1. Einführung und Problemstellung

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

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

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

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

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

   Derart langfristig angelegte Investitionen werden nur dann getätigt, wenn ein ausreichendes Vertrauen in die Technologie vorliegt. Hierbei werden Aspekte wie Nutzen, Zuverlässigkeit und Flexibilität der Beschichtungstechnik berücksichtigt.
4. Nach wie vor besteht ein großes wirtschaftliches Risiko beim Transfer von in kleinem Maßstab entwickelten Prozessen (Laborreaktoren) auf größere oder geometrisch anders gestaltete Reaktoren (Produktionsanlagen). Für einen industriellen Anwender muss dieses Transferrisiko möglichst gering gehalten werden, um nicht zusätzliche Hürden für den Einstieg in die Plasmapolymerisationstechnologie aufzubauen.

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

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

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

a.) Kann der ausgewählte Plasmabeschichtungsprozess überhaupt von Laboranlagen auf Reaktoren praxisrelevanter Dimension (wesentlich größere) übertragen werden?

b.) Wenn nein, was ist die Ursache für die Nichtübertragbarkeit?

c.) Wenn ja, kann hieraus eine verallgemeinerte Vorgehensweise abgeleitet werden?

d.) Können bekannte Kenngrößen bei der Prozessübertragung erfolgreich eingesetzt werden?

e.) Wenn nein, kann eine neue Kenngröße entwickelt und anhand der Prozessdaten verifiziert werden?

f.) Welche Charakterisierungsmethoden erscheinen für die Prozessübertragung angebracht?

g.) Wodurch zeichnet sich der ausgewählte Prozess aus?

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

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

Vorgehensweise:

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

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

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

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

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

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

2. Prozess der Plasmapolymerisation

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

Bei einem Plasma hat man es mit einem (teil-)ionisiertem Gas zu tun, dessen Bestandteile, Ionen und Elektronen, sich miteinander über elektromagnetische Kräfte in Wechselwirkung befinden. Plasmen sind quasineutrale Systeme (sie enthalten eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ladungen) im gasförmigem Zustand, in dem freie Elektronen und Ionen neben neutralen Teilchen (Atome, Moleküle) vorkommen. Die Energie zur Aufrechterhaltung von technischen Plasmen muss von außen zugegeben werden, z.B. in Form von Wärme oder elektromagnetischer Strahlung. Fällt die Energiezufuhr weg, so kann der Plasmazustand nicht länger aufrecht gehalten werden.
Die geladenen Komponenten (Elektronen und Ionen) wechselwirken über Coulombsche Kräfte miteinander, wobei diese Wechselwirkung kollektiv ist; das bedeutet, dass ein Ladungsträger gleichzeitig mit vielen anderen wechselwirkt. Diese Möglichkeit führt dazu, dass ein Plasma örtliche und zeitliche Abweichungen vom Gleichgewichtszustand der elektrischen Ladungen ausgleichen kann. [Lit. 2, 3, 4].

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

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

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

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

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

Die weitaus häufigste Art der technischen Erzeugung von Plasmen ist die gezielte Einkopplung von elektrischen Feldern. Je nach verwendeter Frequenz unterscheidet man dabei zwischen Wechselstrom (50 Hz) -, Audio (kHz)-, Radio (MHz)- Frequenz- oder Mikrowellenplasmen (GHz).
Technisch genutzt werden Plasmen z.B. in Form von nicht-thermischen Tieftemperaturplasmen (TTP) in Leuchtstoffröhren und in jüngerer Zeit vor Allem in Form von nicht-thermische und thermische TTP in der Oberflächentechnik.

2.1. Nicht – thermische Plasmen

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

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

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

$$\lambda = 1 / n_0 \sigma \tag{2.1}$$

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

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

2.2. Reaktionen im Plasmavolumen – Plasmapolymerisation

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