

# WACHSTUM DÜNNER FLUORKOHLLENSTOFFSCHICHTEN AUF DER ANODE EINER GLÜHKATHODENENTLADUNG

U. LIPPOLD, H.-U. POLL und K.-H. WICKLEDER

Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektronische Bauelemente,  
Lehrbereich Experimentalphysik, 901 Karl-Marx-Stadt, Straße der Nationen 62, Germany

(Received 31 March 1973)

**Zusammenfassung**—Es ist die Polymerisation von Tetrafluoräthylen auf der Anode einer Glühkathodenentladung untersucht worden. Die Wachstumsraten wurden in Abhängigkeit vom Monomergasdruck, von der Entladungsstromdichte und von der Elektrodentemperatur gemessen und in einem Wachstumsgesetz dargestellt. Die Ergebnisse unterscheiden sich von denen, die bei der Polymerisation des gleichen Monomers in einer Glimmentladung erhalten werden. Der Unterschied wird auf den Einfluß negativer Ionen und die Polymerisation adsorbierter Monomermoleküle durch Elektronen zurückgeführt.

## 1. EINLEITUNG

DAS PROBLEM, dünne Polymerschichten mit guten dielektrischen Eigenschaften zu erhalten, ist in erster Linie technologischer Natur. Schwierigkeiten bei der Schicht-erzeugung entstehen durch die extrem großen Moleküldimensionen. Eine polymere Schicht kann nicht mit den konventionellen Beschichtungsmethoden, dem Aufdampfen oder Aufstäuben, hergestellt werden, ohne daß zunächst die Makromoleküle in Bruchstücke zerlegt werden. Dabei gelingt es nur in Ausnahmefällen und unter bestimmten Bedingungen, solche in der Dampfphase vorhandenen Bruchstücke ohne weitere Einwirkung auf einem Substrat wieder zu Polymerketten zusammenzufügen. In diesen Fällen verbleiben die Teilchen nach der Zerlegung in einem reaktionsbereiten Zustand, der nach der Adsorption oder Kondensation auf dem Substrat zur Polymerisation führt. So hat man zum Beispiel Polyäthylen<sup>(1)</sup> oder Polytetrafluoräthylenschichten<sup>(2)</sup> "aufgedampft" bzw. "gesputtert".<sup>(3)</sup>

Die dabei ablaufenden Prozesse der Pyrolyse, Sorption und Polymerisation sind jedoch schwer überschaubar und kaum in definierter Weise steuerbar. Die Eigenschaften der erhaltenen Schichten sind im allgemeinen gegenüber dem Ausgangsmaterial wesentlich verändert.

Geht man direkt von einem definierten gasförmigen Monomer aus, z. B. dem Tetrafluoräthylen, so fallen die Unbestimmtheiten durch die Pyrolyse weg, auch die Sorption an der Substratoberfläche erfolgt in definierter Weise. Der Polymerisationsvorgang muß durch geeignete Energieträger ausgelöst werden. Häufig wird das durch Bestrahlung mit Licht oder Elektronen bewirkt.

Sehr oft verwendet man auch eine elektrische Gasentladung, die entweder direkt im Ausgangsmonomer oder nach Beimischung eines Trägergases gezündet wird. Die Polymerisation wird dabei durch den Ionen- bzw. Elektronenbeschuß der Oberflächen ausgelöst.<sup>(4)</sup> In früheren Arbeiten<sup>(5)</sup> wurde die Schichtbildung auf den Elektroden einer Glimmentladungsstrecke in Tetrafluoräthylen untersucht. Der Poly-

merisationsvorgang wurde dabei als radikalisch angenommen. Die Radikale entstehen an der Schichtoberfläche fast ausschließlich durch die im Kathodenfall der Glimmentladung beschleunigten Ionen. An die Radikale werden sorbierte Monomerteilchen angelagert. Für die Sorption wurde aus dem Wachstumsgesetz unabhängig von Stromdichte und Gasdruck ein konstanter Haftkoeffizient von  $1,6 \cdot 10^{-4}$  errechnet, der auch aus Sorptionsmessungen mit dem Pyrolysegas von PTFE im UHV erhalten wird. Die Energie der auf die Kathode treffenden Teilchen in der Größenordnung von 100 eV übersteigt weit die chemischen Bindungsenergien. Die Radikalentstehung durch die Glimmentladung wird darum ein komplizierter mehrstufiger und noch weitgehend unbekannter Prozeß sein. Die in der Schicht gebildeten Makromoleküle sind keine langen Ketten, wie im kompakten Material, sondern verzweigt und vernetzt, da die auftreffenden Ionen immer neue Zentren für die Anlagerung von Monomerteilchen bilden. Im Ergebnis entsteht ein Material, das keinerlei kristalline Ordnung zeigt. Die röntgenographischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen bestätigen jedoch eine grundsätzliche Ähnlichkeit der molekularen Struktur mit der des kompakten Materials.<sup>(6)</sup> In der Schicht verbleibende Radikale sind der Ausgangspunkt für eine Reihe sekundärer Prozesse, die die Schichteigenschaften wesentlich bestimmen und von denen des kompakten Materials stark abweichen lassen. Verschiedentlich wird erwähnt (z. B.<sup>(4)</sup>), daß die Abweichungen von den Eigenschaften des kompakten Materials geringer werden, wenn die Anregung der Polymerisation mit kleiner spezifischer Energie erfolgt, das heißt mit einer Energie, die gerade ausreicht, um die Polymerbindung auszulösen. Es ist darum sinnvoll, nach entsprechenden technologischen Möglichkeiten zu suchen. Beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten schließen den Beschuß mit langsamen Elektronen oder Ionen für eine technische Anwendung aus. Es besteht aber die Möglichkeit, eine Gasentladung so zu modifizieren, daß die an der Entladung beteiligten Teilchen die verlangte niedrige Energie besitzen. Gleichzeitig bleiben dabei die Vorteile einer Gasentladungstechnik, wie homogene Stromdichteverteilung über einer großen Fläche, hohe Stromdichte, einfache apparative Konzeption u. a. erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb eine Glühkathodenentladung verwendet. Darunter versteht man eine Gasentladung mit fremdgeheizter Kathode, die bei kleineren Drücken ( $10^{-3} \dots 10^{-1}$ ) Torr und mit wesentlich niedrigerer Elektrodenspannung als die selbständige Glimmentladung brennt. Die Brennspannung kann dabei sogar unter der Ionisierungsspannung des Füllgases liegen.<sup>(7-9)</sup>

Im allgemeinen liegt jedoch die Brennspannung höher, weil in vielen Anwendungsfällen die Wandverluste berücksichtigt werden müssen. Außerdem wird den Elektronen durch nicht zur Ionisierung führende Zusammenstöße mit den Gasteilchen Energie entzogen. Besonders stark wirken sich wie im vorliegenden Fall Molekülgase aus, die den Elektronen vor allem durch Anregung von Molekülschwingungen Energie entziehen können.

