



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 22 696 B3 2005.01.20

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 103 22 696.6  
(22) Anmeldetag: 20.05.2003  
(43) Offenlegungstag: –  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20.01.2005

(51) Int Cl.7: **C23C 16/44**  
**C23F 4/00**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

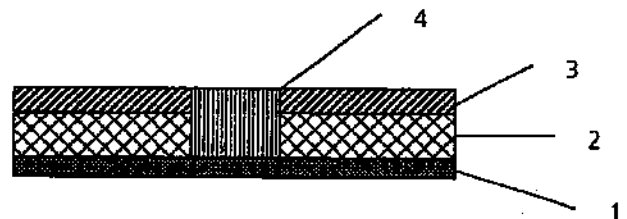
(71) Patentinhaber:  
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München,  
DE; Technische Universität Braunschweig, 38106  
Braunschweig, DE**

(72) Erfinder:  
**Klages, Claus-Peter, Prof., 38102 Braunschweig,  
DE; Penache, Maria-Cristina, Dr., 38106  
Braunschweig, DE; Gericke, Karl-Heinz, Prof. Dr.,  
38122 Braunschweig, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**US 59 59 409 A**  
**EP 07 32 727 B1**  
**WO 01/69 644 A1**  
**A. Ignatov, A. Schwabendissen, G.F. Leu,  
J. Engemann, Studies of the atmospheric  
pressure  
jet matrix plasma source: Electrical properties  
and discharge stability, Hakone VIII Conference  
Proceedings, 2002, 58;**  
**Y.B. Guo, F.C.-N. Hong, Radio-frequency micro-  
discharge arrays for large-area cold atmospheric  
plasma generation. Applied Physical Letters,  
82(2003)337;**

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur plasmagestützten Behandlung von vorgebbaren Oberflächenbereichen eines Substrates**

(57) Zusammenfassung: Verfahren und Vorrichtung zur plasmagestützten Behandlung von vorgebbaren Oberflächenbereichen eines Substrates (1), bei welchem durch Anlegen einer Spannung an zwei Elektroden (1, 3) eine Gasentladung ohne dielektrische Barriere betrieben wird und ein Isolator (2) zwischen die Elektrode (3) und das Substrat (1) derart eingebracht wird, dass an den vorgegebenen Oberflächenbereichen Entladungsspalte (4) entstehen, welche durch Aussparungen im Isolator (2) gebildet werden.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur plasmagestützten Behandlung von vorgebbaren Oberflächenbereichen eines Substrates, bei dem ohne Maskierung oder Abdeckung von Teilbereichen der Oberfläche eine Oberflächenmodifikation erfolgt, welche eine laterale Strukturierung aufweist.

**Stand der Technik**

**[0002]** Die Modifikation, d. h. die Reinigung und Aktivierung von Oberflächen und die Abscheidung von dünnen Schichten, hat seit langem eine große technologische Bedeutung. Der erforderliche Aufwand solcher Verfahren ist insbesondere durch die technischen Einrichtungen zur Erzeugung und Aufrechterhaltung hinreichender Vakuumbedingungen bestimmt. Daher werden bereits seit langem Verfahren entwickelt, welche Oberflächenmodifikationen bei Atmosphärendruck ermöglichen. So wird in der EP0732727B1 vorgeschlagen, Plasmen, welche in dielektrisch behinderten Entladungen erzeugt werden, zur Oberflächenbehandlung und zur Abscheidung dünner Schichten einzusetzen.

**[0003]** Dabei wird eine Elektrode, welche dem zu behandelnden Substrat gegenüber steht, mit einem Dielektrikum als Isolator von der Substratoberfläche getrennt. Bei hinreichend hohen Feldstärken, welche typischerweise zwischen 1 kV/mm und 5 kV/mm liegen, wird eine dielektrisch behinderte Entladung gezündet, welche auf die zu behandelnde Oberfläche einwirkt. Meist wird die Entladung mit einer gepulsten Gleichspannung oder einer Wechselspannung betrieben.

**[0004]** Nachteilig an diesem Verfahren sind zum einen die hohen erforderlichen Feldstärken, um die Entladung über die dielektrische Barriere zu zünden. Dadurch ist inhärent ein hoher technischer Aufwand gegeben.

**[0005]** Bei dem vorbeschriebenen Verfahren liegt außerdem die Frequenz der angelegten Hochspannung bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 kHz, jedoch stets unter 1 MHz. Dadurch ist die Leistungsdichte und damit die Dichte an reaktiven Teilchen gering. Eine Barrierenentladung läuft für gewöhnlich als filamentierte Entladung ab. Eine willkürliche Erhöhung der Frequenz der angelegten Hochspannung wird daher dazu führen, dass der folgende Entladungspuls dem Entladungskanal des vorhergehenden Pulses folgen würde. Damit nimmt die Inhomogenität der Beschichtung zu und die gewünschte Erhöhung der Abscheiderate tritt nicht ein.

