

Zum Mechanismus des Wachstums von Polymerschichten in Glimmentladungen

Von

H. DEUTSCH

Eingegangen am 25. Januar 1977

Ausgehend von der Theorie der positiven Säule wird ein expliziter Zusammenhang zwischen Plasmakenngrößen und der Wachstumsgeschwindigkeit von Polymerschichten an der Rohrwand von Glimmentladungen abgeleitet.

Starting from the theory of positive column a relation between plasma-parameters and the velocity of growth of polymerfilms produced in glow-discharges is derived.

1. Einleitung

Die gegenwärtige Situation bei der Plasmapolymerisation, insbesondere auch bei der Glimmpolymerisation, ist dadurch gekennzeichnet, daß nach der Periode der vorwiegend experimentellen Untersuchungen nun in zunehmendem Maße auch theoretische Betrachtungen (z. B. [1–4]) in das Studium der Polymerisationserscheinungen unter Gasentladungsbedingungen einfließen. Die theoretische Erfassung polymerer Plasmen wird im allgemeinen durch die Vielfalt der in diesen Plasmen ablaufenden Reaktionen und Elementarprozesse sehr erschwert, zumal in den meisten Fällen die für eine quantitative Berechnung notwendigen Wirkungsquerschnitte der ablaufenden Prozesse noch unbekannt sind. Eine Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den physikalischen Kenngrößen der Entladung und den Polymergrößen (z. B. Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten, Schichtstruktur etc.) ist jedoch eine der Voraussetzungen für das Verständnis der Plasmapolymerisation und für die Optimierung der Polymerprodukte.

Die bisherigen Theorien zur Plasmapolymerisation beschränken sich vornehmlich auf das Schichtwachstum, wobei das Wachstum mittels Elektronenstrahlen erzeugter Polymerschichten [1, 2] bzw. die Polymerisation in den Elektrodengebieten von Entladungen [3] untersucht wurden. Der Versuch, die Wachstumsrate in der positiven Säule einer Glimmentladung theoretisch zu erfassen, wurde u. a. in [4] unternommen, wobei auch dort die Schwierigkeiten, das jeweils spezifische Plasma quantitativ zu behandeln, nicht zu übersehen sind. Diese Schwierigkeiten konnten in [5] dadurch wesentlich reduziert werden, daß von einem Edelgasplasma mit kleinen Benzolzusmischungen ($x \leq 4 \cdot 10^{-4}$, siehe auch [6]) ausgegangen wurde. In diesem Falle bestimmt das Grundgas die Elektronenkinetik, die Energieverteilungsfunktion, wie aus Messungen letzterer zu ersehen ist [7]. Der Einfluß der Zumischung wird unter diesen Bedingungen kleiner Zumischungen von Monomer lediglich durch entsprechende Terme in den Bilanzgleichungen der Elektronen bzw. der angeregten Atome des Grundgases erfaßt. Speziell für diese ausgewählten Bedingungen konnte aus den Plasmadaten die Wachstumsrate ermittelt

werden [5]. Ausgehend von den in [5] entwickelten Vorstellungen sollen in der vorliegenden Arbeit die theoretischen Betrachtungen zur Wachstumsrate von Polymerschichten in der positiven Säule modifiziert werden, um u. a. einen expliziten Zusammenhang zwischen Plasmakenngrößen und Polymergrößen zu erhalten, der nicht nur auf kleine Zumischungen des Monomergases beschränkt ist.

2. Ausgangsgleichungen

Die speziell für Benzol-Edelgasplasmen entwickelten Vorstellungen gehen von der inzwischen auch experimentell gestützten Annahme [7] aus, daß zwei unterschiedliche Mechanismen zur Schichtbildung beitragen, die durch den radialen ambipolaren Elektronen- bzw. Ionenstrom zur Rohrwand bedingt sind:

1. Die adsorbierten Monomergasmoleküle des Benzols werden an der Rohrwand durch Elektronen in angeregte Zustände überführt, die wiederum zur Vernetzung, zur Polymerisation Anlaß geben.
2. Die Ionen des Benzols bzw. seiner Radikale gelangen durch ambipolare Diffusion zur Rohrwand, wo sie unter starker Vernetzung zu einer festen Schicht rekombinieren oder unter Verwendung der Rekombinationsenergie in die schon vorhandene Schicht eingebaut werden.

