Schlussbericht

Barrierebeschichtungen durch in-line fähige Plasma-Jet-Verfahren bei Atmosphären-druck zum selektiven Schutz elektronischer Komponenten (Protect-Select)

ZE: Fraunhofer IFAM	Förderkennzeichen: 13N9244
Vorhabenbezeichnung: Barrierebeschichtungen durch in-line fähige Plasma-Jet-Verfahren bei Atmosphärendruck zum selektiven Schutz elektronischer Komponenten (Protect-Select)	
Laufzeit des Vorhabens: 01.03.07 - 31.08.10	
Berichtszeitraum: 01.03.07 - 31.08.10	

Inhaltsverzeichnis:

1 Kurzdarstellung 3
.1 Aufgabenstellung 3
.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 4
.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 5
.4 Stand der Wissenschaft und Technik; bisherige Arbeiten 7
.4.1 Stand der Wissenschaft und Technik 7
.5 Arbeitsteilung/Zusammenarbeit mit Dritten 8
2 Eingehende Darstellung 9
.1 Erzielte Ergebnisse 9
.1.1 Arbeitspaket 1: Plasma-Quelle und Plasma-Charakteristika 9
.1.2 Arbeitspaket 2: Charakterisierung und Optimierung der Plasmapolymerisation 11
.1.3 Arbeitspaket 3: Vorbehandlung und Schichtabscheidung 14
.1.4 Arbeitspaket 4: Schichtoptimierung und Schichtcharakterisierung 22
.1.5 Arbeitspaket 5: Ortsselektive Beschichtung und Kombination mit einem xyz-Verfahrsystem 29
.1.6 Arbeitspaket 6: Applikation auf Einzelkomponenten und Leiterplatten 35
.1.7 Arbeitspaket 7: Applikation auf OLED´s 38
.1.8 Arbeitspaket 8: Reparier- und Rezyklierbarkeit plasmapolymerer Beschichtungen 40
.1.9 Arbeitspaket 9: Technologische Betrachtung und Definition eines Fertigungskonzepts 42
.2 Nutzen / Verwertbarkeit 42
.3 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 42
.4 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen 44

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Elektronische Komponenten sind dem dauernden Angriff korrosiver Medien ausgesetzt. Zum Schutz vor diesen Umgebungseinflüssen werden sie mit Schutzlacken basierend auf Lacksystemen oder polymeren Umhüllmassen mit Schichtdicken von mehr als 100 µm überzogen. Die Herstellung dieser Lacke erfordert einen hohen Einsatz an Chemikalien (typischerweise lösemittelhaltig) sowie Energie bei der anschließenden Trocknung, was einen hohen Platz- und Energiebedarf hervorruft.
Zur Generierung einer umweltfreundlicheren Alternative sollten in diesem Forschungsvorhaben plasmapolymere Barriereschichten untersucht werden.
Die abzuscheidenden Schichten liegen im Bereich von weniger als 0,5µm und sind damit um Größenordnungen dünner als die bisherigen Schutzsysteme. Diese verringerte Schichtdicke stellte neue Anforderungen an die Defektfreiheit und Adhäsion der Schichten. Im Rahmen des Projektes sollten dünne, transparente und isolierende plasmapolymere Alterungsschutzschichten für kontinuierliche Fertigungsprozesse mit hohen Prozess-Geschwindigkeiten realisiert werden.

Die Adhäsion auf metallischen Substraten der Elektronikindustrie (vornehmlich Silber und Kupfer) ist hier für die Schutzwirkung und Langzeitstabilität von entscheidender Bedeutung. Daher wurde auch die Vorbehandlung dieser Oberflächen zur Adhäsionsverbesserung mittels Plasma-Jet-Quellen untersucht.
Zusätzlich wurde die Haftungsverbesserung durch die Applikation dieser Alterungsschutzschichten für Pressmassen (Moldmassen) für Spritzgussgehäuse auf den metallischen Substraten untersucht. Dabei sollten die plasmapolymeren Schichtsysteme zum einen die Substrate und Bauelemente vor Korrosion schützen, zum anderen aber gleichzeitig die Haftung von Spritzgussgehäuse verbessern.
Die Barrierewirkung der Schichten sollte dabei nicht auf den Schutz von Metallen vor Korrosion beschränkt sein, vielmehr sollten auch OLED´s in Kantenbereich der Verkapselung beschichtet werden, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu minimieren.
Die Reparaturfähigkeit der plasmapolymeren Schichten war ein weiterer wichtiger Aspekt des Forschungsvorhabens. Dabei ging es darum, auf Elektronikboards einzelne Bestandteile nach der Herstellung und Beschichtung entfernen und anschließend baugleiche neue Bauteile zur Reparatur wieder einzufügen zu können. Anschließend sollte zur Wiederherstellung der Barrierewirkung die Schicht an diesen Stellen repariert bzw. die Stellen erneut beschichtet werden.
Abschließend wurde die Barrierewirkung an Realbauteilen in industriellen Korrosions- bzw. Auslagerungstests überprüft.

Die Wirkung von Plasmavorbehandlungen auf die metallischen Oberflächen wurde untersucht und geeignete Abscheidungsbedingungen für eine Barrierschicht ermittelt. Darüber hinaus wurde durch die Entwicklung eines Tropfentests die Testdauer zur Ermittlung der Korrosionsschutzwirkung deutlich verringert. Der Transfer dieser Beschichtungstechnik zur Nutzung als ortsselektive Beschichtung war neben der realitätsnahen Prüfung der Barriereschichten auf Realbauteilen ein weiterer Bestandteil.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projektkonsortium bestand aus den folgenden Partnern:

IFAM:

Das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung - Klebtechnik und Oberflächen (IFAM) ist die europaweit größte unabhängige Forschungseinrichtung auf dem Gebiet der industriellen Klebtechnik. Der Arbeitsbereich Oberflächen ist in die Gebiete Plasmatechnik, Lacktechnik und Oberflächenanalytik gegliedert. Der Bereich Plasmatechnik hat mehrere vom BMBF geförderte Vorhaben erfolgreich bearbeitet (02PP2130, 03N1077B). Er verfügt über große Erfahrung bei der Erforschung und Entwicklung von Plasmaprozessen und deren Transfer in industrielle Anwendungen.

Die Entwicklung von plasmabasierten Beschichtungsprozessen ist dabei ein Schwerpunkt der Forschungstätigkeiten. Im Bereich der Schichtabscheidung durch AD-Plasma-Jets wurden in den letzten Jahren erfolgreiche Grundlagenprojekte abgeschlossen [Müller-Reich 2002], die sich unter anderem mit der Erzeugung von permanenten Trennschichten oder Korrosionsschutzschichten beschäftigten (z. B. Pro-CFK-Projekt, Protect-Select).

Auf Basis von geförderten Projekten [AiF N09612/03] ist es gelungen die AD-Plasma Polymerisation in die industrielle Fertigung in der Automobil- und Solar-Branche zu überführen.

EPCOS:

EPCOS ist ein Hersteller passiver elektronischer Bauelemente. Mit seinem einzigartig breit gefächerten Produktportfolio und seiner weltweiten Präsenz ist EPCOS Marktführer in Europa und weltweit die Nummer Zwei. Passive elektronische Bauelemente befinden sich in nahezu jedem elektrischen und elektronischen Gerät – an die 200 sind es beispielsweise in einem Mobiltelefon, rund 400 in konventionellen TV-Geräten, bis zu 10.000 in Automobilen. Egal, ob Lampenvorschaltgeräte, Notebooks oder Zugantriebe: passive elektronischen Bauelemente sind Schlüsselbauelemente, um elektrische Signale zu verarbeiten, elektronische Schaltungen zu schützen und die Versorgung mit Energie zu sichern. EPCOS entwickelt, fertigt und vertreibt passive elektronische Bauelemente mit Fokus auf die technologisch anspruchsvollen Wachstumsmärkte der Informations- und Telekommunikationstechnik sowie der Automobil-, Industrie- und Konsum-Elektronik. Als wichtiger Zulieferer bringt EPCOS das notwendige Know-how beim „Packaging“ von Komponenten und Modulen ein.

INFINEON:

Infineon Technologies ist einer der innovativsten und erfolgreichsten Halbleiterhersteller der Welt. Infineon entwickelt, fertigt und vermarktet ein breites Spektrum von Halbleitern und Systemlösungen für ausgewählte Industrien. Infineon Know-how findet Anwendung in Automobilen, Computern und der Telekommunikation. Es wird im Sicherheits- und Chipkartenbereich genau so eingesetzt, wie in der Industrieelektronik und dem Gesundheitswesen. Das Produktportfolio umfasst integrierte Schaltkreise (ICs), Speicher- und Logikprodukte sowie diskrete Halbleiterprodukte. Als einer der Technologieführer nimmt Infineon eine exponierte Stellung in der Halbleiterindustrie ein. Forschung und Entwicklung spielen dabei eine Schlüsselrolle bei der Erschließung von Wachstumspotenzialen.

SIEMENS AG:

Die **Siemens AG** ist ein global agierendes Elektrotechnik- und Elektronikunternehmen. Sie ist in verschiedensten Wirtschaftsbereichen tätig. Dazu gehören die Verkehrs- und Medizintechnik, Automobilelektronik sowie die Herstellung von Elektromotoren und Generatoren. Dabei findet eine Vielzahl unterschiedlichster Bauelemente und elektronischer Systeme Einsatz. Das Fachzentrum „Functional Polymers“ verfügt über langjährige Erfahrungen im Bereich von polymeren Beschichtungssystemen. Ein Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung von Polymermaterialien mit verbesserter Wärmeableitung und Isolationseigenschaften. Siemens hat auf dem Gebiet der AD-Plasmatechnik F&E-Projekte bearbeitet, zum Beispiel das KUMAG- -Projekt zusammen mit dem IFAM und verfügt über eigene Versuchsanlagen.

Plasmatreat GmbH (KMU):
Die **Plasmatreat GmbH** ist auf Entwicklung, Produktion und Vertrieb von Atmosphärendruck-Plasmaanlagen zur Vorbehandlung von Oberflächen spezialisiert. Nach Gründung 1991 als AGRODYN Hochspannungstechnik GmbH bildete die Corona-Technik den Ausgangspunkt der geschäftlichen Aktivitäten. Über Weiterentwicklungen wurde eine Behandlungsmöglichkeit von Oberflächen realisiert, mit der z. B. Haftvermittler eingespart werden können. Mit Entwicklung des innovativen Openair®-Verfahrens zur Erzeugung von Plasmen unter Atmosphärendruck verschob sich der Geschäftsschwerpunkt innerhalb weniger Jahre zugunsten der neuen Technologie, so dass im Jahre 2001 eine Umbenennung der Firma zunächst in AGRODYN Plasmatreat® GmbH, anschließend in Plasmatreat® GmbH erfolgte. Die erfolgreiche Markteinführung der neuen Technologie spiegelt sich in den deutlichen Steigerungen von Mitarbeiterzahl und Umsatz des Unternehmens in den vergangenen Jahren wider. Plasmatreat hat eine Anlage zur Plasmapolymerisation mit siliziumorganischen Verbindungen entwickelt. Gemeinsam mit dem IFAM wurden Projekte zur Beschichtung mit dem Openair®-System bearbeitet (z. B. Kufoplas-Projekt). Im Rahmen des Projektes unterstützt Plasmatreat in allen Arbeitspaketen die Partner koordinativ, beratend und bei praktischen Arbeiten.

FH München:
Nach dem Wechsel von Dr. Feiertag an die TU München in die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik stand er für EPCOS und das gesamte Projektkonsortium weiterhin bis zum Ende der Laufzeit unterstützend und beratend zur Seite.
Die FH München bietet in insgesamt 14 Fakultäten ein breites Studienangebot aus den Bereichen Technik, Wirtschaft, Soziales und Design. Die Ausbildung erfolgt dabei in enger Kooperation mit der Industrie, was von über 14.000 Studierenden wahrgenommen wird.

Das Projektkonsortium hat sich während der Laufzeit nicht geändert. Zeitweilig war die Firma Continental begleitend als möglicher Endanwender beteiligt.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt ist in die folgenden 9 Arbeitspakete unterteilt worden, die teilweise überlappend abgearbeitet wurden.

AP 1 Plasma-Quelle und Plasma-Charakteristika

Im Arbeitspaket (AP) 1 wurde die Leistungsdichte durch eine gemeinsam mit Plasmatreat entwickelte Leistungssteuerung untersucht. Im Fokus stand hier die Untersuchung geeigneter Düsengeometrien zur potentialfreien Behandlung der Substratoberflächen. Dies erfolgte in enger Korrelation mit dem AP 2, in dem auch temperaturempfindliche Substrate behandelt werden sollten. Hier wurden Untersuchungen zur Temperatur des Plasmas abhängig von den verwendeten Plasmaparametern durchgeführt.

AP 2 Charakterisierung und Optimierung der Plasmapolymerisation

Die Wahl des Precursors fiel unter Berücksichtigung von Verarbeitungsfähigkeit und Kostengesichtspunkten auf siliziumorganische Verbindungen. Nach dieser Auswahl wurde die Form der Einspeisung (Aerosol oder Dampf) sowie variierende Einspeisungspunkte in das relaxierende Plasma und dessen Auswirkung auf die Plasmapolymerisation untersucht. Hierbei wurde ein variables Düsenkopfkonzept zur einfachen Variation der Einspeisungsbedingungen genutzt bzw. realisiert.

AP 3 Vorbehandlung und Schichtabscheidung

Auf Versuchsmaterialien der Projektpartner wurde die Auswirkung von verschiedenen Gasgemischen zur Vorbehandlung auf die Substratoberfläche untersucht. Der Vergleich zwischen oxidierenden und reduzierenden Gasgemischen zeigte eine deutliche Adhäsionsverbesserung nachträglich aufgebrachter Plasmapolymere bei reduzierenden Gasgemischen auf Kupfer und Silber.

Die applizierten Schichten konnten bereits eine gute Schutzwirkung gegen korrosive Medien bieten. Die dabei verwendeten Abscheidungsbedingungen wurden daher im nächsten Arbeitspaket optimiert sowie die abgeschiedenen Schichten charakterisiert.

AP 4 Schichtoptimierung und Charakterisierung

Unter Einsatz des im Projekt entwickelten Tropfentests auf Basis einer wässrigen Silbernitratlösung erfolgte eine Optimierung der Schichten mit dem Ziel geringerer Defektdichten. Parallel zu diesen Tests der Schutzwirkung wurden die Schichten mittels Röntgenphotoelektronen- und Infrarotspektroskopie charakterisiert und auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Hierzu wurden die Schichten auf metallbedampfen Wafern als Modellsubstrate abgeschieden.

Zusätzlich wurde von den Projektpartnern begonnen, die Schichten im Hinblick auf Ihre relevanten Eigenschaften wie Barrierewirkung gegen Wasserdampf, thermische Leitfähigkeit und Alterungsbeständigkeit zu testen.

