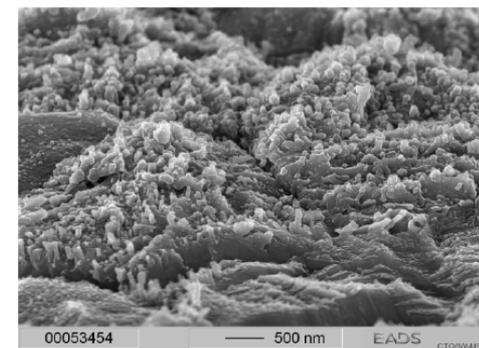

Großflächige Atmosphärendruck PECVD bei variablem Arbeitsabstand

Dipl.-Ing. Liliana Kotte,

Dr. Ines Dani, Dr. Holger Althues, Prof. Dr. Stefan Kaskel

Inhalt

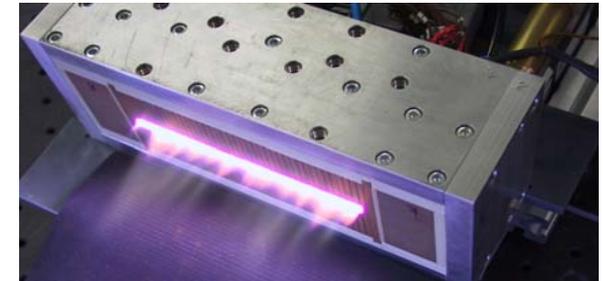
1. Motivation
2. LARGE – Plasmaquelle, Funktionsprinzip, Charakteristik
3. Plasmaaktivierung von Polymeren
4. SiO_2 -Beschichtung bei Atmosphärendruck



Motivation

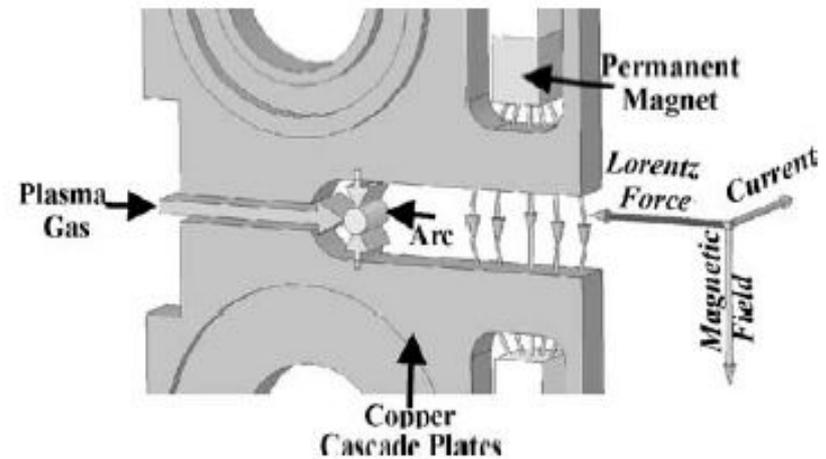
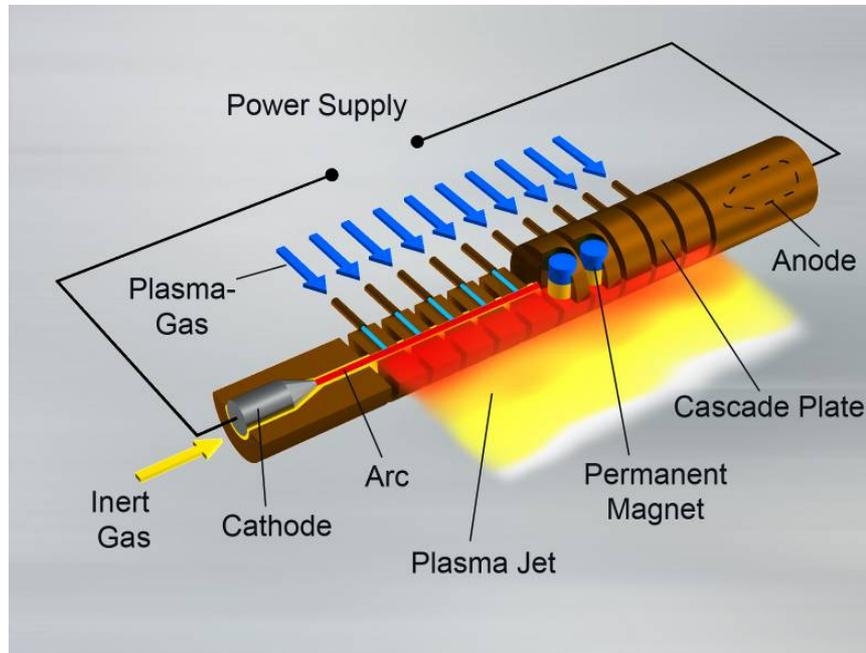
Ansprüche an LARGE:

- Behandlung großer Flächen
- Variabler Arbeitsabstand für die Bearbeitung von 2,5 D Bauteilen
- Integrierbarkeit in die Prozesskette (z.B. durch Roboterhandling)
- Einsatz für Haftvermittlung durch:
 - Plasmaaktivierung und -modifizierung von Polymeren und GFK
 - SiO_x -Haftvermittlerschichtauftrag auf Edelstahl und Titan zum strukturellen Verkleben



Seite 3

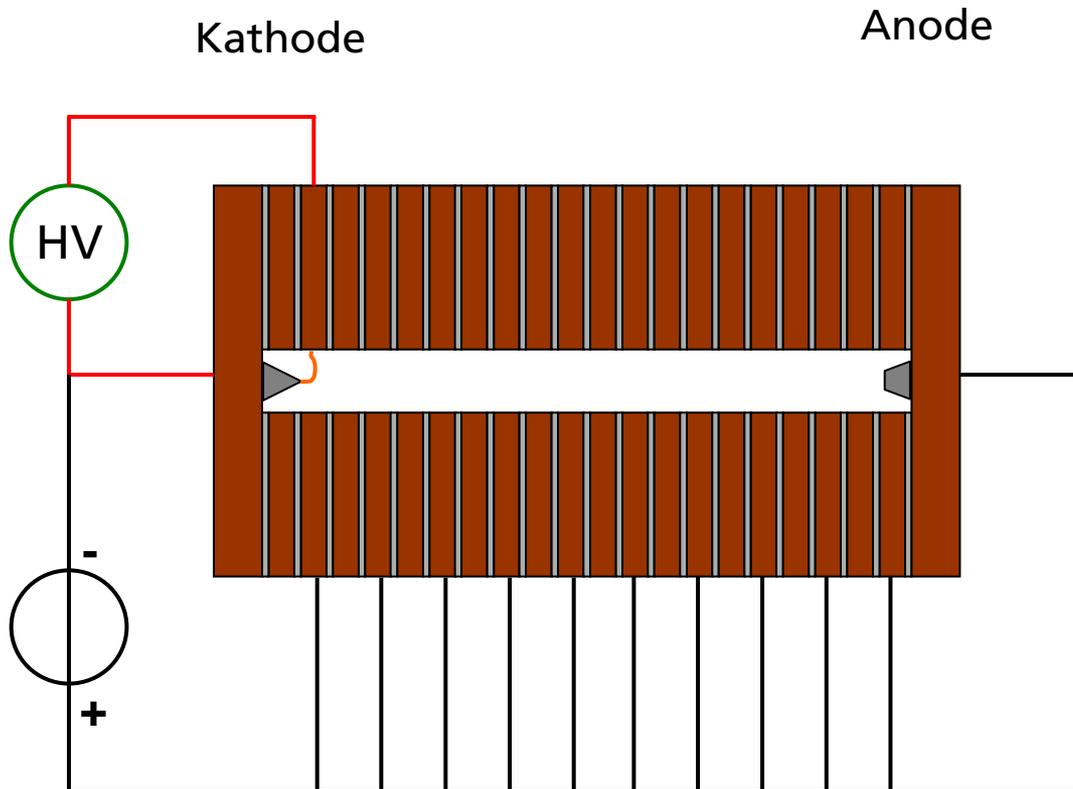
LARGE – Plasmaquelle



- Gleichspannungsbogenentladung (thermisches Plasma)
 - Magnetfeldstabilisierter Lichtbogen
 - Kaskadierte Zündung
- ⇒ Skalierbare lineare Plasmaquelle, bisher am IWS realisierte Länge: 350 mm

