Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (PE-CVD) von Multifunktionsschichten aus dem Precursorensystem Hexamethyldisiloxan / Sauerstoff

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurswissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

> Vorgelegt von Maximilian Paul Baier aus Ulm

Hauptberichter:Prof. Dr. rer. nat. Thomas HirthMitberichter:Prof. Dr. rer. nat. habil. Achim LunkTag der mündlichen Prüfung: 22.06.2015

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie der Universität Stuttgart 2016

1

Danksagung

Danke Prof. T. Hirth für die Betreuung Dr. Ch. Oehr Dr. M. Haupt, Dr. J. Barz für die Betreuung, die Zeit, die Geduld und die Gespräche Besonderer Dank an: B. Sc. M. Klotz, W. Vogt, M. Riedl und J. Mayer für gute Zusammenarbeit

1.	Verzeichnisse
1.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen6
1.2	Verzeichnis der Abbildungen11
1.3	Verzeichnis der Tabellen15
2.	Zusammenfassung der Arbeit16
3.	Abstract17
4.	Motivation und Aufgabenstellung20
5.	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung23
5.1	Funktionsweise von Plasmen24
5.2	PE-CVD im Vergleich zu anderen Methoden zur Erzeugung der
	Schichtfunktionen
6.	Permeation von Flüssigkeiten und Gasen durch Festkörper37
6.1	Physikalisches Modell der Permeation von Flüssigkeiten und Gasen
	durch homogene Festkörper37
6.2	Modellierung der Auswirkungen von Poren in Diffusionsbarrieren40
6.3	Prinzipieller Aufbau von Barriereschichten43
6.4	Kriterien zur Bewertung von Diffusionsbarrieren47
6.5	Stand der Technik bei Diffusionsbarrieren49
6.6	Stand der Technik bei Diffusionsbarrieren in Behältern53
7.	Haftung dünner Schichten an den Oberflächen von Festkörpern56
7.1	Physikalischer Hintergrund der Haftung56
7.2	Wirkungsweise von haftungsvermittelnden Schichten63
7.3	Stand der Technik bei der Haftung von Schichten auf
	Kunststoffsubstraten64
8.	Benetzung65
8.1	Modell zur Beschreibung der Benetzung65
8.2	Parameter zur Einstellung der Benetzungseigenschaften
8.3	Anti-fogging-Bedingungen68
8.4	Stand der Technik bei der Modifikation der Benetzbarkeit von
	Oberflächen69
9.	Kratzschutz

10.	Materialien und Methoden7	1
10.1	Schichtbildendes Plasma mit dem Hexamethyldisiloxan-Sauerstoff-	
	Stickstoff Precursoren-system7	1
10.2	Verfahren zur Bestimmung der Barriereeigenschaften7	2
10.3	Verfahren zur Messung der Staubdichte7	6
10.4	Verfahren zur Bewertung der Schichthaftung7	7
10.5	Verfahren zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften8	0
10.6	Messung der Schichtdicke mittels spektroskopischer Ellipsometrie8	0
10.7	Modell zur Simulation der Gasströmungen8	5
10.8	Messverfahren zur Schichtanalyse8	6
10.9	Statistische Methoden8	7
11.	Erzeugung von Multifunktionsschichten auf Flachsubstraten8	8
11.1	Entwurf eines Plasmareaktors für PE-CVD Verfahren auf	
	Flachsubstraten8	8
11.2	Charakterisierung des Reaktors9	3
11.3	Erzeugung von Zwischenschichten zur Verbesserung der Haftung9	8
11	.3.1 Bestimmung der inneren Verspannung auf beschichteten PET-	
	Folienstreifen9	9
11	.3.2 Verbesserung der Haftung durch Optimierung der Schichtfolge	
	102	
11	.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zur	
	Schichthaftung	5
11.4	Erzeugung von Diffusionsbarriereschichten 10	6
11	.4.1 Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Barrierewirkung am	
	Beispiel von Schichten auf einem PET-Substrat	6
11	.4.2 Diffusionsbarrieren auf verschiedenen Substraten - Vergleich mit	
	dem Stand der Technik10	8
11	.4.3 Permeation an Defektstellen 11	1
11	.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zu	
	Diffusionsbarriereschichten	3
11.5	Erzeugung von Schichten mit unterschiedlichen	
	Renetzungseigenschaften 11	3

12.	Erzeugung der Schichten in kubischen HDPE-Behältern 116
12.1	Entwurf eines Plasmareaktors zur Innenbeschichtung der Behälter
12	.1.1 Entwurf der Führung der Prozessgase 117
12	.1.2 Verringerung der Staubbildung im Plasma 121
12	.1.3 Verbesserung der Homogenität der Schichtabscheidung 124
12.2	Erzeugung von Multifunktionsschichten auf der Innenseite der
	Behälter 129
12.3	Anwendungsbeispiel für eine Multifunktionsschicht
13.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse
14.	Ausblick
15.	Literatur

1. Verzeichnisse

1.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

а	Jahre
a:CH	Amorpher Kohlenwasserstoff
BIF	Barrier improvement factor, Barriereverbesserungsfaktor
C ₀	Konzentration des Permeats in der Schicht zu Beginn des Per-
	meationsvorgangs
C ₁	Konzentration des Permeats auf der einen Seite der Schicht zu
	Beginn des Permeationsvorgangs
C ₂	Konzentration des Permeats auf der anderen Seite der Schicht
	zu Beginn des Permeationsvorgangs
D	Diffusionskonstante
D_{Def}	Diffusionskonstante der Diffusion durch die Defekte einer
	Schicht
D_{eff}	Effektive Diffusionskonstante, darin sind die Inhomogenitäten
	einer Schicht berücksichtigt
d _{F,S}	Dicke von Film oder Substrat
DIN	Deutsches Institut für Normung
d _{k1}	Kritische Schichtdicke, Untergrenze des optimalen Dickenbe-
	reichs einer Diffusionsbarriere
d _{k2}	Kritische Schichtdicke, Obergrenze des optimalen Dickenbe-
	reichs einer Diffusionsbarriere
e ₀	Elementarladung (Ladung eines Elektrons)
E ₀	Amplitude des elektrischen Felds
E _A	Aktivierungsenergie
E _{Abs}	Absorbierte Energie

E _B	Elastizitätsmodul der Haftvermittlerschicht
EF	Elastizitätsmodul der Hartstoffschicht
Es	Elastizitätsmodul des Substrats
eV	Elektronenvolt
EVOH	Ethylenvinylalkohol-Copolymer
exp{i∆}	Längenverhältnis der beiden Hauptachsen der Ellipse bei der
	Beschreibung von elliptisch polarisiertem Licht
\vec{f}	Kraftvektor
GSK	Gitterschnittkennwert
HDPE	High density polyethylen, hochdichtes Polyethylen
HF	Hochfrequenz, steht für den Frequenzbereich von 3 - 30 MHz
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
ISO	Kurzbezeichnung für die Internationale Organisation für Nor-
	mung
k	Wellenvektor
k _B	Boltzmannkonstante
KF	ISO Kleinflansch, Vakuumverbindungssystem, beistehende
	Zahl beschreibt Nenndurchmesser (mm) der Verbindung
I _{max}	maximale Schichtdicke
I _{min}	minimale Schichtdicke
I _{S,F,B}	Dicke von Substrat, Hartstoffschicht, Haftvermittlerschicht
L	Verzögerungszeit, lag time
LMWOM	Low molecular weight oxidized material, niedermolekulares oxidiertes
	Material
maS	maximaler atomarer Sauerstoffstrom
mbar	Millibar
Me	Elektronenmasse
MFP	Mittlere freie Weglänge
MFP_{OF}	Mittlere freie Weglänge eines Teilchens, das als nächstes mit
	einer Oberfläche kollidiert
MSE	Mittlere quadratische Abweichung

N	Ganze Zahl
Ñ	Komplexer Brechungsindex
n'	Realteil des komplexen Brechungsindex
n _{at}	Dichte der Gasteilchen
n _e	Elektronendichte
N-MXD6	Polyamid, wird kristallisiert aus m-Xylylendiamin
ORMOCER®	Hybridpolymer erzeugt durch einen Sol-Gel Prozess
OTR	Oxygen transmission rate, Sauerstoffpermeationsrate
р	Druck
$ abla \vec{p}$	Druckgradientenvektor
P _{el}	Wirkleistung
Р	Permeationsrate
P(t)	Zeitabhängiger Leistungsterm, im Fall der Plasmaanregung
	schwingt die Leistung
PC	Polycarbonat
PE-CVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition, Plasmaunterstützte che-
	mische Gasphasenabscheidung
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
pp-HMDSO	Plasmapolymerisiertes Hexamethyldisiloxan
PTFE	Polytetrafluorethylen
Q(t)	Massenfluss durch eine Schicht
Q(t)lin	Linearer Massenfluss durch eine Schicht, stellt sich ein wenn die
	Verzögerungszeit verstrichen ist
R	Universelle Gaskonstante
R	Biegeradius eines Substrats mit darauf abgeschiedenen ver-
	spannten Schichten
Re	Realteil einer komplexen Zahl
r	Residuum
r _{Def}	Mittlere Radius eines Defekts
r _{p1,2}	Dimensionslose Größe, die den reflektierten Anteil der parallel

	zur Ebene des einfallenden Lichts polarisierten Lichts angibt.
	Der Index "1" oder "2" gibt bei Systemen, bestehend aus zwei
	Schichten, die Nummer der Grenzfläche an.
r _{s1,2}	Dimensionslose Größe die den reflektierten Anteil der senk-
	recht zur Ebene des einfallenden Lichts polarisierten Lichts
	angibt. Der Index "1" oder "2" gibt bei Systemen, bestehend
	aus zwei Schichten, die Nummer der Grenzfläche an.
S	Scheinleistung
sccm	Standartkubikzentimeter
Sicmos	Siliziumbasierter komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter Feld-
	effekttransistor
Т	Schwingungsperiode
T _e	Elektronentemperatur
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMOS	Tetramethylorthosilikat
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
V	Geschwindigkeit der Teilchen
Ve	Geschwindigkeit der Elektronen
Vt	Teilchengeschwindigkeit tangential zur Oberfläche
W	Mittlerer Abstand eines Defekts zum nächstgelegenen Defekt in
	der gleichen Schicht
W _{AB}	Adhäsionsarbeit
WVTR	Water vapor transmission rate, Wasserdampfpermeationsrate
XPS	Röntgenphotoelektronen Spektroskopie
Z	Richtungsvektor normal zur Oberfläche
Zn	In gewölbten bzw. verbogenen Substraten die Lage der Ebene
	in der weder Dehnung noch Kompression stattfindet
α	Winkel des Bewegungsvektors von Gasteilchen zur normale der
	Elektrodenoberfläche
α_{max}	Größtmöglicher Winkel α
β	Brechungswinkel
ε0	Elektrische Konstante oder Dielektrizitätskonstante des Vaku-

ums

9	Kontaktwinkel
9 _{A/R}	Vorrückrandwinkel, Rückzugsrandwinkel
λ	Lichtwellenlänge
λ_D	Debye Länge
μ_{e}	Beweglichkeit der Elektronen im Plasma
μr	Relative Permeabilität
μ	Dynamische Viskosität
VStoß	Stoßfrequenz
6	Defektdichte
ρ	Dichte
σ	Innere Verspannung
σα, σβ	Grenzflächenenergie zweier unterschiedlicher Stoffe
σd	Disperser Anteil der Oberflächenenergie, basiert auf van der
	Waals-Wechselwirkungen
σF	Innere Verspannung der Hartstoffschicht
σlg	Oberflächenspannung der Flüssigkeit, bzw. Grenzflächenener-
	gie zwischen Flüssigkeit und Gas
σρ	Polarer Anteil der Oberflächenenergie, basiert auf Wechselwir-
	kungen zwischen Dipolen und (induzierten) Dipolen
σsg	Oberflächenenergie des Festkörpers bzw. Grenzflächenenergie
	zwischen Festkörper und Gas
σ_{SL}	Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit
Ucol	Anzahl der pro m ³ mit anderen Gasteilchen kollidierenden
	Gasteilchen
Uimp	Anzahl der pro m ² auftreffenden Gasteilchen
φο	Einfallswinkel
Ψ	Lokaler Winkel der Polarisation bezogen auf die Ebene, die das
	einfallende und das reflektierte Licht aufspannen
ω	Kreisfrequenz der Plasmaanregung
ωρ	Kreisfrequenz der Plasmaoszillation

1.2 Verzeichnis der Abbildungen

28
33
39
41
42
44
45
46
49
57

Abbildung 11:	SiO ₂ -Schicht auf Polycarbonat	58
Abbildung 12:	Position von z und z_n in einem verspannten beschichte-	
	ten Substrat	59
Abbildung 13:	Ein auf einer Oberfläche ruhender Tropfen	66
Abbildung 14:	Schemazeichnung der Diffusionszelle eines coulometri-	
	schen Geräts zur Bestimmung von	
	Permeationsraten	73
Abbildung 15:	Schematische Zeichnung der Kalziumtestmethode	74
Abbildung 16:	Mikroskopische Aufnahmen in 30-facher Vergrößerung	
	von Gitterschnitten auf Polycarbonat und auf	
	HDPE	79
Abbildung 17:	Unterschiedlich polarisierte Lichtwellen	81
Abbildung 18:	Reflektionen von Licht an einem mit einem Film be-	
	deckten Substrat	82
Abbildung 19:	Verlauf der mittleren quadratischen Abweichung der	
	Kurvenanpassungen aufgetragen über der Schichtdi-	
	cke	84
Abbildung 20:	Schematische Zeichnung des Parallelplattenreaktors	90
Abbildung 21:	Ergebnisse der Simulation von Gastrom und Druckver-	
	hältnissen im Parallelplattenreaktor	92
Abbildung 22:	Anlagerung von Staubpartikeln auf ein Silizium-Substrat	
	in einem Plasma ohne Gasstrom	95
Abbildung 23:	Am Reaktor gemessener Zusammenhang zwischen der	
	zum Erhalt des Plasmas nötigen Leistung und dem	
	Druck	96
Abbildung 24:	Verteilung der Abscheiderate von SiO2 auf der Ober	
	fläche des Probentischs	97
Abbildung 25:	Verteilung der Abscheiderate von pp-HMDSO auf der	
	Oberfläche des Probentischs	97

Abbildung 26:	Innere Verspannung von SiO ₂ - und pp-HMDSO-	
	Schichten aufgetragen über die Schichtdicke	99
Abbildung 27:	Wirkungsrichtung der deformierenden Kraft pro Li-	
	nienelement in einer verspannten Schicht	100
Abbildung 28:	Deformierende Kräfte, die auf verschiedene unter-	
	schiedlich beschichtete PET-Streifen wirken	100
Abbildung 29:	Schichtspannung in SiO2-Schichten in Doppelschicht-	
	systemen bestehend aus pp-HMDSO und	
	SiO ₂	101
Abbildung 30:	Ergebnisse des Gitterschnitttests auf PET und	
	HDPE	103
Abbildung 31:	Ergebnisse des Gitterschnitttests an SiO2-Schichten	
	Dicke auf 5 mm starkem Polycarbonat	103
Abbildung 32:	Barrierewerte aufgetragen über den Schichtdicken der	
	Barriereschichten	107
Abbildung 33:	Auf PET erreichte Barrierewerte	108
Abbildung 34:	Barrierewerte der auf HDPE erzeugten Barrieren	109
Abbildung 35:	Auf Polycarbonat erreichte Barrierewerte	109
Abbildung 36:	Probenoberfläche beim Kalziumtest nach 71,5 h	112
Abbildung 37:	Abhängigkeit der polaren Oberflächenenergie von	
	Plasmaleistung und Sauerstoffstrom	114
Abbildung 38:	Vergrößerung des polaren Anteils der Oberflächen-	
	energie durch Oberflächenbehandlung mit einem	
	Sauerstoffplasma	115
Abbildung 39:	Simulation der Stromlinien in der Plasmazone des Re-	
	aktors	117
Abbildung 40:	Gasgeschwindigkeit und Druckverhältnisse im Plasma-	
	raum	118
Abbildung 41:	Schematische Zeichnung des Reaktors	120
Abbildung 42:	Staubbildung an den Kanten der Elektroden und an	
	den Kanisterkanten	122

Abbildung 43:	Die Masseelektroden der beiden Aufbauten mit der	
	geringsten Staubabscheidung	123
Abbildung 44:	Kastendiagramm der Partikeldichte pro mm ² auf Silizi-	
	umwaferstücken, gemessen an vierzehn identischen	
	Abscheidungen	123
Abbildung 45:	Verteilung der Abscheiderate bei der Abscheidung von	
	pp-HMDSO auf den Kanisterinnenseiten	125
Abbildung 46:	Rückwand des Behälters: Rechts die Dicke der ruhen-	
	den Grenzschicht, links die Schichtabscheidung	126
Abbildung 47:	Stromlinienfelder des Gasflusses der beiden Prozess-	
	stufen	127
Abbildung 48:	Verteilung der Abscheiderate bei der Abscheidung von	
	SiO2 mit dem zweistufigen Prozess auf den Kanisterin-	
	nenseiten	128
Abbildung 49:	Lichtmikroskopische und REM Aufnahme eines	
	Waferstücks, das auf der Innenseite eines Kanisters mit	
	SiO ₂ beschichtet wurde	130
Abbildung 50:	Beschichteten und unbeschichteten PC Scheibe	131

1.3 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1	Permeationsraten und BIF verschiedener Beschichtun-	
	gen auf PET	50
Tabelle 2	Permeationsraten und BIF verschiedener Beschichtun-	
	gen auf HDPE und PC	51
Tabelle 3	Permeationsraten und BIF von Multibarriereschich-	
	ten	51
Tabelle 4	Stand der Technik von Diffusionsbarriereschichten in	
	Flaschen	55
Tabelle 5	Eigenschaften der Verfahren zur Messung der	
	Permeationsrate	75
Tabelle 6	Beurteilung der Oberfläche nach Gitterschnitttest nach	
	DIN ISO 2409	78
Tabelle 7	Plasmaparameter zur Abscheidung der erzeugten	
	Schichten	96
Tabelle 8	Kennwerte der Modelle zur Beschreibung des Gitter-	
	schnittkennwerts in Abhängigkeit von der Dicke der	
	SiO ₂ -Schicht	104

2. Zusammenfassung der Arbeit

Inhalt der Arbeit ist die Erzeugung von Siliziumoxidschichten mit variablem Kohlenstoffgehalt auf verschiedenen Kunststoff-Substraten. In Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt weisen die Schichten unterschiedliche Eigenschaften auf. Hergestellt wurden sie mit plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (plasma enhanced chemical vapor deposition PE-CVD). Dabei wurden als Substrate Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC) und high density polyethylen (HDPE), letzteres in zwei unterschiedlichen Formen, verwendet. Die drei Materialien wurden in Form von Folien beschichtet. Darüber hinaus wurden HDPE-Kanister mit einem Volumen von 20 L (innen) beschichtet. Für die beiden unterschiedlichen Substratformen wurden Plasmareaktoren entwickelt und dabei vor allem die Führung der Prozessgase beachtet. Darüber hinaus wurde eine Simulation der Gasströme in verschiedenen Reaktorkonfigurationen durchgeführt und eine wirbelfreie Gasführung entwickelt. Der Reaktor zur Beschichtung der HDPE-Kanister ist zweigeteilt in den Kanisterinnenraum und die Umgebung des Kanisters. Die Innenseite sollte beschichtet werden, die Außenseite nicht. Dafür wurden dort zwei separierbare Gasführungen angelegt. Dadurch kann ein Druckgradient (in der Arbeit wurde außen ein höherer Druck erzeugt als innen) zwischen der Umgebung des Kanisters und dem Kanisterinneren aufgebaut werden. Wegen der bei geringerem Druck niedrigeren benötigten Zündspannung kann so das Plasma auf das Innere des Kanisters beschränkt werden.

Auf den Substraten wurden folgende Schichteigenschaften untersucht und variiert: Barrierewirkung gegen die Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf, die Oberflächenenergie und die Haftung der Schichten auf den unterschiedlichen Substraten. Die Barrierewirkung wurde mit elektrolytischen Messverfahren und dem Kalziumtest untersucht. Dabei konnten mit SiO₂-Schichten auf PET-Folien Permeationsraten von $2*10^{-2}$ g/(m² d) erreicht werden. Im Kanisterreaktor konnte keine Schicht mit Barrierewirkung hergestellt werden. Die Permeationsraten waren stark abhängig von der Dicke der Barriereschichten und der Dichte der Schichtdefekte. Funktionierende Barriereschichten auf den HDPE-Kanistern ließen sich auf Grund zu hoher Defektdichten nicht herstellen. Die Bildung der Defekte, im wesentlichen Partikel, konnte durch Modifikation der Gaszufuhr, des Drucks, der Elektrodenflächen und durch Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden während des Plasmaprozesses deutlich reduziert werden. So konnten, abhängig von diesen Einstellungen, im Plasma z. T. sehr dicke Staubfilme (~0,1 mm) oder Schichten mit weniger als 50 Partikeln pro mm² erzeugt werden. Trotzdem war die Defektdichte in den Schichten auf der Innenseite der Kanister einige Größenordnungen höher als in den Schichten auf Folie. Einerseits war in dem Reaktor die Verweildauer der Teilchen höher als im Flachreaktor, so dass sich größere Partikel bilden konnten, andererseits konnte, genau wie im Flachreaktor, nicht die ganze Reaktorwand vor der Abscheidung dieser Partikel geschützt werden. Für die Einstellung der Oberflächenenergie wurden SiO_xC_y-Schichten hergestellt, die abhängig vom Sauerstoffgehalt im Precursorengas-Gemisch und der ins Plasma eingekoppelten Leistung hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften aufwiesen. Die Haftung der Schichten wurde direkt mit dem Gitterschnitttest und indirekt durch Messung der inneren Verspannung bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die starren SiO₂-Schichten stark verspannt waren und im Gitterschnitttest auf PET vollständig versagten (Gitterschnittkennwert 5). Auf den anderen Substraten konnten Gitterschnittkennwerte von 2 erreicht werden. Die Haftung der SiO₂-Schichten konnte durch das Abscheiden einer Pufferschicht vor der Abscheidung der SiO₂-Schicht verbessert werden.

3. Abstract

This thesis explores the production of siliconoxide layers with variable carbon contents on different polymer substrates. Depending on the carbon content, the layers show different properties. They were produced by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Polyethylenetherephtalt (PET), polycarbonate (PC) and high density polyethylene (HDPE) were used as substrates. Films consisting of the three materials as well as the inner side of a 20 L HDPE canister were coated. For the coating of the two different geometries plasmareactors were developed. Special attention was paid to the flow patterns of the process gases for the two reactor designs. The gas flows of the two reactors were simulated to avoid eddies.

The reactor for the deposition on the inside of the HDPE canisters was divided into two separate parts, the interior of the canister and the space outside. The design objective was to coat the interior but not the exterior.

To achieve this, two separate gas flow control systems were installed, so that a pressure gradient could be created between the inside and the outside of the canister. The reactor operated at a lower pressure inside the canister. The lower pressure decreased the ignition voltage thus confining the plasma inside.

The following film properties were examined and varied on the substrates: the diffusion barrier against the permeation of oxygen and water vapor, the surface energy, and the adhesion of the films on the different substrates. The barrier property was analyzed with electrolytic measurement devices and with the calcium test. The films achieved permeation rates of $2*10^{-2}$ g/(m² d) on PET substrates. The permeation rates were heavily dependent on the layer thickness and the defect density. Because of the high defect density in the layers in the canisters no barrier property could be accomplished. The formation of defects, mostly dust particles, could be reduced considerably by the modification of the gas flow, pressure, geometry of electrodes and application of a bias voltage. Depending on the plasma parameters, dust films with a thickness of around 0.1 mm, or layers with less than 50 particles per mm² could be produced. The defect density on the interior of the canister was orders of magnitude higher than on flat substrates.

The two main factors leading to this difference were first the increased residence time of the atomic particles inside the canister leading to larger growth of the dust particles; second, it was not possible to protect the whole canister wall from the deposition of these particles like in the flat reactor. SiO_xC_y layers were deposited for the adjustment of the surface energy. Depending on the oxygen content in the precursor gases and the plasma power, the surfaces of these films were hydrophilic or hydrophobic. The adhesion of the layers to the substrates was measured directly with the cross cut test and indirectly by measurement of the internal strain of the films. It was found that the rigid SiO₂ layers were heavily strained and failed the cross cut test with a value of five on the PET substrate. On the other substrates a cross cut value of two could be achieved. The adhesion of the SiO₂ layers could be enhanced by deposition of a buffer layer before the deposition of the SiO₂ layer.

4. Motivation und Aufgabenstellung

Der Arbeit liegt die Annahme zugrunde, dass es möglich ist, Multifunktionsschichten durch PE-CVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, oder zu Deutsch: plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung) in einer entsprechend konstruierten Plasmaanlage zu erzeugen. Die Schichten sollten in einem mehrstufigen Plasmaprozess ohne Zwischenschritte in anderen Anlagen (z.B. Koronabehandlung mit Atmosphärendruckplasma, CVD von Parylen) erzeugt werden.

Das ist insofern wünschenswert, da zur Erzeugung der hier vorgestellten Funktionen auch andere Verfahren verwendet werden können, für diese Verfahren aber unterschiedliche Anlagen benötigt werden. Soll eine Kombination der Funktionen erzeugt werden, so muss bisher eine Kombination von Prozessen in verschiedenen Anlagen verwendet werden. Dabei entstehen Kosten, die bei der Verwendung von nur einer einzigen Anlage eingespart werden können. Um diese These zu belegen, wurden einige Funktionen (Diffusionsbarriere, Haftungsvermittlung, Kratzschutz, Einstellung der Benetzungseigenschaften) auf verschiedenen Polymersubstraten realisiert. Als Substratmaterialien wurden Polyethylenterephthalat (PET), high density polyethylen (HDPE) und Polycarbonat (PC) gewählt. Alle drei Werkstoffe werden in großem Umfang hergestellt und verwendet. Die Weltjahresproduktion von HDPE betrug im Jahr 2012 etwa 35,4 Mio. Tonnen [1], die Weltjahresproduktion von PC lag im Jahr 2012 bei 3,9 Mio. Tonnen [1] und die von PET war 2012 bei etwa 18,9 Mio. Tonnen [1]. Polyethylen ist das weltweit am meisten produzierte Polymer. PET wird wegen seiner Materialeigenschaften in großem Stil als Verpackungsmaterial beispielsweise für PET-Flaschen eingesetzt. Das relativ teure Polycarbonat wird für Anwendungen wie CDs oder DVDs eingesetzt. Es weist eine hohe Schlagfestigkeit auf, ist aber sehr kratzempfindlich. Es eignet sich sehr gut als Glasersatz, z.B. für Anwendungen bei denen optische Eigenschaften im Vordergrund stehen (Sichtscheiben, Linsen und auch qualitativ hochwertige

Gehäuse). Diese drei wichtigen Kunststoffe decken also ein großes Spektrum von Anwendungen ab. Bei einigen davon könnten Plasmaverfahren, die verschiedene Funktionen auf den Oberflächen dieser Kunststoffe erzeugen können, sinnvoll eingesetzt werden.

Folgende unterschiedliche Funktionen wurden im Rahmen der Arbeit auf den verschiedenen Substraten realisiert:

- Verringerung der Permeationsrate von Sauerstoff und Wasserdampf
- Haftungsvermittlung von Hartstoffschichten
- Kratzschutz
- Variable Einstellung der Oberflächenenergie und damit der Benetzungseigenschaften.

Jede dieser Funktionen hat ihre eigenen Anwendungsmöglichkeiten, die in den entsprechenden Kapiteln beschrieben werden. Die Anwendungsgebiete und Anforderungsprofile dieser Funktionen überschneiden sich bzw. sind miteinander verknüpft. Eine Verringerung der Permeationsraten von Sauerstoff und Wasserdampf ist in Verpackungsanwendungen wünschenswert. Gleichzeitig sollen die Verpackungen zur Steigerung der wirtschaftlichen und ökologischen Effizienz möglichst vollständig entleerbar sein, d.h. die Anhaftung des Füllguts an die Verpackung soll gering sein. Das kann durch eine Diffusionsbarriereschicht, deren Oberfläche mit einer dünnen Schicht mit den gewünschten Benetzungseigenschaften versehen ist, erreicht werden.

Soll Glas durch Kunststoff ersetzt werden, muss berücksichtigt werden, dass die Glasoberfläche in der Regel andere Eigenschaften besitzt als die Kunststoffoberfläche. Sollen diese Eigenschaften erhalten werden, kann dazu auf den Kunststoffen eine glasartige Oberfläche erzeugt werden.

Sollen die Beschichtungen in der Lage sein, mechanischer Belastung (z. B. Zerkratzen) zu widerstehen, müssen die Schichten möglichst dick sein und sehr gut auf der Oberfläche haften. Konkrete Anwendungsbeispiele, die diesem Anforderungsprofil entsprechen, sind beispielsweise Kunststofflinsen oder Sichtscheiben. Durch die Einstellung der Benetzungseigenschaften der Oberfläche können weitere wünschenswerte Eigenschaften, wie beispielsweise *antifogging* oder Hydrophobie, erreicht werden. Die oben beschriebenen Funktionen bilden also ein zusammenhängendes Anwendungsfeld. Es ist daher sinnvoll, sie mit einem einzigen Apparat (dem Plasmareaktor) herstellen zu können. Dabei sollten die Schichten miteinander kombinierbar sein (also z.B. Diffusionsbarriere und hydrophobe Oberfläche). Besonderer Wert wurde darauf gelegt, dass die Prozesse ohne Belüftungsschritte oder Anlagenwechsel durchgeführt werden konnten.

In den folgenden Kapiteln wird zunächst in Kapitel 5.1 die Erzeugung von Plasmen zur Schichtabscheidung beschrieben. Dann wird in Kapitel 6 das mathematische Modell für die Permeation von Flüssigkeiten und Gasen durch die Schichten erklärt. Weiterhin wird in Kapitel 7 die Haftung dünner harter Schichten auf flexiblen Substraten erläutert. Darauf folgt in Kapitel 8 eine Beschreibung der Mechanismen die zur Benetzung einer Oberfläche mit Flüssigkeiten führen. In Kapitel 9 wird erläutert, welche Vorraussetzungen eine Schicht erfüllen muss, um als mechanische Schutzschicht für ein empfindliches Substrat zu dienen. Mehr Information über diese Modelle bieten die hier aufgelisteten Bücher. "The Mathematics of Diffusion", von J. Crank von 1964 [2], "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology", von H. v. Boening von 1988 [3], "Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen" von G. Franz von 1994 [4] "Luminous Chemical Vapor Depsoition and Interface Engineering" von H. Yasuda von 2005 [5] und "Fundamentals of Plasma Physics" von J. A. Bittencourt von 2004 [6]. Der Stand der Technik der bisher in Bezug auf diese Eigenschaften erreicht wird, ist am Ende der jeweiligen Unterkapitel angeführt.

