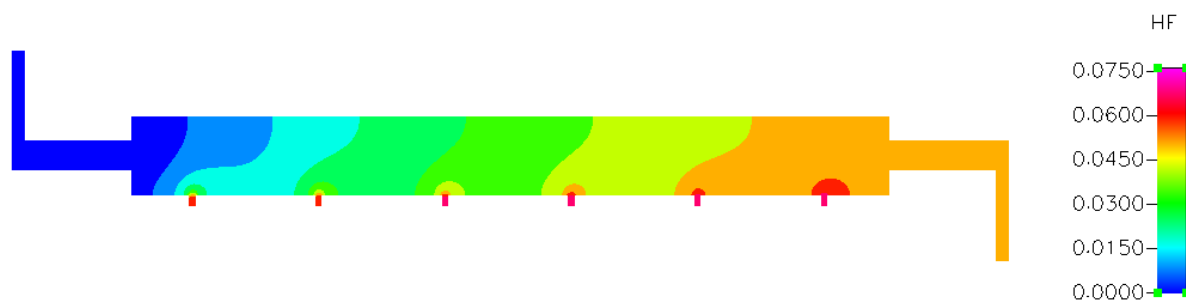
**Abbildung 8.8.** Konzentration des  $\text{CF}_4$  im Reaktor (Einheit: Massenanteil, Einlass (links): 24%, Auslass (rechts) 5,5%) bei einer 2D-Strömungssimulation mit chemischen Reaktionen.



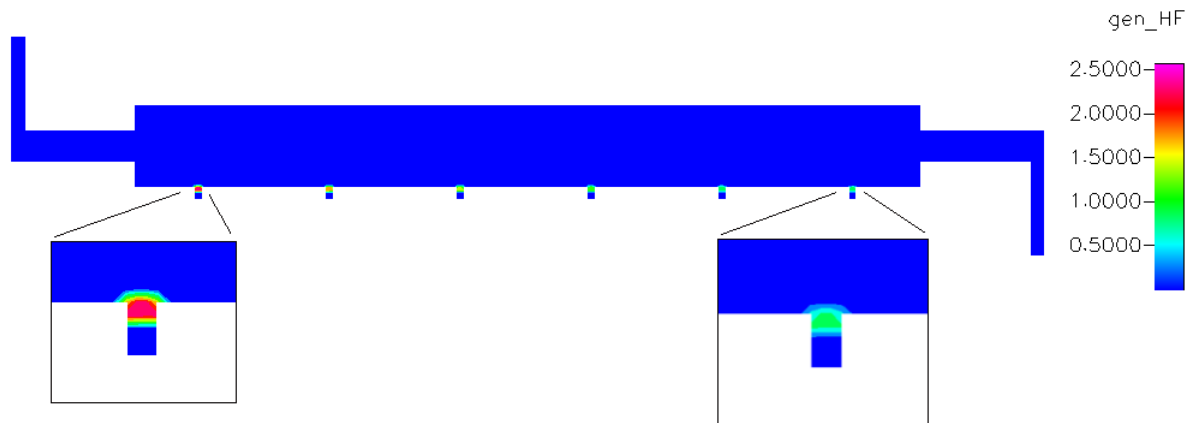
**Abbildung 8.9.** Konzentration des  $\text{CF}_3$  im 2D-Reaktormodell (Massenanteil).



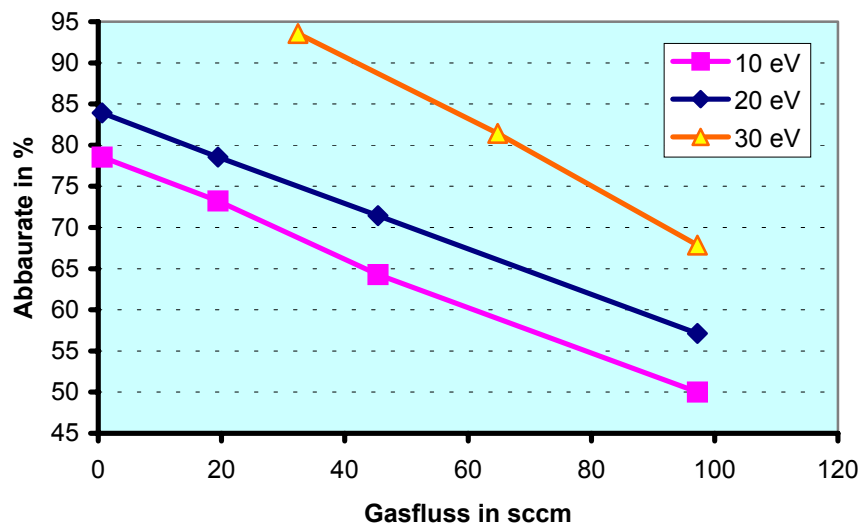
**Abbildung 8.10.** Konzentration des  $\text{CO}_2$  im 2D-Reaktormodell (Massenanteil).