AP 5 Ortselektive Beschichtung durch Kombination mit xyz-Verfahrssystem

Innerhalb des Arbeitspaketes wurde ein schnelles xyz-Verfahrsystem realisiert, welches die ortsselektive Bearbeitung komplexer Probengeometrien ebenso wie die Behandlung temperatursensitiver Probenoberflächen durch angepasste Prozessparameter (in AP7) ermöglichte. Durch den realisierten Aufbau ließ sich so die Beschichtung von komplexen Geometrien wie z.B. Drucksensoren der Firma Infineon und bestückten Leiterplatten der Firma Siemens realisieren.

Die in diesem Arbeitspaket gewonnen Erkenntnisse zur Behandlung von temperatursensitiven Substraten wurden zusammen mit den Ergebnissen zur Untersuchung der Potentialbehaftung der Behandlung in den weiteren Arbeitspaketen zur Behandlung von Realbauteilen genutzt. Durch die Vermeidung von plasmainduzierten Schäden bei der Behandlung wurde der Nachweis zur Einsatzmöglichkeit dieser Beschichtungstechnik im Bereich von Elektronik und Mikroelektronikkomponenten erbracht.

Das neue System ermöglichte eine Erweiterung der geometrischen Bearbeitungs- bzw. Beschichtungsfähigkeit, wodurch die Bauteile ausfallfrei behandelt werden konnten.

AP 6 Schichtapplikation auf Einzelkomponenten und Leiterplatten

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden Proben und Bauteile, die durch die Projektpartner EPCOS, Infineon und Siemens zur Verfügung gestellt wurden, behandelt und beschichtet.

Die Behandlungen erfolgten auf Basis der in den vorherigen Arbeitspaketen gesammelten Erkenntnisse und Erfahrungen.

Der Fokus lag dabei auf einer weiteren Verbesserung des Korrosionsschutzes (Weiterentwicklung des Meilensteins aus AP 4 für EPCOS und Siemens). Ergänzend sollte die Schutzwirkung der Schichten in verschärften Auslagerungsversuchen (Salznebeltest) getestet werden.

Der Einfluss der Plasmavorbehandlung auf die Schichtadhäsion der plasmapolymeren Schichten auf den jeweiligen Substratoberflächen, speziell auf Metallen. Die Hydrophobie der Schichten wurde dabei nochmals verstärkt untersucht.

Nach ersten Auslagerungsversuchen wurden die Schichten in Analogie zur Schichtoptimierung in AP 4 weiter variiert bzw. optimiert. Ein Schwerpunkt lag hier auf der Vermeidung des Einbaus von in der Gasphase erzeugten siliziumbasierten Partikeln oder Partikel-Clustern, da diese zu Defekten und Leitfähigkeitspfaden in den Schichten führen.

Durch die Bereitstellung der realen Bauteile durch die Projektpartner war eine möglichst industrienahe Prüfung der Bauteile zu gewährleisten.

Neben der Barrierefunktion wurden auch die adhäsionsverbessernden Eigenschaften der Schichten für nachfolgende Pressgussmassen untersucht.

AP 7 Applikation auf OLEDs

Innerhalb dieses Arbeitspaketes wurden OLED-Modellproben des Partners Siemens im Kantenbereich der Klebung ortsselektiv beschichtet.

Hierbei lag der Fokus auf einer möglichen Barrierefunktion gegen Wassermigration, wobei die Behandlung dieser temperatursensitiven Bauteile ohne eine Schädigung des Bauteils erfolgen musste.

Im Rahmen des Versuches auf diesen Modellproben wurde von Siemens ein neues Testgerät zur Feuchtemigrationsprüfung angeschafft. Weitere Versuche erfolgten mit einer mit 50µm dicken PET-Folie. Zur Bearbeitung dieses Arbeitspaketes war die in Arbeitspaket 5 aufgebaute neue ortsselektive schnelle Verfahreinrichtung von großer Bedeutung, da sich der plasmainduzierte Wärmeeintrag als kritische Größe erwies, die nur durch hohe Prozessgeschwindigkeiten reduziert werden konnte.

AP 8 Reparier- und Rezyklierbarkeit plasmapolymerer Beschichtungen

Zunächst wurden erste orientierende Versuche zur der Wiederbeschichtung und Reparierbarkeit plasmapolymerer Alterungsschutzschichten an PVD-Cu-Wafern durchgeführt. Dazu wurden die plasmapolymeren Schutzschichten abgeschieden und dann definiert lokal mechanisch entfernt.

Die so vorbereiteten Proben wurden mittels eines angepassten Plasmaprozesses vor einer erneuten Beschichtung aktiviert und anschließend neu beschichtet, bevor sie dem in AP 3 entwickelten $AgNO_3$-Test unterzogen wurden. Die Ergebnisse dieser Vorversuche machten deutlich, dass es bei der geeigneten Wahl der Gase zur Aktivierung und den dazu angepassten Abscheidungsparametern keine signifikant erhöhte Defektdichte im Vergleich zur unzerstörten Schicht zu beobachten war. Eine generelle Reparierbarkeit einer lokal entfernten plasmapolymeren Schicht konnte so nachgewiesen werden.

Nachfolgend wurden auf realitätsnahen Testboards Lotstellen von Hand aufgebracht und beschichtet. Anschließend erfolgte ein erneutes Löten an denselben Stellen und eine abermalige Beschichtung vor dem $AgNO_3$-Test.

AP 9 Technologische Betrachtung und Definition eines Fertigungskonzepts

Abschließend werden die gesammelten Erkenntnisse zu den Barriereschichten und deren Einsatzmöglichkeiten evaluiert. Zusätzlich erfolgen eine fertigungstechnische Betrachtung und die Abschätzung eines Kostenrahmens für den möglichen Einsatz.

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik; bisherige Arbeiten

1.4.1 Stand der Wissenschaft und Technik

Mikro-elektronische Bauelemente benötigen Schutz vor korrosiven Medien, um Fehlfunktionen zu vermeiden und die Lebensdauer zu steigern.
Besonders Flachbaugruppen und Kontaktierungspunkte stehen hier im Fokus des Interesses. Dies ist je nach Platine nur durch selektive Beschichtungen (Nichtbeschichtung optischer Komponenten) zu gewährleisten.
Stand der Technik waren zu Beginn des Forschungsvorhabens lösemittelbasierte Lacksysteme. Bei größeren Anforderungen an die Widerstandskraft der Beschichtungen werden auch Vergussmassen verwendet. Die meisten am Markt befindlichen Systeme sind duroplastischer Natur.
Ein zusätzlicher Effekt der aufgebrachten Beschichtungen neben dem Schutz vor klimatischen und chemischen Belastungen ist die Vermeidung bzw. starke Reduzierung von Elektromigration und Kriechstrombildung (Isolation bei reduzierten Abständen).

Eine ortsselektive Beschichtung ist vor allem dort wichtig, wo sich Sensoren, IC´s, LED´s oder Stecker in unmittelbarer Nachbarschaft zu schützenden Bauelementen befinden.

Schutzlacksysteme sind durch ihre Applikationsart nur bedingt diesen Anforderungen gerecht. Besonders ökonomisch und ökologisch zeigen sich hier deutliche Defizite. Die Nachteile lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- begrenzte Ortsselektivität
- Lösemittelgehalt des Lackes
- Ofentrocknung erforderlich (hoher Energie- und Platzbedarf)
- hohe Schichtdicke (d > 100µm)

Im Fall kritischer Bauelemente oder gehobener Anforderungen an die Ausfallsicherheit werden die Elemente häufig vollständig vergossen. Hierbei bildet der Härtungsschrumpf das Hauptproblem, da es hierdurch zu lokalen Delaminationen von der zu schützenden Oberfläche durch innere Spannungen kommen kann.

Die in der Mikroelektronik gebräuchlichen Vergussmassen für aktive Strukturen schützen diese zwar gut, führen aber aufgrund der sehr großen Schichtdicken (> 100µm) zu Problemen bei der Entwärmung. Zusätzlich kann es auch hier zu Feuchtigkeitsaufnahme kommen, was ggf. zu dem sogenannten „Pop-Corn-Effekt" führen kann, bei dem sich die Vergussmassen vom Bauteil lösen.

Auch hier setzt das Forschungsvorhaben an, da zum einen die Adhäsion zwischen Bauteiloberfläche und Vergussmasse verbessert werden soll und zum anderen durch die Plasmapolymerbeschichtung eine erhöhte Sperrwirkung gegen Feuchtemigrationswirkung realisiert werden sollte. Ziel des Projektes ist die Lackierungsprozesse durch inline-fähige AD-Plasmabeschichtungen zu ersetzen.

1.5 Arbeitsteilung/Zusammenarbeit mit Dritten

Das IFAM stand dem Projektkoordinator Herrn Dr. Knospe (Plasmatreat) unterstützend zur Seite.

Die Untersuchungen der Schichten sowie geeigneter Schichtabscheidungsbedingungen waren neben der Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlung auf die Adhäsion von plasmapolymeren Beschichtungen die Hauptaufgaben des IFAM. Dabei erfolgte die Schichtoptimierung in enger Anlehnung an die Anforderungen der Projektpartner EPCOS, Infineon und Siemens. Die Weiterentwicklung der Plasma-Jet-Quelle erfolgte dabei parallel und in enger Zusammenarbeit zwischen Plasmatreat und dem IFAM.

Ohne die Bereitstellung der Realbauteile durch die drei Projektpartner EPCOS, Infineon und Siemens wäre die zielgerichtete Untersuchung und Weiterentwicklung der Anlagentechnik sowie der Plasmaprozesse nicht möglich gewesen.
Die Firma Continental als ein möglicher Endanwender verstärkte das Projektkonsortium zeitweise in beratender Tätigkeit.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse

2.1.1 Arbeitspaket 1: Plasma-Quelle und Plasma-Charakteristika

2.1.1.1 Charakterisierung durch optische Spektroskopie

Die Untersuchung der Entladungsbedingungen erfolgte mittels optischer Spektroskopie am austretenden Plasmastrahl. Dieser Bereich nach der aktiven Anregung innerhalb der Düse ist durch eine stoßbedingte starke Relaxation gekennzeichnet. Die Relaxation ist in ihrem Ausprägungsrad vom Prozessgas und der umgebenden Gasatmosphäre abhängig. Sie erfolgt innerhalb weniger Millimeter nach Austritt aus der Düse. Für Druckluftplasmen erfolgt die Relaxation unter der Bildung von NO_x-Spezies, wobei die optische Emission des Gasstrahles im Bereich von 400-600 nm von angeregtem NO_2 dominiert wird. Für Sauerstoff- und Stickstoffplasmen, die in Druckluftatmosphäre relaxieren, stellen sich ähnliche Relaxationslängen ein. Die plasmachemische Wechselwirkung mit der umgebenden stickstoff- und sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre führt auch hier innerhalb von geringen Interaktionslängen zu angeregten NO_x-Reaktionsprodukten.

Dieses ähnliche Verhalten lässt auf eine Verwirbelung des Plasmastrahles mit der umgebenden Atmosphäre schließen. Bei der Schichtabscheidung führt dieses Verhalten zu einer abstandsabhängigen Veränderung der plasmachemischen Reaktionen, welche bei der Beschichtung zu berücksichtigen ist.

Innerhalb dieses Arbeitspaketes konnten dennoch Prozessfenster erarbeitet werden, in denen ein stabiler Entladungsbetrieb mit Druckluft, Sauerstoff, Stickstoff, sowie Stickstoff / Wasserstoff-Gemischen als Prozessgasen möglich wurde.

2.1.1.2 Bestimmung der Gastemperatur

Zur Charakterisierung der Gastemperatur wurden in verschiedenen Abständen zum Düsenausgang im relaxierenden Plasmastrahl Messungen mit Thermoelementen durchgeführt. In Abbildung 1 sind die Temperaturprofile abhängig vom lateralen und horizontalen Abstand zum Düsenausgang dargestellt.
Abhängig von den Prozessparametern erreichen die Gas-Temperaturen bis zu 1000°C direkt am Düsenausgang. Wie die Abbildung zeigt, fallen die Temperaturen mit zunehmendem Abstand zum Düsenausgang deutlich ab.
Die aufgezeichneten Temperaturprofile sind in guter Übereinstimmung mit Messungen des Projektpartners Plasmatreat.

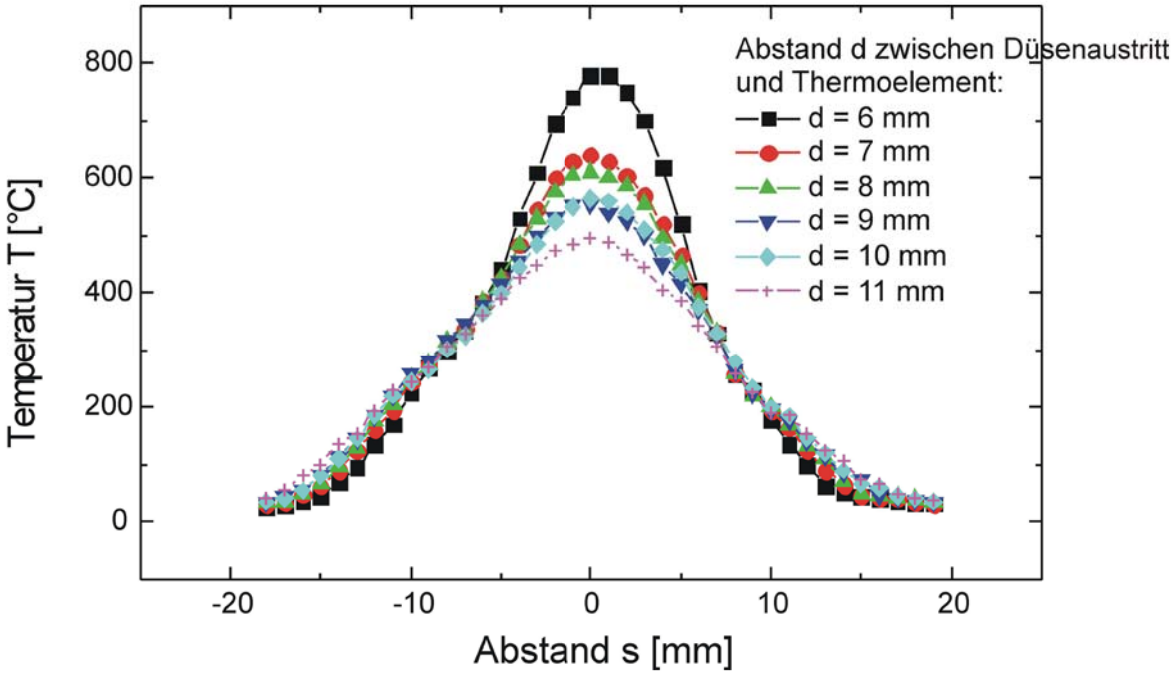


Abbildung 1: Temperaturprofile der AGR092A Standarddüse

2.1.1.3 Messung des elektrischen Potentials des relaxierenden Plasmas

Zur Abschätzung der Verträglichkeit der Plasmabehandlung von elektronischen Bauteilen wurden die Wechselwirkung zwischen der Plasmaquelle und einer metallischen Substratoberfläche für verschiedene Düsenkopfgeometrien untersucht. Hierzu wurden mit einem Digital-Oszilloskop Potentialmessungen durchgeführt.
Die Messungen zwischen dem austretenden Plasma und IPC-Testboards ergaben Spannungsfluktuationen mit Pulsspitzen im Bereich von bis zu 10 V, die mit den an der Plasmadüse angelegten Wechselspannungen korrelierten.
Zu diesem Zeitpunkt konnten die Projektpartner nicht eindeutig eingrenzen, ob diese Potentialwerte noch zulässig sind. Daher wurden von Infineon Realbauteile zur Verfügung gestellt, um diese nach der Plasmabehandlung auf ihre Funktionsfähigkeit zu testen. Durch das zeitgleich entworfene Düsenkopfdesign (Arbeitspaket 2) wurde das Potential weiter verringert. So ließen sich die Bauteile ohne Einschränkungen und Beschädigungen behandeln, wie die Applikation an Realbauteilen (AP 7) bestätigte (Bericht von Infineon).

