

9. Der Multireaktor

9.1 Aufbau des Multireaktors

9.1.1 Konzeption des Multireaktors

Das Design der einzelnen Reaktorzelle wurde auf einem 100 mm-Wafer 16fach angeordnet und elektrisch parallel geschaltet. Der so entstandene Multireaktor ist als Schema in Abb. 9.1 zu sehen. Der Aufbau besteht aus drei Schichten: aus einem Keramikwafer (1), auf den die Elektrodenstrukturen sowie die elektrischen Zuleitungen (2) aufgalvanisiert wurden und zwei darauf liegenden strukturierten Schichten aus Foturan[®] (3). Die Foturanwafer werden wie für den Mikroreaktor strukturiert (vgl. Kap. 8.1) und zu einem Glasbauteil gebondet, das dann Reaktorkammer, Deckel und Gaseinlässe bildet. Die Zuführung der Hochfrequenz erfolgt durch zwei durchgehende Löcher im Foturan, die auf zwei Pads (4) mit 3 mm Durchmesser münden. Der Gasfluss erfolgt wie beim einzelnen Mikroreaktor durch Anlegen einer Druckdifferenz zwischen Ober- und Unterseite des Multireaktors. (5) zeigt nochmals den Gasfluss in einer Reaktorzelle.

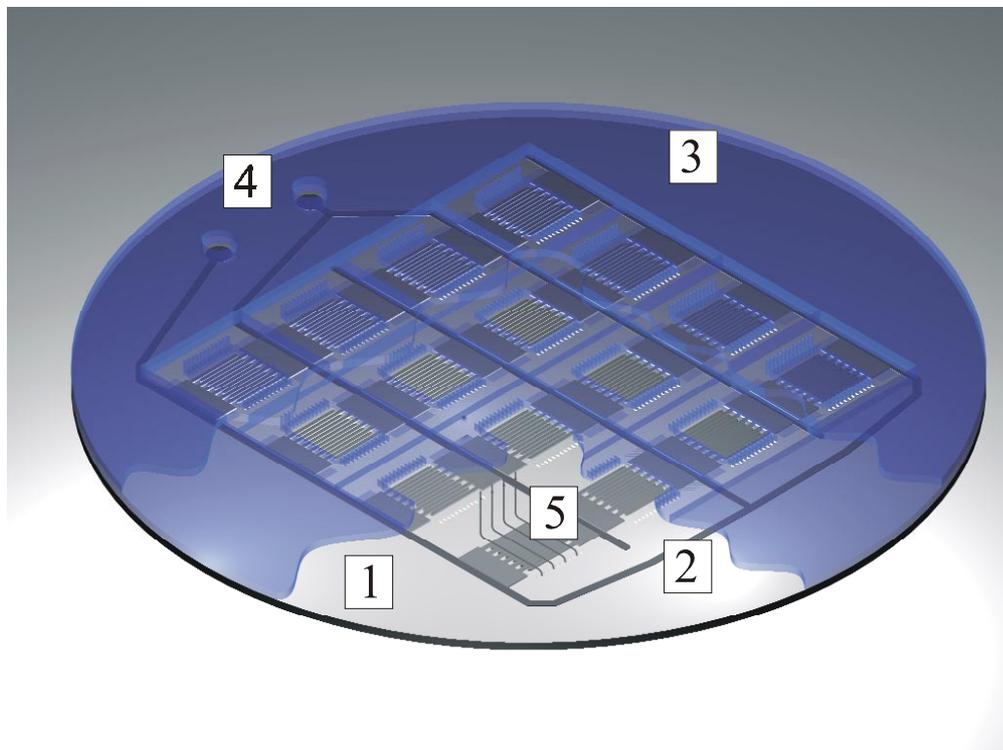


Abb. 9.1: Schema des Multireaktors (1: Keramikwafer, 2: galvanisierte Zuleitungen und Elektroden-system, 3: Glasbauteil aus Foturan, 4: Pads für Zuführung der Hochfrequenz, 5: Gasfluss)

Die Multireaktoren ermöglichen durch die Parallelschaltung einen entsprechend höheren Gasfluss. Dies ist insbesondere für die angestrebte Industrieanwendung zur Abgasreinigung (Gasdurchsätze von mindestens 60 Liter/min) wichtig. Ein raumsparendes Konzept dazu ist in Abb. 9.2 zu sehen. Das zu behandelnde Abgas für alle Multireaktoren wird durch den großen Kanal (1) zugeführt und teilt sich auf die Ebenen (2) auf. Durch einen geringen Überdruck wird es durch die Reaktorkammern der Multireaktoren (3) in Sammelebenen (4) gepresst. Die behandelten Gasströme werden durch den Auslass (5) gemeinsam abgeführt.

Ein weiter Vorteil des Multireaktors ist eine bessere Regelbarkeit der Gaszusammensetzung für die Untersuchungen zum Abgasabbau, da die Durchflußregler nicht mehr an ihrer unteren Grenze des Regelbereichs arbeiten müssen.

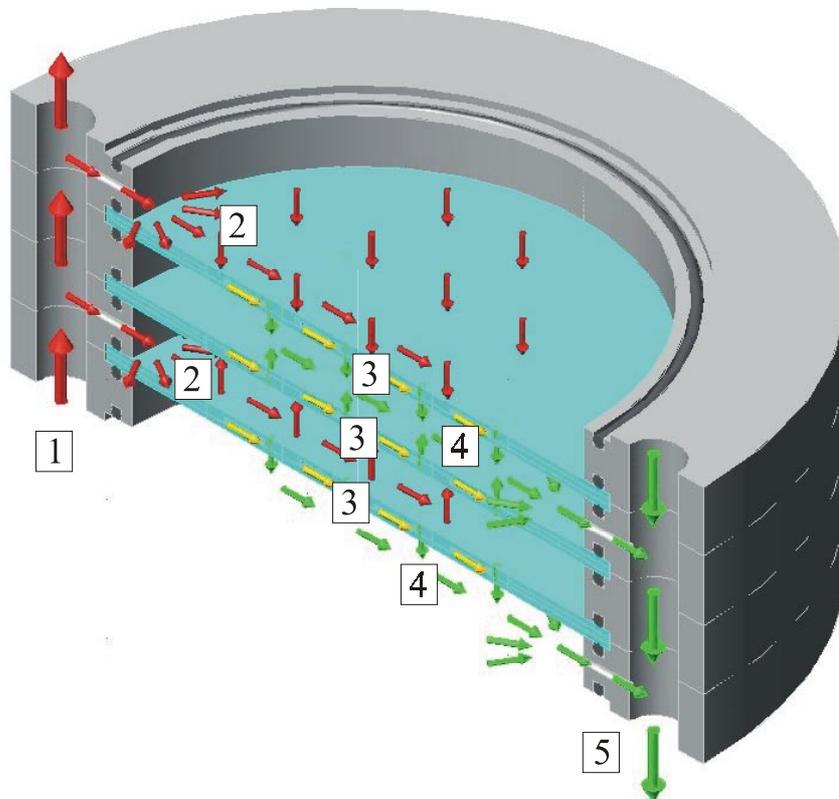


Abb. 9.2: Konzept zur Parallelschaltung vieler Multireaktoren (1: Zuleitung des Abgas, 2: Verteilung in Ebene mit geringem Überdruck, 3: Hindurchleitung durch Multireaktoren, 4: Sammeln in Ebenen mit geringem Druck, 5: Abfuhr des behandelten Gases)

9.1.2 Realisierung des Multireaktors

Entsprechend den Erfahrungen, die bereits mit dem Mikroreaktor hinsichtlich Herstellung und Betrieb gemacht wurden, wurde für den Multireaktor von Anfang an Keramik als Elektrodenträger verwendet. Diese werden wie für den Mikroreaktor hergestellt. Es ergeben

sich im Vergleich zum Mikroreaktor bei der Realisierung allerdings zusätzliche Problemstellungen. Es ist eine wesentlich höhere Ausbeute bei der Herstellung der MSE nötig, denn alle Elektrodenspalten auf einem Wafer müssen fehlerfrei sein, da sonst die gesamte Anordnung kurzgeschlossen wird. Die Aussparungen für die elektrischen Zuleitungen im Glasdeckel des Reaktors und insbesondere für das Elektrodensystem sind erheblich schwerer herzustellen als beim Mikroreaktor (vgl. Kap. 8.1.2). Wegen der erforderlichen Geometrie, die der Gestalt der elektrischen Energiezuführung entsprechen muss, ist es erforderlich, in das Foturanbauteil eine Vertiefung von 100 μm zu ätzen, wie in Abb. 9.3 dargestellt. Dies erfolgt isotrop, da durch ein Übermaß keine senkrechten Kanten erforderlich sind und eine Einbringung der Vertiefungen durch den Foturan-Prozess einen erheblich größeren Aufwand erfordern würde. Die Maskierung erfolgt durch eine beidseitig aufgesputterte Chrom-Gold-Schicht und den Lack AZ4562. Lack und Metallschicht werden durch Photolithographie und nasschemisches Ätzen strukturiert und das Bauteil anschließend in einer Glasätzmischung aus HF und H_3PO_4 etwa 3h geätzt. Anschließend wird die Foturanstruktur auf ihrer später dem Elektrodensystem zugewandten Seite mit einer Schicht aus Aluminiumoxid versehen (vgl. Kap. 4.2). Die Verbindung des Keramikträgers mit den MSE und des Glasdeckels auf wesentlich größerer Fläche resultiert in ggf. höheren mechanischen Spannungen, daher wird Silikon als Kleber verwendet. Ein fertiger Multireaktor, der zur Dokumentation aufgeschnitten wurde, ist in den Abb. 9.4 a und 9.4 b zu sehen.

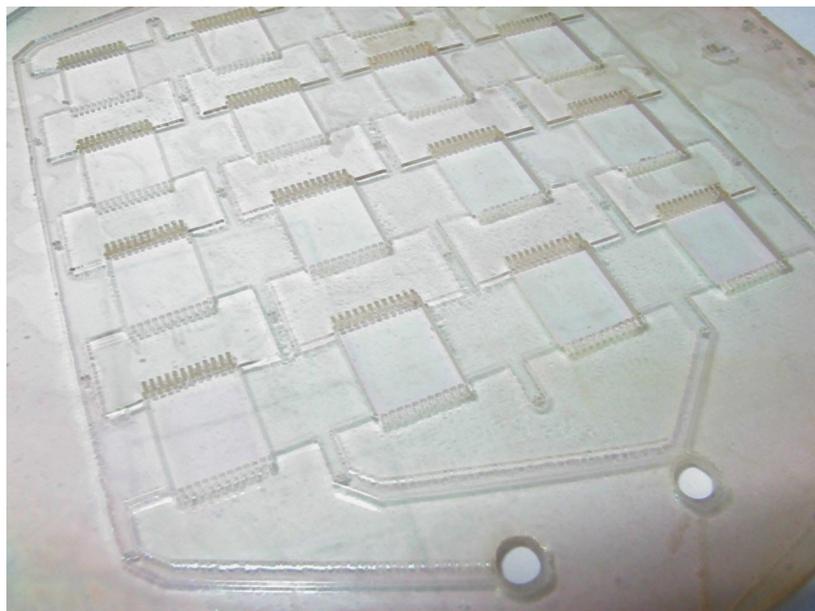


Abb. 9.3: Glasdeckel des Multireaktors mit Aussparungen für die Zuleitungen zu den Elektroden

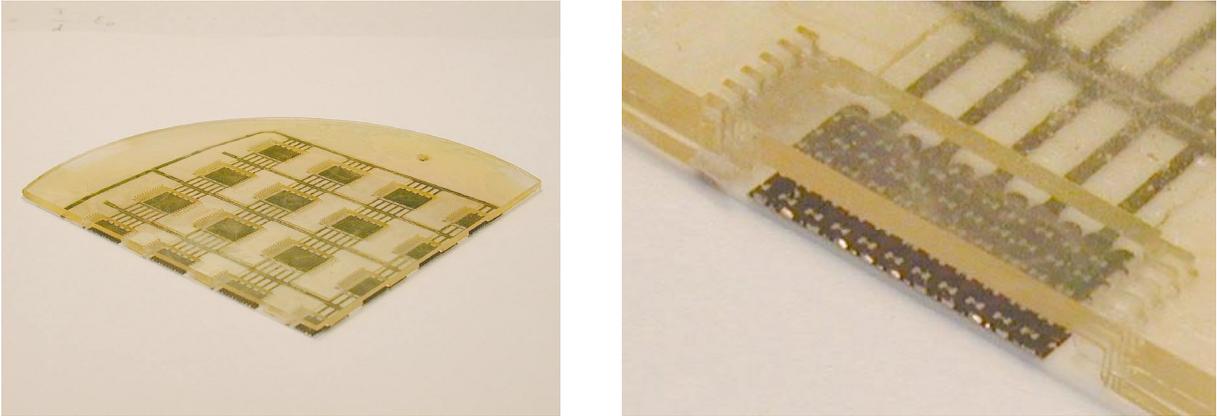


Abb. 9.4: a) Multireaktor geschnitten, b) vergrößerte Ansicht einer Reaktorzelle

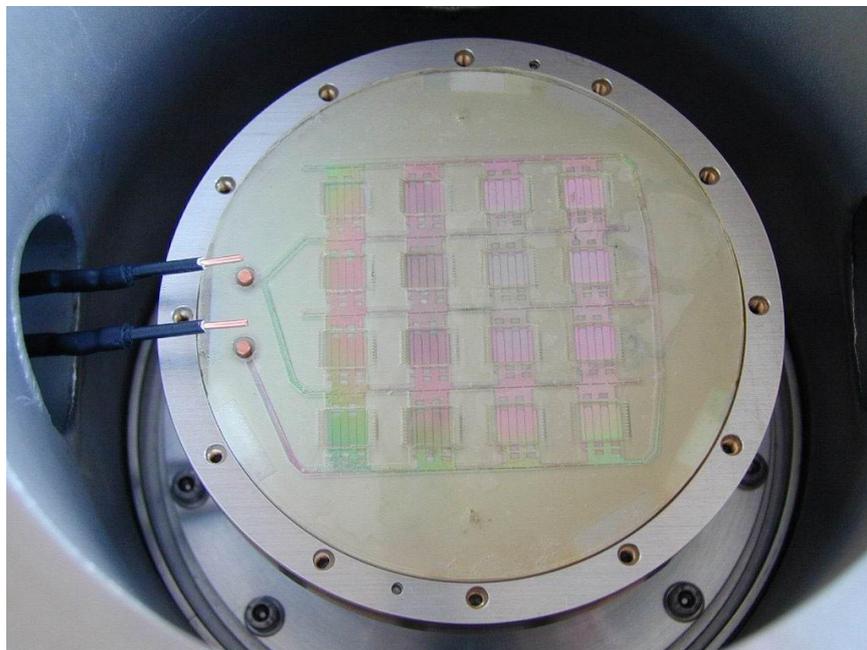


Abb. 9.5: Multireaktor in der Versuchskammer

Der Einbau des Multireaktors in Testkammer 2 erfolgt analog zu dem in Abb. 9.2 dargestellten Konzept und ist in Abb. 9.5 zu sehen. Im Träger des Multireaktors, der analog zum Mikroreakorträger ebenfalls mit einer Wasserkühlung versehen ist, sind 16 Gaseinlässe integriert, die direkt unter den Gasauslässen des Multireaktors angeordnet sind. Die 16 Gasströme, die den Multireaktor verlassen, werden innerhalb des Trägers zu einem Gesamtgasstrom wiedervereinigt, wobei das Auftreten von Totzonen durch ein entsprechendes Trägerdesign vermieden wurde.

9.2 Charakterisierung des Multireaktors

Im Trägergas Helium verhält sich der Multireaktor dem Mikroreaktor sehr ähnlich (siehe Kapitel 6). Da dasselbe MSE-Design für die ersten Multireaktorprototypen benutzt wurde wie für den in Kapitel 6 charakterisierten MSE-Prototyp, haben die Multireaktoren dieselben Zündspannungen wie die Einzel-MSE. Man benötigt jedoch geringfügig höhere Leistungen (wenige W) als beim Mikroreaktor, um das Plasma zu zünden. Das Plasma zündet z.B. in 1000 mbar He bei $P_{\text{Gen}} = 9 \text{ W}$ auf einigen der 16 parallel geschalteten MSE. Schon bei einer geringfügig höheren Generatorleistung (bei 1000 mbar 11 W) sind alle 16 MSE flächig gezündet (siehe Abbildung 9.6 links). Man benötigt also auf eine Einzel-MSE normiert wesentlich weniger Leistung als beim Mikroreaktor, um ein vollständig flächiges Plasma (alle Elektrodenspalten gleichzeitig gezündet) erzeugen zu können. Bei höheren eingekoppelten Leistungen beginnt analog zu dem in Kapitel 6 beschriebenen Verhalten der Einzel-MSE die Bedeckung der Elektroden mit dem Plasmatyp II (siehe Abb. 9.6 rechts).