Unter den Voraussetzungen, daß die Relaxationszeiten des Einbaus bzw. der Anregung und Vernetzung klein gegenüber den Relaxationszeiten des Transportes der Energieträger sind und sich beide Prozesse der Schichtbildung additiv überlagern, ergibt sich für die Gesamtwachstumsrate (vgl. auch [5]):

$$W = W_e + W_i = \frac{1}{L \cdot q} \left\{ \frac{M^{(2)} \gamma_H \Phi}{1 + \frac{\gamma_H \Phi r_0}{D_a n_e(0) J_1(\lambda) q n_\infty \lambda}} + M_i^{(2)} \psi [n_i w_{ir}]_{r=r_0} \right\}. \quad (1)$$

In (1) bedeutet $(n_i w_{ir})_{r=r_0}$ den radialen Ionenstrom des Monomers zur Rohrwand. Der Term für die Elektronenkomponente der Wachstumsrate wurde unverändert aus [5] übernommen.

Im weiteren soll nun die Ionenkomponente der Wachstumsrate einer eingehenden Betrachtung unterzogen werden. Für eine explizite Berechnung dieser Komponente gehen wir von der Bilanzgleichung der Ionen des Zusatzgases aus:

$$\operatorname{div} (n_i w_i) = P_i \quad (2)$$

(n_i , w_i , P_i : Konzentration, Driftgeschwindigkeit und Erzeugungsterm). Integriert man diese Ionenbilanzgleichung des Zusatzgases für ein stationäres, axial homogenes zylindersymmetrisches Säulenplasma über den Entladungsquerschnitt, so ergibt sich

$$\frac{2}{r_0} (n_i w_{ir})_{r=r_0} = \bar{P}_i, \quad (3)$$

wobei \bar{P}_i den über den Entladungsquerschnitt gemittelten Erzeugungsterm der Ionen bedeutet. Die linke Seite der Ionenbilanzgleichung des Zusatzgases (3) stellt die radialen Diffusionsverluste der Ionen dar.

Für die Ionenkomponente des Schichtwachstums erhalten wir somit ganz allgemein den folgenden Ausdruck, der unabhängig von den jeweiligen Plasmabedingungen — geringe oder große Zumischungen des Monomers — gilt:

$$W_i = \frac{M_i}{L \cdot \varrho} \cdot \psi \frac{r_0}{2} \cdot \bar{P}_i. \quad (4)$$

Je nach den spezifischen Entladungsbedingungen können durchaus mehrere Ionenspezies zur Schichtbildung beitragen; insofern wäre dann der Erzeugungsterm \bar{P}_i als ein summarischer Term anzusehen

$$P_i = \sum_j \bar{P}_{ij}, \quad (5)$$

wobei sich die einzelnen Teilkomponenten P_{ij} entsprechend den gegebenen Plasmabedingungen aus verschiedenen Ionisationsprozessen — z. B. Direktionisation, Stufenionisation, Ionisation durch Paarstöße bzw. dissoziative Ionisation (Penning-Ionisation) — zusammensetzen können:

$$P_{ij} = N^{(j)} \bar{n}_e z_{0\infty} + \overline{n_e n_a^{(j)}} z_{a\infty} + \overline{n_a^{2(j)}} z_A + N^{(j)} \overline{n_a^{(k)}} z_{pm}. \quad (6)$$

In der gegenwärtigen Situation der Plasmapolymerisation ist es sehr schwierig, im einzelnen diese Teilkomponenten zu erfassen, da die entsprechenden Querschnitte, Stoßraten etc. nicht zur Verfügung stehen. Ein erster Schritt zur Erfassung der Ionenkomponente des Schichtwachstums wäre allgemein der, daß zunächst die Ionenkomponente des Monomers insgesamt durch einen Ausdruck erfaßt wird (siehe auch [5]). Der unterschiedliche Einfluß der verschiedenen Ionenspezies — hervorgegangen aus dem Monomer — wird durch eine summarische Einbauwahrscheinlichkeit erfaßt, die zweifellos meistens kleiner als 1 ist, da nicht alle Ionenspezies zur Schichtbildung beitragen. Mit den Beziehungen (4), (5) und (6) ist somit für die Ionenkomponente ein übersichtlicher Ausdruck für die Relationen zwischen Plasmakenngrößen und Wachstumsrate gegeben. Der Faktor $r_0/2$ in der Beziehung (4) entspricht dem in [4] eingeführten Transformationsfaktor a . Für die explizite Berechnung von \bar{P}_i bzw. W_i benötigen wir zweifellos neben den Trägerbilanzgleichungen der Ionen, die Trägerbilanzgleichungen der Elektronen und angeregten Atome wie auch die Strombilanzgleichung.