**[0006]** Daher wurden in der Vergangenheit Versuche unternommen, die Oberflächenmodifikation bei

Atmosphärendruck nicht mit einer dielektrisch behinderten Entladung auszuführen. In A. Ignatkov, A. Schwabedissen, G. F. Leu, J. Engemann, Studies of the atmospheric pressure jet matrix plasma source: Electrical properties and discharge stability, Hakone VIII Conference Proceedings, 2002, 58, wird beschrieben, wie mit Hochfrequenz betriebene Entladungen in kleinen Kanälen zur Oberflächenmodifikation eingesetzt werden können. Nachteilig ist hierbei, dass ein starker Gasfluss eingesetzt werden muss, um die Entladungen bei Atmosphärendruck zu stabilisieren.

**[0007]** In Y.-B. Guo, F. C.-N. Hong, Radio-frequency microdischarge arrays for large-area cold atmospheric plasma generation, Applied Physics Letters, 82 (2003) 337, wird eine Vorrichtung gezeigt, die aus einem dielektrischen Material besteht, das beidseitig mit einem Metallfilm versehen ist. Durch Anbringung mehrerer Bohrungen in dieser Platte kann bei Anlegen einer hinreichend hohen Wechselspannung ein Plasma zwischen Ober- und Unterseite der dielektrischen Platte über die Bohrungen hinweg gezündet werden. Auch hier ist ein starker Gasfluss erforderlich, um die Entladung zu stabilisieren. Dieses Plasma ist zur großflächigen Modifikation von Oberflächen bei Atmosphärendruck einsetzbar.

**[0008]** Für eine große Zahl technischer Anwendung ist es jedoch erforderlich, nur auf bestimmten Flächenelementen der Oberfläche eines Materials Modifikationen vorzunehmen. Eine solche strukturierte Beschichtung oder Funktionalisierung von Oberflächen ist in erster Linie für Anwendungen von Interesse, die in den Bereichen Biomedizin und Bioanalytik, Mikrooptik, Mikroelektronik oder Mikrosystemtechnik liegen.

**[0009]** Wenn nur bestimmte, vorgebbare Bereiche der Oberfläche modifiziert werden sollen, werden nach dem Stand der Technik meist fotolithografische Verfahren angewandt. Dabei wird die Oberfläche vollflächig mit einem Fotolack abgedeckt. Dieser wird daraufhin belichtet, entwickelt und partiell abgetragen.

**[0010]** Auf diese Weise kann die Oberfläche zunächst ganzflächig modifiziert werden, woraufhin anschließend die Modifikation wieder an definierten Stellen beseitigt wird. Alternativ kann die Oberfläche auch zunächst mit einem Fotolack versehen werden, woraufhin die Oberfläche in den nicht abgedeckten Bereichen modifiziert wird. In jedem Fall wird der Fotolack danach in einem so genannten Lift-off-Prozess wieder entfernt.

**[0011]** Um dieses Verfahren zu vereinfachen, wird in der WO 01/69644A1 vorgeschlagen, die an sich bekannte Oberflächenmodifikation mittels Barrierenentladungen dahingehend abzuwandeln, dass der

notwendige elektrische Isolator derart zwischen die beiden Elektroden eingebracht wird, dass in vorgegebenen Oberflächenbereichen kein formschlüssiger Kontakt zwischen dem Isolator und der jeweiligen Elektrode vorliegt und in den restlichen Oberflächenbereichen der Isolator und die jeweilige Elektrode in Kontakt stehen. Beim Anlegen einer Hochspannung, aus welcher ein elektrisches Feld von 1 bis 5 kV/mm resultiert und welche eine Frequenz von 10 bis 50 kHz aufweist, bildet sich eine kalte, transiente Gasentladung ausschließlich in den vorgegebenen Oberflächenbereichen.

**[0012]** Auf diese Art wird die strukturierte Oberflächenmodifikation ohne zusätzliche Abdeckung und Maskierung möglich.

**[0013]** Da über die Barriere oft Oberflächengleitentladungen gezündet werden, füllt das entstehende Plasma meist nicht den gesamten Hohlraum aus. Die Oberflächenbehandlung wird daher inhomogen.

**[0014]** Weil die Entladungszone durch mindestens einen Isolator abgeschlossen sein muss, ist die Zufuhr von Gasen mit schichtbildenden Substanzen durch Einströmen in den Entladungsspalt nicht möglich.

**[0015]** Weiterhin bleiben die oben genannten Nachteile der Beschichtungsverfahren mit Barrierentladungen auch bei der Beschichtung von Teilbereichen der Oberfläche bestehen.

#### Aufgabenstellung

**[0016]** Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung bereit zu stellen, so dass die Behandlung einer Oberfläche ermöglicht wird, die sich nicht uniform über diese Oberfläche erstreckt. Vielmehr soll diese Oberflächenbehandlung eine laterale Strukturierung aufweisen. Bei der Lösung dieser Aufgabe sollen die bekannten Nachteile einer lokalen Beschichtung mittels Barrierentladungen vermieden werden.