Vor der Kathode bildet sich wie in der Glimmentladung ein Kathodenfall geringer Ausdehnung, über dem auch fast die gesamte Brennspannung der Entladung abfällt. Typische Werte der Fallraumlänge liegen in der Größenordnung  $10^{-3}$  cm. Im übrigen Raum zwischen den Elektroden wird ein Plasma mit angenähert konstantem Potential erzeugt, welches die für die Polymerisation gewünschte, über die Anodenfläche konstante Elektronenstromdichte garantiert.

## 2. EXPERIMENTE

Zur Bestimmung des Schichtwachstums werden Dünnschichtkondensatoren hergestellt (Cu-Polymer-Cu), deren Kapazität gemessen wird. Nach vorheriger unabhängiger Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten kann damit die Isolierschichtdicke verfolgt werden. Wegen der relativ hohen Temperatur der Kathode kann sich nur auf der Anode eine Polymerschicht bilden. Die Entladungsstrecke besteht aus einer fremdgeheizten Glühkathode in Haarnadelform und der Anode, einer Metallscheibe, die das Substrat aufnehmen kann. Die Anode ist erheblich größer als das in der Mitte befindliche Substrat. Damit wird vor dem Substrat eine annähernd homogene Feldverteilung erzielt. Platindruckkontakte kontaktieren eine vor der Polymerbeschichtung auf das Glassubstrat aufgedampfte dünne Kupferschicht (Grundelektrode des Dünnschichtkondensators).

Mit Hilfe einer Heizwendel über der Anode kann die Substrattemperatur variiert werden. Unmittelbar über der Glühkathode befindet sich eine Strahlungsblende, die die Wärmestrahlung zum Substrat abschirmt, ohne die Gasentladungsbedingungen wesentlich zu beeinflussen. Der Einlaß des gasförmigen Monomers (Tetrafluoräthylen) in den Rezipienten erfolgt über ein Nadelventil. Der Druck wird dynamisch konstant gehalten, wobei die Gasdurchflußrate aus Reinheitsgründen mindestens zwei Zehnerpotenzen über der Leck- bzw. Desorptionsrate der Apparatur liegt. Vor dem Gaseinlaß ist der Rezipient auf Hochvakuum evakuiert.

Die Kathodentemperatur wird so gewählt, daß die Brennspannung der Entladung minimal ist, d. h. der äußere Stromkreis muß von der Kathode einen Strom anfordern, der kleiner ist als der Sättigungsstrom der Glühkathode. In diesem Fall liegen die Werte je nach Wahl der weiteren Entladungsbedingungen zwischen 50 . . . 60 V.

Betrieben wird die Entladung mit einem Wechselfeld von 20 kHz oder einem Gleichfeld. Die Anodenfläche ist für alle Experimente konstant  $18 \text{ cm}^2$ . Damit ist die Stromstärke ein Maß für die Stromdichte.

## 3. ERGEBNISSE

Für die Definition der Wachstumsrate ist es zunächst notwendig, die Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  von der Brennzeit der Entladung unter sonst gleichen Bedingungen zu verfolgen. Wie Abb. 1 zeigt, wächst die Schichtdicke linear mit der Brennzeit an. Damit ist die Wachstumsrate unabhängig von der Prozeßdauer. Zu ihrer experimentellen Bestimmung kann die Brennzeit der Entladung beliebig gewählt werden.

Die wichtigsten Parameter, die das Schichtwachstum beeinflussen, sind der Monomergasdruck, die Entladungsstromdichte und die Substrattemperatur. Die Abhän-

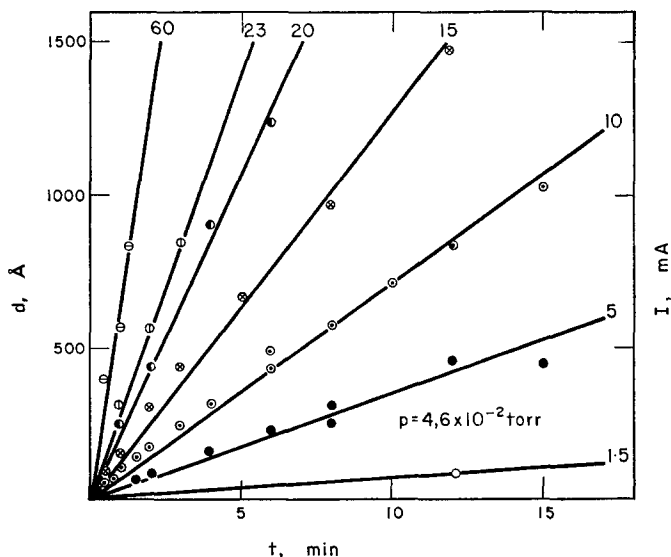


ABB. 1. Abhängigkeit der Schichtdicke von der Brennzeit der Glühkathodenentladung.

gigkeit der Wachstumsrate von der Entladungsstromstärke bei verschiedenen Drücken ist in Abb. 2 dargestellt. Dabei liegt im Druckbereich  $10^{-1}$  Torr bis  $3,6 \cdot 10^{-3}$  Torr an der Entladungsstrecke hochfrequente Wechselspannung, bei den Drücken  $8 \cdot 10^{-3}$  Torr und  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr Gleichspannung. In beiden Fällen ergibt sich bei  $8 \cdot 10^{-3}$  Torr eine gemeinsame Meßkurve. Das weist im gegebenen Frequenzbereich auf einen geringen Einfluß der zeitlichen Veränderung des angelegten Feldes hin. Die Wachstumskurven kommen offenbar aus dem Ursprung und münden in die gezeichneten Geraden ein.