2.1.1.4 Fazit

Durch die in diesem Arbeitspaket durchgeführten Untersuchungen sind die Betriebsbedingungen für einen stabilen Betrieb der Plasmadüse evaluiert worden. Die Erkenntnisse zu dem Verlauf der Gastemperatur in Abhängigkeit zum Düsenausgang flossen in das Design der Precursoreinspeisung (AP 2) ein. Bereits zu diesem frühen Zeitpunkt zeigte sich die generelle Behandlungsfähigkeit von mikroelektronischen Realbauteilen mit dem eingesetzten Plasma-Jet-System ohne Funktionsbeeinträchtigungen durch die Plasmabehandlung.

2.1.2 Arbeitspaket 2: Charakterisierung und Optimierung der Plasmapolymerisation

2.1.2.1 Variation der Precursoreinspeisung

Es wurden sowohl ein Einspeisungskonzept für flüssige als auch dampfförmige Precursoren verfolgt. Aus der Zusammenarbeit mit Plasmatreat wurde ein System zur Einspeisung von dampfförmigen Precursoren mittels einer Einheit zur Dosierung von Flüssigkeitsmengen und einem temperaturregulierbaren Verdampfer realisiert. Dieser Aufbau bietet den Vorteil der homogeneren Einspeisung des Precursors in das relaxierende Plasma. Die vergleichenden Versuche mit Aerosoleinspeisungen, erzeugt durch einen Ultraschallzerstäuber, führten zu nicht so homogenen Schichten wie bei einer Einspeisung eines bereits verdampften Precursors. Die Energie, die dem Plasma bei dieser Form der Einspeisung zum Verdampfen der Tröpfchen entzogen wird, steht nicht mehr für Plasmapolymerisationsreaktionen zur Verfügung. Dadurch kann es bei der Aerosolapplikation zur Tröpfchenbildung auf der Substratoberfläche kommen, die zu einer inhomogenen Beschichtung führt. Für den weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens wurde das Einspeisungskonzept eines dampfförmigen Precursors genutzt.

2.1.2.2 Variation der Precursoren

Nach einer umfänglichen Recherche und dem bestehenden Know-How wurden unter anlagentechnischen Sicherheitsaspekten 12 verdampfbare siliziumorganische Verbindungen ausgewählt, welche zu akzeptablen Kosten verfügbar sind. Des Weiteren wurde anhand ihrer Verdampfbarkeit sowie der Arbeits- und Umweltverträglichkeit ein Ranking aufgestellt. Die abschließend ausgewählten Substanzen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

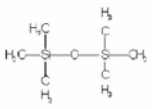
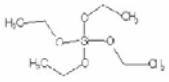
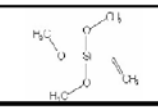
Kurz-Bez.	Name	Preis / Lieferant	Summen-formel	Siede-punkt	Struktur	Klassi-fizierung
HMDSO	Hexamethyldisiloxan	20,91€/kg Wacker	$C_6H_{18}OSi_2$	100°C		
TEOS	Tetraethylorthosilicat	30,50€/l VWR	$C_8H_{20}O_4Si$	168°C		Xn
VTMS	Venyltrimethoxysilan Trimethoxyvinylsilan	42,90€ / 0,5l ABCR	$C_5H_{12}O_3Si$	124°C		Xn

Tabelle 1: Zusammenstellung möglicher siliziumorganischer Precursoren und deren chemische Eigenschaften

Mit diesen Precursoren wurden unter Variation der Entladungsbedingungen mit dem in nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Düsenkopfdesign Schichten abgeschieden.

Die Precursoren liefern aufgrund ihrer unterschiedlichen stöchiometrischen C/Si/H/O Zusammensetzung Variationsmöglichkeiten in der Schichtzusammensetzung. Mit TEOS lassen sich kohlenstoffarme SiO_x-artige Schichten abscheiden, während bei Verwendung von VTMS und HMDSO die Abscheidung von kohlenstoffreicheren siliziumorganischen Schichten möglich ist. Diese Unterschiede lassen sich auf die unterschiedlichen Bindungsenergien der C-O und der stabileren C-Si Bindung, welche bei den drei Precursoren in unterschiedlicher Anzahl vorkommt, zurückführen. Die Auswahl fiel auf siliziumorganische Schichten infolge ihrer geringeren Neigung zur Rissbildung in den Schichten aufgrund einer größeren Schichtflexibilität.

Nach ersten Versuchen kam HMDSO im weiteren Verlauf aufgrund der höheren Arbeitssicherheit und geringeren Kosten zum Einsatz.

2.1.2.3 Untersuchung von Düsenkopfkonzepten

Durch die sehr hohe Leistungsdichte innerhalb der Plasmaquelle kommt es bei einer direkten Einspeisung innerhalb der Anregungszone zu einer hochgradigen Fragmentierung von siliziumorganischen Precursoren. Dadurch können mit dieser Einspeisung nur Schichten mit einem geringen organischen Anteil auf den Testoberflächen abgeschieden werden. Weiterhin kann es zu einer verstärkten Bildung von SiO_x-Partikeln kommen, welche die Qualität der Schichten beeinflussen. Diese Schichten sind auch durch eine größere Neigung zur Rissbildung nur bedingt als Schutz- bzw. Barriereschicht nutzbar.

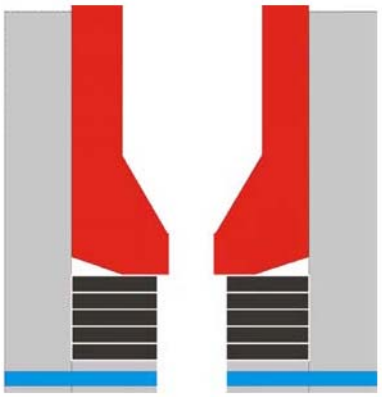


Abbildung 2: Schematische Darstellung des modularen Düsenkopfes. Rot: AGR092A, Blau: Precursoreinspeisung, Grau: Düsenkopf, Schwarz: Distanzstücke für flexibles Relaxationsvolumen

Durch die Erkenntnis aus dem AP1, bei dem die Relaxation und deren Energieverteilung außerhalb der Düse im sogenannten After-Glow-Plasma untersucht wurde, wurde eine Einspeisung in dieses relaxierende Plasma untersucht. Diese Einspeisung bietet den Vorteil der kontrollierten Fragmentierung des Precursors, welche sich in organischeren Schichten widerspiegelt.

Basierend auf diesen Erkenntnissen und der ersten Erfahrungen wurde am IFAM ein modularer Düsenkopf entwickelt. Dieser zeichnet sich durch die Einführung eines Relaxationsvolumens aus, wodurch die Leistungsdichte und Speziesverteilung am Ort der Precursoreinspeisung gezielt modifiziert werden kann, ohne dass es zur einer Interaktion mit der umgebenden Raumluft kommt. Das Relaxationsvolumen kann über einen Bereich einfach variiert werden.
Dadurch ist es möglich, bei diesem Düsenkonzept den Kohlenstoffgehalt in den Schichten bei sonst gleichen Abscheidungsbedingungen so zu variieren, dass mit nur einer Düse Schichten mit hohem anorganischen oder organischen Anteil erzeugt werden können.

Durch eine axial-symmetrische Auslegung des Düsenkopfes wurde eine Verbesserung der Strömungsbedingungen erreicht. Diese Auslegung unterbindet zudem auch den Rücktransport von bereits fragmentierten Precursorspezies, was die Bildung von nano- und mikro-skaligen Partikeln deutlich verringert, und die unerwünschte Abscheidung von Schichten auf der Düseninnenwand reduziert. Damit wurde ein wichtiger Schritt hin zum Einsatz im Dauerbetrieb gemacht.

2.1.2.4 Einfluss des relaxierenden Plasmas auf die Substraterwärmung

Die Temperatur der zu beschichtenden Bauteiloberfläche hat einen Einfluss auf das Schichtwachstum und damit auf die Schichteigenschaften. Zur Charakterisierung der substratabhängigen Erwärmung wurden daher Versuche mittels einer IR-Kamera vom Typ Taurus 110K durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Beschichtungsprozess bei flächigen Substraten nur zu moderaten Temperaturerhöhungen führt. Es wurde jedoch ein starker Einfluss der Wärmekapazität und der Dicke des jeweiligen Substrates auf das Temperaturverhalten beobachtet. Im

weiteren Projektverlauf ließen sich die Abscheidungsbedingungen jedoch immer so an die Bauteile anpassen, dass eine wärmebedingte Schädigung der Bauteile ausgeschlossen werden konnte. Zur weiteren Untersuchung wurde ein Thermoelement auf einem Modellsubstrat befestigt und die Erwärmung in Abhängigkeit der Anzahl an Überfahrungszyklen gemessen. Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit der Substraterwärmung bei einer einfachen Aktivierung mit einem DL-Plasma (gemessen mit einer auf der Substratoberfläche befindlichen Thermolement).

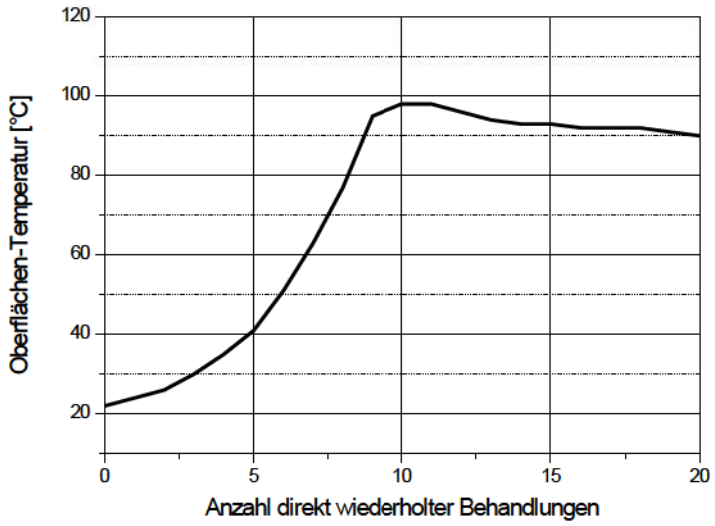


Abbildung 3: Messung der Erwärmung der Substratoberfläche in Abhängigkeit der Anzahl an wiederholten Behandlungen

2.1.2.5 Fazit

Die Festlegung auf ein variables Düsenkopfdesign, eine Einspeisungsform sowie die Untersuchung der thermisch induzierten Änderungen am Substrat legten für die nachfolgenden Arbeitspakete wichtige Grundlagen fest. Die damit einhergehende hohe Flexibilität sollte sich besonders in den Arbeitspaketen mit der Beschichtung von realen Bauteilen als Vorteil erweisen.

2.1.3 Arbeitspaket 3: Vorbehandlung und Schichtabscheidung

2.1.3.1 Plasmavorbehandlung metallischer Substrate

Bei der Plasmavorbehandlung stand besonders die Reinigung der Substratoberflächen von Rückständen aus der Produktion (ggf. Walzöle, Korrosionsschutzmittel, etc.). Darüber hinaus bietet die Plasmavorbehandlung die Möglichkeit die Metalloxide/Hydroxide gezielt zu modifizieren.

2.1.3.1.1 Auswirkungen der Plasmavorbehandlung auf Kupferoberflächen

Grundlegende Untersuchungen wurden an kupferbedampften Proben hoher Reinheit mit oxidierenden und reduzierenden Plasma-Vorbehandlungen durchgeführt.
Für die Untersuchungen wurden ein mittleres Relaxationsvolumen sowie ein mittlerer Abstand des Düsenkopfausganges zum Substrat gewählt. Dazu fand die Entladung bei geringen Mengen an Ionisationsgas und im Bereich hoher Spannungen statt. Die Zu-Dosierung der reduzierenden Gase in eine Stickstoffentladung fand am Ende des Relaxationsvolumens statt. Die Explosionsgrenze wurde stets unterschritten.
Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an den oxidierend vorbehandelten PVD-Kupferproben in Tabelle 2 zeigen deutlich, dass es nach den kurzen Offenzeiten an Luft keine gravierenden Unterschiede in der chemischen Oberflächenzusammensetzung gibt. Nach 20 min Offenzeit kann im Vergleich zu unbehandelten Proben nur eine moderate Entfernung von organischen Kontaminationen (Reduzierung des C-Anteils und Erhöhung des Cu-Anteils) beobachtet werden. Innerhalb der Offenzeit kommt es jedoch schon zu einer Rekontamination der Oberflächen durch die Umgebungsluft. Bei kürzeren Offenzeiten an Luft sind deutlichere Unterschiede zu erwarten.
Die Messzeit von 20 min. ist durch den Transport der Proben bis zum Einschleusen und Abpumpen im XPS-Gerät bedingt.
Aufgrund der geringen Änderungen und dem moderaten Temperatureinfluss zeigten sich auch in den erstellten REM-Aufnahmen keine Unterschiede in der Oberflächebeschaffenheit.

Atomic Conc. [%]	Cu 2p3	O 1s	N 1s	C 1s
Referenz	28	37	1	35
20min nach Red.	31	34	4	31
36h nach Red.	27	33	4	36

Tabelle 2: Ergebnisse der XPS-Messung von PVD-Kupfer nach einer DL-Plasma Vorbehandlung

Im Gegensatz dazu zeigten sich bei der reduzierenden Plasma-Vorbehandlung mit einem N_2/H_2-Gasgemisch deutliche Unterschiede, wie die XPS-Messergebnisse in Tabelle 3 zeigen. Es findet nicht nur eine Rekontamination der Oberfläche durch kohlenstoffhaltige Adsorbate statt. Dieser Prozess zeigt auch nach dem erneuten Ausschleusen und der Lagerung an Laborluft eine hohe Dynamik.