Der praktische Teil ab Kapitel 10 beschreibt die zur Auswertung der Experimente verwendeten Messverfahren und die mathematischen Modelle die den Simulationen und der Auswertung der Daten zugrunde liegen. In Kapitel 11 ist die Vorgehensweise beim Entwurf des Flachreaktors und der Entwicklung der Schichtabscheidungsprozesse beschrieben. Kapitel 11.1 und 11.2 beschreiben den Entwurf und die Charakterisierung des Reaktors. In Kapitel 11.3 wird die Haftung der Schichten auf den verwendeten Substraten untersucht und optimiert. In Kapitel 11.4 werden die Ergebnisse der Experimente zur Erzeugung von Diffusionsbarriereschichten vorgestellt. Dabei wird der Einfluss von Schichtdicke, Schichtdefekten und des Substratmaterials beschrieben. In Kapitel 12 wird der, auf den Ergebnissen des siebten Kapitels basierende, Entwurf eines Reaktors zur Beschichtung der Innenseite von Hohlkörpern beschrieben. Dabei beschreibt Kapitel 12.1 den eigentlichen Entwurf, die Charakterisierung sowie die Optimierung des Reaktors und die Übertragung und Anpassung der Beschichtungsprozesse vom Flachreaktor. In Kapitel 12.2 werden die im Reaktor erzeugten Multifunktionsschichten vorgestellt.

5. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Die Bezeichnung plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung steht im Prinzip für eine große Gruppe von Prozessen, die sich in ihren Parametern, ihrer räumlichen Ausdehnung und ihren Resultaten erheblich unterscheiden. Allen gemein ist, dass sie Plasmen verwenden, um eine chemische Reaktion aufrecht zu erhalten, die auf einem Substrat zur Bildung einer Schicht führt. Sie werden beispielsweise bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen (Transistoren, Dioden, integrierte Schaltungen) oder wellenoptischen Komponenten (LASER, LEDs, Bragg-Spiegel) verwendet.

5.1 Funktionsweise von Plasmen

Bei Plasma handelt es sich um einen Aggregatzustand von Materie. Im Gegensatz zu einem Gas liegen ein Teil der Atome bzw. Moleküle als Ionen vor. Damit geht eine Vielzahl von Eigenschaften einher, die richtig genutzt, ein Plasma zu einem wertvollen Werkzeug machen. Der Zustand Plasma überspannt innerhalb seiner im Folgenden beschriebenen verschiedenen Eigenschaften meist mehrere Größenordnungen. Das Innere von Sternen mit seiner extrem hohen Dichte und Temperatur ist ebenso ein Plasma wie das kalte, dünne interstellare Medium. In der Arbeit werden ausschließlich Niederdruck-Plasmen behandelt. Diese haben typischerweise eine Partikeldichte zwischen 10⁸-10¹³ Teilchen cm⁻³ und eine Elektronentemperatur von 10.000 K bis 100.000 K, wobei die Temperatur der Elektronen wesentlich höher ist, als die Temperatur der Ionen. Der Ionisationsgrad solcher Plasmen liegt üblicherweise zwischen 10⁻⁶ und 10⁻³ [6]. Für Plasmen gelten die folgenden Bedingungen:

1.) In einem Raumelement im Plasma ist die Differenz zwischen Ladungsdichte der Ionen und der Ladungsdichte der Elektronen wesentlich kleiner, als die Ladungsdichte der Elektronen. Das heißt, es sind etwa gleich viele positive Ladungsträger wie negative Ladungsträger vorhanden. Dabei wird von "Quasineutralität" gesprochen. Die Partikel sind in der Lage, sich frei im Plasma zu bewegen und können Bereiche mit erhöhter Raumladungsdichte neutralisieren, weil diese große Coulombkräfte erzeugen. Quasineutralität gilt nicht bei schnellen Reaktionen innerhalb der Plasmaschilde und in Bereichen in der Größe der Abschirmlänge oder kleiner. Diese Länge, auch Debye-Länge, λ_D genannt, ist klein gegenüber den Abmessungen des Plasmas. Die Debye-Länge ist die Entfernung von einem geladenen Teilchen, in der die Coulombkraft dieses Teilchens, durch Abschirmung durch andere komplementär geladene Teilchen, auf das e⁻¹-fache abgefallen ist. Das heißt, dass die internen Wechselwirkungen des Plasmas stärker sind, als die Wechselwirkungen des Plasmas mit seinen Wänden. λ_D ist:

$$\lambda_{\rm D} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_{\rm B} T_{\rm e}}{n_{\rm e} e_0^2}}.$$
(5.1)

Dabei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, k_B die Bolzmann-Konstante, T_e die Elektronentemperatur, n_e die Elektronendichte und e_0 die Elementarladung. Daraus ergibt sich direkt die nächste Bedingung:

2.) Innerhalb einer Sphäre mit dem Radius der Debye-Länge sind viele Teilchen enthalten. In einem Plasma interagiert ein geladenes Teilchen nicht nur mit einem nächsten Nachbarn, sondern mit vielen.

3.) Werden die leichteren Ladungsträger (Elektronen) gegenüber den Ionen durch einen elektrischen Impuls versetzt, erfahren sie eine Coulomb-Kraft in entgegen gesetzter Richtung. Aufgrund ihrer Masseträgheit schwingen sie um den Neutralpunkt. Diese Schwingung wird Plasmaoszillation genannt. Die Frequenz der Plasmaoszillation ω_p ist:

$$\omega_{\rm p} = \sqrt{\frac{n_{\rm e} \theta_0^2}{\varepsilon_0 m_{\rm e}}}, \tag{5.2}$$

mit m_e der Masse der Elektronen. Die Frequenz der Plasmaoszillation muss größer sein als die Stoßfrequenz $v_{Stoß}$ der Elektronen mit Neutralteilchen [6]. Andernfalls würden die Elektronen durch die Kollisionen ins thermodynamische Gleichgewicht mit den Neutralteilchen gezwungen. Erfüllt ein Gas diese drei Eigenschaften, kann von einem Plasma gesprochen werden. Weiterhin benötigen Plasmen eine Energiezufuhr, um die (teilweise) Ionisation der Teilchen zu erzeugen und aufrechtzuerhalten. In dieser Arbeit wird die Energie durch ein elektrisches Wechselfeld zugeführt. Geladene Teilchen bewegen sich in einem elektrischen Feld gemäß ihrer Ladung.

Die potentielle Energie der Teilchen, begründet auf der Anfangsposition eines Teilchens im Feld, wird in kinetische Energie umgewandelt. Ist die Weglänge des Elektrons groß genug, kann es genug kinetische Energie erhalten, um im Stande zu sein, bei einem Stoß mit einem Atom oder Molekül gewisse Prozesse auszulösen. Zu diesen Prozessen gehören:

- Die Anregung der Elektronenhülle des Atoms: Dabei wird ein Elektron der Außenschalen auf ein höheres Energieniveau angehoben. Wenn das Außenschalenelektron wieder in seinen Grundzustand relaxiert, wird dabei ein Photon, dessen Wellenlänge dem Energieunterschied der beiden Niveaus entspricht, emittiert. Der Energieunterschied ist charakteristisch für bestimmte Teilchenspezies im Plasma. Diese ständig ablaufenden Prozesse verursachen das Leuchten des Plasmas.
- Das Aufspalten von Molekülbindungen: Überschreitet die kinetische Energie des Elektrons einen für jede Bindung spezifischen Schwellenwert, kann das Elektron das Molekül spalten. Dabei entstehen zwei Radikale oder ein komplementär geladenes Atom- bzw. Molekülpaar.
- Die ionisierende Dissoziation: Dabei wird ebenfalls eine chemische Bindung eines Moleküls gespalten, wobei ein positives Ion, ein neutrales Radikal sowie ein zusätzliches Elektron frei werden.
- Die Stoßionisation: Das Elektron schlägt bei seinem Stoß mit dem Molekül ein Elektron aus der Außenschale seines Stoßpartners.

Die letzten beiden der geschilderten Prozesse sind die, die das Plasma letztlich aufrechterhalten. Diese Prozesse erzeugen freie Elektronen, die durch weitere Ionisation weitere freie Elektronen erzeugen können. Dieser lawinenartige Effekt wird erst gebremst, wenn bei stark angestiegener Konzentration von freien Elektronen Verlustmechanismen an Einfluss gewinnen und ein Gleichgewicht von Erzeugung und Vernichtung von freien Elektronen entsteht. Im hier verwendeten Druckbereich ist das die Diffusion zur Behälterwand, wo die Elektronen mit den aufgrund der veränderten Feldverhältnisse nachfolgenden Ionen rekombinieren. Dieser Effekt wird ambipolare Diffusion genannt. Zusammen bestimmen diese Prozesse den Ablauf der chemischen Reaktion, die zur Abscheidung genutzt wird.

Wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, eignen sich Plasmen

zum Aufrechterhalten von chemischen Reaktionen. Das kann beispielsweise die Bildung von Feststoffen auf Oberflächen im Reaktor oder die Bildung von reaktiven Gasspezies und deren Reaktion mit den Oberflächen sein. Die Bildung von Feststoffen in der Gasphase zwischen den Elektroden sind dabei nicht erwünscht und müssen minimiert werden. Über die Abschätzung der Anzahl der im Plasma und in Elektrodennähe stattfindenden Stossprozesse kann hergeleitet werden, welche Größen darauf Einfluss ausüben. Dabei werden die Elektronen sowie die Stöße der Elektronen mit Gasteilchen vernachlässigt, da der Energieaustausch zwischen den Elektronen und den Gasteilchen bei elastischen Stößen vernachlässigbar gering ist. Die Stoßperiode T ergibt sich aus der mittleren freien Weglänge MFP und der Geschwindigkeit der Teilchen v:

$$T = \frac{MFP}{V}$$
(5.3)

wobei die Geschwindigkeit v für verschiedene Ionisationszustände und verschiedene Moleküle, Radikale und Ionen unterschiedlich ist. Es ist klar ersichtlich, dass die mittlere freie Weglänge ein Maß dafür darstellt, wie weit die Teilchen maximal von der Oberfläche entfernt sein können und dennoch innerhalb einer Stoßperiode mit ihr zusammenstoßen können. Abhängig vom Winkel $0 \le \alpha_{max(d)} \le \pi$, dem Winkel des Bewegungsvektors der Teilchen zur Oberflächennormalen, können Teilchen in einer Entfernung MFP_{OF} von der Oberfläche diese erreichen. Es gilt:

$$\alpha_{\max(d)} = \arccos\left(\frac{\mathsf{MFP}_{\mathsf{OF}}}{\mathsf{MFP}}\right). \tag{5.4}$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1 dargestellt. Da die Bewegungsrichtung der Teilchen isotrop verteilt ist, erreicht der Anteil der Teilchen, die sich mit einem Winkel kleiner α_{max} zur Oberfläche bewegen, innerhalb eines Stoßintervalls die Oberfläche. Die Zahl der Teilchen υ_{imp} die pro Sekunde die Oberfläche treffen, ergibt sich daraus als Integral von (5.4) über den Abstand MFP_{OF} multipliziert mit n_{at}, der Dichte der Gasteilchen:

$$\upsilon_{imp} = \frac{n_{at}}{\pi T} \int_{d=0}^{MFP_{OF}=MFP} \arccos\left(\frac{MFP_{OF}}{MFP}\right) dMFP_{OF} =$$
$$= \frac{n_{at}}{\pi T} MFP$$
(5.5)

Wird (5.3) eingesetzt in (5.5) ergibt sich:



Abbildung 1: Maximaler Abstand MFP_{OF}, den ein Teilchen, das eine Oberfläche trifft ohne vorher noch an ein anderes Teilchen zu stoßen, von besagter Oberfläche haben kann. Dieser Abstand ist abhängig von der mittleren freien Weglänge MFP und dem Winkel a zwischen der momentanen Flugrichtung des Teilchens und der Oberflächennormalen.

Im ungestörten Volumen finden dagegen pro Stoßintervall halb so viele Stoßprozesse statt, wie Teilchen darin enthalten sind (Drei- und Mehrteilchenstöße werden vernachlässigt). Es gilt

$$\upsilon_{col} = \frac{n_{at}}{2t} = \frac{n_{at}V}{2MFP}$$
(5.7)

mit v_{col} der Anzahl der pro m³ mit anderen Gasteilchen kollidierenden Gasteilchen und t der Zeit. Wegen der Druckabhängigkeit von n_{at} (n_{at}~p) und MFP (MFP~p⁻¹) ergibt sich für die Anzahl der Kollisionen mit der Oberfläche pro Zeiteinheit v_{imp} :

$$v_{imp} \sim p$$
 (5.8)

und für die Anzahl der Kollisionen pro Raumelement und Zeiteinheit ucol:

$$\nu_{\rm col} \sim p^2 \tag{5.9}$$

Somit kann durch Verringerung des Prozessdrucks das Verhältnis von Stößen mit der Oberfläche zu Teilchenstößen vergrößert werden. Wie oben ausgeführt, benötigen Plasmen Energie um den Verlust von Ladungsträgern auszugleichen. Diese Energie wird vom anregenden elektrischen Wechselfeld auf die Elektronen übertragen. Die Einzelheiten dieses Effekts werden im Folgenden beschrieben. Dabei steht im Vordergrund die Frage, durch welche Parameter die Bildung von Plasma gefördert bzw. verhindert werden kann. Die Bewegung von Elektronen die im Vakuum einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt sind, lässt sich mit der Bewegungsgleichung für Elektronen im elektrischen Feld beschreiben:

$$m_{e} \frac{dv_{e}}{dt} = -e_{0} E_{0} \exp\{i\omega t\}, \qquad (5.10)$$

mit der Masse m_e , Geschwindigkeit v_e und Ladung e_0 der Elektronen sowie der Feldstärke E_0 und der Kreisfrequenz ω des elektrischen Felds. Die Geschwindigkeit der Elektronen ergibt sich daraus:

$$V_{e} = \frac{-e_{0}}{i\omega m_{e}} E_{0} \exp\{i\omega\}$$
(5.11)

Über den Zusammenhang von Kraft und Geschwindigkeit kann für ein Feld zwischen zwei parallelen Platten die zeitabhängige Leistungsaufnahme P(t) eines Elektrons als

$$P(t) = -e_0 \vec{E} \nabla_e = -e_0 \operatorname{Re}(\vec{E}) \operatorname{Re}(\nabla_e)$$
(5.12)

berechnet werden. \vec{E} und \vec{v}_e stellen dabei das komplexe elektrische Feld, sowie die komplexe Geschwindigkeit der Elektronen dar. $\text{Re}(\vec{E})$, $\text{Re}(\vec{v}_e) = 0$ sind die Realteile der beiden komplexen Zahlen. Dabei wird im zeitlichen Mittel keine Energie aufgenommen. In Plasmen müssen dagegen neben den inelastischen Stößen, die, wie auf Seite 25f. beschrieben, Ionen erzeugen, elastische Stöße mit Gasteilchen mit in der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden. Da die tatsächliche Geschwindigkeit der Elektronen sehr hoch ist und auf Grund der im Folgenden beschriebenen Effekte ein Spektrum bildet, wird hier die Driftgeschwindigkeit u_e in Feldrichtung betrachtet. Gleichung (5.12) wird dann zu:

$$P(t) = -e_0 \vec{E} u_e = -e_0 \operatorname{Re}(\vec{E}) \operatorname{Re}(u_e)$$
(5.13)

und Gleichung (5.10) wird um einen Reibungsterm erweitert:

$$\mathbf{m}_{e} \frac{d\mathbf{u}_{e}}{dt} + \mathbf{m}_{e} \mathbf{u}_{e} \mathbf{v}_{\text{StoB}} = -\mathbf{e}_{0} \mathbf{E}_{0} \exp\{\mathbf{i}\boldsymbol{\omega}\}$$
(5.14)

mit der Stoßfrequenz $v_{Stoß}$ der Elektronen mit den Gasteilchen. Dabei beschreibt der erste Term auf der linken Seite die Drift-Beschleunigung in Feldrichtung. Der zweite Term beinhaltet die Stoßfrequenz $v_{Stoß}$ und stellt die für die Impulsänderung nötige Kraft dar. Bei elastischen Stößen mit Teilchen ändert das Elektron seine Richtung, aber es findet wegen des großen Massenunterschieds zwischen den Stoßpartnern (Elektron und Atom oder Molekül) fast kein Energieübertrag statt. Durch den Stoß verliert ein Elektron also je nach Stoßwinkel einen Teil seiner Bewegung in Feldrichtung. Danach wird das Elektron wieder in Feldrichtung beschleunigt, wodurch sich der Impuls des Elektrons ändert. Für u_e ergibt sich:

$$u_{e} = -\frac{e_{0}}{m_{e}(i\omega + v_{\text{StoB}})} E_{0} \exp\{i\omega\}$$
(5.15)

Der Bruch-Term ist die Beweglichkeit der Elektronen μ_{e} . Aufgespaltet in Realund Imaginärteil stellt sich μ_{e} dar als:

$$\mu_{e} = -\frac{e_{0}}{m_{e}} \left(\frac{1}{i\omega + \nu_{\text{StoB}}} \right) =$$
$$= -\frac{e_{0}}{m_{e}} \left(\frac{\nu_{\text{StoB}}}{\omega^{2} + \nu_{\text{StoB}}^{2}} - \frac{i\omega}{\omega^{2} + \nu_{\text{StoB}}^{2}} \right)$$
(5.16)

Um aus den gegebenen Zusammenhängen die reale Leistungsaufnahme eines Elektrons berechnen zu können, werden die Größen in Zeiger, oder komplexe Vektoren, wie sie in der komplexen Wechselspannungsrechnung verwendet werden, überführt. Dabei ist vor allem die Phasenverschiebung, die die Elektronen durch den μ_{e} -Term erfahren, von Bedeutung. Dafür wird die Beweglichkeit der Elektronen in die Polarform umgewandelt

$$\mu_{e} = \frac{-e_{0}}{m_{e}\sqrt{\left(\omega^{2} + \nu_{\text{StoB}}^{2}\right)}} \exp\left\{i\arctan\left(\frac{-\omega}{\nu_{\text{StoB}}}\right)\right\}$$
(5.17)

Dieser Term kann dann zusammen mit (5.15) in (5.13) eingesetzt werden. (5.13) kann umgewandelt werden in:

$$P(t) = -\frac{e_0}{2} \operatorname{Re}(Ev_e^* + Ev_e)$$
(5.18)

Wobei v_e^* die konjugiert komplexe Größe zur Elektronengeschwindigkeit v_e darstellt. Wegen der konjugiert komplexen Elektronengeschwindigkeit verschwindet im ersten Term der Klammer die Zeitabhängigkeit. Es ergibt sich:

$$P(t) = -\frac{e_{0}}{2} \operatorname{Re} \left\{ \frac{e_{0} E_{0}^{2}}{m_{e} \sqrt{\omega^{2} + \nu_{StoB}^{2}}} \exp\left\{ i \arctan\left(\frac{-\omega}{\nu_{StoB}}\right) \right\} \right\} + \frac{-e_{0}}{2} \operatorname{Re} \left\{ \frac{e_{0} E_{0}^{2}}{m_{e} \sqrt{\omega^{2} + \nu_{StoB}^{2}}} \exp\left\{ i \arctan\left(\frac{-\omega}{\nu_{StoB}}\right) \right\} \exp\left\{i2\omega t\right\} \right\}$$

$$(5.19)$$

Dabei kann der zeitunabhängige Term als komplexe zeitunabhängige Schein-

leistung S bezeichnet werden:

$$S = \frac{-e_0^2 E_0^2}{2m_e \sqrt{\omega^2 + v_{Stoß}^2}} \exp\left\{i \arctan\left(\frac{-\omega}{v_{StoB}}\right)\right\}$$
(5.20)

Die zeitunabhängige Wirkleistung Pel ist definiert als Re{S}. Daraus ergibt sich:

$$P_{el} = \frac{e_0^2 E_0^2}{2m_e \sqrt{\omega^2 + v_{Stob}^2}} \cos\left(\arctan\left(\frac{-\omega}{v_{Stob}}\right)\right)$$
(5.21)

mit [7]:

$$\arctan(x) = -\arccos\left(\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right)$$
 (5.22)

kann (5.21) aufgelöst werden in:

$$\frac{P_{el}}{E_0^2} = \frac{e_0^2 v_{StoB}}{2m_e \left(\omega^2 + v_{StoB}^2\right)}$$
(5.23)

Die Leistungsdichte bezogen auf das Quadrat der Feldstärkenamplitude, deren Abhängigkeit von der Stoßfrequenz bei einer Anregungsfrequenz von ω =13,56 Mhz in Abbildung 2 aufgetragen ist. Aus Gleichung (5.23) lässt sich ein Maximum der aufgenommen Wirkleistung bei $v_{\text{Stoß}} = \omega$ ableiten. Die Leistung, die die Elektronen aufnehmen können, ist also abhängig von der Stoßfreguenz. Die Stoßfrequenz wiederum ist eine Funktion der thermischen Geschwindigkeit der Elektronen, der Dichte des Prozessgases im Reaktor und der Stoßquerschnitte für Stöße zwischen Elektronen und Gasteilchen. Die ersten beiden Größen lassen sich durch Variation der Prozessparameter wie Druck und eingekoppelte Leistung recht einfach steuern. Über die kinetische Energie der Elektronen lässt sich die Geschwindigkeit nicht ausrechnen, da die kinetische Energie keine Boltzmann-Verteilung aufweist. Abbildung 2 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Leistung, die Elektronen von einem Wechselfeld aufnehmen können. Sie lässt sich also nicht direkt durch Messungen belegen, stellt aber eine Tendenz dar. Abhängig vom Verhältnis von Stoß- zu Anregungsfrequenz muss ein unterschiedlich starkes elektrisches Feld angelegt werden, um das gleiche Maß an Energie auf die Elektronen übertragen zu können. Der Effekt kann dazu genutzt werden, die Zündung von Plasma in bestimmten Bereichen des Reaktors zu verhindern. Dazu kann ein Druckgradient zwischen den Gebieten hergestellt oder verschiedene Gase verwendet werden.



Abbildung 2: Frequenzabhängigkeit der Leistung, die von Elektronen im Vakuum von einem Wechselfeld aufgenommen werden kann. Abgebildet ist $f(v_{stob}, \omega)$ aus Gleichung (5.23). Für die aufgenommene Leistung existiert ein Maximum.

Ein Aspekt der im vorherigen Abschnitt nicht erklärt, aber als gegeben vorausgesetzt wurde, ist die Tatsache, dass die Energie fast ausschließlich auf die Elektronen und nicht auf die Ionen übertragen wird. Das liegt an der wesentlich höheren Masse der Ionen, die deswegen bei Stößen mit Elektronen kaum beschleunigt werden. Aus demselben Grund findet auch kaum Energieübertragung durch elastische Stöße statt. Deshalb können in einem Plasma Elektronen mit Energien von einigen eV vorkommen, was einer Temperatur von einigen 10 000 K entspricht und gleichzeitig eine Gastemperatur von annähernd der Umgebungstemperatur herrschen. Das bedeutet, dass in einem Plasma chemische Reaktionen ablaufen können, die hohe Elektronenenergien voraussetzen, etwa wie sie zur Aufspaltung von kovalenten Bindungen nötig sind. Dabei erfährt ein an das Plasma angrenzendes Material, also z. B. ein zu beschichtendes Kunststoffsubstrat, keine kritische Temperaturbelastung. Daher werden solche Plasmen auch Niedertemperaturplasmen genannt.

5.2 PE-CVD im Vergleich zu anderen Methoden zur Erzeugung der Schichtfunktionen

In diesem Abschnitt soll erläutert werden, warum zur Erzeugung der Multifunktionsschichten PE-CVD verwendet wurde. Die Plasmaabscheidung mit Niederdruck- und Niedertemperaturplasma ist gut geeignet für die Beschichtung von Kunststoff mit ultradünnen Filmen, da Plasmaabscheidung eine Reihe von Eigenschaften aufweist, die für die verwendeten Substrate sowie die Verwendungszwecke der Schichten günstig sind. Ein entscheidender Punkt ist die Flexibilität der Substrate. Sollen Hartstoffschichten in der Lage sein, einer Verformung des Substrats zu folgen, müssen sie sehr dünn sein (die mathematische Herleitung erfolgt in Kapitel 7). Die Abscheideraten, die bei PE-CVD erreicht werden, erlauben eine Realisierung solcher Schichtdicken in einerseits akzeptabler Prozesszeit und andererseits sehr hoher Genauigkeit. So dauerten die Plasmaprozesse zur Abscheidung der Schichten im Flachreaktor je nach Schichtdicke zwischen 5 Sekunden und 30 Minuten. Mit diesen Prozessen konnten definiert Schichten zwischen 10 nm und 600 nm hergestellt werden. Darüber hinaus können über die vielen Freiheitsgrade, die Plasmaprozesse besitzen, die Schichteigenschaften sehr kontrolliert eingestellt werden. Mit der Wahl der Precursorengase kann die chemische Reaktion, die für die Anwendung aufrechterhalten werden soll, beeinflusst werden. Durch Variation der ins Plasma eingekoppelten Leistung lässt sich der Fragmentierungsgrad der Precursorengase einstellen. So kann bei einer schichtbildenden Reaktion die Zusammensetzung der Schicht gesteuert werden. Der niedrige Druck, bei dem die Reaktionen stattfinden, bewirkt, dass wenige Reaktionen im Gasraum ablaufen, sondern stattdessen auf der Substratoberfläche stattfinden. Der stetige Strom von Reaktanden bewirkt einen ständigen Austausch der Reaktionspartner und Produkte, so dass deren Mischungsverhältnis im Reaktor konstant bleibt.

Andere Verfahren, die zur Erzeugung der in dieser Arbeit beschriebenen Schichten in Frage kommen, sind Coextrusion, Kaschieren, Gasphasenabscheidung, Sputterdeposition oder Sol-Gel-Prozesse. Diese Verfahren werden bereits für diverse Anwendungen erfolgreich verwendet. In Bezug auf das Anforderungsprofil, das diese Schichten und diese Substrate aufweisen, sind PE-CVD-Verfahren aber besser geeignet.

Die Coextrusion ist ein Verfahren, mit dem sich verschiedene Kunststoffe zu einer Folie verbinden lassen. Durch die Kombination von Folien lassen sich aber bisher nicht die geringen Permeationsraten erzielen, die mit anorganischen Hartstoffschichten erzeugt wurden. Darüber hinaus müssen bei der Coextrusion unterschiedliche Materialeigenschaften wie die Viskosität und der Schmelzpunkt der Extrusionspartner berücksichtigt werden. Dadurch ergibt sich unter Umständen ein sehr kleines Parameterfenster für den Prozess *"and it provides the potential to create expensive scrap quickly"* [8].

Das Kaschieren ist ein Verfahren, bei dem unterschiedliche Folien miteinander verklebt werden. Um Barrierewirkung zu erzeugen, kann zum Beispiel, wie bei Tetrapacks[®], eine Aluminiumfolie verwendet werden. Solche Folienstapel sind allerdings intransparent. Weiterhin entsteht bei der Herstellung von Aluminium aus Bauxit Rotschlamm. Dieses stark alkalische und mit Schwermetallen belastete Abfallprodukt kann, wenn es unsicher gelagert wird, erhebliche Umweltschäden anrichten, was bei dem Dammbruch bei Kolontár im Jahr 2010 [9] deutlich wurde.

Eine andere Möglichkeit, solche Schichten aufzubringen, ist die Gasphasenabscheidung. Dabei wird das abzuscheidende Material elektrisch aufgeheizt und zum Verdampfen gebracht. Auf diese Weise können dünne Schichten mit guter Barrierewirkung erzeugt werden. Der Dampf ist allerdings sehr reaktiv, und ein zu hoher Restdruck im Reaktor führt zur Bildung von Verbindungen mit unerwünschten Materialeigenschaften. Deswegen wird für diesen Prozess Hochvakuum im Bereich von 10⁻⁶ mbar benötigt. Dafür sind im Vergleich zu PE-CVD entweder sehr teure Pumpen erforderlich, oder es müssen hohe Prozesszeiten für das Abpumpen akzeptiert werden. Die Sputterdeposition ist ein Verfahren, mit dem die in dieser Arbeit hergestellten Schichten ebenfalls erzeugt werden könnten. Bei der Sputterdeposition sind die Abscheideraten allerdings in der Regel um eine Größenordnung niedriger als bei PE-CVD. Das macht Sputtern trotz der potentiell hohen Qualität der dabei erzeugbaren Schichten nicht zur Methode der Wahl für die Herstellung der Schichten. Darüber hinaus ist die Sputterdeposition immer gerichtet. Es entsteht ein Strahlkegel, der weg vom Sputtertarget zeigt. Damit ist diese Art von Prozessen nur schwer innerhalb eines Hohlkörpers einzusetzen.

Sol-Gel-Prozesse sind eine weitere Möglichkeit, um Barriereschichten mit einstellbaren Oberflächeneigenschaften auf die Substrate aufzubringen. Dabei werden in einer kolloidalen Dispersion (Halb)Metallalkoholate hydrolysiert. Diese polymerisieren dann in einer zweiten Reaktion unter Abspaltung von Wasser. Eine oft im Zusammenhang mit Barriereschichten erwähnte Gruppe von mit diesen Prozessen erzeugten Stoffen sind die sog. ORMOCERe®. Weitere Verbindungen, die für Sol-Gel-Prozesse verwendet werden, sind (für Silizium) beispielsweise TEOS oder TMOS

Neben der PE-CVD gibt es also eine Reihe von Verfahren, mit denen Oberflächen erzeugt werden können, die einige der geforderten Funktionen aufweisen. Für die Erzeugung von Schichten, die alle aufgezählten Eigenschaften besitzen (Barriereeigenschaften, einstellbare Oberflächenenergie, Transparenz, Kratzschutz, Abscheiderate, ökologische Verträglichkeit), ist PE-CVD am besten geeignet.

36
6. Permeation von Flüssigkeiten und Gasen durch Festkörper

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen beschrieben, auf denen die Mechanismen basieren, die zur Permeation von Gasen und Flüssigkeiten führen. Dazu wird, ausgehend von den Fickschen Diffusionsgesetzen, ein einfaches Modell hergeleitet, das die Permeation durch homogene Festkörper beschreibt. Dieses Modell wird auf inhomogene und poröse Festkörper erweitert.

6.1 Physikalisches Modell der Permeation von Flüssigkeiten und Gasen durch homogene Festkörper

Die Permeation bezeichnet die Diffusion eines Stoffes durch ein Material mit geringer Diffusionskonstante, also einem Bereich der der Diffusion einen hohen Widerstand entgegensetzt. Permeation lässt sich in die folgenden drei Einzelprozesse unterteilen:

- Die Sorption des Permeats an der Oberfläche des Materials,
- die Diffusion durch das Material,
- die Desorption des Permeats.