**Abbildung 8.11.** Konzentration des Fluorwasserstoffs ( $\text{HF}$ ) im 2D-Reaktormodell (Massenanteil).



**Abbildung 8.12.** Die Bildung von HF im Reaktor findet hauptsächlich im oberen Bereich der Elektrodenpalten statt und nimmt zum Ende der Reaktorkammer ab (Einheit:  $\text{kg}/(\text{s m}^3)$ ).



**Abbildung 8.13.** Abbauraten als Ergebnis der 2D-Strömungssimulation in Abhängigkeit vom Gasdurchfluss bei verschiedenen in den Elektrodenpalten angenommenen Elektronenenergien.

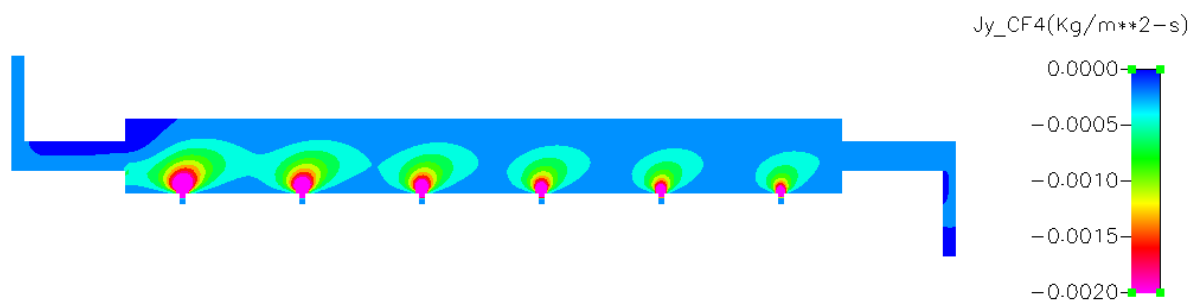
Neben Geschwindigkeiten und Druckverteilung in den Abbildungen 8.5 bis 8.7 sind einige wichtige Stoffkonzentrationen in den Abbildungen 8.8 bis 8.11 in Massenanteilen dargestellt. Für den Abbau von  $\text{CF}_4$  ist insbesondere Abbildung 8.8 interessant. In Abbildung 8.12 ist die Intensität der Bildung von Fluorwasserstoff (HF) dargestellt.

Mit dem 2D-Modell wurden Abbauraten für Gasflüsse von 0,1 sccm bis 90 sccm berechnet. Die Gaszusammensetzung entsprach den oben angegebenen Gasflüssen (60 sccm Gasfluss, 1 sccm  $\text{CF}_4$ , 7 sccm  $\text{H}_2$ , 1 sccm  $\text{O}_2$ , Trägergas He). Die Elektronenenergien im Plasma wurden mit 10 eV, 20 eV und 30 eV festgelegt. Die Abbildung 8.13 zeigt die berechneten Abbauraten.