3. Ergebnisse

Nach der generellen Erfassung unterschiedlicher Wachstumsmechanismen wird, bedingt durch die bereits diskutierten Schwierigkeiten, lediglich für den Fall geringer Zumischungen von Benzol (Zumischungen $x \leq 10^{-4}$, d. h. unterhalb des Penning-Minimums, siehe auch [6]) im einzelnen die Abhängigkeit zwischen Plasmakenngrößen und der Wachstumsrate von Polymerschichten aufgezeigt. Unter diesen Plasmabedingungen erfolgt die Ionisation des Monomers über den Penning-Effekt. Mit den unten angegebenen Bezeichnungen lautet somit das vollständige Gleichungssystem zur Bestimmung der Wachstumsrate (vgl. auch [6] und [9]):

Ionenbilanzgleichung des Monomers

$$\frac{\lambda_1^2 \gamma b_{p1}^{(2)} D_e / b_e}{(1 + a) (N r_0)^2} = \frac{x}{N_e / N} z_{pm} \frac{N a^{(1)}}{N} \quad (7)$$

mit

$$\frac{1}{b_{p1}^{(2)}} = \frac{1-x}{b_{p1}^{(2,1)}} + \frac{x}{b_{p1}^{(2,2)}},$$

Bilanzgleichung der Neonionen

$$\frac{\lambda_1^2 \gamma b_{p1}^{(1)} a D_e / b_e}{(1+a)(Nr_0)^2} = z_{0\infty}^{(1)} + \frac{\overline{gh}}{\overline{g}\overline{h}} z_{a\infty}^{(1)} \frac{N_a}{N} + \frac{\overline{h}\overline{h}}{\overline{h}\overline{h}} z_A^{(1)} \frac{(N_a^{(1)}/N)^2}{Ne/N} \quad (8)$$

mit

$$\frac{1}{b_{p1}^{(1)}} = \frac{1-x}{b_{p1}^{(1,1)}} + \frac{x}{b_{p1}^{(1,2)}},$$

Elektronenbilanzgleichung

$$\lambda_1^2 \gamma b_{p1} \frac{D_e / b_e}{(Nr_0)^2} = z_{0\infty}^{(1)} + \frac{\overline{gh}}{\overline{g}\overline{h}} \frac{N_a^{(1)}}{N} z_{a\infty}^{(1)} + \frac{\overline{h}\overline{h}}{\overline{h}\overline{h}} z_A^{(1)} \frac{(N_a^{(1)}/N)^2}{Ne/N} + \frac{x}{Ne/N} z_{pm} \frac{N_a^{(1)}}{N} \quad (9)$$

mit

$$b_{p1} = \frac{b_{p1}^{(2,1)} + a b_{p1}^{(1,1)}}{(1+a)(1-x)},$$

Bilanzgleichung der metastabilen Atome des Neons

$$\frac{M}{N} = K_M z_{0m} \frac{N_e}{N} (\tau_m N) \quad (10)$$

mit

$$\frac{1}{\tau_m N} = \frac{\lambda_1^2 D_{m1}}{(Nr_0)^2} + z_{mg} + \frac{\overline{gh}}{\overline{g}\overline{h}} z_{me} \frac{N_e}{N} + \frac{\overline{h}\overline{h}}{\overline{h}\overline{h}} z_A \frac{M}{N} + x z_{pm},$$

$$K_M = \frac{1 + K z_{rg}(\tau_r N)}{1 - z_{rg} z_{mg}(\tau_r N) (\tau_m N)},$$

Bilanzgleichung der Resonanzatome des Neons

$$\frac{R}{N} = K_R z_{0r} \frac{N_e}{N} (\tau_r N) \quad (11)$$

mit

$$\frac{1}{\tau_r N} = \frac{0,205 \lambda_{r0}^{1/2}}{\tau_{r0} N r_0^{1/2}} + z_{ry} + \frac{\overline{gh}}{\overline{g}\overline{h}} z_{re} \frac{N_e}{N} + \frac{\overline{h}\overline{h}}{\overline{h}\overline{h}} z_A \frac{R}{N} + x z_{pr},$$

$$K_R = 1 + \frac{K_M}{K} z_{mg}(\tau_m N),$$

Strombilanzgleichung

$$\frac{i}{r_0} = \pi e_0 N r_0 \frac{N_e}{N} v_e, \quad (12)$$

Wachstumsrate der Polymerschicht

$$W = W_e + W_i = \frac{1}{L \cdot q} \left\{ \frac{M^{(2)} \gamma_H \Phi}{1 + \frac{\gamma_H \Phi r_0}{D_e n_e(0) J_1(\lambda) q_{n\infty} \lambda}} + M_i^{(2) \psi} \frac{r_0}{2} \bar{P}_i \right\}. \quad (13)$$

Eine detaillierte Erfassung der einzelnen Ionensorten des Benzols bzw. seiner Radikale ist zur Zeit noch nicht möglich, da entsprechende Querschnitte etc. fehlen; insofern erfolgte eine summarische Berücksichtigung dieser Ionenkomponente.