In dieser Arbeit wird nur die Diffusion betrachtet, da dieser Teilprozess durch die erzeugten Schichten am stärksten beeinflusst werden kann. Dementsprechend wird im Folgenden ein Modell für diesen Prozess beschrieben. Treibende Kraft für die Durchdringung ist ein Konzentrationsgefälle. Andere Transportphänomene wie die Konvektion oder der Kapillareffekt in Poren werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Aus den Fickschen Gesetzen ergibt sich für eine homogene lateral unendlich ausgedehnte Festkörperscheibe oder -schicht der Dicke d_F folgender Massenfluss pro Zeiteinheit t [2]:

$$Q(t) = D(C_{2} - C_{1})\frac{t}{d_{F}} + \frac{2d_{F}}{\pi^{2}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{C_{2}\cos(n\pi) - C_{1}}{n^{2}}\left(1 - \exp\left[-Dn^{2}\pi^{2}\frac{t}{d_{F}^{2}}\right]\right) + \frac{4C_{0}d_{F}}{\pi^{2}}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^{2}}\left(1 - \exp\left[-D(2m+1)^{2}\pi^{2}\frac{t}{d_{F}^{2}}\right]\right)$$
(6.1)

wobei C_0 , die Anfangskonzentration in der Scheibe und C_1 sowie C_2 die konstanten Konzentrationen im an die Schicht angrenzenden Material sind. D bezeichnet den Diffusionskoeffizienten des Permeats in der Barriere. In gewöhnlichen Messaufbauten können sowohl die Anfangskonzentration in der Schicht C_0 als auch die Konzentration auf einer Seite der Schicht, also C_1 , als gleich null angenommen werden. Damit und mit [7] gilt:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(n\pi)}{n^2} = -\frac{\pi^2}{12}$$
(6.2)

vereinfacht sich (6.1) auf:

$$Q(t) = \frac{DC_{2}}{d_{F}} \left(t - \frac{d_{F}^{2}}{6D} \right) + \frac{-2d_{F}C_{2}}{\pi^{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(n\pi)}{n^{2}} \exp\left[-Dn^{2}\pi^{2} \frac{t}{d_{F}^{2}} \right]$$
(6.3)

In Abbildung 3 ist der zeitliche Verlauf von Q(t) dargestellt. Dabei beschreibt der lineare Term die stationäre Permeation, die sich einstellt, sobald sich in der Schicht ein zeitlich konstantes Konzentrationsprofil eingestellt hat, also sich die Konzentration in der Schicht nicht mehr ändert. Der Summenterm beschreibt die Permeation bis sich ein stationäres Konzentrationsprofil einstellt. Aus dem linearen Term $Q_{lin}(t)$ ergibt sich die Permeationsrate P

$$P = \frac{dQ_{(t)lin}}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{DC_2}{d_F} \left(t - \frac{d_F^2}{6D} \right) \right] = \frac{DC_2}{d_F}$$
(6.4)

Bei idealen Schichten besteht also ein reziproker Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Permeationsrate. Der Term

$$L = t_0 |_{Q_{(t0)lin=0}} = \frac{d_F^2}{6D}$$
(6.5)

stellt den Abszissenabschnitt im linearen Teil der Gleichung dar. Dieser Zeitabschnitt wird Verzögerungszeit oder *lag-time* genannt. Nach Ablauf der *lag-time* stellt sich ein konstantes Konzentrationsprofil in der Schicht ein.



Abbildung 3: Schematischer Verlauf der durch eine Schicht permeierten Stoffmenge $Q_{(t)}$. Die Funktion lässt sich in zwei Abschnitte $Q_{Sum}(t)$ und $Q_{lin}(t)$ einteilen: Die Permeation während der Verzögerungszeit, die durch den Summenterm in Gleichung (6.3) beschrieben wird, sowie die lineare Permeation danach. Der in der Literatur oft verwendete Begriff "Permeationsrate" bestimmt sich aus der Steigung von $Q_{lin}(t)$ der Begriff "Verzögerungszeit" oder lag-time aus dem Abszissenabschnitt von $Q_{lin}(t)$

6.2 Modellierung der Auswirkungen von Poren in Diffusionsbarrieren

Mit den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Formeln lässt sich die Permeation durch homogene Diffusionsbarrieren beschreiben.

Für die Beschreibung von realen Barrieren muss das Modell allerdings um einige Faktoren erweitert werden. Das lässt mit einem einfachen Beispiel zeigen. Aus [10] und [11], dabei handelt es sich um Arbeiten über die Herstellung von Gateoxiden für Si-CMOS Transistoren, und der Arrheniusgleichung

$$D = D_{300 \text{ K}} \exp\left\{\frac{E_{\text{A}}}{\text{RT}}\right\}$$
(6.6)

ergibt sich für die Diffusionskonstante D bei 300 °K ein Wert von $D_{300 \text{ K}}=14*10^{-27} \text{ m}^2/\text{s} \text{ bzw. } 1,3 *10^{-27} \text{ m}^2/\text{s}$ für die Diffusion von Sauerstoff über Fehlstellen und Zwischengitterplätze in einkristallinen SiO₂-Schichten. Die Gateoxidschicht ist ein zentrales Element eines MOS-Transistors und ihre Qualität ist entscheidend für das Schaltungsverhalten von ICs. Es können Transistoren hergestellt werden, deren Gateoxideschichten 1,2 nm dick sind. Es ist also davon auszugehen, dass es sich bei diesen Schichten um die homogensten SiO₂-Schichten handelt, die sowohl im Labormaßstab als auch industriell hergestellt werden. Aus den oben aufgeführten Werten für D ergibt sich für eine 50 nm dicke SiO₂-Schicht eine Permeationsrate P von 2,42 x 10⁻⁸ cm³/(m² d bar) bzw. 0,23 x 10⁻⁸ cm³/(m² d bar) und eine Verzögerungszeit L von 940 a bzw. 9900 a.

Eine Permeationsrate dieser Größenordnung wäre hinreichend für jede der in Kapitel 4 gelisteten Anwendungen. Gleichzeitig würde eine Verzögerungszeit dieser Länge die geforderte Lebensdauer der meisten denkbaren Anwendungen übertreffen. Dabei wäre die Permeation im Regime der Verzögerungszeit, wie in Abbildung 3 gezeigt, noch geringer als die oben angegebenen P-Werte. Solche Barrierewerte sind bisher noch nicht publiziert worden. Daher müssen zur Beschreibung von realen Barriereschichten die in Kapitel 6.1 angenommen Randbedingungen noch erweitert werden.

Eine notwendige Erweiterung ist die Berücksichtigung von Defekten in den Barriereschichten [12], [13]. Makroskopisch betrachtet, kann die Barriereschicht als Membran mit einer effektiven Diffusionskonstante beschrieben werden. Das entspricht weitgehend dem *Metallized Pinhole Model (Pinhole Model)* von W. Decker und B. Henry [14]. Dabei werden nicht die einzelnen Defekte sondern die Gesamtheit der Defekte und ihre Auswirkung auf die Barrierewirkung der Schicht betrachtet. Dieses Modell ist in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: Beschreibung der Barriereschicht als Membran: Aus der Nähe betrachtet, muss die Permeation lokal bestimmt werden (links), einzelne Defekte mit einem durchschnittlichen Abstand w bestimmen den Permeationsfluss. Von einer Distanz >> w (rechts) kann die lokale Natur der Permeation vernachlässigt werden. Der Fluss der einzelnen Defekte überlagert sich. Die Barriereschicht kann als Membran mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} betrachtet werden.

Abbildung 5 zeigt REM-Aufnahmen von SiO₂-Schichten, die von verschiedenen Defekten gestört werden. In diesem Modell kann für eine Schicht eine effektive Diffusionskonstante D_{eff} angegeben werden:

$$\mathbf{D}_{\rm eff} = \mathbf{D}_{\rm Def} \mathbf{A}_{\rm Def} \varrho + (1 - \mathbf{A}_{\rm Def} \varrho) \mathbf{D} , \qquad (6.7)$$

mit der durchschnittlichen Fläche eines Defekts ADef, der Diffusionskonstante

des Permeats durch einen Defekt D_{Def} und der Dichte der Defekte ϱ . Für A_{Def} gilt:

$$A_{\rm Def} \approx \pi r_{\rm Def}^2 \tag{6.8}$$

mit dem mittleren Radius der als kreisförmig angenommenen Defekte r_{Def} . Für ϱ gilt:

$$\varrho \approx \frac{1}{\pi W^2} \tag{6.9}$$



Abbildung 5: REM-Aufnahmen typischer Schichtdefekte. Die linke obere Aufnahme zeigt Abrollhilfspartikel (sog. Spacer Partikel) die von einer SiO₂-Schicht auf einer PET-Folie halb eingeschlossen sind. Die rechte obere Abbildung zeigt einen Spalt in einer pp-HMDSO. Die beiden unteren Aufnahmen zeigen einen kegelförmigen Einschluss (unten links) sowie Blasenbildung (unten rechts). Um gute Barrieren herzustellen, gilt es, die Anzahl solcher Schichtdefekte zu verringern.

mit dem durchschnittlichen mindesten Abstand zwischen zwei Defekten w. Da der Diffusionskoeffizient D_{Def} wesentlich größer ist als der Diffusionskoeffizient $D_{Schicht}$ durch die defektfreie Schicht, kann Gleichung (6.7) mit den Gleichungen (6.8) und (6.9) zu

$$D_{eff} = D_{Def} A_{Def} \varrho \approx \frac{r_{Def}^2}{w^2} D_{Def}$$
(6.10)

vereinfacht werden. Dabei ist insbesondere der Radius der Defekte r_{Def} nur sehr schwer zu bestimmen. Wichtig ist aber die Erkenntnis, dass bei realen Schichten die effektive Diffusionskonstante und damit die Permeationsrate quadratisch abhängig ist von der Anzahl und Größe der Schichtdefekte.

6.3 Prinzipieller Aufbau von Barriereschichten

Prinzipiell handelt es sich bei Barriereschichten um Materialien, die auf ein Substrat aufgebracht werden. Sie unterscheiden sich vom Substrat insofern, als dass sie gegenüber einer oder mehreren Substanzen eine geringere Diffusionskonstante D aufweisen als das Substrat. Die Wahl des passenden Barrierematerials hängt von den Anforderungen der Anwendung sowie von den Möglichkeiten des Abscheidungsprozesses ab. In Abbildung 6 sind die Anforderungen einiger Anwendungen dargestellt. Sind die Anforderungen an die Barrierewirkung niedrig, die geforderte Bearbeitungsgeschwindigkeit jedoch hoch, kommt die Coextrusion von PET mit EVOH-Schichten in Frage. Für höhere Barrierewerte kommen Kunststoffe als Barrieren nicht mehr in Frage. Dann bieten sich Materialien wie SiO_x, AI_xO_y , TiO_x und andere Oxide, diverse Nitride, Salze (z.B. CaF) aber auch amorphe Kohlenwasserstoffschichten an [15]. Die Barriereschichten sollten, um eine optimale Wirkung zu haben, in geschlossenen defektfreien Schichten auf das Substrat aufgebracht werden bzw. nach der Abscheidung geschlossene defektfreie Schichten auf dem Substrat bilden. Den Extremfall bezüglich der Defektdichte bilden auf der einen Seite die im Kapitel 6.2 vorgestellten defektfreien Oxidschichten. Auf der anderen Seite können auch mit in das Substrat eingebrachten Barrierepartikeln, sog. *clay-nanocomposite*, messbare Verbesserungen der Permeationsrate erreicht werden [16]. Wie aus Gleichung (6.4) hervorgeht, sollten die Schichten so aufgebaut sein, dass der Diffusionsweg I so groß wie möglich wird. Das bedeutet, dass die Schichten dick sein sollten. Genauer betrachtet gilt dies jedoch nur in



Abbildung 6: Anforderungen einiger Anwendungen an die maximal tolerierbaren Permeationsraten von Sauerstoff und Wasser [17].

einem bestimmten Schichtdickenbereich, denn mit zunehmender Schichtdicke steigt die innere Spannung σ (das Konzept der inneren Spannung wird in Kapitel 7 vorgestellt) der Schichten. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Schicht nach der Abscheidung aufbricht bzw. sich im extremen Fall ganz vom Substrat ablöst. Für den Zusammenhang von Barrierewirkung und Schichtdicke ergibt sich der in Abbildung 7 dargestellte Verlauf. Zunächst sinkt die Permeationsrate reziprok zur Schichtdicke, wie in Formel (6.4) beschrieben. Die Permeation ist defektdominiert, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, aber die Länge des Diffusionswegs durch die Defekte steigt mit der Schichtdicke. Bei der kritischen Schichtdicke d_{k1} flacht die Kurve ab. Die zunehmende Anzahl und Größe der Defekte beginnen die Verlängerung des Diffusionswegs zu kompensieren. Ab der kritischen Schichtdicke d_{k2} übersteigen die Auswirkungen der Defektzunahme die der Verlängerung des Diffusionswegs. Die Barrierewirkung wird mit steigender Schichtdicke immer schlechter.



Dicke der Barriereschicht

Abbildung 7: Schematische Darstellung des Verlaufs der Permeationsrate aufgetragen über der Dicke der Barriereschicht. Bis zur kritischen Schichtdicke d_{k1} verhält sich die Permeationsrate wie in Formel (6.4) beschrieben. Zwischen d_{k1} und d_{k2} halten sich die Verbesserung der Permeationsrate durch Zunahme des Diffusionswegs und die Verschlechterung wegen Zunahme der Defekte die Waage. Ab d_{k2} dominiert die Zunahme der Defekte. Eigene Zeichnung in Anlehnung an [19]

Die Dicke einer guten Barriereschicht sollte also zwischen d_{k1} und d_{k2} liegen. Davon abgesehen gibt es neben der in Kapitel 6.1 vorgestellten Verringerung von Defektdichte und -größe zwei weitere Ansätze, wie die Barrierenwirkung weiter verbessert werden kann.

Der Ansatz von J. Affinito und D. Hilliard besteht darin, die Defekte zu verfüllen [12], [19]. Dazu wird auf der defektbehaftete Barriereschicht eine weitere Schicht abgeschieden. Diese Schicht bzw. die Erzeugung dieser Schicht muss folgende Bedingungen erfüllen: Sie muss sowohl Barriereeigenschaften (also einen niedrigen Diffusionskoeffizienten) aufweisen als auch die Defekte in der darunter liegenden Schicht effektiv ausfüllen.

Der zweite Ansatz zielt darauf ab, die Verzögerungszeit so weit zu erhöhen,

dass sie die gewünschte Lebensdauer der Anwendung überschreitet. Der Gedanke dahinter ist, dass die Permeation während dem Verstreichen der Verzögerungszeit, beschrieben durch den Summenterm in Gleichung (6.3), wesentlich geringer ist als die Permeation nach Einstellung des Gleichgewichts. Um dies zu erreichen, muss der Permeationsweg verlängert werden. Er wirkt sich, wie in Gleichung (6.5) gezeigt, guadratisch auf die Verzögerungszeit aus. Diese Wegverlängerung kann erreicht werden, indem zwei Barriereschichten getrennt von einer Zwischenschicht auf das Substrat aufgebracht werden. Das Permeat muss dann nicht nur den Weg durch die beiden einzelnen Schichten zurücklegen, sondern auch den mittleren Abstand zwischen einem Schichtdefekt in der ersten Schicht und dem ihm nächsten Schichtdefekt in der zweiten Schicht. Dieser Ansatz wird auch tortuos path mechanism genannt. In Abbildung 8 ist die Auswirkung dieses Multibarriereschichtansatzes auf die Verlängerung des Diffusionswegs dargestellt. Prinzipiell können beliebig viele Barriereschicht-Zwischenschicht-Paare (sog. Dyaden) auf das Substrat aufgebracht werden, um den Permeationsweg weiter zu verlängern. Es gibt einige



Abbildung 8: Verlängerung des Diffusionswegs durch die Verwendung eines Multibarrierestapels. Der Diffusionsweg ist in diesem Fall um w/2 vergrößert. Wobei "w" der in Gleichung (6.9) eingeführte mittlere Abstand zwischen zwei Schichtdefekten ist. Dazu muss die Zwischenschicht in der Lage sein, das Defektwachstum in den beiden Schicht voneinander zu entkoppeln. Eigene Darstellung in Anlehnung an [20].

theoretische Publikationen, in denen für Multibarrierestapel Verzögerungszeiten im Bereich einiger Jahre berechnet wurden [12], [13] und praktische Arbeiten [21], die von einer Verbesserung der Permeationsrate berichten. Um diese Verzögerungszeiten zu erreichen, müssen Barriereschichten und Zwischenschichten aber folgenden Bedingungen genügen:

- Die Zwischenschicht muss eine Barrierewirkung haben.
- Der mittlere Durchmesser der Defekte muss wesentlich kleiner sein als der mittlere Abstand zwischen zwei Defekten.
- Die Zwischenschicht muss dick genug sein, um zu verhindern, dass Defekte in der unteren Barriereschicht durch die Zwischenschicht in der oberen Barriereschicht abgebildet werden.

Die Zwischenschicht muss also dafür sorgen, dass sich die Defekte in der oberen Schicht unabhängig von den Defekten in der unteren Schicht bilden. Dabei ist wichtig, dass der Abstand zwischen den beiden einander nächsten Defekten in den beiden Schichten wesentlich größer ist als die Dicke der Zwischenschicht. Ist dies nicht der Fall, bildet sich kein *tortuos path*, und die Verlängerung des Diffusionswegs ist vernachlässigbar.

6.4 Kriterien zur Bewertung von Diffusionsbarrieren

Um Messergebisse von Diffusionsbarrieren interpretieren zu können, ist es wichtig, die Diffusionsbarrieren nach allgemeingültigen Kriterien zu beurteilen. Die für eine Anwendung entscheidenden Kriterien sind die Werte der Permeationsrate P. Da der Diffusionskoeffizient nicht nur von der Schichtart sondern auch vom Permeat abhängt, wird die Permeationsrate abhängig von diesen angegeben. Die üblichen Spezies, an denen Diffusionsbarrieren gemessen werden, sind Wasser und Sauerstoff. Daher werden für Diffusionsbarrieren häufig folgende Werte angegeben:

- WVTR (*water vapor transmission rate*, Wasserdampf-Permeationsrate) in g/(m² d) und
- OTR (*oxygen transmission rate*, Sauerstoff-Permeationsrate) in cm³/(m² d bar).

Dabei ist zu beachten, dass diese beiden Werte stark von der Temperatur abhängig sind bei der sie gemessen werden (vgl. Formel (6.6)). In diese Absolutwerte fließt aber auch die Barrierewirkung des Substrats ein. Bei den meisten gängigen Substratfolien liegt die kritische Schichtdicke d_{k1} deutlich über der verwendeten Folienstärke. Das liegt daran, dass die Substrate im Vergleich zu den Barriereschichten sehr hohe Diffusionskoeffizienten D_{Schicht} aufweisen, was zu hohen Permeationsraten führt. Deswegen dominiert bei ihnen nicht die Permeation durch Defekte. In Abbildung 9 sind die Permeationsraten einiger Kunststoffe wiedergegeben. Die Barrierewirkung der Substrate ist also abhängig von deren Dicke. Barriereschichten auf gleichen Substraten unterschiedlicher Dicke können mit dem dimensionslosen BIF (*barrier improvement factor*, Barriere-Verbesserungsfaktor) [14]

$$\mathsf{BIF} = \frac{\mathsf{P}_{unbeschichtet}}{\mathsf{P}_{beschichtet}} \tag{6.11}$$

miteinander verglichen werden. Dabei sind P_{unbeschichtet} und P_{beschichtet} die Permeationsraten durch das beschichtete und das unbeschichtete Substrat. Den Vergleich von Barrieren auf unterschiedlichen Substraten erlauben sowohl die Permeationsraten als auch der BIF nur bedingt.

Die Permeationsrate P und der BIF auf unterschiedlichen Substraten können nur schlecht verglichen werden, da unterschiedliche Substrate unterschiedliche Anforderungen an den Abscheidungsprozess stellen. Das führt zu unterschiedlich guten Permeationsraten und BIFs. So sind zum Beispiel in den meisten Publikationen auf PET viel bessere Barrierewerte erzielt worden als auf PE.

Die bisher genannten Messgrößen erlauben einen Vergleich der Permeationsrate im Gleichgewichtszustand. Um die Verlängerung des Diffusionswegs durch den in Kapitel 6.3 beschriebenen *tortuos path mechanism* beurteilen zu können, genügt der Vergleich der Verzögerungszeiten L.

6.5 Stand der Technik bei Diffusionsbarrieren

In diesem Kapitel wird der Stand der Technik bei Diffusionsbarrieren vorgestellt. Dabei werden nicht nur durch PE-CVD erstellte Diffusionsbarrieren sondern auch durch andere im ersten Kapitel erwähnte Beschichtungsverfahren erzeugte Barriereschichten vorgestellt. Zunächst sind in Abbildung 9 die Permeationsraten von einigen als Substrat geeigneten Materialien aufgetragen. Tabelle 1 zeigt die publizierten Ergebnisse von Barrieren auf PET-Folien



Abbildung 9 [22], [23]: Permeationsraten für Sauerstoff und Wasserdampf durch unbeschichtete Substrate. Die Werte gelten bei 23°C und im Fall von Wasserdampf bei einer Luftfeuchtigkeit von 85%. Die Zahlenwerte beziehen sich wenn nicht anders vermerkt auf eine Foliendicke von 100 μ m. Bei EVOH steigen beide Durchlässigkeitswerte bei einer Erhöhung der Luftfeuchtigkeit von 0% auf 100% etwa um den Faktor 100.

einiger Forschergruppen. Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung von Mehrfachschichten erreicht. Allerdings bestehen Mehrfachschichten aus der Kombination von einzelnen Schichten und können nur dann gute Ergebnisse liefern, wenn die einzelnen Barriereschichten hervorragende Barriereeigenschaften aufweisen. Unter diesem Blickwinkel sind die in [24] publizierten Ergebnisse an Einzelschichten aus SiO₂ bzw. Zink-Zinn-Oxid am aufschlussreichsten. Sie werden später im experimentellen Teil den hier erzielten Ergebnissen gegenübergestellt (Abschnitt 11.4.2). Zur Erhöhung der Verzögerungszeit L durch den *tortuos path mechanism* gibt es bisher keine gesicherten experimentellen Ergebnisse. In [25] wird angedeutet, dass die extrem geringen Permeationsraten daher rühren könnten, dass die Permeation während der Verzögerungszeit bestimmt wurde. In dem Fall würde die Verzögerungszeit mehr als 75 Tage betragen.

Wie in Abschnitt 6.4 bereits erwähnt, hat zumindest bei Plasmabeschichtungen die Wahl des Substrats einen großen Einfluss auf die erreichbare Barrierewirkung. PET ist als Substrat sehr gut geeignet, weshalb es auch von den meisten Gruppen bzw. bei den meisten Anwendungen verwendet wird. Aber auch auf anderen Substraten wurden bereits Barriereschichten erzeugt. In Tabelle 2 sind einige dabei erzielten Ergebnisse aufgelistet.

Zum Vergleich sind in Tabelle 3 die Ergebnisse von zwei weiteren Publikationen dargestellt. Sie beziehen sich auf die oben erwähnten Multibarriereschichten. Diese Werte stellen die besten bisher veröffentlichen Barrierewerte dar.

Material	Abscheidung	Precursoren	Dicke	OTR (cm ³ / (m ² d bar))	BIF-OTR	WVTR (g/(m² d))	BIF-WVTR	Quelle
Metallisches Aluminium	PVD	Al	30 nm auf 12 µm	0,31 – 1,55	~54-270	0,31 – 1,55	27-134	[26]
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Bedampfen	SiO_2 , AI_2O_3	2-150 nm auf 25 µm	4,34	16	0,01	150	[27]
SiO	PE-CVD		180 nm auf 12 μm 0,3 280 k. A.	k. A.	k. A.	[28]		
3102			800 nm auf 12 µm	k. A.	k. A.	0,13	150	[29]
SiO ₂	Sputtern, Sol-Gel Prozess mit			k. A.	k. A.	0,04	1375	
SiO ₂ +ORMOCER+ SiO ₂	organischen Si-alkoxiden	HMDSO-O ₂	auf 100 µm	k. A.	k. A.	0,001	5500	[24]
Zink-Zinn-Oxid	k. A.	k. A.	200 nm auf 120 µm	0,05	280	k. A.	k. A.	[30]
Zink-Zinn-Oxid				k. A.	k. A.	0,003	1833	
Zink-Zinn-Oxid +	Sputtern, PE-CVD Rolle zu	kΛ	200 pm auf 120 um					[24]
ORMOCER + Zink-	Rolle und Sol-Gel Prozess	Ν. Μ.	200 min aur 120 µm	k. A. k. A.	k. A.	0,0002	27500	[٢٦]
Zinn-Oxid								

Tabelle 1: Permeationsraten und BIF verschiedener Beschichtungen auf PET

Material	Abscheidung	Precursoren	Dicke	OTR (cm ³ / (m ² d bar))	BIF-OTR	WVTR (g/(m² d))	BIF-WVTR	Quelle
a:CH auf HDPE	PE-CVD	k. A.	620nm auf 1mm	5,8	23	k. A.	k. A.	[31]
SiO _x auf HDPE	PE-CVD	k. A.	auf 1mm	18	2,9	k. A.	k. A.	[32]
SiO _x auf HDPE	PE-CVD	k. A.	auf 635µm	28,2	k. A.	k. A.	k. A.	[33]
SiN _x auf PC	PE-CVD	k. A.	50nm auf 178µm	k. A.	k. A.	0,01	100	[34]

Tabelle 2: Permeationsraten und BIF verschiedener Beschichtungen auf HDPE und PC

Tabelle 3: Permeationsraten und BIF von Multibarriereschichten

Material	Abscheidung	Precursoren	Dicke	OTR (cm ³ / (m ² d bar))	BIF-OTR	WVTR (g/(m² d))	BIF-WVTR	Quelle
Al ₂ O ₃ und Polyacrylat auf PET	PE-CVD, CVD	k. A.	n*(~nm + ~µm) auf 175µm	<0,005	>2600	<0,005	>1100	[35]
3*SiN _x /SiO _x Parylen 3*SiN _x /SiO _x auf PC	PE-CVD, CVD	k. A.	3*(50nm + 50nm), 300nm, 3*(50nm + 50nm)	k. A.	k. A.	2,5*10-7	k. A.	[25]

Zur Erzeugung der Barrieren wurden allerdings nicht nur Plasmaprozesse verwendet. Die Zwischenschichten wurden auch durch chemische Gasphasenabscheidung (Parylen) in einer anderen Anlage hergestellt. Die in den Tabellen beschriebenen Diffusionsbarrieren sind alle bereits durch ein Patent [15] aus dem Jahr 2005 geschützt. Allerdings sind einige dieser publizierten Ergebnisse [26], [27], [32], [33], [35] zum Teil wesentlich älter als das Patent. Die besten Barriereschichten bestehen aus Multibarrieren, zusammengesetzt aus Hartstoffschichten, die als Barrieren dienen und Polymerschichten. Die geringsten Permeationsraten von Einzelschichten wurden in [24] und [30] gemessen.

6.6 Stand der Technik bei Diffusionsbarrieren in Behältern

Die in den Tabellen 1-3 dargestellten Ergebnisse wurden an Flachmaterial gemessen. In diesem Abschnitt wird der Stand der Technik im Bereich der Verbesserung der Barriereeigenschaften von Kunststoffbehältern beschrieben. Solche Behälter werden üblicherweise für Füllgüter wie Lebensmittel (v. a. Getränke), Lösungsmittel, Treibstoff und andere Chemikalien verwendet. Einerseits sollen die Füllgüter vor der Atmosphäre geschützt werden (v. a. im Fall von Lebensmitteln und manchen Chemikalien), andererseits soll die Atmosphäre vor den Füllgütern geschützt werden, da viele Lösemittel und Treibstoffe giftig sind oder als Treibhausgase wirken. Um das zu erreichen, werden verschiedene Ansätze verwendet. Ein vielversprechender Ansatz, der auch in vielen Anwendungen als Sauerstoffbarriere verwendet wird, ist die Coextrusion mit EVOH [36]. Allerdings wirkt EVOH nur trocken als Barriere. Feuchtigkeit wirkt auf EVOH als Weichmacher [37]. Die Glasübergangstemperatur sinkt in Anwesenheit von Wasser unter die Raumtemperatur. Damit geht ein Verlust der Barriereeigenschaften einher [38], [39]. Ein anderer Ansatz, der für die Verbesserung der Barrierewirkung von Flaschen angewandt wird, ist die Verwendung von N-MXD6, einem aromatischen Polyamid. Da sich das Prozessfenster des Polymers mit dem von PET, PC, PP und anderen überschneidet, wird die Polyamid-Barriereschicht bereits in der Vorform erzeugt. Dabei wird die Polyamidschicht von beiden Seiten mit PET bedeckt. Durch Blasformen kann dann ein Werkstück, üblicherweise eine Flasche, mit Barriereschicht erzeugt werden. Eine weitere Verbesserung der Barriere wird durch Anreichern des Polyamids mit Nanotonplättchen (*clay-nanocomposite*) erreicht. Der Nanoverbundstoff hat ähnliche Materialeigenschaften wie das reine Polyamid, erreicht jedoch bessere Barrierewerte. Wie auch bei EVOH, allerdings in geringerem Maße, verringert sich die Barrierewirkung von Polyamid unter Einwirkung von Feuchtigkeit [40].

Unabhängig von Feuchtigkeit ist die Verbesserung der Barrierewirkung durch Abscheidung einer Barriereschicht mit PE-CVD. Die Ergebnisse, die mit diesen Verfahren erzielt werden können, sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die oben beschriebenen Verfahren werden alle erfolgreich bei Flaschen, also rotationssymmetrischen Körpern mit einem Volumen von maximal 2 Litern [41] angewendet. Für andere, größere Körper gibt es nur wenige Daten. Es existiert ein Patent zur Plasmainnenbeschichtung von Hohlkörpern [42]. Bei der in diesem Verfahren angewendeten Anordnung der Elektroden muss der Hohlkörper allerdings rotationssymmetrisch sein und die Einlassöffnung in der Symmetrieachse liegen, was den Hohlkörper in Prinzip zu einer herkömmlichen, wenn auch größeren Flasche macht. Im Gegensatz zur Erzeugung von Barrieren in Flaschen sind Barrieren in Kanistern oder Tanks eine Nischenanwendung. Dennoch gibt es in dem Gebiet einen großen Bedarf an Barrieren. In der Regel werden Kunststoffkanister oder Tanks zur Lagerung von Chemikalien, insbesondere organischen Verbindungen, verwendet. In Behältern aus HDPE können solche Barrieren durch Fluorieren erzeugt werden. Dazu wird in einer thermischen Behandlung mit einem fluorhaltigen Gasgemisch mit niedriger Fluorkonzentration (0,02-0,06 vol.%) ein F/C-Verhältnis von 0,28-1,54 bis in 7 nm Tiefe erzeugt [43]. Die Behandlung dauert etwa 5 bis 20 Minuten.