Atomic Conc. [%]	Cu 2p3	O 1s	N 1s	C 1s
Referenz	24	41	1	34
20min nach Red.	20	40	3	37
36h nach Red.	16	38	3	43

Tabelle 3: Ergebnisse der XPS-Messung von PVD-Kupfer nach einer N_2/H_2 Plasma Vorbehandlung

Zur Untersuchung dieser Dynamik wurden die nachfolgenden REM-Aufnahmen des Referenzzustandes (Abbildung 4) sowie nach 20 min. (Abbildung 5) sowie 20 h Lagerung an Raumluft (T=~22°C, r.H.= ~35-40%) (Abbildung 6) aufgenommen.

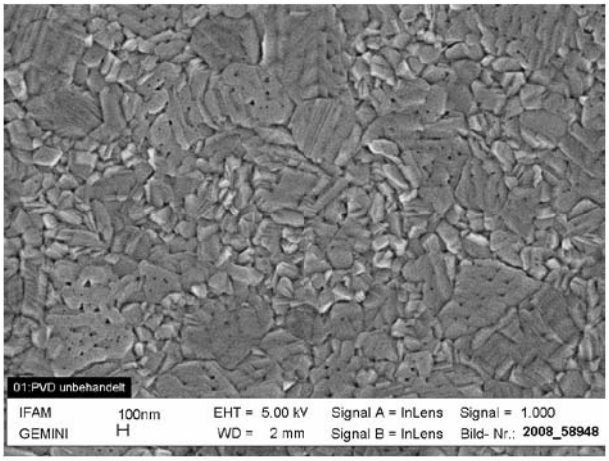


Abbildung 4: REM-Aufnahme unbehandelten PVD-Kupfers

Die Aufnahmen nach 20 min. und 20 h weisen deutliche Änderungen der Cu-Oberfläche auf, die auf fortschreitende Prozesse in Folge der Plasmabehandlung hindeuten (Abbildung 5, Abbildung 6). Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Carbonat /Hydroxidbildung.

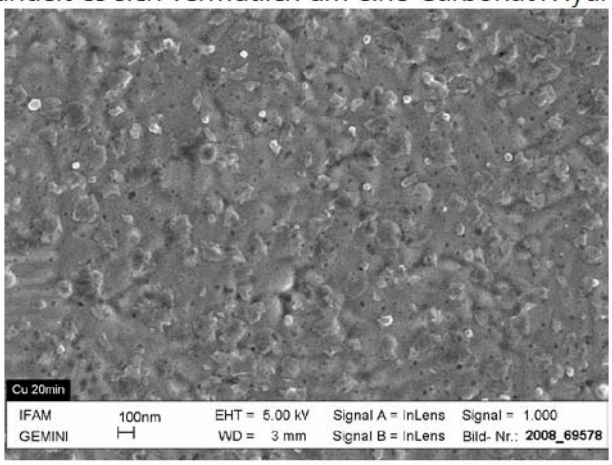


Abbildung 5: REM-Aufnahme N_2/H_2-Plasma vorbehandelten PVD-Kupfers nach 20 min

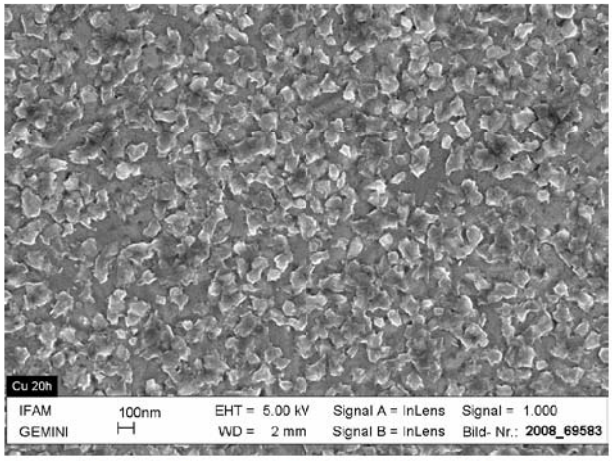


Abbildung 6: REM-Aufnahme N_2/H_2-Plasma vorbehandelten PVD-Kupfers nach 20 h

Parallel dazu wurden diese Untersuchungen auch an Leadframematerial mit eingewalzten Benzotriazolen ($C_6H_5N_3$) der Firma Infineon durchgeführt. Aufgrund der höheren Reaktivität, die in den nachfolgenden Arbeitspaketen zur verbesserten Schichtadhäsion ausgenutzt wurde, konzentrierten sich diese Untersuchungen auf die Auswirkungen einer N_2/H_2 Plasma-Vorbehandlung (Tabelle 4).

	Cu 2p3	O 1s	N 1s	Ca 2p	C 1s	Si 2p	Cu/O	Cu/C
Ausgangs-zustand	4	21	3	1	70	1	0,19	0,06
N_2/H_2 Plasma-Vorbehandlung	28	38	2	0	31	1	0,71	0,91

Tabelle 4: Ergebnisse der XPS-Messung von Kupfer-Leadframematerial mit eingewalzten Benzotriazolen ($C_6H_5N_3$) der Firma Infineon nach einer N_2/H_2 Plasma Vorbehandlung

Die XPS-Messergebnisse vor und nach einer N_2/H_2 Plasma-Vorbehandlung in Tabelle 4 zeigen zum einen den deutlichen Reinigungseffekt der Plasma-Vorbehandlung, was auch durch die höhere Kupferkonzentration an der Oberfläche belegt wird. Zum anderen erhöht sich das Verhältnis von Kupfer zu Sauerstoff (Cu/O) bzw. Kupfer zu Kohlenstoff (CU/C) deutlich. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, wie groß das Potential einer Plasmavorbehandlung im Fall von Kupfer ist.

2.1.3.1.2 Auswirkungen der Plasmavorbehandlung auf Silberoberflächen

In Anlehnung an die Versuche mit oxidierenden und reduzierenden Gasgemischen wurden vergleichende Versuche zum Einfluss der Plasma-Vorbehandlung auf Silber durchgeführt. Durch die Erkenntnisse bei Kupfer und der Tatsache, dass es sich bei Silber um ein Edelmetall handelt, wurden die XPS-Messungen (Tabelle 5) nur nach 20 min ausgeführt, da außer durch die natürliche Rekontamination von keinen Effekten auszugehen ist.

	Ag 3d	O 1s	C 1s	Ag/O	Ag/C
Referenz	31	10	59	3,13	0,53
DI-Plasma	23	28	49	0,82	0,47
N_2/H_2 Plasma	61	15	24	4	2,56

Tabelle 5: Ergebnisse der XPS-Messungen an Silber (Heraeus 99,9%) vor und nach verschiedenen Plasma-Vorbehandlungen (Offenzeit jeweils 20 Min. bei T=~22°C. r.H.=~35-40%)

Wie in den REM-Aufnahmen zu erkennen ist, lässt sich für die reduzierende Plasmabehandlung von Silber keine zeitabhängige (20 min und 20 h) Änderung der Oberflächenstrukturen (Abbildung 8, Abbildung 9) nach Lagerung an Raumluft erkennen.
Die XPS-Ergebnisse machen deutlich, wie eine oxidierende Plasmavorbehandlung zwar die organischen Kontaminationen teilweise entfernen kann, dafür aber die Probe deutlich stärker oxidiert.
Im Gegensatz dazu verringert eine reduzierende Plasmavorbehandlung die organischen Kontaminationen wesentlich effektiver und es findet sich an der Oberfläche nahezu der doppelte Silbergehalt.

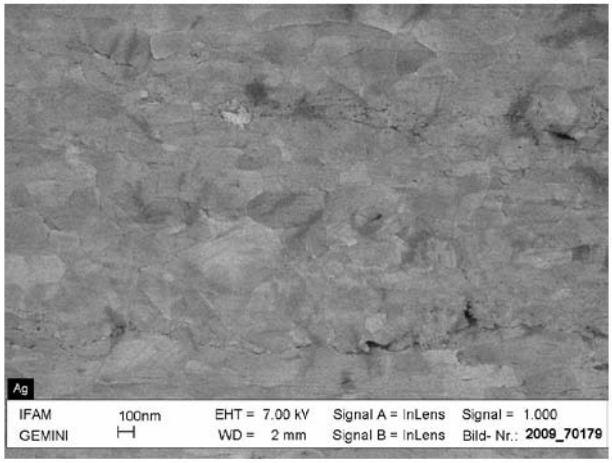


Abbildung 7: REM-Aufnahme eines Silber-Blechs ohne Vorbehandlung

Es findet keine voluminöse Carbonat-/Hydoxidbildung wie im Fall von Kupfer statt – allenfalls eine leichte Umschmelzung der Oberfläche durch den höheren Temperatureintrag des reduzierenden Plasmas.

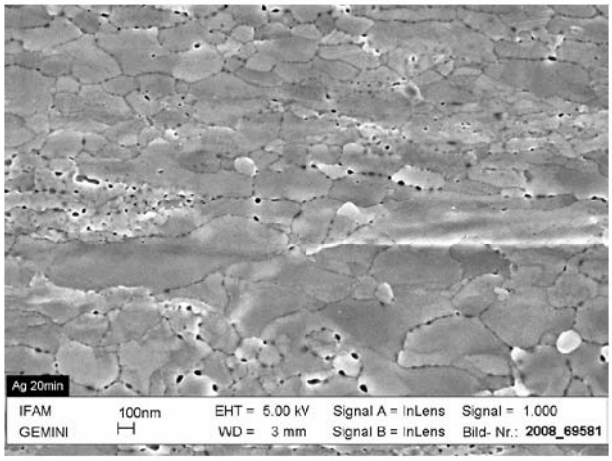


Abbildung 8: REM-Aufnahme N_2/H_2-Plasma vorbehandelten Silber-Blechs nach 20 min

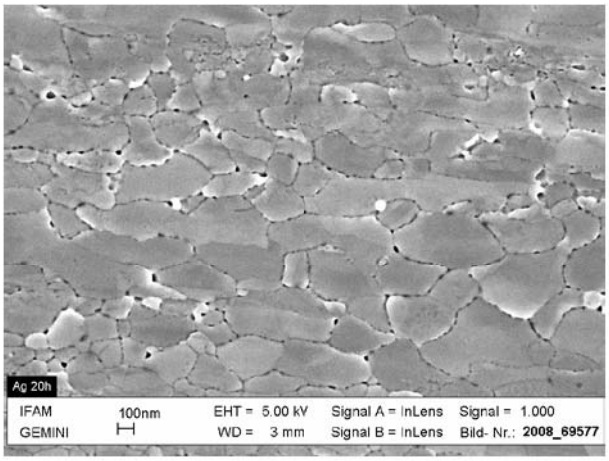


Abbildung 9: REM-Aufnahme N_2/H_2-Plasma vorbehandelten Silber-Blechs nach 20 h

2.1.3.2 Schichtabscheidung auf Kupfer

Zusammen mit den Erkenntnissen über die Auswirkungen einer Plasmavorbehandlung auf die Kupferoberflächen wurde im Rahmen dieses Arbeitspaketes die Adhäsion plasmapolymerer Schichten auf der Metalloberfläche durch Zug-Scherprüfung geklebter Proben bestimmt.
Hierbei wurden Kupferbleche der Firma Goodfellow (> 99,9% Cu) entsprechend den erlangten Erkenntnissen vorbehandelt und anschließend beschichtet.
Die Messergebnisse der Zug-Schertests sind in Abbildung 10 dargestellt. Ohne eine Vorbehandlung führen die Kohlenstoffadsorbat-Kontaminationen auf der Oberfläche zu einem adhäsiven Versagen zwischen Kupferoberfläche und plasmapolymerer Beschichtung bzw. grenzflächennah im natürlichen Kupferoxid. Eine Dl-Plasmavorbehandlung führt trotz der Reinigungswirkung nicht zu einer Verbesserung.
Beim Einsatz einer reduzierenden Plasmavorbehandlung hingegen verdoppelt sich die Verbundfestigkeit hingegen, auch wenn der Bruch immer noch grenzflächennah im Oxid bzw. ein teilweise adhäsives Versagen zwischen Kupferoberfläche und plasmapolymerer Beschichtung auftritt.
Die Schichtabscheidungsbedingungen erfolgten mit Druckluft als Ionisationsgas unter der Zumengung eines HMDSO/Stickstoff-Gemisches mit geringen Mengen HMDSO.
Eine Optimierung der Prozessparameter der Beschichtung (bezeichnet mit Haftvermittlung) verbesserte die Adhäsion. Die besten Ergebnisse wurden zu diesem Zeitpunkt bei der Kombination aus einer reduzierenden Plasmavorbehandlung mit einer optimierten Schichtabscheidung erzielt (Haftvermittlung: entspricht der Beschichtung 2 in Abschnitt 2.1.6.4).

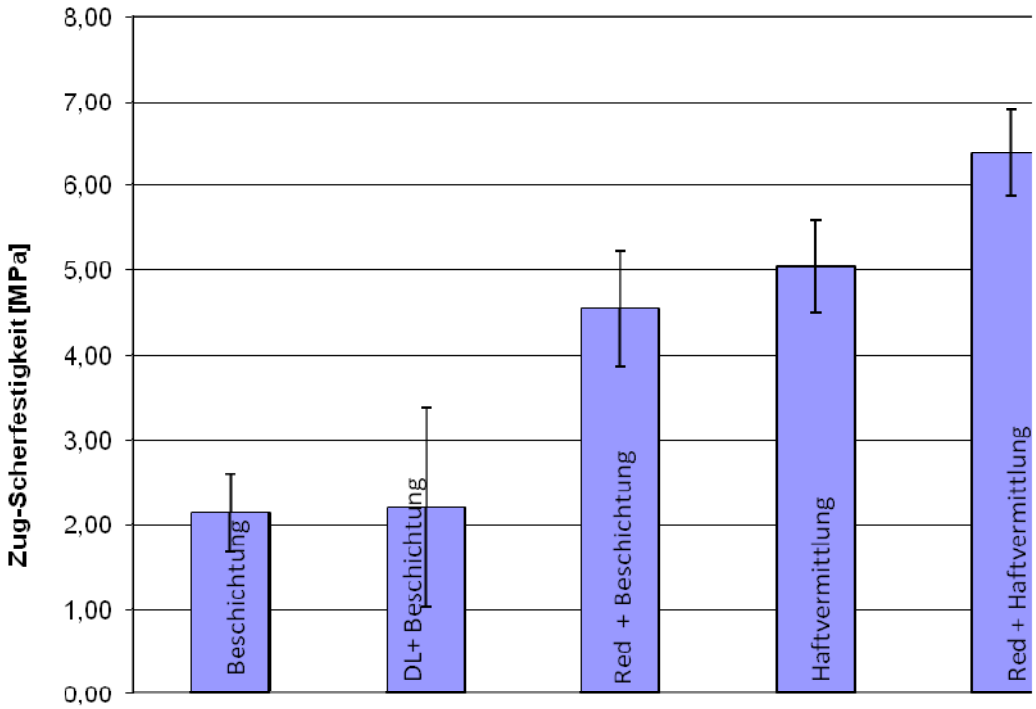


Abbildung 10: Haftungswerte im Zug-Schertest auf Kupferblechen mit verschiedenen Vorbehandlungen und Beschichtungen

2.1.3.3 Schichtabscheidung auf Silber

Erste Vorversuche zur Schichthaftung von plasmapolymeren Beschichtungen auf Silber ohne angepasste Plasmavorbehandlung zeigten, dass sich die Schichten durch einfaches Abziehen eines Tesa-Films entfernen lassen (Abbildung 11).