Unter Verwendung der Beziehungen

$$\alpha = \frac{N_p^{(1)}}{N_p^{(2)}},$$

$$x = \frac{N^{(2)}}{N^{(1)} + N^{(2)}} = \frac{N^{(2)}}{N},$$

$$N_p^{(1)} + N_p^{(2)} = N_e$$

läßt sich die Bilanzgleichung der Ionen des Monomers wie folgt umschreiben:

$$\frac{N_p^{(2)}}{\tau_p^{(2)}} = \frac{\lambda_1 D^{(2)} N_p^{(2)}}{r_0^2} = z_{pm} N^{(2)} N_a^{(1)}. \quad (14)$$

Speziell bei kleinen Benzolzumischungen ergibt sich somit folgender Zusammenhang zwischen der Wachstumsrate und den Plasmakenngrößen:

$$W_i = \frac{M_i^{(2)}}{L \cdot \rho} \cdot \psi \cdot \frac{r_0}{2} z_{pm} N^{(2)} N_a^{(1)}, \quad (15)$$

d. h. die Wachstumsrate ist direkt proportional der Konzentration der metastabilen Atome und der Konzentration des Monomergases.

In den Abb. 1–3 sind für ausgewählte Entladungsbedingungen die berechneten Komponenten der Wachstumsrate und die Gesamtrate in Abhängigkeit von der Stromstärke, dem Zumischungsgrad x bzw. der Benzolkonzentration, wie auch von der Konzentration der metastabilen Atome angegeben. Die numerischen Berechnungen wurden zum Teil mit Werten aus der Literatur [2, 5, 6, 10] vorgenommen; eine Reihe von Wer-

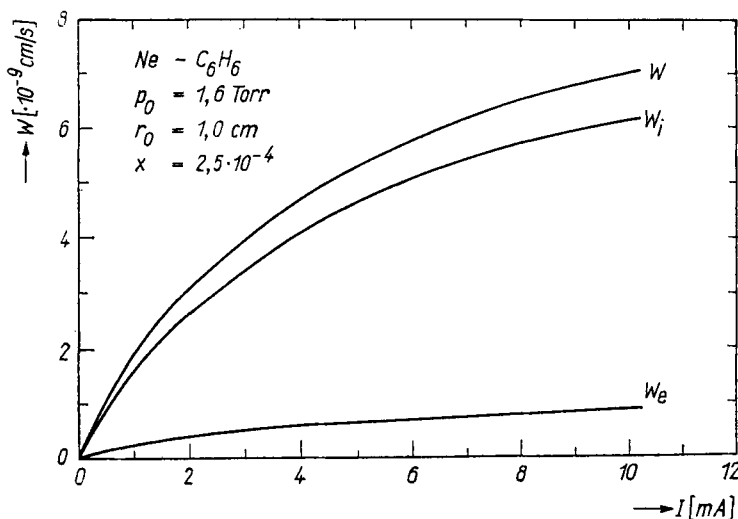


Abb. 1. Theoretisch ermittelte Abhängigkeit der Wachstumsrate sowie der Anteile der einzelnen Komponenten von der Stromstärke.

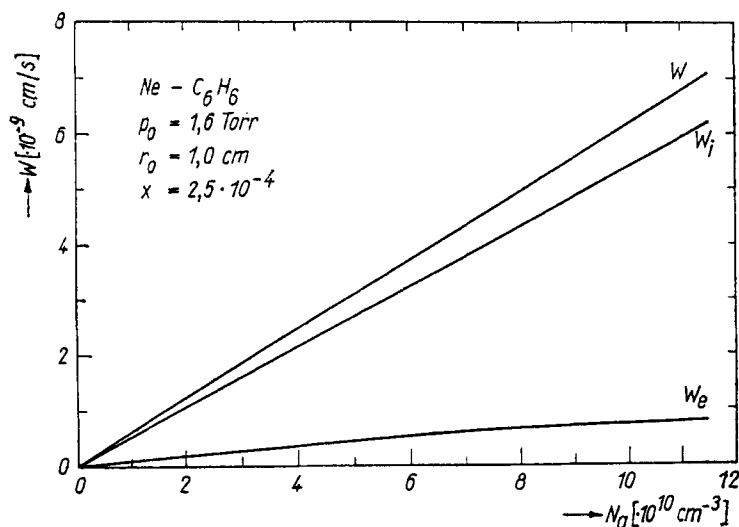


Abb. 2. Berechnete Abhängigkeit der Wachstumsrate sowie ihrer Komponenten von der Konzentration der metastabilen Atome.