In Stickstoff zünden die MSE-Einheiten auf dem Multireaktor nacheinander. Man benötigt ebenfalls nur geringfügig höhere Generatorleistungen zum Zünden einer MSE-Einheit. Jedoch überzieht sich diese eine MSE-Einheit erst vollständig mit einem Plasma wie in Abb. 6.7 auf S. 79 gezeigt, bevor die nächste MSE-Einheit des Multireaktors zündet. Man benötigt deshalb die Einspeisung von über 300 W, um die Zündung aller 16 MSE-Einheiten in N_2 zu gewährleisten.

Mit den Multireaktoren als Verbraucher im System geht im Gegensatz zu den Mikroreaktoren (siehe Abb. 6.8, S. 79) nur ein vernachlässigbar geringer Anteil an der eingekoppelten

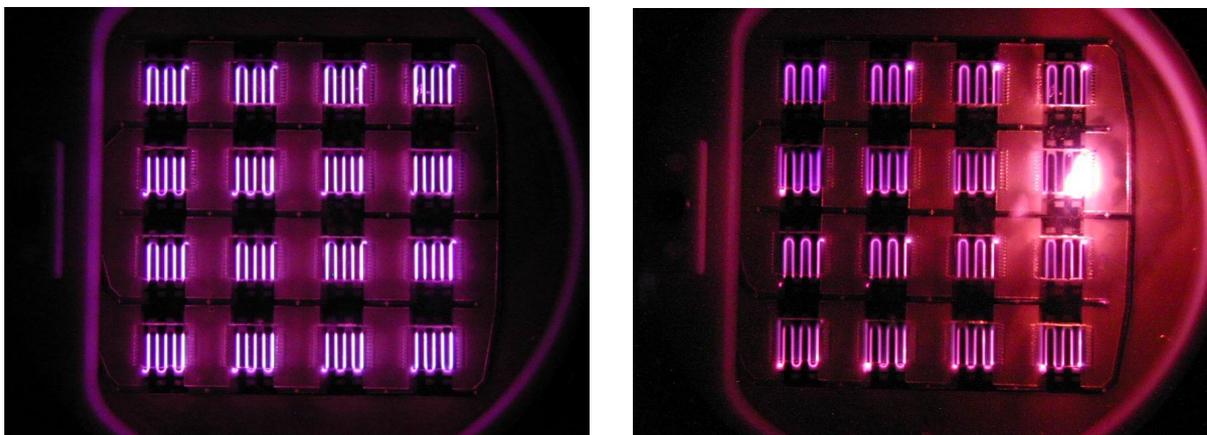


Abbildung 9.6. Aufnahmen von Multireaktorplasmen in He. Links: Druck: 1000 mbar, 200 sccm He, $P_{\text{Gen}} = 11 \text{ W}$; rechts: Druck: 400 mbar, 200 sccm He, $P_{\text{Gen}} = 20 \text{ W}$, Bedeckung der Elektroden mit Plasmatyp II beginnt.

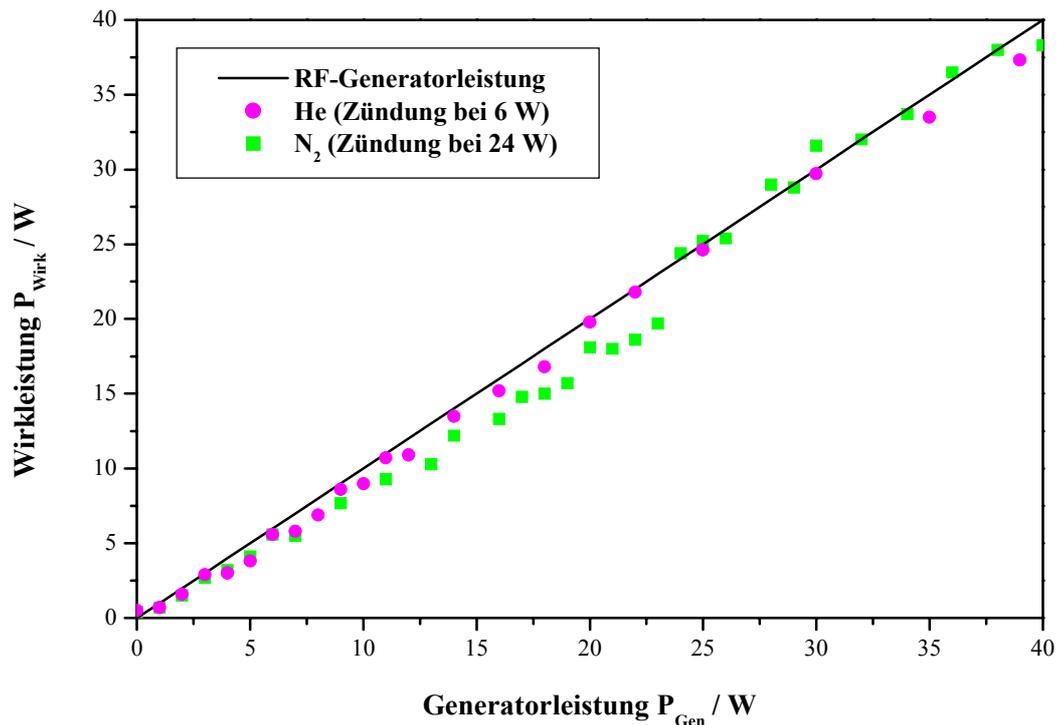


Abbildung 9.7. Gemessene Wirkleistungen im System (Versuchskammer + Multireaktor) für He und N_2 bei 100 mbar. Die Differenz zur Generatorleistung, die im Anpassungsnetzwerk verloren geht, ist vernachlässigbar gering.

Generatorleistung im Anpassungsnetzwerk verloren. Die im System (Versuchskammer + Multireaktor) für He und N_2 gemessene Wirkleistung ist nahezu identisch mit P_{Gen} (siehe Abbildung 9.7). Nur im Fall des N_2 vor der Zündung geht ein geringer Anteil von P_{Gen} im Anpassungsnetzwerk verloren. Sobald jedoch die Plasmen gezündet sind, kann man näherungsweise P_{Gen} und die im System verbrauchte Wirkleistung gleichsetzen.

Um besser einschätzen zu können, wie der Leistungsverbrauch im System verteilt ist, werden wiederum die verschiedenen kapazitiven Anteile der einzelnen Verbraucher im System bestimmt. Dabei ist natürlich eine direkte Proportionalität von Kapazitätsanteil zu Wirkleistungsanteil in der Regel nicht gegeben, jedoch kann z.B. vom kapazitiven Beitrag der parasitären Entladungen qualitativ auf den Leistungsverlust durch parasitäre Entladungen geschlossen werden. Im Fall von Helium als Trägergas tragen die parasitären Entladungen schon bei 100 mbar nur noch mit weniger als 5 % zur Zunahme der Kapazität durch den leistungsabhängigen Plasmabetrieb bei. Ab 200 mbar werden sie nahezu vollständig unterdrückt, und in N_2 traten ebenso wie bei den Einzel-MSE-Messungen niemals parasitäre Entladungen auf. Dies ist auf eine erhebliche Reduzierung der Zuleitungslänge bzw. deren

Oberfläche und eine Optimierung der Zuleitungsisolierungen sowie der Abstände zu geerdeten Bauteilen zurückzuführen (vgl. Abb. 9.4 mit Abb. 3.2 auf S. 22).

Die Eigenkapazität des Versuchsaufbaus (System Testkammer 2 ohne Multireaktor) konnte jedoch gegenüber der Eigenkapazität des Versuchsaufbaus der Testkammer 1 nur wenig von $14.39 \text{ pF} \pm 0.01 \text{ pF}$ auf einen Wert von $12.29 \text{ pF} \pm 0.05 \text{ pF}$ reduziert werden. Daraus kann man schließen, daß der Hauptanteil der Eigenkapazität des Versuchsaufbaus auf die durch Kupferflachband simulierte Koaxialumgebung entfällt, welche die VI-Probe mit den Vakuumdurchführungen der HF-Zuleitung verbindet (siehe Kapitel 3.2).

Gegenüber der Eigenkapazität des Versuchsaufbaus hat der Multireaktor jedoch mit einem kapazitiven Anteil am System von über 90 % ein wesentlich besseres Verhältnis als die Einzel-MSE. Die gemessene Kapazität $C = 227.9 \text{ pF} \pm 1.4 \text{ pF}$ des Multireaktors repräsentiert die Kapazität der 16 parallel geschalteten MSE sowie der auf den Multireaktor aufgebrauchten Zuleitungen (siehe Abbildung 9.1). Daraus kann man schließen, daß die im System verbrauchte Wirkleistung im wesentlichen auf den Innenwiderstand der Multireaktor-zuleitungen und den Leistungseintrag in das Plasma zurückzuführen ist.

Den kapazitiven Anteil der Zuleitungen des Multireaktors kann man bestimmen, in dem man das 16fache der von der Einzel-MSE bekannten Kapazität von der gemessenen Kapazität des Multireaktors subtrahiert. Man erhält so eine Gesamtkapazität für alle 16 parallel geschalteten MSE-Einheiten von $180.6 \text{ pF} \pm 1.2 \text{ pF}$ und einen Kapazitätsanteil von $49.6 \text{ pF} \pm 1.4 \text{ pF}$ für die Zuleitungen.

Da die vom Plasma bedeckten Flächen sich ausschließlich auf die aktive Elektrodenfläche der MSE beschränken ($16 \times 0.605 \text{ cm}^2$), ist es deshalb sinnvoll, die Zunahme der Kapazität durch die MSE-Entladungen nur auf den Kapazitätsanteil der 16 MSE-Einheiten zu beziehen. Abbildung 9.8 zeigt die leistungsabhängige Zunahme der Kapazität durch die MSE-Entladungen des Multireaktors, wobei der Anstieg der Kapazität druckabhängig ist. Wie bei der Einzel-MSE nimmt mit zunehmendem Druck der Kapazitätsanstieg in He ab. Allerdings findet in dem betrachteten Leistungsbereich eine wesentlich geringere Abnahme des Anstiegs im Vergleich zur Einzel-MSE statt. Dies kann man darauf zurückführen, daß bei $P_{\text{Gen}} = 40 \text{ W}$ mit einer Leistungsdichte von 4.1 W cm^2 natürlich eine erheblich geringere Leistungsdichte als bei der Einzel-MSE vorliegt. Erst eine weitere Erhöhung der Generatorleistung wird zu ähnlichen Ergebnissen führen wie in Kapitel 6 erläutert. Aus Zeitgründen konnten diese Messungen nicht mehr bis zur Abgabefrist des Abschlußberichts durchgeführt werden.

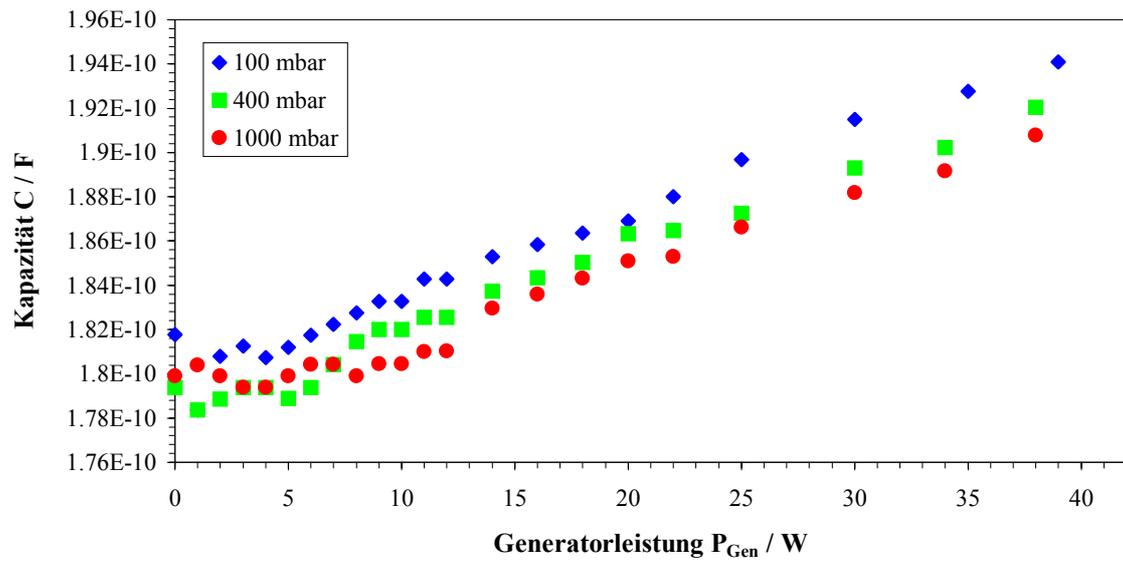


Abbildung 9.8. Beitrag des Multireaktors (nur MSE ohne Zuleitungen) und der Multireaktor-Entladung zur Kapazität des Systems in Helium. (100 mbar – 1000 mbar). Die anderen Meßkurven sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

10. Abgasabbau in MSE-Plasmen

Fluorhaltige Gase wie beispielsweise die Perfluorcarbone CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 etc. werden vielfach als reaktive Ätzgase eingesetzt, so z.B. in der Halbleiterindustrie zum Ätzen von Silizium. Da die verwendeten Gase bei solchen Prozessen nicht zu 100 % umgesetzt werden, entsteht der Bedarf eines geeigneten Entsorgungskonzeptes. Dies erweist sich insofern als problematisch, da die Verbindungen thermisch sehr stabil sind (ebenso wie SF_6) und somit klassische Verbrennungsprozesse ungeeignet erscheinen. Eine interessante Alternative zum thermischen Abbau der Perfluorcarbone bietet deshalb die Plasmatechnik, wie in diesem Kapitel ausführlich dargelegt wird. Zunächst soll aber eine kurze Einführung in das Ätzen mit Perfluorcarbonen folgen.

10.1 Perfluorcarbone als reaktive Ätzgase

Eine Vielzahl an Begriffen wie plasma etching (Plasma-Ätzen), plasma assisted etching (Plasma unterstütztes Ätzen), reactive ion etching (RIE), reactive sputter etching etc. bezieht sich auf das Ätzen von Materialien mit sog. reaktiven Plasmen (reactive gas glow discharges), also Entladungen in reaktiven, molekularen Gasen.^[29, 61] Im Plasma werden reaktive Atome und Radikale gebildet, die mit der zu bearbeitenden Oberfläche reagieren und flüchtige Produkte bilden, die leicht aus dem Gasraum abgepumpt werden können. Ätzprozesse kommen beispielsweise in der Halbleiterindustrie zum Einsatz, um Strukturen auf eine Oberfläche zu übertragen, beispielsweise bei der Herstellung von Computer-Chips oder integrierter Schaltkreise. Dazu wird diese Oberfläche, häufig ein Silicium-Wafer, durch eine photolithographisch gefertigte und auf Photoresist aufgebrachte Maske einem Plasma ausgesetzt. Die reaktiven Spezies reagieren mit den unmaskierten Stellen des zu ätzenden Werkstückes und die meist leicht flüchtigen Produkte werden abgepumpt. Prominente Ätzgase beim Silicium-Ätzen sind beispielsweise Perfluorcarbone wie CF_4 , CHF_2 , C_2F_6 und C_3F_8 .^[62 – 65]

Man spricht von anisotropem Ätzen, wenn die Ätzgeschwindigkeit in eine Richtung deutlich größer ist, als in andere Richtungen. Die Anisotropie ist definiert als das Verhältnis der vertikalen Ätzrate zur horizontalen Ätzrate. Plasmatechnisches Ätzen ermöglicht hohe Anisotropie. Im Gegensatz dazu führen nasse chemische Ätzprozesse häufig zu Isotropie, also ähnlich hohen Ätzgeschwindigkeiten in allen Richtungen. Abbildung 10.1 verdeutlicht beide Varianten.