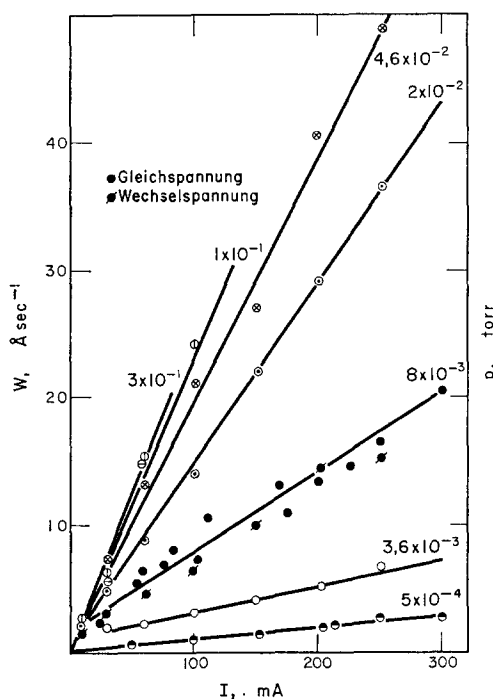


ABB. 2. Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Entladungsstromstärke bei verschiedenen Monomerdrücken.

Während der Schichtherstellung erhöht sich die Substrattemperatur wegen der Wärmestrahlung der Glühkathode und durch die umgesetzte Leistung in der Entladung. Deshalb wurde bei der Aufnahme der Wachstumskurven (Abb. 2) die Brennzeit der Entladung jeweils so gewählt, daß sich die Substrattemperatur möglichst wenig ändert (max.  $10^\circ$ ). Die mittlere Substrattemperatur lag zwischen  $20^\circ$  und  $30^\circ$ .

In der gleichen Weise ist die Beschichtungsdauer zur Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate (Abb. 3) vorgegeben worden.

Als Temperaturwert wird der lineare Mittelwert zwischen Anfangs- und Endtemperatur angegeben. Die Messung der Substrattemperatur erfolgt mit einem Thermoelement, das an der Anode in der Nähe des Substrates angeklemt ist. Da die Aufheizung des Substrates durch Wärmestrahlung von der Oberseite her erfolgt, muß wegen der schlechten Wärmeleitung von Glas mit einem systematischen Fehler in der Temperaturbestimmung gerechnet werden.

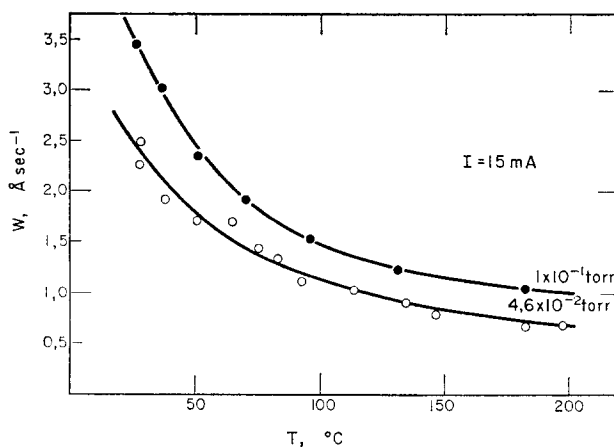


Abb. 3. Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Substrattemperatur.

#### 4. DISKUSSION

Der eingangs geschilderte Oberflächenprozeß der Polymerisation von Tetrafluoräthylen in einer Glimmentladung führte für die Abhängigkeit der Wachstumsrate von Druck und Stromdichte auf ausgesprochene Sättigungscharakteristiken nach folgendem Wachstumsgesetz<sup>(5)</sup>

$$w = \frac{M}{L\rho} \cdot \frac{\gamma\phi}{1 + \frac{e\gamma\phi}{jqn_{\infty}}} \quad (1)$$

- $\gamma$  Haftkoeffizient für ankommende Monomerteilchen an der Substratoberfläche,
- $\phi$  dem Druck  $p$  proportionale Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Monomerteilchen,
- $j$  Entladungsstromdichte,
- $q$  Wirkungsquerschnitt der Ionen für eine Polymerisationsreaktion,
- $e$  Elementarladung,
- $n_{\infty}$  Bedeckungsdichte im stationären Zustand,
- $M$  Molekulargewicht des Monomers,
- $L$  Loschmidtsche Zahl,
- $\rho$  Dichte des Polymerisats.

Das ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen auch bei anderen Monomergasen<sup>(10-12)</sup> und einer phänomenologischen Theorie, wie sie in der Literatur für elektronenstrahlpolymerisierte Schichten angegeben wird.<sup>(13,14)</sup> Miller und Da Silva<sup>(15)</sup> polymerisierten Butadien in einer Glühkathodenentladung und beobachteten ein ähnliches Sättigungsverhalten. Aus diesen Gründen soll zunächst überprüft werden, ob die Polymerisation von Tetrafluoräthylen in der Glühkathodenentladung ebenfalls nach einem solchen Wachstumsgesetz verläuft. Dazu ist es zweckmäßig, bei bestimmten äußeren Parametern aufgenommene Wachstumskurven zu vergleichen. In Abb. 4 sind die Wachstumsraten in Abhängigkeit von der Stromdichte bei konstantem Druck ( $10^{-1}$  Torr) und konstanter Substrattemperatur (Zimmertemperatur)

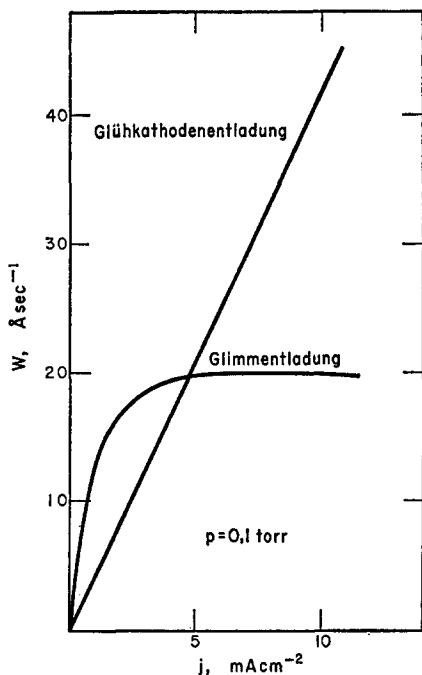


ABB. 4. Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeiten in der Glimmentladung und in der Glühkathodenentladung.

für beide Methoden, Polymerisation auf der Kathode in der Glimmentladung und Polymerisation auf der Anode einer Glühkathodenentladung, dargestellt. Wie sofort zu sehen ist, besteht zwischen beiden Kurven trotz vergleichbarer Parameter keine Ähnlichkeit.