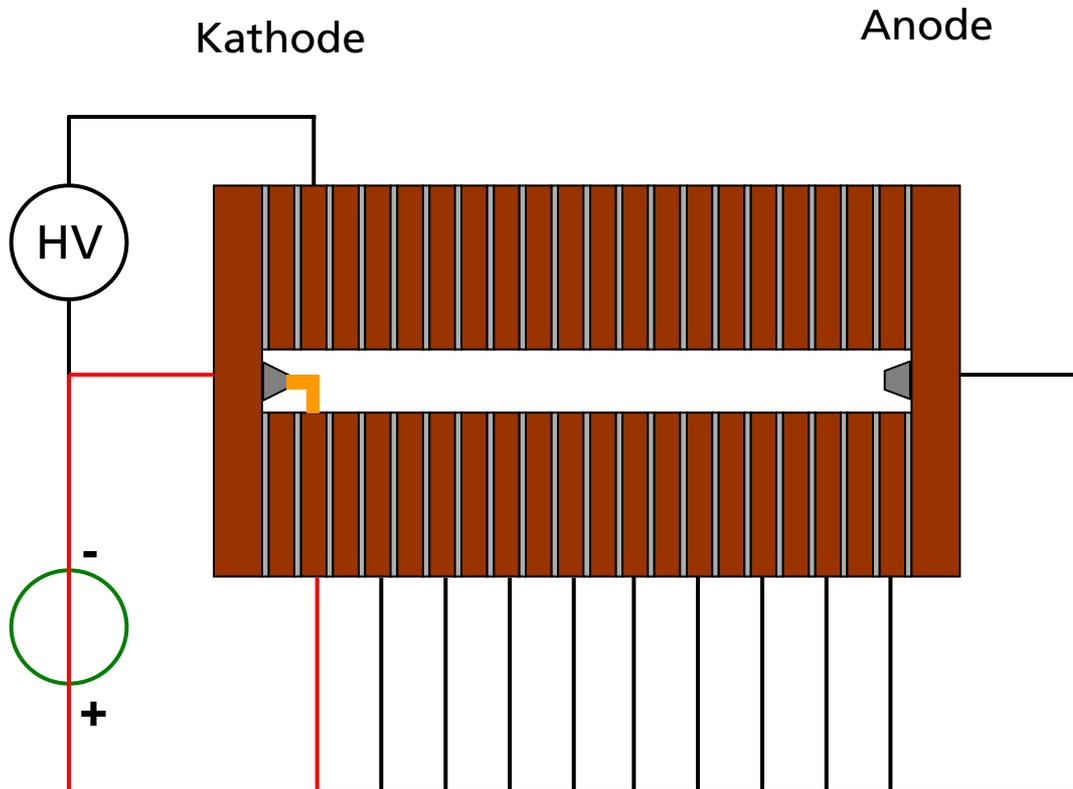
Seite 4

LARGE – Zündverfahren



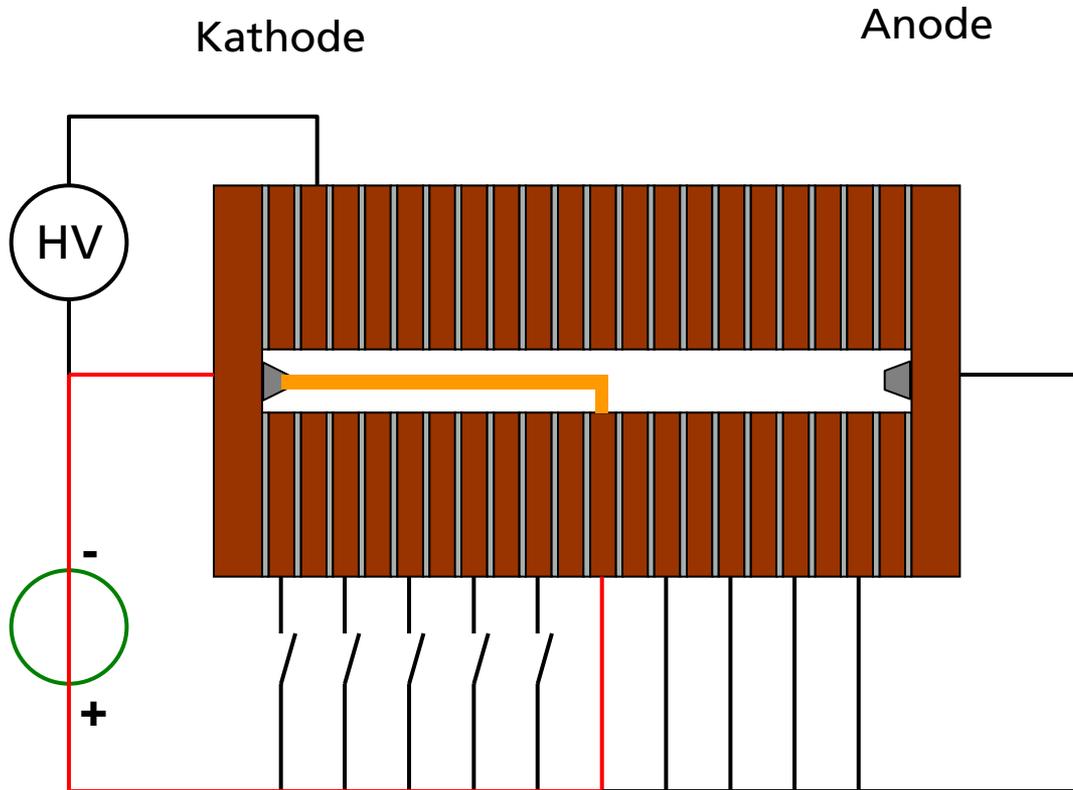
I. Erzeugung Pilotlichtbogen

LARGE – Zündverfahren



- I. Erzeugung Pilotlichtbogen
- II. Umschaltung zur Stromversorgung

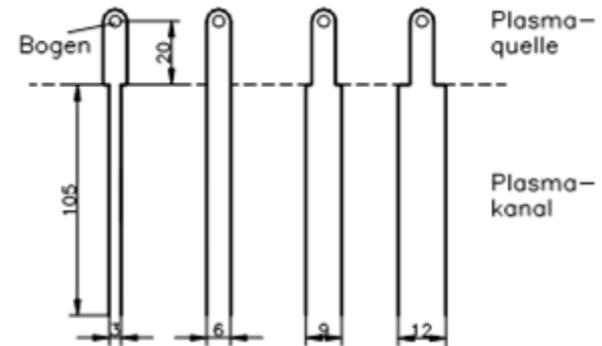
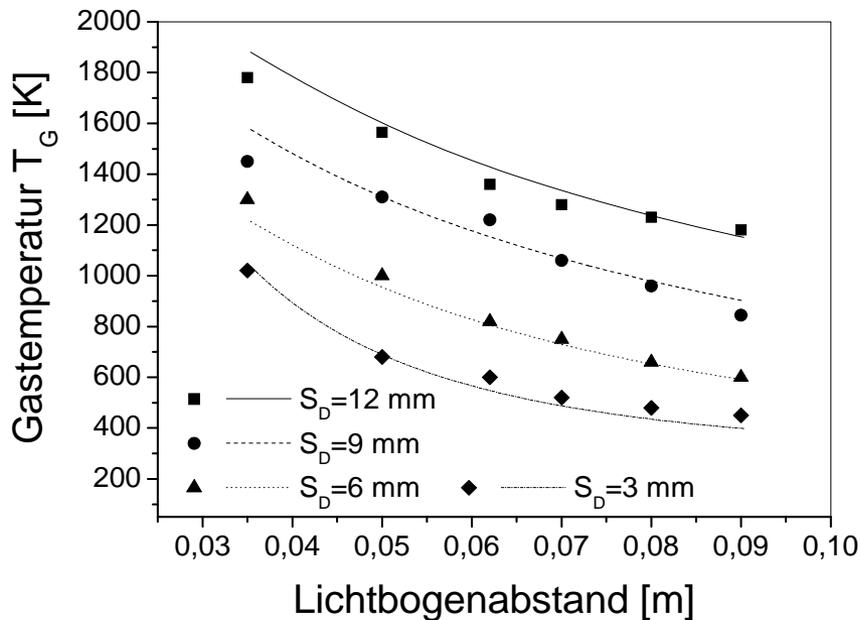
LARGE – Zündverfahren



- I. Erzeugung Pilotlichtbogen
- II. Umschaltung zur Stromversorgung
- III. Sukzessive Potentialtrennung

LARGE – Charakterisierung

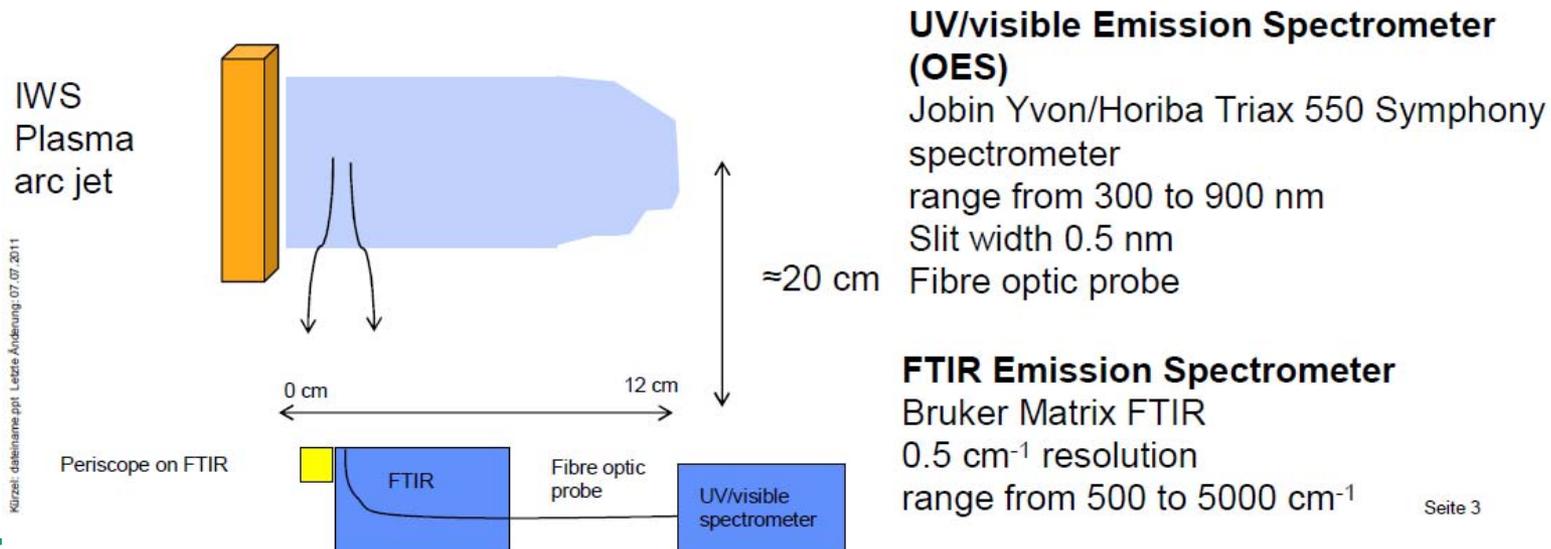
- Einsetzbare Plasmagase: N_2 / O_2 / CO_2 / H_2 ... + Ar (mind. 50 %)
- Gas-Temperaturen:



40 slm Ar + 10 slm N_2 , 80 A, 200 V
 S_D ...Kanalbreite, siehe Abbildung

LARGE – optische Charakterisierung

- Detektierte freie Radikale und atomare Spezies im Afterglow-Bereich:
OH, CN, C₂, O, C, N
- Vollständige Dissoziation von CO₂
- Spezies für die Oberflächenmodifikation:
 - Atomarer O-Nachweis noch in 12 cm Abstand
 - OH-Nachweis bis 4 cm Entfernung



Seite 3

Seite 9

LARGE – Charakterisierung

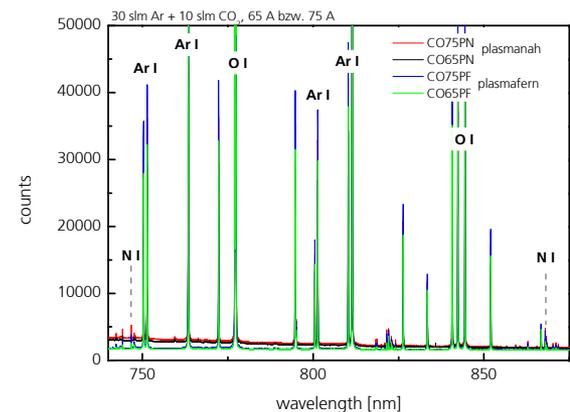
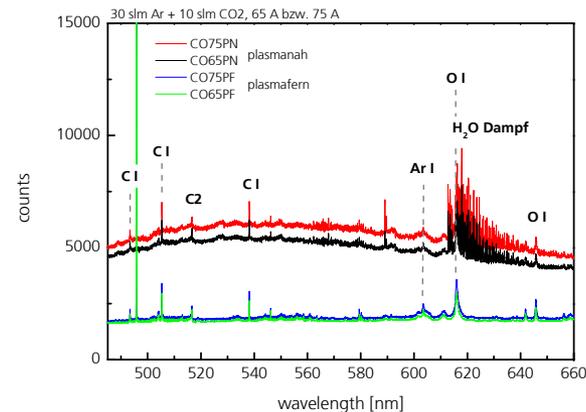
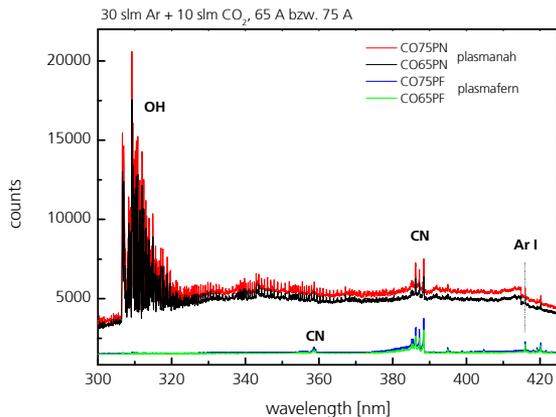


■ Optischer Emissionsspektroskopie :

■ Detektierte Spezies in 4 cm und 8 cm Abstand:

- Ar-CO₂ Plasma: (OH), CN, (H₂O), Ar I, N I, O I, C I
- Ar-N₂-O₂ Plasma: (OH), (H₂O), Ar I, O I, N I
- Ar-N₂-CO₂ Plasma: (OH), CN, H₂O, Ar I, C I, O I, N I

■ ⇒ Freie Radikale sowie atomare Spezies detektierbar



Messort: 4 cm (plasmanah) sowie in 8 cm (plasmafern) Entfernung

Seite 10

LARGE im PECVD-Reaktor für große flache Substrate



- "Fliegender" Beschichtungskopf für scannende Beschichtung von großen Substraten
- Inerte Beschichtungsatmosphäre
- Beheizbarer Graphit-Substratträger (max. 400 °C), vakuumfixierte Substrate
- Substratgröße:
 - 300 x 300 mm²
 - 600 x 1 500 mm² (Überlagerung von 2 x 3 250 mm Plasmaquellen)

LARGE für 2,5D Substrate

LARGE – Plasmaquelle im offenem System

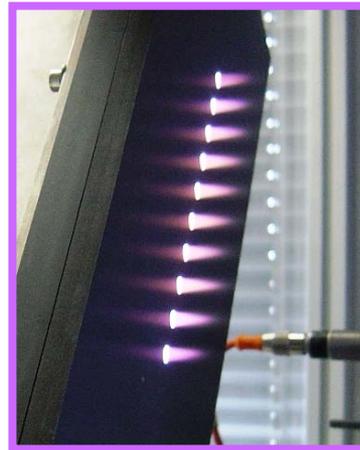


- Aufbau derzeit mit 150 mm Quelle
- 40 – 180 slm Plasmagas:
Ar + N₂, O₂, H₂, CO₂
- Leistung 15 – 35 kW

+ nachgeschalteter Flansch



- Plasmaaustritt über Schlitz
→ flächige Flamme
- Precursor-Zugabe über
beidseitige Düsen \varnothing 1mm
(je 50 Düsen pro Seite)
- Aktivierung von Polymeren
bis 7 cm Abstand

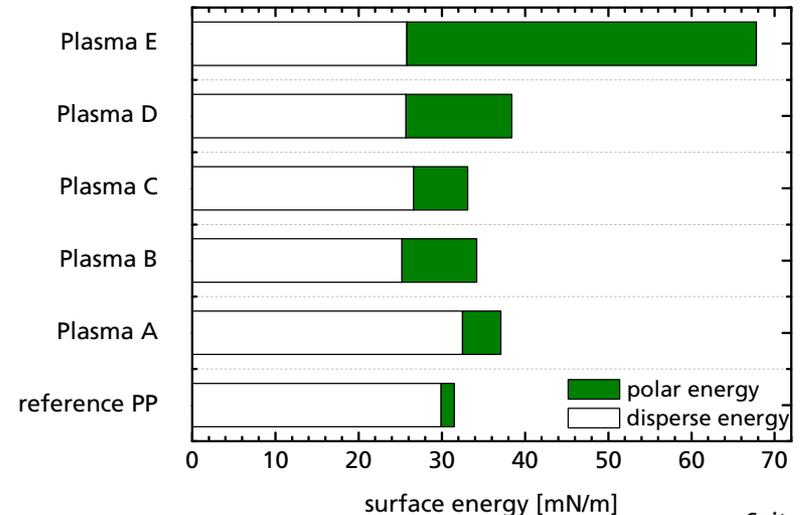
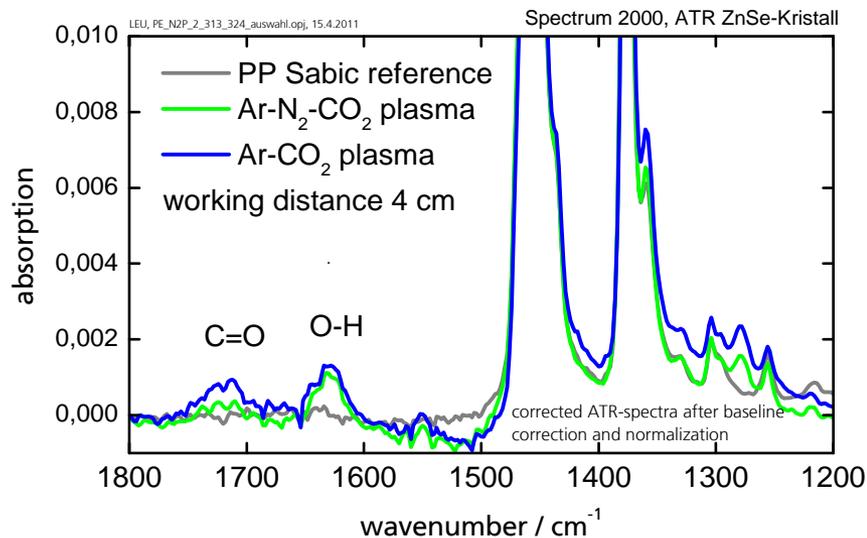


- Lochdüsen für höhere
Gasgeschwindigkeiten /
Plasmaaktivierung
- ➔ Schichtabscheidung bis zum
Abstand von 4 cm
- Kippung der Quelle für
Homogenität

Seite 12

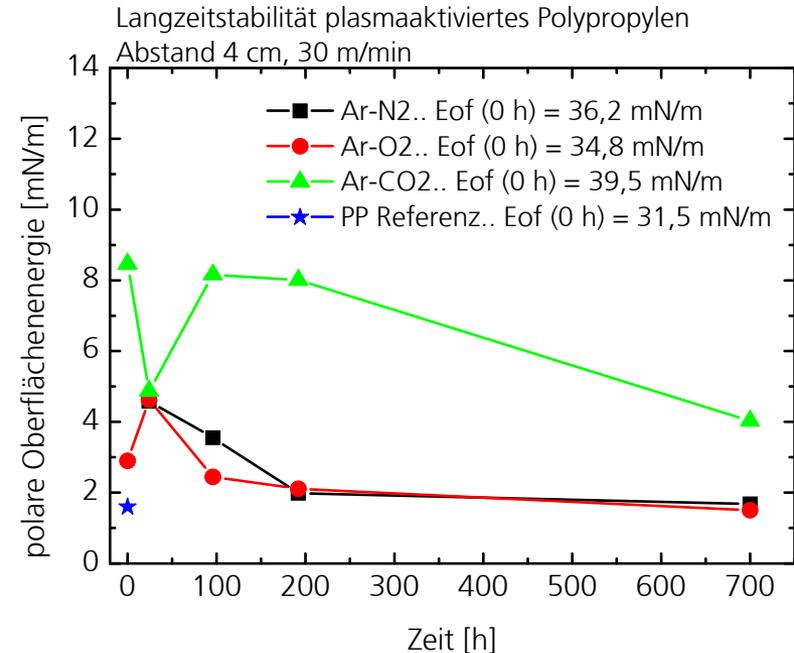
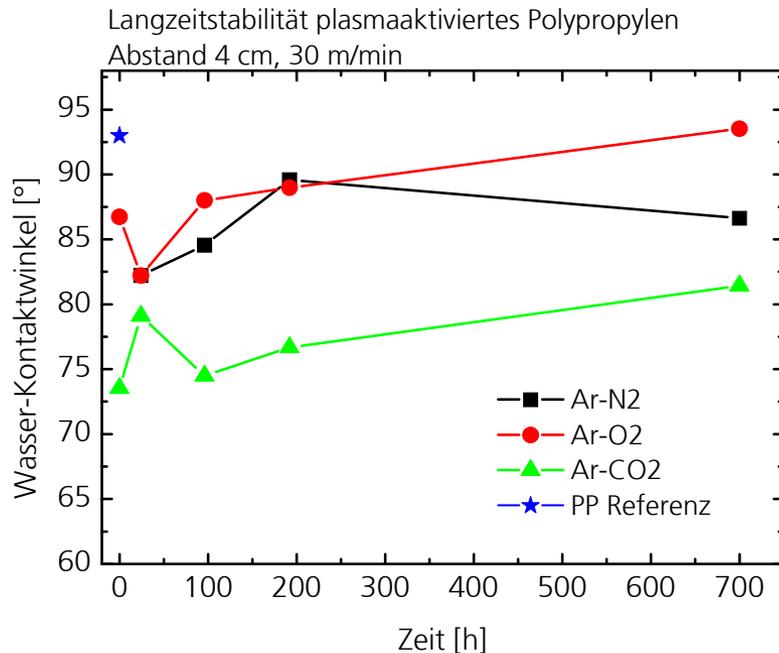
Plasmaaktivierung von Polymeren