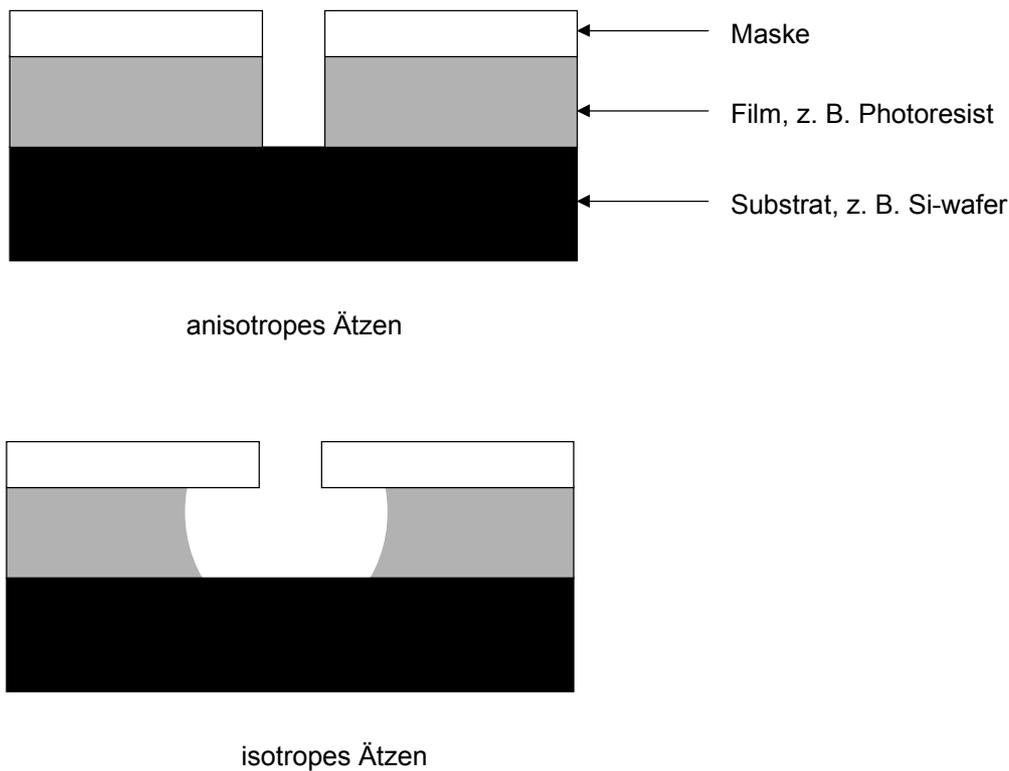


Abbildung 10.1. Schematische Darstellung des anisotropen und isotropen Ätzens.

Ein weiterer wesentlicher Parameter neben dem Anisotropieverhalten ist die Selektivität des Ätzprozesses, d.h. das Verhältnis der Ätzraten in unterschiedlichen Materialien. Hohe Selektivität ist erforderlich zwischen Maske und Substrat oder zwischen unterschiedlichen Substraten, beispielsweise Silicium und Siliciumdioxid. Moderne Plasmaätzprozesse erlauben die Herstellung von Strukturen mit Abmessung unterhalb 1 μm . Verschiedene Plasmaätzprozesse haben sich seit ersten Anwendungen von Irving entwickelt, beispielsweise *plasma etching*, *reactive ion etching (RIE)*, *magnetically enhanced reactive ion etching (MERIE)* und *ECR etching*. Einige dieser Prozesse seien im folgenden kurz vorgestellt.^[66]

Plasma-Ätzen

Unter Plasma-Ätzen versteht man einen Ätzprozeß unter leichtem Ionenbeschuß. Das Plasma erzeugt die chemisch aktiven Spezies, die dann mit dem Substrat reagieren. Es sind also chemische Gasphasenreaktionen, die hier im Vordergrund stehen, keine physikalischen Effekte. Das Resultat ist ähnlich wie beim nassen chemischen Ätzen ein isotroper Prozeß. Plasma-Ätzen erfolgt bei Drücken um 1 mbar in Reaktoren mit paralleler Elektrodenanordnung, wobei das Substrat auf der geerdeten Elektrode plaziert ist. Da die geerdete

Elektrode ein gemessen an der RF-Elektrode positiveres Potential aufweist, ist der Beschuß des Substrates mit positiven Ionen zu vernachlässigen und rein chemische Prozesse stehen im Vordergrund. Häufig kommen kapazitive RF-Entladungen zum Einsatz, wie beispielsweise Abb. 10.2 veranschaulicht.

Die chemische Zusammensetzung reaktiver Gasentladungen ist äußerst komplex. So liegen beispielsweise in einer Entladung in dem für Ätzprozesse häufig eingesetzten Tetrafluormethan (CF_4) folgende Spezies nebeneinander vor: F-Atome, CF , CF_2 , CF_3 als Radikale, die Ionen CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ , F^- , CF_x^- sowie C_2F_x -Radikale und C_2F_x^+ -Ionen. CF_4 zählt neben Gasen wie CHF_3 , C_2F_6 und C_3F_8 zu den Perfluorcarbonen. Diese fluorhaltigen Gase dienen bei Ätzprozessen als Lieferanten aktiven Fluors.

Durch Elektroneneintrag werden dabei im CF_4 -Plasma die folgenden Reaktionen initiiert:

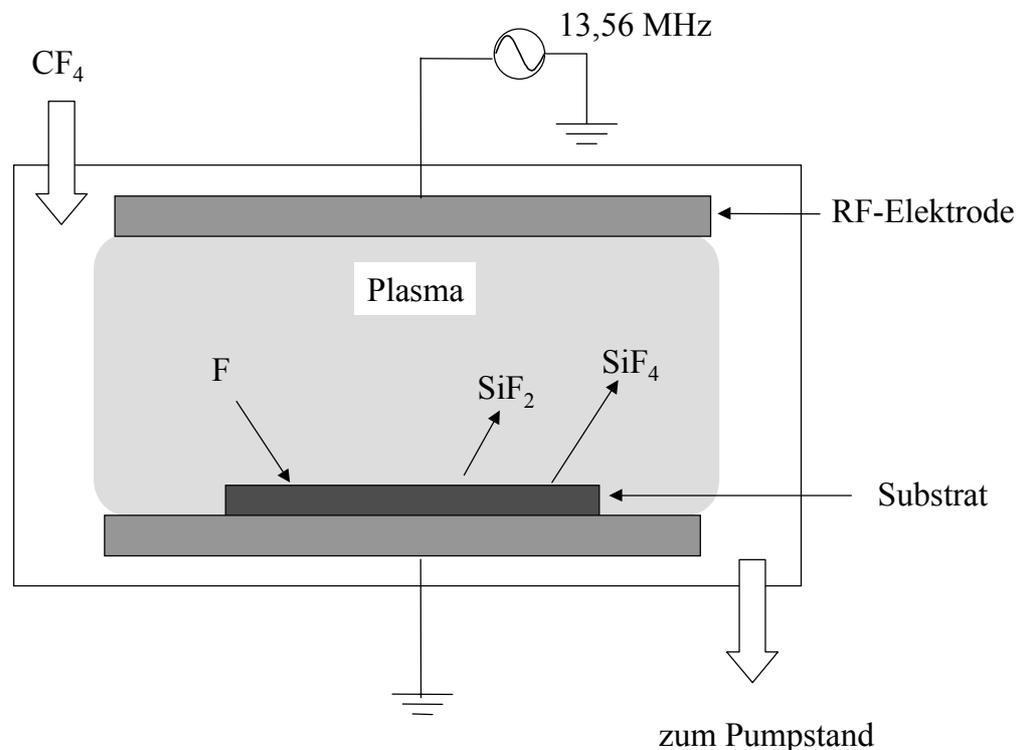


Abbildung 10.2. Ätzprozeß an einem Silicium-Substrat in einer kapazitiven RF-Entladung

Neben dem Ätzprozeß (Bildung von SiF_4) ist demnach auch mit einer Konkurrenzreaktion, nämlich der Bildung polymerer CF-Filme zu rechnen.^[67] Tatsächlich wird die Bildung von CF-Filmen besonders dann beobachtet, wenn einem CF_4 -Plasma Anteile an Wasserstoff zugemischt werden. Nach Ohrlein steigt die Polymerbildung mit wachsendem H_2 -Anteil.^[68] Gasmischungen von CF_4 und Wasserstoff werden vor allem deshalb eingesetzt, um die Selektivität beim parallelen Ätzen von Si und SiO_2 zu steuern. Beide Materialien weisen in CF_4 -Plasmen ähnliche Ätzraten auf.^[68] Es ist bekannt, daß die Zufuhr von Wasserstoff das Si-Ätzen behindert und dagegen das Ätzen von SiO_2 fördert.^[69 - 71] Ähnliche Beobachtungen konnten auch in CHF_3 -Plasmen gemacht werden.^[72] Dies ist verständlich, da für das Ätzen von Silicium molekulares Fluor benötigt wird, welches bei der Anwesenheit von Wasserstoff Atomen in Form von Fluorwasserstoff (HF) abgefangen wird.

Reactive Ion Etching (RIE)

Auch beim reactive ion etching kommen häufig kapazitive RF-Entladungen zum Einsatz, wobei hier aber das zu ätzende Werkstück auf der HF-Elektrode plaziert wird. Abb. 10.3 zeigt einen typischen Aufbau.

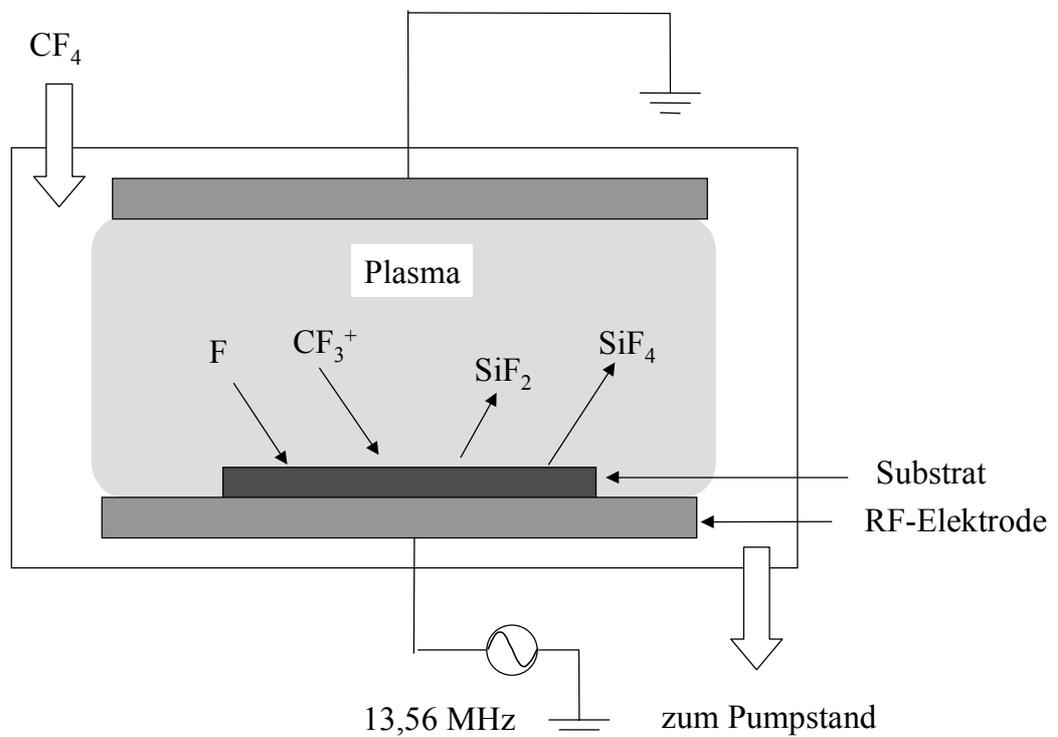


Abbildung 10.3. Aufbau zum reactive ion etching (RIE).

Da die Elektronenbeweglichkeit viel größer ist, als die Beweglichkeit der schwereren Ionen, lädt sich die HF-Elektrode negativ auf. Das resultierende Potential (self-bias voltage) führt zu einer Beschleunigung der positiven Ionen auf das zu ätzende Werkstück. Somit steht, im Gegensatz zum Plasma-Ätzen, das Ionenbombardement des Substrates hier deutlich im Vordergrund. Typische Betriebsdrücke liegen dabei im Bereich von 1 Pa – 25 Pa, so daß hohe Ionenenergien nicht nur aufgrund der Beschleunigung der Ionen in Richtung des Substrates erreicht werden, sondern auch bedingt durch die große freie Weglänge bei den sehr kleinen Betriebsdrücken auftreten.

Da in der Halbleitertechnologie sehr schmale Profile, beispielsweise kleinere Breiten als 1 μm und Tiefen größer als 10 μm verlangt werden, sind Anisotropie, also die verstärkte Ätzung in vertikaler Richtung, und Aspektverhältnis, d.h. das Verhältnis der Tiefe der geätzten Struktur zu ihrer horizontalen Ausdehnung, wesentliche Parameter. Beim reactive ion etching (RIE) ist beides, also hohe Anisotropierate und hohes Aspektverhältnis, durch das Bombardement des Substrates mit schweren, hochenergetischen CF_3^+ Ionen gewährleistet.

10.2 Eingesetzte Gase

Für die Entfernung von Gasresten aus vorherigen Messungen (z. T. an den Wänden adsorbiert) wurde der Reaktor vor jeder Messung zunächst mehrere Stunden lang bis auf einen Druck $\leq 10^{-2}$ mbar evakuiert. Dazu diente eine Turbo-Drag-Pumpe (Typ TMU 260, Pumpgeschwindigkeit 210 L s^{-1}) mit zugehöriger Antriebselektronik (Typ TCP 121) der Fa. Pfeiffer Vacuum. Für das notwendige Vorvakuum sorgte eine Membranpumpe (Typ MD 4T, Fa. Vacuubrand, Enddruck ca. 2 mbar). Die Druckmessung während des Evakuierens erfolgte via Pirani-Meßröhre (Typ TPR 010, Fa. Balzers, Meßbereich $8 \cdot 10^{-4}$ mbar bis 1000 mbar) bzw. Kaltkathoden-Meßröhre (Typ IKR 20, Fa. Balzers, Meßbereich $5 \cdot 10^{-9}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) und zugehörigem Steuergerät (Typ TPG 300, Fa. Pfeifer Vacuum).

Beim Befüllen der Versuchskammer und während der Messungen wurde der Druck gasart-unabhängig durch einen kapazitiven Druckaufnehmer der Firma MKS (Baratron Typ 121) verfolgt. Der Gasfluß lag bei den durchgeführten Messungen in Bereichen zwischen 25 sccm und 200 sccm und konnte über Mass Flow Controller (Typ 1179A, FA. MKS) eingestellt werden. Bis zu vier verschiedene Gase oder Gasmischungen ließen sich auf diese Weise zudosieren. Die entsprechenden vier Regler mit maximal erreichbaren Gasflüssen von 50 sccm (zweifach vorhanden), 200 sccm und 5000 sccm wurden durch ein Mehrkanalbetriebsgerät (Typ 647B, Fa. MKS) gesteuert. Neben der Regelung des Gasflusses war auch

die Vorgabe des Betriebsdruckes über ein am Reaktorausgang eingefügtes automatisches Ventil (Typ 248A, Fa. MKS) mit Steuereinheit (Typ 250E, Fa. MKS) gewährleistet.

Die Tabellen 10.1 und 10.2 geben einen Überblick über die verwendeten Gase bzw. Prüfgasgemische, die von der Firma Westfalen AG, Münster bezogen wurden.

Tabelle 10.1: *Eingesetzte Gase*

<i>Gas</i>	<i>Helium</i>	<i>Argon</i>	<i>Stickstoff</i>	<i>Wasserstoff</i>	<i>Sauerstoff</i>	<i>Tetrafluormethan</i>	<i>Schwefelhexafluorid</i>
Symbol	He	Ar	N ₂	H ₂	O ₂	CF ₄	SF ₆
Reinheit	4.6	4.8	5.0	5.0	5.0	2.8	3.0

Tabelle 10.2: *Eingesetzte Prüfgasgemische*

<i>Gas</i>	<i>Stickstoffmonoxid</i>	<i>Tetrafluormethan</i>
Symbol	NO	CF ₄
Konzentration	500 Vol. ppm	5 Vol. %
Rest	Helium 4.6	Stickstoff 5.0

Wasser (H₂O) wurde der Versuchskammer mit Hilfe eines Bubblers zugeführt, durch den die bereits erzeugte Gasmischung geleitet wurde. Das destillierte Wasser im Bubbler wurde auf 10°C temperiert, um einen übersättigten Gasstrom und somit eine Kondensation von H₂O in den Zuleitungen zu vermeiden. Der Dampfdruck von H₂O bei 10°C beträgt 12.28 mbar.^[55] Dies sollte bei einem Arbeitsdruck von 100 mbar unter Idealbedingungen einen Wasseranteil von etwa 12 % und bei 1000 mbar einem Wasseranteil von über 1 % entsprechen.

10.3 Abbau von CF₄

Bei den beschriebenen Ätzprozessen unter Einsatz von Perfluorcarbonen werden nur 30 % – 60 % der in die Reaktionskammer eingeleiteten Gase umgesetzt, während der Rest unzersetzt die Prozeßkammer verläßt und entweder verdünnt mit Stickstoff oder Luft in die Atmosphäre abgegeben oder aber verbrannt wird. Problematisch dabei ist die hohe thermische Stabilität einiger Perfluorcarbone, die dann auch nach dem Verbrennungsprozeß in die Atmosphäre emittiert werden. Diese Gase, teilweise mit Lebensdauern von über 10 000 Jahren, absorbieren im infraroten Bereich und tragen somit zur globalen Erwärmung der Erdatmosphäre bei.^[73 – 75]

So beinhaltet der 1997 in Kyoto (Japan) von 171 Ländern entwickelte Vertrag zur Limitierung der Emissionen der sechs bekanntesten Treibhausgase CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs, PFCs und SF_6 , hier nach sinkender atmosphärischer Konzentration geordnet, an fünfter Stelle auch die Perfluorcarbone (PFCs). Dabei ist der Beitrag der PFCs derzeit zwar noch gering, verglichen mit den Emissionen an CO_2 und CH_4 , jedoch ist aufgrund der starken Wachstumsrate der Halbleiterindustrie, allein 10 % – 15 % pro Jahr bei der Computer-Chip-Industrie und der Herstellung integrierter Schaltkreise, mit einem starken Anstieg der Konzentration fluorierter Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre zu rechnen.