Material	Herstellungsverfahren	BIF-OTR ggü. PET-Flasche	Quelle	
EVOH	Coextrusion		[36]	
N-MXD6	Coextrusion in Vorform,	3,5		
N-MXD6 M9 (Na- noverbundstoff)	dann Blasformen	11,6	[40]	
HMDSO/O ₂	Plasma zur Erzeugung einer SiO _x -Schicht	60	[41]	

Tabelle 4: Stand der Technik von Diffusionsbarriereschichten in Flaschen

Mit einem Verfahren dieser Art konnten, wie in [44] beschrieben, die Permeationsraten von unterschiedlichen unpolaren Kohlenwasserstoffen durch HDPE-Behälter um eine bis zwei Größenordnungen gesenkt werden. Als Grund für die Verbesserung der Barriereeigenschaften werden dabei zwei Effekte angegeben. Durch die Fluorierung werden konjugierte Bindungen und Doppelbindungen mit Fluor abgesättigt. Dadurch erhöht sich die Dichte des Polymers, und das freie Volumen sinkt. Bei der Fluorierung kommt es dazu noch zu einer Quervernetzung. Das verringert den Weichmachereffekt und damit die Quellung des HDPE durch die Kohlenwasserstoffe. Beides erschwert die Permeation durch das Substrat. Vorteil des Verfahrens ist seine geringe Abhängigkeit von der Form des Behälters. Von Nachteil sind die hohe Reaktivität und starke Toxizität von Fluor und Fluorwasserstoff, die das Verfahren erheblich verkomplizieren. Kommerziell erhältliche Tanks, wie zum Beispiel von Solvay S.A. [45], haben eine Permeationsrate von 0,1 g/24 h wobei weder Volumen noch Oberfläche angegeben werden.

Haftung d ünner Schichten an den Oberfl ächen von Festk örpern

Die meisten Schichtfunktionen sind nur dann sinnvoll nutzbar, wenn die Schichten in der Lage sind, auf dem gewählten Substrat zu haften. Darüber hinaus ist es ein wünschenswertes Qualitätsmerkmal, wenn sie noch in der Lage sind, Belastungen Stand zu halten. In diesem Kapitel werden die Modelle vorgestellt, mit denen die Experimente zur Haftung der Multifunktionsschichten erklärt werden.

7.1 Physikalischer Hintergrund der Haftung

Haftung von Filmen auf Oberflächen ist ein sehr vielseitiges physikalisches Phänomen. Letztendlich beruht sie auf elektrostatischen Wechselwirkungen (kovalente Bindung, ionische Bindung oder van der Waals-Kräfte) der Atome von Substrat und Film [46]. Wird ein diskreter glatter Schichtübergang angenommen, lässt sie sich über die durchschnittliche Bindungsstärke und die Anzahl der Bindungen pro Flächeneinheit berechnen. Dieses sehr einfache Modell ist allerdings nicht sehr genau. Zunächst sind die Oberflächen von Substraten nicht absolut glatt sondern rau. Das vergrößert die Fläche der Grenzfläche und kann zu einem gewissen Maß zu Verzahnung der beiden Materialien führen. Außerdem bilden sich in den betrachteten Schichtsystemen keine diskreten Grenzflächen aus. Das liegt zum einen an der Diffusion der Materialien ineinander und zum anderen am Abscheideprozess. Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, werden im Plasma ein Teil der Prozessgase in reaktive Fragmente zerlegt. Diese reaktiven Anteile sind in den meisten Fällen in der Lage, die Substratoberfläche chemisch so zu beeinflussen, dass sich die Materialeigenschaften des Substrats in unmittelbarer Nähe der Oberfläche von denen des Kerns unterscheiden. Es bildet sich also, abhängig von den Eigenschaften des Plasmas, eine Zwischenschicht zwischen dem Substratmaterial und der Schicht. Auch diese Zwischenschicht hat keine diskreten Grenzflächen. Sie ist auf Substratseite ein Übergangsbereich vom unbeeinflussten Substratmaterial, das in Richtung Oberfläche immer stärkere Beeinflussung durch das Plasma zeigt. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Effekten kann auch noch Interdiffusion von Teilchen von Substrat und Schicht in den jeweiligen Partner eine Rolle bei der Haftung spielen. Im Rahmen der Arbeit wurde insbesondere die innere Verspannung σ von Schicht und Substrat untersucht. Diese bewirkt, dass die Schichten mit steigender Dicke schlechter haften und sich im Extremfall ohne äußeres Zutun von der Oberfläche ablösen. Mit steigender Schichtdicke kann σ so groß werden, dass die Kräfte, die die Schicht an Ort und Stelle zusammen halten, überschritten werden. Versagt die Adhäsion, wölbt sich die Schicht auf. Versagt die Kohäsion, bilden sich in der Schicht Risse. Diese Effekte sind in Abbildung 10 schematisch und als Mikroskop-



Abbildung 10: Schematische Darstellung des Versagens von Adhäsion (obere Zeichnung) bzw. Kohäsion (untere Zeichnung) durch zu starke innere Verspannung σ . Eigene Darstellung in Anlehnung an [47]

aufnahmen in Abbildung 11 dargestellt. Diese Wirkmechanismen wirken der Haftung entgegen und können zum Versagen der Haftung führen. Quelle der inneren Verspannung sind unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht. Die Abscheidung der Schicht findet leicht über der Raumtemperatur statt. Kühlen Schicht und Substrat nach der Abscheidung auf Umgebungstemperatur ab, schrumpfen die beiden Materialien unterschiedlich stark. Das führt zu einer Deformation von Schicht und Substrat. Das beschichtete Substrat wölbt sich. Damit geht der Aufbau einer



Abbildung 11: SiO₂-Schicht auf Polycarbonat. Die etwa 1,5 µm dicke Schicht löst sich aufgrund ihrer hohen Schichtspannung ab. Innerhalb weniger Sekunden nach der Beschichtung bildet sich am Rand der Probe ein Kranz aus Rissen. Die "Front" der Risse wandert nach innen. Die Bilder wurden bei 100-facher Vergrößerung im Abstand von jeweils etwa 10 Sekunden aufgenommen

Spannung σ , der sog. inneren Verspannung, parallel zur Grenzfläche einher. Die lokale innere Verspannung lässt sich über die Deformation des beschichteten Substrats berechnen [48]. Es gilt:

$$\varepsilon = \frac{Z - Z_n}{R} \,. \tag{7.1}$$

Dabei beschreibt z die Position im beschichteten Substrat, z_n ist die gedachte Ebene im beschichteten Substrat an der das Material nicht unter Spannung steht, R ist der Radius der Krümmung die das beschichtete Substrat erfährt. In Abbildung 12 sind die Positionsvariable z und die Position z_n der gedachten unverspannten Ebene dargestellt. Aus der Deformation lässt sich die lokale Spannung σ berechen:

$$\sigma_{S,F} = E_{S,F} \frac{Z - Z_n}{R}$$
(7.2)

mit den Elastizitätsmoduln $E_{s,F}$ von Substrat und Schicht. Da auf das beschichtete Substrat keine äußeren Kräfte wirken, muss sowohl die Summe der Kräfte als auch die Summe der Momente gleich null sein. Es gilt:

$$\int_{0}^{d_{s}} E_{s} \frac{z - z_{n}}{R} dz + \int_{d_{s}}^{d_{s} + d_{F}} \sigma_{F} dz = 0$$
(7.3)

mit d_s und d_F den Dicken von Substrat und Schicht. Dabei beschreiben die Integrale die in den jeweiligen Schichten wirkenden Kräfte.



Abbildung 12: Position von z und z_n in einem verspannten, beschichteten Substrat, eigene Darstellung in Anlehnung an [47].

Dazu gilt:

$$\int_{0}^{d_{s}} E_{s} \frac{(z-z_{n})^{2}}{R} dz + \int_{d_{s}}^{d_{s}+d_{F}} \sigma_{F}(z-z_{n}) dz = 0$$
(7.4)

was die in den Schichten wirkenden Momente beschreibt. Aus Gleichung (7.3) ergibt sich für z_n

$$Z_{n} = \frac{d_{s}}{2} + \frac{R\sigma_{F}d_{F}}{E_{s}d_{s}}$$
(7.5)

Aus den Gleichungen (7.4) und (7.5) ergibt sich für σ_{F} :

$$\sigma_{\rm F} = \frac{E_{\rm S}d_{\rm S}}{Rd_{\rm F}} \left[\frac{d_{\rm S} \left[(d_{\rm S} + d_{\rm F})^2 - d_{\rm S}^2 \right] - \frac{4}{3} d_{\rm S}^2 d_{\rm F}}{2(d_{\rm S} + d_{\rm F})^2 - 2d_{\rm S}^2 - d_{\rm S}d_{\rm F}} \right]$$
(7.6)

Die Formeln (7.3) und (7.4) lassen sich auch für Mehrschichtsysteme aufstellen. Soll das System um eine Schicht erweitert werden, müssen die beiden Formeln jeweils um einen Term, der die Kraft bzw. das Moment in der zweiten Schicht beschreibt, ergänzt werden. So kann zum Beispiel ein Schichtsystem, bestehend aus einer Zwischenschicht und einer Hartstoffschicht, auf einem Substrat beschrieben werden. Gleichung (7.3) erweitert sich dann zu:

$$\int_{0}^{d_{s}} E_{s} \frac{z - z_{n}}{R} dz + \int_{d_{s}}^{d_{s} + d_{B}} E_{B} \frac{z - z_{n}}{R} dz + \int_{d_{s} + d_{B}}^{d_{s} + d_{B} + d_{F}} \sigma_{F} dz = 0$$
(7.7)

Gleichung (7.4) wird zu:

$$\int_{0}^{d_{s}} E_{s} \frac{(z - z_{n})^{2}}{R} dz + \int_{d_{s}}^{d_{s} + d_{B}} E_{B} \frac{(z - z_{n})^{2}}{R} dz$$

$$+ \int_{d_{s} + d_{B}}^{d_{s} + d_{F}} \sigma_{F}(z - z_{n}) dz = 0$$
(7.8)

Damit ergibt sich:

$$z_{n} = \frac{d_{s}^{2}(E_{s} - E_{B}) + E_{B}(d_{s} + d_{B})^{2}}{2(E_{s}d_{s} + E_{B}d_{B})} + \frac{R\sigma_{F}d_{F}}{E_{s}d_{s} + E_{B}d_{B}}$$
(7.9)

und:

$$\sigma_{\rm F} = \frac{\frac{3\text{RkI}}{2\text{h}} + \text{E}_{\rm B} \left[\text{d}_{\rm S}^{3} - (\text{d}_{\rm S} + \text{d}_{\rm B})^{3} \right] - \text{E}_{\rm S} \text{d}_{\rm S}^{3}}{\frac{3\text{RI}}{2} + \text{E}_{\rm B} \text{h} \left[\text{d}_{\rm S}^{2} - (\text{d}_{\rm S} + \text{d}_{\rm B})^{2} \right] - 3\text{h} \text{E}_{\rm S} \text{d}_{\rm S}^{2} + \text{k} \text{d}_{\rm F}} + \frac{\text{k}}{\text{h}}$$
(7.10)

mit den drei Variablen:

$$h = \frac{d_F R}{E_S d_S + E_B d_B},$$

$$k = \frac{d_S^2 (E_S - E_B) + E_B (d_S + d_B)^2}{2(E_S d_S + E_B d_B)} \text{ und}$$

$$I = (d_S + d_B + d_F)^2 - (d_S + d_B)^2$$
(7.11)

Die Zwischenschicht in dem oben beschriebenen Schichtsystem kann die Schichtspannung in der Hartstoffschicht gegenüber einem Schichtsystem ohne Zwischenschicht verringern. Wenn die Zwischen- oder Pufferschicht ein dem Substrat ähnliches E-Modul aufweist, verkürzen sich die Formeln (7.9) und (7.10) auf:

$$Z_{n} = \frac{d_{s} + d_{B}}{2} + \frac{R\sigma_{F}d_{F}}{E(d_{s} + d_{B})}$$
(7.12)

und:

$$\sigma_{F} = \frac{E(d_{S} + d_{B})^{2} I - \frac{4}{3} Ed_{F}(d_{S} + d_{B})^{3}}{4Id_{F}R + 2d_{F}R(d_{S} + d_{B}) - 4d_{F}^{2}R(d_{S} + d_{B})^{2}} + \frac{E(d_{S} + d_{B})^{2}}{2d_{F}R}$$
(7.13)

Die Gleichungen (7.7 und (7.8) lassen sich auch für die Berechung der Schichtspannung in der Hartstoffschicht aufstellen, wenn die Reihenfolge der Schichten eine andere ist. Ebenfalls unter der Annahme, dass die Pufferschicht ein dem Substrat ähnliches E-Modul aufweist, gilt:

$$E\int_{0}^{d_{s}} \frac{z-z_{n}}{R} dz + \int_{d_{s}}^{d_{s}+d_{F}} \sigma_{F} dz + E\int_{d_{s}+d_{F}}^{d_{s}+d_{F}+d_{B}} \frac{z-z_{n}}{R} dz = 0$$
(7.14)

und:

$$E\int_{0}^{d_{s}} \frac{(z-z_{n})^{2}}{R} dz + \int_{d_{s}}^{d_{s}+d_{F}} \sigma_{F}(z-z_{n}) dz + E\int_{d_{s}+d_{F}}^{d_{s}+d_{F}+d_{B}} \frac{(z-z_{n})^{2}}{R} dz = 0$$
(7.15)

Für σ ergibt sich:

$$\sigma_{F} = \frac{2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)\left[(d_{S} + d_{B})^{2} + 2d_{F}d_{B}\right)\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\frac{(d_{S} + d_{F} + d_{B})^{3} - (d_{S} + d_{F})^{3} + d_{S}^{3}}{3}\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{F} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}^{2}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left(\frac{d_{S} + d_{B}}{2} + \frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right)^{2}(d_{S} + d_{B})\right]}{R\left[(d_{S} + d_{F})^{2} - d_{S}^{2} - d_{F}(d_{S} + d_{B}) - 2\frac{d_{F}d_{B}}{d_{S} + d_{B}}\right]} + \frac{-2E\left[\left$$

7.2 Wirkungsweise von haftungsvermittelndenSchichten

Die Haftungsvermittlerschichten können auf zwei unterschiedliche Weisen die Haftung der Funktionsschichten verbessern. Erstens soll die Haftungsvermittlerschicht die Oberfläche abdecken, damit die Schicht die Oberfläche vor den zum Teil, besonders bei der Abscheidung von SiO₂, sehr reaktiven Plasmen zur Abscheidung der Funktionsschichten schützen kann. Dazu muss das Plasma zur Abscheidung der Haftungsvermittlerschicht weniger reaktiv als das darauf folgende Plasma sein. Das kann entweder durch Verwendung von anderen Precursoren oder durch Verringerung der ins Plasma eingespeisten Leistung erreicht werden. Dazu muss aber gewährleistet sein, dass die Haftung zwischen Haftungsvermittlerschicht und der darauffolgenden Funktionsschicht besser ist, als sie zwischen Substrat und Funktionsschicht ohne Haftvermittlerschicht wäre. Trifft das nicht zu, hat sich das Problem nur von einer Grenzschicht zur nächsten verlagert, und die Schichthaftung verbessert sich nicht.

Zweitens kann eine Haftungsvermittlerschicht, wenn sie, wie in den Formeln (7.12) bis (7.13) ausgeführt, ein geringes E-Modul aufweist, auch die innere Verspannung verringern, indem sie die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entstehende Verspannung von Substrat und Funktionsschicht ausgleicht. Ohne die Haftungsvermittlerschicht fällt die innere Verspannung an der Grenzfläche ab. Mit der Haftungsvermittlerschicht teilt sich die innere Verspannung auf zwei Grenzflächen auf.

7.3 Stand der Technik bei der Haftung vonSchichten auf Kunststoffsubstraten

In diesem Abschnitt wird der Stand der Technik bezüglich der Schichthaftung beschrieben. Haftung ist für die meisten Beschichtungen ein entscheidender Faktor. Für viele Schichten ist es entscheidend, dass sie während ihrer Verwendung fest mit ihren Substraten verbunden bleiben. Dazu gibt es verschiedene Ansätze. Haftungsverbesserung durch Pufferschichten zur Verringerung der Schichtspannung wird von J.-1. Han beschrieben [48]. Bichler et al. [49] und Hegemann et al. [50] verwendeten Sauerstoffplasma, das auf verschiedenen Polymersubstraten die Haftung mancher Polymer-, Metall- oder Metalloxidschichten verbessert oder verschlechtert. Auf Metallsubstraten konnte in [51] die Haftung mit Sauerstoffplasma erheblich verbessert werden. Gerade auf Polymeroberflächen wird bei oxidativen Vorbehandlungen in [52], [53] und [54] die Bildung von *low molecular weight oxidized materials* oder kurz LMWOM in Form von nicht geschlossenen Filmen auf den Oberflächen beobachtet. Dieser Film wirkt sich negativ auf die Haftung aus.

8. Benetzung

Benetzung beschreibt die Wechselwirkung der Oberfläche eines Materials mit den Oberflächen eines oder mehrer unterschiedlicher Materialien. Dabei geht es im Rahmen dieser Arbeit um die Wechselwirkung mit den Oberflächen von Flüssigkeiten und der Atmosphäre. Zieht die Oberfläche den Kontakt mit der Atmosphäre der Benetzung mit der Flüssigkeit vor, wird, wenn es sich bei der Flüssigkeit um Wasser handelt, von hydrophobem Verhalten gesprochen. Im umgekehrten Fall liegt hydrophiles Verhalten vor. Darauf beruhen der Kapillareffekt, die Antihaftbeschichtung von Teflonpfannen sowie ganz allgemein hydrophobe oder hydrophile Oberflächen. Daneben ist die Einstellung verschieden hoher Oberflächenenergien in der Biotechnologie wünschenswert, da einige Mikroorganismen und Zellen unterschiedlich auf hydrophile oder hydrophobe Oberflächen reagieren.

8.1 Modell zur Beschreibung der Benetzung

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche ist eine Konsequenz ihrer Oberflächenenergie sowie ihre Wechselwirkung mit einer Flüssigkeit und einem Gas bzw. einer weiteren Flüssigkeit. Die Oberflächenenergie eines Körpers ist die Energie pro Fläche, die benötigt wird, um eine neue Oberfläche zu erzeugen. Die Bestimmung der Oberflächenenergie ist v. a. bei Festkörpern nur indirekt möglich. Das Problem ist, dass es nicht möglich ist, eine freie Oberfläche eines Festkörpers zu erzeugen bzw. diese zu vergrößern, ohne eine schwer zu bestimmende Menge an Energie für andere Prozesse, hauptsächlich Verformung, aufzuwenden. Eine Möglichkeit, die Oberflächenenergie eines Festkörpers indirekt zu messen, ist die Bestimmung des Kontaktwinkels, der sich einstellt wenn auf der Oberfläche eine Flüssig/Gas-Grenzschicht erzeugt wird. Dabei gilt die Youngsche Gleichung:

$$\sigma_{LG} \cos \vartheta = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} \,. \tag{8.1}$$

Wobei σ_{SG} die Oberflächenenergie des Festkörpers, σ_{LG} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_{LS} die Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit und ^{*Q*} den Kontaktwinkel beschreiben. Die Richtung der Vektoren ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Oberflächenenergien lassen sich in verschiedene Einzelkomponenten, resultierend aus verschiedenen Effekten, aufteilen. Bei all diesen Effekten handelt es sich letztlich um elektromagnetische Wechselwirkungen. Dabei können die Effekte nach Owens und Wendt [55] und Rabel und Kaelble in zwei Klassen eingeteilt werden. Das sind die polare Oberflächenenergie, die Wechselwirkungen zwischen Dipolen und die disperse Oberflächenenergie, zwischen induzierten Dipolen. Es gilt:

$$\sigma = \sigma^{d} + \sigma^{p} \,. \tag{8.2}$$

Die oben aufgezählten Wechselwirkungen sind alle von anziehender Natur. Dagegen wirkt als Abstoßungskraft die Pauli-Repulsion, ein quantenmechanischer Effekt, der sich direkt aus dem Pauliprinzip ergibt. Dieses besagt, dass sich Elektronen mit gleichem Spin nicht im gleichen Orbital befinden können.



Abbildung 13: Ein auf einer Oberfläche ruhender Tropfen. Die Vektoren σ_{xy} zeigen die Oberflächenspannungen bzw. -energien. Der Winkel 9 bezeichnet den Flüssigkeitskontaktwinkel. Eigene Darstellung in Anlehnung an [56].

Weiterhin muss noch das Konzept der Adhäsionsarbeit eingeführt werden. Die Adhäsionsarbeit entspricht der Energie, die frei wird, wenn zwei Oberflächen zusammengeführt werden. Nach S. Wu [57] kann für die Adhäsionsarbeit

$$W_{AB} = 2\Phi \frac{2\sigma_A \sigma_B}{\sigma_A + \sigma_B}$$
(8.3)

angenommen werden. Dabei ist $0,5 < \Phi < 1,15$, wobei üblicherweise ein Wert von 1 eingesetzt wird. Damit gilt:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - W_{AB}. \tag{8.4}$$

Das bedeutet, dass die Grenzflächenenergie einer Grenzfläche zwischen zwei Stoffen der Oberflächenenergie der beiden Stoffe entspricht, abzüglich der Adhäsionsarbeit. Aus den Gleichungen (8.2), (8.3) und (8.4) folgt:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{S}^{d} + \sigma_{S}^{p} + \sigma_{L}^{d} + \sigma_{L}^{p} + \left(-\right) 4\Phi\left(\frac{\sigma_{S}^{d}\sigma_{L}^{d}}{\sigma_{S}^{d} + \sigma_{L}^{d}} + \frac{\sigma_{S}^{p}\sigma_{L}^{p}}{\sigma_{S}^{p} + \sigma_{L}^{p}}\right).$$
(8.5)

Mit (8.1) eingesetzt in (8.5) ergibt sich:

$$\sigma_{\rm L} (1 + \cos \theta) - 4\Phi \left(\frac{\sigma_{\rm S}^{\rm d} \sigma_{\rm L}^{\rm d}}{\sigma_{\rm S}^{\rm d} + \sigma_{\rm L}^{\rm d}} + \frac{\sigma_{\rm S}^{\rm p} \sigma_{\rm L}^{\rm p}}{\sigma_{\rm S}^{\rm p} + \sigma_{\rm L}^{\rm p}} \right) = 0.$$
(8.6)

Durch eine Messung des Kontaktwinkels mit mindestens zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen können der polare und disperse Anteil der Oberflächenenergien des Festkörpers bestimmt werden. Auf realen Oberflächen kann zusätzlich ein Effekt, der Kontaktwinkelhysterese genannt wird, beobachtet werden: Wird der Tropfen, an dem der Kontaktwinkel bestimmt wird, vergrößert oder verkleinert, ergeben sich unterschiedlich große Kontaktwinkel. Der Grund dafür ist, dass der Kontaktwinkel auf realen Oberflächen ein Spektrum von Werten annehmen kann, von denen der sog. Vorrückrandwinkel und der Rückzugsrandwinkel ein Maximum bzw. Minimum darstellen. Das Spektrum entsteht durch lokale Störungen der Oberfläche. Diese Störungen können die Dreiphasenlinie lokal "festhalten"

oder verformen, wenn sie bei Volumenänderung des Tropfens von ihr überstrichen werden. Dabei verändert sich der makroskopische Kontaktwinkel.

8.2 Parameter zur Einstellung der Benetzungseigenschaften

Die Benetzungseigenschaften ergeben sich, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, aus der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Daneben können durch Einstellen einer geeigneten Oberflächenrauhigkeit auf einer hydrophoben Oberfläche Kontaktwinkel von teilweise sogar über 150° erreicht werden. Man spricht dann von superhydrophoben Oberflächen oder dem Lotuseffekt[®]. Dies wird erreicht, indem die Kontaktfläche von Wasser und der Oberfläche verringert wird. Dazu muss eine Oberflächenrauhigkeit vorliegen, die es der Flüssigkeit erlaubt, in den "Tälern" kleine Luftbläschen einzuschließen, wie es von Cassie und Baxter [58] beschrieben wird. Im Rahmen der Arbeit wurden die Benetzungseigenschaften nur durch Variation der Zusammensetzung der Oberfläche beeinflusst. Dabei wurde ausgenutzt, dass ein großer Anteil von Methylgruppen an der Oberfläche zu einer hohen dispersen Oberflächenenergie und ein großer Anteil von polaren Gruppen (-OH- oder =O- Gruppen) zu einer hohen polaren Oberflächenenergie führt [59].

8.3 Anti-fogging-Bedingungen

Anti-fogging ist eine Funktion der Oberfläche, die ein Beschlagen verhindert. Beschlagen ist die Kondensation einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche unter Bildung von einzelnen kleinen Tröpfchen. Dies ist in einigen Anwendungen wünschenswert, da an einem dichten Tröpfchenfilm durch Brechung, Beugung und Streuung diffuse Strahlung entsteht. Ein mit einem Tröpfchenfilm belegtes transparentes Material erscheint dann milchig. Dahinter liegende Objekte sind ab einer gewissen Tröpfchendichte nicht mehr zu erkennen. *Anti-fogging* kann beispielsweise erreicht werden, wenn die Oberfläche so hydrophil ist, dass die Tröpfchen aufgrund des niedrigen Kontaktwinkels nicht dicht auf der Oberfläche sitzen können, sondern zu einem dünnen und gleichförmigen Film zerfließen, und so die Sicht nicht mehr merklich beeinflussen.

8.4 Stand der Technik bei der Modifikation der Benetzbarkeit von Oberflächen

Um Oberflächen mit speziellen Benetzungseigenschaften zu schaffen, stehen eine Vielzahl von Materialsystemen zur Verfügung. Für hydrophobe Oberflächen wird in der Regel eine PTFE-Schicht erzeugt. Dazu kann ein Plasmaprozess mit CHF₃ als Precursorgas verwendet werden. Solche Behandlungen können beispielsweise Oberflächen mit einem Kontaktwinkel für Wasser von 175° erzeugen [60]. In [61] wird auf diese Weise eine Oberfläche mit einer Oberflächenenergie von 4,7 mN/m hergestellt. In [62] wird mit einem anderen fluorhaltigen Precursor (Perfluorooktylacrylat) ein Kontaktwinkel mit Wasser von 168° mit einer Kontaktwinkelhysterese von nur 3° erreicht. Für diese Werte werden der hohe Anteil von CF₂- und CF₃-Gruppen sowie die Morphologie der Oberfläche verantwortlich gemacht. Hydrophile Oberflächen können zum Beispiel durch die Plasmapolymerisation von n-Vinyl-2-Pyrrolidon erzeugt werden [63]. Dabei konnten Vorrückrandwinkel von 32° mit einer Hysterese von 15,4° erreicht werden. Dabei stellen die Lactam-Ringe in der plasmapolymerisierten Schicht die polaren Gruppen auf der Oberfläche dar. Ebenfalls sehr hydrophile Oberflächen (Kontaktwinkel mit Wasser von 15°) können durch Plasmapolymerisation von Acrylsäure erzeugt werden [64]. Ein Materialsystem mit dem sowohl hydrophile als auch hydrophobe Oberflächen hergestellt werden können, ist ORMOCER[®]. Damit wurden Kontaktwinkel mit Wasser von wahlweise unter 30° bis über 110° erreicht [65].

9. Kratzschutz

Ein Sammelbegriff für Beschädigungen, die die Oberfläche betreffen, ist Kratzer. Kratzer entstehen durch Gebrauch, Unfälle, oder durch unvermeidbare Umwelteinflüsse wie Reibung (Staub im Wind, ständige Berührung mit anderen Gegenständen, usw.). Oberflächen sollten während ihrer Lebensdauer frei von Beschädigungen bleiben. Dafür gibt es nicht nur ästhetische Gründe. Bei dünnen Schichten können Kratzer die Schichten völlig durchdringen, was besonders im Fall von Barriereschichten zu Schichtversagen führt.

Daneben vermindern Kratzer die Transparenz eines Materials. Das ist in manchen Fällen erwünscht (Milchglas), in den meisten dagegen nicht (Brillenglas, Schutzscheiben, etc.) [66]. Glas ist ein Material, das einen hohen Widerstand gegenüber Zerkratzen aufweist, Kunststoff hingegen nicht. Soll Glas durch Kunststoff ersetzt werden, stellt sich auch die Frage, wie eine zufriedenstellende Kratzfestigkeit erreicht werden kann. Prinzipiell können dazu Hartstoffschichten auf die zu schützende Oberfläche aufgebracht werden. Die Schichten und die Beschichtungsprozesse müssen dazu folgenden Anforderungen genügen:

- Die Schichten müssen auf der Oberfläche haften.
- Der Beschichtungsprozess darf die Oberfläche nicht beschädigen.
- Die Schichten müssen ggf. transparent sein.
- Je nach Substrat müssen die Schichten flexibel sein.

Es gibt verschiedene Methoden, solche Schichten zu erzeugen: Sol-Gel-Verfahren [66], Verwendung von harten Füllstoffen im Substrat [67] und Plasmabeschichtung [68], [69]. Diese Arten von Beschichtungen sind nicht neu, aber trotzdem von einiger Bedeutung und von wirtschaftlichem Interesse. Es ist deshalb bei Multifunktionsschichten wünschenswert, wenn sie einen nennenswerten Widerstand gegenüber Zerkratzen vorweisen können.

10. Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Messgeräte und Verfahren beschrieben, die in der Arbeit verwendet wurden. Dazu gehören die Methoden, mit denen die Funktionen der Schichten gemessen wurden, sowie weitere Analyseverfahren zur Bestimmung weiterer Schichteigenschaften.

10.1 Schichtbildendes Plasma mit dem Hexamethyldisiloxan-Sauerstoff-Stickstoff Precursorensystem

Wie sich aus Vorversuchen zu den in den nächsten Kapiteln beschriebenen gewünschten Schichteigenschaften ergab, sollten die Schichten dünn (< 1 μ m), defektfrei und homogen sein. Als Anforderungen an den Plasmaprozess ergaben sich daraus:

- Eine niedrige Temperaturbelastung der Substratoberfläche, um die Polymersubstrate nicht zu schädigen.
- Möglichst keine schichtbildenden Reaktionen in der Gasphase, da deren Produkte in Form von Staub auf die Oberflächen gelangen und Defekte erzeugen können.

 Abscheideraten unter 10 nm/s, da sonst eine genaue Kontrolle der Schichtdicke nicht mehr gewährleistet ist.

Als Prozessgase wurden Sauerstoff, Stickstoff und Hexamethyldisiloxan ver-Mit wendet. diesen Prozessgasen konnten mit Oxidationsund Vernetzungsreaktionen SiO_x- und Plasmapolymerschichten erzeugt werden. Dabei konnte ein Sauerstoff zu Silizium Verhältnis von nahe 2 zu 1 erreicht werden, so dass im Folgenden von SiO₂-Schichten gesprochen wird. Die SiO₂-Schichten wurden mit einem Gemisch von Sauerstoff und HMDSO mit hohem Sauerstoffanteil und hoher eingekoppelter elektrischer Leistung hergestellt. Das sorgt dafür, dass reaktiver Sauerstoff zur Verfügung steht, um den Kohlenstoffanteil des HMDSO zu flüchtigen Produkten und das Silizium zu SiO₂ zu oxidieren. Das Verhältnis von Sauerstoff zu HMDSO war 20 zu 1. Die Plasmapolymerschichten wurden bei geringer Leistung unter Beimischung von Stickstoff anstatt Sauerstoff erzeugt. Der an sich inerte molekulare Stickstoff wurde der Gasmischung beigefügt, um die Abscheiderate zu erhöhen. Der Stickstoff verändert die durchschnittliche Weglänge, die die reaktiven Bestandteile des Plasmas im Reaktor zurücklegen bis sie reagieren [3]. Der Stickstoff wurde nicht in die Schichten eingebaut. Eine Beschreibung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von den Plasmaparametern findet sich in Kapitel 11.