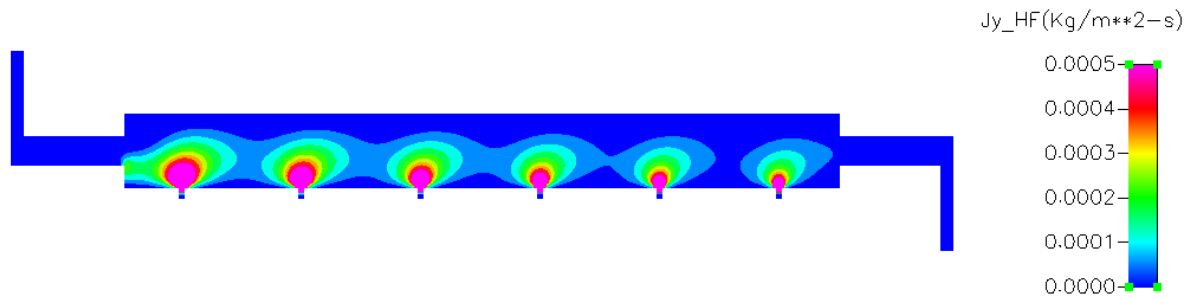


Es ist plausibel, dass die Abbauraten mit steigendem Gasdurchsatz sinken und mit Erhöhung der Elektronentemperatur ansteigen. Allerdings wäre insbesondere bei 10 eV eine wesentlich niedrigere Abbaurate zu erwarten gewesen, da zur Dissoziation von  $\text{CF}_4$  mindestens 16 eV nötig sind. Die starke Erhöhung der Abbaurate bei 30 eV ist damit zu erklären, dass es zahlreiche Reaktionsschritte gibt, bei denen die Mindestenergien im Bereich von 20 bis 30 eV liegen und die aus  $\text{CF}_4$  bis zu 3 freie Fluoratome erzeugen (z.B.  $\text{CF}_4 + \text{e}^- \rightarrow 3 \text{F} + \text{CF} + \text{e}^-$ , notwendige Elektronenenergie 28,26 eV). Da die Abbauraten bei einer Verwendung von 20 eV in den Elektrodenspalten den gemessenen Werten aus Kap. 10 entsprechen, wurden sie für weitergehende Simulationen z.B. zur Verbesserung der Reaktorgeometrie verwendet. Die Abbildungen 8.14 und 8.15 zeigen, dass der Stofftransport zwischen den Elektrodenspalten und dem Gasstrom im Simulationsmodell durch Diffusion erfolgt.

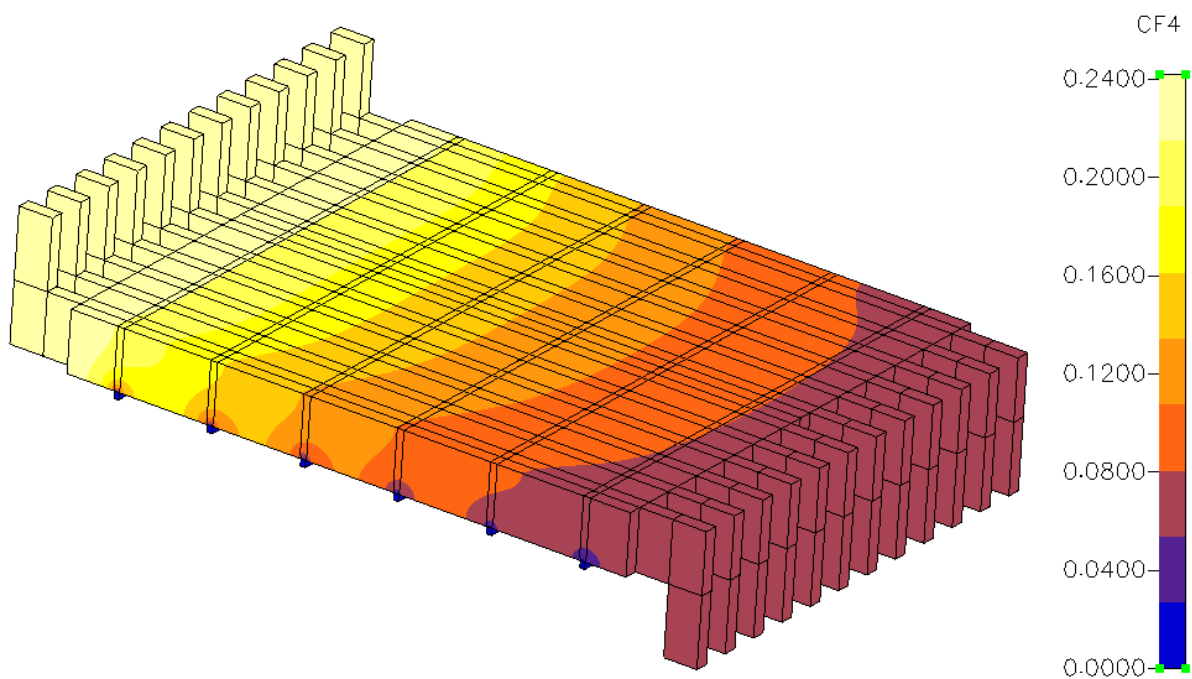
Wegen der wesentlich höheren Rechenzeit wurden mit dem 3D-Modell erheblich weniger verschiedene Variationen berechnet. Es ließen sich die Ergebnisse des 2D-Modells nachvollziehen, was zeigt, dass mit den gegebenen Möglichkeiten der Software ein 2D-Modell für die meisten Simulationszwecke exakt genug ist. Daher ist hier nur eine Abbildung des 3D-Modells mit Konzentrationen gezeigt. Abbildung 8.16 zeigt die Konzentration des  $\text{CF}_4$  bei den auch für die Abbildung 8.5 bis Abbildung 8.15 verwendeten Gaszusammensetzungen und Elektronentemperaturen (60 sccm, 1 sccm  $\text{CF}_4$ ,  $T_e = 20$  eV).



**Abbildung 8.14.** Diffusion von  $\text{CF}_4$  in vertikaler Richtung im Reaktor (Einheit:  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ).