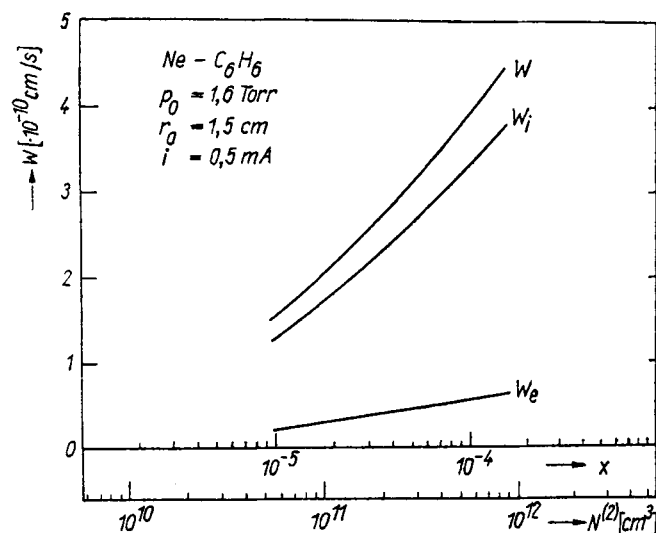


Abb. 3. Abhängigkeit der berechneten Wachstumsrate und der einzelnen Komponenten vom Zumischungsgrad x bzw. von der Konzentration des Monomers.

ten mußte jedoch mittels der Theorie der positiven Säule neu bestimmt werden. Wie aus den Abbildungen zu entnehmen ist, nähert sich bei konstantem Zumischungsgrad x die Ionenkomponente der Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Entladungsstrom unter den vorliegenden Bedingungen einem Sättigungswert (Abb. 1), der auf das Sättigungsverhalten der Konzentration der metastabilen Atome des Neons zurückzuführen ist

In ersten experimentellen Voruntersuchungen wurden sowohl qualitativ als auch quantitativ die erhaltenen Ergebnisse bestätigt.

$u = N_p^{(1)}/N_p^{(2)}$: Verhältnis der Konzentration der Neonionen/Fremdgasionen
 $b_e = b_{e1}/N$, $b_p = b_{p1}/N$: Elektronen- bzw. Ionenbeweglichkeit
 $b_p^{(1,1)} = b_{p1}^{(1,1)}/N$, $b_p^{(1,2)} = b_{p1}^{(1,2)}/N$: Beweglichkeit der Neonionen in Neon bzw. im Fremdgas
 $b_p^{(2,1)} = b_{p1}^{(2,1)}/N$, $b_p^{(2,2)} = b_{p1}^{(2,2)}/N$: Beweglichkeit der Fremdgasionen in Neon bzw. im eigenen Gas
 D_p , $D_m = D_{m1}/N$, D_a : Diffusionskoeffizient der Elektronen, der metastabilen Ne- s_5 -Atome bzw. ambipolarer Diffusionskoeffizient
 e_0 : Elementarladung
 $g(r) = n_e(r)/n_e(0)$: Radiale Verteilung der Elektronenkonzentration, \bar{g} : Mittelwert
 $h(r) = n_a(r)/n_a(0)$: Radiale Verteilung der angeregten Atome, \bar{h} : Mittelwert
 $I_1(\lambda)$: Besselfunktion 1. Ordnung
 $K = z_{0m}/z_{0r}$
 L : Loschmidtsche Zahl
 M : Mittlere Konzentration der metastabilen Ne- s_5 -Atome
 $M^{(2)}$: Molekulargewicht des Monomers
 $M_i^{(2)}$: Masse der Benzolionen bzw. der Ionen der Benzolradikale
 $N = N^{(1)} + N^{(2)}$: Konzentration der Neutralteilchen
 $N_a^{(1)}$, $N_a^{(2)}$: Mittlere Konzentration angeregter Atome des Neon ($N_a^{(1)} = M + R$) bzw. metastabiler Moleküle des Benzols
 N_e , N_p : Mittlere Elektronen- bzw. Ionenkonzentration
 n_∞ : Bedeckungsdichte im stationären Zustand
 $n_e(0)$: Elektronenkonzentration in der Rohrachse
 q : Wirkungsquerschnitt der Energieträger für eine Polymerisationsreaktion
 R : Mittlere Konzentration der Ne- s_4 -Resonanzatome
 r_0 : Rohrradius
 v_e : Elektronendriftgeschwindigkeit
 v_{pw} : Ionengeschwindigkeit an der Rohrwand (gerichtete Komponente)
 W : Wachstumsrate der Polymerschichten
Index e : Elektronenkomponente der Wachstumsrate
 i : Ionenkomponente der Wachstumsrate
 $x = N^{(2)}/(N^{(1)} + N^{(2)})$: Fremdgasanteil
 z : Stoßrate
Index o_∞ : Direktionisation durch Elektronenstoß
 a_∞ : Stufenionisation durch Elektronenstoß
 oa : Anregung durch Elektronenstoß, $z_{0m} = 0,3z_{0a}$
 $z_{0r} = 0,33z_{0a}$
 pm : Penning-Ionisation durch Ne- s_5 -Atome
 pr : Penning-Ionisation durch Ne- s_4 -Atome