Ein alternatives Entsorgungskonzept neben der Verbrennung der Ätzgase bietet die Plasmatechnik. Untersuchungen zum Abbau fluorhaltiger Gase wie PFCs, CHF_3 und SF_6 in Plasmen wurden bislang vorwiegend im Niederdruckbereich durchgeführt. Wofford, Jackson *et al.* berichten über Abbauraten für CF_4 und CHF_3 bis zu 99,9 % in Oberflächenentladungen bei 2.45 Ghz (500 W – 2000 W) und einem Betriebsdruck von 11 Torr.^[74, 75]

Die Möglichkeit, Plasmen im atmosphärennahen Druckbereich zu betreiben, ist ein großer Vorteil der in dieser Arbeit vorgestellten MSE-Plasmaquelle, da somit auf aufwendige Vakuumtechnik verzichtet werden kann und die Plasmabehandlung von Abgasen einfach in einen bestehenden Prozeßablauf integrierbar ist.

Für das Projekt wurden CF_4 und SF_6 (siehe Kapitel 10.4) als Testgase ausgewählt und deren plasmatechnischer Abbau mittels mikrostrukturierter Elektrodensysteme untersucht. Bei den CF_4 -Abbauexperimenten in der Testkammer 1, d.h. im Reaktormodul mit den Reaktorvolumina von 100 cm^3 bzw. 3.5 cm^3 wurden bei geringen Drücken bis 300 mbar nur Abbauraten von maximal 30 % und bei Atmosphärendruck Abbauraten von weniger als 10 % erreicht. Dabei waren die Abbauraten in Stickstoff als Trägergas immer geringfügig niedriger als in Helium. Diese Abbauexperimente wurden bereits ausführlich in [24] dargestellt. Da mit den Mikroreaktoren wesentlich höhere Abbauraten realisiert werden konnten und die Optimierungsprozesse für beide Experimente nahezu identisch waren, wird hier nicht näher auf die Experimente in der Testkammer 1 eingegangen. Am Ende dieses Unterkapitels werden zusammenfassend alle experimentellen Ergebnisse verglichen und die Entwicklung zu optimalen Abbauraten aufgezeigt.

Die Mikroreaktoren stellen einen weiteren Schritt zur Verringerung des Reaktorvolumens auf 0.0605 cm^3 dar. Die Untersuchungen in Testkammer 2 wurden analog zu den Experimenten in Testkammer 1 sowohl in Helium als auch in Stickstoff als Trägergas durchgeführt und in beiden Fällen der Einfluß von Betriebsdruck, Gasfluß und Gaszusammensetzung untersucht.

Abb. 10.4 zeigt Aufnahmen von Mikroreaktorplasmen während der Durchführung der CF_4 -Abbauxperimente. Gezeigt werden ein Plasma in N_2 bei 100 mbar und in He bei 1000 mbar. Die Konzentrationen der beim Abbauprozess relevanten Spezies wurden wie in Kapitel 8.3.2 beschrieben mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) verfolgt. Das QMS wurde im multiple ion detection (MID) Modus betrieben, der die simultane Beobachtung der interessierenden Spezies erlaubte. Der Konzentrationsverlauf der folgenden Fragmente wurde beobachtet: $m/z = 1$ (H^+), 2 (H_2^+), 18 (H_2O^+), 19 (F^+), 20 (HF^+), 26 (CN^+), 27 (HCN^+), 28 (N_2^+), 31 (CF^+), 32 (O_2^+), 33 (NF^+), 44 (CO_2^+ , N_2O^+), 46 (NO_2^+), 47 (COF^+), 50 (CF_2^+), 52 (NF_2^+), 66 (COF_2^+), 69 (CF_3^+), 71 (NF_3^+), 76 (N_2O_3^+), 88 (CF_4^+), 108 (N_2O_5^+), 119 (C_2F_5^+), 138 (C_2F_6^+). Das Molekülion CF_4^+ wird nur in Spuren im Massenspektrum detektiert, da die Elektronenenergie der Ionenquelle des Massenspektrometers (77 eV) ausreicht, das CF_4 -Molekül vollständig in seine Fragmente CF_3 , CF_2 , CF , C und F zu zerlegen. Die prozentualen Abbauraten wurden bestimmt, indem die Abnahme der Konzentration von CF_3^+ als Stellvertreter für CF_4 während des Plasmabetriebs zur Ausgangskonzentration des Fragments in Beziehung gesetzt wurde. Abbildung 10.5 zeigt beispielhaft ein MID-Spektrum vom Abbau des CF_3 -Fragments in Abhängigkeit von P_{Gen} . Aufgetragen ist der der Konzentration der Spezies proportionale Ionenstrom in A gegen die Meßzeit in s. Es wurde im Plasmabetrieb jeweils solange gewartet, bis das System die Stationarität erreichte (Stabilisierung der Konzentrationsabnahme und Erwärmung der MSE).

Das wesentlich geringere Reaktorvolumen des Mikroreaktors resultiert in entsprechend kürzeren Verweilzeiten der Moleküle innerhalb des Reaktors (siehe Kapitel 8.4). Deshalb war

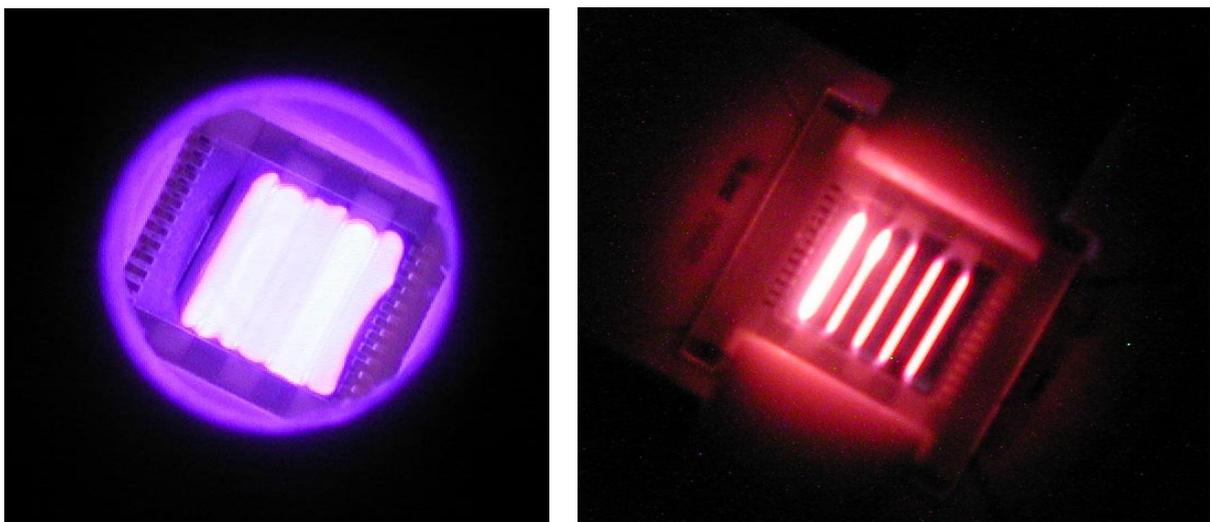


Abbildung 10.4. Aufnahmen von Mikroreaktor-Plasmen während der Durchführung der CF_4 -Abbauxperimente. Links: 5 % CF_4 in 50 sccm N_2 + 14 sccm H_2 , 100 mbar, $P_{\text{Gen}} = 35$ W; rechts: 1 sccm CF_4 + 1 sccm H_2 + 50 sccm He, 1000 mbar, $P_{\text{Gen}} = 30$ W.

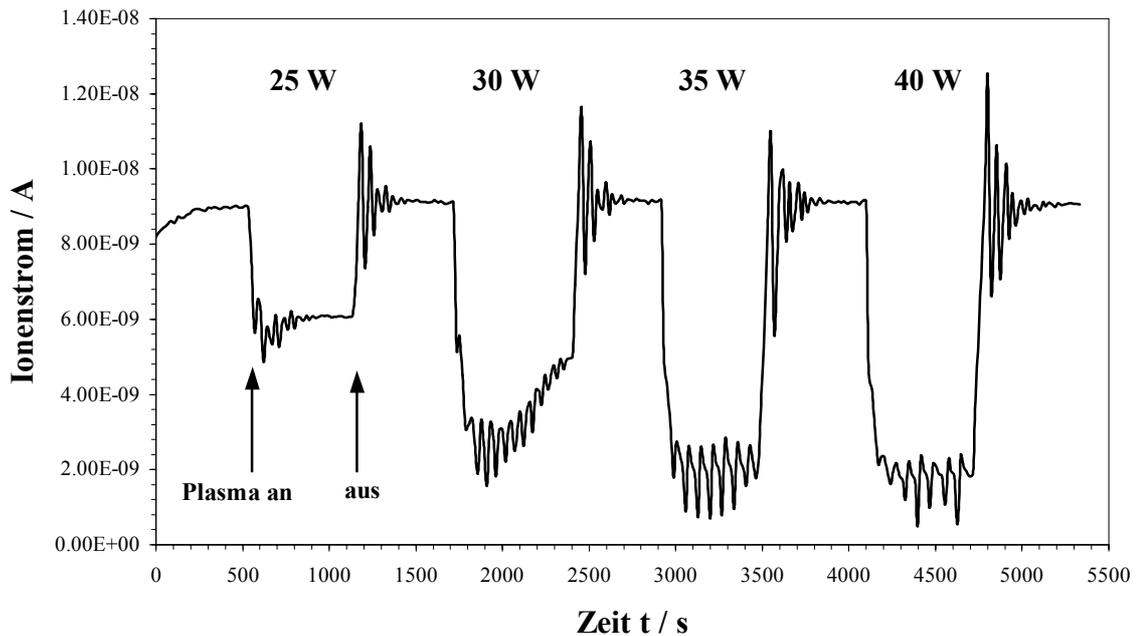


Abbildung 10.5. MID-Spektrum vom Abbau des CF_3 -Fragments stellvertretend für den CF_4 -Abbau in Abhängigkeit von P_{Gen} (Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 14 sccm H_2 , 2 sccm CF_4).

die Optimierung der Gasdurchflußrate als erster Optimierungsschritt für hohe Abbauraten am sinnvollsten. Tabelle 10.3 faßt die Ergebnisse zusammen. Da die Durchflußregler nur auf einen minimal einstellbaren Durchfluß von 1 sccm runtergeregelt werden konnten, war es notwendig, nicht nur den Gasfluß, sondern auch die Gaszusammensetzung zu variieren. Die höchsten Abbauraten in 100 mbar He wurden mit einem Gasstrom von 50 sccm He und 1 sccm CF_4 sowie 5 sccm H_2 als Zusatz erreicht.

Tabelle 10.3. Abhängigkeit der CF_4 -Abbauraten von der Gasdurchflußrate. Druck: 100 mbar, $P_{Gen} = 35 W$, Referenztemperatur: 25 °C. Sowohl der Gasfluß als auch die Zusammensetzung der Gasmischung wurden variiert.

Gasfluß / sccm	He	200	100	100	50	25
	H_2	20	10	5	5	5
	CF_4	4	2	1	1	1
Spannung U / V		261.7	257.4	251.9	248.1	258.6
Leistungsdichte / $W\ cm^{-2}$		32.2	34.4	35.0	34.5	34.4
Oberflächentemperatur / °C		47	44	45	71	84
Abbauraten des Fragments in %	CF^+	35.2	41.7	49.1	72.4	63.2
	CF_2^+	40.6	47.3	57.4	78.0	68.5
	CF_3^+	45.1	51.3	60.1	79.6	70.6

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, erhöht sich die Erwärmung der MSE bei Halbierung des Gasflusses auf die oben genannten Werte auf das Doppelte. Ebenso verringert sich wie erwartet die gemessene Spannung bei Verringerung des Gasflusses. Nur im Fall der geringsten Gasflusses ist eine Veränderung der Gaszusammensetzung für eine Erhöhung der Spannung verantwortlich.

Die Einleitung von Wasserstoff in das Reaktionsgemisch unterstützt den Abbau von CF_4 in erheblichem Maße. H_2 reagiert hauptsächlich mit den in großen Mengen freiwerdenden F-Atomen und F^- -Ionen zu HF. Dabei ist es wichtig, den optimalen H_2 -Anteil zu finden, da ein zu großer H_2 -Anteil das Plasma destabilisiert und wesentlich höhere Zündspannungen bedingt. Eine CF_4 -Abbaurrate von 41.5 % ohne H_2 -Zusatz (2 sccm CF_4 + 100 sccm He) ist bereits eine höhere Abbaurrate als mit den Optimierungsexperimenten in der Testkammer 1 jemals erreicht worden ist. Das ermittelte optimale Verhältnis von CF_4 zu H_2 beträgt 1 zu 7 (bzw. 2 : 14).

Tabelle 10.4. Abhängigkeit der CF_4 -Abbauraten vom zugesetzten Wasserstoffanteil. Druck: 100 mbar, 100 sccm He, 2 sccm CF_4 , Referenztemp.: 22 °C, $P_{\text{Gen}} = 35 \text{ W}$; $U = 246.9 \text{ V}$ und Leistungsdichte = 37.7 W cm^{-2} ohne H_2 -Zumischung.

Zusatz von H_2	Oberflächen-Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
		CF^+	CF_2^+	CF_3^+
ohne H_2 -Zusatz	38	34.7	39.2	41.5
2 sccm	35	46.6	51.9	54.8
4 sccm	37	43.6	49.3	52.5
6 sccm	40	40.6	48.1	52.1
8 sccm	41	42.2	48.9	53.3
10 sccm	45	52.9	57.9	61.3
12 sccm	47	59.9	64.1	66.7
14 sccm	49	60.9	65.8	68.0
16 sccm	52	56.0	61.5	64.9
20 sccm	52	42.2	49.0	53.3
24 sccm	51	43.1	49.9	54.1
28 sccm	56	44.6	52.0	55.9

Wasserstoff ist als Additiv im industriellen Maßstab aber wesentlich teurer und schwerer handhabbar als z.B. Sauerstoff oder Wasser. Deshalb wurde der Zusatz von O_2 und H_2O (in Form von Wasserdampf) als Ersatz für H_2 untersucht. Sowohl O_2 als auch H_2O befanden sich immer schon als Restgase in der Testkammer, die nicht vollständig durch das Evakuieren der

Apparatur entfernt werden konnten. Dies ist jedoch eher von Vorteil, da beide Gase den Abbau von CF_4 unterstützen. Bringt man Wasserdampf im Überschuß gegenüber CF_4 nach der in Kapitel 10.2 beschriebenen Methode ein, so erhöht sich zwar die Abbaurate, allerdings nur um 7 % (siehe Tab. 10.5). Wahrscheinlich geht schon ohne Zusatz von H_2O ein Anteil des Abbaus auf die Anwesenheit von H_2O als Restgas zurück. Mit H_2O als Restgas wurde ein Abbau der H_2O -Konzentration um 46.7 % gemessen. Mit H_2O -Zusatz im Überschuß wurde eine 30 mal höhere Konzentration von H_2O in der Kammer detektiert, die bei Plasmabetrieb nur um 18 % abgebaut wird.

Tabelle 10.5. Abhängigkeit der CF_4 -Abbauraten vom zugesetzten Wasserdampf. $P_{\text{Gen}} = 35 \text{ W}$, Dampfdruck 12.28 mbar (10 °C) in 100 mbar 100 sccm He + 2 sccm CF_4 , Referenztemp.: 23 °C; ohne H_2O -Zusatz: Spannung $U = 246.9 \text{ V}$ und Leistungsdichte = 37.7 W cm^{-2} ; mit H_2O -Zusatz: Spannung $U = 273.1 \text{ V}$ und Leistungsdichte = 32.1 W cm^{-2} .