**Abbildung 8.15.** Diffusion von HF in vertikaler Richtung im Reaktor (Einheit:  $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$ ).



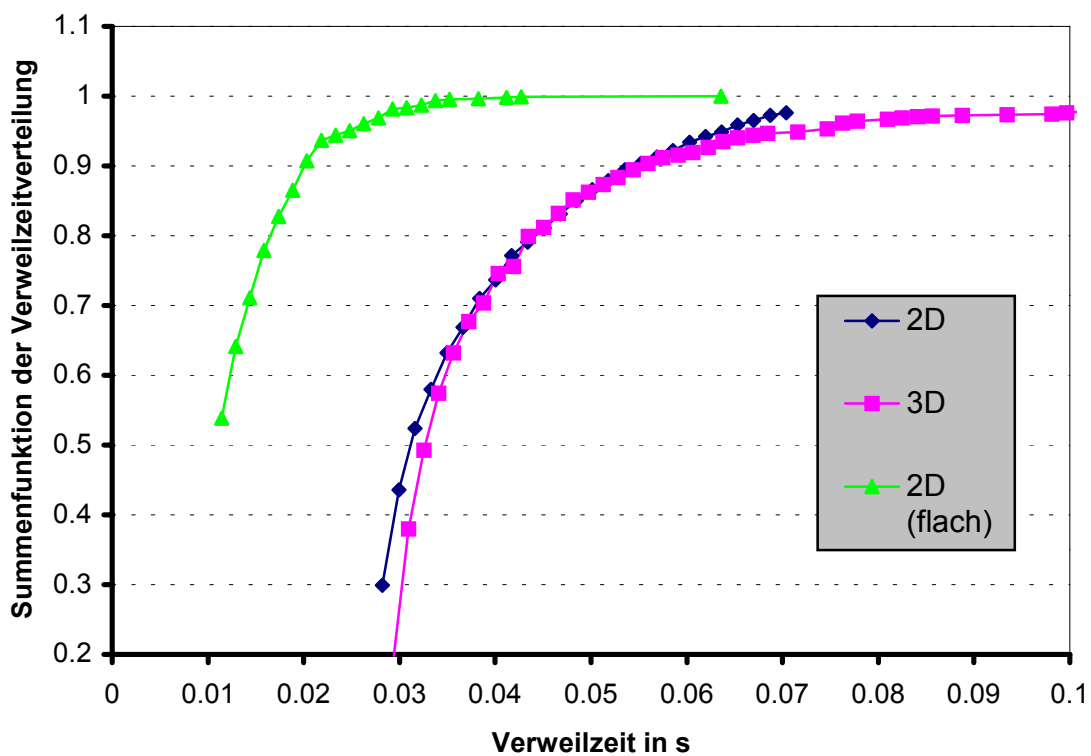
**Abbildung 8.16.** Verteilung des  $\text{CF}_4$  in einer horizontal mittig befindlichen Ebene in der Reaktorkammer und den Gasein- und -auslässen im 3D-Modell (Massenanteil).

### 8.2.6 Gasverweilzeit

Die Gasverweilzeit ist ein wichtiges Kriterium in der Modellierung von Reaktionsvorgängen. Bei einer kleinen Reaktorkammer mit starkem Einfluss der Strömung kann diese im Sekundenbruchteilbereich liegen. Oft wird nur die mittlere Verweilzeit betrachtet. Die Verweilzeit ist jedoch nicht für alle Teilchenspuren gleich, sondern je nach Lage der Stromlinien ergeben sich unterschiedliche Verweilzeiten. Es ergibt sich eine Verweilzeitverteilung, die eine Abweichung von der mittleren Verweilzeit aufweist (Varianz). Zudem beeinflussen diffusive Prozesse die Verweilzeit, was durch alleinige Betrachtung der Stromlinien nicht vorhersagbar ist. Die Reaktorgeometrie sollte so geschaffen sein, dass die

Verweilzeitverteilung für alle Teilchen möglichst nahe am Mittelwert liegt, d.h. eine geringe Varianz aufweist.

Aus der Simulation lassen sich Stromlinien exportieren und so auswerten, dass sich eine Verweilzeitverteilung ergibt. Für das 3D- und das 2D-Modell ist die Summenfunktion der Verweilzeitverteilung bei einem Gasfluss von 60 sccm in Abbildung 8.17 dargestellt. Die Kurven sind nahezu identisch und die mittleren aus den Daten berechneten Verweilzeiten betragen 0,041 s und 0,052 s. Die aus Reaktorvolumen und Gasfluss berechnete Verweilzeit beträgt 0,060 s. Abweichungen sind auf die Lage und Anzahl der Stromlinien im Reaktormodell sowie statistische Effekte zurückzuführen. Auch bei etwa 1000 ausgewerteten Stromlinien sind noch kleine ‚Ausreißer‘ in den Kurven zu sehen. Beim 3D-Modell ist auch zu sehen, dass sich durch einen größeren Einfluss der Wände eine größere Anzahl von Partikeln mit sehr langer Verweilzeit ergibt.