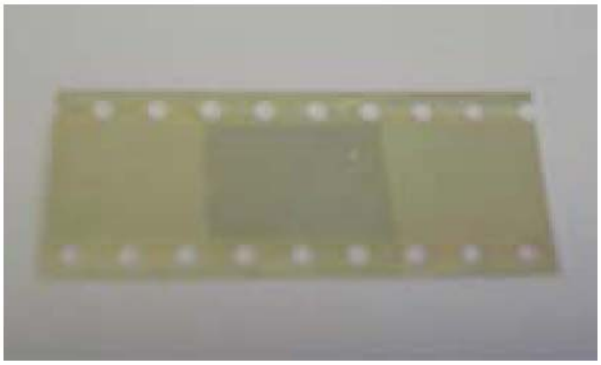


Abbildung 11: Tesa-Abzugstest einer plasmapolymeren Schicht auf Silber ohne Plasmavorbehandlung (Leadframematerial von Infineon Technologies)

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Plasmavorbehandlung auf die Haftung zumeist Biegetests durchgeführt (Schema in Abbildung 12).

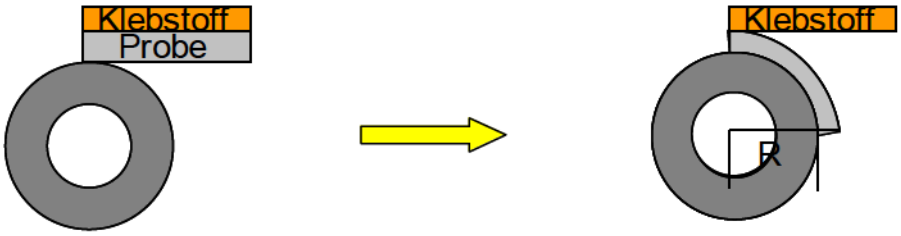


Abbildung 12: Schema des Biegetests von Silberleadframes zur Adhäsionsprüfung

Der Querschnitt einer solchen Probe vor dem Biege-Test ist in Abbildung 13 skizziert. Durch die moderate Verformbarkeit des Klebstoffes (2-k Epoxysystem) wird eine ablösende Kraft auf die Grenzschicht zwischen Silberoberfläche und plasmapolymerer Beschichtung ausgeübt. Dadurch kommt es je nach Einfluss der Vorbehandlung zu einem Versagen in Abhängigkeit der Biegeradien.

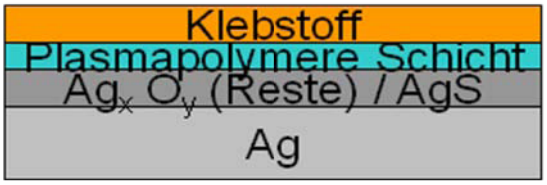


Abbildung 13: Schematischer Querschnitt durch den Aufbau einer Ag-Leadframeprobe im Biegetest

In Abbildung 14 ist ein solches Silberblech nach dem Biegetest und ohne Plasmavorbehandlung dargestellt. Der große helle Bereich stellt die Fläche des Versagens zwischen Silberoberfläche und Plasmapolymer dar.

Abbildung 14: Beispiel eines adhäsiven Versagens zwischen plasmapolymeren Schicht und des Silber Leadframe nach Biegeprüfung

Auch bei Ag-Substraten konnte durch eine reduzierende (N_2/H_2) Plasmavorbehandlung die Adhäsion verbessert werden. In Abbildung 15 ist eine REM-Aufnahme dargestellt, die einen Mischbruch aufweist.
Während im rechten Teil des Bildes ein adhäsives Versagen zwischen Silberoberfläche und Plasmapolymer vorliegt, ist auf der linken Seite das Plasmapolymer noch vorhanden, was auf ein kohäsives Versagen in der Schicht bzw. grenzflächennah zwischen Klebstoff und Plasmapolymer schließen lässt.

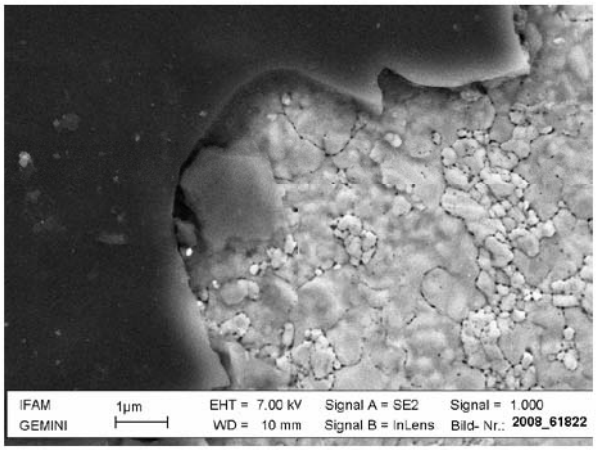


Abbildung 15: REM-Aufnahme vom Bereich zwischen Schicht und Substrat - deutlich zu sehen ist auf der rechten Hälfte das Silbersubstrat ohne Schicht (größtenteils adhäsives Versagen)

In Abbildung 16 sind die auftretenden Versagensradii der Biegeprüfung an Ag-Leadframes (Infineon) abhängig von der Art der Vorbehandlung zusammengefasst. Nach diesen Vorversuchen wurden weitere Ag-Leadframe Proben für Mold-Tests an die Firma Infineon gesandt.

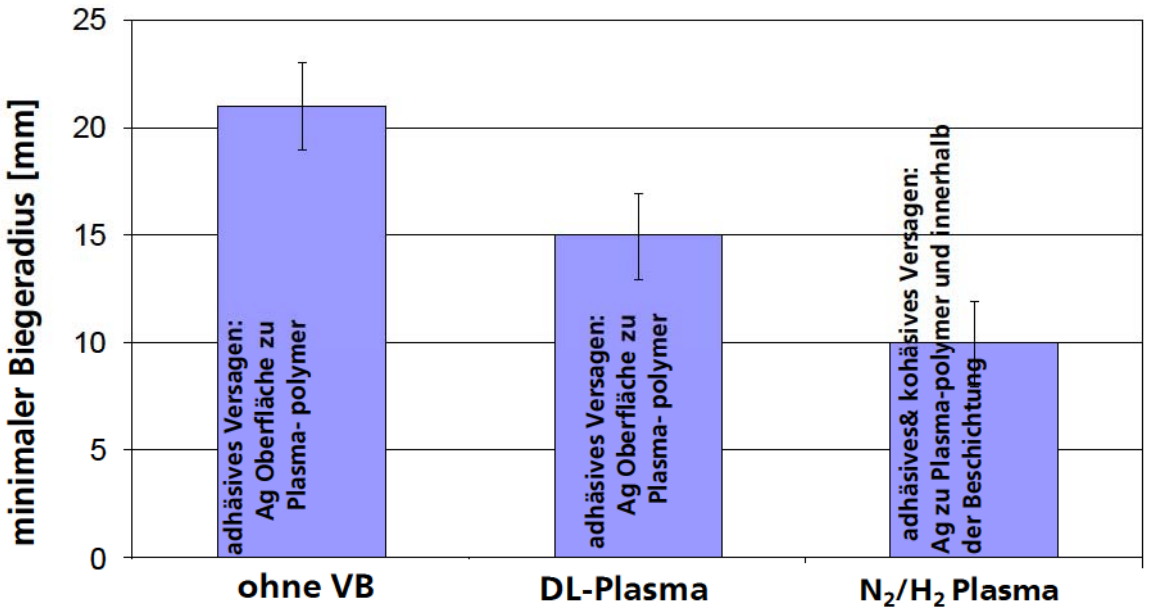


Abbildung 16: Bestimmung der minimalen Biegeradien in Abhängigkeit der Plasmavorbehandlung von Ag-Leadframes

Im Laufe der weiteren Untersuchungen stellte sich die Kombination einer zweistufigen oxidierenden und reduzierenden Plasmavorbehandlung als noch vorteilhafter für die Haftung des Plasmapolymers auf der Silberoberfläche heraus. Das Schema der als günstig evaluierten Behandlungsschritte ist in Abbildung 17 zusammenfassend dargestellt. Der erste Schritt der oxidierenden Reinigung entfernt lose anhaftende Kontaminationen und oxidiert organische Kontaminationen – unter Erhöhung der Oxidschichtdicke. Der zweite Schritt der wasserstoffhaltigen Plasmavorbehandlung reinigt die Silberoxidoberfläche erneut und bewirkt gleichzeitig eine Verringerung der Oxidschichtdicke durch Reduzierung. Im abschließenden Schritt wird das Plasmapolymer auf die Oberfläche abgeschieden. Vor dem Klebstoffauftrag wurde die plasmapolymere Schicht erneut aktiviert.

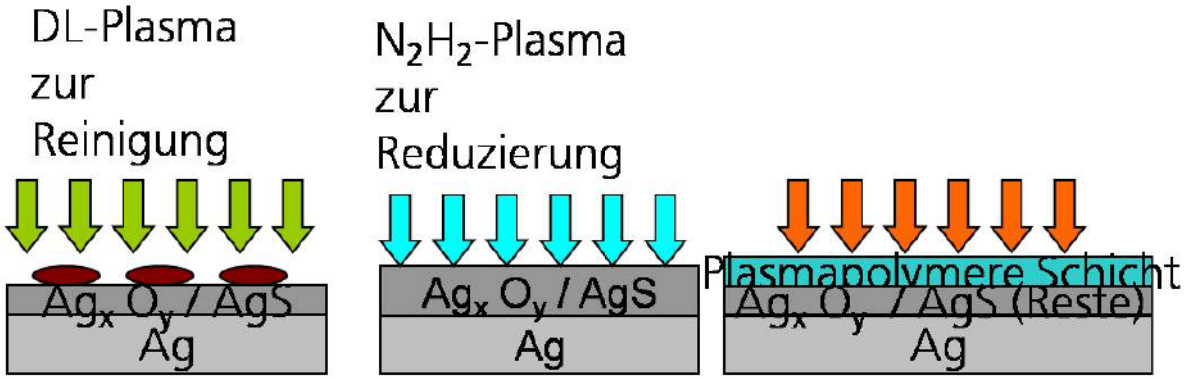


Abbildung 17: Schema der evaluierten Plasma Vorbehandlung für Silber

Ergänzend zu den Biegetests wurden Zug-Scherversuche mit den verschiedenen Varianten der plasmavorbehandelten Silberproben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt.

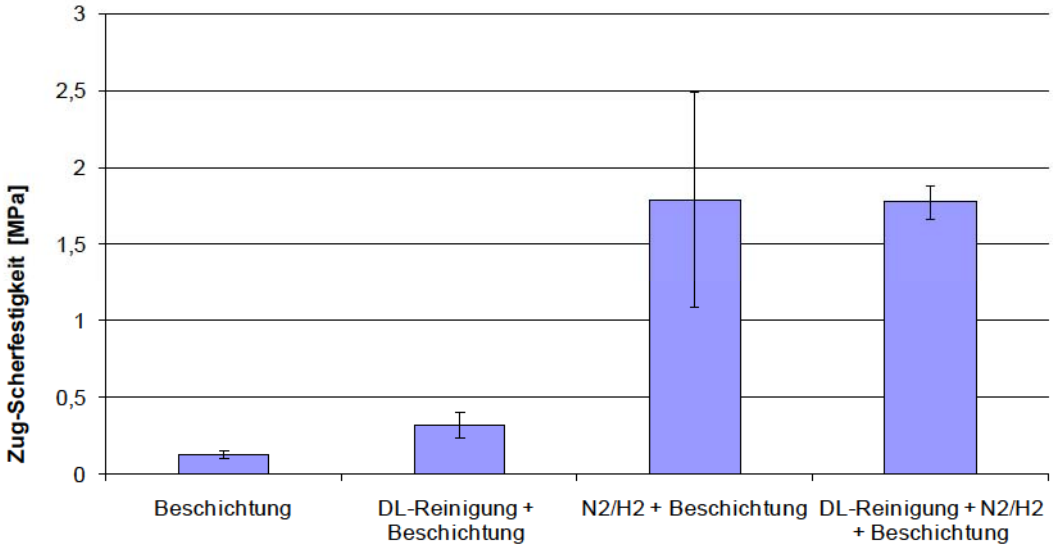


Abbildung 18: Zug-Scherfestigkeiten von Silberproben in Abhängigkeit der Plasma Vorbehandlung

Die Ergebnisse aus den Biege-Tests werden durch die Zug-Scherprüfung bestätigt. Während eine oxidierende Vorbehandlung nur zu einer geringen Festigkeitssteigerung führt, bewirkt eine reduzierende Plasmavorbehandlung eine deutliche Verbesserung. Die dabei auftretende hohe Streuung kann durch die kombinierte Vorbehandlung aus oxidierender und reduzierender Behandlung deutlich reduziert werden.

2.1.3.4 Fazit

Die Untersuchungen im Rahmen dieses Arbeitspaketes zeigten, wie wichtig eine auf das jeweilige Substratmaterial abgestimmte Vorbehandlung für die Haftung der nachfolgend abgeschiedenen plasmapolymeren Schicht ist. Die dabei gewonnen Erkenntnisse zur Vorbehandlung wurden in den nachfolgenden Arbeitspaketen genutzt und weiter optimiert.

2.1.4 Arbeitspaket 4: Schichtoptimierung und Schichtcharakterisierung

2.1.4.1 Schichtoptimierung im Hinblick auf eine geringere Defektdichte

Die in diesem Arbeitspaket angestrebte Schichtoptimierung hin zu einer dünnen, defektarmen plasmapolymeren Schicht wurde zunächst durch die Entwicklung einer geeigneten „Schnelltestmethode“ begleitet, um die Entwicklungszeit deutlich verkürzen zu können im Vergleich zu industrieller Langzeit Alterungstests.