**[0017]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur plasmagestützten Behandlung von vorgebbaren Oberflächenbereichen eines Substrates **1; 5**, bei dem durch Anlegen einer Spannung an mindestens zwei Elektroden **3, 1; 6; 6a** eine Gasentladung betrieben wird und ein Isolator **2** entweder zwischen die Elektrode **3** und das Substrat **1; 5** oder zwischen die Elektrode **3** und eine Hilfselektrode **6a** derart eingebracht wird, dass an den vorgegebenen Oberflächenbereichen Entladungsspalten **4** entstehen, die durch Aussparungen im Isolator **2** und der Hilfselektrode **6a** gebildet werden. Weiterhin besteht die Lösung in einer Vorrichtung zur plasmagestützten Behandlung von vorgebbaren Oberflächenbereichen eines Substrates **1; 5**, die aus mindestens

zwei Elektroden **3, 1; 6; 6a** gebildet wird, welche durch einen Isolator **2** getrennt werden, wobei Aussparungen im Isolator Entladungsspalte **4** darstellen und diese mit den vorgegebenen Oberflächenbereichen in Kontakt bringbar sind.

**[0018]** Eine Behandlung von Oberflächen im Sinne dieser Erfindung kann dabei eine Beschichtung sein, bei der dünne Schichten eines andersartigen Materials auf der Oberfläche abgeschieden werden. Ebenfalls als Behandlung gilt eine Oberflächenmodifizierung, d. h. eine Veränderung der Ausstattung mit chemisch-funktionellen Gruppen. Weiterhin eignet sich das Verfahren zur Reinigung, Oxidation, Reduktion oder zum Materialabtrag.

**[0019]** Die zu behandelnden Oberflächen können aus Metall, einer Legierung, einem Halbleiter oder aus Isolatoren bestehen. Ein Isolator in diesem Sinne ist insbesondere auch ein Dielektrikum.

**[0020]** Das verwendete Plasma entsteht aus einer nicht thermischen Entladung, welche zwischen mindestens zwei Elektroden statt findet, die durch mindestens einen Isolator **2** von einander getrennt sind. Dabei wird mindestens ein Entladungsspalt **4** in Form von einer durchgehenden Aussparung im Isolator bereitgestellt, so dass sich das Plasma in einem solchen Spalt ohne dielektrische Barriere ausbildet.

**[0021]** Nicht thermische Entladung bedeutet in diesem Fall, dass durch den Energieeintrag selektiv das Elektronengas geheizt wird und die schweren Teilchen, wie z. B. Ionen und Neutralteilchen, relativ gesehen dazu kalt bleiben. Kalte Teilchen zeichnen sich durch niedrige kinetische Energie aus.

**[0022]** Da das Verfahren keine dielektrische Barriere verwendet, sind die erforderlichen Spannungen zur Zündung der Gasentladung im Vergleich zu Barrierentladungen niedrig. Typischerweise werden Feldstärken von 0,1 bis 2 kV/mm verwendet.

**[0023]** Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass sich die Entladung auf vorgebbare Oberflächenbereiche begrenzen lässt, wenn der mit Aussparungen bzw. Durchbrüchen versehene Isolator in direktem Kontakt mit dem zu beschichtenden Substrat gebracht wird, vergleiche **Fig. 1** und **2**.

**[0024]** Bei Verwendung einer Hilfselektrode **6a** wird diese mit denselben Aussparungen versehen wie der Isolator **2** und statt diesem in direktem Kontakt mit dem zu beschichtenden Substrat gebracht, vergl. **Fig. 3**. Dabei eignet sich die Anordnung nach **Fig. 1** nur für leitfähige Substrate, während die Vorrichtungen nach **Fig. 2** und **3** universell einsetzbar sind.

**[0025]** Die vorgesehenen Aussparungen bzw. Durchbrüche im Isolator und der ggf. zu verwenden-

den Hilfelektrode **6a** können beliebige Geometrien aufweisen. In Frage kommen neben Kreisen, Quadraten und Rechtecken auch kompliziertere oder unregelmäßige Formen.

**[0026]** Die Strukturbreiten dieser Durchbrüche sind dabei in einem weiten Bereich der geforderten Anwendung anpassbar. Typischerweise liegen diese im Submillimeterbereich von etwa 1 µm bis etwa 1 mm. In der Anwendung bevorzugt sind Strukturbreiten von 50 µm bis 500 µm.

**[0027]** Unter Strukturbreite soll hier die kleinste Ausdehnung in einer Dimension verstanden werden, so dass eine Struktur von beispielsweise 10 µm auch eine große Länge von beispielsweise mehreren Millimetern oder Zentimetern erreichen kann.

**[0028]** Als Isolator kann insbesondere auch ein Dielektrikum verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Glas, Keramik oder Kunststoffen. Die erforderlichen Durchbrüche werden bevorzugt durch Bohren, Fräsen, Laserstrukturierung oder nasschemisch erzeugt.

**[0029]** Der verwendete Isolator weist eine Dicke von etwa 1 µm bis etwa 2000 µm auf. Um die anzulegende Spannung zur Zündung der Gasentladung möglichst gering zu halten, ist eine möglichst geringe Dicke des Isolators **2** wünschenswert. Andererseits erfordert die mechanische Stabilität des Aufbaus größere Dicken. Besonders bevorzugt sind daher Isolatoren mit Dicken von etwa 50 µm bis etwa 500 µm.

**[0030]** Die Entladung wird mit Frequenzen oberhalb von etwa 1 MHz betrieben. Der Betrieb ist bis in den Mikrowellenbereich bei einigen GHz möglich.