**Abbildung 8.17.** Verteilung der Gasverweilzeiten bei 60 sccm Gasdurchfluss im 2D-Modell, 3D-Modell und einer flachen 2D-Geometrie.

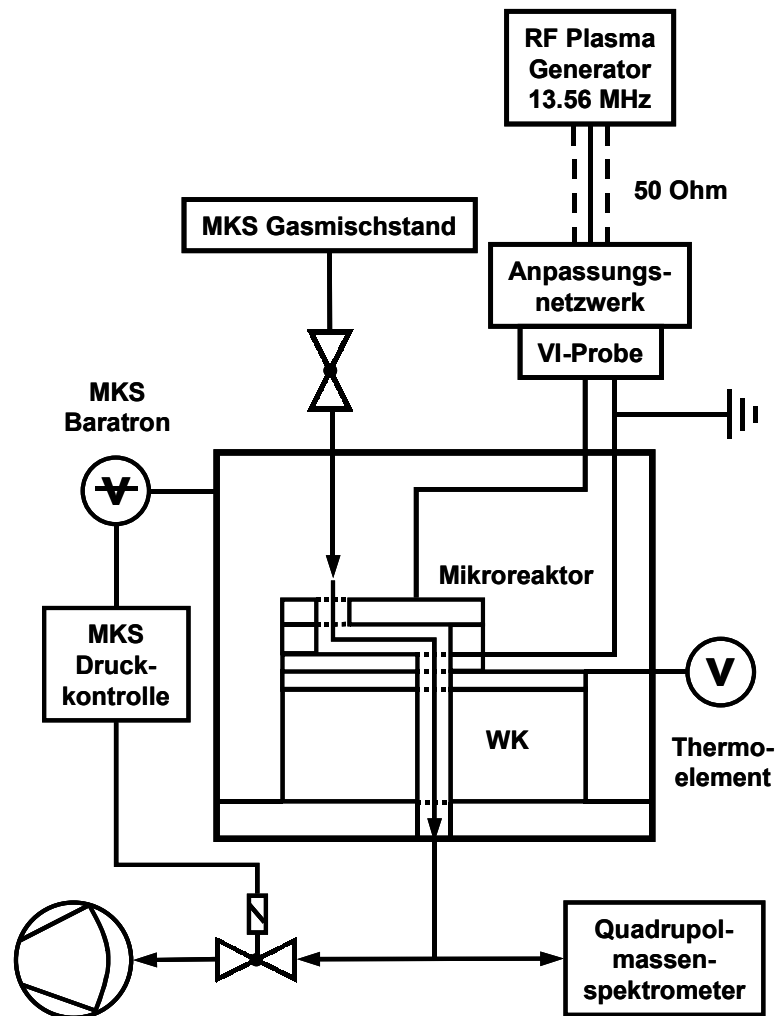
### 8.2.7 Verbesserung der Reaktorgeometrie

Um Aussagen zur Verbesserung der Reaktorgeometrie zu machen, wurde die Geometrie des Reaktors in der Simulation verändert. Anlass dazu sind die in den Abbildungen 8.14 und 8.15 zu sehenden Diffusionsvorgänge, da das Gas in mehr oder minder starkem Maß über statt durch das Plasma geleitet wird. Da der Stoffaustausch in vertikaler Richtung diffusionsbestimmt ist, ist durch eine Verringerung der Höhe der Reaktorkammer eine höhere Abbaurrate zu erwarten. Andererseits sinkt die Gasverweilzeit in der Reaktorkammer und könnte eine geringere Abbaurrate bewirken. Die Höhe der Reaktorkammer wurde auf 300  $\mu\text{m}$  verringert und eine Simulation mit dem 2D-Modell mit einer Elektronentemperatur von 20 eV bei 60 sccm mit dem in Kapitel 8.2.5 beschriebenen Gasgemisch durchgeführt. Die Verweilzeitverteilung der flachen 2D-Geometrie ist ebenfalls in Abb. 8.17 zu sehen. Es ergab sich eine Abbaurrate von 92 %. Eine Verringerung der Reaktorkammerhöhe scheint daher für die nächste Generation von Mikroreaktoren ein guter Ansatz, um die Abbauraten zu erhöhen.