10.2 Verfahren zur Bestimmung der Barriereeigenschaften

Zur Bestimmung der Permeationsraten wurden zwei grundsätzlich verschiedene Messmethoden verwendet. Eine Methode, die Coulometrie, kann sowohl zur Messung der *water vapor transmission rate* als auch zur Messung der *oxygen transmission rate* verwendet werden. Für die Messung der WVTR wurden ein Coulometer des Modells WDDG von der Firma Brugger sowie ein Aquatran-1
der Firma Mocon verwendet. Bei beiden Geräten wird das zu messende Substrat in eine Diffusionszelle eingespannt und trennt diese, wie in Abbildung 14 gezeigt, in eine Beaufschlagungszelle und eine Messzelle. Die Beaufschlagungszelle wird konstant mit feuchtem Stickstoff für WVTR-Messungen bzw. Sauerstoff für OTR-Messungen durchspült. Die Messzelle ist über Rohre mit einem Detektor verbunden. Im Detektor findet eine elektrolytische Reaktion



Abbildung 14: Schemazeichnung der Diffusionszelle eines coulometrischen Geräts zur Bestimmung von Permeationsraten. In der Beaufschlagungszelle (rechts) wird eine konstante Konzentration von Sauerstoff (für OTR Messungen) bzw. feuchtem Stickstoff (für WVTR Messungen) bereitgestellt. In der Messzelle (links) wird das Permeat, das durch Substrat und Barriere diffundiert, mit einem Stickstoffstrom zum Detektor transportiert.

statt. Dabei wird über die Messung der dabei erzeugten elektrischen Ladung die Menge des Permeats bestimmt. Das zur Messung von OTR verwendete Gerät Oxtran 20/1 funktioniert ähnlich, verwendet aber einen anderen Detektor. Die Auflösungsgrenzen der Geräte sind in Tabelle 5 aufgelistet. Das Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung in Freising führte die Messungen am Aquatran-1 und Oxtran 20/1 durch und das Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik in Dresden führte die Messungen am Brugger WDDG und Oxtran 20/1 durch.

Auf einem ganz anderen Prinzip basiert der Kalziumtest. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Methoden ist er ungleich aufwändiger, dafür aber wesent-

lich empfindlicher und zusätzlich ortsaufgelöst. Für diese Methode wird auf der Probenoberfläche ein Spiegel aus metallischem Kalzium aufgebracht und die verspiegelte Oberfläche mit einer Glasplatte verklebt. Das erfordert einen hohen Geräteaufwand, da der Kalziumspiegel unbedingt vor Feuchtigkeit geschützt werden muss. Üblicherweise werden die erforderlichen Prozessschritte in einer *glovebox* durchgeführt. Zur Messung wird die Rückseite der Probe definierten Bedingungen ausgesetzt. Durch die Probe diffundierendes Wasser und Sauerstoff oxidieren das metallische Kalzium zu transparentem Ca(OH)² [70]. Dabei sind bei defektdominierter Permeation die Schichtdefekte in frühen Stadien der Messung klar zu erkennen. Der Kalziumspiegel wird in der Nähe der Defekte zuerst oxidiert. Der Aufbau ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Änderung der Transparenz der Probe wird mit einer Kombination aus Lampe und



Abbildung 15: Schematische Zeichnung der Kalziumtestmethode. Die Barriereschicht wird mit einem Kalziumspiegel versehen und mit einer Glasplatte verklebt. Das Permeat durchdringt Substrat und Barriere (rot angedeutet) und oxidiert den Kalziumspiegel. Dabei wird der Spiegel zunächst um die Defekte herum oxidiert (weißer Fleck). So lässt sich die Defektdichte abschätzen.

Photodiode bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass die Transparenz über den ganzen Spiegel gemessen werden muss. Es kann keine Aussage über die Qualität der Barriereschicht gemacht werden, wenn beispielsweise nur die Änderung der Transparenz zwischen den Defekten bestimmt wird. Die Permeationsrate der Barriereschicht setzt sich zusammen aus der Permeation durch die Schicht selber und der Permeation durch Schichtdefekte. Beide Effekte tragen zur Permeation bei, sie können nicht losgelöst voneinander betrachtet werden. Eine Schicht mit hervorragenden Barriereeigenschaften bzgl. der Schicht, aber einer hohen Defektdichte und damit einhergehend hoher Permeation durch diese Defekte ergibt keine hervorragende Diffusionsbarriere. In dem Sinn ist es auch nicht zulässig, den gesamten Zwischenraum zwischen Glasplatte und Kalziumspiegel mit Klebstoff zu versiegeln. So ein Vorgehen würde die laterae Bewegung des Permeats einschränken. Damit würde die Messmethode letztlich verfälscht, da im Bereich der Defekte Punkte entstehen würden, an denen lokal kein Kalzium mehr zur Reaktion mit dem Permeat zur Verfügung steht. Dadurch würde eine geringere Permeationsrate suggeriert, indem ein künstlitortuos path mechanism in der Messzelle geschaffen wird. Die cher Messbedingungen bei den Permeationsmessungen waren bei WVTR: DIN 53 122-2-A; 38°C, 90% rel. Luftfeuchtigkeit und bei OTR: DIN 53 380-3; 23°C, 0% rel. Luftfeuchtigkeit. Die Eigenschaften, insbesondere die unteren Auflösungsgrenzen, sind in Tabelle 5 dargestellt.

Verfahren	Mechanismus	Messgröße	Auflösung
Brugger WDDG		WVTR	~10 ⁻² g/(m ² d)
Aquatran-1	Coulometrie	WVTR	5*10 ⁻⁴ g/(m ² d)
Oxtran 20/1		OTR	~10 ⁻² cm ³ /(m ² d bar)
Kalziumtest	Messung der Änderung der		Die Ca-Oberfläche ist
	Transparenz eines Kalzium-	WVTR /	gegenüber Wasser etwa
	Spiegels bei der Oxidation	OTR	10-fach empfindlicher als
	durch das Permeat		gegen Sauerstoff [71]

Tabelle 5: Eigenschaften der Verfahren zur Messung der Permeationsrate

10.3 Verfahren zur Messung der Staubdichte

Die häufigste Art von Defekten, die bei den Innenbeschichtungen der Kanister auftreten, sind Staubpartikel, die sich bei Gasphasenreaktionen im Plasma bilden. Diese Partikel können sich im Laufe der Abscheidung auf der Wand absetzen und so lokal die Schichtabscheidung stören. Um die Schichtqualität verbessern zu können, ist es somit notwendig, die Staubbildung quantifizieren zu können. Bei sehr hohen Staubdichten ist es ausreichend, die Kanister schwarz zu färben und von den Kanistern nach den Abscheidungen Fotografien anzufertigen. Bei sehr hohen Staubdichten ist der weiße Staub auf schwarzem Hintergrund sehr gut zu erkennen. Bei geringeren Staubdichten, die trotzdem noch einen großen Einfluss auf die Barriereeigenschaften haben, kann die Staubdichte nicht mehr direkt bestimmt werden. Dafür wurde folgendes Verfahren entwickelt: Die zu vermessenden Proben werden unter schräger Beleuchtung (Ringlicht) bei unterschiedlichen Vergrößerungen (typischerweise 100-fach, 200-fach und 1000-fach) mit einer Kamera unter Zuhilfenahme eines Mikroskops fotografiert. Werden als Proben Substrate, wie beispielsweise polierte Stücke von Si-Wafern verwendet, entsteht ein sehr starker Kontrast zwischen der Oberfläche und den Staubpartikeln. Aufgrund der schräg einfallenden Beleuchtung gelangt kein Licht, das von der Oberfläche reflektiert wird, ins Objektiv. An den Partikeln wird das Licht jedoch diffus reflektiert. Ein Teil davon erreicht das Objektiv. Die Probenoberfläche erscheint schwarz, die Partikel weiß. Für die Auswertung der Bilder wurde die Freeware Image J verwendet. Damit wurden die Bilder erst in Graustufenbilder umgewandelt und alle hellen Pixel ausgezählt. Um das Bildrauschen auszufiltern, wurden nur Pixel erfasst, die zu einem zusammenhängenden Körper von Pixeln (also einem Partikel) gehören, zu dem mindestens vier Pixel gehören. Ausgewertet wurde nur die Anzahl der gezählten Körper, nicht die Fläche der Pixel. Je nach den Belichtungsverhältnissen, der Größe der Partikel und der Partikeldichte bildet sich um die Partikel ein Halo, der die tatsächliche Größe der Partikel

verschleiert und so die Bestimmung der Fläche unmöglich macht.

10.4 Verfahren zur Bewertung der Schichthaftung

Zur Beurteilung von Haftung und Kratzfestigkeit wurden drei Verfahren verwendet. Zur Bestimmung der Haftung wurde der Gitterschnitttest nach DIN ISO 2409 angewandt. Dabei wird die beschichtete Oberfläche mit einem Spezialwerkzeug, bestehend aus sechs parallelen Klingen, über Kreuz eingeritzt. Dabei entsteht ein schachbrettartiges Muster, dessen Felder durch die Schnittfurchen voneinander getrennt sind. Über das Schachbrett wird ein Klebeband mit einer Adhäsionskraft von 6-10 N pro 25 mm Breite geklebt und nach fünf Minuten wieder abgezogen. Zur Beurteilung des Tests wird die so behandelte Oberfläche mit einem Mikroskop betrachtet und das Ausmaß der Beschädigung, die durch das Abziehen des Klebebands entstanden ist, beurteilt. Je nach Beschädigung wird die Oberfläche in Klassen von null bis fünf kategorisiert. Die Kategorien, genannt Gitterschnittkennwert, sind in Tabelle 6 aufgelistet. Beim Vergleich von Proben mit unterschiedlichem Gitterschnittkennwert ist zu beachten, dass es sich dabei um keine lineare Skala handelt. Die betrachteten Schichten waren in der Regel weniger als 1 µm dick. Deswegen konnten die Bruchkanten nicht direkt erkannt werden. Die An- bzw. Abwesenheit der Schichten konnte nur über Interferenzfarben erkannt werden. Die Interferenz bildet sich zwischen den Oberflächen von Substrat und Schicht. Die Oberflächen von PET, PC und die der abgeschiedenen Schichten waren glatt genug, um Interferenzeffekte auszubilden. Die Areale mit Schicht und ohne Schicht konnten anhand von Farbunterschieden unterschieden werden. Bei HDPE dagegen war das nicht möglich. Die Oberfläche ist zu rau. Aufgrund diffuser Reflexion bilden sich keine kohärenten stehenden Wellen aus und Interferenz kann nicht beobachtet werden. Einzig der gefühlte Widerstand beim Abreißen des Klebebands lässt einen gewissen Rückschluss auf die Haftung zu. In Abbildung 16 sind beschichtete Oberflächen von PC und HDPE nach dem Gitterschnitttest dargestellt. Um über die in Abschnitt 7.1 vorgestellten Formeln die innere Verspannung der Schicht(en) bestimmten zu können, wurde

Tabelle 6: Beurteilung der Oberfläche nach Gitterschnitttest nach DIN ISO 2409

Gitterschnitt- kennwert	Skizze	Beschreibung
0		Keine Beschädigung
1		An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind klei- ne Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche ist nicht größer als 5% der Gitterschnittfläche.
2		Die Beschichtung ist längs der Schnittränder und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche ist größer als 5%, aber nicht größer als 15 % der Gitterschnittfläche.
3		Die Beschichtung ist längs der Schnittränder teil- weise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind teilweise oder ganz abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche ist größer als 15%, aber nicht größer als 35% der Gitterschnittfläche.
4		Die Beschichtung ist längs der Schnittränder in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche ist größer als 35%, aber nicht größer als 65% der Gitterschnittfläche.
5		Die unter Gitterschnittkennwert 4 aufgelisteten Kriterien werden in mindestens einem Punkt

5

überschritten

der Biegungsradius des beschichteten Substrats gemessen. Dazu wurden Streifen des Substrats auf zwei 8 cm voneinander entfernte Sockel gelegt. Um den Effekt der Schwerkraft auszugleichen, wurden die Streifen von beiden Seiten vermessen und ein Mittelwert gebildet. Die Kratzfestigkeit wurde getestet, indem die Proben beschichtet, eingespannt und mit feiner Stahlwolle bei einem Druck von 7 kPa zerkratzt wurden. Die Stahlwolle wurde auf der Oberfläche 10-mal hin und her bewegt. Die Schädigung der Oberfläche wurde mit einem Transmissionsphotometer bestimmt. Es wurde die Transparenz vor und nach dem Zerkratzen bestimmt und daraus die prozentuale Abnahme der Transparenz berechnet.



Abbildung 16: Mikroskopische Aufnahmen in 30-facher Vergrößerung von Gitterschnitten auf Polycarbonat (links) und auf HDPE (rechts). Aufgrund von optischer Interferenz sind links die abgeplatzten Stellen sehr gut zu erkennen. Auf beschichtetem HDPE bildet sich zwischen den Oberflächen keine Interferenz. Die abgeplatzten Stellen sind nicht zu erkennen.

10.5 Verfahren zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften

Zur Messung der Benetzungseigenschaften wurden die Kontaktwinkel der Oberflächen mit verschiedenen Flüssigkeiten gemessen. Dazu wurde ein Goniometer OCA40 von DataPhysics GmbH verwendet. Das Gerät wird mit der Software SCA20 angesteuert. Zur Messung wurden mit Hilfe einer Kanüle 3 µL der Messflüssigkeit auf die Oberfläche aufgesetzt. Die Kanüle wurde entfernt und der Vorrückrandwinkel auf beiden Seiten des Tropfens gemessen, womit Ungenauigkeiten resultierend aus verkippten Oberflächen eliminiert werden konnten. Zur Bestimmung des Rückzugsrandwinkels wurde das Volumen des Tropfens reduziert, bis ein Zurückschreiten der 3-Phasen-Punkte zu erkennen war. Der Rückzugsrandwinkel wurde ebenfalls an beiden Seiten des Tropfens bestimmt. Als Testflüssigkeiten wurden Wasser, Diiodmethan und Ethylenglykol verwendet.

10.6 Messung der Schichtdicke mittels spektroskopischer Ellipsometrie

Zur Bestimmung der Dicke der erzeugten Schichten wurde ein spektroskopisches Ellipsometer vom Typ SE 800 der Firma Sentech verwendet. Ellipsometrie beruht auf der Messung der Änderung der Polarisation von Licht bei der Reflektion an einer Oberfläche. Licht kann als transversale elektromagnetische Welle beschrieben werden. Dabei ist das magnetische Feld immer orthogonal zum Elektrischen ausgerichtet. Die Ausrichtung des elektrischen Feldes zur Ausbreitungsachse einer Lichtwelle, wird als Ihre Polarisation bezeichnet. Dabei kann die Ausrichtung als Summe der Anteile in x- und yRichtung beschrieben werden. Wenn die Phasen der Feldkomponenten in xund y-Richtung zueinander verschoben sind, ergibt sich ein resultierender Feldvektor, der spiralförmig um die Ausbreitungsachse rotiert. In Abbildung 17 sind zwei Fälle von Phasenverschiebung dargestellt: zirkular und elliptisch polarisiertes Licht. Bei zirkular polarisiertem Licht sind die Phasen der x- und y-Komponenten des elektrischen Feldes (E_x und E_y) um $\pi/2$ verschoben, bei elliptisch Polarisiertem Licht z.B. um $\pi/4$. Im Sonderfall, wenn die Phasen um π verschoben sind, ergibt sich linear polarisiertes Licht. Wenn Lichtwellen auf



Abbildung 17: Unterschiedlich polarisierte Lichtwellen: Oben die Feldkomponenten E_x und E_y , Links zirkular, rechts elliptisch polarisiertes Licht. Die Feldvektoren sind um $\pi/2$, bzw um $\pi/4$ verschoben. Unten ist die Vektoraddition von E_x und E_y dargestellt. Der elektrische Feldvektor beschreibt links eine kreisrunde Spirale, rechts eine Ellipse um die Ausbreitungsachse. Eigene Darstellung in Anlehnung an [72]

die Oberfläche eines Substrats unter einem Winkel θ_i zur Oberflächennormalen treffen, spannen Ausbreitungsrichtung und die Oberflächennormale eine Ebene auf, die als Einfallebene bezeichnet wird. Um die Beschreibung zu vereinfachen, werden die Richtungsvektoren E_x und E_y parallel bzw. senkrecht

zu dieser Ebene ausgerichtet. An der Grenzfläche gilt, für die Feldanteile parallel zur Ihr, die Kontinuitätsbedingung. Das heißt, dass die Summen der einfallenden, transmittierten und reflektierten Anteile des elektrischen und magnetischen Feldes gleich null sind. Das bedeutet, dass die Feldanteile parallel zur Einfallebene vom Einfallswinkel beeinflusst werden, die Feldanteile senkrecht dazu aber nicht. Das führt dazu, dass sich die Polarisation verändert. Außerdem wirkt sich der optische Absorptionskoeffizient des Substrats auf den Phasensprung, den der parallele Anteil der Lichtwellen erfährt, aus. Die Änderung der Polarisation des reflektierten Lichts hängt also vom Einfallswinkel und dem komplexen Brechungsindex des Substrats ab. Die für die Ellipsometrie üblichen Lichtquellen sind nicht über die ganze Länge des Strahlengangs kohärent. Das heißt, es kommen alle in Abbildung 17 (unten) möglichen Feldvektoren, also die ganze Ellipse, im Detektor an. Gemessen wird die Lichtintensität bei verschiedenen Winkeln zur Ebene des einfallenden Lichts. So können die Stokes Parameter [72] bestimmt werden, aus denen sich Psi und Delta berechnen lassen. Wenn die Oberfläche des Substrats mit einem dünnen Film bedeckt ist, finden, zusätzlich zur Reflektion an der Grenzfläche von Film und Substrat, auch noch Reflektionen an der Oberfläche des Films statt. Es ergibt sich eine unendliche Folge von reflektierten und transmittierten Lichtstrahlen. Das ist in Abbildung 18 dargestellt. Für die Änderung der Polarisation lässt sich die Folge als ein effektiver Brechungsindex zusammenfassen. Dann ist die Änderung der Polarisation von den komplexen Brechungsindizes von Film und Substrat und von der Dicke des Films abhängig. Auch wenn Ñ_{substrat} bekannt ist, ergeben sich daraus zwei gemessene Größen und drei Unbekannte. Das System ist nicht eindeutig lösbar. Bei Spektroskopischer Ellipsometrie wird nicht monochromes Licht, sondern ein bekanntes Lichtspektrum verwendet. Es kommt also der Verlauf des Brechungsindex, abhängig von der Wellenlänge, als weitere Gleichung dazu. Damit ist das System wieder lösbar. Im Rahmen der Arbeit wurde für den Verlauf des

Brechungsindex das Cauchy-Modell verwendet. Der Verlauf des Brechungsindex wird dabei durch die Formel

$$\mathbf{n'}_{(\lambda)} = \mathbf{n'}_0 + 100 \frac{\mathbf{n'}_1}{\lambda^2} + 100\ 000 \frac{\mathbf{n'}_2}{\lambda^4}$$
(10.1)

beschrieben. Das empirische Cauchy-Modell gilt für nicht absorbierende Schichten im Wellenlängenbereich von etwa 300 nm bis 800 nm. Das war bei den vermessenen Schichten der Fall. Es können auch mehrere Schichten auf der Oberfläche eines Substrats beschrieben werden. Allerdings steigt dann die Zahl der Unbekannten. Um eine eindeutige Lösung zu erhalten, muss dann zusätzliche Information über die Schichten bekannt sein. Zum Beispiel über die Messungen von Proben mit unterschiedlichen Schichtdickenverhältnissen. Weitere Informationen zur spektroskopischen Ellipsometrie finden sich in [72, 73]. Um aus den Messungen Werte für den Brechungsindex sowie die



Abbildung 18: Reflektionen von Licht an einem mit einem Film bedeckten Substrat. Das reflektierte Licht stellt eine Überlagerung der an den Grenzflächen reflektierten und transmittierten Lichtstrahlen dar. In die Änderung der Polarisation fließt neben $\tilde{N}_{substrat}$ auch \tilde{N}_{Film} und die Dicke des Films d ein. Eigene Darstellung in Anlehnung an [73]

Schichtdicke zu gewinnen, wurden n'_(A) und die Schichtdicke, über die in [72] beschriebenen Formeln, an die Messwerte angefittet. Die Kurvenanpassungen wurden, anhand der mittleren quadratischen Abweichung zwischen Messung und Modell, bewertet. Dabei muss beachtet werden, dass das Cauchy-Modell und das der Ellipsometrie zugrunde liegende Modell, nur für Schichten bis et-

wa 1000 nm gut gilt. In diesem Bereich konnte ein systematischer Zusammenhang, dargestellt in Abbildung 19, zwischen Schichtdicke und der mittleren quadratischen Abweichung beobachtet werden. Der Verlauf der mittleren



Abbildung 19: Verlauf der mittleren quadratischen Abweichung der Kurvenanpassungen aufgetragen über der Schichtdicke. Die vermessenen Schichten bestanden aus SiO₂ oder pp-HMDSO. In den meisten Fällen lag der Brechungsindex n'o bei 1,4. Die dunkelbraunen Messpunkte bezeichnen Fälle in denen der gemessene Brechungsindex darunter lag. Sie stellen Messungen dar, bei denen das verwendete Modell die Realität nicht mehr zufriedenstellend erklärt. Das lässt sich auf inhomogenes Schichtwachstum zurückführen

quadratischen Abweichung lässt sich in zwei Bereiche einteilen:

Bei geringen Schichtdicken gilt der Zusammenhang

$$MSE = 0,13 - 0,013\ln(d_{F,B}).$$
(10.2)

Dies lässt sich durch Grenzflächeneffekte erklären, die nicht abhängig von der Schichtdicke sind und folglich mit sinkender Schichtdicke an relativem Einfluss gewinnen. Es handelt sich dabei jeweils um den Übergang zwischen Substrat und Schicht sowie zwischen Schicht und der Umgebung.

 Bei größeren Schichtdicken findet zunehmend Interferenz zwischen den einfallenden und reflektierten Lichtwellen statt. Dabei werden Ψ und Δ mit sinkender Wellenlänge zunehmend stark beeinflusst. Die Auswirkung dieses Effekts lässt sich nur schwer zu modellieren [74]. Allerdings konnte der Zusammenhang

$$MSE = 0.97 exp\left\{-\frac{111}{d_{F,B}}\right\}$$
(10.3)

beobachtet werden.

Es konnte beobachtet werden, dass Messpunkte deren MSE über dem aus (10.2) bzw. (10.3) berechneten Wert lag, auch im Parameter n'₀ vom erwarteten Wert abwichen. Bei diesen konnte ein n'₀-Wert gemessen werden, der über 1,45 lag. Mit den verwendeten Plasmen konnte der n'₀-Wert der Schichten nicht beeinflusst werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Variation von n'₀ durch inhomogenes Schichtwachstum zustande kommt. Genauer gesagt, könnte dafür eine hohe Partikeldichte in der Schicht oder ein Winkel zwischen den Oberflächennormalen von Substrat und Schicht verantwortlich sein.

10.7 Modell zur Simulation der Gasströmungen

Für die Beschreibung der Strömungen in den Reaktoren wurde die inkompressible Navier-Stokes-Gleichung verwendet. Inkompressibilität von Medien kann angenommen werden, wenn die Machzahl darin den Wert 0,3 nicht überschreitet [75]. Da Temperaturänderungen der Gase ebenfalls nicht berücksichtigt wurden, konnte eine konstante Dichte der Gase angenommen werden. Damit ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left(\vec{v}\vec{\nabla}\right)\vec{v} = -\frac{\nabla \vec{p}}{\rho} + \frac{\mu}{\rho}\Delta\vec{v} + \frac{\vec{f}}{\rho}.$$
(10.4)

Dabei sind \vec{v} , $\nabla \vec{p}$ und \vec{f} vektorielle Größen, die die Geschwindigkeit, den Druckgradienten und die Kraft bezeichnen, welche lokal herrschen bzw. wirken. μ und ρ stehen für die dynamische Viskosität und die Dichte des Mediums. Die Randbedingungen für die Bewegung der Gasteilchen an den Wänden waren v_t=0, wobei v_t für die Bewegung tangential zur Wand steht. Das gilt bei Objektgrößen wesentlich kleiner als die mittlere freie Weglänge. Um den Rechenaufwand zu minimieren, wurden nur ein zum Rest spiegelsymmetrischer Teil der Reaktoren simuliert. An Wänden, die in diesen Modellen Symmetrieebenen darstellen, wurde v_t=0 nicht angenommen. Die Lösung dieser Gleichung erfolgte numerisch nach der Finite Elemente Methode. Dazu wurde die Software Comsol Multiphysics 3.5a verwendet.

10.8 Messverfahren zur Schichtanalyse

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem REM vom Typ Zeiss LEO 1530 VP angefertigt. Dabei wurde eine Feldemissionselektronenquelle verwendet. Ausgewertet wurden die sekundären Elektronen. Für die mikroskopischen Aufnahmen wurde ein digitales Mikroskop vom Typ Keyence VHX 600K verwendet. Dabei wurde die Ringlichtbeleuchtung mit einstellbarem Beleuchtungswinkel benutzt.

Für die XPS-Messungen wurde ein Axis-Ultra-Messsystem der Firma Kratos Analytical verwendet. Für die Anregung der Photoelektronen wurde eine monochromatisierte Röntgenquelle, die den AI-K α Übergang zur Erzeugung der Strahlung nutzt, verwendet. Bei nichtleitenden Probenoberflächen wurde zur Ladungsträgerneutralisation ein Elektronenstrahlsystem verwendet. Das Messsystem ist mit einer Sputterkanone ausgerüstet. Alle Proben wurden vor der Messung 30 s gesputtert, um die Kontamination der Oberfläche mit Kohlenstoff aus der Atmosphäre zu entfernen. Ansonsten wären bis zu 20% mehr Kohlenstoff auf den Oberflächen detektiert worden.

10.9 Statistische Methoden

Einige der in Kapitel 7 und 8 vorgestellten Ergebnisse ermöglichten die Bildung von mathematischen Modellen, die die Eingangsgrößen mit den Ergebnissen verknüpfen. Die Qualität dieser Modelle wurde anhand von zwei statistischen Größen bewertet. Dafür wurden der p-Wert und das Bestimmtheitsmaß (oder der R²-Wert) verwendet. Das Bestimmtheitsmaß wurde mit folgender Formel berechnet:

$$R^{2} = 1 - \frac{\frac{1}{n_{1}} \sum_{n_{1}} (r_{n_{1}} - \bar{r})^{2}}{\frac{1}{n_{2}} \sum_{n_{2}} (y_{n_{2}} - \bar{y})^{2}}$$
(10.5)

Mit den Residuen r_n , also den Differenzen zwischen dem n-ten Messwert und dem n-ten Modellwert y_n . Die beiden Größen r und y bezeichnen die Mittelwerte der Residuen bzw. der Modellwerte. Das Bestimmtheitsmaß gibt an, wie groß der Anteil der Variation der Messwerte ist, der durch das Modell erklärt werden kann. Der p-Wert gibt an, wie wahrscheinlich es ist, die gegebene Verteilung der Messwerte zu erhalten wenn die Null-Hypothese gilt. Als Null-Hypothese wurde angenommen, dass der Variation der Messwerte nur Streuung zugrunde liegt. Ab einem Wert von unter 5%, dem Signifikanzniveau, wurde die Null-Hypothese verworfen.

11. Erzeugung von Multifunktionsschichten auf Flachsubstraten

Zur Herstellung der Schichten wurde zunächst ein Plasmareaktor gebaut und charakterisiert. Dabei wurde besonders die Führung der Prozessgase berücksichtigt. Der Reaktor verfügt über einen temperierbaren Probentisch und ist, je nach Verschmutzungsgrad, in 1 h bis 1 d zu reinigen. Der Reaktor ist in der Lage, Substrate in der Größe DIN A4 aufzunehmen. Für den Reaktor wurde eine Steuerung programmiert, mit der Arbeitspunkte im Parameterraum automatisch eingestellt und gewechselt werden können. Mit dem Reaktor wurden Schichten mit den in den Kapiteln 7 bis 9 beschriebenen Eigenschaften erzeugt.

11.1 Entwurf eines Plasmareaktors für PE-CVD Verfahren auf Flachsubstraten

Zur Herstellung der Beschichtungen der Flachsubstrate wurde ein Parallelplattenreaktor entworfen und gebaut. Eine Schemazeichnung des Reaktors ist in Abbildung 20 dargestellt. An den Entwurf wurden folgende Bedingungen gestellt:

- Ein temperierbarer Probentisch zur Einstellung einer konstanten Probentemperatur während der Plasmabehandlung.
- Keine Bildung von stationären Gaswirbeln im Plasmaraum. Stationäre Wirbel im Plasmaraum sind in Plasmareaktoren in der Regel unerwünscht. Sie sorgen für lokal stark unterschiedliche Aufenthaltszeiten der Precursorgase im Plasma. Weiterhin können in Wirbeln Partikel durch Gasphasenreaktionen gebildet und eine

Weile im Plasma gehalten werden. Beide Faktoren zusammen führen zu einer höheren Defektdichte in der Beschichtung. Einerseits erhöhen Wirbel die Wahrscheinlichkeit, dass Gasphasenreaktionen stattfinden, weil die Reaktanden länger dem Plasma ausgesetzt sind. Andererseits halten sie die durch Gasphasenreaktionen gebildeten Partikel im Plasmaraum fest, so dass sie weiter wachsen können, bis sie zu schwer sind, um weiter vom Wirbel gehalten zu werden und auf die Substratoberfläche gelangen können.

- Keine Zündung von Plasmen außerhalb des Plasmaraums: Diese Plasmen verbrauchen Energie, die nicht mehr für die gewünschte Plasmabehandlung zur Verfügung steht.
- Einfache und schnelle Handhabung.
- Die Möglichkeit, den Reaktor schnell und einfach reinigen zu können.
- Möglichst geringe Dichtungsfläche.