	Oberflächen-Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
		CF^+	CF_2^+	CF_3^+
ohne H_2O -Zusatz	38	34.7	39.2	41.5
mit H_2O -Zusatz	42	46.7	48.0	48.0
+ 2 sccm H_2	41	28.6	33.5	36.7

Mit dem vorhandenen Versuchsaufbau war es sehr schwierig, genau dosierte Mengen an Wasserdampf einzuleiten. Eine Erhitzung des eingeleiteten Gasgemischs auf über 100 °C war nicht möglich. Man sollte deshalb H_2O als Additiv aufgrund dieser Meßergebnisse nicht ausschließen. In einem Testreaktor mit geeigneter Vorrichtung zur genau dosierten Einbringung von Wasserdampf in das Reaktionsgemisch kann man sicherlich einen optimalen Anteil am Reaktionsgemisch ermitteln. Eine Kombination von H_2 und H_2O als Additive ergab keine Verbesserung der Abbauraten, sondern destabilisierte nur das Plasma (Zündprobleme). Bei Atmosphärendruck ließ sich in He mit H_2O -Zusatz kein stabiles flächiges Plasma zünden, deshalb wurden mit H_2O -Zusatz geringere CF_4 -Abbauraten beobachtet als ohne Zusatz (siehe auch weiter unten).

Mit Sauerstoff als Additiv wurde erst bei sehr hohen Sauerstoffanteilen eine schwache Erhöhung der Abbaurate festgestellt (siehe Tab. 10.6). Sauerstoff unterstützt den Abbau von CF_4 (siehe auch weiter unten), jedoch wird keine starke Erhöhung der CF_4 -Abbauraten durch einen Überschuß an O_2 erreicht. Der gleichzeitige Einsatz von H_2 und O_2 als Additive in größeren Mengen schließt sich aus, da dann hauptsächlich H_2O in einer stark exothermen Reaktion gebildet wird.

Tabelle 10.6. Abhängigkeit der CF_4 -Abbauraten vom zugesetzten Sauerstoffanteil. Druck: 100mbar, 100 sccm He, 2 sccm CF_4 , Referenztemp.: 23 °C, $P_{Gen} = 35$ W; $U = 269.8$ V und Leistungsdichte = 34.9 W cm^{-2} bei 2 sccm O_2 Zumischung.

Zusatz von O_2	Oberflächen-Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
		CF^+	CF_2^+	CF_3^+
2 sccm	34	35.0	40.2	42.4
4 sccm	36	32.5	37.8	39.3
6 sccm	35	32.3	37.4	39.6
8 sccm	34	30.8	36.1	38.3
10 sccm	35	30.9	36.5	39.5
12 sccm	35	32.3	38.3	41.3
14 sccm	35	31.8	37.9	41.2
16 sccm	34	30.9	38.3	42.0
20 sccm	32	33.8	40.4	43.5
24 sccm	30	33.9	41.0	44.5

Der Vorteil der Mikroreaktoren mit Plasmabetrieb gegenüber anderen Reaktortypen mit Katalysatorfüllung ist ihre elektrische Steuerbarkeit. Über den Leistungseintrag in das Plasma werden die Abbauprozesse kontrolliert. Die Tabellen 10.7 bis 10.10 geben Auskunft über die Abhängigkeit der Abbauraten von der eingekoppelten Generatorleistung. In He bei 100 mbar wurden Abbauraten von über 80 % mit einem Reaktivgasanteil von bis 25 % erreicht, in N_2 sogar über 90 %.

Während in He scheinbar mit $P_{Gen} = 40$ W (Höhere Generatorleistungen wurden nicht eingekoppelt, da die MSE dann wesentlich schneller altern) die maximale Abbauraten noch nicht erreicht ist, wird in N_2 ein Maximum bereits bei 35 W erreicht. Die SF_6 -Abbauraten in den entsprechenden Experimenten zeigen das gleiche Verhalten (siehe Kapitel 10.4).

Tabelle 10.7. Leistungsabhängigkeit der CF_4 -Abbauraten. Druck: 100mbar, 50 sccm He, 7 sccm H_2 , 1 sccm CF_4 , Referenztemp.: 23 °C.

P_{Gen} / W	U / V	Leistungsdichte in W cm^{-2}	Oberflächen-Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
				CF^+	CF_2^+	CF_3^+
20	243.3	10.6	28	23.7	27.9	31.5
25	251.2	21.3	30	30.0	36.3	40.0
30	262.9	25.3	32	32.4	39.5	43.2
35	277.5	29.1	37	42.8	50.7	54.6
40	*	*	53	74.8	79.7	81.9

* VI-Probe-Software abgestürzt.

Tabelle 10.8. Leistungsabhängigkeit der CF_4 -Abbauraten. Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 14 sccm H_2 , 2 sccm CF_4 , Referenztemperatur: 23 °C.

P_{Gen} / W	U / V	Leistungsdichte in $W\ cm^{-2}$	Oberflächen- Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
				CF^+	CF_2^+	CF_3^+
25	267.9	16.0	35	24.1	29.7	32.7
30	262.4	27.9	50	44.8	51.4	54.9
35	267.1	35.4	51	72.7	77.0	78.8
40	277.7	41.8	60	73.6	77.7	80.2

Tabelle 10.9. Leistungsabhängigkeit der CF_4 -Abbauraten. 5 Vol. % CF_4 in 50 sccm N_2 , 14 sccm H_2 , Druck: 100 mbar, Referenztemperatur: 23 °C.

P_{Gen} / W	U / V	Leistungsdichte in $W\ cm^{-2}$	Oberflächen- Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
				CF^+	CF_2^+	CF_3^+
25	213.5	26.9	109	25.9	36.2	39.6
30	216.9	34.4	153	39.9	53.4	58.3
35	220.1	41.2	212	71.0	85.2	93.9
40	224.9	47.6	237	66.6	82.1	90.0

Mehrere Ursachen können dafür verantwortlich sein, daß in N_2 höhere CF_4 -Abbauraten als in He beobachtet wurden. Zum einen nimmt N_2 als Trägergas selbst an der Reaktion teil und bildet mit Fluor NF - und NF_2 -Radikale. Mit N_2 als Trägergas verstopften bei längerem Plasmabetrieb die Auslaßkanäle vom Mikroreaktor mit einem beige-weißen Feststoff. Dies ist am wahrscheinlichsten abgesputtertes Al_2O_3 der Schutzschicht. Jedoch kann auch die Abscheidung von C_xF_y -Polymeren (siehe Kapitel 10.1) oder die Bildung von NH_4F nicht ausgeschlossen werden, auch wenn diese sehr unwahrscheinlich ist. Es war nicht möglich, eine genügend große Menge des gebildeten Feststoffs zu gewinnen, um ihn analysieren zu können. Die Verstopfung der Auslaßkanäle resultierte in längeren Verweilzeiten der Moleküle im Mikroreaktor, da ein starker Druckabfall die Verstopfung begleitete. Diese längeren Verweilzeiten können ebenso wie die höheren Oberflächentemperaturen für die höheren Abbauraten mitverantwortlich sein. In N_2 herrschten bei Leistungen über 35 W zwar immer höhere Temperaturen als in He, jedoch verschlechterte in diesem Fall die Verstopfung ebenfalls die Durchflußkühlung. Um das Problem der Verstopfung zu lösen, wurden die einzelnen Auslaßöffnungen in der MSE-Keramik durch einen durchgehenden Auslaßschlitz ersetzt. Danach wurde das Anfallen von Feststoffablagerungen in störender Menge nicht mehr beobachtet. Allerdings konnten auch nicht mehr die Abbauraten von über 90 % reproduziert

werden. Die Abbauraten lagen nun zwischen 80 % und 90 %. Mit dem Einsatz der Multireaktoren wird der Einfluß der Verweilzeit näher untersucht werden können, da bei den Multireaktoren längere mittlere Verweilzeiten realisierbar sind.

Bei Atmosphärendruck wurde zuerst das $\text{CF}_4\text{:H}_2$ -Verhältnis von 1 zu 7 beibehalten. Jedoch resultierte der hohe H_2 -Anteil darin, daß die MSE nicht mehr flächig zündete (nur 1 bis 2 Elektrodenspalten zündeten). Das Potential der Mikroreaktoren konnte so nicht voll genutzt werden und die Abbauraten lagen nur bei 42 % (siehe Tabelle 10.10). Außerdem wurden ab 35 W starke Alterungserscheinungen der MSE und Überschlüge beobachtet. Deshalb wurde die Zuleitung von Wasserstoff neu optimiert. Dabei mußte ein Kompromiß zwischen dem chemisch optimalen $\text{CF}_4\text{:H}_2$ -Verhältnis und einem stabilen flächigen Plasmabetrieb gefunden werden, der die MSE möglichst wenig belastet (siehe Tabelle 10.11). Das optimale Verhältnis von CF_4 zu H_2 beträgt bei Atmosphärendruck 1 : 1. H_2 liegt also nicht mehr im Überschuß vor.

Tabelle 10.10. Leistungsabhängigkeit der CF_4 -Abauraten. Druck: 1000 mbar, 50 sccm He, 7 sccm H_2 , 1 sccm CF_4 , Referenztemperatur: 23 °C.

$P_{\text{Gen}} / \text{W}$	U / V	Oberflächen- Temperatur / °C	Abauraten der Fragmente in %		
			CF^+	CF_2^+	CF_3^+
25	236.5	48	27.5	32.3	33.4
30	233 – 257	50	28.7	32.8	34.1
35	247 – 265	101	31.7	36.2	37.2
40	242 – 268	79	42.6	43.7	42.2

Tabelle 10.11. Abhängigkeit der CF_4 -Abauraten vom zugesetzten Wasserstoffanteil. Druck: 1000 mbar, 50 sccm He, 1 sccm CF_4 , Referenztemp.: 23 °C, $P_{\text{Gen}} = 35 \text{ W}$.

Zusatz von H_2	U / V	Leistungsdichte in W cm^{-2}	Oberflächen- Temperatur / °C	Abauraten der Fragmente in %		
				CF^+	CF_2^+	CF_3^+
ohne H_2 -Zusatz	287.3	27.3	51	5.6	8.5	9.0
1 sccm	279.1	30.9	57	72.3	72.8	70.5
2 sccm	263.1	28.3	56	56.2	56.0	52.3
3 sccm	270.9	2 ES* gezündet	46	69.9	70.9	68.6
4 sccm	266.1	1 ES* gezündet	37	52.9	52.5	49.9

* ES Elektrodenspalte (flächiges Plasma bei 5 gezündeten Elektrodenspalten)

Tabelle 10.12 dokumentiert die Leistungsabhängigkeit der CF₄-Abbauraten bei Atmosphärendruck in He. Die höchste Abbaurrate wurde bei P_{Gen} = 35 W mit 71 % erreicht. Bei 25 W waren nur zwei Elektrodenspalten und bei 30 W drei Elektrodenspalten gezündet. Erst ab 35 W lag ein flächiges Plasma vor.

Tabelle 10.12. Leistungsabhängigkeit der CF₄-Abbauraten. Druck: 1000 mbar; 50 sccm He, 1 sccm H₂, 1 sccm CF₄, Referenztemp.: 24 °C; Leistungsdichte = 30.1 W cm⁻² bei P_{Gen} = 35 W.

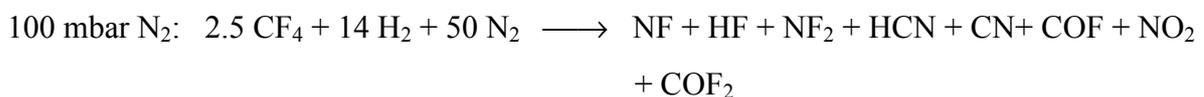
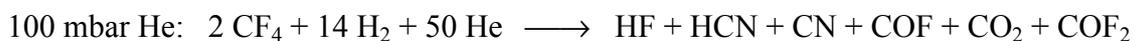
P _{Gen} / W	U / V	Oberflächen-Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
			CF ⁺	CF ₂ ⁺	CF ₃ ⁺
25	262.9	59	19.1	23.0	29.2
30	262.1	73	29.3	36.3	43.8
35	274.3	79	71.4	71.8	70.9
40	*	76	69.4	70.1	69.8

* VI-Probe-Software abgestürzt.

Neben der Variation der Prozeßparameter trägt auch die Aufklärung der chemischen Abbauprozesse zur Maximierung der Abbauraten bei. Vor allem die Abbauprodukte müssen bestimmt werden, da diese schließlich CF₄ im Abgasstrom ersetzen und entsorgt werden müssen. Während des Plasmabetriebs wird ein Abbau folgender Fragmente, Radikale und Moleküle beobachtet: H (1), H₂ (2), H₂O (18), F (19), N₂ (28), CF (31), O₂ (32), CF₂ (50) und CF₃ (69). Dabei sind die Edukte N₂, O₂ und H₂O Restgase, die nach dem Abpumpen in der Testkammer verblieben sind (Ausnahme N₂ als Trägergas). Die Abbildungen 10. 5 bis 10.7 zeigen ein paar MID-Spektren als Beispiele.

Jedoch variieren auch die Produktverteilung und die Produktkonzentrationen mit den Prozeßparametern. Bei Atmosphärendruck wird H₂O nicht abgebaut, sondern zusätzlich gebildet. HF, HCN, CN, COF und COF₂ sind Produkte, die bei allen Abbauxperimenten detektiert wurden. Die Abbildungen 10.8 und 10.9 zeigen die Produkt-MID-Spektren für HF, COF, COF₂ und CN.

Die Produktverteilung für die drei verschiedenen Abbauxperimente, die in den Tabellen 10.8, 10.9 und 10.12 dokumentiert sind, geht aus den folgenden drei nichtstöchiometrischen Reaktionsgleichungen hervor, in denen die Produkte aufgeführt sind, nach der Höhe der relativen Konzentrationen (bezogen auf HF) geordnet:



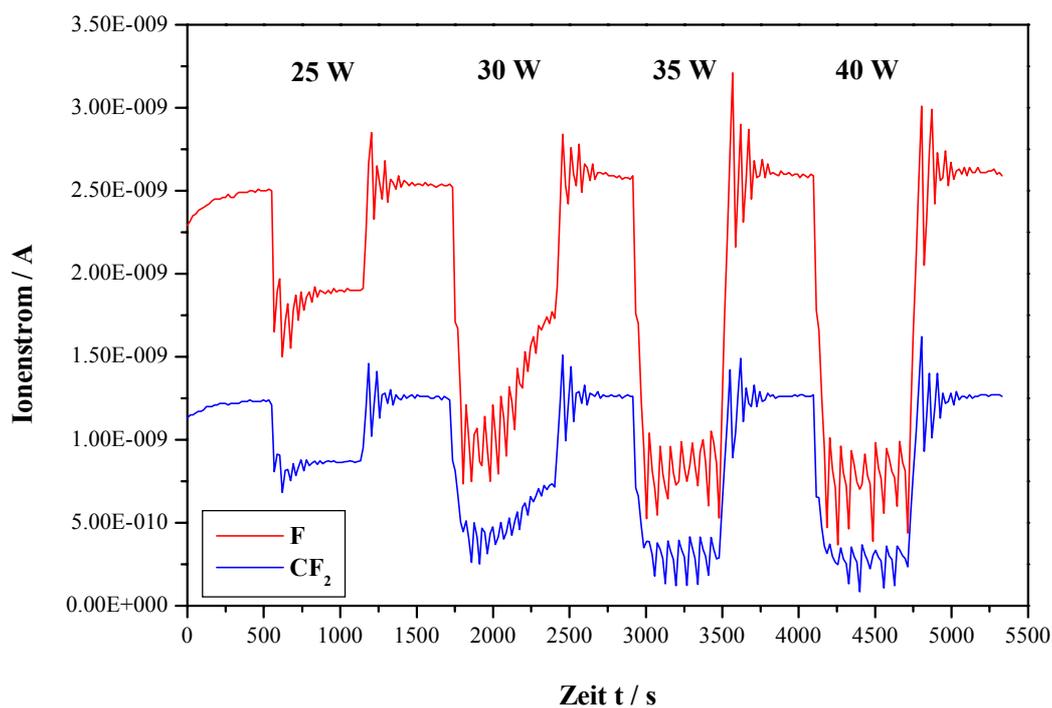


Abbildung 10.6. MID-Spektrum: Leistungsabhängigkeit des Abbaus der Fragmente F und CF_2 (Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 14 sccm H_2 , 2 sccm CF_4).