## 8.3 Experimenteller Einsatz des Mikroreaktors

### 8.3.1 Versuchsaufbau mit optimierter Gasführung: Testkammer 2

Wie schon in Kapitel 3.1 erläutert, mußte für die Untersuchung der Abbaupformance der Mikroreaktoren die Gasführung neu optimiert werden. Der Gasstrom muß stabil unter Ausschluß von Totzonen direkt und ausschließlich durch die Mikroreaktorkammer geführt werden, um dann anschließend möglichst schnell der online Endproduktanalyse zugeführt werden zu können. Bei dem Entwurf der Testkammer 2 wurden auch wieder analog zur Testkammer 1 eine Temperaturmessung und eine Wasserkühlung integriert. Zusätzlich sollten die möglichen Zündorte für parasitäre Entladungen reduziert werden (z. T. durch Einsatz vieler isolierender Bauteile) bzw. die parasitären Entladungen durch gute Leiterisolierung und große Zündabstände minimiert werden.



**Abbildung 8.18.** Experimenteller Aufbau: Testkammer 2. – Schematisch skizziert ist die optimierte Gasführung durch den Mikroreaktor (schraffiert). In die Mikroreaktorhalterung ist ebenfalls wie in der Testkammer 1 eine Temperaturmessung und eine Wasserkühlung (WK) des Systems integriert. Details zum Gasmischstand und der Spannungsversorgung siehe in Kapitel 3.

Abbildung 8.18 zeigt eine schematische Darstellung der Testkammer 2. Der Gasmischstand und die Spannungsversorgung entsprechen denen der Testkammer 1 (siehe Kapitel 3). Der Massenspektrometere Aufbau ist detailliert in Abbildung 8.19 dargestellt (siehe Kapitel 8.3.2). Testkammer 2 ist so konstruiert, daß die Mikroreaktorhalterung modularartig komplett gegen eine andere Halterung ausgetauscht werden kann, die den parallelen Betrieb von 16 Mikroreaktoren erlaubt (siehe Multireaktoraufbau in Kapitel 9).

### 8.3.2 Quadrupolmassenspektrometrie (QMS)

Die Quadrupolmassenspektrometrie (siehe z.B. [60]) stellt ein kostengünstiges und unkompliziertes Verfahren zur online Endproduktanalyse dar. In den kompakten und sehr leistungs-

fähigen Quadrupolgeräten erfolgt die Massentrennung über die Resonanzfrequenz in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld, das im Idealfall durch vier parallele hyperbolische Stabelektroden erzeugt wird und das aus einem Gleichspannungs- und einem Wechselspannungsanteil besteht.

Der in diesem Projekt verwendete experimentelle Aufbau ist in Abbildung 8.19 schematisch dargestellt. Es wurde ein Quadrupolmassenspektrometer vom Typ Prisma™ QMS 200 mit einem Massenbereich von 1 amu – 200 amu der Fa. Pfeiffer, Asslar, eingesetzt. Das QMS 200 ist mit einer offenen Gitterionenquelle (Iridium yttriert) ausgestattet und arbeitet zum einen mit einem Faraday-Auffänger und zum anderen mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (Channeltron) als Detektor. Die minimale Nachweisgrenze liegt bei  $10^{-11}$  mbar (Faraday) bzw.  $10^{-14}$  mbar (Channeltron). Die Auflösung (Tal) über den gesamten Meßbereich beträgt weniger als 10 %. Damit ein optimales Ansprechverhalten des Spektrometers gewährleisten werden konnte, erfolgte die kontinuierliche Probennahme bei den durchgeführten Messungen an einer Verzweigung nur etwa 10 cm hinter dem Ausgang der Testkammer 2.

Der maximal zulässige Betriebsdruck des Faraday-Detektors bzw. des Channeltrons liegt bei