Die Temperierung erfolgte über einen in den Probentisch eingebohrten Kühlmäander. Als Wärmeträger diente Silikonöl mit einem Temperaturbereich von 0 °C bis 180 °C. Die Bildung von unerwünschten Plasmen außerhalb des Behandlungsraums wird einerseits über Druckgradienten und andererseits durch konsequente Erdung unterdrückt. Zwischen dem Bereich über dem Verteiler (in Abbildung 20 als Bereich 1 gekennzeichnet) und dem Plasmaraum (Bereich 2) bildet sich über die Verteilerbohrungen ein Druckgradient aus. Da für die Zündbedingungen von Plasmen der in Abbildung 2 gezeigte Zusammenhang P=f(p) gilt, kann hier bei normalem Betrieb (Prozessdruck 0,2-1 mbar, 100-400 W angelegte Leistung) kein Plasma entstehen. Die Wände um den Bereich 3 unterhalb des Plasmaraums sind allesamt geerdet. Auch hier kann kein Plasma entstehen. Dies konnte während des Betriebs über transparente Komponenten in den Elektroden, dem Reaktorblock und den Zu- bzw. Ableitungen kontrolliert werden. Die Reaktorreinigung ist bei Reaktoren zur Schichtabscheidung ein wichtiger Punkt. Die Abscheidung findet nicht nur auf der Probenoberfläche sondern auf allen Oberflächen im Reaktor statt. Im Reaktor bildet sich eine immer dicker werdende Schicht. Darüber hinaus bildet sich in Plasmareaktoren durch Reaktionen in der Gasphase immer ein gewisses Maß an Partikeln. Diese Partikel setzten sich auf den Oberflächen im Reaktor ab, sind dort aber nicht automatisch unlösbar fest gebunden. Es besteht die Möglichkeit, dass



Abbildung 20: Schematische Zeichnung des Parallelplattenreaktors. Die Gas- und Temperiermittelströme sind gestrichelt hervorgehoben. Lochbleche mit unterschiedlicher Bohrung trennen die Bereiche 1 und 3 vom Bereich 2 in dem während des Betriebs das Plasma brennt. Die HF-gespeiste Elektrode ist über ein Abgleichnetzwerk (Matchbox) mit dem HF-Generator verbunden.

diese Partikel wieder aufgewirbelt werden und sich während der Abscheidung in Schichten absetzen. Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, stellen solche Partikel Schichtdefekte bzw. Keimstellen für Schichtdefekte dar. Die Reinigung des Reaktors kann folgendermaßen durchgeführt werden: Die Gasverteilerplatte und der Lochblechring, die den Plasmaraum von der Gaszufuhr bzw. von der Absaugung trennen, sind genau wie der Probentisch aus Aluminium und können mit einer Sandstrahlanlage gereinigt werden. Da der Ausbau des Tischs wegen der Anschlüsse an das Temperierbad verhältnismäßig umständlich ist, ist der Tisch immer mit einer Selbstklebefolie beklebt, die ihn vor Beschichtung schützt. Die Folie wird regelmäßig ausgetauscht. Die Wände des Reaktors (der Reaktorblock, bestehend aus Polycarbonat) kann mit feinem Schleifpapier

(es wurde Papier mit einer 204er Körnung verwendet) gereinigt werden. Alle Oberflächen müssen nach dem mechanischen Reinigen noch mit Alkohol abgerieben werden, um feine Schleifstaubreste zu entfernen. Die Dichtungsfläche besteht aus einem KF-40 Flansch, einem KF-10 Flansch sowie zwei Dichtungen (zwischen oberer bzw. unterer Elektrode und dem Reaktorblock), die jeweils 1 m lang sind. Um sicherzustellen, dass sich im Betrieb keine Wirbel bilden, wurde eine Simulation der Gasströme im Reaktor erstellt. Da die inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen als Grundlage der Simulation verwendet wurden, konnte der Gasstrom erst unterhalb der Verteilerbohrungen simuliert werden. Das ist ausreichend, da das Plasma nur unterhalb der Bohrungen brennt und außerdem zwischen Verteilerraum und Plasmaraum ein so hoher Druckgradient herrscht, dass an allen Bohrungen eine gleiche Austrittsgeschwindigkeit des Gases angenommen werden kann. Deshalb wurde der Gasfluss von den Phasenbohrungen der Verteilerplatte bis zum Lochblechring simuliert. Da der Reaktor zwei Symmetrieebenen besitzt, genügt es, ein Viertel des Volumens zu simulieren. Als Eingangsgrößen wurde eine Einlassgeschwindigkeit von 4,28 m/s angenommen, als Auslassdruck 29 Pa. Das entspricht einem Gasstrom von 4 sccm. In der Simulation stellte sich im Plasmaraum und nicht in der Nähe des Lochblechrings ein Druck zwischen 70 und 80 Pa ein. In Messungen konnte später bei diesen Einstellungen (Gasfluss zwischen 4 und 11 sccm) ein Druck von etwa 30 Pa gemessen werden. Dieses Ergebnis, dargestellt in Abbildung 21, kann immerhin als grobe Orientierung für die tatsächlichen Verhältnisse im Reaktor dienen: Die Simulation weicht um den Faktor 2,5 von der Messung ab. Dazu ist zu sagen, dass der Druckmesskopf nicht den dynamischen Druck in der Mitte des Reaktors aufnehmen konnte, sondern seitlich an den Reaktor angeflanscht war. Die Messung kann also nur bedingt mit den simulierten Druckverhältnisse verglichen werden. Demnach ist eine Abweichung um den Faktor 2,5 ein gutes Ergebnis. In einer zweiten Simulation wurden die Öffnungen der Bohrungen in der Verteilerplatte genauer betrachtet. Dabei zeigte sich, dass an den Öffnungen der Bohrungen angebrachte Phasenbohrungen die Neigung zur Bildung von Wirbeln verringern. So wurde angenommen, dass auch die Simulation des Stromlinienverlaufs der Realität weitgehend entspricht und sich keine Wirbel im Plasmaraum bilden. Aufgrund der Länge der Stromlinien und dem Geschwindigkeitsverlauf kann eine Verweildauer der Gasteilchen im Plasmaraum von etwa zwei bis vierzehn Sekunden angenommen werden. Aus dem Profil der Stromlinien lässt sich erkennen, dass nur die Stromlinien, die



Abbildung 21: Ergebnisse der Simulation von Gastrom und Druckverhältnissen im Parallelplattenreaktor. Das Gas tritt mit einer Geschwindigkeit von 4,28 m/s aus den Düsenöffnungen an der Oberseite aus. Der Druck an der unteren Vertiefung war 29 Pa. Bei Messungen ergab sich bei einem Gasfluss von (4-10,9 sccm) ein Druck von 30 Pa, was eine gute Übereinstimmung von Simulation und Messung darstellt.

aus der Mitte des Gasverteilers austreten, in die Nähe der Oberfläche gelangen. Die Stromlinien aus den weiter am Rand liegenden Öffnungen werden von diesen "verdrängt". Die Erzeugung bzw. Aufrechterhaltung des Plasmas wird über externe Geräte geregelt. Die HF-Spannung wird mit einem Cesar RF Power Generator der Firma Dressler erzeugt und über ein Abgleichnetzwerk zum Reaktor übertragen. Dabei können Leistungen bis zu 1200 W angelegt werden. Die Ströme der Precursorengase werden mit einem MKS 647B Multigascontroller in Kombination mit Massenflussreglern von MKS, Bronkhorst und Unit dosiert. Dabei können für jedes Gas separat Gasströme zwischen 0,1 sccm bis in den SLM-Bereich realisiert werden. Der Druck wird über ein Schmetterlingsventil und einen VAT Pressure-Controller geregelt. Dabei dient ein Baratron Typ 127 von MKS als Messelement. Alle Regler können über ein Steuerungsprogramm, basierend auf der Software LabView, extern über einen Computer gesteuert werden. Das Programm wurde im Laufe der Arbeit für den Reaktor geschrieben und erlaubt das Einstellen von Zustandsvektoren, die Druck, HF-Leistung, Gasflüsse und Dauer enthalten. Die zeitliche Auflösung der Steuerung beträgt eine Sekunde.

11.2 Charakterisierung des Reaktors

Im fünften Kapitel wurden Vorgänge beschrieben, die in Plasmen stattfinden. In diesem Kapitel werden Messungen vorgestellt, die zeigen, was diese Vorgänge in dem Reaktor bei den üblicherweise verwendeten Prozessbedingungen für Auswirkungen auf das Verhalten des Reaktors haben. Im Folgenden soll das Verhältnis der Anzahl von Stößen im Gasraum zur Anzahl von Stößen mit der Oberfläche bei einem typischen Prozessdruck von 0,1 mbar abgeschätzt werden. Aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung kann für die mittlere Geschwindigkeit von Sauerstoffmolekülen bei einer Gastemperatur von 50 °C (entspricht den Prozesstemperaturen), ein Wert von etwa 460 m/s ermittelt werden. Aus der idealen Gasgleichung ergibt sich für 0,1 mbar eine Teilchenzahl von 2,24 10²¹ m⁻³. Bei diesem Prozessdruck beträgt die mittlere freie Weglänge etwa 1 mm. Die Fläche des Reaktors ist 0,12 m², der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 0,08 m. Eingesetzt in die Formeln (5.6) und (5.7) ergibt sich daraus auf der Reaktoroberfläche bzw. im Reaktorvolumen eine Stoßfrequenz von

$$\upsilon_{imp} = 3,28 \times 10^{23} \, \frac{1}{m^2 s} \tag{11.1}$$

und

$$v_{col} = 5,15 \times 10^{26} \, \frac{1}{m^3 s}.$$
 (11.2)

Obwohl die Zahl der Stöße im Gasraum gegenüber der Zahl der Stöße mit der Oberfläche überwiegt, kommt es bei diesen Einstellungen nicht zur Anlagerung von Staubpartikeln auf der Oberfläche. Einerseits kommt es nicht immer bei Stößen von Gasteilchen zu einer Polymerisation, andererseits werden die Gasteilchen durch den Gasstrom im Reaktor beständig erneuert. Dabei werden Staubpartikel, die sich im Gasraum bilden, vom Gasstrom getragen und aus dem Reaktor befördert, bevor sie sich auf der Oberfläche anlagern können. Wird der Reaktor ohne Gasstrom betrieben, d.h. mit den Precursorgasen befüllt, die Verbindung zur Pumpe geschlossen und das Plasma in ruhendem Gas gezündet, kann eine viel stärkere Anlagerung von Partikeln auf der Oberfläche beobachtet werden. Abbildung 22 zeigt eine auf diese Weise beschichtete Oberfläche. In Analogie zu den Formeln (11.1) und (11.2) ist die "Schicht" aus Staubagglomeraten um einiges größer als die direkt auf der Oberfläche des Wafers erkennbare dünne homogene Schicht. Als nächstes soll die Abhängigkeit der Leistungsaufnahme der Elektronen von der Stoßfrequenz der Elektronen mit Gasteilchen im Plasma bestimmt werden. Mit Formel (5.21) konnte, dargestellt in Abbildung 2, ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen dargestellt werden. Dabei gilt für Stoßfrequenzen größer der Anregungsfrequenz folgendes:

$$P_{abs} \sim v_{StoB}^{-1,98} E_0^2$$
 (11.3)

Das bedeutet, dass mit steigender Stoßfrequenz die absorbierte Leistung etwa quadratisch abnimmt, wenn das Quadrat der Feldstärkenamplitude konstant bleibt. Dazu wurde die Energie ermittelt, die notwendig war, um in dem Reaktor ein Plasma erhalten zu können. Dabei wurde der Druck im Reaktor variiert, wodurch unterschiedliche Stoßfrequenzen eingestellt werden konnten. Die Feldstärkenamplitude wurde als konstant angenommen.



Abbildung 22: Anlagerung von Staubpartikeln auf ein Silizium-Substrat in einem Plasma ohne Gasstrom. Der Reaktor wurde mit den Precursorengasen gefüllt, die Verbindung zur Pumpe getrennt und das Plasma gezündet. Partikel, die sich im Gasraum bildeten, wurden nicht vom Gasstrom zur Kühlfalle getragen sondern setzten sich auf den Oberflächen des Reaktors ab.

Anders als bei der Stoßfrequenz der Gasteilchen untereinander ist die Stoßfrequenz von Elektronen mit Gasteilchen nicht quadratisch vom Prozessdruck abhängig. In Fall der Elektronenstöße können die Gasteilchen als statische Matrix betrachtet werden, mit der die Elektronen zusammenstoßen. Mit steigendem Druck wird diese Matrix enger und die Stoßfrequenz erhöht sich. In Abbildung 23 ist der Zusammenhang zwischen dem Druck und der Erhaltleistung dargestellt. Diese steigt mit dem Druck an. Das zeigt, dass die Stoßfrequenz von Elektronen mit Gasteilchen über der Anregungsfrequenz liegt. Das bedeutet, dass in diesem Druckbereich durch Erhöhung des Drucks die Bildung von Plasma erschwert werden kann. Durch Einstellung der Prozessparameter wurden in der Arbeit zwei verschiedene Arten von Schichten erzeugt und untersucht. In Tabelle 7 sind die für die Abscheidung dieser Schichten verwendeten Prozessparameter aufgelistet. Die Schichten unterschieden sich im Hinblick auf die verschiedenen Funktionen, die erzeugt werden sollten.



Abbildung 23: Am Reaktor gemessener Zusammenhang zwischen der zum Erhalt des Plasmas nötigen Leistung und dem Druck.

Dies wird in den folgenden Abschnitten erklärt. Abgesehen davon weisen die beiden Schichten folgende Eigenschaften auf: Aus XPS-Messungen ergibt sich, dass die SiO₂-Schichten einen Kohlenstoffanteil von etwa 5% besitzen. Die Plasmapolymerschichten

Tabelle 7: Plasmaparameter zur Abscheidung der erzeugten Schichten

Art	Druck	Leistung	Gasfluss
SiO ₂	0,15 mbar	350 W	100 sccm O ₂ , 5 sccm HMDSO
pp-HMDSO	0,15 mbar	120 W	100 sccm N ₂ , 10 sccm HMDSO

bestehen aus SiC_{2,3}O_{1,2} mit einem Stickstoffanteil von etwa 2,4%. Bei der Abscheidung der Plasmapolymerschichten wird, wie in 10.1 beschrieben, Stickstoff als Trägergas verwendet. Der Brechungsindex der Schichten ist trotz des stark unterschiedlichen Kohlenstoffanteils der beiden Schichten sehr ähnlich. Es ergab sich ein Brechungsindex n[']₀ von 1,45. Der Brechungsindex der Schichten konnte durch Variation der Plasmaparameter nicht signifikant beeinflusst werden. Die Abscheideraten waren bei den beiden Arten von Schichten unterschiedlich, ebenso die Homogenität der Abscheidung auf dem Probentisch. Beides ist in den Abbildungen 24 und 25 dargestellt. Der Vergleich der beiden Profile zeigt



Abbildung 24: Verteilung der Abscheiderate von SiO₂ auf der Oberfläche des Probentischs. Innerhalb des gelben Bereichs ist die Streuung der Abscheiderate geringer als 10%.



Abbildung 25: Verteilung der Abscheiderate von pp-HMDSO auf der Oberfläche des Probentischs. Innerhalb des gelben Bereichs ist die Streuung der Abscheiderate geringer als 10%.

eine ganz unterschiedliche Verteilung der Abscheideraten. Bei der Abscheidung von SiO₂ liegt die maximale Abscheidung in der Mitte des Probentischs. In Kombination mit der Simulation der Gasströmungen (Abbildung 21) kann daraus geschlossen werden, dass der Anteil der schichtbildenden Reaktanden (in dem Fall das HMDSO) von innen zum Rand hin geringer wird. Damit ist die Abscheidung von SiO₂ reaktionsbegrenzt. Die Homogenität der Abscheiderate sowie die Abscheiderate selbst könnten durch eine Steigerung des HMDSO-Anteils im Precursorgas erhöht werden. Damit würde allerdings der Kohlenstoffanteil in den Schichten steigen. Dagegen liegt bei der Abscheidung von pp-HMDSO der Bereich höchster Abscheiderate am Rand des Probentischs. Der Simulation der Gasgeschwindigkeit kann entnommen werden, dass in diesem Bereich die ruhende Grenzschicht zwischen dem Gasstrom und der Oberfläche geringer ist als in der Mitte des Probentischs. An diesen Stellen ist der Diffusionsweg durch die an Reaktanden verarmte ruhende Grenzschicht auf der Oberfläche des Probentischs kürzer. Da also die Dicke der ruhenden Grenzschicht mit der Abscheiderate von pp-HMDSO korreliert, gilt dieser Prozess als diffusionsbegrenzt.

11.3 Erzeugung von Zwischenschichten zur Verbesserung der Haftung

In diesem Kapitel werden die Experimente zur Verbesserung der Schichthaftung vorgestellt. Dabei wurde zunächst die Schichthaftung auf den verwendeten Substraten untersucht und ausgewertet. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden zwei Verfahren entwickelt, mit denen die Haftung der Schichten verbessert werden kann.

11.3.1 Bestimmung der inneren Verspannung auf beschichteten PET-Folienstreifen

Die Beschichtungen wurden auf PET-Streifen mit einer Dicke von 120 µm aufgebracht. Wegen unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten und erhöhter Temperatur während der Abscheidung verbiegen sich die Proben beim Abkühlen auf Umgebungstemperatur (siehe Kapitel 7.1). Mit dem in Kapitel 10.4 beschriebenen Verfahren wurde der Krümmungsradius der Streifen bestimmt. Mit den in Kapitel 7.1 verwendeten Formeln konnte die innere Verspannung der Schichten berechnet werden. In Abbildung 26 sind die inneren Verspannungen von SiO₂- und pp-HMDSO-Schichten über ihren Schichtdicken aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Verspannung in den SiO₂-Schichten



Abbildung 26: Innere Verspannung von SiO₂- und pp-HMDSO-Schichten aufgetragen über die Schichtdicke.

erheblich höher ist als in den pp-HMDSO-Schichten. Darüber hinaus erreicht die Verspannung in den SiO₂-Schichten einen Maximalwert bei etwa 700 nm Schichtdicke. Maßgeblich für die Bildung von Schichtdefekten und letztlich auch für die Selbstablösung der Schichten ist allerdings nicht die Verspannung (ein Druck), sondern die wirkende, deformierende Kraft, die sich aus der Verspannung ergibt. Die Verspannung wirkt in alle Richtungen, ebenso die Kraft. Durch Multiplikation der inneren Verspannung mit der Schichtdicke kann die Kraft pro Linienelement ermittelt werden. Diese Linienelemente sowie die wirkenden Kräfte sind in Abbildung 27 dargestellt. In Abbildung 28 sind die wirkenden Kräfte über die Schichtdicken aufgetragen. Die deformierende



Abbildung 27: Wirkungsrichtung der deformierenden Kraft pro Linienelement in einer verspannten Schicht

Kraft in den SiO₂-Schichten ist größer als in den pp-HMDSO-Schichten. Mit zunehmender Schichtdicke steigen die Kräfte. Die Dicke, ab der die Schichten



Abbildung 28: Deformierende Kräfte, die auf verschiedene unterschiedlich beschichtete PET-Streifen wirken. Die rötlichbraune Linie zeigt deformierenden Kräfte in SiO₂-Schichen, die gelbe Linie die in pp-HMDSO Schichten.

beginnen sich abzulösen, entspricht nicht der in Kapitel 6 eingeführten kritischen Schichtdicke D_{k2}, ab der die Barrierewirkung mit weiterer Erhöhung der Schichtdicke nicht mehr steigt, sondern sinkt. Das Versagen der Schichten als Barriere beginnt schon früher. Maßgeblich ist dabei vermutlich ein erhöhtes Aufkommen von Schichtdefekten mit dem Ansteigen der deformierenden Kräfte. Neben den Schichtspannungen der Einzelschichten sind in Abbildung 29 auch die Schichtspannungen von zwei Doppelschichtsystemen, bestehend jeweils aus SiO₂ und pp-HMDSO in unterschiedlicher Reihenfolge, dargestellt. Da die Schichtspannung in pp-HMDSO-Schichten bei den üblicherweise verwendeten Schichtdicken wesentlich geringer ist als in den SiO₂-Schichten, wurde hier nur die Schichtspannung in den SiO₂-Schichten aufgetragen. Damit wurden zwei Schichtstapel mit gleichen Schichten aber unterschiedlicher



Abbildung 29: Schichtspannung in SiO₂-Schichten in Doppelschichtsystemen bestehend aus pp-HMDSO und SiO₂. Abhängig von der Reihenfolge der Schichten kann eine hohe oder eine niedrige Schichtspannung in der SiO₂-Schicht erzielt werden.

Schichtfolge erzeugt. Es ist deutlich zu sehen, dass sich in dem Schichtstapel, bei dem die SiO₂-Schicht direkt auf das Substrat abgeschieden wurde, die gleiche deformierende Kraft aufbaut wie bei der einfachen SiO₂-Schicht. Die darüber abgeschiedene pp-HMDSO-Schicht kann die Spannung in der SiO₂- Schicht nicht beeinflussen. Befindet sich dagegen die pp-HMDSO-Schicht zwischen der SiO₂-Schicht und dem Substrat, ergibt sich eine Schichtspannung, die zwar über der einer einfachen pp-HMDSO-Schicht liegt, die aber erheblich geringer ist als im vorherigen Fall. Der Unterschied liegt in der Reihenfolge der Schichten. Die Plasmapolymerschicht ist offenbar in der Lage, die Deformation auszugleichen. Für den Wirkmechanismus kommt folgende Möglichkeit in Betracht: Im Modell zur Berechnung der Schichtspannung wurde angenommen, dass das Substrat und die pp-HMDSO-Schicht ein annähernd gleiches E-Modul aufweisen. Allerdings unterscheiden sie sich in ihrer Verspannung. Die pp-HMDSO-Schicht ist wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit dem Substrat verspannt, und gleichzeitig mit der SiO₂-Schicht weniger verspannt als das Substrat. Die Schicht stellt einen Übergang zwischen SiO₂-Schicht und Substrat dar. Wie dieser Effekt praktisch genutzt werden kann, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

11.3.2 Verbesserung der Haftung durch Optimierung der Schichtfolge

Eine niedrige innere Verspannung ist notwendig für eine gute Schichthaftung. Allerdings entspricht die innere Verspannung nicht der Haftung der Schichten. Diese kann mit dem Gitterschnitttest bestimmt werden. Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse des Gitterschnitttests von beschichteten PET- und HDPE-Substraten. Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, zeigen die Tests in diesem Schichtdickenbereich kein Versagen der Schichten. In diesem Bereich liegen die Dicken der Diffusionsbarrieren. Allerdings muss daran erinnert werden, dass die Bestimmung des Gitterschnittkennwerts an den HDPE-Substraten mit einem großen Fehler behaftet ist, da die Beschädigung der Oberfläche nicht direkt beobachtet werden kann. Stattdessen kann nur der Zugwiderstand beim



Schichtdicke SiO₂ (nm)

Abbildung 30: Ergebnisse des Gitterschnitttests auf PET und HDPE, es zeigt sich bei den für Diffusionsbarrieren relevanten Schichtdicken eine sehr gute Haftung



Abbildung 31: Ergebnisse des Gitterschnitttests an SiO₂-Schichten auf 5 mm starkem Polycarbonat. Eine Schichthaftung konnte nur erreicht werden, wenn zwischen SiO₂-Schicht und Substrat eine Plasmapolymerschicht abgeschieden wurde. Wurde die beiden Schichten nicht diskret aufeinander abgeschieden, sondern ein gleitender Übergang der Beschichtungsparameter durchgeführt, konnte der Gitterschnittwert weiter verbessert werden

Abziehen abgeschätzt werden. In Abbildung 31 sind die Gitterschnittkennwerte, die sich beim Test von beschichtetem Polycarbonat ergaben, dargestellt. Bei SiO₂-Schichten, die direkt auf die Substratoberfläche abgeschieden wurden, versagte die Haftung vollständig. Wurde dagegen, wie in Kapitel 7.2 erklärt, eine Plasmapolymerschicht zwischen SiO₂-Schicht und Substrat abgeschieden, verbesserte sich die Haftung merklich. Dabei zeigt sich, dass die Haftung von der Dicke der SiO₂-Schicht abhängig ist. Dagegen konnte im Schichtdickenbereich von 200-1000 nm keine statistisch signifikante Abhängigkeit von der Dicke der Plasmapolymerschicht festgestellt werden. Für die beiden Abscheideprozesse ergaben sich folgende Zusammenhänge:

$$GSK_{mit pp-HMDSO} = \left(3,00961 - \frac{377,845 \text{ nm}}{d_{SiO_2}}\right)^2$$
 11.4)

mit GSK dem Gitterschnittkennwert und d_{SiO2} der Dicke der SiO₂-Schicht.

$$GSK_{pp-HMDSO und Gradient} = exp\left\{2,7575 - \frac{684,78 \text{ nm}}{d_{SiO_2}}\right\}$$
(11.5)

Die in Kapitel 10.9 eingeführten Kennwerte der Modelle sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Wurde zwischen den beiden Schichten kein abrupter Übergang, sondern ein gradueller Übergang erzeugt, verbesserte sich die Haftung etwa um einen Punkt. Der graduelle Übergang wurde erreicht, indem die

Tabelle 8: Kennwerte der Modelle zur Beschreibung des Gitterschnittkennwerts in Abhängigkeit von der Dicke der SiO₂-Schicht

	Bestimmtheitsmaß R ² (%)	p-Wert
In Formel (11.4) vorgestelltes Modell	86,76	< 10-4
In Formel (11.5) vorgestelltes Modell	96,73	2,5*10 ⁻³

Plasmaparameter zur Erzeugung von Plasmapolymerschichten, innerhalb von 40 s in die Plasmaparameter zur Erzeugung von SiO₂-Schichten überführt wurden. Plasmavorbehandlungen, etwa mit Argon oder Sauerstoffplasmen, zur Reinigung der Oberfläche oder zur Erzeugung von *dangling bonds*, führten auf keinem der Substrate zu einer Verbesserung der Haftung, vielmehr verschlechterten sie die Gitterschnittkennwerte in jedem Fall auf den Gitterschnittkennwert 5.

11.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche zur Schichthaftung

Die in Kapitel 11.3 vorgestellten Versuche haben gezeigt, dass die Haftung von SiO₂ auf manchen Oberflächen schlecht ist. Durch das Einfügen einer Zwischenschicht kann dieses Problem gelöst werden. Die schlechte Haftung beruht auf dem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat. Das beschichtete Substrat kühlt nach dem Beschichtungsprozess ab. Dabei schrumpfen Substrat und Schicht. Die SiO₂-Schicht schrumpft weniger als das Substrat. Zusätzlich hat sie ein höheres E-Modul und ist also starrer als das Substrat. Deshalb krümmt sich die beschichtete Folie so, dass die Schichtoberfläche eine konvexe Form annimmt. Die innere Verspannung ist abhängig von den E-Moduln von Substrat und Schicht. Das bedeutet, je größer das E-Modul des Substrats ist, desto größer die innere Verspannung. Das führt zu einem höheren Gitterschnittkennwert sowie zu Delamination bei geringerer Schichtdicke. Befindet sich zwischen Substrat und der SiO₂-Schicht eine Plasmapolymerschicht, so ist diese Schicht in der Lage, den durch die Schrumpfung entstehenden Versatz auszugleichen. Die Plasmapolymerschicht wirkt haftvermittelnd. Plasmavorbehandlungen der Substrate führten zu einem kompletten Versagen der Haftung. Das lässt auf die Bildung von in Kapitel 7.3 beschriebenen LMWOM-Rückständen schließen. In Bezug auf Barriere gilt, dass die Delamination bei Diffusionsbarrieren keine Rolle spielt, da sie erst bei Dicken deutlich über D_{k2} auftritt.

11.4 Erzeugung von Diffusionsbarriereschichten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente zur Barrierewirkung der Schichten vorgestellt und diskutiert. Dazu werden die Ergebnisse zunächst im Einzelnen vorgestellt und dann mit den Ergebnissen anderer Forschungsgruppen verglichen. In der Zusammenfassung des Kapitels werden die aus den Ergebnissen gezogenen Schlussfolgerungen zusammengefasst und zusammenhängend bewertet.

11.4.1 Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Barrierewirkung am Beispiel von Schichten auf einem PET-Substrat

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der Messung der Barrierewirkung von SiO₂-Schichten auf PET-Substraten dargestellt. Es zeigt sich der in Kapitel 6.3 (Abbildung 7) vorgestellte Verlauf der Permeabilität über der Schichtdicke. Die Barriere verbessert sich zunächst sehr stark mit zunehmender Schichtdicke. Dieser Trend endet schließlich, um sich dann bei noch höheren Schichtdicken umzukehren. Es ergeben sich die kritischen Schichtdicken D_{k1} zwischen 100 nm und 200 nm und D_{k2} etwa 600 nm. Dabei wurde D_{k2} über die Zunahme der Streuung der gemessenen Permeabilitäten abgeschätzt. Im Bereich der kritischen Schichtdicke steigt die Zahl der Schichtfehler stark an, so dass bei mehreren Messungen eine höhere Streuung der Messwerte als bei dünneren Barriereschichten zu erwarten ist. Barriereschichten mit einer Dicke von über 600 nm wurden nicht vermessen. Allerdings wurde beobachtet, dass diese Schichen sehr empfindlich auf kleinste Verbiegungen der Folie reagierten. Es trat auch eine verstärkte Bildung von Rissen auf. Daneben konnte, wie in [13]

bei den Permeationsraten, kein Unterschied zwischen Einzelbarrieren und Multibarrieren mit gleicher Summe der Schichtdicken beobachtet werden.



Abbildung 32: Barrierewerte aufgetragen über den Schichtdicken der Barriereschichten. Die Schichten folgen dem in Kapitel 6.3 beschriebenen badewannenförmigen Verlauf. Der Anstieg der Standardabweichung bei 600 nm Schichtdicke wird hier als Erreichen der kritischen Schichtdicke D_{k2} interpretiert.

Eine einzelne 200 nm dicke Barriereschicht führte im Rahmen der Standartabweichung zur gleichen Permeationsrate wie zwei jeweils 100 nm dicke Barriereschichten mit einer Zwischenschicht aus Plasmapolymer. Bei Schichten über 200 nm wurde nur die Wasserdampfpermeationsrate bestimmt. Das lag an den Beschränkungen durch die verwendeten Messgeräte. Die untere Messgrenze des Oxtran Geräts liegt bei ~0,01 cm³/(m² d bar). Die Messungen an dickeren Schichten ergaben Werte, die in diesem Bereich lagen. Die Messungen wurden deshalb nicht verwertet.

11.4.2 Diffusionsbarrieren auf verschiedenen Substraten - Vergleich mit dem Stand der Technik

In Abbildung 33, 34 und 35 sind die Permeationsraten der Schichtsysteme einigen vergleichbaren Barriereschichtsystemen anderer Forschergruppen gegenübergestellt. Die besten Schichtsysteme bestanden aus sechs 100 nm dicken, mit Zwischenschichten aus pp-HMDSO getrennten SiO₂-Schichten. Es zeigt sich, dass die insgesamt besten Ergebnisse auf PET erreicht werden konnten. HPDE reagiert auf den Plasmaprozess wesentlich empfindlicher als PET. Als möglicher Grund dafür kommt vor allem die geringere Wärmebeständigkeit



Abbildung 33: Die auf PET erreichten Barrierewerte, zeigen höheren BIF- und niedrigere Absolutwerte für die Wasserdampfpermeation als bisher anderweitig veröffentlichte Ergebnisse. Die Barrieren bestehen aus sechs SiO₂-Schichten, als Zwischenschichten dienen pp-HMDSO Schichten.