- Modifikation von Polymeroberflächen mit Plasma zur Verbesserung der Adhäsion
- Erzeugung funktioneller Gruppen ($-C=O$, $-OH$, $-NH_x$) durch Verwendung verschiedener Plasmagase und Precursoren (H_2O , Essigsäure, Ethylacetat ...)



Plasmaaktivierung von Polymeren

■ Langzeitstabilität in Abhängigkeit vom Plasmagasmix



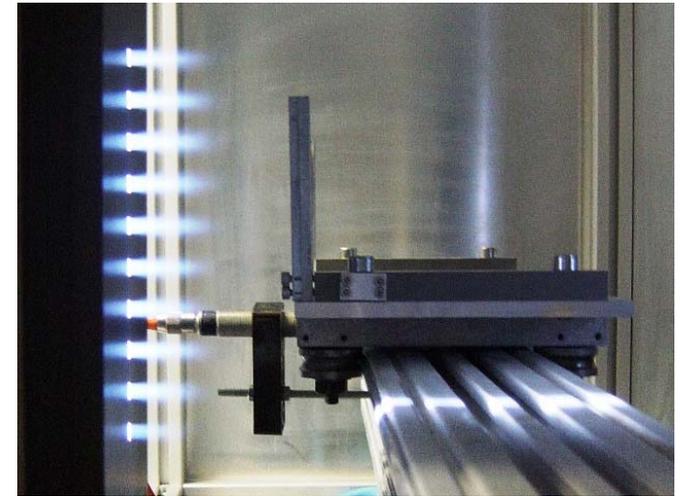
■ ATR-Infrarotspektroskopie (abgeschwächte Totalreflexion):

- -OH Nachweis für Ar-N₂ und Ar-O₂ Plasma
- -OH + -C=O Nachweis für Ar-CO₂ Plasma

SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck

Am offenem System mit der LARGE-Plasmaquelle

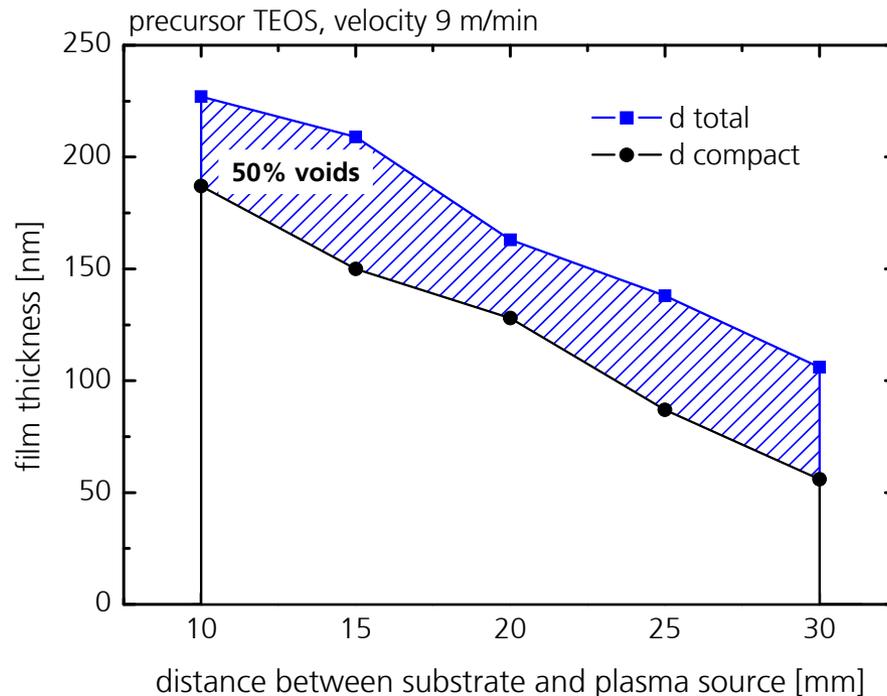
- Plasmagas: 160 – 180 slm Ar + N₂
- Precursor:
 - HMDSO ⇒ SiO_xC_y Schicht
 - TEOS ⇒ SiO_x
- Abscheidgeschwindigkeit bis 15 m/min;
lineares Bewegungssystem
- Abstand Quelle – Substrat bis 40 mm
- Substratgröße beschränkt durch die
Lichtbogenlänge (hier 150 mm)



⇒ Filmmorphologie ist abhängig vom gewählten Precursor, Substratmaterial, Arbeitsabstand, Plasmagasmix und Prozessgeschwindigkeit

SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck

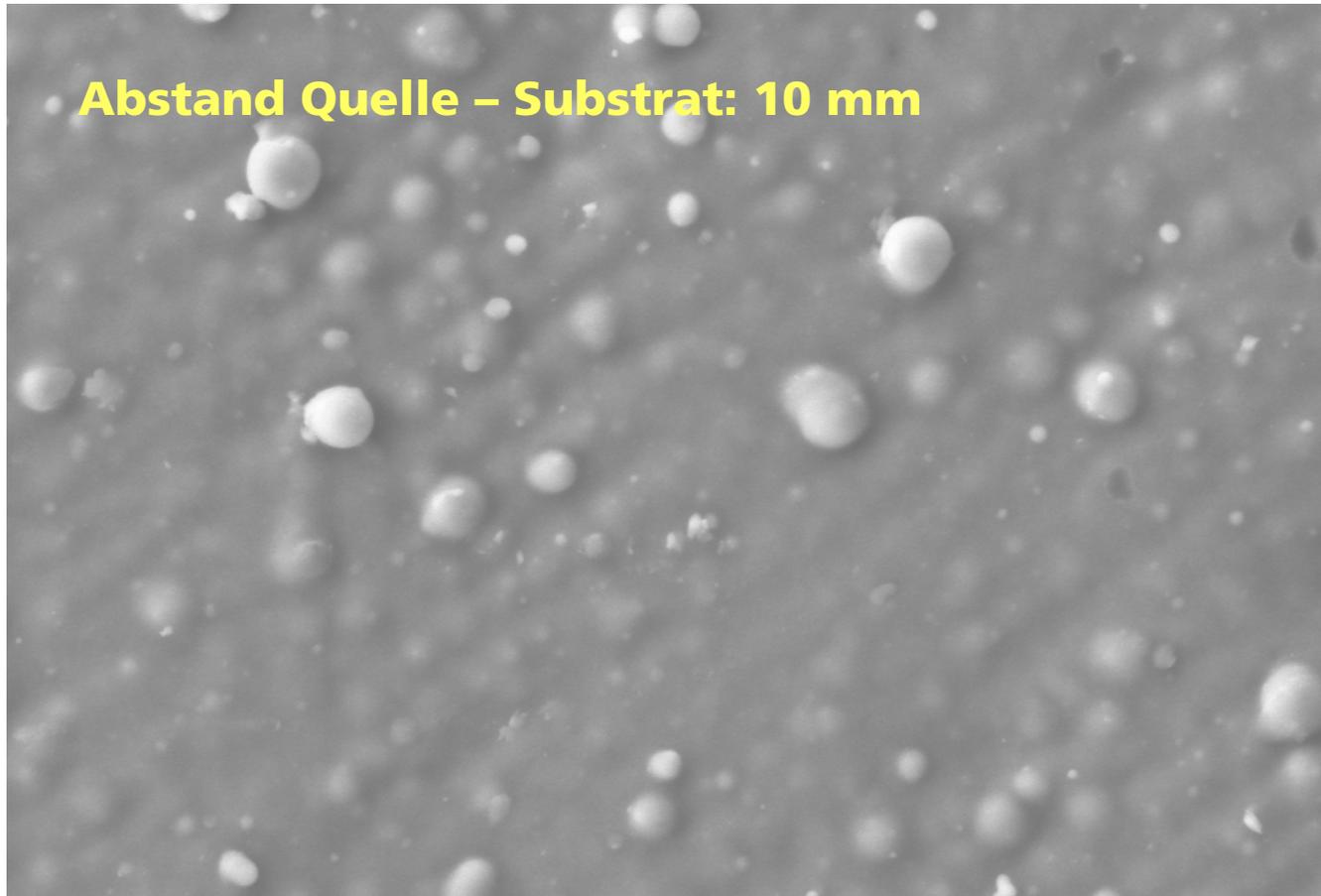
Charakterisierung mittels Ellipsometrie:



- Zweischichtmodell:
kompakte Deckschicht +
„lockere“ Deckschicht
 - Lockere Deckschicht = 50%
Luft + 50% kompaktes
Material in Kugelform
- ➔ Mit zunehmendem Abstand
nimmt lockerer Schichtanteil
zu ⇨ Agglomeratbildung

SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck

Abstand Quelle – Substrat: 10 mm



271
4 Oct 2011

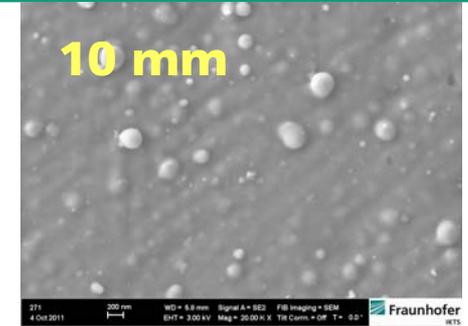
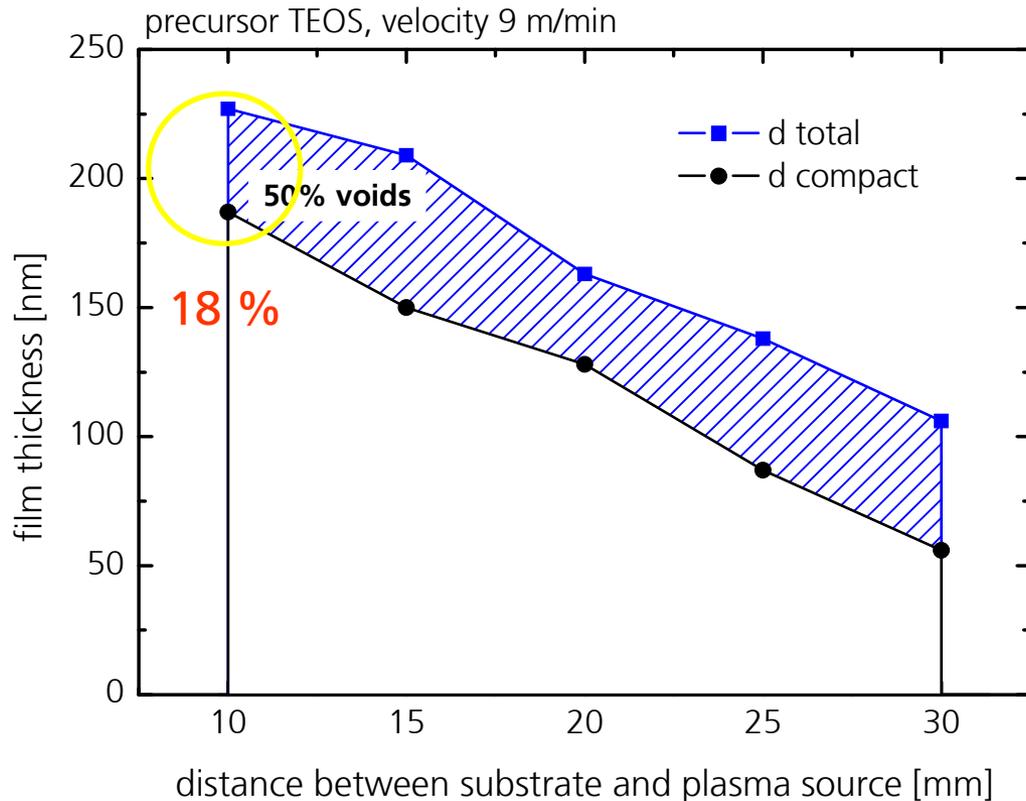
200 nm
┌───┐

WD = 5.8 mm Signal A = SE2 FIB Imaging = SEM
EHT = 3.00 kV Mag = 20.00 K X Tilt Corr. = Off T = 0.0°

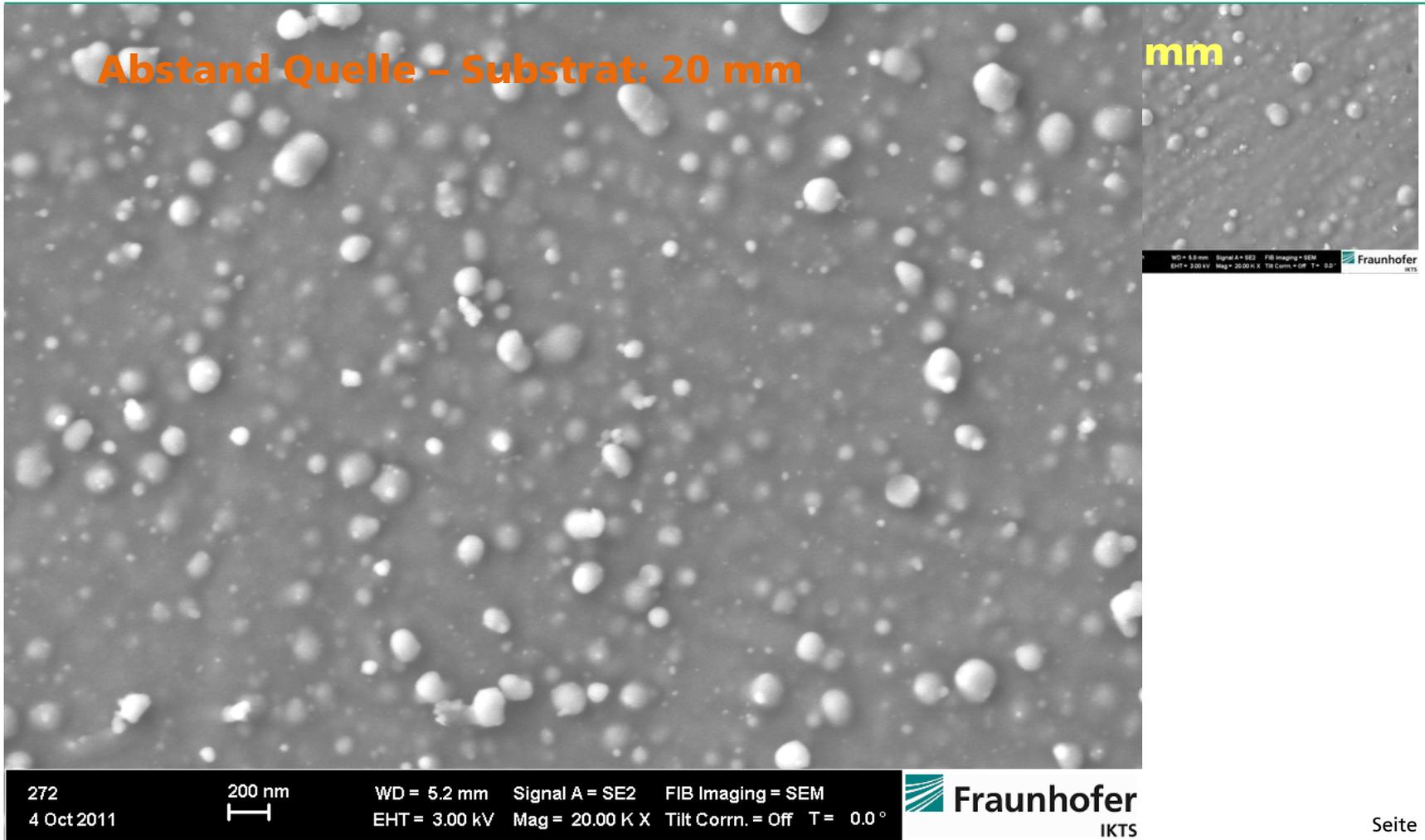
 **Fraunhofer**
IKTS

Seite 17

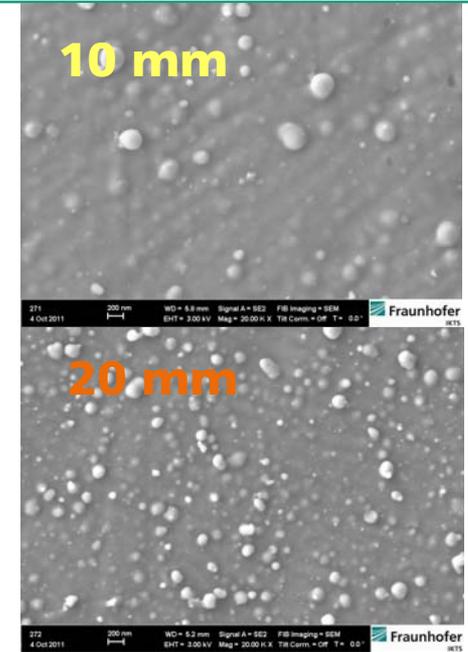
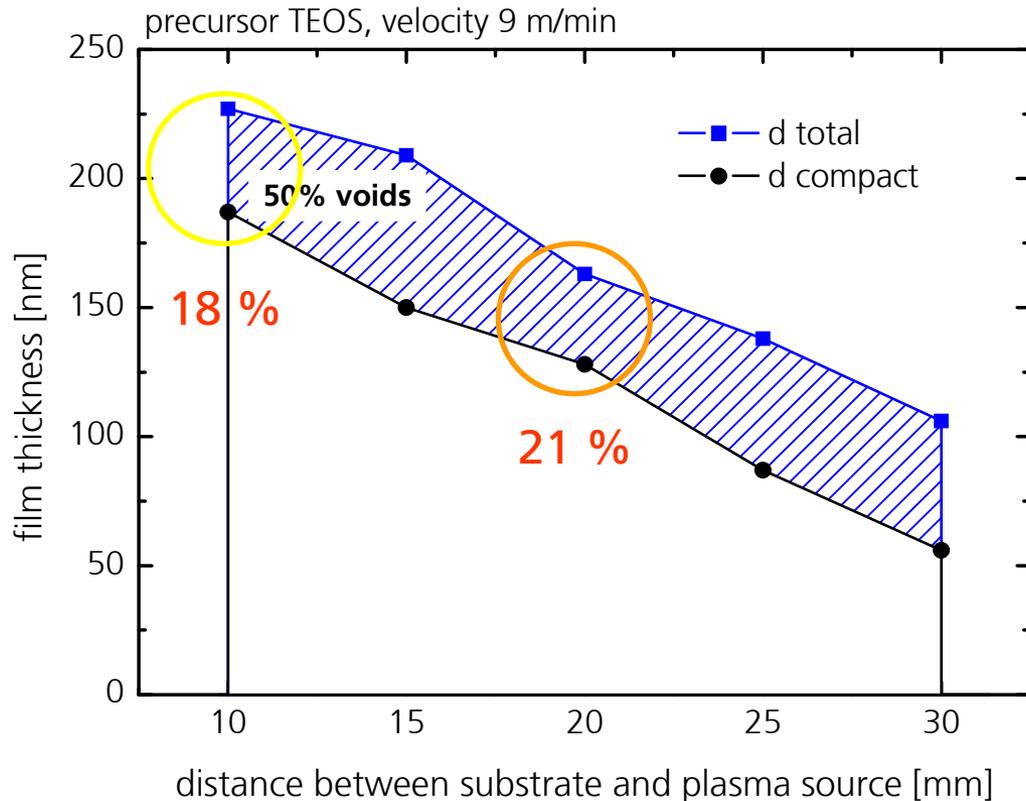
SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck



SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck

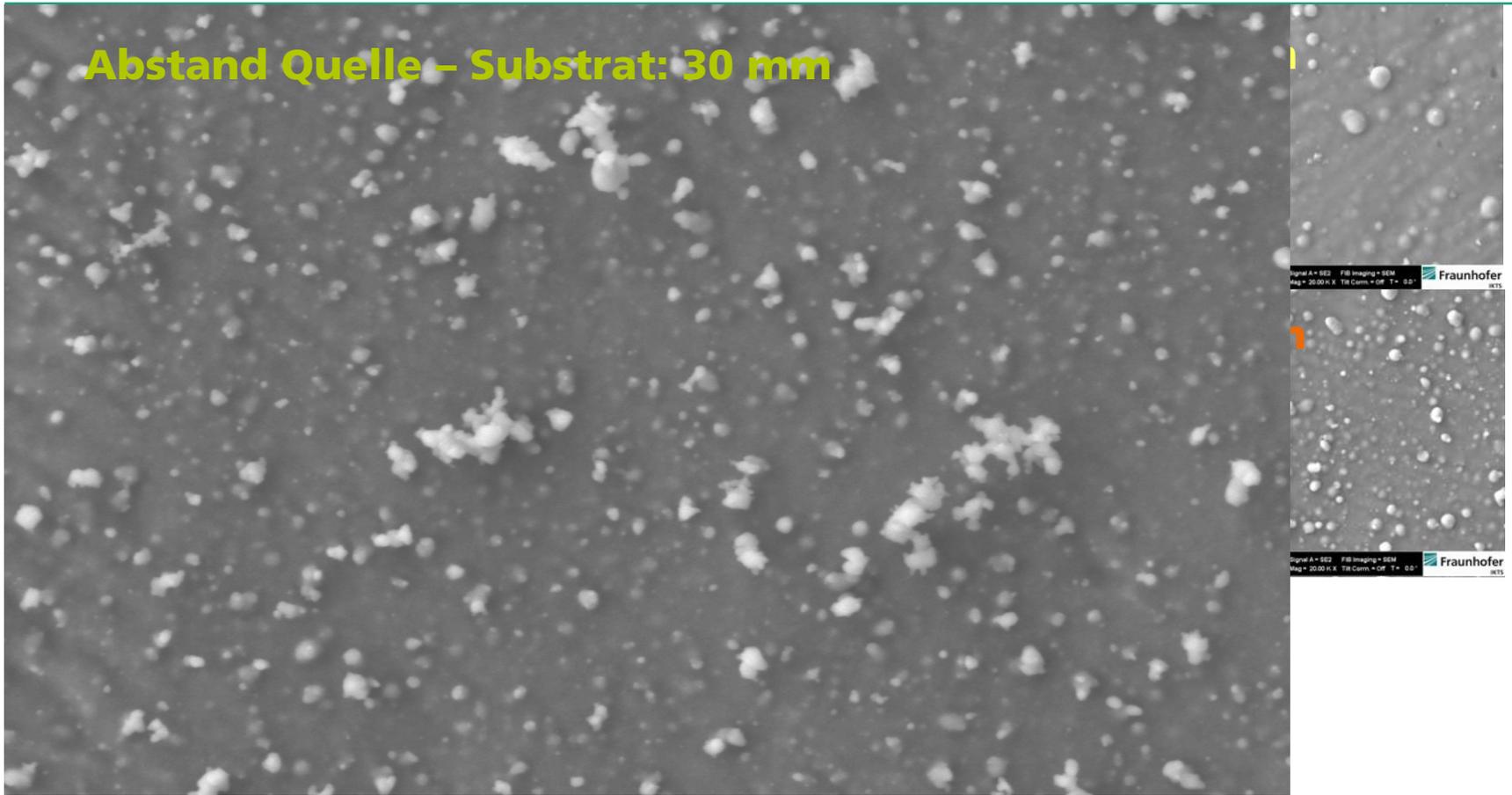


SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck



SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck

Abstand Quelle – Substrat: 30 mm



274
4 Oct 2011

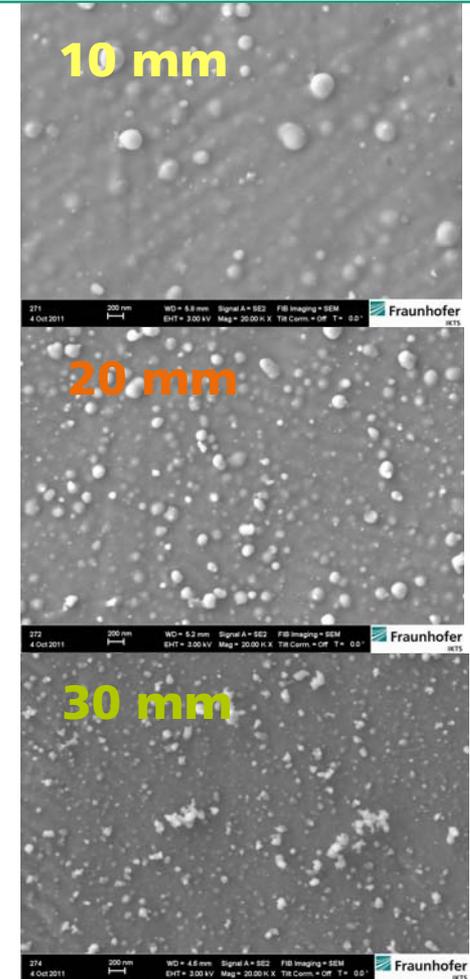
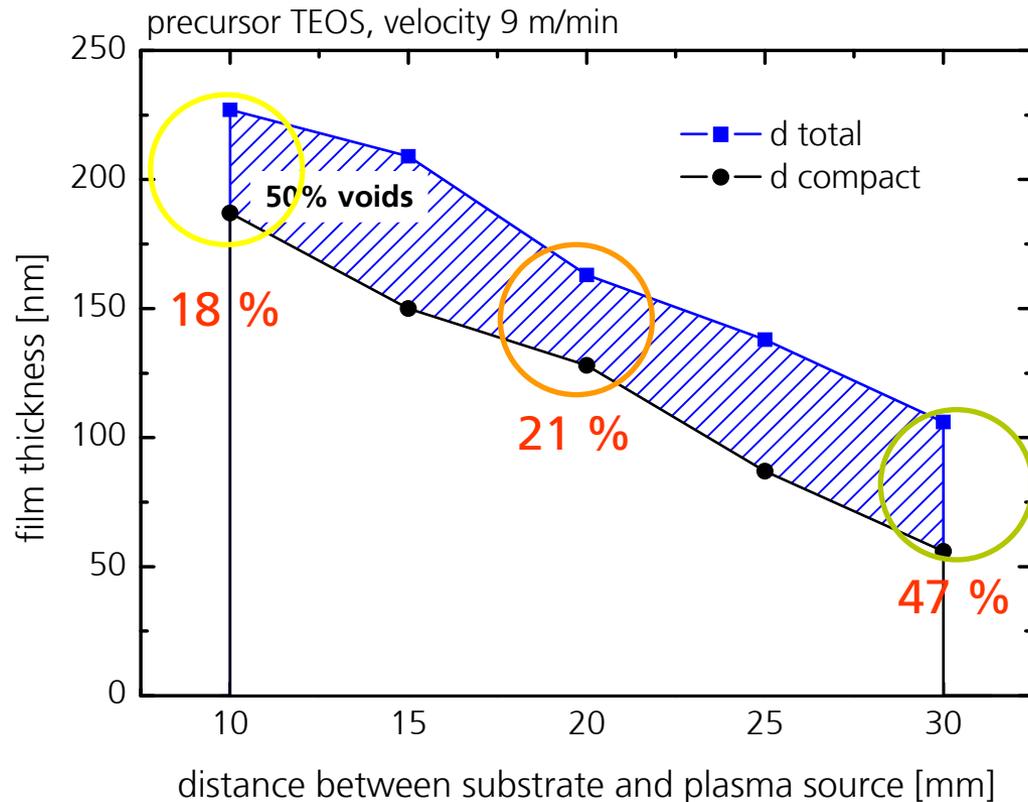
200 nm
┌───┐

WD = 4.6 mm Signal A = SE2 FIB Imaging = SEM
EHT = 3.00 kV Mag = 20.00 K X Tilt Corr. = Off T = 0.0 °