Besonders interessant sind die weiterhin linear ansteigenden Wachstumsraten bei der Glühkathodenentladung im Sättigungsbereich der Glimmentladung. Ein veränderter Wirkungsquerschnitt  $q$  der auftreffenden Ladungsträger kann das Ausbleiben der Sättigung in keinem Fall erklären, da der Sättigungswert bei vorgegebenem Druck ausschließlich von  $\gamma$  abhängt. Im Haftkoeffizienten drücken sich die Eigenschaften der Gasmoleküle und der Unterlage bezüglich der Sorption aus. Da für beide Verfahren das gleiche Gas und die gleiche Unterlage verwendet wird, kann angenommen werden, daß der Haftkoeffizient für beide Verfahren, Glimmentladung und Glühkathodenentladung, gleich ist. Es werden also in der Glühkathodenentladung bei geeignet hoher Stromdichte  $j$  mehr Teilchen in die Schicht eingebaut, als durch die statistische Wärmebewegung auf die Substratoberfläche treffen und dort liegen bleiben. Diese Tatsache führt zu der Vorstellung, daß ein gerichteter Monomerteilchenfluß zur Substratoberfläche vorhanden sein muß, der die entsprechend hohen Teilchenzahlen liefert. Für einen derartigen Prozeß kommen negative Ionen in Frage, weil die Polymerschicht an der Anode aufwächst. Es soll geprüft werden, inwieweit eine Bildung negativer Ionen wahrscheinlich erscheint.

Negative Ionen entstehen hauptsächlich durch Anlagerung eines freien Elektrons an ein Neutralmolekül. Dabei hängt die Anlagerungswahrscheinlichkeit von der Gasart und von der Relativgeschwindigkeit des Elektrons gegenüber dem Molekül

ab. Allgemein kann man sagen, daß in elementaren Gasen die Anlagerung umso leichter erfolgt, je elektronegativer das betreffende Element ist. Ist das anlagernde Gas eine chemische Verbindung, so findet eine Anlagerung dann leicht statt, wenn eine stark elektronegative Komponente enthalten ist. Bei der Bildung negativer Ionen aus neutralen Molekülen und freien Elektronen wird ein Energiebetrag  $U_A$  (Elektronenaffinität) frei. Die Anlagerung eines Elektrons an ein Molekül findet bis zu einer gewissen Grenze umso leichter statt, je geringer die Relativgeschwindigkeit des Elektrons gegenüber dem Molekül ist.<sup>(8)</sup>

Mit hoher Wahrscheinlichkeit kann die Anlagerung an ein mehratomiges Molekül erfolgen. Hier dient die freiwerdende Energie zur Anregung von Molekülschwingungen. Das ist umso wahrscheinlicher, als die Anregungspotentiale der Schwingungsniveaus nahe bei  $U_A$  liegen können.<sup>(16)</sup>

Das angeregte Ion entsteht nach dem Schema



Es kann in gewissen Fällen instabil sein und in ein neutrales Teilchen und ein leichteres negatives Ion zerfallen



In der Glühkathodenentladung haben die Elektronen im Gebiet vor der Anode nur geringe Energien (0,1 . . . einige eV). Im vorliegenden Fall—Glühkathodenentladung in einem Molekülgas mit stark elektronegativer Komponente ( $C_2F_4$ )—herrschen demnach günstige Bedingungen für die Bildung negativer Ionen. Tatsächlich werden im Elektronenanlagerungsspektrographen in starkem Maße negative Ionen beobachtet, wenn zur Trägererzeugung eine Glühkathodenentladung unter ähnlichen Bedingungen gezündet wird. Abbildung 5 zeigt ein Massenspektrogramm. Dabei ist interessant, daß die Masse  $M = 100$  des Ausgangsmonomers ( $C_2F_4$ ) im Vergleich zu höheren Massen ( $M = 200 \dots 300$ ) nur schwach erscheint und daß Linien vorkommen (z. B.  $M = 181$ ), die nur als Radikalionen gedeutet werden können. Bereits in der Gasphase können also reaktive Teilchen gebildet werden.

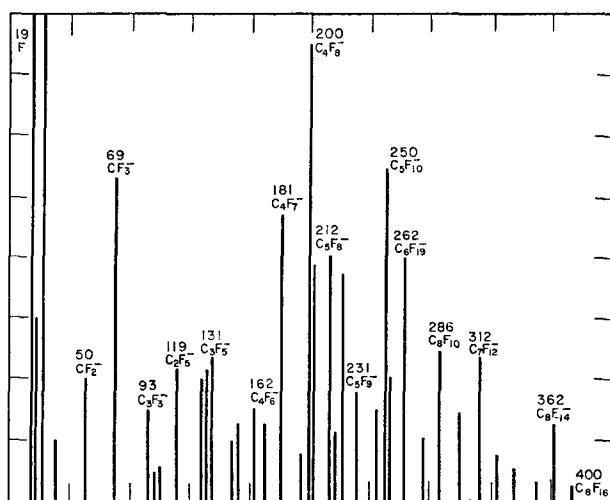


ABB. 5. Massenspektrogramm negativer Ionen.