Abbildung 34: Bei den auf HDPE erzeugten Barrieren, konnte ein größerer BIF-Wert als in einer vergleichbaren Veröffentlichung [32] erreicht werden. In einer anderen Veröffentlichung [31] konnten mit Schichten aus amorphern Kohlenwasserstoffen ein besserer BIF-Wert und Absolutwerte erreicht werden.



Abbildung 35: Die auf Polycarbonat erreichten Barrierewerte. Hier konnten die in Quelle [34] veröffentlichten Werte nicht ganz erreicht werden. Die Ergebnisse liegen aber in derselben Größenordnung.

von HDPE in Frage. Im Gegensatz zu PET, dessen Gebrauchstemperatur sich von -60 °C – 100 °C und, für kurzfristige Beanspruchungen, bis zu 200 °C [76], [77] erstrecken kann (je nach Herstellungsverfahren), kann HDPE nur im Bereich von -30 °C bis etwa 75 °C und, für kurzzeitige Belastungen, bei Temperaturen von bis zu 120 °C verwendet werden [78], [79]. Im Hinblick darauf ist die thermische Belastung durch den Prozess nicht unerheblich. Die Precursorgase werden auf etwa 45 °C aufgeheizt, bevor sie in den Reaktor eingeleitet werden. Darüber hinaus kommt es zu Beginn des Beschichtungsprozesses zu weiterer thermischer Belastung der Oberfläche durch Stöße mit Teilchen aus dem Plasma. Obwohl der Probentisch durch die in Kapitel 11.1 beschriebene Temperiervorrichtung gekühlt werden kann, ist die Oberfläche der Folienproben oft hohen Temperaturen ausgesetzt. Die Wärmeleitung zwischen den Kunststofffolien und dem Probentisch ist nicht besonders gut, weil die Proben nicht flächig und glatt auf dem Tisch auflagen. Sie wurden auf den Tisch nur aufgeklebt. Dabei entstand immer ein Spalt zwischen Probe und Tisch, über den im Vakuum keine gute Wärmeleitung erzielt werden konnte. Auch durch Aufspannen der Folien konnte keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden. Um die Folien überhaupt beschichten zu können, ohne sie dabei zu beschädigen, wurde der Arbeitspunkt des Prozesses soweit verschoben, dass die thermische Belastung der Oberfläche so gering wie möglich war. Die Precursorgase wurden weniger stark erhitzt, der Probentisch wurde auf 10 °C abgekühlt, da bei geringeren Temperaturen die Kondensation von Luftfeuchtigkeit auf dem Probentisch zum Problem wird. Im Vergleich mit dem Stand der Technik ergibt sich für die im Rahmen der Arbeit beschichteten HDPE-Folien folgendes: Zwar ist die absolute Permeationsrate, die in Quelle [32] angegeben wird, besser als die hier erzielte, allerdings wurde dort dickeres Material mit besserer Permeationsrate verwendet. Folglich ist der BIF-Wert dieser Schichten kleiner. Die amorphe Kohlenwasserstoffschicht aus [31] hat einen höheren BIF-Wert und eine geringere Permeationsrate. Allerdings sind solche Schichten in der Regel nicht so transparent wie die SiO₂-Schichten, sondern verfügen über eine Absorptionskante im sichtbaren Bereich. Sie erscheinen je nach Abscheideparametern und Schichtdicke gelb bis bräunlich.

Bei der Abscheidung von Barrieren auf Polycarbonat liegen die Probleme in der Haftung der Schichten. Sie lösen sich schon bei geringeren Dicken vom Substrat (vgl. Abbildung 10, Kapitel 7.1). Durch die Verwendung von Multibarrierestapeln konnte dieses Problem umgangen werden.

11.4.3 Permeation an Defektstellen

An einigen Proben wurden Kalzium-Tests durchgeführt. Ziel der Tests war es, die Permeation an Defektstellen zu untersuchen. Eines der erstellten Testbilder ist in Abbildung 27 aufgeführt. Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, entstehen einzelne helle Punkte, die auf Schichtdefekte zurückzuführen sind. Der Kalzium-Spiegel wird an Schichtdefekten oxidiert, weil dort Permeat die Barriereschicht durchdringen kann. Sobald der Spiegel am Defekt soweit oxidiert ist, dass er keine Senke mehr für das Permeat darstellt, gelangt Wasserdampf in den Spalt zwischen der Oberfläche des Spiegels und der Deckscheibe. Durch laterale Diffusion erreicht dann das Wasser das umliegende Kalzium und kann es gleichmäßig oxidieren. Wegen den wesentlich größeren Stofftransportraten durch den Spalt nimmt das Wasser nicht den Weg durch die Kalzium/Kalziumhydroxid-Schicht, um den Spiegel zu oxidieren. Daher ist es nicht so, dass die hellen Flecken immer größer werden bis sie zusammenwachsen. Am oberen Rand des in Abbildung 36 dargestellten Kalzium-Tests ist ein Bereich zu erkennen, in dem der Spiegel von Klebstoff bedeckt wurde. In diesem Bereich ist der Spiegel wesentlich weniger oxidiert als auf dem Rest der Messstelle. Die Permeationsrate wurde an diese Stelle abgeschätzt. Es ergab sich ein um etwa eine Größenordnung geringerer Wert. Wenn nur die Barrierewirkung der mit PE-CVD erstellten Schichten ermittelt werden soll, ist dieses Vorgehen unzulässig, da es die Barrierewirkung des Klebstoffs mit einbeziehen würde. Der Klebstoff verursacht hier insofern eine Barrierewirkung, als dass er entweder einer geringe Permeationsrate hat oder er aufgrund seiner Dicke und dem hohen Abstand zwischen den Defekten eine hohe Lag Time erzeugt (der Klebstoff "saugt sich erst voll") und/oder er einen *tortuos path mechanism* erzeugt. Der Klebstoff wirkt gut als Zwischenschicht. Dafür ist entweder die Dicke der Klebstoffschicht (einige µm), die mit den Plasmapolymerschichten nicht in akzeptablerer Zeit erreicht werden konnten, verantwortlich, oder der Klebstoff hat bessere Materialeigenschaften als die Plasmapolymerschichten, die in Multibarrierestapeln als Zwischenschichten verwendet wurden.



Abbildung 36: Probenoberfläche beim Kalziumtest nach 71,5 h. Der dunkle, rechteckige Spiegel auf der Probenoberfläche ist im vom Klebstoff nicht bedeckten Bereich (das trübere hellere Rechteck mit abgerundeten Ecken) bereits teilweise oxidiert. Es sind deutlich hellere punktförmige Flecken zu erkennen. Diese Bereiche, an denen lokal verstärkt Permeation auftritt, markieren Defektstellen in der Barriereschicht. Im vom Klebstoff geschützten Bereich (oberer Rand, dunkel) sind ebenfalls Defekte zu erkennen. Da der Klebstoff allerdings laterale Diffusion erschwert, ist der Spiegel dort insgesamt weniger stark oxidiert. Dafür sind die Flecken größer.

11.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse derVersuche zu Diffusionsbarriereschichten

Auf PET konnten die besten einzelnen Barriereschichten hergestellt werden. Die beste Schicht auf PET war besser als vergleichbare Einzelschichten (BIF-WVTR von 2110 gegenüber einem BIF-WVTR von 1830 [24]). Solche hervorragenden Einzelschichten sind die Voraussetzung für die Weiterentwicklung von Diffusionsbarrieren durch Kombination von mehreren Einzelschichten mit Zwischenschichten. Die in dieser Arbeit hergestellten SiO₂-Schichten auf PET haben den geringsten WVTR-Wert von allen bisher in Veröffentlichungen beschriebenen Einzelschichten. Der Zusammenhang zwischen Barrierewirkung und Schichtdicke verhält sich gemäß dem in Abbildung 7 dargestellten Modell. Auch auf den anderen Substraten konnten sehr gute Barriereschichten erzeugt werden. Der Kalzium-Test zeigt, wie erwartet, defektdominierte Permeation.

11.5 Erzeugung von Schichten mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften

Stärksten Einfluss auf die Benetzung der erzeugten Schichten haben die Plasmaleistung und der Sauerstoffanteil des Gases im Plasma. Durch Variation dieser beiden Parameter konnte der polare Anteil der Oberflächenenergie statistisch signifikant beeinflusst werden. Die Oberflächenenergien wurden nach dem Verfahren von Wu berechnet. Dazu wurden die Vorrückrandwinkel verwendet. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und den beiden oben genannten Parametern ist in Abbildung 37 dargestellt. Für den Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und den Plasmaparametern gilt:

OFE =
$$10^{-3}\sqrt{-16.4 \frac{N^2}{m^2} + 6.53 \times 10^{-3} \frac{s^2 N}{\mu Mol \times m^2} \times P \times maS}$$
 (11.6)

Mit dem polaren Anteil der Oberflächenenergie OFE, der Plasmaleistung P und dem maximalen atomaren Sauerstoffstrom maS. (11.6) beschreibt die gemessenen Werte mit einem R²-Wert von 95,25% und einen p-Wert von 0,0002. Diese Oberflächen wiesen einen Wasserkontaktwinkel zwischen 58 ° und 104 ° auf. Eine weitere



Leistung * Sauerstoffstrom (W*mMol/s)

Abbildung 37: Abhängigkeit der polaren Oberflächenenergie von Plasmaleistung und Sauerstoffstrom. Die Abweichungen von Modell und Messwerten bei geringen x-Werten könnte an der verringerten Verfügbarkeit von reaktivem Sauerstoff bei niedrigen Plasmaleistungen liegen.

Verringerung des Kontaktwinkels kann durch eine Oberflächenbehandlung mit einem Sauerstoffplasma erzielt werden. Die Ergebnisse dieser Behandlung sind in Abbildung 38 dargestellt. Die beiden Proben wurden bei unterschiedlichen Plasmaparametern beschichtet. Durch die 40 sekündigen Sauerstoffplasmen erreichte der polare Anteil der Oberflächenenergie der beiden Proben einen Wert von 36,5 mN/m bzw. 37,6 mN/m. Die Ausgangswerte der unbehandelten Oberflächen waren unterschiedlich. Daraus folgt, dass die Bildung der polaren Gruppen auf den Oberflächen kein zeitlich linearer Prozess ist. Die



Abbildung 38: Vergrößerung des polaren Anteils der Oberflächenenergie durch Oberflächenbehandlung mit einem Sauerstoffplasma.

Kontaktwinkel der behandelten Oberflächen (wegen des geringen Winkels konnte nur der Vorrückrandwinkel bestimmt werden) waren 13,5 ° und 13,6 °. Durch das Plasma werden entweder noch auf der Oberfläche vorhandene unpolare Gruppen weggeätzt oder das Absättigen der Oberfläche mit unpolaren Fragmenten des HMDSO nach dem Abschalten des Plasmas unterbunden. Der disperse Anteil der Oberflächenenergie konnte dagegen nicht statistisch signifikant beeinflusst werden. Er lag im Durchschnitt bei 27,6 mN/m. Dagegen konnten polare Oberflächenenergien zwischen 2 mN/m und 18,7 mN/m erreicht werden.

12. Erzeugung der Schichten in kubischen HDPE-Behältern

Der zweite praktische Teil der Arbeit beschreibt die Übertragung der im Kapitel 11 beschriebenen Plasmaprozesse auf einen Reaktor zur Beschichtung von Kanistern.

12.1 Entwurf eines Plasmareaktors zur Innenbeschichtung der Behälter

Auf der Innenseite der Kanister sollten die gleichen Funktionsschichten erzeugt werden, wie sie auf den flachen Substraten in dem in Kapitel 11 beschriebenen Reaktor hergestellt wurden. Dabei bestanden folgende Anforderungen an den Reaktor:

- Keine Bildung von stationären Gaswirbeln im Plasmaraum.
- Keine Zündung von Plasmen außerhalb des von der zu beschichtenden Oberfläche eingeschlossenen Volumens.
- Einfache und schnelle Handhabung.
- Möglichst homogene Verteilung der Abscheideraten auf der Kanisterinnenseite.

Dabei bestand die größte Herausforderung darin, die auf flachen Folien erzeugten Schichten auf der Innenseite eines Hohlkörpers zu realisieren.

12.1.1 Entwurf der Führung der Prozessgase

Oberste Priorität hatte beim Entwurf des Reaktors die wirbelfreie Führung der Prozessgase durch die Plasmazone. Dazu wurde eine Simulation der Gasströmungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 39 dargestellt. Wie in Kapitel 11.1 beschrieben, wurde dazu die inkompressible Navier-Stokes-Gleichung verwendet. Auch in diesem Reaktor konnten damit der Gasstrom in den Düsen, durch die das Gas in die Plasmazone strömt, nicht simuliert werden. Dort ergaben sich Gasgeschwindigkeiten im Bereich



Abbildung 39: Simulation der Stromlinien in der Plasmazone des Reaktors. Es bilden sich keine Wirbel.

der Schallgeschwindigkeit. Damit kann das Gas nicht mehr als inkompressibel angenommen werden und oben genannte Gleichung kann nicht mehr verwendet werden. Dennoch kann der Gasstrom in der Plasmazone simuliert werden: Aufgrund des Druckgradienten, der sich über den Düsen einstellt, kann angenommen werden, dass jegliche gerichtete Bewegung, die sich aus der Zuleitung in den Verteilerkopf ergibt, eliminiert wird. Daher kann angenommen werden, dass das Gas aus allen Düsen mit der gleichen Geschwindigkeit austritt. Die simulierte Verteilung der Gasgeschwindigkeit sowie der Druck im Kanister sind in der Abbildung 40 dargestellt. Der simulierte Druck konnte später in Messungen am Reaktor bestätigt werden, so dass die Simulation tatsächlich einen Betriebspunkt (60 sccm Gasstrom, 1,4 mbar Druck) im Parameterraum



Abbildung 40: Gasgeschwindigkeit und Druckverhältnisse im Plasmaraum. Der Druck liegt bei etwa 1,4 mbar und der Gasstrom bei 60 sccm. Das Gas strömt durch die Öffnungen im zylinderförmigen Gasverteiler (in der Mitte des Kanisters) in den Kanister und wird durch die Kanisteröffnung abgesaugt.

des Reaktors darstellt. Es wurden keine Versuche unternommen, die Gasgeschwindigkeitsverteilung im Kanister zu messen. Aus der Simulation von Gasgeschwindigkeit und den Stromlinien konnte die Verweildauer der Teilchen im Plasmabereich abgeschätzt werden. Die Verweildauer betrug zwischen 7 und 80 Sekunden. Dieser Wert ist höher als im Flachreaktor. Dort verweilen die Teilchen nur 2 bis 14 Sekunden im Plasmabereich. Dieser Wert war aber durch bauliche Maßnahmen nicht weiter zu senken. Wegen des großen Volumens des Kanisters, in Verbindung mit den im Verhältnis dazu relativ kleinen

Öffnungen für die Gaszu- und abfuhr, konnte keine höhere Gasgeschwindigkeit erreicht werden. Neben dem zylinderförmigen Gasverteiler wurden noch andere Aufbauten zur Gasverteilung simuliert und ausprobiert. In Versuchen zeigte sich, dass ein gebündelter, gerichteter Gasstrahl zu starker Bildung von Staub und dessen Agglomeration an der Oberfläche führte, auf die er gerichtet war. Neben der Führung der Prozessgase mussten auch die Geometrie und Anordnung der Elektroden berücksichtigt werden. In einem Parallelplattenreaktor befindet sich der Plasmabereich in der Regel zwischen den Elektrodenplatten. Dabei stellen die Elektrodenplatten meist auch einen Teil der Reaktorwand dar. So kann das Problem, dass ein Plasma an der Rückseite der Elektroden brennt, nicht auftreten, da die Rückseiten der Elektroden dem Umgebungsdruck ausgesetzt sind. Im Fall des Kanisterreaktors wurde der Drucktank nicht an das Werkstück (den Kanister) angepasst. Vielmehr wurde der Kanister innerhalb des Drucktanks aufgehängt. Im Gegensatz zum Parallelplattenreaktor wurde hier also ein Bereich geschaffen, in dem das Plasma nicht zünden soll, obwohl er vom elektrischen Feld der Elektroden erreicht wurde. Aufgrund der in Kapitel 5.1 vorgestellten Zusammenhänge, die zu Gleichung (5.21), im selben Kapitel, führen, lässt sich durch Variation der Stoßfrequenz der Elektronen mit Gasteilchen die vom Plasma absorbierte Leistung einstellen. Dieser Zusammenhang kann dazu benutzt werden, durch lokale Variation des Drucks in bestimmten Bereichen das Zünden von Plasma zu unterdrücken. Das wurde durch einen zweiten Gasstrom erreicht, mit dem sich der Druck im Bereich außerhalb des Kanisters separat vom Kanisterinneren einstellen lässt. In Abbildung 41 ist eine Schemazeichnung des Reaktors mit Gasanschlüssen und den elektrischen Kontakten dargestellt. Dabei können durch die beiden Gasströme a-a' und b-b' in beiden Bereichen ein unterschiedlicher Druck und eine unterschiedliche Gasatmosphäre eingestellt werden. Da beide Gasströme mit derselben Pumpe verbunden sind, können allerdings nicht in beiden Bereichen Gasflüsse bei unterschiedlichem Druck eingestellt werden. Um die Zündung von Plasma außerhalb des Kanisters zu verhindern, ist das aber auch nicht nötig. Dafür ist beim Betriebsdruck von 0,05 mbar im Kanister ein Druck von mindestens 1 mbar außerhalb des Kanisters notwendig. Durch Leckage steigt im Betrieb der Druck außerhalb des Kanisters langsam an, allerdings nicht so stark, dass der Kanister durch die Druckdifferenz verformt wird. So kann also durch die richtige Steuerung von Gasfluss und Druck das Plasma auf das Kanisterinnere beschränkt werden.

Die Verteilung der Abscheiderate konnte durch Variation der Gasführung nicht beeinflusst werden. Durch unterschiedliche Anordnung der Gasverteilerdüsen (dafür wurden einige der Düsen verschlossen) konnte keine Veränderung der Schichtdickenverteilung erzielt werden.



Abbildung 41: Schematische Zeichnung des Reaktors. Über die Gaszufuhr a kann der Kanisterinnenraum und über die Gaszufuhr b der Bereich außerhalb des Kanisters mit Gas versorgt werden. Über die Ventile an den Gasabfuhren a' und b' können die beiden Bereiche mit der Vakuumpumpe verbunden werden. Damit kann ein Druckgradient zwischen den beiden Bereichen geschaffen werden.

12.1.2 Verringerung der Staubbildung im Plasma

Im Gegensatz zum Parallelplattenreaktor bildete sich im Kanisterreaktor im Gasraum eine erhebliche Menge an Staubpartikeln. Der Staub setzte sich während des Prozesses auf den Kanisterwänden ab. Im ungünstigsten Fall war die Staubdichte auf der Oberfläche so hoch, dass die Staubablagerungen mit bloßem Auge erkannt werden konnten. In dem Reaktor ist die Verweildauer der Gasteilchen erheblich höher als im Flachreaktor. Offenbar ist sie so hoch, dass vermehrt Gasphasenreaktionen stattfinden, bei denen sich wesentlich mehr Staubteilchen bilden als im Flachreaktor. Die Staubdichte konnte durch Variation des Prozessdrucks beeinflusst werden. Mit sinkendem Druck nahm die Staubdichte auf den Kanisterwänden ab. Bei dem geringsten erreichbaren Prozessdruck im Kanister (etwa 0,06 mbar) konnten aber immer noch mit dem Auge erkennbare Staubablagerungen an den Wänden festgestellt werden. Einige Beispiele von Elektrodengeometrien und den Staubablagerungen sind in Abbildung 42 dargestellt. Am stärksten ausgeprägt waren die Staubablagerungen in der Nähe der Kanten der Elektroden und in der Nähe der Kanten des Kanisters. Das lässt darauf schließen, dass die elektrischen Felder die Bildung oder die Ablagerung des Staubs beeinflussen. Deswegen wurden unterschiedliche Elektrodengeometrien untersucht, mit dem Ziel, die Staubbildung auf den Kanisterinnenflächen zu verringern. In der Nähe von Kanten lässt sich das Feld als ein Übergang von einer Flächenladung zu einer Linienladung beschreiben. Das führt direkt an der Kante zur Verdichtung der Feldlinien, was das lokale Feld je nach Kantenradius erheblich erhöhen kann. Eine Eliminieder Kanten durch komplettes Einhüllen des Kanisters in die rung Masseelektrode, wie in Abbildung 42 gezeigt, konnte die Staubbildung allerdings nicht verhindern. Letztlich konnte die sichtbare Staubablagerung nur in zwei Elektrodenanordnungen und durch das Anlegen einer Biasspannung zusätzlich zur RF-Welle unterdrückt werden. Die Masseelektroden der beiden Anordnungen sind in Abbildung 43 dargestellt. Als RF-Elektrode diente in beiden Fällen das Gasverteilerrohr und der Gasverteiler selbst. Dabei mussten unterschiedlich lange Gasverteilerrohre verwendet werden. Die Elektrode auf der Kanisteroberseite wurde in Kombination mit einem kurzen Verteilerrohr verwendet.



Abbildung 42: Staubbildung (weißlicher Schleier) an den Kanten der Elektroden und an den Kanisterkanten. Die oberen beiden Bilder zeigen die Staubbildung bei zwei "Parallel-Platten"-Elektroden, aufgeklebt auf die Seiten des Kanisters. Die unteren beiden Bilder zeigen die Staubbildung im Fall einer Masseelektrode (Metallgitter), die den Kanister fast vollständig umhüllt. Dabei wurde das Gaszuleitungsrohr im Kanister als HF-Elektrode verwendet.

Mit diesem Rohr ragt der Gasverteiler von der Oberkante des Einfüllstutzens 6 cm weit in den Kanister hinein. Für die Elektrodenanordnung auf der Unterseite des Kanisters wurde ein längeres Gasverteilerrohr verwendet. Mit diesem Rohr ragt der Gasverteiler von der Oberkante des Einfüllstutzens 24 cm weit in den Kanister hinein. Die beiden Anordnungen konnten nicht kombiniert und in einen einzigen Prozess integriert werden. Auch bei diesen beiden Elektronenanordnungen konnte mit Hilfe des optischen Digitalmikroskops immer noch erhebliche Mengen an Staub festgestellt werden. Dabei waren die festgestellten Staubdichten sehr starken Schwankungen unterworfen. Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse der Partikelzählung in der Mitte der Kanisterinnenwand in vierzehn gleichen Abscheidungsprozessen.



Abbildung 43: Die Masseelektroden der beiden Aufbauten mit der geringsten Staubabscheidung. Ohne optische Hilfsmittel ist kein Staub mehr erkennbar.



Abbildung 44: Kastendiagramm der Partikeldichte pro mm² auf Siliziumwaferstücken, gemessen an vierzehn identischen Abscheidungen.

Wegen der hohen Schwankung der Werte wurden die Zählungen in Form eines Kastendiagramms aufgetragen. Die Schwankungen konnten nicht mit den Plasmaparametern oder den elektrischen Parametern des Prozesses korreliert werden. Der Grund für die Schwankungen konnte nicht festgestellt werden, deshalb konnten keine Methoden zur Verringerung der Staubdichte wie z.B. Ausnutzen des thermophoretischen Effekts über einer beheizten Oberfläche [80], [81] oder Pulsen des Plasmas [82] sinnvoll angewendet werden.

12.1.3 Verbesserung der Homogenität der Schichtabscheidung

Wie in den Kapiteln 6 und 7 ausgeführt, ist die Schichtdicke für Diffusionsbarrieren und zum Erzielen guter Schichthaftung ein kritischer Parameter. Für beide Anwendungen muss die Schichtdicke in einem gewissen Bereich konstant gehalten werden. Für gute Diffusionsbarrieren muss die Schichtdicke im Bereich zwischen den kritischen Schichtdicken von 200 nm bis 600 nm SiO₂ liegen. Auch für die Schichthaftung ist die Dicke der starren SiO₂-Schicht ein entscheidender Faktor. Die Geometrie des Reaktors wirkt sich auf die lokale Ausprägung des Gasstroms und die Möglichkeiten zur Anordnung der Elektrodenflächen aus. Beides sind Faktoren, die die Schichtabscheidung beeinflussen. In einem asymmetrischen Reaktoraufbau ist es deshalb kompliziert, eine homogene Abscheidung zu erreichen.

Am meisten Einfluss auf die Schichtdickenverteilung hatte, wie bei der Staubbildung, die Position der Elektrodenflächen. Zur Einkopplung der elektrischen Leistung wurde das Rohr der Gaszufuhr verwendet. Als Kathode dienten außen auf dem Kanister angebrachte Aluminiumbögen. Die Lage dieser Bögen und in geringerem Maß die Lage des Gasverteilerrohrs wirkte sich stark auf die lokale Abscheiderate aus. Direkt unterhalb der geerdeten Aluminiumbögen und in der Nähe des Verteilerrohrs war sie am höchsten. In Bereichen, weit entfernt von beiden Elektroden, war die Abscheiderate sehr gering. Die lokalen Abscheideraten für die Erzeugung der pp-HMDSO-Schicht sind in Abbildung 45 dargestellt. Die Abscheideraten wurden mittels Ellipsometrie an Si-Wafer-Stückchen, die während des Prozesses auf der Kanisterinnenfläche befestigt waren, bestimmt. Es ist zu erkennen, dass die maximalen Abscheideraten in der Nähe der Seitenelektroden auftreten. Der Vergleich mit der aus der Simulation der Gasgeschwindigkeiten gewonnenen Dicke der ruhenden Grenzschicht, dargestellt in Abbildung 46, zeigt, dass hier kein eindeutig diffusionsbegrenztes Schichtwachstum vorliegt. Als ruhende Grenzschicht wurden



Abbildung 45: Verteilung der Abscheiderate bei der Abscheidung von pp-HMDSO auf den Kanisterinnenseiten (Einheit der Achsen: m). Links die Rückseite; zentral die rechte Seite; rechts die Vorderseite, an der der Einfüllstutzen angebracht ist; oben und unten die Ober- und die Unterseite.

Bereiche definiert, in denen die Gasgeschwindigkeit 4 cm/s unterschreitet. Daraus ist ersichtlich, dass der Bereich der geringsten Dicke der ruhenden Grenzschicht, er befindet sich auf der Höhe des Gasverteilers wo das Gas direkt gegen die Kanisterwand geblasen wird, nicht mit dem Bereich der höchsten Abscheiderate übereinstimmt. Insgesamt betrachtet, ist die Homogenität der pp-HMDSO-Schichtabscheidung ausreichend, da die Dicke der pp-HMDSO-Schicht nur bei der Haftvermittlung und auch dort, wie in Abschnitt 11.3.2 ausgeführt, nur eine geringe Rolle spielt. Ein Verhältnis von d_{min} zu d_{max} von 1:6 ist dabei akzeptabel. Etwas anderes gilt für die Abscheidung von SiO₂-Schichten. Wie in Abbildung 47 (links) gezeigt, sind bei der Abscheidung von SiO₂ die lokalen Abscheideraten erheblich unterschiedlicher. Um eine ausreichende Homogenität der Schichtdicken zu erzielen, musste dafür eine andere



Abbildung 46: Rückwand des Behälters (Einheit der Achsen: m). Rechts dargestellt ist die Dicke der ruhenden Grenzschicht in dimensionslosen Einheiten, links die Schichtabscheidung. Die Einheiten an den Achsen sind Meter.

Anordnung der Elektroden verwendet werden. Dabei musste die im vorherigen Abschnitt beschriebene Staubbildung berücksichtigt werden. Um diese möglichst gering zu halten, wurde für die Abscheidung der SiO₂-Schichten ein zweistufiger Abscheidungsprozess entwickelt. In der ersten Stufe des Prozesses wird die Kombination von Bodenelektrode und langem Verteiler verwendet (Abbildung 47, links). Für die zweite Stufe des Prozesses werden die hufeisenförmige obere Elektrode und der kurze Verteiler verwendet. Diese Anordnung von Gasverteiler und den Elektroden ist in Abbildung 47 rechts dargestellt. Die beiden Elektrodenanordnungen entsprechen denen, die im vorherigen



Abbildung 47: Stromlinienfelder des Gasflusses der beiden Prozessstufen. Die Elektroden sind hellgelb hervorgehoben. Links das Verhältnis von höchster zu niedrigster lokaler Abscheiderate von SiO₂ resultierend aus der ersten Prozessstufe. Bei dieser Konfiguration der Elektroden beträgt es etwa 42:1. Die Elektrode befindet sich auf der Unterseite des Kanisters. Rechts dargestellt ist die Elektrodenkonfiguration der zweiten Prozessstufe. In diesem Schritt wird die Oberseite des Kanisters beschichtet.

Abschnitt beschrieben wurden. Ein optimales Verhältnis der lokalen Abscheideraten wird erreicht, wenn die erste Stufe 75% und die zweite Stufe 25% der Prozessdauer ausmacht. Die Verteilung der Abscheideraten auf der Kanisterinnenseite ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Abscheideraten der Prozesse zur Herstellung von SiO₂ waren direkt abhängig von der Konzentration des HMDSO im Precursorgas. Eine Halbierung des HMDSO-Anteils führte zu einer Halbierung der Abscheideraten.

127



Abbildung 48: Verteilung der Abscheiderate bei der Abscheidung von SiO₂ mit dem zweistufigen Prozess auf den Kanisterinnenseiten (Einheit der Achsen: m); links die Rückseite; zentral die rechte Seite; rechts die Vorderseite an der der Einfüllstutzen angebracht ist; oben und unten die Ober- und die Unterseite.

12.2 Erzeugung von Multifunktionsschichten auf der Innenseite der Behälter

Die Schichten, die auf den Innenseiten des Reaktors erzeugt werden konnten, entsprachen in ihrer chemischen Zusammensetzung den Schichten, die im Flachreaktor hergestellt werden konnten. In XPS-Messungen ergab sich für die SiO₂-Schicht ein Kohlenstoffanteil von 1 Atom%. Die pp-HMDSO-Schichten bestanden aus SiC_xO_y mit 0.5 < x < 2.2 und 0.9 < y < 1.7 sowie einem Stickstoffanteil von etwa 0,4 Atom%. Dabei variierte die Zusammensetzung der Schichten nicht über der Kanisterinnenseite. Leider bildeten die Schichten keine messbare Diffusionsbarriere, da wie in Absatz 12.1.2 dargelegt, die Defektdichte zu groß war. So konnten in der Mitte der Kanisterseitenwand durchschnittlich etwa 295 Partikel pro mm² gezählt werden. In Abbildung 49 sind zwei Aufnahmen von Oberflächen eines im Kanisterreaktor beschichteten Waferstücks dargestellt. Darauf sind Schichtdefekte, die zu einer Verschlechterung der Barriereeigenschaften führen, erkennbar. Die andere Funktionen, die Einstellung der Oberflächenenergie sowie die Verbesserung der Haftung waren hauptsächlich abhängig von der Zusammensetzung der Schichten sowie im Fall der Haftungsverbesserung, von der ins Plasma eingespeisten Leistung. Die Einstellung der Oberflächenenergie war daher wie im Flachreaktor möglich. Die Schichthaftung war in den HDPE-Kanistern (vgl. Abbildung 30) ausreichend. Die Schichten zeigten im Gitterschnitttest gute Resultate (Gitterschnittkennwert von etwa 2), so dass die Optimierung der Haftung durch Schichtkombinationen nicht notwendig war.