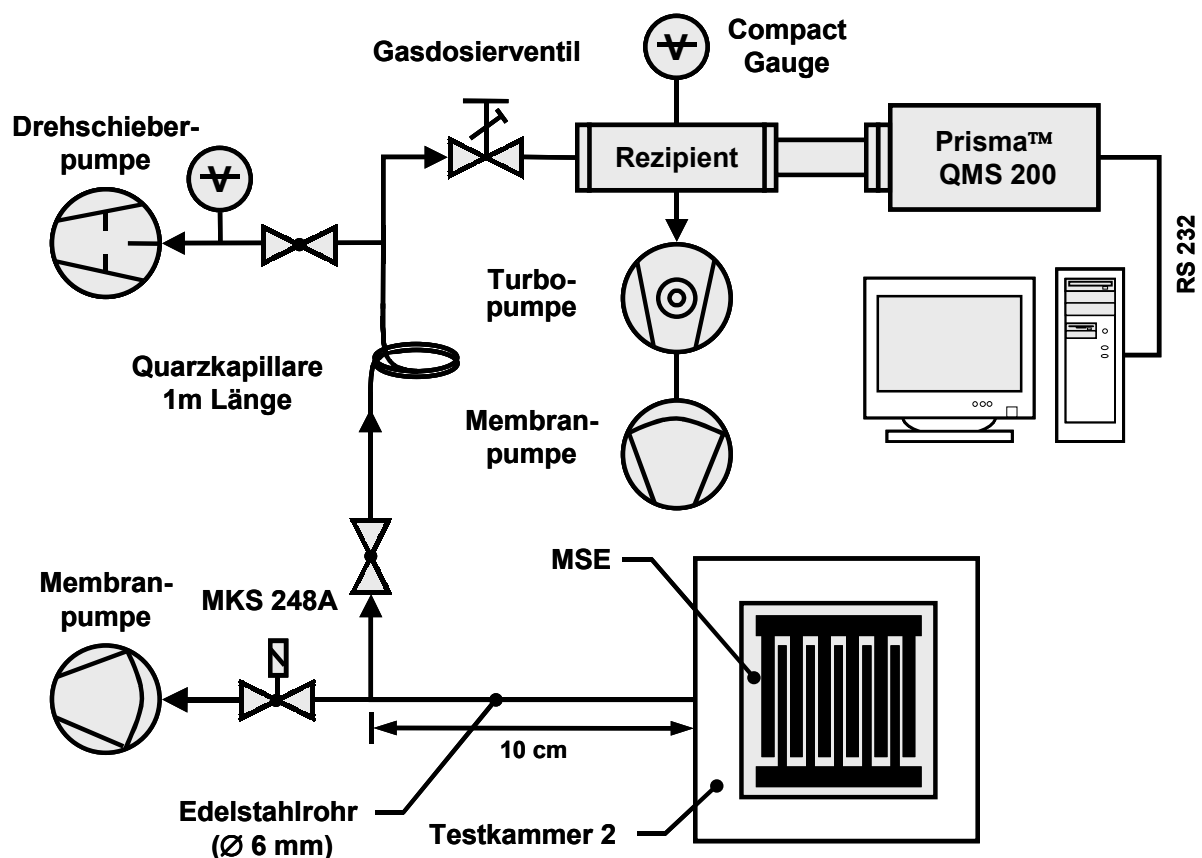


Abbildung 8.19. Experimenteller Aufbau Quadrupolmassenspektrometrie (QMS).

$1 \cdot 10^{-4}$  mbar bzw.  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar. Um Messungen auch bei höheren Drücken bis hin zum Atmosphärendruck vornehmen zu können, mußte zur Druckreduzierung ein zweistufiges Gaseinlaß-System, bestehend aus einer Kapillare und einem Dosierventil, eingesetzt werden. Hierdurch wurde ein entmischungsfreies Einlassen des Gasgemisches gewährleistet. Die 1 m lange Quarzkapillare wird dabei von einem beheizbaren Rohr aus Edelstahl umgeben, so dass eine Kondensation von Dämpfen in der Kapillare weitestgehend verhindert werden kann.

Der Probengasstrom wurde mit einer Drehschieberpumpe in Korrosivgas-Ausführung (Typ DUO 2.5 C, Fa. Pfeiffer), die auch die Untersuchung von halogenhaltigen Verbindungen wie z.B. Fluorwasserstoff (HF) problemlos gestattet, durch die Kapillare gepumpt. Dabei erfolgte eine Druckreduktion auf etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Um die Rückströmung von Kohlenwasserstoffen aus der Pumpe zu unterbinden, wurde diese mit einer Adsorptionsfalle (Aktivkohle) versehen. Als zweite Druckreduzierungsstufe wurde ein einstell- und absperbares Ganzmetall-Gas-dosierventil mit minimalem Totvolumen verwendet (Typ UDV 40, Fa. Pfeiffer). Der Druck im Rezipienten (bei der Mehrzahl der Messungen zwischen  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar und  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar) wurde durch einem Turbo-Drag-Pumpstand (Typ TSU 071 E, Fa. Pfeiffer) mit Membranvorpumpe aufrechterhalten und mit Hilfe eines Compact FullRange™ Gauge (Typ PKR 261, Fa. Pfeiffer) überwacht. (Es handelt sich dabei um eine Kombination aus Kaltkathode und Pirani Meßröhre, die über einen Druckbereich von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar bis 1000 mbar arbeitet.)