me : Verlust von Ne- s_5 -Atomen durch Elektronenstoß
 mg : Umwandlung von s_5 - in s_4 -Atome durch Gasstöße
 rg : Umwandlung von s_4 - in s_5 -Atome durch Gasstöße
 re : Verlust an Resonanzatomen durch Elektronenstoß
 A : Ionisation durch Zusammenstoß angeregter Atome

$\gamma = \frac{2\varepsilon_0 N v_{pw}}{e_0(Nr_0)(N_e/N)b_{p1}}$: berücksichtigt die bei kleinen Elektronenkonzentrationen auftretende Abweichung von der Quasineutralität

γ_H : Haftkoeffizient für die auf die Substratoberfläche auftreffenden Monomerteilchen

λ_1 : = 2,405: 1. Nullstelle der Besselfunktion

λ_{r0} : Resonanzwellenlänge (s_4 -Zustand)

τ : Mittlere Lebensdauer

Index r : Ne- s_4 -Atome

m : Ne- s_5 -Atome

p : Ionenkomponente des Monomers (Benzol)

τ_{r0} : Natürliche Lebensdauer des Ne- s_4 -Zustandes

Φ : Dem Druck p proportionale Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Monomerteilchen

ϱ : Dichte des Polymerisats

ψ : Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein ankommendes Ion in die Schicht eingebaut wird

Literatur

- [1] CHRYSTY, R. W., J. appl. Phys. **31** (1960) 1680.
- [2] KUNZE, D., PETERS, D., SAUERBREY, G., Z. angew. Phys. **22** (1967) 69.
- [3] POLL, H. U., Z. angew. Phys. **29** (1970) 260;
 POLL, H. U., „Physik u. Technik des Plasmas“, 3, Suhl 1972, 152.
- [4] SCHMIDT, M., SCHULZ, K. D., MÖLLER, W., „Physik u. Technik des Plasmas“, Karl-Marx-Stadt 1974, 187.
- [5] DEUTSCH, H., GÖRSS, E. W., SABADIL, H., Beitr. Plasmaphys. **16** (1976) 227.
- [6] DEUTSCH, H., SABADIL, H., Wiss. Z. E. M. A.-Univ. Greifswald, math. nat. Reihe XXIV (1975) 33;
 DEUTSCH, H., SABADIL, H., GÖRSS, E. W., Beitr. Plasmaphys. **15** (1975) 183;
 SABADIL, H., DEUTSCH, H., XI'th ICPIG Prague 1973, p. 56.
- [7] KLAGGE, S., Beitr. Plasmaphys. **15** (1975) 309.
- [8] KLAGGE, S., HINZ, W., Ergebnisse gaselektronischer Untersuchungen, Report 1975, Greifswald, S. 110.
- [9] SABADIL, H., DEUTSCH, H., GÖRSS, E. W., Ergebnisse gaselektronischer Untersuchungen, Report 1975, Greifswald, S. 83.
- [10] BEHNKE, J. F., DEUTSCH, H., NIKUTOWSKI, B., Ergebnisse gaselektronischer Untersuchungen, Report 1975, Greifswald, S. 104.