Die negativen Ionen gelangen durch das an der Entladungsstrecke anliegende Feld zur Anode. Wenn sie in die Polymerschicht eingebaut werden sollen, müssen sie hier neutralisiert werden. Ist die Oberfläche eine Metalloberfläche, so findet eine Neutralisation dann statt, wenn die Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Metall die Abtrennarbeit des Elektrons vom negativen Ion übertrifft, d. h. größer ist als die Elektronenaffinität  $U_A$  des Gases.<sup>(16)</sup> Da die Elektronenaffinität sicher kleiner als die Austrittsarbeit von Cu ist, kann dieser Prozeß hier leicht stattfinden. Das negative Ion erreicht die Metalloberfläche, übergibt sein überzähliges Elektron an das Metall, und dieses Elektron wird zum Leitungselektron. Dieser Vorgang dürfte im Anfangsstadium des Schichtwachstums bedeutungsvoll sein, wenn noch eine reine Metalloberfläche vorliegt. Bei bereits gebildeter Isolierschicht ändern sich die Verhältnisse.

Im Gegensatz zu den Leitern absorbiert ein Dielektrikum keine Elektronen und entlädt die Ionen nicht sofort. Das Dielektrikum lädt sich allmählich auf. Über ihm entsteht ein elektrisches Feld, das im realen Dielektrikum einen Leitungsstrom bewirkt.

Da die Kapazität der Anordnung mit wachsender Schichtdicke geringer wird, der elektrische Widerstand darüber hinaus zunimmt, wächst das Gegenfeld und läßt den Ionenstrom kleiner werden. Schließlich führt es zum Verlöschen der Entladung oder zum elektrischen Durchschlag der Polymerschicht.

Die Betrachtungen zeigen, daß negative Ionen zur Deutung des Schichtenentstehungsprozesses herangezogen werden müssen. Das heißt jedoch nicht, daß ein Beitrag der Elektronen zum Schichtwachstum von vornherein ausgeschlossen werden kann. Wie im folgenden noch deutlich werden wird, überlagern sich hier mindestens zwei verschiedene Prozesse. Dieser Umstand soll in einem Modell für das Schichtwachstum Berücksichtigung finden.

Für die Wachstumsrate auf der Anode sind zwei Stromanteile ausschlaggebend:

- (a) die negativen Ionen, die direkt in die Schicht eingebaut werden können ( $I_t^-$ );
- (b) die Elektronen, die adsorbierte Neutralkmoleküle bombardieren und so einen Polymerisationsprozeß auslösen ( $I_e$ ). Dieser Oberflächenprozeß soll formal dem Wachstumsgesetz (1) genügen, lediglich mit einem anderen Wirkungsquerschnitt  $q_e$  der Elektronen.

Für die Wachstumsrate ließe sich damit folgender Ansatz machen:

$$w = w_t + w_e \quad (4)$$

$$w = c_1 I_t^- + \frac{M}{L\rho} \cdot \frac{\gamma\phi}{1 + \frac{Fe \gamma\phi}{I_e q_e n_\infty}} \quad (5)$$

$F$ —Elektrodenfläche.

Dabei ist  $c_1$  eine von den Prozeßparametern bestimmte, zeitunabhängige Konstante, die Wachstumsrate ist direkt proportional dem negativen Ionenstrom. Aus der Linearität der Wachstumskurven (Abb. 2) folgt, daß der zweite Anteil in (5), der "Adsorptionsanteil", von untergeordneter Rolle ist. Er soll deshalb zunächst vernachlässigt und später als Korrektur betrachtet werden. Somit gilt

$$w \approx w_t = c_1 I_t^- \quad (6)$$



Abbildung 1 zeigt, daß die Schichtdicke  $d$  der Brennzeit  $t$  der Entladung proportional ist. Die Wachstumsrate ist also definiert durch

$$w = \frac{d}{t}. \quad (7)$$

$d$ —Dicke der Polymerschicht

$t$ —Brennzeit der Entladung.

Damit ergibt sich

$$w_t = \frac{M_t}{L\rho} \psi \frac{I_t^-}{Fe}. \quad (8)$$

$M_t$ —Molekulargewicht der negativen Ionen

$\psi$  —Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein ankommendes Ion in die Schicht eingebaut wird.

In die Größe  $\psi$  muß die im Experiment beobachtete Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate eingehen.

Zur Überprüfung des Wachstumsgesetzes (5) ist es erforderlich, eine dem Experiment angepaßte Form zu finden. Dabei werden die beiden Stromanteile  $I_t^-$  und  $I_e$  durch den gemessenen Gesamtstrom  $I$  ausgedrückt.

Der gemessene Gesamtstrom in der Glühkathodenentladung setzt sich aus drei Anteilen zusammen.

$$I = I_e + I_t^- + I_t^+. \quad (9)$$

Der Anteil  $I_t^+$  der positiven Ionen am Stromübergang ist sehr gering. Bei den hier verwendeten kleinen Stromstärken beträgt er maximal 0,5 Prozent.<sup>(17)</sup> Er kann deshalb im weiteren vernachlässigt werden.

Im Wechselspannungsbetrieb muß eventuell mit einem Rückstrom von Ladungsträgern genügend großer Lebensdauer in der negativen Halbwelle gerechnet werden. Ein Einfluß von positiven Ionen auf das Schichtwachstum kann deshalb nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Die Übereinstimmung der Wachstumskurven bei Gleich- und Wechselfeld für den Druck  $8 \cdot 10^{-3}$  Torr (Abb. 2) läßt jedoch den Schluß zu, daß derartige Effekte keine wesentliche Rolle spielen.

Damit ist der gemessene Gesamtstrom angenähert gleich dem für die Polymerisation wirksamen Stromanteil.

$$I = I_e + I_t^-. \quad (10)$$

Für die beiden Anteile  $I_e$  und  $I_t^-$  soll gelten

$$I_t^- = aI \quad (11)$$

$$I_e = (1 - a)I, \quad (12)$$

wobei die Voraussetzung gemacht wird, daß der Anteil  $a$  der negativen Ionen am Gesamtstrom unabhängig vom Gesamtstrom  $I$  ist.