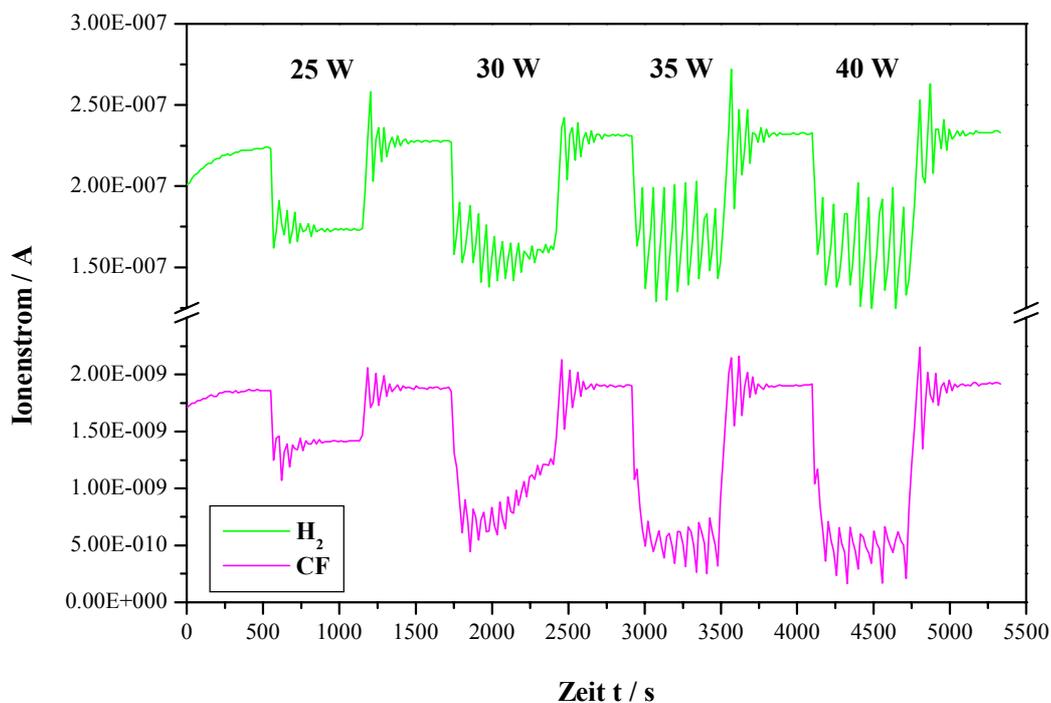


Abbildung 10.7. MID-Spektrum: Leistungsabhängigkeit des Abbaus des Fragments CF und von H_2 (Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 14 sccm H_2 , 2 sccm CF_4).

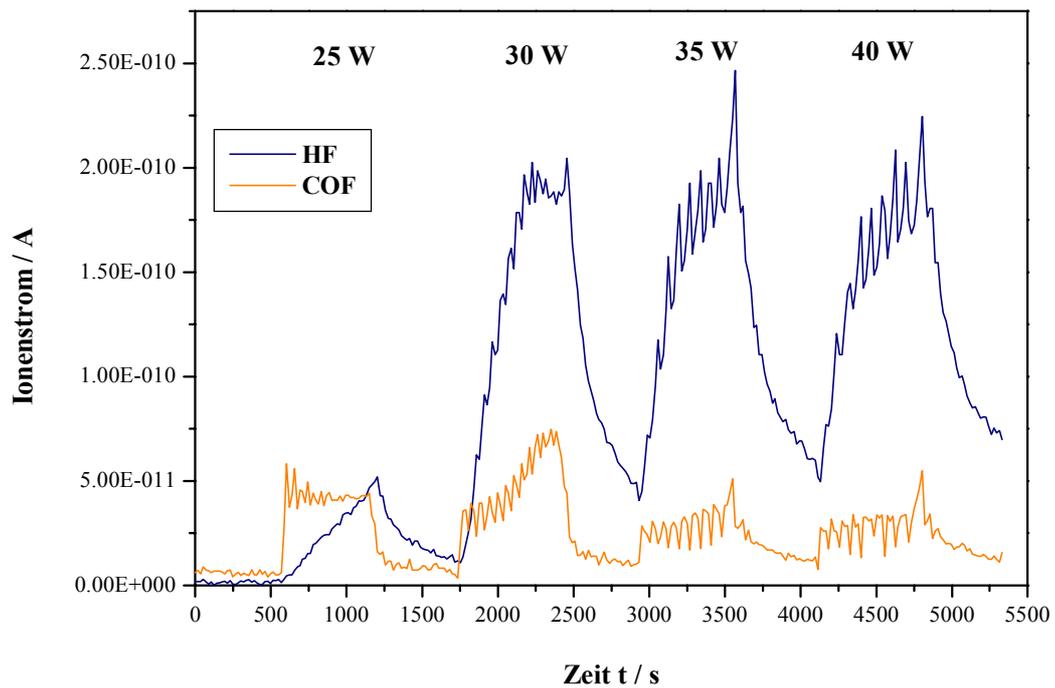


Abbildung 10.8. MID-Spektrum: Leistungsabhängigkeit der Produktion von HF und des Fragments COF während des Abbaus von CF_4 (Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 14 sccm H_2 , 2 sccm CF_4).

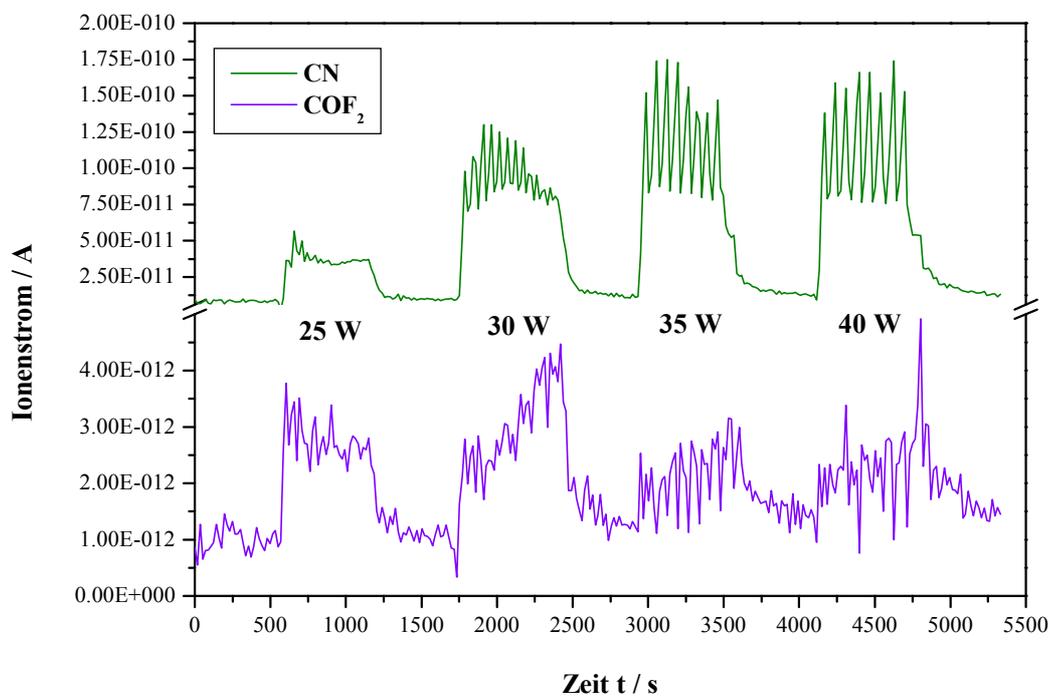


Abbildung 10.9. MID-Spektrum: Leistungsabhängigkeit der Produktion des Fragments CN und von COF_2 während des Abbaus von CF_4 (Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 14 sccm H_2 , 2 sccm CF_4).



Ebenso wie bei Wofford *et al.* werden nur kleine Produktmoleküle detektiert.^[74, 75] Die Produktion von NF_3 (71), NO (30), N_2O_3 (76), N_2O_5 (108) und C_2F_6 (138) wird nicht beobachtet. Nur bei Abwesenheit von H_2 wird bei 1000 mbar in He das Produktfragment C_2F_5 (119) detektiert. Die Produktion von NH_3 in N_2 als Trägergas, entweder als Zwischenprodukt oder als Endprodukt, kann weder bewiesen noch ausgeschlossen werden, da das Molekülion NH_3^+ (17) dieselbe Massenzahl hat wie OH^+ (17). NH_3 bildet sich aus den Elementen in einer reversiblen exothermen Reaktion erst bei Anwesenheit von Fe-Katalysatoren und sehr hohen Drücken in größeren Ausbeuten und zersetzt sich sehr schnell in elektrischen Entladungen.^[76] Deshalb ist eine signifikante Teilnahme am Abbauprozess selbst als Zwischenprodukt bzw. die Produktion von NH_3 in größeren Mengen in einer Nebenreaktion sehr unwahrscheinlich.

Die meisten Produkte, insbesondere HF und HCN, lassen sich in einer alkalischen Lösung leicht auswaschen, wesentlich leichter hydrolysieren oder aufoxidieren als das Ausgangsmolekül CF_4 . Der dann gereinigte Abgasstrom enthält dann neben nicht umgesetztem CF_4 nur noch Gase, welche die Umwelt nicht belasten.

Abschließend faßt Tab. 10.13 die Ergebnisse aller Abbauxperimente noch einmal zusammen. Mit dem Einsatz der im Projekt entwickelten Mikroreaktoren konnten die Abbauraten aus den ersten Abbauversuchen erheblich gesteigert werden. In 100 mbar He bzw. N_2 sind Abbauraten von 80 % bis 90 % reproduzierbar, in 1000 mbar He werden immer noch Abbauraten von über 70 % erreicht. Mit den Multireaktoren wird eine weitere Steigerung der Ausbeute erwartet, da die Gasströme und Gaszusammensetzungen in wesentlich größerem Umfang variiert werden können. Da die ersten Multireaktorprototypen erst kurz vor Ablauf der Frist zur Abgabe des Anschlußberichts voll funktionsfähig vorlagen, konnten mit ihnen keine Abbauxperimente mehr durchgeführt werden.

Tabelle 10.13. Zusammenfassung der CF_4 -Abbauergebnisse aller Experimente.

Reaktorvolumen	Reaktormodul [24]				Mikroreaktor	
	100 cm ³		3.5 cm ³		0.0605 cm ³	
Gasmischung	2 sccm CF_4 10 sccm H_2 100 sccm He, N_2		2 sccm CF_4 20 sccm H_2 100 sccm He, N_2		2 sccm CF_4 14 sccm H_2 50 sccm He, N_2	1 sccm CF_4 1 sccm H_2 50 sccm He
Druck / mbar	bis 300	1000	bis 100	1000	100	1000
Abbauraten in %	max. 19	< 5	max. 30	< 10	max. 94	max. 71

10.4 Abbau von SF₆

Analog zu den CF₄-Abbauexperimenten wurden mit SF₆ in He und N₂ Abbauexperimente durchgeführt. Dabei wurden Teilergebnisse aus Kapitel 10.3 für CF₄ als Ausgangswerte für den SF₆-Abbau eingesetzt. Da SF₆ zwei F-Atome mehr einbringt als CF₄ wurde das Verhältnis von SF₆ zu H₂ auf 1 zu 10 erhöht. Abbildung 10.10 zeigt den leistungsabhängigen Abbau des SF₅-Fragments stellvertretend für SF₆. Ohne jede weitere Optimierung wurden schon bei den ersten Experimenten Abbauraten von fast 70 % erreicht (siehe Tabellen 10.14 und 10.15). Jedoch wurden gleichzeitig große Mengen an elementarem Schwefel gebildet, welcher die Auslaßkanäle zunehmend verstopfte. Dies kann man am Druckabfall in Abbildung 10.10 (Abnahme der Ausgangskonzentration) erkennen. Aber selbst im Massenspektrum wurde ein Anstieg der Massenzahl 32 während des Plasmabetriebs beobachtet (siehe Abbildung 10.11). Da gleichzeitig O₂ (32) abgebaut wird, kann dieser Anstieg nur auf die Bildung des Schwefels (32) zurückgeführt werden. Die Einführung des Auslaßschlitzes verlagerte nur das Problem in den Bereich unterhalb des Mikroreaktors, bis auch der verstopfte.

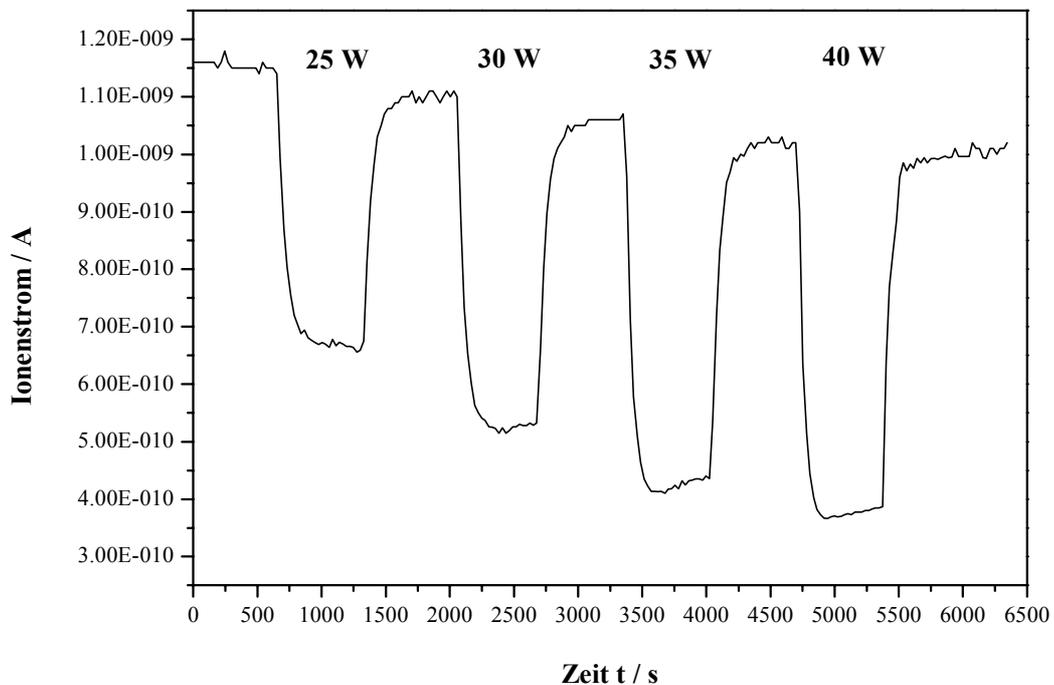


Abbildung 10.10. MID-Spektrum vom Abbau des SF₅-Fragments stellvertretend für den SF₆-Abbau in Abhängigkeit von P_{Gen} (Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 10 sccm H₂, 1 sccm SF₆).

Tabelle 10.14. Leistungsabhängigkeit der SF₆-Abbauraten. Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 10 sccm H₂, 1 sccm SF₄, Referenztemperatur: 21 °C

P _{Gen} / W	U / V	Leistungsdichte in W cm ⁻²	Oberflächen- Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
				SF ₃ ⁺	SF ₄ ⁺	SF ₅ ⁺
25	262.2	19.2	53	38.7	40.9	41.7
30	264.2	28.6	70	50.1	48.6	51.2
35	274.4	33.6	87	59.4	56.2	59.6
40	280.8	38.2	117	62.1	61.2	63.0

Tabelle 10.15. Leistungsabhängigkeit der SF₆-Abbauraten. Druck: 100 mbar, 50 sccm N₂, 10 sccm H₂, 1 sccm SF₄, Referenztemperatur: 19 °C

P _{Gen} / W	Oberflächen- Temperatur / °C	Abbauraten der Fragmente in %		
		SF ₃ ⁺	SF ₄ ⁺	SF ₅ ⁺
25	70	19.9	22.5	22.1
30	111	57.8	64.8	63.0
35	142	62.3	69.1	67.7
40	181	52.3	60.0	57.5

Der Einsatz von Sauerstoff als Alternative zu H₂ führte zu ähnlichen, unbefriedigenden Abbauraten wie bei den CF₄-Abbauexperimenten (siehe Tabelle 10.16).

Tabelle 10.16. Abhängigkeit der SF₆-Abbauraten vom zugesetzten Sauerstoffanteil. Druck: 100mbar, 50 sccm He, 1 sccm SF₆, P_{Gen} = 35 W.

Zusatz von O ₂	Abbauraten der Fragmente in %		
	SF ₃ ⁺	SF ₄ ⁺	SF ₅ ⁺
Ohne Zusatz von O ₂	35.7	38.0	35.5
3 sccm	35.6	37.4	35.5
6 sccm	41.9	44.3	42.4
9 sccm	41.3	43.8	41.7
12 sccm	20.5	21.4	21.0

Da nur eine begrenzte Anzahl von Mikroreaktorprototypen für die Abbauexperimente zur Verfügung stand, wurden die SF₆-Abbauexperimente zu Gunsten weiterer CF₄-Abbauexperimente eingestellt.