Die Bedienung des Massenspektrometers erfolgte über die serielle Schnittstelle eines PC mit Hilfe des im Lieferumfang enthaltenen Windows™-Softwarepakets Balzers Quadstar™ 422, wobei zur Untersuchung der Gaszusammensetzung zwei verschiedene Meßarten des Massenspektrometers genutzt wurden. Um sich einen ersten Überblick über alle vorhandenen Gase zu verschaffen, wurde die Messart „Scan Analog“ verwendet. Hierbei wird der Ionenstrom als Funktion des Masse/Ladungs-Verhältnisses ( $m/e$ ) bestimmt und entsprechend auf dem Bildschirm dargestellt. Während die Scan Analog Messung leicht qualitative Aussagen über die Gaszusammensetzung erlaubt, ist sie zur Verfolgung der zeitlichen Änderung von Gaszusammensetzungen weniger geeignet. Für diese Zwecke wurde eine andere Meßart, die sogenannte MID-Messung (Multiple Ion Detection), verwendet. Dabei werden nur die vorher angegebenen, interessierenden Massenzahlen angesprungen und deren Intensitäten, d. h. Ionenströme bestimmt. Auf dem Monitor erfolgt dann eine kontinuierliche Darstellung der gemessenen Ionenströme in Abhängigkeit von der Zeit bzw. als Funktion der durchfahrenen Meßzyklen. Beim verwendeten Versuchsaufbau beträgt die Ansprechzeit des Massenspektrometers etwa 30 s - 50 s, bis erste Konzentrationsänderungen nach dem Ein- bzw. Ausschalten der Entladung registriert werden. Die Ionenquellenspannung betrug bei allen

Messungen 77 V, entsprechend einer Elektronenenergie von 77 eV. Dies ist ein typischer Wert, der bereits am QMS voreingestellt ist. Für die am Sekundär-Elektronen-Vervielfacher anliegende Spannung (SEV-Spannung) wurde ebenfalls der voreingestellte, typische Wert von 1400 V beibehalten.

#### 8.4 Charakterisierung des Mikroreaktors

Das MSE-System bzw. der MSE-Prototyp, der als Plasmaquelle des Mikroreaktors dient und auf der Bodenplatte des Mikroreaktors integriert ist, wurde bereits in Kapitel 6 ausführlich charakterisiert.

In den Experimenten von Kapitel 6 war der MSE-Prototyp jedoch im Reaktormodul montiert, das ein um drei Größenordnungen größeres Reaktorvolumen ( $100 \text{ cm}^3$ ) besitzt als der Mikroreaktor ( $0.0605 \text{ cm}^3$ ). Daraus ergeben sich einige bedeutende Unterschiede beim Plasmabetrieb. Bei eingesetzten Gasströmen von 10 sccm bis 200 sccm wird der gesamte Reaktorinhalt innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde ausgetauscht, während ein vollständiger Gasaustausch im Reaktormodul mindestens eine halbe Minute dauert. Die mittleren Verweilzeiten der Teilchen im Mikroreaktor betragen 18 ms (200 sccm) bis 363 ms (10 sccm), wobei die am häufigsten benutzten Gasdurchflußraten von 52 sccm bis 66 sccm (siehe Kapitel 10) zu Verweilzeiten von 70 ms bis 55 ms führen.

Daraus resultiert eine gute Durchflußkühlung mit Hilfe der „kalten“ Gasmischung, die Raumtemperatur besitzt. Eine Verdoppelung der Gasdurchflußrate von 50 sccm auf 100 sccm halbiert die Erwärmung der MSE (siehe auch Kapitel 10.3). Da das Design der MSE bzw. von deren Keramiksubstrat identisch ist mit dem in Kapitel 6 benutzten, kann wie in Kapitel 6.3 beschrieben die Temperaturmessung erfolgen.

Die kurzen Verweilzeiten der Teilchen innerhalb des Reaktors stellen einen nicht mehr zu vernachlässigenden Verlustprozeß an Ladungen dar. Deshalb wurden zur Zündung der Plasmen im Mikroreaktor geringfügig höhere Zündspannungen als im Reaktormodulbetrieb benötigt, um diesen zusätzlichen Verlustprozeß zu kompensieren. Jedoch waren aufgrund der hohen Reaktivgasanteile (bis 25 %) im Trägergas He die gemessenen Zündspannungen sogar höher als in  $\text{N}_2$ , so daß dieser Verlustprozeß unbedeutend ist gegenüber der Störung durch den Reaktivgasanteil.

Die Performance der Mikroreaktoren im Plasmabetrieb wird ausführlich in Kapitel 10 dargestellt und analysiert, so daß dort die Charakterisierung fortgeführt wird.