Diese Voraussetzung ist sicherlich gestattet, denn in einem Plasma, wie es in der Glühkathodenentladung bei den verwendeten kleinen Stromdichten vorliegt, ist die Elektronendichte klein gegen die Neutralteilchendichte selbst bei dem kleinsten verwendeten Druck. Wechselwirkungsprozesse der Elektronen untereinander oder mit

positiven Ionen können deshalb die viel häufigeren Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Neutralteilchen (Elektronenanlagerung, Anregungsstöße u.a.) nicht wesentlich beeinflussen. Dagegen folgt aus einer einfachen Überlegung, daß dieser Anteil  $a$  vom Monomergasdruck  $p$  abhängen muß: Vermindert man den Druck, so wächst die Zahl der Elektronen, die direkt von der Kathode oder direkt vom Kathodenfallgebiet zur Anode durchfliegen, ohne daß für sie eine Möglichkeit besteht, sich an ein Neutralteilchen anzulagern. Das müßte in stärkerem Maße geschehen, wenn die vom Gasdruck bestimmte mittlere freie Weglänge der Elektronen in die Größenordnung des Elektrodenabstandes kommt. In grober Vereinfachung soll angenommen werden, daß Elektronen in ein Neutralgas geschossen werden. Bezeichnet man dann mit  $x$  die Entfernung von der Kathode, so berechnet sich die Zahl  $n(x)$  der Elektronen, die im Abstand  $x$  von der Kathode je Flächeneinheit noch keinen Zusammenstoß mit Gasmolekülen erlebt haben, zu

$$n(x) = n_0 \exp \left( -\frac{x}{\lambda_e} \right). \quad (13)$$

$n_0$ —Zahl der in den Raum zwischen Kathode und Anode eintretenden Elektronen pro Flächeneinheit

$\lambda_e$ —mittlere freie Weglänge der Elektronen.

Damit ergibt sich für den Stromanteil  $I_e^0$  der Elektronen, welche den Elektrodenabstand  $x_a$  ohne Zusammenstoß durchflogen haben,

$$I_e^0 = I \exp \left( -\frac{x_a}{\lambda_e} \right). \quad (14)$$

Hier ist berücksichtigt, daß für sehr niedrigen Druck der übergehende Strom  $I$  ein reiner Elektronenstrom ist.

Der Gesamtstrom läßt sich nunmehr in drei Anteile zerlegen:

$$I = I_e^0 + I_e^w + I_i^-. \quad (15)$$

Der Anteil  $I_e^0$  bringt Elektronen, die ohne Wechselwirkung mit dem Gas direkt von der Kathode zur Anode geflogen sind. Der Anteil  $I_e^w$  wird von Elektronen gebildet, die irgendwie in Wechselwirkung mit dem Neutralgas standen.  $I_i^-$  ist nach wie vor der negative Ionenstrom an der Anode. Da die Träger der beiden zuletzt genannten Stromanteile Wechselwirkungen mit dem Neutralgas erleiden, sind ihre Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld  $E$  durch ihre Beweglichkeiten bestimmt.

$$I_e^w = n_e^w b_e^w E e F \quad (16)$$

$$I_i^- = n_i^- b_i^- E e F. \quad (17)$$

$n_e^w$ —Dichte der wechselwirkenden Elektronen

$n_i^-$ —Dichte der negativen Ionen

$b_e^w$ —Beweglichkeit der Elektronen

$b_i^-$ —Beweglichkeit der negativen Ionen.

So ergibt sich mit (11), (14), (15) und (27) die Druckabhängigkeit des Anteils  $a$  der negativen Ionen am Gesamtstrom zu

$$a = a_0 [1 - \exp(-c_2 p)] \quad (18)$$

$$\text{mit} \quad a_0 = \frac{1}{1 + \frac{n_e^w b_e^w}{n_i^- b_i^-}} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{x_a Q}{kT}. \quad (19)$$

Für nicht zu hohe Trägerdichten sollte das Verhältnis der Beweglichkeiten und der Dichten vom Druck unabhängig und damit  $a_0$  eine systembestimmte Konstante sein. Für die Wachstumsrate folgt dann aus (8) und (11)

$$w_i = \frac{M_i}{L\rho} \frac{\psi}{Fe} a_0 [1 - \exp(-x_a/\lambda_e)] I. \quad (20)$$

Wie schon erwähnt, ist in Abb. 2 für einen bestimmten Druckbereich zu erkennen, daß die  $w(I)$ -Charakteristiken nicht wie in (20) als Geraden durch den Ursprung gehen. Dafür ist der zweite Anteil  $w_e$  im Wachstumsgesetz (5) verantwortlich, der von Elektronen bewirkt wird, die adsorbierte Neutralteilchen zu Polymerisationsreaktionen anregen.

Dieses Gesetz zeigt bezüglich der Stromdichte ein Sättigungsverhalten. Der Sättigungswert

$$w_e^s = \frac{M}{L\rho} \gamma \phi \quad (21)$$

ist im unteren Druckbereich gleich dem Ordinatenabschnitt der in Abb. 2 dargestellten Wachstumskurven. Für sehr kleinen Druck ( $5 \cdot 10^{-4}$  Torr) ist dieser nicht meßbar. Mit steigendem Druck nimmt er aber zu, um dann für  $10^{-1}$  und  $3 \cdot 10^{-1}$  Torr wieder zu verschwinden. Dieses Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden:

Die Polymerisation adsorbierter Monomermoleküle durch Elektronenbeschuß ist stark von der Elektronenenergie abhängig. Im Bereich von 100 eV erreicht die Polymerisationsrate ein Maximum.<sup>(14)</sup> Im vorliegenden Fall werden deshalb nur die schnellen Elektronen in der Lage sein, merklich zum Schichtwachstum beizutragen. Die schnellen Elektronen sind aber die, welche bei genügend kleinem Druck ohne Wechselwirkung von der Kathode zur Anode gelangen, also durch  $I_e^0$  beschrieben werden, so daß für  $I_e$  in (5)  $I_e^0$  gesetzt werden kann. Da aber  $I_e^0$  für große Drücke Null wird, folgt  $w_e = 0$ .

Im Übergangsbereich zu großen Drücken wird darüber hinaus der Adsorptionsanteil in (5) zu

$$w_e = \frac{M}{L\rho} \cdot \frac{q_e n_\infty}{Fe} I \exp(-c_2 p). \quad (22)$$

Daraus folgt, daß  $w_e$  der Gesamtstromstärke  $I$  proportional ist. Da auch der Anteil  $w_i$  der negativen Ionen an der Wachstumsrate proportional zu  $I$  ist (20), gilt für große Drücke  $w \sim I$ . Diese Erklärung würde sich auf die Prozeßkonstante  $a_0$  so auswirken, daß der wirkliche Anteil der negativen Ionen am Gesamtstrom kleiner ist als der weiter unten berechnete.