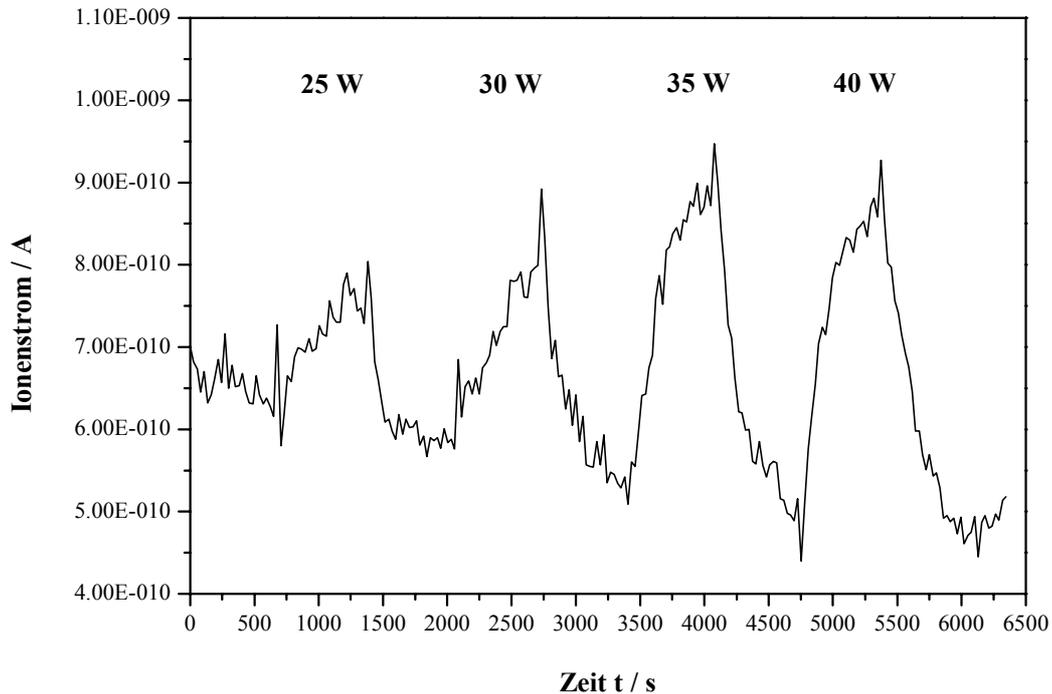


Abbildung 10.11. MID-Spektrum: Leistungsabhängigkeit der Produktion von Schwefel während des Abbaus von SF_6 (Druck: 100 mbar, 50 sccm He, 10 sccm H_2 , 1 sccm SF_6).

10.5 Evaluierung des Mikroreaktors mit Hilfe des Abbaus von NO

Der Abbau von Stickoxiden wurde in den letzten Jahren besonders im Hinblick auf die Reduktion von Diesel-Abgasen von Automobilen gründlich erforscht.^[1 – 8] Auch P. Scheffler und C. Geßner haben im Rahmen mehrerer abgeschlossener Projekte den Abbau von NO mittels der durch MSE-Systeme erzeugten Plasmen untersucht.^[24, 28] Da aus diesen Experimenten viele Ergebnisse über verschiedene NO-Abbauparameter vorlagen, welche bei der Benutzung des Reaktormoduls (Testkammer 1) als Reaktorkammer (100 cm³) erlangt worden waren, bot es sich an, mit den Mikroreaktoren ebenfalls NO-Abbauxperimente durchzuführen. Denn die Abbauxperimente des Moleküls CF_4 lieferten allein keine Aussage darüber, ob das Potential des Mikroreaktors als alternativer Reaktortyp mit dem Abbau von CF_4 voll ausgeschöpft wird. Der Vergleich mit einer weiteren Abbaureaktion, dem NO-Abbau, sollten helfen, den Mikroreaktor mit Plasmabetrieb als neuer Reaktortyp einordnen zu können.

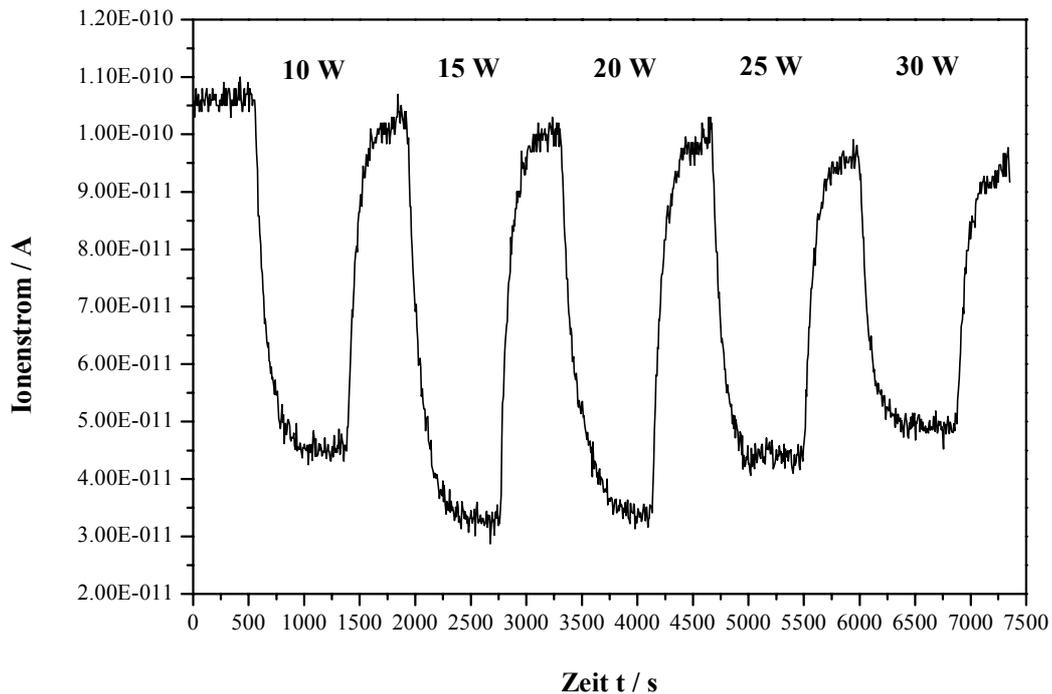


Abbildung 10.12. MID-Spektrum vom NO-Abbau in Abhängigkeit von P_{Gen} (Druck: 1000 mbar, 50 sccm 500 Vol. ppm NO in He).

Analog zu [24] und [28] wurde ebenfalls mit einem Prüfgas aus 500 Vol. ppm NO in He bei einem Druck von 1000 mbar gearbeitet. Das freie Radikal NO wurde durch die Plasmaeinwirkung zu N_2 und O_2 abgebaut, andere Abbauprodukte wie N_2O_3 oder N_2O_5 wurden nicht beobachtet. In Spuren in der Gasflasche vorhandenes NO_2 wurde ebenfalls abgebaut. Abbildung 10.12 zeigt ein MID-Spektrum vom NO-Abbau in Abhängigkeit von P_{Gen} .

Additive wie z.B. Wasserstoff wurden nicht für eine Erhöhung der Abbauraten zugesetzt. Analog zu den CF_4 -Abbauprodukten wurde ebenfalls zuerst die Durchflußrate optimiert. Tabelle 10.17 zeigt die Ergebnisse. Auch beim NO-Abbau führt ein Gasstrom von 50 sccm zu den höchsten Abbauraten.

Anschließend wurde die Leistungsabhängigkeit der NO-Abbauraten untersucht (siehe Tabelle 10.18). Schon bei einer Generatorleistung von 15 W bzw. einer Leistungsdichte von 6 W cm^{-2} wird das Abbaumaximum erreicht. Der Eintrag hoher Leistungen ($P_{Gen} = 40 \text{ W}$) in das Plasma führt zu einer erheblichen Abnahme der Abbaurate von NO (35 %). Den gleichen Trend zeigt das System bei einer Verringerung der Durchflußrate auf 10 sccm.

Tabelle 10.17. Abhängigkeit der NO-Abbaurrate von der Gasdurchflußrate. Druck: 1000 mbar; 500 Vol. ppm NO in He, $P_{Gen} = 35$ W, Referenztemperatur: 23 °C.

Gasfluß / sccm	200	100	50	25	10
Spannung U / V	228.3	228.4	230.2	235.1	244.0
Leistungsdichte / $W\ cm^{-2}$	32.2	32.6	32.4	31.2	29.6
Oberflächentemperatur / °C	124	128	130	130	126
Abbaurrate von NO in %	46.3	53.6	54.3	51.2	35.5

Tabelle 10.18. Leistungsabhängigkeit der NO-Abbaurrate. Druck: 1000 mbar, 50 sccm He, 1 sccm H_2 , 1 sccm CF_4 , Referenztemp.: 25 °C

P_{Gen} / W	U / V	Leistungsdichte in $W\ cm^{-2}$	Oberflächen- Temperatur / °C	Abbaurrate von NO in %
10	165.9	1.8	37	57.4
15	189.1	5.8	52	69.4
20	200.7	11.7	54	68.1
25	204.9	18.8	83	59.0
30	205.1	27.1	109	53.7

Diese Reaktion im Mikroreaktor läßt sich also genau wie der Abbau von CF_4 oder SF_6 elektrisch regeln. Dies ist ein klarer Vorteil gegenüber herkömmlichen Reaktortypen.

Tabelle 10.19 faßt alle Ergebnisse der NO-Abbauexperimente zusammen. Scheffler und Geßner haben auch noch andere MSE-Prototypen zum Abbau von NO benutzt, darunter ein Prototyp mit einer zwölfmal so großen Plasmafläche wie die MSE-Basis des Mikroreaktors. Das Verhältnis des Reaktorvolumens zur Plasmafläche ist für das Reaktormodul um zwei bis drei Größenordnungen größer als das des Mikroreaktors. Auch wenn aufgrund der unterschiedlichen Werte der Parameter P_{Gen} und Gasfluß in den Experimenten keine quantitativen Aussagen gemacht werden können, so kann man zumindest Unterschiede zwischen dem Reaktormodul (großes Verhältnis Reaktorvolumen zu Plasmafläche/-volumen) und dem Mikroreaktor (Plasmavolumen füllt Reaktorvolumen fast vollständig aus) klar herausarbeiten, wenn man Tabelle 10.20 zum Vergleich heranzieht, welche die Abbauraten von CF_4 bei 1000 mbar auflistet.

Während im Fall von CF_4 erst durch Einsatz der Mikroreaktoren gute Abbauraten erreicht werden, ist die NO-Abbaurrate von 65 % für das Reaktormodul fast genauso hoch wie für den Mikroreaktor (69 %). Diesen Unterschied kann man dadurch erklären, daß die Abbaureaktionen im Fall des NO zwar durch das Plasma initiiert werden, aber wahrscheinlich im

wesentlichen außerhalb des Plasmavolumens stattfinden. Ein zu langer Aufenthalt der Radikale im Plasma (10 sccm / Mikroreaktor) oder in der näheren Umgebung scheint den Abbau sogar zu hemmen (siehe Tab. 10.17). Die Abnahme der Abbaurate auf 25 % (29 sccm / Reaktormodul) ist aber hauptsächlich auf ein zu großes Todvolumen zurückzuführen.

Tabelle 10.19. Vergleich der Ergebnisse der NO-Abbauexperimente: Reaktormodul (100 cm³) – Mikroreaktor (0.0605 cm³). 500 Vol. ppm NO in He, Druck 1000 mbar.

	Reaktormodul [24, 28]		Mikroreaktor
Reaktorvolumen / cm ³	100		0.0605
Plasmafläche / cm ²	7.50	0.605	0.605
Verhältnis: Reaktorvolumen zu Plasmafläche	13.33	165.3	0.1
Gasfluß / sccm	290	29	50
P _{Gen} / W	38	26	15
NO-Abbaurate in %	64.6	25	69.4

Tabelle 10.20. Zusammenfassung der CF₄-Abbauergebnisse aller Experimente bei 1000 mbar (P_{Gen} = 35 W).

	Reaktormodul [24]		Mikroreaktor
Reaktorvolumen / cm ³	100		0.0605
Plasmafläche / cm ²	7.50	0.605	0.605
Gasfluß	2 sccm CF ₄ 10 sccm H ₂ 100 sccm He		1 sccm CF ₄ 1 sccm H ₂ 50 sccm He
NO-Abbaurate in %	< 5	< 5	70.9

Dieses große Todvolumen im Reaktormodul ist der Hauptgrund für das nur sehr wenig umgesetzte CF₄. Die CF₄-Abbaureaktionen benötigen nicht nur das Plasma zur Initiation, sondern finden wahrscheinlich nur unter den Extrembedingungen statt, die innerhalb des Plasmavolumens herrschen. Der Abbau von CF₄ ist also ein sehr geeigneter Reaktionstyp, um das Potential des Mikroreaktors evaluieren zu können.

Man kann zusammenfassen, daß der Mikroreaktor Abbaureaktionen elektrisch steuern kann und bei Atmosphärendruck ein homogenes Plasma mit einem guten Verhältnis des Reaktorvolumens zum Plasmavolumen zur Verfügung stellt.

11. Zusammenfassung

Mikrostrukturierte Elektrodensysteme (MSE) stellen eine in einem weiten Druckbereich von wenigen mbar bis zu Atmosphärendruck universell einsetzbare, neuartige Plasmaquelle dar. Ihre ausgewählten Geometrieparameter basieren auf dem Paschen-Gesetz, das die Zündspannung als Funktion von Druck und Elektrodenabstand beschreibt. Um Entladungen bei hohen Drücken und moderaten Spannungen von wenigen hundert Volt zu generieren, sind Elektrodenabstände im Mikrometerbereich erforderlich.

Um geeignete Materialien zum Aufbau der MSE zu finden, wurden Untersuchungen durchgeführt, die als geeignete Materialien Aluminiumoxidkeramik, Kupfer und Nickel ergaben. Die Beständigkeit einer gesputterten Schutzschicht aus Aluminiumoxid für Glas bzw. Foturan wurde untersucht und bestätigt, so dass im Folgenden auch auf diese Materialien zurückgegriffen werden konnte. Auf Glas- und Keramiksubstraten wurden mit Hilfe von Tiefenlithographie in AZ-Lack und SU-8 sowie anschließender galvanischer Abscheidung von Schichtdicken bis zu 100 µm Elektrodensysteme entwickelt, die durch hohe mögliche Leistungsdichten hohe Druckbereiche erreichen können. Dazu wurden wechselweise die erreichbaren Druckbereiche ermittelt und dann auf Grundlage der am besten geeigneten Geometrie die Elektroden weiter verbessert.

Mit den im Projekt realisierten MSE-Systemen lassen sich homogene und flächige Plasmen in Ne und He bei Atmosphärendruck und auch bei höheren Drücken bis zu 1500 mbar zünden. Stabile, flächige Plasmen sind in diesen Gasen mit Reaktivgasanteilen von 25 % bei 100 mbar und von 5 % bei Atmosphärendruck betreibbar. In Ar und N₂ lassen sich stabile Plasmen bis 1200 mbar betreiben. In N₂ sind diese bis 600 mbar flächig homogene Plasmen, mit Reaktivgasanteilen von 10 % bis 400 mbar.

Die MSE-Plasmen wurden sowohl spektroskopisch als auch elektrisch charakterisiert. Durch die Anwendung von Optischer Emissionsspektroskopie (OES) und Laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) konnte festgestellt werden, daß die mit den MSE-Systemen gezündeten Plasme zu den nichtthermischen Plasmen bzw. Nichtgleichgewichtsplasmen gehören, d.h. sie bilden ein Drei-Temperaturensystem aus „heißen“ Elektronen mit nachgewiesenen Energien von bis zu 20 eV (über 200 000 K), angeregten Teilchen bzw. Ionen, deren Temperaturen weit über Raumtemperatur (z.T. über 1000 K) liegen, und einer „kalten“ Restgasphase. Die Temperaturen in der Restgasphase, also die Temperaturen der Neutralgaspartikeln, liegen abhängig vom benutzten Trägergas (Ne, He, Ar und N₂) etwas oberhalb der

Raumtemperatur, aber immer unter 300 °C in der Nähe der MSE-Oberfläche, was durch begleitende Temperaturmessungen mittels eines Thermoelements bestätigt wurde, das die Erwärmung der MSE durch den Plasmabetrieb mißt. Dabei wurde festgestellt, daß die Oberflächentemperaturen der MSE nur abhängig von der eingebrachten Leistung sind, nicht aber vom Druck abhängen.

Durch die Aufklärung des Zündmechanismus der MSE-Entladungen sowie der parasitären Entladungen konnten wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden, um das Design der MSE individuell für jedes eingesetzte Trägergas zu verbessern und die parasitären Entladungen effektiv zu unterdrücken. Durch Verbesserungen in der Zuführung der hochfrequenten Wechselspannung zu den MSE innerhalb der Testkammer spielten Leistungsverluste durch parasitäre Entladungen sowohl beim Mikroreaktor als auch beim Multireaktor keine Rolle mehr. Das Verhalten der MSE-Plasmen unterscheidet sich aufgrund der Elektrodenabstände im μm -Bereich dadurch, daß durch den zusätzlichen Beitrag der Feldemission im Druckbereich von 100 mbar bis zu Atmosphärendruck immer nur moderate Zündspannungen (max. 400 V) notwendig sind, um homogene, flächige Glimmentladungen zu zünden. Insofern ist eine Abweichung vom klassischen Paschen-Gesetz beobachtbar.