**[0031]** Bevorzugt ist eine Verfahrensführung, bei der die Gasentladung mit einer Frequenz von etwa 1 MHz bis etwa 200 MHz betrieben wird. Bei diesen Frequenzen wird durch die eingekoppelte Leistung besonders effektiv das Elektronengas geheizt. Schwerere Teilchen wie Ionen oder Neutralteilchen bewegen sich hingegen quasi stationär im Wechselfeld der Entladung. Der Energieübertrag durch Stöße der Elektronen ist durch den Massenunterschied der Teilchen sehr ineffizient. Demnach enthält das Plasma keine hochenergetischen schweren Teilchen. Sputterprozesse, welche die Entladungsanordnung und das Substrat schädigen, werden auch durch die geringe mittlere freie Weglänge unterbunden.

**[0032]** Besonders vorteilhaft ist der Betrieb der Gasentladung mit einer Frequenz von 10 MHz bis 50 MHz. Diese Frequenzen lassen sich mit geringem technischen Aufwand erzeugen und abschirmen, so dass funktechnische Störungen vermieden werden.

**[0033]** Ein bevorzugter Druckbereich für den Be-

trieb der Gasentladung liegt zwischen etwa  $10^2$  Pa bis etwa  $10^6$  Pa. Dabei wird der verwendete Arbeitsdruck an die Strukturhöhe der Aussparungen im Isolator angepasst. Besonders bevorzugt ist ein Arbeitsdruck in der Größenordnung des Atmosphärendrucks, also von etwa  $5 \times 10^4$  Pa bis  $1,5 \times 10^5$  Pa.

**[0034]** Die mittlere freie Weglänge der freien Elektronen hängt direkt vom gewählten Arbeitsdruck ab und beträgt bei Atmosphärendruck ca. 100 nm. Somit lassen sich entsprechend scharfe Strukturen fertigen, wenn der Arbeitsdruck hinreichend hoch gewählt ist. Weiterhin ist die Erzeugung von Excimer- und anderer UV-Strahlung bei hohen Arbeitdrücken besonders effektiv.

**[0035]** Der Beschuss der zu behandelnden Oberfläche mit hochenergetischen Photonen führt zu stimulierten Desorptionsprozessen. Daraus folgt eine Steigerung der Abtrags- und Beschichtungsrate und dadurch eine schnellere Behandlung der Substrate. Die höhere Prozessgeschwindigkeit bewirkt neben einer Kostensenkung der Beschichtung eine Verringerung der unerwünschten Kontaminationen. Dies beruht darauf, dass bei gegebener Stoßrate und Haftkoeffizient die Anzahl der tatsächlich eingebauten Atome direkt proportional zur Prozesszeit ist.

**[0036]** Bei großen Strukturhöhen bzw. Isolatorhöhen wächst das Isolationsvermögen des eingeschlossenen Gasvolumens an. Wenn der Betrieb der Gasentladung dadurch aufwändig wird, so kann der Arbeitsdruck verringert werden. Damit wird die Durchbruchfeldstärke entsprechend der Paschen-Kurve erniedrigt.

**[0037]** Um gezielte Oberflächenmodifikationen durchzuführen, sind oftmals bestimmte Gasatmosphären notwendig. Hierzu wird in einer Weiterentwicklung eine Gaszuführungseinrichtung **7** vorgesehen, durch welche ein Prozessgas in den Entladungsspalt eingeleitet werden kann, vergl. **Fig. 4**. Wie in **Fig. 4a** gezeigt, kann diese im einfachsten Fall durch eine Düse **8** gebildet werden, die das Gas durch eine gasdurchlässige Elektrode **3** in den Entladungsspalt führt. Möglich ist weiterhin, das Prozessgas, wie in **Fig. 4c** gezeigt, durch Einfräsungen oder wie in **Fig. 4b** durch Bohrungen im Isolator **2** in die Entladungsspalte zu leiten.

**[0038]** Der Gasstrom kann dabei im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 slm liegen. Vorteilhaft wird das Verfahren in einer statischen Atmosphäre oder mit geringem Durchfluss von weniger als etwa 2 slm betrieben. Die Einheit slm bezeichnet dabei Standard-Liter-Pro-Minute, d.h. ein Gasfluss von einem Liter pro Minute bei einer Temperatur von 273,15 K und  $1,013 \times 10^5$  Pa. Durch den geringen Gasfluss erfolgt kein Transport der reaktiven Gaskomponenten in den durch den Isolator abgedeckten Bereich und

die Strukturbreiten lassen sich vermindern.

**[0039]** Besonders vorteilhaft ist eine Prozessführung, bei der die Gaszufuhr nur durch Diffusion erfolgt. In diesem Fall sind die erhaltenen Strukturbreiten durch die fehlende Strömung besonders scharf.

**[0040]** Um die Gaszufuhr durch eine einfache Austrittsdüse **8** in die Entladungsspalte zu ermöglichen, muss die erste Elektrode **3** gasdurchlässig ausgeführt werden, vergl. **Fig. 4a**. Dies geschieht im einfachsten Fall dadurch, dass diese Elektrode aus einem Metallgitter besteht. Hierzu können handelsübliche, geätzte Gitter verwendet werden oder solche, die aus dünnem Draht auf einem Trägerkörper gewickelt wurden. Besonders vorteilhaft ist eine Anordnung, bei welcher der Spalt zwischen den Elektroden **3**, **6a** und Isolator **2** vermieden wird. Dies wird ermöglicht, indem eine Elektrode dadurch gebildet wird, dass eine Metallschicht durch Sputtermethoden oder durch Aufdampfen im Vakuum auf dem Isolator **2** direkt abgeschieden wird. Da in diesem Fall kein Spalt zwischen Isolator und Elektrode vorhanden ist, können sich auch keine parasitären Oberflächenentladungen an dieser Stelle ausbilden.