 **Fraunhofer**
IKTS

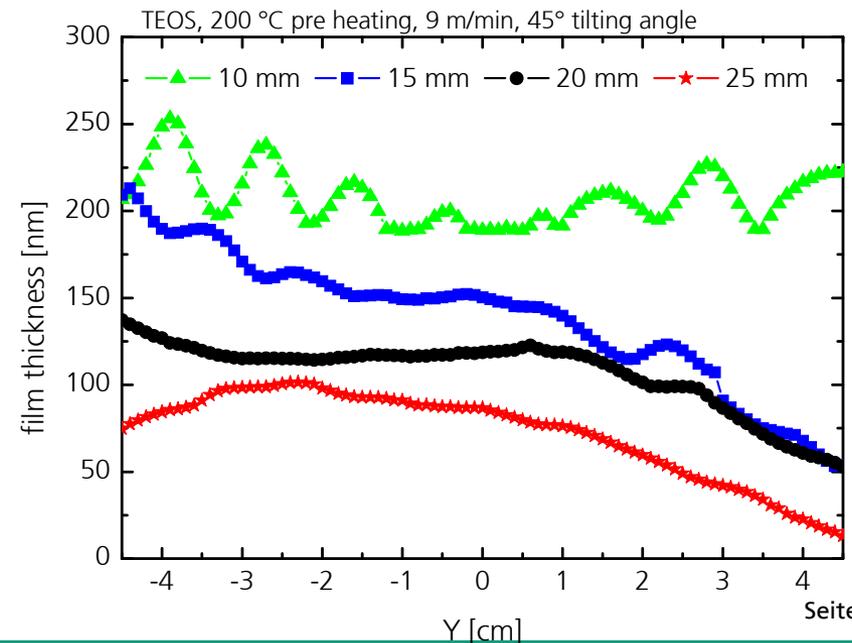
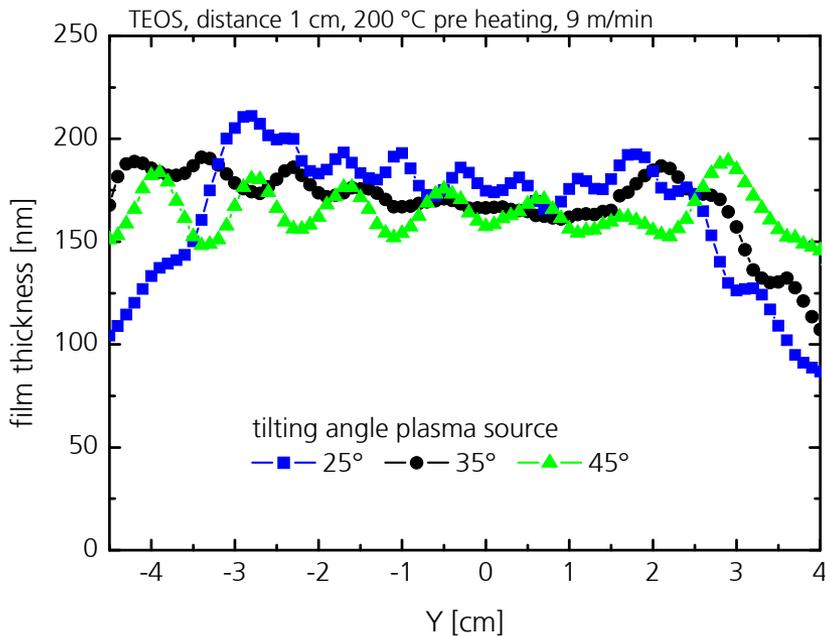
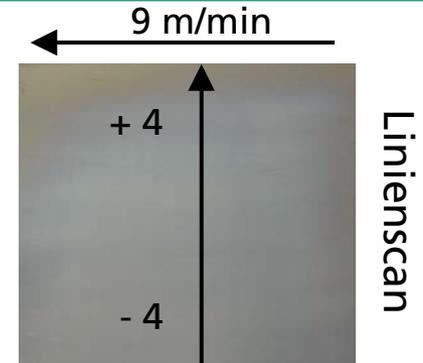
Seite 21

SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck



SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck

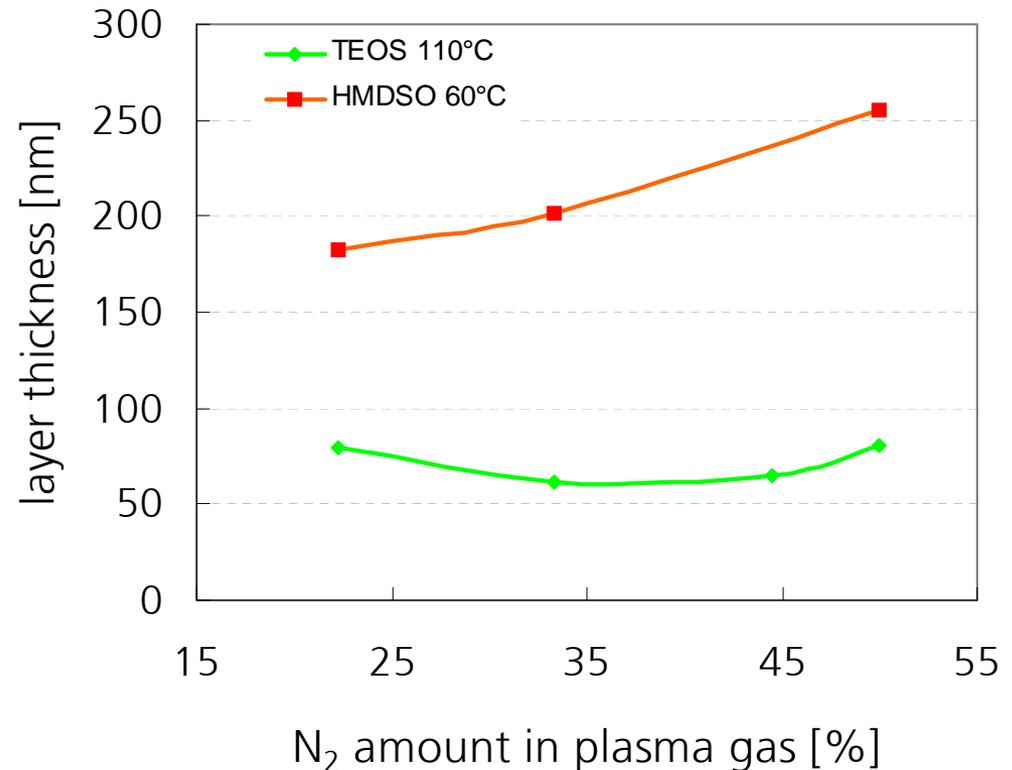
- Schichthomogenität kann verbessert werden über Neigung der Plasmaquelle in Abhängigkeit vom Abstand
- Mit zunehmendem Abstand Einfluss Wärmekonvektion dominierend



Seite 23

SiO₂-Abscheidung bei Atmosphärendruck

- Erhöhung der Schichtrate mit Erhöhung des N₂-Anteils im Plasma ⇒ N₂ als Energieträger
- Dynamische Schichtrate von HMDSO (320 – 440 nm*m/min) ist 2 - 3 fach höher im Vergleich zu TEOS bei gleichen Dampfdrücken



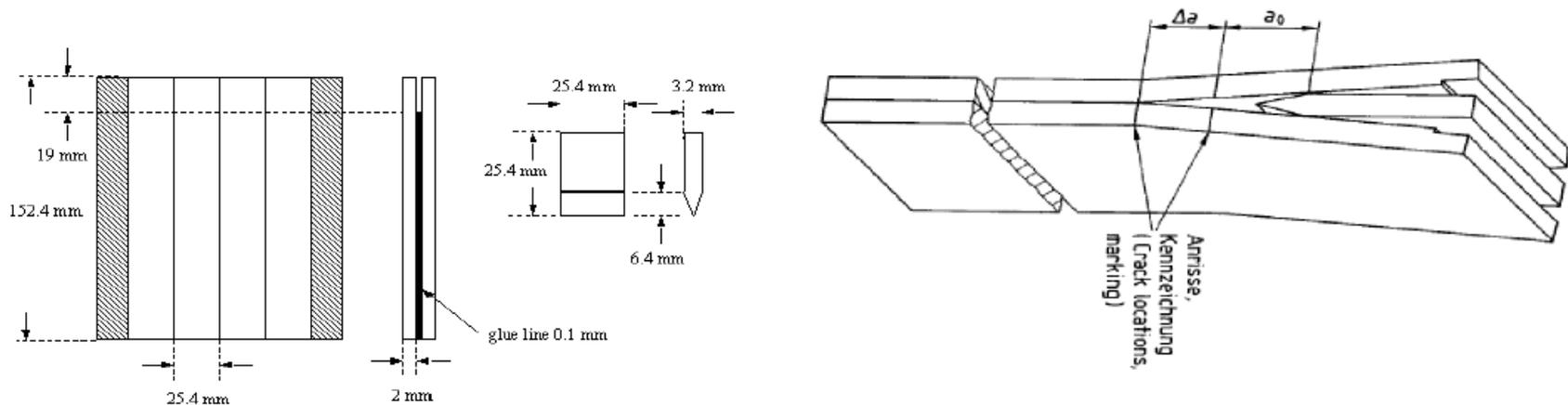
Plasmaquelle 45° gekippt, Arbeitsabstand 2 cm, Substrat: polierter Edelstahl;
Bubblertemperatur: TEOS = 110°C, HMDSO 60°C ⇒ p_v = 16,4 kPa

Seite 24

Haftfestigkeit von SiO_x auf Ti6Al4V

Keiltest (DIN 65448) für strukturelle Klebstoffe in Luft- und Raumfahrt :
durchgeführt vom Projektpartner EADS

- Verklebt wurden Ti6Al4V Bleche mit 100 nm SiO_2 (TEOS) bzw. SiO_xC_y (HMDSO) Schicht
- Kleber: Epoxid basiert FM73
- Referenz: NaTESi (Anodisierung), Turco 5578 (NaOH bassiertes Ätzbad)