Für den Druck  $3,6 \cdot 10^{-3}$  Torr kann aus dem Ordinatenabschnitt (21) der Haftkoeffizient  $\gamma$  abgeschätzt werden. Für die Dichte des Polymerisats soll die des kompakten Materials eingesetzt werden ( $\rho_{PTFE} = 2,13 \text{ g/cm}^3$ ).

Das Molekulargewicht  $M$  der Neutralteilchen ist 100. Damit ergibt sich nach (21)

für den Haftkoeffizienten der Wert  $\gamma = 2,3 \cdot 10^{-4}$ . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis ( $1,6 \cdot 10^{-4}$ ), das für die Glimmentladung gewonnen wurde.<sup>(5)</sup>

Aus den experimentell ermittelten Kurven sollen die für das Wachstumsgesetz (20) charakteristischen Konstanten abgeschätzt werden. Das sind die Größe  $a_0$ , die den Anteil der negativen Ionen am Gesamtstrom in der Sättigung bei hohem Druck angibt,  $\lambda_e$ , die mittlere freie Weglänge der Elektronen und die Wahrscheinlichkeit  $\psi$ , mit der ein ankommendes negatives Ion in die Schicht eingebaut wird. Die Bestimmung dieser Prozeßkonstanten kann aus dem Sättigungswert bezüglich des Druckes der Wachstumsrate  $w_i^s$  erfolgen.

Gleichung (20) ergibt für große Drücke

$$w_i^s = \frac{M_i}{L\rho} \frac{\psi}{Fe} a_0 I. \quad (23)$$

Nach dem Massenspektrum (Abb. 5) soll für das Molekulargewicht der negativen Ionen der Mittelwert  $M_i = 180$  angenommen werden.

Mit  $\psi = 1$  ergibt sich dann für den Anteil der negativen Ionen am Gesamtstrom eine untere Grenze mit  $a_0 = 0,1$ .

Das bedeutet, daß in der Sättigung der Elektronenstrom  $I_e$  um den Faktor 10 größer ist als der Ionenstrom  $I_i^-$ . Dieses Ergebnis ist wegen der höheren Beweglichkeit der Elektronen denkbar. Das Auftreten einer Sättigung bestätigt die Berechtigung der Annahme eines druckunabhängigen  $a_0$  in (19). Die mittlere freie Weglänge der Elektronen  $\lambda_e$  kann ebenfalls aus den Wachstumskurven bestimmt werden.

Aus

$$w_i = w_i^s [1 - \exp(-x_a/\lambda_e)] \quad (24)$$

folgt für

$$x_a = \lambda_e$$

$$w_i = 0,63 w_i^s. \quad (25)$$

Hier ist es im Gegensatz zur Bestimmung von  $a_0$  nicht erforderlich, die anderen Konstanten zu kennen, jedoch darf für diese Abschätzung nur der Anteil  $w_i$  der negativen Ionen am Schichtwachstum betrachtet werden.

Abbildung 6 zeigt die entsprechend korrigierten und in die Druckabhängigkeit übertragenen Meßkurven aus Abb. 2.

Der Übergang zur Sättigung gemäß (25) setzt für alle Stromdichten beim gleichen Druckwert von  $p = 2,5 \cdot 10^{-2}$  Torr ein.

Die Unabhängigkeit dieser Werte vom Gesamtstrom  $I$  kann als Bestätigung des Wachstumsgesetzes (20) angesehen werden. Bei dem ermittelten Druck von  $p = 2,5 \cdot 10^{-2}$  Torr ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen  $\lambda_e$  gleich dem Elektrodenabstand  $x_a = 20$  mm.

Für einen Vergleich soll versucht werden, die mittlere freie Weglänge nach der kinetischen Gastheorie abzuschätzen. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_g$  von Gasmolekülen im Gas gleicher Art ist

$$\lambda_g = \frac{kT}{4\sqrt{2} p Q}. \quad (26)$$

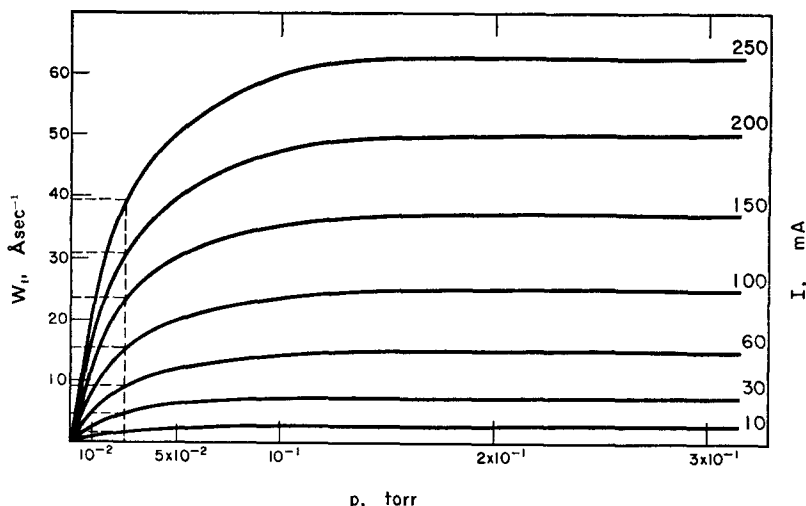


Abb. 6. Beitrag  $w_i$  der negativen Ionen zur Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Monomerdruck bei verschiedenen Stromstärken.

$T$ —Gastemperatur

$Q$ —Querschnitt des Moleküls

$k$ —Boltzmannsche Konstante.