Mit Hilfe der Bestimmung der Kapazität des Systems (Kapazität der MSE und der Zuleitungen) und der Kapazitätzunahme durch die MSE-Entladung ist für jeden vorgegebenen Prozeßparameter (Betriebsdruck, Leistung, Gasfluß, Gaszusammensetzung) eine quantitative elektrische Größe vorhanden, mit der vergleichende Aussagen über die Iondichte bzw. den Ionisierungsgrad bezogen auf die Kapazität der MSE gemacht werden können. Man kann somit einen Sollwert festlegen, der sehr einfache quantitative Analysen und Vergleiche ermöglicht. Außerdem ist die Kenntnis der Kapazität des Systems notwendig, um passende Anpassungsnetzwerke entwerfen zu können, die den Leistungseintrag optimieren sollen.

Der hauptsächlich im Abschlußbericht benutzte MSE-Prototyp wurde bei maximalen Leistungseinträgen betrieben. Unter diesen Bedingungen betrug die Lebensdauer im Durchschnitt in N_2 15 Betriebsstunden und in He 20 Betriebsstunden. In Ne konnte die Lebensdauer nicht bestimmt werden, da die MSE bei der maximalen Betriebsdauer von 28 Stunden kaum Alterungserscheinungen zeigten. Dies ist eine erhebliche Steigerung der Lebensdauern gegenüber den ersten MSE-Entwürfen, die Lebensdauern von nur wenigen Minuten aufwiesen, wobei betont werden muß, daß die oben genannten Betriebsdauern auch Tests mit sehr hohen Leistungseinträgen einschließen, welche die Strukturen schnell altern ließen. Individuell für jedes Trägergas können MSE-Designs entworfen werden, die Alterungs-

prozesse wie Sputtern unterdrücken, so daß die Lebensdauer der MSE bei moderaten eingekoppelten Leistungen und bei passender Wahl des Druckbereichs um mehrere Größenordnungen verlängert werden kann.

Die entwickelten Elektrodenstrukturen wurden auf einem Keramikträger in einen Mikroreaktor aus Foturan integriert. Die Foturanteile werden mit einer Aluminiumoxidschicht vor den Fluorradikalen im Plasma geschützt. In der Struktur integriert ist die Reaktorkammer sowie Gaskanäle, die durch ihre gezielte Anordnung eine gleichmäßige Strömung und Gasverweilzeit im Reaktor bewirken. In einer Strömungssimulation unter Berücksichtigung reaktiver Plasmaprozesse konnten die in Realität vorhandenen Abbauraten im Reaktor nachgebildet werden. Der Einfluss von Durchströmungsgeschwindigkeit und Kammergeometrie kann mit diesem Modell untersucht und zur weiteren Verbesserung der Reaktorgeometrie verwendet werden. Für den Einsatz der Mikroreaktoren und der Multireaktoren wurde eine neue Testkammer entworfen und gebaut, welche die Gasführung durch die Reaktoren ermöglicht. Durch die Optimierung der Gasführung war auch eine ausreichende Gasflußkühlung der Mikroreaktoren gewährleistet, die eine zu starke und schädigende Erhitzung der MSE verhinderte.

Das Design der einzelnen Reaktorzelle wurde auf einem 100 mm-Wafer 16fach angeordnet und elektrisch parallel geschaltet. Der Gasfluss erfolgt wie beim einzelnen Mikroreaktor durch Anlegen einer Druckdifferenz zwischen Ober- und Unterseite des Multireaktors. Der Multireaktor ermöglicht durch die Parallelschaltung einen entsprechend höheren Gasfluss.

Erste Messungen mit den Multireaktoren haben ergeben, daß durch die wesentlich höhere Gesamtkapazität des Systems die eingekoppelte Generatorleistung, im Gegensatz zu den unterdimensionierten Mikroreaktoren vollständig über das Anpassungsnetzwerk (vernachlässigbare Verluste) in das System eingetragen wird, wobei der Anteil des Multireaktors am System über 90 % beträgt. In He werden nur geringfügig höhere Leistungen (wenige W) als beim Mikroreaktor benötigt, um alle 16 parallel geschalteten MSE flächig zu zünden. Die Multireaktor-Plasmen zeigen das gleiche Verhalten wie die Mikroreaktorplasmen. Über die Bestimmung der Kapazitäten kann man quantitative Beziehungen zu den Mikroreaktoren herstellen.

Das Hauptziel dieses Projektes war der effektive Abbau von perfluorierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere der Abbau des thermisch sehr stabilen Treibhausgases CF_4 , um die ineffektiven klassischen Verbrennungsprozesse durch eine plasmatechnische Alternative ersetzen zu können. Mit den im Projekt entwickelten Mikroreaktoren wurden in He und N_2

bei 100 mbar reproduzierbare CF_4 -Abbauraten von 80 % bis 90 % und in He bei Atmosphärendruck immer noch Abbauraten über 70 % erreicht. Der Mikroreaktor kann die Abbaureaktionen von CF_4 , SF_6 und NO elektrisch steuern. Er stellt bei Atmosphärendruck ein homogenes Plasma mit einem guten Verhältnis des Reaktorvolumens zum Plasmavolumen zur Verfügung, das im Fall von CF_4 entscheidend für die hohen Abbauraten ist. Die Abbauprodukte, kleine Moleküle wie HF und HCN oder Radikale, können einfach durch Einleiten in eine alkalische Lösung ausgewaschen werden oder durch andere einfache Verfahren entfernt werden, so daß nur noch Gasteilchen übrig bleiben, welche die Umwelt nicht belasten (bei 100 % umgesetztem CF_4).

Damit sind die wissenschaftlich / technischen Grundlagen geschaffen worden, um Prototypen in der Abgasnachbehandlung bei Halbleiterherstellungsprozessen zu testen.

12. Literatur

- [1] „Laserdiagnostische und plasmatechnologische Grundlagen zur Verminderung von Emissionen und Kraftstoffverbrauch von DI-Verbrennungsmotoren“, Abschlußpräsentation zum Verbundprojekt, 2000, VDI Technologiezentrum, Physikalische Technologien.
- [2] T. Hammer, “Non-Thermal Plasma Treatment of Automotive Exhaust Gases”, International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, HAKONE VII, Contributed Papers Vol. 2, S. 234 – 237.
- [3] T. Hammer, “Non-thermal Plasma Application to the Abatement of Nocuous Emissions in Automotive Exhaust Gases”, Proceedings of the International Conference on Phenomena in Ionized Gases, XXV ICPIG, 2001 Nagoya, Japan, Vol. 2, S. 9 – 10.
- [4] M. Penetrante, S. E. Schultheis, “Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control”, Part A, NATO ASI Series, Springer Verlag.
- [5] Markus Klein, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe 1995.
- [6] I. Orlandini, U. Riedel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, **33**, 2467 – 2474.
- [7] J. Luo, S. L. Suib et. al., *J. Phys. Chem. A* 1998, **102**, 7954-7963.
- [8] I. P. Vinogradov, K. Wiesemann, *Plasma Sources Science and Technologies*, 1997, **6**, 307-316.
- [9] Rolf Kickuth, BMBF PUBLIK, Mai 2000, S. 7.
- [10] M. Roth, T. Haas, M. Lock, K.-H. Gericke, A. Bräuning-Demian, L. Spielberger und H. Schmidt-Böcking: “Electrically Steerable Catalysts for Chemical Reactions in the Gas Phase”, 1. International Conference on Microreaction Technology, 1997.
- [11] K-H. Gericke, T. Haas, M. Lock, V. Dangendorf, T. Haas, H. Schmidt-Böcking, and A. Demian, Verfahren zur Herstellung eines Plasmas sowie Verwendung eines derart hergestellten Plasmas, **DE 19605226**.
- [12] H. Schmidt-Böcking, K-H. Gericke, A. Bräuning-Demian, L. Spielberger, P. Scheffler, O. Jagutzki, Vorrichtung zur Erzeugung eines Plasma sowie ein Herstellungsverfahren für die Vorrichtung sowie Verwendung der Vorrichtung, (1998) **DE 19826418A1**.

-
- [13] H. Lorenz et al., "SU-8: a low-cost negative resist for MEMS", 1999 *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 121-124.
- [14] Y. H. Lee et al., "Chemical sputtering of Al₂O₃ by fluorine-containing plasmas excited by electron cyclotron resonance", 1990 *Journal of Applied Physics*, **68** (10), 5329-5336.
- [15] K. Jae-Wham et al., "Reactive ion etching mechanism of plasma enhanced chemical vapor deposited aluminium oxide film in CF₄/ O₂ plasma", 1995 *Journal of Applied Physics*, **78** (3), 2045-2049.
- [16] W.G.M. van den Hoek, "The etch mechanism for Al₂O₃ in fluorine and chlorine based RF dry etch plasmas", 1986 *Material Research Society Symposia Proceedings*, Pittsburgh, Pa, **68**, 71-78.
- [17] N.N., „Korrosionsbeständigkeit nickelhaltiger Werkstoffe gegenüber Fluor, Fluorwasserstoff, ...“, 1970 International Nickel Limited.
- [18] Gerd Janzen, *Plasmatechnik - Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*, Hüthig Buch Verlag GmbH Heidelberg 1992.
- [19] Yu. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer 1997.
- [20] K. Wiesemann, *Einführung in die Gaselektronik*, Teubner, Stuttgart 1976.
- [21] A. Rutscher, H. Deutsch, *Plasmatechnik*, Carl Hanser, München, Wien, 1984.
- [22] J. Reece Roth, *Industrial Plasma Engineering, Vol. 1 Principles*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [23] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli, "Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Application", *J. Phys IV France* **7**, C447 bis C466 (1997).
- [24] C. Geßner, Dissertation, Braunschweig (2001), ISBN 3-89873-325-4.
- [25] C. Penache, "Study of High-Pressure Glow Discharges Generated by Micro-Structured Electrode (MSE) Arrays", Dissertation, Frankfurt (2002).
- [26] U. Kogelschatz, "Filamentary and diffuse barrier discharges", Beitrag zum APP Spring Meeting Bad Honnef 2001 "Diagnostics of Non-Equilibrium High Pressure Plasmas", Bad Honnef, 18.–21. Februar 2001.

-
- [27] F. Paschen, „Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drücken erforderliche Potentialdifferenz“, *Ann. Phys. Chem.* **37**, 69–96 (1889).
- [28] P. Scheffler, Dissertation, Braunschweig (2001), ISBN 3-89873-239-8.
- [29] Alfred Grill, „Cold Plasma in Materials Fabrication“, IEEE Press, New York, 1994.
- [30] C. Punset, J.-P. Boeuf, L. C. Pitchford, „Two-dimensional simulation of an alternating current matrix plasma display cell: Cross-talk and other geometric effects“, *Journal of Applied Physics*, 1997, **84** (4), 1884-1897.
- [31] J. Chen, S.-J. Park, Z. Fan, J. G. Eden, C. Liu, „Development and Characterization of Micromachined Hollow Cathode Plasma Display Devices“, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **11** (5), 536-543, 2002.
- [32] P. Siebert, „Plasmagestützte Ionenquelle in Mikrosystemtechnik für den Einsatz in einem miniaturisierten Massenspektrometer“, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, Shaker Verlag, 2001.
- [33] Y. Yin, J. Messier, J. Hopwood, „Miniaturization of Inductively Coupled Plasma Sources“, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 27 (5), 1516-1524, 1999.
- [34] A. Oed: Position-sensitive detector with microstrip anode for electron multiplication with gases, *Nucl. Instr. And Meth.*, A263, 351-359, 1988.
- [35] K. C. Gupta, „Microstrip Lines and Slotlines“, Artech House, Boston, 1996.
- [36] Produktinformation der Fa. CeramTec AG, Fabrikstraße 23 - 29, D-73207 Plochingen.
- [37] Produktinformation der Fa. mgt mikrogas technik AG, Galileo-Galilei-Str. 28, D-55129 Mainz.
- [38] Produktinformation der Fa. Schott JENA^{er} Glas GmbH, Otto-Schott-Straße 13, D-07745 Jena.
- [39] Produktinformation der Fa. goodfellow GmbH, D-61213 Bad Nauheim.
- [40] K. Wasa, S. Hayakawa, „Handbook of Sputter Deposition Technology“, Noyes Publications, Westwood, NJ, 1992.
- [41] J. L. Vossen, W. Kern, „Thin Film Processes II“, Academic Press, San Diego, 1991.
- [42] D. M. Mattox, „Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing“, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1998.

- [43] “Nano™ SU-8 Negative Tone Photo Resists Formulations 50 & 100”, *MicroChem*, Newton, MA.
- [44] P. M. Dentinger, W. M. Clift, A. S. H. Goods, “Removal of SU-8 Photoresist for Thick Film Applications”, *Microelectronic Engineering*, **61 – 62**, 993 – 1000, 2002.
- [45] W. Bauer, R. Knitter, A. Emde, G. Bartelt, D. Göhring, E. Hansjosten, „Replication Techniques for Ceramic Microcomponents with High Aspect Ratios“, *Micosystem Technologies*, **9**, 81 – 86, 2002.
- [46] K.-H. Gericke, C. Geßner, P. Scheffler, Microstructure Electrodes as Means of Creating Uniform Discharges at Atmospheric Pressure, Contrib. Papers International Symposium on Applied Plasma Science (ISAPS'01), Alaska, 2001, Vol. 3, p.11 – 16.
- [47] C. Geßner, P. Scheffler and K.-H. Gericke, Characterisation of a novel Micro-structured Plasma Source via Optical Emission Spectroscopy and Laser Induced Fluorescence Spectroscopy, Contib. Papers International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VII), Greifswald, 2000, 112 – 116.
- [48] C. Penache, C. Geßner, A. Bräuning-Demian, P. Scheffler, L. Spielberger, O. Hohn, S. Schössler, T. Jahnke, K.-H. Gericke, H. Schmidt-Böcking, Micro-structured electrode arrays: A source of high-pressure non-thermal plasma, SPIE Proceedings "Spectroscopy of non-equilibrium plasma at elevated pressures", to be published 2001
- [49] B. Rosen, Tables Internationales de Constantes Selectionnees 17, Donnees Spectroscopiques relatives aux Molecules Diatomiques (Pergamon Press, Oxford, 1970), S. 297.
- [50] R. C. M. Learner, The influence of vibration-rotation interaction on intensities in the electronic spectra of diatomic molecules, (Proc. Roy. Soc., London, 1962), p. 311 (f).
- [51] W. J. Moore, D. O. Hummel, Physikalische Chemie, 4. Aufl. (Berlin, De Gruyter, 1986), p. 186.
- [52] S. Klee, Dissertation, Frankfurt am Main (1990), S. 111.
- [53] LIFBASE (Version 1.6), J. Luque, D. r. Crosley, SRI International, SRI Report Nr. MP 99-009 (1999).
- [54] P. Hartherz, Dissertation, Darmstadt (2002), ISBN 3-8322-0413-X
- [55] “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, edited by R. C. Weast and M. J. Astle, 61st ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1981).

- [56] H. Siegloch, „Technische Fluidmechanik“, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991.
- [57] W. Perkins (Ed.). “Cold Plasma in Materials Fabrication – From Fundamentals to Applications”, IEEE Press, Piscataway, NJ, 1994.
- [58] W. Kalide, “Einführung in die Technische Strömungslehre”, Hanser, München, Wien, 1990.
- [59] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim, 1996.
- [60] M. Oehme, „Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen (Hüthig, Heidelberg, 1996).
- [61] R. J. Shul, S. J. Pearton (Eds.), “Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques”, Springer Verlag, S. 421 ff.
- [62] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, “Principles of Plasma Discharges and Materials Processing”, John Wiley & Sons, INC.
- [63] W. Schwarzenbach, G. Cunge, J. P. Booth, *J. Appl. Phys.*, Vol. **85**, No.11, 1 June 1999.
- [64] J. P. Booth et.al., *J. Appl. Phys.*, Vol. **85**, No.6, 15 March 1999.
- [65] J. P. Booth, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (1999) 249-257.
- [66] S. M. Irving, K. E. Lemons, G. E. Bobos, US Patent 3 615 956 (1969).
- [67] R. d'Agostino (Ed), “Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers”, Academic Press, INC.
- [68] G. S. Oehlein, H. L. Williams, *J. Appl. Phys.* **62** (2), 15 July 1987.
- [69] R. A. H. Heinecke, *Solid-state Electron.* **18**, 1146 (1975).
- [70] L. M. Ephrath, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1419 (1979).
- [71] L. M. Ephrath, E. J. Petrillo, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2282 (1982).
- [72] H. W. Lehmann, R. Widmer, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 319 (1978).
- [73] H. B. Singh (Ed), “Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere”, Van Nostrand Reinhold 1995, S. 218 ff.
- [74] C. Harz, J. W. Bevan, M. W. Jackson, B. A. Wofford, *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**, 682.
- [75] B. A. Wofford, M. W. Jackson, C. Hartz, J. W. Bevan, *Environ. Sci. Technol.* 1999, **33**, 1892.

- [76] A. F. Holleman, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1995.