**[0041]** Eine Weiterentwicklung der Vorrichtung zur Behandlung vorgegebener Oberflächenbereiche zeichnet sich dadurch aus, dass eine der Elektroden eine Schutzschicht **9** aufweist. Ein Ausführungsbeispiel ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit in **Fig. 5** gezeigt. Diese Schicht wird derart gewählt, dass die Schädigung der Elektrode durch die Gasentladung vermindert oder verhindert wird. Dazu eignet sich beispielsweise eine Oxid- oder Nitridschicht auf der Elektrodenoberfläche. Die Schichtdicke beträgt bevorzugt 10 nm bis 10 µm

**[0042]** Besonders einfach lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren leitfähige Substrate behandeln. Wie **Fig. 1** zeigt, kann das Substrat in diesem Fall direkt als Elektrode verwendet werden. Von besonderer technologischer Bedeutung ist dabei die Verwendung eines Halbleitermaterials, das gleichzeitig das Substrat und die Elektrode **1** darstellt.

**[0043]** Eine mögliche Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt die Oberflächenbehandlung mit siliciumhaltigen Prekursoren dar. In diesem Fall wird als schichtbildende Substanz eine siliciumhaltige Verbindung zusammen mit einem Trägergas in den Entladungsspalt eingebracht. Als Trägergase eignen sich beispielsweise Edelgase und Stickstoff. Möglich ist auch die Zugabe von Sauerstoff.

**[0044]** Bevorzugte siliciumhaltige Verbindungen sind organisch modifizierte Silane und/oder organisch modifizierte Disiloxane und/oder organisch modifizierte Disilazane und/oder organisch modifizierte Disilane. Besonders bevorzugt sind dabei, ohne Be-

schränkung der Allgemeinheit, Hexamethyldisilazan, Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilan, Tetramethylsilan, Aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan. Werden radikalisch polymerisierbare Substanzen als Prekursoren verwendet, so erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren die Abscheidung von Plasmapolymere, die sich durch eine hohe Konzentration funktioneller Gruppen auszeichnen.

**[0045]** Bevorzugt enthält das Prozessgas dabei eine Acryl- und/oder eine Methacryl- und/oder eine Allyl- und/oder eine Propargyl- und/oder eine Vinyl-Verbindung und/oder Maleinsäure-Derivate und/oder Maleinsäureanhydrid.

**[0046]** Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Methacrylsäure oder eines Methacrylsäureesters.

**[0047]** Durch die Behandlung des Substrates mit fluorhaltigen Kohlenwasserstoffen können Oberflächen lateral strukturiert hydrophobisiert werden. Durch die Zufuhr zyklischer Siloxan-Prekursoren wird die Bildung funktioneller Gruppen unterdrückt und die Oberflächenspannung der behandelten Oberfläche weiter verringert.

**[0048]** Dazu wird als Prozessgas neben den bereits erwähnten Trägergasen eine fluorhaltige Kohlenwasserstoff- und/oder Kohlenstoffverbindung mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Da leicht flüchtige Verbindungen leichter in die Entladungsspalte eindringen und eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen, sind kleine Moleküle mit wenigen Kohlenstoffatomen bevorzugt.

**[0049]** Beispiele für solche bevorzugten Prekursoren sind teilweise oder vollständig fluorierte Alkane und/oder Alkene mit einer Kettenlänge von jeweils 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkane und/oder Cycloalkene mit einer Ringgröße von jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder Aromaten.

**[0050]** Besonders bevorzugt sind dabei teilweise oder vollständig fluorierte Alkane und/oder Alkene mit einer Kettenlänge von jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen.

**[0051]** Durch Zufuhr von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Oxidation von Substraten eingesetzt werden. Beispielhaft sei die Oxidation von Silicium in elektronischen Bauelementen genannt. Auf diese Weise kann der Gate-Isolator eines Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) Bauelements gebildet werden.

**[0052]** Durch Einleiten von chlorierten oder fluorierten Alkanen in den Entladungsspalt können Siliciumsubstrate einem Ätzprozess unterworfen werden. Ein

solches strukturiertes Ätzen der Oberfläche ist auch dann möglich, wenn die Siliciumoberfläche vorbehandelt wurde und aus beispielsweise Siliciumoxid  $\text{SiO}_x$  oder Siliciumnitrid  $\text{SiN}_x$  besteht.

**[0053]** Ein letztes Beispiel für die strukturierte Modifikation einer Oberfläche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stellt die Aminierung einer Polymeroberfläche dar. Mögliche Prozessgase für diese Modifikation sind Stickstoff, Ammoniak, Hydrazin oder Mischungen dieser Gase.