Für Elektronen gilt

$$\lambda_e = 4\sqrt{2} \lambda_g = \frac{kT}{pQ}. \quad (27)$$

Dabei soll angenommen werden, daß die Gastemperatur nicht wesentlich von der Zimmertemperatur abweicht. Die Formel (27) stellt eine gebräuchliche Mittelung dar unter der Annahme, daß das Elektron praktisch ausdehnungslos ist (Faktor 4) und daß es sich auf Grund seiner geringen Masse im Mittel viel rascher bewegt als die Moleküle des von ihm durchflogenen Gases (Faktor  $\sqrt{2}$ ). Auch in der Glühkathodenentladung ist dieser Fall gegeben, denn die Elektronentemperatur ist wesentlich höher als die Temperatur des Neutralgases.<sup>(8)</sup> Der Querschnitt eines  $C_2F_4$ -Moleküls kann aus den Atomabständen und Kovalenzradien bei linearer Mittelung über die räumlichen Lagen zu  $10,2 \text{ \AA}^2$  abgeschätzt werden. Mit diesem Wert ergibt sich für den Druck  $p = 2,5 \cdot 10^{-2}$  Torr eine mittlere freie Weglänge der Elektronen von  $\lambda_e = 12 \text{ mm}$ . Bei der Ungewißheit der Voraussetzungen ist das eine gute Annäherung an den Meßwert.

Mit dem beschriebenen Anteil  $w_e$  (4), (5) der Elektronen am Schichtwachstum und dem Beitrag der negativen Ionen  $w_i$  (20) nimmt das Wachstumsgesetz (4) nun folgende Form an:

$$w = \frac{1}{L\rho} \left[ \frac{M_i \psi}{Fe} a_0 [1 - \exp(-x_a/\lambda_e)] I + \frac{M\gamma\phi}{Fe\gamma\phi + q_e n_\infty I \exp(-x_a/\lambda_e)} \right]. \quad (28)$$

Die Abschätzung der Prozeßkonstanten  $a_0$ ,  $\lambda_e$  und  $\psi$  aus den experimentell ermittelten Wachstumskurven hat gezeigt, daß das Wachstumsgesetz (28) mit befriedigender

Genauigkeit das Schichtwachstum auf der Anode einer Glühkathodenentladung beschreiben kann. Dabei kann der zweite Summand in erster Näherung vernachlässigt werden, d. h., es überwiegt der Beitrag der negativen Ionen zum Schichtwachstum, während die Wirkung der Elektronen als Korrektur betrachtet werden kann. Es sei jedoch betont, daß dies zunächst nur bei Verwendung von Tetrafluoräthylen als Monomergas gilt. Die Vermutung liegt nahe, daß sich für ein Monomergas ohne stark elektronegative Komponente, also ohne verstärkte Bildung negativer Ionen (wie z. B. in (15)), die Anteile in ihrem Gewicht wesentlich verschieben können.

### LITERATURVERZEICHNIS

- (1) M. White, *Vacuum* **15**, 449 (1965).
- (2) J. H. Gorell, *Plast. Technol.* **45** (1964).
- (3) L. H. Pratt und T. C. Lausmann, *Thin Solid Films* **10**, 151 (1972).
- (4) L. V. Gregor, *IBM JI Res. Dev.* **12**, 140 (1968).
- (5) H. U. Poll, *Z. angew. Phys.* **29**, (1), 260 (1970).
- (6) H. Giegengack und D. Hinze, *Phys. Stat. Sol. (a)* **8**, 513 (1971).
- (7) N. A. Kapcow, *Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum*, Dtsch. Verlag d. Wiss., Berlin (1955).
- (8) A. v. Engel und M. Steenbeck, *Elektr. Gasentladungen*, Springer-Verlag, Berlin (1932).
- (9) H. J. Druyvesteyn, *Z. Phys.* **64**, 781 (1930).
- (10) T. Williams und M. W. Hayes, *Nature, Lond.* **209**, 5025, 769 (1966).
- (11) A. R. Denaro, P. A. Owens und A. Crawshaw, *Europ. Polym. J.* **4**, 93 (1968).
- (12) A. R. Denaro, P. A. Owens und A. Crawshaw, *Europ. Polym. J.* **5**, 471 (1969).
- (13) R. W. Christy, *J. appl. Phys.* **31**, 1680 (1960).
- (14) D. Kunze, D. Peters und G. Sauerbrey, *Z. angew. Phys.* **22**, 69 (1967).
- (15) E. M. Da Silva und R. E. Miller, *Electrochem. Technol.* **2**, 147 (1964).
- (16) W. L. Granowski, *Der elektrische Strom im Gas*. Akademie-Verlag, Berlin (1955).
- (17) A. Gehrts und H. Vatter, *Z. Phys.* **79**, 421 (1932).

**Abstract**—The polymerization of tetrafluoroethylene on the anode of a hot glow discharge has been investigated. Rates of polymer deposition have been measured as a function of monomer pressure, discharge current density, and electrode surface temperature. A mechanism of polymer formation is suggested. The results are different from those obtained by polymerization of the same monomer in a glow discharge. It is concluded that negative ions have a great influence on mechanism of polymer formation. Additionally, monomer molecules adsorbed at the electrode are polymerized by electron bombardment.

**Résumé**—On a étudié la polymérisation du tétrafluoroéthylène sur l'anode d'un appareil d'effluve chaude. On a mesuré les vitesses de dépôt de polymère en fonction de la pression de monomère, la densité du courant de décharge et la température de surface de l'électrode. On propose un mécanisme de formation de polymère. Les résultats sont différents de ceux obtenus en polymérisant le même monomère dans une effluve. On en conclut que les ions négatifs ont une grande influence sur le mécanisme de formation du polymère. De plus, le monomère adsorbé sur l'électrode est polymérisé par le bombardement électronique.

**Sommario**—Si è investigata la polimerizzazione del tetrafluoroetilene sull'anodo di una scarica luminescente calda. In funzione della pressione del monomero, della densità di corrente di scarica e della temperatura superficiale dell'elettrodo, si sono misurate le velocità di deposizione del polimero. Si avanza un'ipotesi del meccanismo di formazione del polimero. I risultati sono differenti da quelli ottenuti mediante polimerizzazione del medesimo monomero in scarica luminescente. Si conclude che gli ioni negativi hanno una grande influenza sul meccanismo di formazione del polimero. Inoltre, le molecole di monomero assorbite in corrispondenza dell'elettrodo sono polarizzate mediante bombardamento di elettroni.