Abbildung 49: Oben: Lichtmikroskopische Aufnahme in 100-facher Vergrößerung eines Waferstücks, das auf der Innenseite eines Kanisters mit SiO₂ beschichtet wurde. In der oberen Abbildung ist die hohe Staubdichte auf der Oberfläche erkennbar. Unten: REM-Aufnahme des gleichen Waferstücks in 15000-facher Vergrößerung. Es sind zwei große Partikel auf der Oberfläche zu erkennen, die etwa 20 μm weit auseinander liegen. Partikel dieser Größe sind in der oberen Aufnahme zu erkennen. Zwischen den Partikeln sind noch kleinere Defekte (~100 nm) erkennbar.

12.3 Anwendungsbeispiel für eine Multifunktionsschicht

Zweck der Beschichtung war es, eine Sichtscheibe aus Glas durch eine Schichtscheibe aus PC zu ersetzen. Sie soll hervorragende Barriereeigenschaften aufweisen und, um über möglichst lange Zeit möglichst durchsichtig zu bleiben, sowohl gegen Zerkratzen als auch gegen Beschlagen (von innen) geschützt sein. Dafür wurde, wie in Kapitel 11 beschrieben, im Flachreaktor eine Multifunktionsschicht auf der Oberfläche erzeugt. Wie bereits in Abschnitt 11.3.2 beschrieben, muss bei solchen Beschichtungen auf PC die



Abbildung 50: Oben ist links eine unbeschichteten und rechts eine beschichteten PC Scheibe dargestellt. Die unbeschichtete Scheibe beschlägt deutlich stärker und ist quasi undurchsichtig. Unten ist eine zur Hälfte beschichtete Scheibe abgebildet. Die Schiebe wurde, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, zerkratzt. Der unbeschichtete Teil (links) ist deutlich stärker zerkratzt als der beschichtete. Haftung berücksichtigt werden. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde auf die Scheiben eine Schichtkombination von 150 nm pp-HMDSO gefolgt von 150 nm SiO₂ zwei Mal abgeschieden. Mit dieser Schichtkombination konnte eine effektive Dicke der Diffusionsbarriere von 300 nm erreicht werden. Dabei dienten die beiden pp-HMDSO-Schichten als Pufferschichten. Ohne sie konnte eine Selbstablösung der Schichten beobachtet werden. Die Oberfläche wurde danach mit einem Sauerstoffplasma behandelt, um noch geringere Kontaktwinkel mit Wasser zu erreichen (siehe Abbildung 38). Die Resultate der Beschichtungen bzgl. *anti-fogging* und Kratzschutz sind in Abbildung 50 dargestellt. Darüber hinaus konnte ein WVTR-Wert von 0,018 g/(m² d) erreicht werden, was einem BIF-Wert von 57 entspricht.

13. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es, durch PE-CVD-Prozesse Multifunktionsschichten auf verschiedenen Substraten zu erzeugen. PE-CVD ist ein relativ unaufwändiges Verfahren mit dem Schichten im Nanometerbereich hergestellt werden können. Über die Steuerung der Betriebsparameter lässt sich das Schichtwachstum gut kontrollieren, wobei eine große Homogenität der Schichteigenschaften erreicht werden kann. Im Rahmen der Arbeit sollten in einem einzigen Prozess durch Anpassung der Prozessparameter verschiedene Oberflächenfunktionen eingestellt werden. Bei den verschiedenen Funktionen handelte es sich um Verbesserung der Schichthaftung, Barrierewirkung gegen Permeation, Einstellung der Oberflächenenergie und Schutz vor Zerkratzen. Außerdem sollte gezeigt werden, dass durch sorgfältiges Anpassen des Reaktoraufbaus die Erzeugung der Multifunktionsschichten auch auf anderen Substratgeometrien möglich ist. Dafür wurden zwei Plasmareaktoren entworfen und untersucht. Für flache Substrate, wie Folien oder Platten, wurde ein Parallelplattenreaktor entwickelt. Dieser Reaktor wurde darauf ausgelegt, möglichst wenige Schichtdefekte auf den Substratoberflächen entstehen zu lassen, was für die Barriereschichten entscheidend ist. Der andere Reaktor wurde für die Beschichtung der Innenseite von Hohlkörpern entworfen.

Eine Verbesserung der Haftung konnte in beiden Reaktoren durch Abscheiden einer Pufferschicht ähnlich wie in [48] erreicht werden. Als Pufferschicht wurde eine silizium-, kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Schicht abgeschieden, die bei der Plasmapolymerisation von HMDSO entstand. Die Schicht hat ein wesentlich geringeres E-Modul als die SiO₂-Schichten die beispielsweise als Barriereschichten verwendet wurden. Neben dem Puffer-Schicht-Ansatz wurden auch Vorbehandlungen mit Sauerstoff- und Argon-Plasma ausprobiert. Ausgehend von der Literatur zum Thema Haftung schien dieser Ansatz viel versprechend. So berichten Bichler et al. von der Verschlechterung der Abzugskraft (*peel strength*) einer Al₂O₃-Schicht, wenn sie nach einer Plasmavorbehandlung mit O₂-Plasma auf eine BOPP-Oberfläche abgeschieden wurde. Allerdings konnte in [49] die Haftung einer Aluminiumschicht verbessert werden. Hegemann et al. berichtet in [50] von Plasmavorbehandlungen, die die Haftung von Plasmapolymeren und Oxiden auf Polymeroberflächen erhöhen können. Dieser Effekt wird der Bildung von O-C-Gruppen an der Oberfläche zugeschrieben, die dann bei der Beschichtung zu Al-O-C Bindungen reagieren und so die Haftung verbessern. Dieser Effekt kommt aber laut der Messergebnisse nicht bei Oxidschichten zum Tragen [49]. Auch in [50] wird die Haftverbesserung mit der Bildung von Si-O-C-Gruppen erklärt. Außerdem soll das Plasma die Oberfläche säubern, aktivieren und vernetzen. Dabei konnten aber in keiner der Veröffentlichungen die Bildung von R-O-C-Gruppen direkt beobachtet werden. Die Ergebnisse der in Kapitel 11.3 beschriebenen Versuche zeigen, dass mit Sauerstoff- und Argon-Plasmen auf den verwendeten Substraten nur eine Verschlechterung der Haftung erreicht werden konnte.

Die Verschlechterung der Haftung wird auch in [49] beobachtet und mit der Bildung von Rückständen auf der Oberfläche erklärt. Das deckt sich mit der Ergebnissen von Guimond et al. [52]. Sie entdeckten auf den Oberflächen von mit Sauerstoffplasma behandelten Polymeroberflächen sog. *low molecular weight oxidized materials* oder kurz LMWOM. Diese lagen in Form eines nicht geschlossenen, locker auf der Oberfläche sitzenden Films vor. Die Bildung von LMWOM wird auch in [53] und [54] beschrieben. Eine lose auf der Oberfläche sitzende Schicht verringert die Haftung darauf abgeschiedener Schichten.

Im Flachreaktor konnten auf den drei Substraten PET, HDPE und PC hervorragende Barriereschichten erzeugt werden. Dabei hatte das Substratmaterial einen großen Einfluss auf die besten erzielten Barrierewerte (auf PET: WVTR 0,0026 g/(m²d), BIF WVTR 2115; auf HDPE: OTR 60,2 cm³/(m²d bar), BIF OTR 12,2 und auf PC: WVTR 0,018 g/(m²d), BIF WVTR 57). Dabei konnten an den Seitenwänden des Reaktors, zwischen den Elektroden, immer anhaftende Staubpartikel beobachtet werden. Trotz dieser Partikel, die sich während der Abscheidungsprozesse bildeten, konnten die o. g. Barrierewerte erzielt werden. Das deckt sich mit den Beobachtungen von A. Melzer et. al. [83], wo-

nach Partikel im Plasma sich auf das Plasmapotential aufladen und sich damit in einem Potentialtopf befinden, der beschränkt ist durch die Elektroden und die Wände. Offenbar konnte ein geringer Teil der Partikel den Potentialtopf während der Plasmabehandlung verlassen. Ein kleiner Teil der Partikel erreichte die Oberfläche der Elektroden. Ein größerer Teil der Partikel konnte die Reaktorwände zwischen den Elektroden erreichen. Dabei waren im Flachreaktor die Substrate immer kleiner als die Elektroden. Das heißt, dass diese Randeffekte der elektrischen Felder an den Rändern der Elektroden die Beschichtungen nicht beeinflussen konnten. Dagegen waren im Kanisterreaktor alle an das Plasma angrenzenden Wände gleichzeitig zu beschichtende Substrate. PE-CVD-Prozesse werden üblicherweise nur auf flachen Substraten angewendet, da der Prozess in der Nähe von Ecken, Kanten und dreidimensionalen Strukturen seine hervorragende Homogenität verliert. Durch die Variation der Elektrodengeometrien konnte die Staubverteilung auf den Kanisterwänden stark beeinflusst werden. Genau wie im Flachreaktor war dabei stets die Staubdichte unter den Elektroden geringer als auf der Oberfläche zwischen den Elektroden. Die nahe liegende Idee, die gesamte Reaktorfläche als Elektrode zu verwenden, führte allerdings zu einer insgesamt extrem verstärkten Bildung bzw. Anlagerung von Staub.

Gleichzeitig wurde durch die Variation der Elektrodengeometrien auch die lokale Abscheiderate stark beeinflusst. Dabei war die Abscheiderate unter den Elektroden am höchsten. Wie sich in den Versuchen am Flachreaktor zeigte, lag der ideale Bereich für die Dicken der Barriereschichten zwischen den beiden kritischen Schichtdicken 100 nm und 600 nm. Daraus ergab sich für den Kanisterreaktor für das Verhältnis zwischen niedrigster und höchster Abscheiderate ein Verhältnis von mindestens 1:6. Mit der entwickelten Elektrodengeometrie konnte dieses Verhältnis in einem zweistufigen Prozess erreicht werden. Dabei war die Staubdichte sehr gering. Die Staubpartikel waren nur noch mit optischen Hilfsmitteln erkennbar. Leider waren die erzielten Staubdichten immer noch wesentlich höher als im Flachreaktor. Deswegen konnte keine Barrierewirkung erzielt werden. Weitere Ansätze, die Bildung der Partikel zu reduzieren bzw. die Partikel von den Oberflächen fern zu halten, waren das Pulsen des Plasmas [82] und Ausnützen von Thermophorese durch Erzeugung eines Temperaturgradienten zwischen Plasma und Wänden [80]. Beide führten zu keiner messbaren Verringerung der Partikeldichten auf den Substratoberflächen. Beim Pulsen wurden während der Auszeit die Partikel nicht wie in [82] beschrieben mit dem Gasstrom aus dem Reaktorvolumen transportiert. Dazu wären höhere Gasströme notwendig gewesen. Bei der Thermophorese konnten nur geringe Temperaturgradienten erzeugt werden, da Temperaturen über 80 °C den HDPE-Kanister erweichen ließen, so dass er dem für den Betrieb nötigen Druckgradienten nicht mehr standhalten konnte. In beiden Reaktoren konnten Schichten mit der gleichen chemischen Zusammensetzung, die homogen über die ganze zu beschichtende Fläche war, hergestellt werden. Damit konnten in beiden Reaktoren Schichten mit einer polaren Oberflächenenergie zwischen 2 mN/m und 18,7 mN/m hergestellt werden. Die geringste polare Oberflächenenergie wurde bei Schichten mit hohem Kohlenstoffanteil gemessen, die höchste polare Oberflächenenergie bei SiO₂-Schichten. Die polare Oberflächenenergie konnte durch eine Behandlung der Oberflächen der Schichten mit Sauerstoffplasma noch weiter auf 37 mN/m erhöht werden. Der disperse Anteil der Oberflächenenergie lag im Durchschnitt bei 27,6 mN/m und konnte durch die Plasmaprozesse nicht signifikant beeinflusst werden. Die Arbeit zeigt, dass mit dem HMDSO-O₂-N₂ Precursorengemisch die verschiedene Oberflächen und Schichtfunktionen umgesetzt werden können. Dafür konnte eine einzige, automatisierte Anlage verwendet werden. Zur Realisierung der Funktionen genügte die Variation der Plasmaparameter. Die Prozesse konnten vom Flachreaktor auf einen Reaktor zur Beschichtung von Hohlkörpern übertragen werden. Eine Diffusionsbarrierewirkung konnten die Schichten nur auf flachen Substraten erreichen. Dafür ist die hohe Partikeldichte, die im Plasmareaktor zur Beschichtung der Hohlkörper entsteht, verantwortlich. Im folgenden Kapitel werden noch einige Vorschläge genannt, wie diese verringert werden könnte und wie die Schichten sonst noch verbessert werden könnten.

14. Ausblick

In diesem Kapitel sollen einige Anknüpfpunkte an die Arbeit angesprochen werden. Um im Flachreaktor noch bessere Barrieren zu erzeugen, würde es sich anbieten, weitere Substratmaterialien zu testen. Dafür bietet sich eine Kombination der Barriereschichten z.B. mit EVOH als Substrat an. Dieser Kunststoff hat an sich bereits hervorragende Barriereeigenschaften. Zusammen mit den Barriereschichten könnten erstklassige Diffusionsbarrierefolien erzeugt werden. Allerdings wirkt Wasser auf EVOH als Weichmacher [37]. Das bedeutet, dass sich das Substrat unter Einwirkung von Wasser verformen könnte. Das könnte dazu führen, dass sich in einer SiO₂-Barriereschicht Risse bilden und sie versagt. Weiterhin könnten auf HDPE sicherlich bessere Barrieren erzeugt werden, wenn die thermische Belastung des Substrats verringert werden könnte. Dazu müsste die Temperaturbelastung des Substrats gesenkt, oder die Wärmeableitung zum Probentisch verbessert werden.

Die Beschichtungen könnten möglicherweise noch weiter verbessert werden, wenn bessere Reinigungsprozesse für den Flachreaktor entwickelt werden könnten. Dazu wären neben den bisher verwendeten mechanischen Reinigungen auch Plasmaätzprozesse mit CF₄/O₂-oder SF₆/O₂-Precursorensystemen möglich. Diese fluorhaltigen Gase können im Plasma Siliziumdioxid ätzen. Dadurch könnte die Partikeldichte im Reaktor weiter verringert werden. Dabei entsteht als Ätzprodukte allerdings das giftige Siliziumfluorid. Sollten diese Gase verwendet werden, müsste die Abluft der Vakuumpumpen entsprechend gereinigt werden. Außerdem müssten Pumpen verwendet werden, die von Fluorgasen nicht angegriffen werden.

Weiterhin gäbe es noch einige Ansatzpunkte, um eine Erhöhung der Verzögerungszeit durch den *tortuous path mechanism* zu erreichen. In der Arbeit wurde pp-HMDSO als Zwischenschicht verwendet. Dieses Material wies in Permeationsmessungen keinerlei Barrierewirkung auf. Mit einem anderen Material als Zwischenschicht (z.B. ORMOCER® [24]) könnte der Effekt vielleicht erreicht werden. Was die Experimente zur Einstellung der Oberflächenenergien betrifft, so könnte durch Ausnutzen der Oberflächenrauhigkeit möglicherweise superhydrophobe Oberflächen geschaffen werden. Dazu könnte absichtlich Staub auf Oberflächen abgeschieden werden, der dann mit einer hydrophoben Deckschicht fixiert werden könnte.

Bei der Beschichtung im Kanisterreaktor konnte das Problem der Staubbildung nicht gelöst werden. Sicherlich kann die Staubbildung weiter verringert werden, wenn der Fluss der Prozessgase erhöht würde. Damit würde die Verweildauer von Teilchen im Plasma reduziert und Partikel schneller aus dem Plasma abtransportiert. Dazu könnte der Prozessdruck noch weiter verringert werden. Da eine Verringerung des Flusses der Prozessgase direkt zu einer Verringerung der Abscheiderate führt, wäre auch eine Vakuumpumpe mit größerer Saugleistung zu verwenden. Zusätzlich könnte auch der Leitungsquerschnitt zwischen Kanister und Pumpe erhöht werden. Dazu wären dann aber Kanister mit größeren Einfüllöffnungen notwendig. Weiterhin könnte eine andere Leistungselektrode ein anderer Gasverteiler verwendet werden. Eine flexible Elektrode aus metallisierter Folie, also eine Art "Ballon", der den Kanister gleichmäßig ausfüllt und Öffnungen aufweist, durch die das Prozessgas ausder strömen kann, könnte möglicherweise einer Verringerung zu Staubabscheidung führen.

Weiterhin könnte der Kanisterreaktor auch für die wahlweise Innen- oder Außenbeschichtung von anderen Behälterformen und anderen Substratmaterialen verwendet werden. Dazu müsste, wie in der Arbeit, der Gasfluss und die Elektrodengeometrie an den Behälter angepasst werden. Außerdem müsste untersucht werden, ob das Material sich bei dem Druckunterschied zwischen Innen- und Außenraum verformt. Die in der Arbeit angewandten Vorgehensweisen könnten dafür als Vorbild dienen.

138

15. Literatur

- [1] ICIS Global Supply & Demand Database, 2013
- [2] J. Crank: "The Mathematics of Diffusion": Seite 48, 1964
- [3] H. v. Boening: "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology": Seite 109, 1988
- [4] G. Franz: "Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen": Seite 59; 1994
- [5] H. Yasuda: "Plasma Polymerization": 1985
- [6] J.A. Bittencourt: "Fundamentals of Plasma Physics": Seite 10, 2004
- [7] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig: "Taschenbuch der Mathematik", 4. Auflage, 1999
- [8] A. Christie, Optex Process Solutions http://www.plasticstech.info/ processes/extrusion/Koextrusion/: 26. 04. 2011
- K. E. Lorber, H. Antrekowitsch: "Disposal ponds and tailing dams", Waste Management & Research 29(2): 125-126, 2011
- [10] R.M.C. de Almeida, S. Goncalves, I. J. R. Baumvol: "Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si", Physical Review B 61: 12992-12999, 2000
- [11] P. Roura, J. Farjas: "Comment on "Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si"", Physical Review B 74: 127301 1-4, 2006
- [12] J. Affinito, D. Hilliard: "A New Class of Ultra-Barrier Materials", 47th Annual Technical Conference Proceedings; Society of Vacuum Coaters: 563-593, 2004
- [13] G. L. Graff, R. E. Williford, P. E. Burrows: "Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation", Journal of Applied Physics 96: 1840-1849, 2004

- [14] W. Decker, B. Henry: "Basic Principles of Thin Film Barrier Coatings",
 45th Annual Technical Conference Proceedings; Society of Vacuum Coaters: 492-502, 2002
- [15] G. Czeremuszkin, M. Latreche, M. R. Wertheimer: "Permeation barrier coating or layer with modulated properties and methods of making the same", WO 051525, 2005
- [16] M. A. Osman, A. Atallah: "High-Density Polyethylene Micro- and Nanocomposites: Effect of Particle Shape, Size and Surface Treatment on Polymer Crystallinity and Gas Permeability", Macromolecular Rapid Communications 25: 1540–1544, 2004
- [17] K. Noller: "Roadmap-Bericht Fraunhofer-Allianz Polymere Oberflächen POLO®", 2013
- [18] B.M. Henry, H. E. Assender, A.G. Erlat, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs: "Gas Barrier Properties of Transparent Metal Oxide Coatings on PET Film" 47th Annual Technical Conference Proceedings; Society of Vacuum Coaters: 609-614, 2004
- [19] O. Miesbauer, M. Schmidt, H.-C. Langowski: "Stofftransport durch Schichtsysteme aus Polymeren und dünnen anorganischen Schichten", Vakuum in Forschung und Praxis 20: 32–40, 2008
- [20] J. Greener, K. C. Ng, K. M. Vaeth, T. M. Smith: "Moisture Permeability Through Multilayered Barrier Films as Applied to Flexible OLED Display" Journal of Applied Polymer Science 106: 3534–3542 2007
- [21] J. S. Lewis, M. S. Weaver: "Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices", IEEE Journal of selected topics in quantum electronics: 45-57, 2004
- [22] H. Domininghaus: "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", Seiten 487, 631, 839, 949, 1038, 1072, 2005
- [23] Z. Zhang, I. J. Britt, M. A. Tung: "Permeation of Oxygen and Water Vapor Through EVOH Films as Influenced by Relative Humidity" Journal of Applied Polymer Science 82: 1866–1872 2001

- [24] S. Amberg-Schwab, U. Weber: "Inorganic-Organic Polymers in Combination with Vapor Deposited Inorganic Thin Layers – an Approach to Ultra Barrier Films for Technical Applications", Conference Proceeedings LOPE-C 2009
- [25] T.-N. Chen, D.-S. Wuu, C.-C. Wu, C.-C. Chiang, Y.-P. Chen, R.-H. Horng: "Improvements of Permeation Barrier Coatings Using Encapsulated Parylene Interlayers for Flexible Electronic Applications", Plasma Processes and Polymers 4: 180–185, 2007
- [26] D. Chahroudi: "Glassy Barriers From Electron Beam Web Coaters", Proceedings Barrier Pack '89 Chicago, Illinois, US.
- [27] E. Misiano, C. Simonetti, F. Staffetti: "Thin Film Multilayer Structure as Permeation Barrier on Plastic Film", United States Patent 5 462 779, 1995
- [28] L. Körner, A. Sonnenfeld, R. von Rohr: "Silicon oxide diffusion barrier coatings on polypropylene", Thin Solid Films 518: 4840-4846, 2010
- [29] A. Bieder, A. Gruniger, R. von Rohr: "Deposition of SiO_x diffusion barriers on flexible packaging materials by PE-CVD", Surface and Coatings Technology PSE 2004 200: 928-931, 2005
- J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, N. Schiller.: "Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates", 7th International Conference on Coatings on Glass and Plastics, Thin Solid Films 517: 3075-3080, 2009
- [31] A. Ogino, M. Nagatsu: "Gas barrier properties of hydrogenated amorphous carbon films coated on polymers by surface-wave plasma chemical vapor deposition", Thin Solid Films 515: 3597–3601, 2007
- [32] M.S. Hedenqvist, K.S. Johansson: "Barrier properties of SiO_x-coated polymers: multi- layer modelling and effects of mechanical folding", Surface and Coatings Technology 172: 7–12, 2003
- [33] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbasi: "The Effect of Plasma-Deposited Siloxane Coatings on the Barrier Properties of HDPE", Journal of Applied Polymer Science 48: 1331-1340, 1993

- [34] T.-N. Chen, D.-S. Wuu, C.-C. Wu, C.-C. Chiang, H.B. Lin, Y.P. Chen, R.H. Horng: "Effects of plasma pretreatment on silicon nitride barrier films on polycarbonate substrates", Thin Solid Films 514: 188–192, 2006
- [35] P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, M. B. Sullivan: "Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays", Displays 22: 65-69, 2001
- [36] A. W. Robichaud, M. S. Mabee: "Oxygen Barrier Container", United States Patent 5 306 533, 1994
- [37] S. Aucejo, C. Marco, R. Gavara: "Water Effect on the Morphology of EVOH Copolymers", Journal of Applied Polymer Science 74: 1201– 1206, 1999
- [38] R. L. Demorest: "Recent Developments in Testing the Permeability of Good Barriers", Journal of Plastic Film and Sheeting 8: 109-123, 1992
- [39] L. Pike (edited by): "Current Practices in the Measurement of Oxygen Transmission Rates of Packaging Films Under Humid Conditions", Food Packaging Technology: 37-45, 1991
- [40] http://www.nanocor.com/tech_papers/NOVAPACK03.pdf: 09.02.2010
- [41] M. Deilmann, H. Halfmann: "Silicon Oxide Permeation Barrier Coating and Plasma Sterilization of PET Bottles and Foils", Plasma Processes and Polymers 6: 695–699, 2009
- [42] L. J. Mahoney: "Method and apparat for plasma surface treatment of the interior of hollow forms", United States Patent 5 521 351, 1996
- [43] A. M. Ferraria, J. D. Lopes da Silva, A. M. Botelho do Rego: "Optimization of HDPE direct fluorination conditions by XPS studies", Journal of Fluorine Chemistry 125: 1087–1094, 2004
- [44] A. P. Kharitonov: "Practical applications of the direct fluorination of polymers" Journal of Fluorine Chemistry 103: 123-127, 2000
- [45] http://www.thefreelibrary.com/Auto+gas+tanks:+the+great+ barrier+ grief-a012258090: 112.11.2009

- [46] B. N. Chapman: "Thin-film adhesion", Journal of Vacuum Science and Technology 11: 106-113, 1974
- [47] M. Ohring: "Materials Science of Thin Films", Seite 729 und 762, 2002
- [48] J.-I. Han: "Stability of Externally Deformed ITO Films", Flexible Flat Panel Displays, 2005
- [49] C. Bichler, T. Kerbstadt H.-C. Langowski, U. Moosheimer: "Plasmamodified interfaces between polypropylene films and vacuum roll-toroll coated thin barrier layers", Surface and Coatings Technology 112: 373–378, 1999
- [50] D. Hegemann H. Brunner, C. Oehr: "Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208: 281–286, 2003
- [51] U. Holzhausen, S. Millow: "Korrosionsinhibierende Plasmapolymerschichten auf Stahluntergründen", Vakuum in Forschung und Praxis 18: 24–29, 2006
- [52] S. Guimond, M. R. Wertheimer: "Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge", Journal of Applied Polymer Science 94: 1291–1303, 2004
- [53] D. O. H. Teare, C. Ton-That, R. H. Bradley: "Surface characterization and ageing of ultraviolet-ozone-treated polymers using atomic force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy", Surface and Interface Analysis 29: 276–283, 2000
- [54] B.-L. Johansson, A. Larsson, A. Ocklind, Å. Öhrlund: "Characterization of air plasma-treated polymer surfaces by ESCA and contact angle measurements for optimization of surface stability and cell growth", Journal of Applied Polymer Science 86: 2618–2625, 2002
- [55] D. K. Owens, R. C. Wendt: "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", Journal of Applied Polymer Science 13: 1741-1747, 1969
- [56] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer: "Physik f
 ür Ingenieure", Seite 106, 1992

- [57] S. Wu, "Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion", Journal of Adhesion 5: 39-55, 1973
- [58] A. B. D. Cassie, S. Baxter: "Wettability of Porous Surfaces", Transactions of the Faraday Society 0: 546-551, 1944
- [59] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr: "Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surfaces", Plasmas and Polymers 6: 221-235, 2001
- [60] I. Woodward, W. C. E. Schofield V. Roucoules, J. P. S. Badyal: "Superhydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films", Langmuir 19: 3432-3438, 2003
- [61] P. Gröning, A. Schneuwly L. Schlapbach, M. T. Gale: "Self-thicknesslimited" plasma polymerization of an ultrathin antiadhesive film", Journal of Vacuum Science and Technology A 14: 3043-3048, 1996
- [62] D. O. H. Teare, C. G. Spanos P. Ridley, E. J. Kinmond, V. Roucoules, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer, S. Coulson, C. Willis: "Pulsed Plasma Deposition of Super-Hydrophobic Nanospheres", Chemistry of Materials 14: 4566-4571, 2002
- [63] R. E. Marchant, S. D. Johnson, B. H. Schneider, M. P. Agger, J. M. Anderson: "A hydrophilic plasma polymerized film composite with potential application as an interface for biomaterials", Journal Of Biomedical Materials Research 24: 1521-1537, 1990
- [64] Dong L. Cho, P. M. Claesson, C.-G. Gölander, K. Johansson: "Structure and Surface Properties of Plasma Polymerized Acrylic Acid Layers", Journal of Applied Polymer Science 41: 1373-1390, 1990
- [65] K. -H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner: "Functionalized coatings based on inorganic–organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films", Surface and Coatings Technology 111: 72-79, 1999
- [66] G. Schottner, K. Rose, U. Posset: "Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses-State of the Art, Current Developments and Perspectives", Journal of Sol-Gel Science and Technology 27: 71–79, 2003
- [67] F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H.-J. Gläsel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, C. Peuker: "Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles", Macromolecular Chemistry and Physics 205: 1587–1593, 2004
- [68] F. A. Sliemers U. S. Nandi, P. C. Behrer, G. P Nance: "Method of forming abrasion resistant plasma coatings and resulting articles", United States Patent 4 778 721, 1988
- [69] J. C. Fletcher T. J. Wydeven, J. R. Hollahan, : "Oxygen post-treatment of plastic surfaces coated with plasma polymerized silicon-containing monomers", United States Patent 4 137 365, 1979
- [70] G. Nisato P. C. P. Bouten, P. J. Slikkerveer, W. D. Bennett, G. Graff, N. Rutherford, L. Wiese: "Evaluating high performance diffusion barriers: the calcium test", Proceedings of International Display Workshop/Asia Display: 1435, 2001
- [71] Gespräch Olaf Kahle (Messleiter Kalzium-Test), Fraunhofer Institut Polymermaterialien und Composite: 2010
- [72] H. Fujiwara: "Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications": 2007
- [73] H. G. Tompkins and W. A. McGahan: "Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry" Seite 18: 1999
- [74] http://www.jawoollam.com/tutorial_6.html: 21. 03. 2011
- [75] http://kolho3.tiera.ru/_Papers/TU%20Wien%20Scripta/Physik
 /Fluidmechanik/Stroemungsmechanik_II_001%28de%29%2885s%29.
 pdf: Seite 31, 25.08. 2011
- [76] http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=p2047: 22.02. 2011
- [77] H. Domininghaus: "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" Seite 1070-1071, 2005
- [78] http://www.nierolen.de/content/material/polyethylen.shtml: 22.02.2011
- [79] H. Domininghaus: "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" Seite 466, 2005

- [80] E. Kovačević, J. Berndt, I. Stefanovic, H.-W. Becker, C. Godde, T. Strunskus, J. Winter, and L. Boufendi: "Formation and material analysis of plasma polymerized carbon nitride nanoparticles", Journal of Applied Physics 105: 104910 1-8, 2009
- [81] G. M. Jellum, J. E. Daugherty, D. B. Graves: "Particle thermophoresis in low pressure glow discharges", Journal of Applied Physics 69: 6923-6934, 1991
- [82] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J. Blondeau, C. Laure: "Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation", Journal of Applied Physics 70: 1991-2000, 1991
- [83] A. Melzer, D. Block, A. Piel: "Strukturen aus Staub, geladene Partikel in Plasmen erweitern die Palette der klassischen Coulomb-Cluster", Physik Journal 6: 31-36, 2007