#### Ausführungsbeispiel

**[0054]** Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel 1

**[0055]** In einem ersten Ausführungsbeispiel wurden in einer dielektrischen Platte aus Keramik 100 Löcher mit einem Durchmesser von  $400\ \mu\text{m}$  in einer regelmäßigen Anordnung von  $10 \times 10$  Löchern angebracht. Die Stärke der keramischen Platte beträgt dabei  $0,5\ \text{mm}$  und der strukturierte Bereich weist eine Größe von  $13 \times 13\ \text{mm}^2$  auf. Diese dielektrische Platte wird im direkten Kontakt mit dem zu beschichtenden leitfähigen Substrat gebracht, vergleiche **Fig. 1**. In einem ersten Experiment handelte es sich dabei um eine Metallplatte. Auf der gegenüberliegenden Seite des strukturierten Dielektrikums befindet sich eine metallische Elektrode in Form eines Gitters. Durch Anlegen einer Spannung von etwa  $195\ \text{V}$  bei einer Frequenz von  $13,56\ \text{MHz}$  wird in den 100 Durchbrüchen des Isolators gleichzeitig eine Gasentladung gezündet. Die benötigte elektrische Leistung beträgt in diesem Fall ca.  $16\ \text{W}$ . Mit Hilfe eines kommerziellen Anpassungsnetzwerkes wird eine optimale Einkopplung der elektrischen Leistung an die Entladevorrichtung erreicht.

**[0056]** In gleicher Weise lässt sich diese Anordnung mit einem Silicium-Wafer als Substrat betreiben. Nach einer Behandlungszeit von 60 Sekunden werden auf der behandelten Fläche hydrophile runde Bereiche nachgewiesen, die durch hydrophobe Bereiche voneinander getrennt sind. Die hydrophobisch aktivierten Bereiche entsprechen dabei der Geometrie des strukturierten Isolators. Die hydrophilen Bereiche sind dabei rund und haben einen Durchmesser von ca.  $400\ \mu\text{m}$ .

#### Ausführungsbeispiel 2

**[0057]** In einem zweiten Ausführungsbeispiel wird die Gegenelektrode **3** durch eine Titanschicht von  $50\ \text{nm}$  Dicke ersetzt, die im Vakuum direkt auf eine Keramikplatte von  $1\ \text{mm}$  Stärke aufgedampft wird. Daran anschließend wird wieder eine regelmäßige Anordnung von  $10 \times 10$  Löchern mit einem Durchmes-

ser von  $400\ \mu\text{m}$  in der metallbeschichteten Keramikplatte gefertigt. Im direkten Kontakt mit einem Silicium-Wafer gemäß **Fig. 1** gelingt es, eine Gasentladung in allen Aussparungen bei einer eingekoppelten Leistung von etwa  $35\ \text{W}$  bei einer Spannung von  $275\ \text{V}$  zu zünden. Die Entladung wird auch in diesem Fall mit einer Frequenz von  $13,56\ \text{MHz}$  betrieben.

**[0058]** Das Gesamtvolumen der 100 Entladungsspalte beträgt  $1,3 \cdot 10^{-2}\ \text{cm}^3$ . Die Leistungsdichte der Entladung beträgt somit  $2,8\ \text{kW/cm}^3$ . Barrierenentladungen, wie sie in der **WO 01/69644A1** zur strukturierten Oberflächenbehandlung vorbeschrieben sind, weisen demgegenüber eine mittlere Leistungsdichte von  $0,1\text{-}1\ \text{W/cm}^3$  auf. Im gleichen Maße steigt der Anteil an reaktiven Teilchen in der Gasentladung, womit sich die erfindungsgemäßen Vorteile bei der Oberflächenbehandlung einstellen.

#### Ausführungsbeispiel 3

**[0059]** In einem weiteren Ausführungsbeispiel wurde auf eine  $80\ \mu\text{m}$  dicke Folie aus Polypropylen eine lateral strukturierte Beschichtung mit Siliciumoxid aufgebracht. Dazu wurde die Polypropylenfolie zwischen die strukturierte Keramikplatte, die in den vorstehenden Beispielen beschrieben ist, und einer metallischen Gegenelektrode eingebracht, vergleiche **Fig. 2a**.

**[0060]** Das Prozessgas bestand aus  $0,01\ \text{Vol.-%}$  Tetraethoxysilan (TEOS), das zusammen mit Sauerstoff als zweite schichtbildende Substanz und Helium als Trägergas bei einem Gesamtdruck von  $10^5\ \text{Pa}$  und einem Gasfluss von  $1\ \text{slm}$  in die Entladungsspalte eingeleitet wurde. Die orts aufgelöste Elementanalytik dieser Schichten wurde mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und einer Elektronenstrahl-Mikrosonde (EPMA) durchgeführt.

**[0061]** Abhängig von der Beschichtungszeit betrug die nachgewiesene Schichtdicke einige  $10\ \text{nm}$  bis einige  $100\ \text{nm}$ . Die laterale Strukturierung dieser Beschichtung entsprach wiederum mit guter Genauigkeit der Geometrie des strukturierten Isolators.