2.1.4.1.1 Entwicklung eines Tropfentests zur Bestimmung der Defektdichteplasmapolymerer Schichten

Basierend auf der Redoxreaktion von Silbernitrat mit Kupfer (Formel 1) wurde ein Tropfenschnelltest entwickelt.

$$2Ag^{+}NO_3^{-}{}_{(L)} + Cu_{(S)} \rightarrow 2Ag_{(S)} + 2NO_3^{-}{}_{(L)} + Cu^{2+}{}_{(L)}$$

Formel 1: Reaktion der $AgNO_3$ - Lösung an Defektstellen auf dem beschichteten PVD-Kupfer

Mit einer definierten Lösungskonzentration (sub mol/l) wurden jeweils gleich große Tropfen auf die beschichteten Kupferoberflächen aufgesetzt. Die Konzentration war im Vornherein so gewählt worden, dass zum einen alle Defektstellen durch sich anlagernde Silberpartikel sichtbar werden (Abbildung 19 Mitte), zum anderen aber die Partikel nicht zu groß werden und damit als einzelne Partikel sichtbar bleiben. Des Weiteren war darauf zu achten, dass sich genügend Silber in der Lösung befindet, damit während der Testzeit auch neu auftretende Defekte noch nachgewiesen werden können. Die Testdauer von einer Std. erwies sich als ausreichend. Die Proben wurden in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre, um eine Trocknung (und damit eine starke Konzentrationszunahme) der Tropfen auszuschließen.
Untersuchungen zur Verlängerung der Testdauer zeigten keine weiter Partikelbildung, vielmehr wurden die Silberpartikel nur größer.

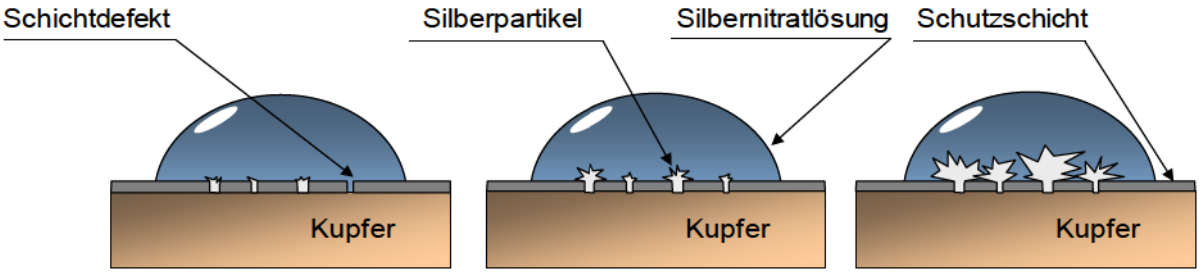


Abbildung 19: Schematische Darstellung des $AgNO_3$ Tropfentests mit verschiedenen Konzentrationen an $AgNO_3$ - Lösung

Die Probenoberflächen wurden nach Ablauf der Testdauer durch die $AgNO_3$-Tropfen hindurch mit einem Keyence VHX-600 Mikroskop fotografiert. Es erfolgten Übersichtsaufnahmen mit 20-facher Vergrößerung zur Ermittelung der Defektdichte mittels einer automatisierten Partikelzählungsroutine.

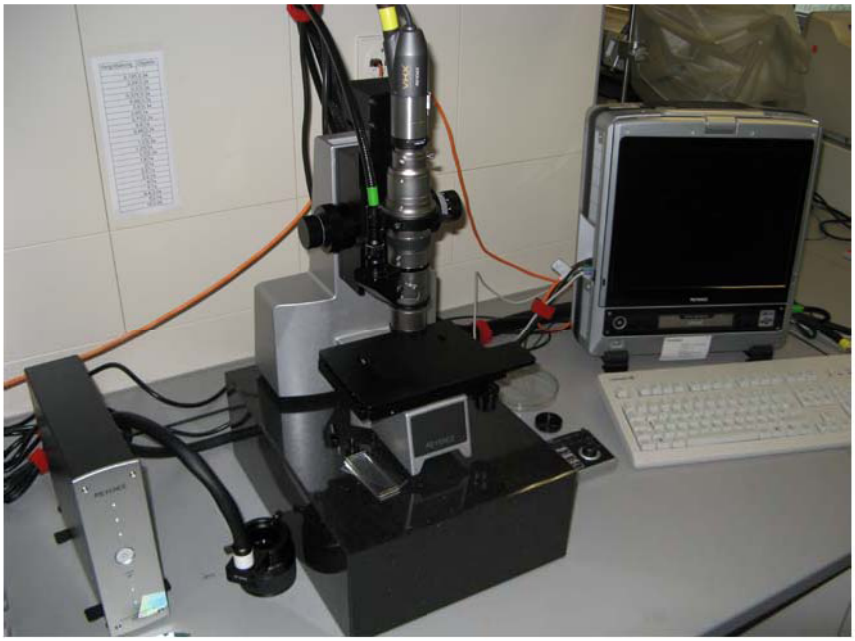


Abbildung 20: Keyence VHX-600 Digitalmikroskop zur Aufnahme und Untersuchung der Defektdichte auf beschichteten PVD-Kupferproben nach dem $AgNO_3$ Tropfentest

Diese Routine wurde mit der Auswertungssoftware analySIS der Firma Soft Imaging System GmbH erstellt. Damit war eine schnelle Bewertung der untersuchten Schichten im Hinblick auf deren Defektdichte möglich.

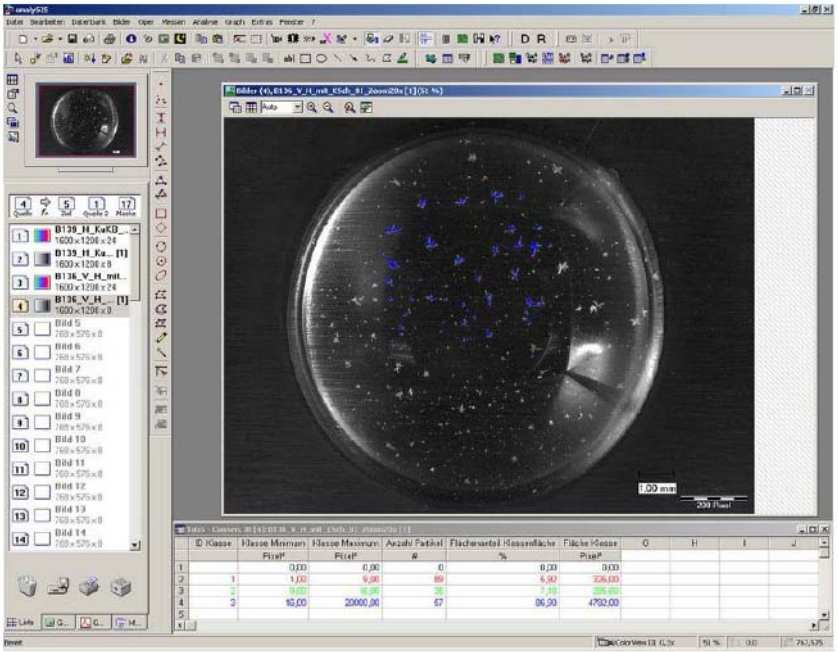


Abbildung 21: Screenshot der Auswertungssoftware analySiS zur automatischen Zählung der Defektdichte von der Firma Soft Imaging System GmbH.

Nachfolgend wird die Schichtoptimierung an ausgewählten Beispielen dargestellt.
In Abbildung 22 wird der Fall einer unbehandelten und unbeschichteten Kupferoberfläche nach dem $AgNO_3$-Tropfentests dargestellt. Die gräuliche Färbung deutet auf eine flächige Versilberung hin, während die hellen Kreise auf ausgezeichnete Defektstellen im Kupfer zurückzuführen sind.

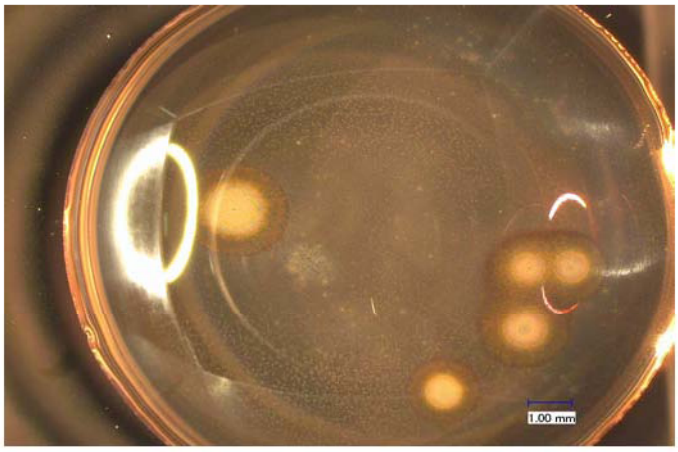


Abbildung 22: Aufnahme einer unbehandelten PVD-Kupferprobe nach dem $AgNO_3$-Tropfentest

Im Gegensatz dazu weist eine nicht vorbehandelte, aber beschichtete Probe (Abbildung 23) mehr als 13500 Pits/cm² separierte einzelne Pits. Eine flächige Silberdeposition erfolgte aber nicht.

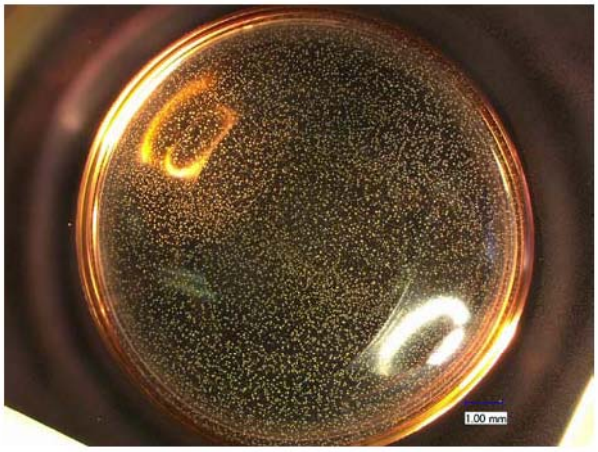


Abbildung 23: Aufnahme einer beschichteten Kupferprobe (ohne Vorbehandlung) nach dem $AgNO_3$-Tropfentest zu Beginn des Forsschungsvorhabens (13660 Pits/cm²)

Im Fall einer DL-Plasmavorbehandlung mit anschließender Beschichtung (Abbildung 24) wird die Schichtanbindung bereits deutlich verbessert und damit die Defektausbildung reduziert (ca. 2400 Pits/cm²). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus AP3 zur Vorbehandlung von Kupfer mit einem reinigend wirkenden oxidativen Plasma.

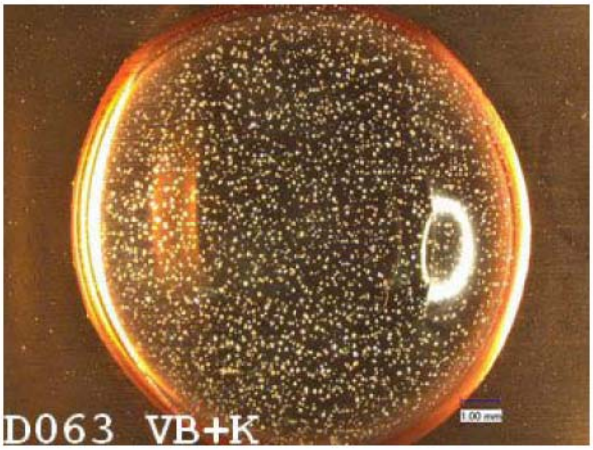


Abbildung 24: Aufnahme einer mit DL-Plasma vorbehandelten und beschichteten Kupferprobe nach dem $AgNO_3$-Tropfentest (2400 Pits/cm²)

Die Verwendung eines reduzierenden (N_2/H_2) Plasmas zur Vorbehandlung (Abbildung 25) verringert, wie aus den Vorversuchen zu erwarten war, die Defektdichte erneut deutlich auf ca. 100 Pits/cm².

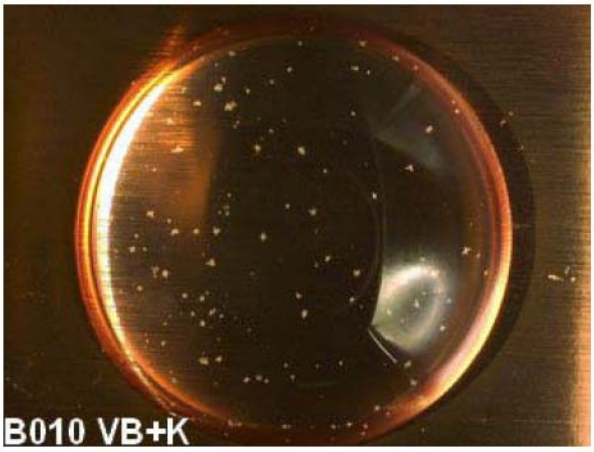


Abbildung 25: Aufnahme einer mit N_2/H_2 Plasma vorbehandelten und beschichteten Kupferprobe nach dem $AgNO_3$-Tropfentest (110 Pits/cm²)

Eine weitere Verbesserung konnte auf PVD-Kupfer Substraten erzielt werden, da diese eine geringe Rauigkeit und bessere Oberflächengüte aufweisen und so die Nebeneffekte der Oberfläche bei der Optimierung der Defektdichte vermindern (Abbildung 26 - ca. 50 Pits/cm²).

Abbildung 26: Aufnahme einer mit N_2/H_2 Plasma vorbehandelten und beschichteten PVD-Kupferprobe nach dem $AgNO_3$-Tropfentest (~50 Pits/cm²)

Zur Erreichung des Meilensteinkriteriums von weniger als 20 Pits/cm² wurde zusätzlich die Bedingungen der Schichtabscheidung selbst optimiert. Hierbei wurde auf eine reduzierte Wärmebelastung der Substratoberfläche geachtet und die Erkenntnisse aus dem AP 2 zur Düsenkopfkonfiguration und dem Wärmeeintrag auf die Substratoberfläche genutzt. Die weiteren Schichtabscheidungsbedingungen wurden nur geringfügig modifiziert. Die Evaluation der verschiedenen Schichten zeigte, dass sich eine Schicht mit mittlerem organischen Anteil als geeigneter erwies. Diese Schicht wurde im weiteren Forschungsvorhaben basierend auf diesen Ergebnissen eingesetzt und weiter optimiert. Das Resultat dieser Optimierung ist die in Abbildung 27 dargestellte Defektdichte von <20 Pits/cm².