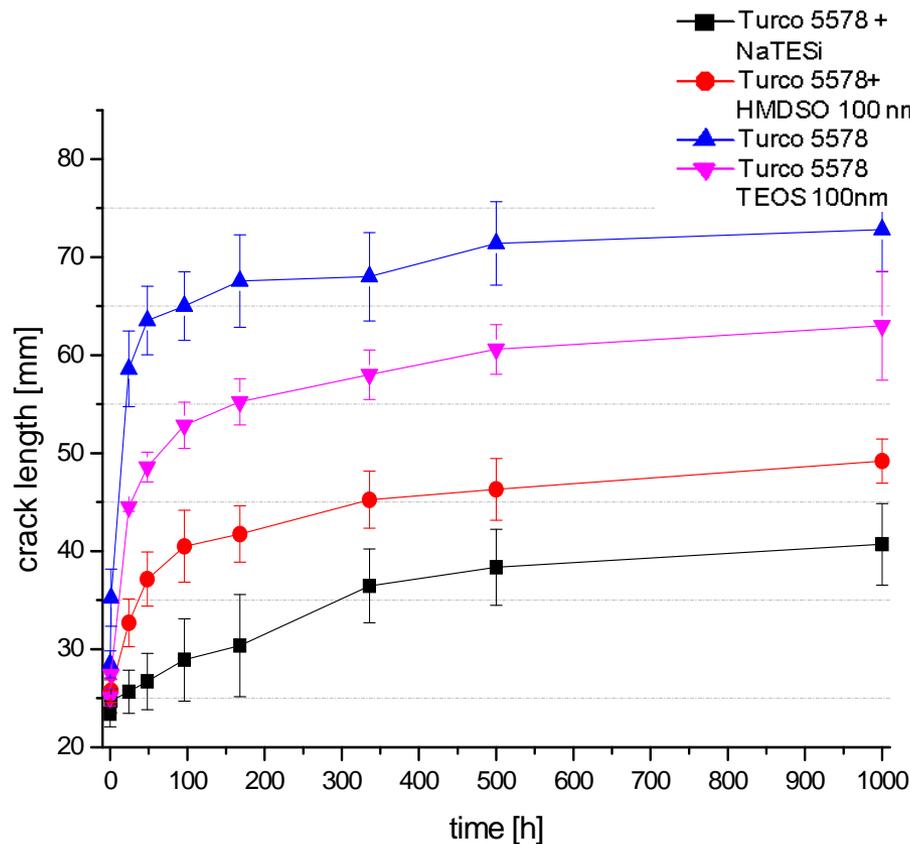


50°C, 95 % relative Feuchte

Seite 25

Haftfestigkeit von SiO_x auf Ti6Al4V

Keiltest (DIN 65448) für strukturelle Klebstoffe in Luft- und Raumfahrt



Vergleich Haftfestigkeit zwischen:

- NaTESi - anodisiert
- Turco 5578 - alkalisches Ätzen
- IWS Plasma CVD TEOS – Schicht (SiO_2)
- IWS Plasma CVD HMDSO-Schicht (SiO_xC_y)

➔ „IWS-HMDSO- Schicht“ weist notwendige Makro und Mikrostruktur für eine gute Haftvermittlung auf

Seite 26

Zusammenfassung

- LARGE = skalierbare, linienförmige Plasmaquelle
- Thermisches Plasma: Nachweis von atomaren O und N noch in 12 cm Abstand
- Aktivierung von PP-Oberflächen \Rightarrow Erzeugung von $-OH$ und $-C=O$ Gruppen
- Langzeitstabile Erhöhung des polaren Energieanteils
- Abscheidung von SiO_2 und SiO_xC_y - Haftvermittlerschichten
- Schichtmorphologie steuerbar über Arbeitsabstand, Prozessgeschwindigkeit und Zyklen sowie Gasmenge und -mischung

Die präsentierten Ergebnisse entstanden im Rahmen des EU-Förderprojektes N2P nano to production, www.n2p-project.eu

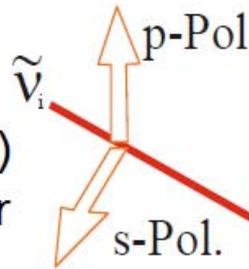
Seite 27



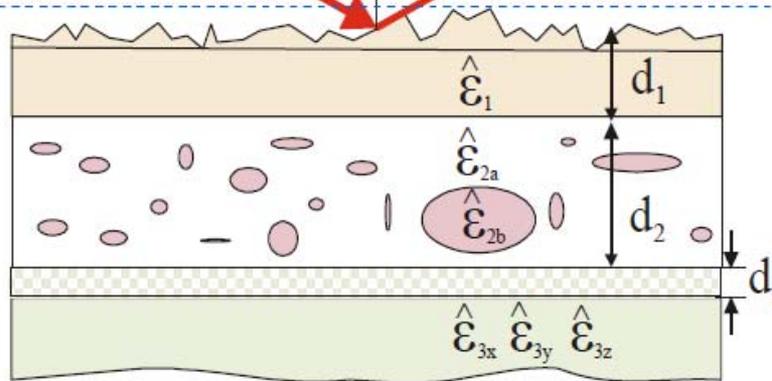
Welche Parameter bestimmen das optische Spektrum eines Festkörpers?

Messparameter

- Lichtfrequenz $\tilde{\nu}$
- Einfallswinkel θ
- Polarisation (s, p)
- Orientierung der Einfallsebene



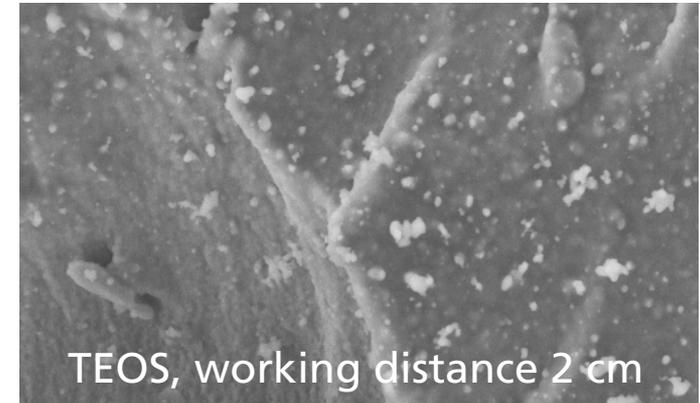
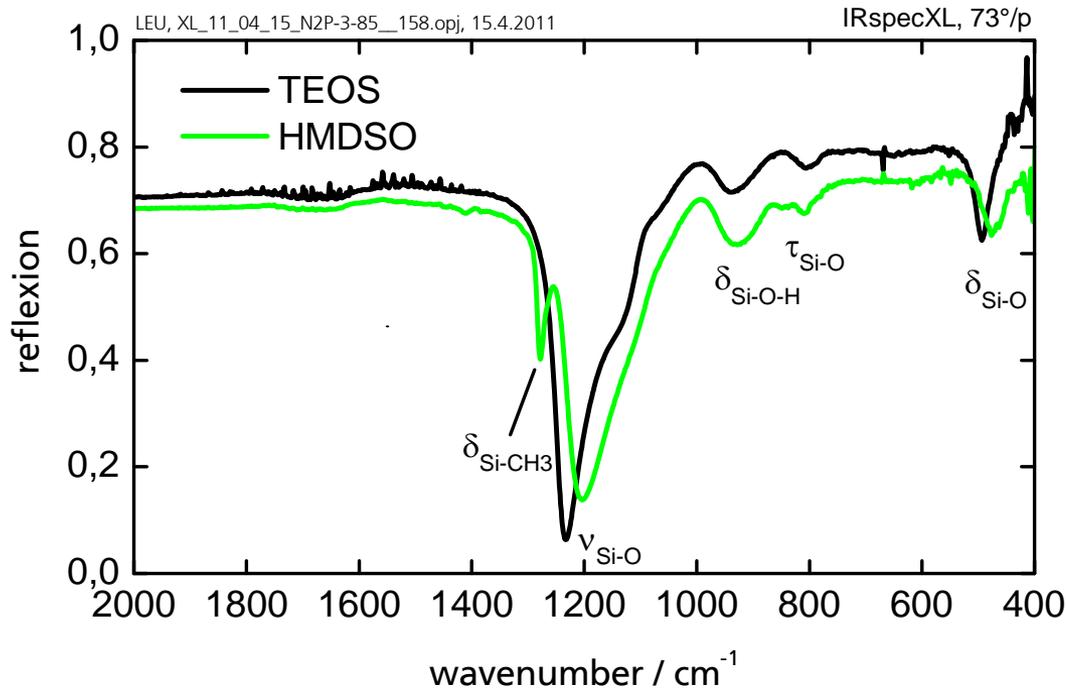
$$R, T, A, E, \Delta, \Psi = f(\tilde{\nu}, \theta, \text{Pol}, \hat{\epsilon}_{\text{Materialien}}, d_{\text{Schichten}}, f_{\text{Partikel}}, \dots)$$



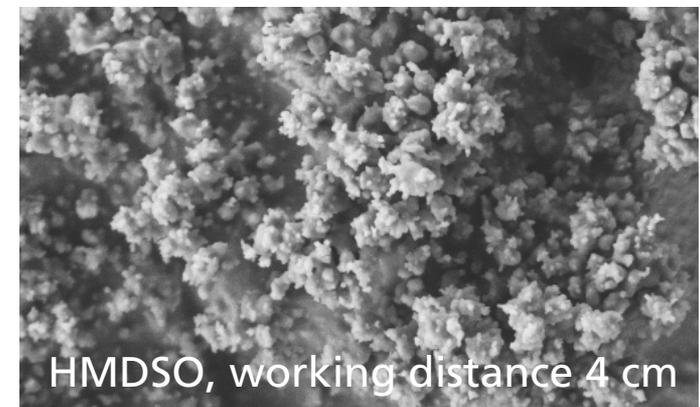
Probenparameter

- dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$
- Schichtdicke d
- Volumenfüllfaktor f
- Partikelgestalt
- Interfaceschichten
- Orientierungen

Example: SiO_x deposition



A167 200 nm WD = 4.8 mm Signal A = SE2
7 Apr 2011 EHT = 3.00 kV Mag = 20.00 K X Tilt Corr. = Off T = 0.0° Fraunhofer IKTS



164 200 nm WD = 4.2 mm Signal A = SE2
24 Mar 2011 EHT = 2.00 kV Mag = 20.00 K X Tilt Corr. = Off T = 0.0° Fraunhofer IKTS