**[0062]** Die so abgeschiedenen Siliciumoxidschichten lassen sich derivatisieren, so dass, basierend auf der Siliciumoxidabscheidung, verschiedene funktionelle Gruppen eingeführt werden können. Als Beispiel kann die direkte Schichtabscheidung mit Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) als Prekursor genannt werden. Durch eine solche Prozessführung sind aminofunktionalisierte Oberflächen erhältlich. Zur Bestimmung der Dichte an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche wurden die an die Oberfläche gekoppelten Aminogruppen mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) markiert. Die Dichte an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche kann dann leicht bestimmt werden, indem die Fluoreszenz über einen Fluores-

zenz-Reader ausgelesen oder das charakteristische Absorptionsspektrum des Farbstoffs mit Hilfe eines Spektrometers gemessen wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur plasmagestützten Behandlung von vorgebbaren Oberflächenbereichen eines Substrates (1; 5), bei welchem durch Anlegen einer Spannung an zwei Elektroden (3, 1; 6; 6a) eine Gasentladung ohne dielektrische Barriere betrieben wird und ein Isolator (2) entweder zwischen die Elektrode (3) und das Substrat (1; 5) oder zwischen die Elektrode (3) und eine Hilfselektrode (6a) derart eingebracht wird, dass an den vorgegebenen Oberflächenbereichen Entladungsspalte (4) entstehen, welche durch Aussparungen im Isolator (2) und der Hilfselektrode (6a) gebildet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasentladung mit einer Frequenz von 1 MHz bis 200 MHz betrieben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasentladung mit einer Frequenz von 10 MHz bis 50 MHz betrieben wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasentladung bei einem Druck von  $10^2$  Pa bis  $10^6$  Pa betrieben wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasentladung bei einem Druck von  $5 \cdot 10^4$  Pa bis  $1.5 \cdot 10^5$  Pa betrieben wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Prozessgas in die Entladungsspalte (4) zugeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Prozessgas durch Diffusion zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas eine siliciumhaltige Verbindung eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas organisch modifizierte Silane und/oder organisch modifizierte Disiloxane und/oder organisch modifizierte Disilazane und/oder organisch modifizierte Disilane enthaltende Gase eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die siliciumhaltige Verbindung ausgewählt wird aus Hexamethyldisilazan, Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilan, Tetramethylsilan, Aminopropyltri-

methoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas eine fluorhaltige Kohlenwasserstoff- und/oder Kohlenstoffverbindung mit weniger als 20 Kohlenstoffatomen enthaltende Gase eingesetzt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas teilweise oder vollständig fluorierte Alkane und/oder Alkene mit einer Kettenlänge von jeweils 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkane und/oder Cycloalkene mit einer Ringgröße von jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder Aromaten enthaltende Gase eingesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas teilweise oder vollständig fluorierte Alkane und/oder Alkene mit einer Kettenlänge von jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen enthaltende Gase eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas eine oder mehrere radikalisch polymerisierbare Verbindungen enthaltende Gase eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas eine Acryl- und/oder eine Methacryl- und/oder eine Allyl- und/oder eine Propargyl- und/oder eine Vinyl-Verbindung und/oder Maleinsäure-Derivate und/oder Maleinsäureanhydrid enthaltende Gase eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet, dass als Prozessgas Methacrylsäure oder Methacrylsäureester enthaltende Gase eingesetzt werden.

17. Vorrichtung zur plasmagestützten Behandlung von vorgebbaren Oberflächenbereichen eines Substrates (1; 5), welche zwei Elektroden (3, 1; 6; 6a) aufweist, die durch einen Isolator (2) getrennt sind, wobei durch Aussparungen im Isolator Entladungsspalte (4) bereitgestellt werden und der Isolator dergestalt mit dem Substrat in Kontakt bringbar ist, dass die Entladungsspalte an den vorgegebenen Oberflächenbereichen des Substrates zu liegen kommen, dadurch gekennzeichnet, dass die Aussparungen durchgängig ausgeführt sind.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolator eine Dicke von etwa 1 µm bis etwa 2000 µm aufweist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolator eine Dicke von etwa 50 µm bis etwa 500 µm aufweist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Aussparungen eine Strukturbreite von 1  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Aussparungen eine Strukturbreite von 50  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  aufweisen.

22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Elektroden (3, 1; 6; 6a) aus einem Metallgitter besteht.

23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Elektroden (3, 1; 6; 6a) aus einem Halbleiter besteht.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Elektroden (3, 1; 6; 6a) durch Abscheiden einer Metallschicht auf dem Isolator (2) erhältlich ist.

25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Elektroden eine Schutzschicht (9) aufweist.

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass eine Gaszuführungseinrichtung vorhanden ist, durch welche ein Prozessgas in den Entladungsspalt einleitbar ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