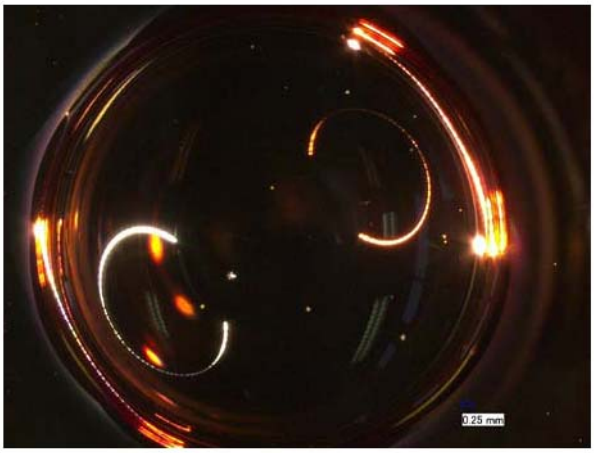


Abbildung 27: Aufnahme einer mit N_2/H_2 Plasma vorbehandelten und beschichteten PVD-Kupferprobe (Nach Optimierung von Vorbehandlung und Beschichtung) nach dem $AgNO_3$-Tropfentest (<20 Pits/cm²)

Die bei dieser Optimierung verwendete Schicht besteht aus einer hydrophoben, siliziumorganischen Schicht aus HMDSO, welche mit mittlerem organischen Anteil abgeschieden wurde und bei Kontaktwinkelmessungen einen Wasserkontaktwinkel von ca. 90° zeigte.

2.1.4.2 Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

Zur Charakterisierung der im Verlauf des Forschungsvorhabens entwickelten siliziumorganischen Schichten wurden sowohl Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) wie auch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt. Die abgeschiedenen Schichten weisen eine deutliche Variationsmöglichkeit im Kohlenstoffanteil zwischen kohlenstoffreich und kohlenstoffarm auf. Als Beispiel soll hier für ein ausgewähltes mittleres Relaxationsvolumen die Schichtzusammensetzung an der Oberfläche (XPS - Tabelle 6), wie auch die strukturelle Zusammensetzung (IR-Spektren - Abbildung 28) dargestellt werden. Die Entladungsparameter entsprechen ansonsten den Prozessen aus den vorherigen Abschnitten.

Ionisationsgas	0% Sauerstoff + 100% Stickstoff	20% Sauerstoff + 80% Stickstoff	50% Sauerstoff + 50% Stickstoff
Atomic conc. [%]			
C 1s	32	21	19
O 1s	41	53	54
Si 2p	27	26	27
Si / C	0,84	1,24	1,42
Si / O	0,66	0,49	0,5

Tabelle 6: Ergebnisse der XPS-Messungen von plasmapolymeren Schichten abgeschieden mit verschiedenen Ionisationsgasen

Der Kohlenstoffanteil bei einer Abscheidung mit 100% N_2 als Ionisationsgas ist deutlich größer als bei der Beimischung von Sauerstoff ins Ionisationsgas, während der Sauerstoffanteil der Schichten deutlich geringer ist. Der Vergleich der Schichten die mit DL (≅ 80% N_2 / 20% O_2) und 50% N_2 / 50% O_2 abgeschieden wurden, macht deutlich, dass eine Erhöhung des O_2 Anteils größer als 20% nur geringfügige Änderungen der Schichtzusammensetzung bewirkt. Bei allen drei dargestellten Ionisationsgasmischungen bleibt der Siliziumanteil konstant.

Die IR-Spektren in Abbildung 28 zeigen das Verhalten eines sich, mit zunehmendem Sauerstoffanteil im Ionisationsgas, anders an die Plasmapolymermatrix anbindenden Kohlenstoffanteils in den Schichten.

Der Anteil an Silanol bei ca. 930 cm^{-1} erhöht sich mit der Zugabe von Sauerstoff ins Ionisationsgas. Ein Unterschied im Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil für einen erhöhten Sauerstoffanteil im Ionisationsgas wird analog zu den XPS-Messungen bei der Betrachtung der Schwingung des Silizium „Back-bone“ zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} deutlich. Der steigende Sauerstoffanteil im Ionisationsgas verschiebt das Peakmaximum von ca. 1100 cm^{-1} zu etwa 1195 cm^{-1}. Dies ist auf die Veränderung der Kohlenstoffanbindung zurückzuführen und begünstigt bei mehr Sauerstoff im Ionisationsgas die Bildung von Si-O-C artigen Spezies (ca. 1180-1190 cm^{-1}).
Diese entstehen entweder aus dem Lösen einer Si-O Bindung in der Si-O-Si Struktur des Precursors oder durch Anlagerung von Sauerstoff aus dem Ionisationsgas bzw. Umgebungsatmosphäre an eine aufgebrochene Si-CH_3 Bindung.

Bei der Betrachtung der Verhältnisse von Si/C, Si/O sowie der IR-Spektren wird deutlich, dass die Trends beider Untersuchungen zusammenhängen. Das XPS zeigt einen höheren Si/C und einen leicht abnehmenden Si/O Koeffizienten. Die IR-Spektren machen deutlich, dass sich die Vernetzungsstruktur von einer Si-O-Si zu einer Si-O-C artigen Vernetzung ändert unter Ablösung einer Methylgruppe vom Si-Atom des Precursors. Zu erkennen an den geringer werdenden Anteilen an Methylgruppen (~810, ~850 cm^{-1}) und der Ausprägung des Peaks bei ca. 1195 cm^{-1}. Das nahezu konstante Verhältnis von Si/O aus den XPS-Messungen spiegelt sich in den IR-Messungen bei der Verschiebung der Vernetzungsstruktur von Si-O-Si zu Si-O-C artig wieder. Der Sauerstoff aus dem Ionisationsgas wird dabei vermutlich in die Si-O-C Bindung eingebaut, wie anhand der steigenden Peaks im IR und dem Anstieg des Sauerstoffanteils im XPS zu sehen.

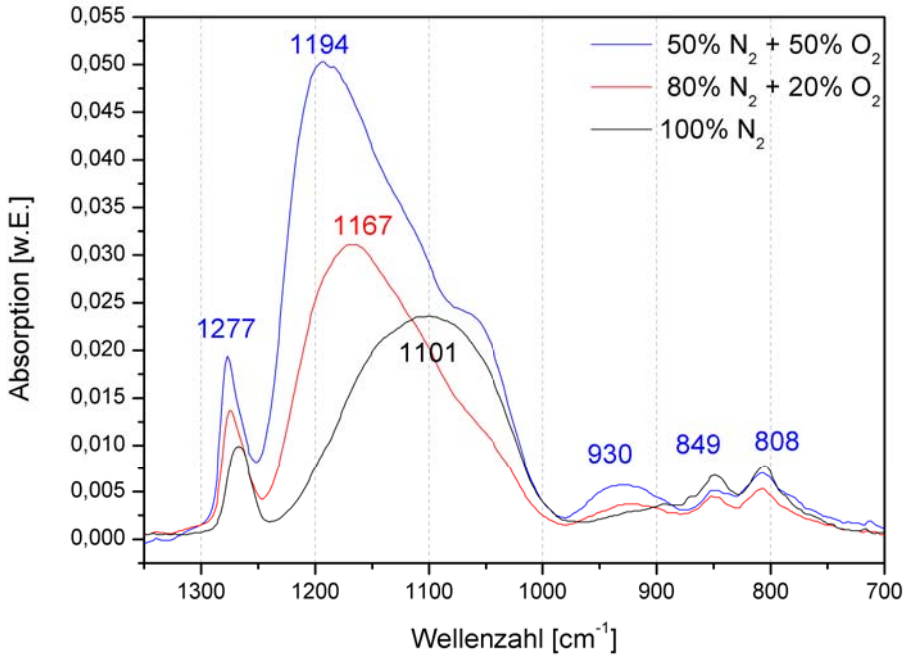


Abbildung 28: IR-Spektrum einer plasmapolymeren Schicht im Fingerprint-Bereich zwischen 1300-750 cm^{-1} bei Variation des Ionisationsgases von 100% N_2, 80% N_2 + 20% O_2 und 50% N_2 + 50% O_2

Das XPS erfasst mit seiner Informationstiefe von bis zu 10 nm die oberflächennahe Schichtzusammensetzung. Diese Messmethode steht damit für die Oberflächeneigenschaften einer Schicht. Die IR-Spektroskopie liefert Informationen über den Schicht-Bulk (ca. 400-450 nm). Die unterschiedlichen Informationstiefen erklären damit die geringfügigen Abweichungen zwischen beiden Messmethoden, da sich die Haftkoeffizienten der einzelnen Spezies während einer Beschichtung leicht ändern können.

2.1.4.3 Fazit

Die in diesem Arbeitspaket gewonnen Erkenntnisse zur Schichtbildung unter den verschiedenen Einflussfaktoren haben geholfen die Schichten wie auch die Vorbehandlung abgestimmt zu optimieren. Dabei wurde der Meilenstein zur Entwicklung einer Schicht mit sehr geringer Defektdichte (<20 Pits/cm^2) erfüllt. So zeigt der Vergleich zwischen den Defektdichten und den Ergebnissen der XPS- und IR-Spektroskopie Messungen für einen mittleren organischen Schichtanteil die geringsten Defektdichten bei den durchgeführten Untersuchungen.
Bei der Bearbeitung der nachfolgenden Arbeitspakete (insbesondere AP 6 und 8) waren die hier generierten Erkenntnisse von großem Wert.

2.1.5 Arbeitspaket 5: Ortsselektive Beschichtung und Kombination mit einem xyz-Verfahrsystem

2.1.5.1 Ortsselektive Beschichtung

Ziel dieses Arbeitspaketes war der Einsatz des Plasma-Jet-Systems für eine ortsselektive Beschichtung. Dazu wurde ein xyz-Verfahrsystem aufgebaut und an verschiedenen Modelsubstraten getestet.

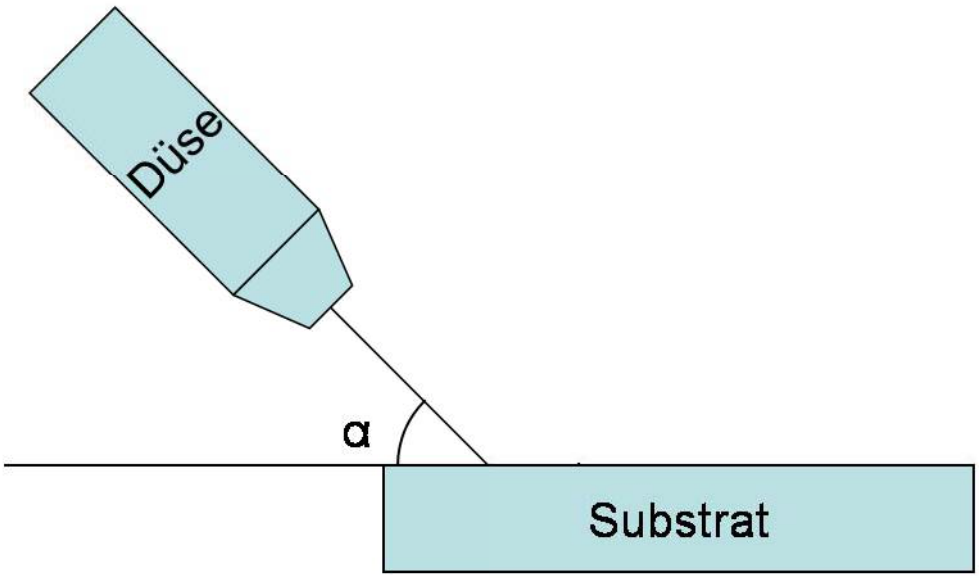


Abbildung 29: Schema der Vorversuche zur Beschichtung unter variierten Düsenwinkeln

Zur ortsselektiven Beschichtung und zur Beschichtung unter Bauteilen wurden zunächst Vorversuche zur Abscheidungscharakteristik einer geneigten Düse durchgeführt (Abbildung 29). Die sich mit dem Neigungswinkel der Düse einstellende Veränderung des Schichtdickenverlaufs einer Einzelspur ist in Abbildung 30 für einen festen Abstand zwischen Düsenkopfausgang und Substratoberfläche dargestellt.

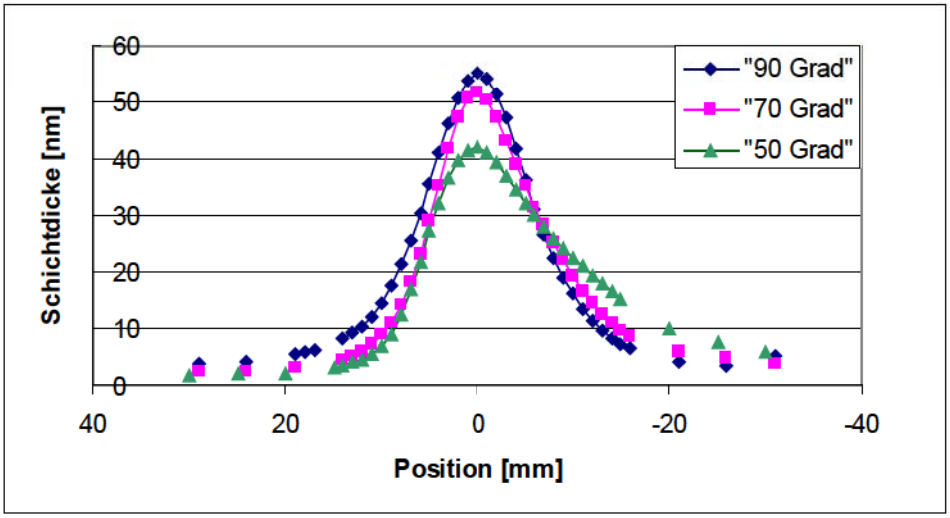


Abbildung 30: Verlauf der Schichtdicke bei Neigung der Düse zum Substrat (Vorversuch)

Mit zunehmender Neigung nimmt das Schichtdickenmaxima ab und das Redepositionsprofil wird zunehmend asymmetrisch (vgl. Kurven in Abbildung 30 für 70° → 50°).

2.1.5.2 Beschichtung unter Bauteilen

Das Schema für einen bauteilähnlichen Test mit Abständen von d= 200µm. 2mm, 4mm und 8mm mit zwei Siliziumwafern ist in Abbildung 31 dargestellt. Dort wird die Düse unter dem Winkel α an der Kante des Bauteils vorbeigeführt, um eine Beschichtung unter dem Bauteil sicher zu untersuchen.