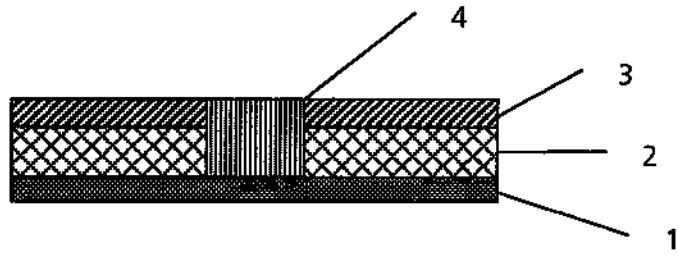


Fig. 1

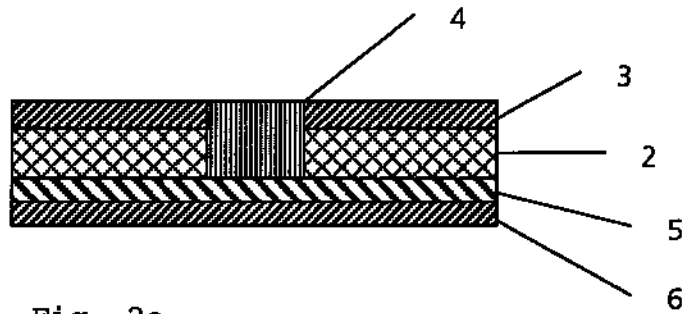


Fig. 2a

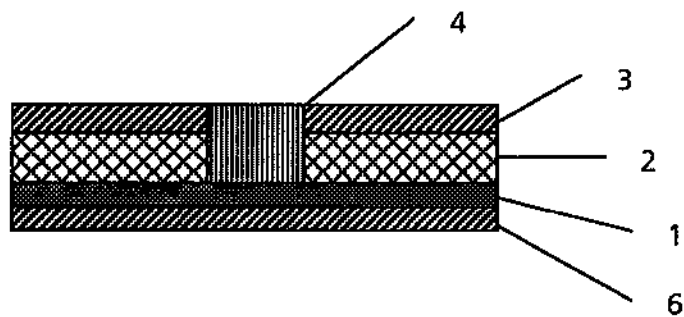


Fig. 2b

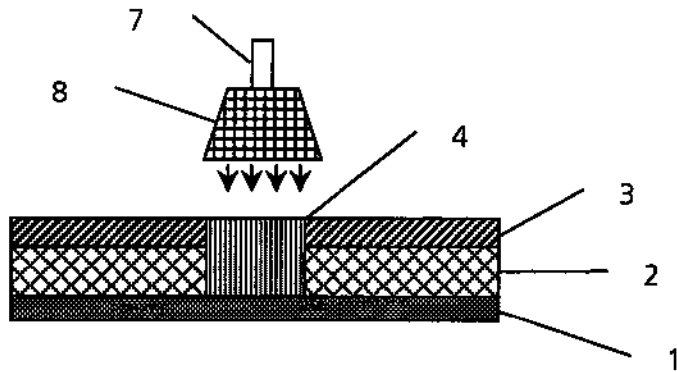


Fig. 4a

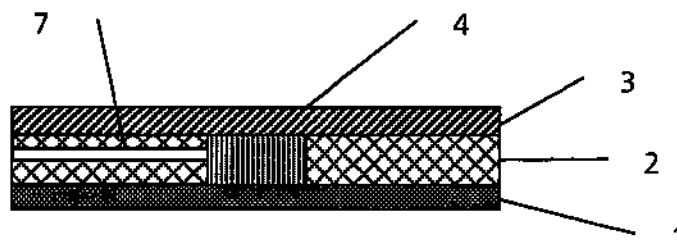


Fig. 4b

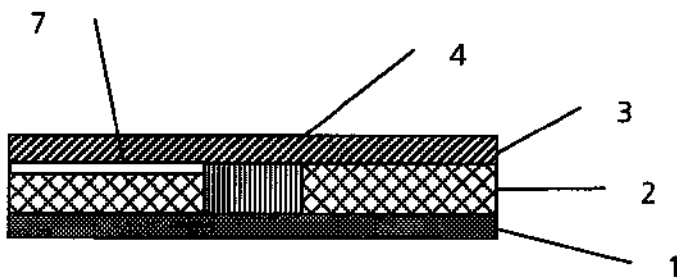


Fig. 4c

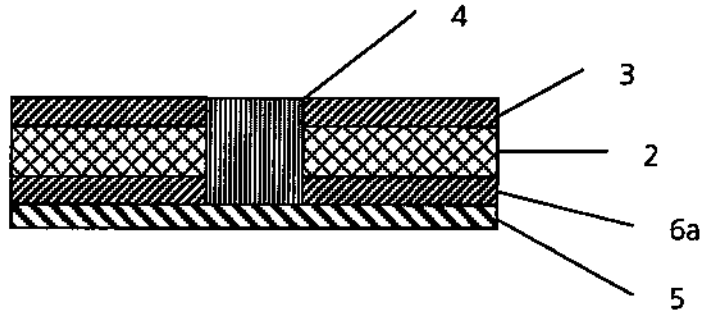


Fig. 3

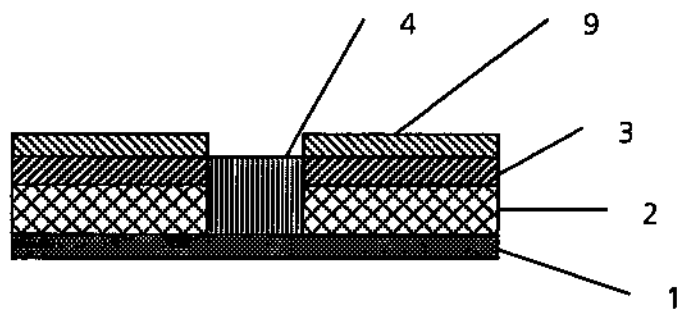


Fig. 5