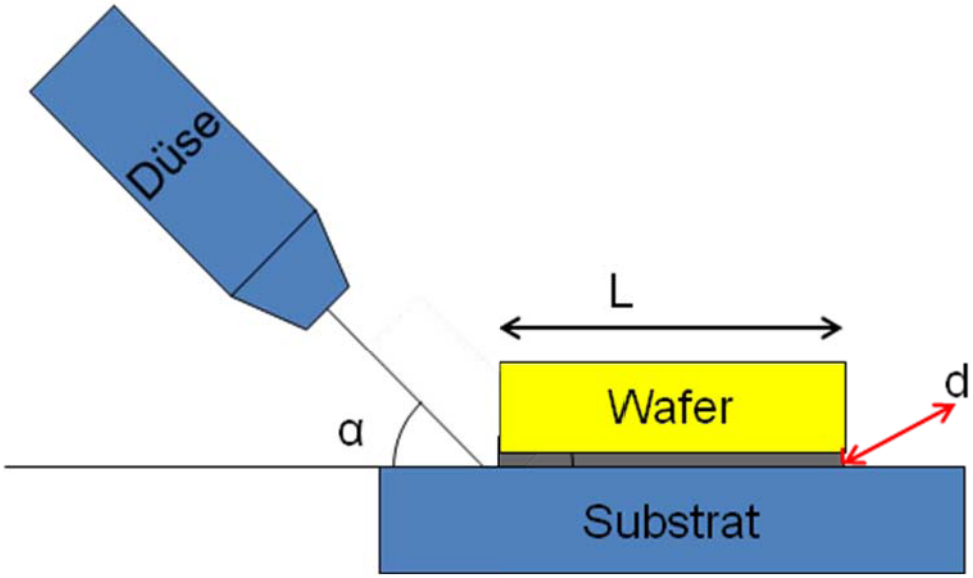


Abbildung 31: Schema der Vorversuche zur Beschichtung unter Bauteilen durch Nutzung verschiedener Düsenwinkel zum Substrat

Bei einer konstanten Düsenneigung von 45° wurden weitere Untersuchungen mit variierenden Abständen zum Substrat durchgeführt (**Abbildung 31**). Deutlich zu erkennen ist, dass die „Eindringtiefe“ der plasmapolymeren Beschichtung vom Abstand zwischen der Abdeckung und dem Substrat abhängt (in der Abbildung der Verlauf der Schichtdicke auf der rechten Seite). Darüber hinaus ermöglicht dieses Verhalten eine Beschichtung unter Bauteilen durch eine endliche Eindringtiefe. Die Schichtdicke nimmt mit abnehmendem Abstand d zwischen Bauteil und Substratoberfläche unter dem Bauteil bei kürzeren Entfernungen vom Eingang (Position = 0 mm) stärker ab. Diese Beschichtung nimmt zwar unter dem Bauteil ab, würde aber durch eine zweite Beschichtung von der anderen offenen Seite unter dem Bauteil her verringert.

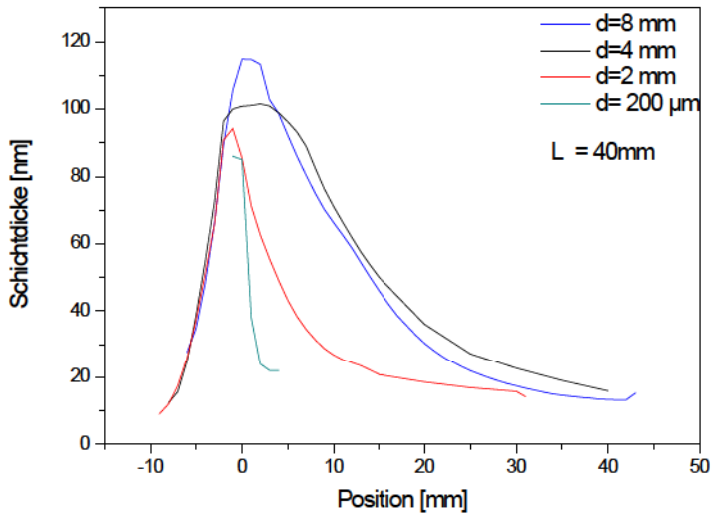


Abbildung 32: Schichtdickenverlauf unter einem Bauteil (40 mm Breite) mit variierenden Abständen zwischen Substrat und Bauteil (200µm, 2mm, 4mm und 8 mm) bei einem Düsenwinkel von 45°

Eine solche Beschichtung unter einem Modell-Bauteil mit d= 0,5 mm und L=6mm ist in Abbildung 33 nach einem $AgNO_3$-Tropfentest zu sehen. Die als schwarz wahrzunehmenden Bereiche waren während der Beschichtung voll durch die Auflage von Distanzstücken abgedeckt und sind

daher unbeschichtet. Dadurch kommt es dort zu einer vollflächigen Versilberung, während die Spaltregion trotz des geringen Abstandes von 500 Mikrometern eine voll intakte Korrosionsschutzschicht aufweisen. Wie deutlich zu erkennen ist, ist im freien Bereich unter der Abdeckung ein Schutz durch die plasmapolymere Beschichtung vorhanden. Darüber hinaus wird bei diesem Verfahren auch die Bauteilunterseite (in der Abbildung auf der rechten Seite) mit beschichtet.

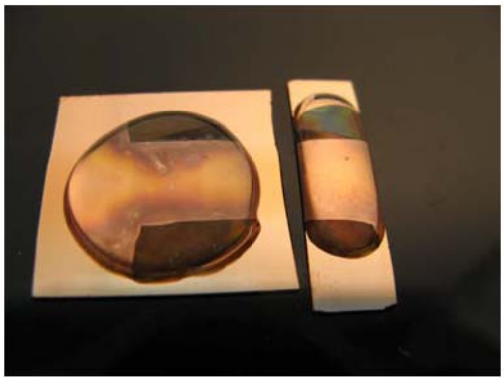


Abbildung 33: Modellbauteil eines Versuchs zur Beschichtung in einem Spalt unter einem Düsenwinkel von 45° und einem Spalt-Abstand von ca. 0,5 mm

Basierend auf den Erkenntnissen dieses Abschnitts wurden für die Firma Infineon Drucksensoren vorbehandelt und beschichtet.
In Abbildung 34 ist ein solcher Drucksensor gezeigt, welcher speziell im markierten Bereich mit einer Schutzschicht zu versehen war. Die Kontakte außerhalb des Pressmassengehäuses durften nicht beschichtet werden. Ziel war hierbei die komplette Beschichtung innerhalb des Gehäuses, auch unter den Bonddrähten und im Übergangsbereich der Kontaktpads unter den zentral positionierten Chip. Neben der Schutzwirkung der plasmapolymeren Schicht wurde bei diesen Untersuchungen die Verträglichkeit der optimierten Plasmabehandlung von mikroelektrischen Sensoren getestet (analog zu AP 2). Nach einer Optimierung des Prozesses hinsichtlich der Behandlungsintensität durch kürzere Interaktionszeiten zwischen dem Plasma und dem Chip ergaben sich keine plasma-induzierten Bauteilausfälle nach der Behandlung.

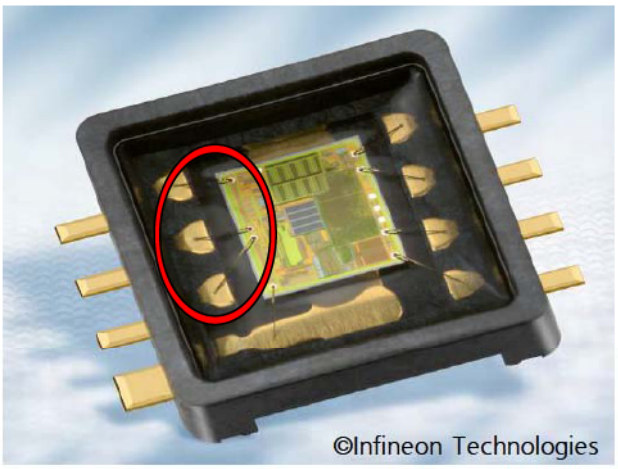


Abbildung 34: Darstellung eines Drucksensors der Firma Infineon mit den zu beschichtenden Kontakten und Bonds (rot markiert)

2.1.5.3 Aufbau eines schnellen xyz-Verfahrsystems

Entscheidend für die Durchführung dieser Untersuchungen war der Aufbau eines schnellen xyz-Verfahrsystems (Abbildung 35). Damit ließen sich die Realbauteile der Projektpartner in den nachfolgenden Arbeitspaketen produktionsnah und mit einer hohen Genauigkeit beschichten.

Abbildung 35: Aufbau des schnellen xyz-Verfahrsystems (hier xy automatisch) mit einem maximalen Behandlungsbereich von ca. 60x50cm

Zusätzlich unterstütze das Verfahrsystem die Untersuchungen zur ortsselektiven Schichtabscheidung in der Weise, dass Einflüsse in den Umkehrpunkten (kurzfristig v=0) erfasst werden konnten. Zum Beispiel ist in der Abbildung 36 der Schichtdickenverlauf an einem Umkehrpunkt der Beschichtungsführung auf einem Bauteil (hier einem Wafer) gezeigt.

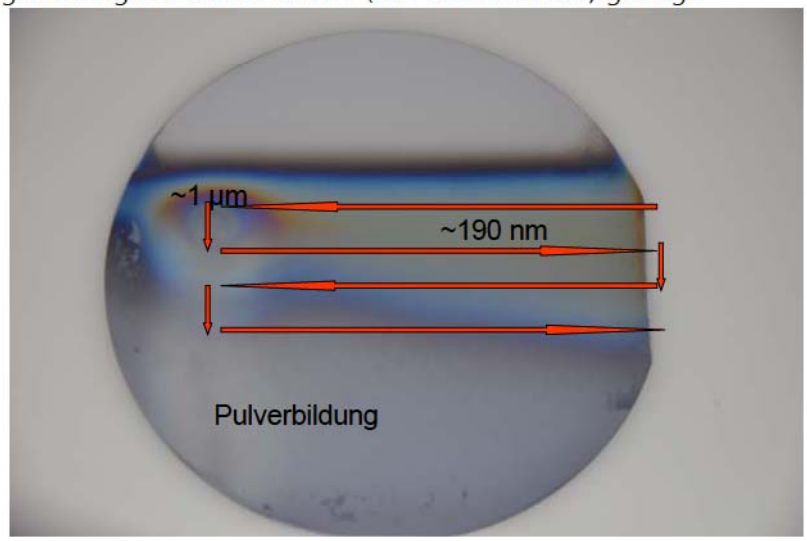


Abbildung 36: Heterogene Schichtdickenverteilung in Folge von Umkehrpunkten

Durch den hohen Wärmeeintrag auf die Oberfläche können sich die Schichtabscheidungsbedingungen innerhalb kürzester Zeit auf der Probe verändern. Dadurch nimmt die Schichtqualität insbesondere in den Umkehrpunkten ab, da vermehrt SiO_x Partikel als Defekte in die Schicht implementiert werden.

Liegen die Umkehrpunkte auf der zu beschichtenden Fläche, so ergebt sich durch den Wärmetransport auf die Oberfläche eine heterogene Beschichtung (Abbildung 36). Durch eine Anpassung der Bewegungsgeschwindigkeit an den Umkehrpunkten, lässt sich der Wärmeeintrag bereits deutlich reduzieren, was zu einer weniger heterogenen Beschichtung führt (Abbildung 37). Die Unterschiede in den Schichtdicken der Fläche und an den Umkehrpunkten sind aber immer noch sehr hoch (Faktor 5).

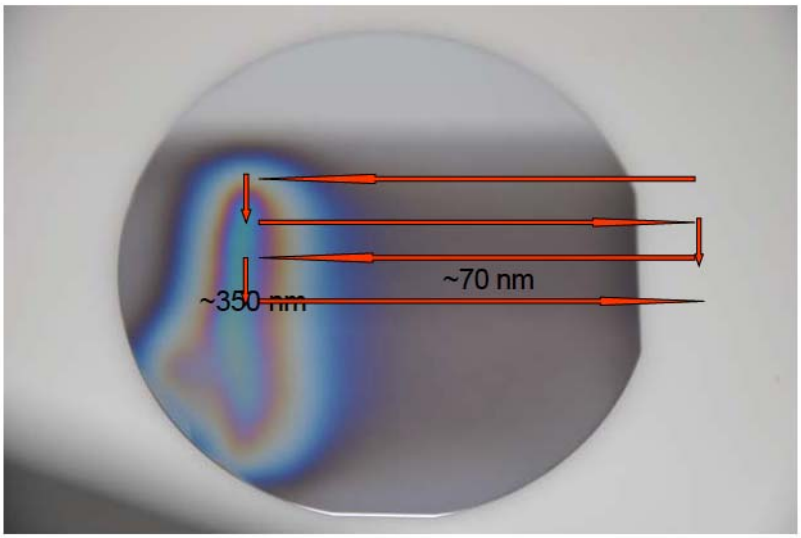


Abbildung 37: Heterogene Schichtdickenverteilung nach Anpassung der Geschwindigkeit an den Umkehrpunkten mit dem neuen xyz-Verfahrsystem

Werden die Umkehrpunkte durch Maskierung abgedeckt (Abbildung 38), kann so eine homogene Beschichtung erzielt werden.

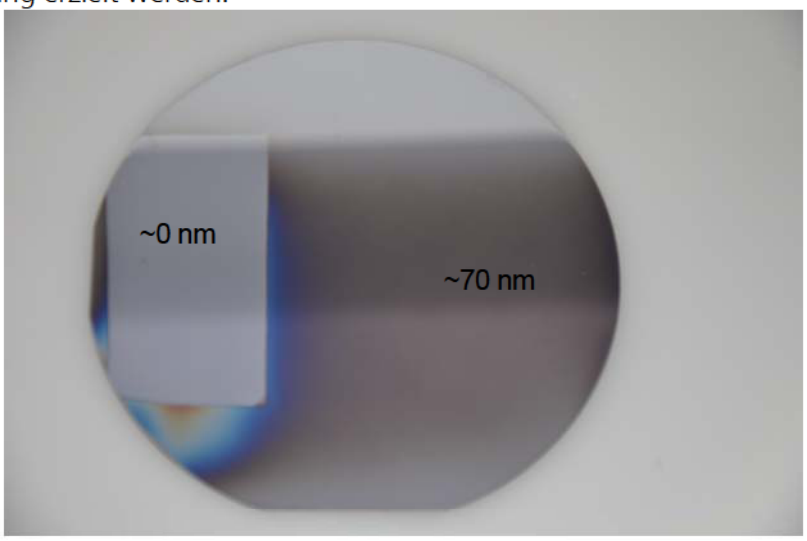


Abbildung 38: Homogene Schichtdickenverteilung durch Maskierung der Umkehrpunkte

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden für die Firma EPCOS HTCC-Boards mit einer Korrosionsschutzschicht auf den Kupferstrukturen beschichtet. Die Untersuchung der Proben nach der Auslagerung diente der Untersuchung des Prozesstransfers von Modellsubstraten (PVD-Kupfer) auf Realbauteile.

2.1.5.4 Fazit

Durch den Einsatz eines xyz-Verfahrsystems konnte die ortsselektive Beschichtung sowie die Beschichtung unter Bauteilen ohne weitere Prozessschritte ermöglicht werden. Darüber hinaus erwiesen sich angepasste Geschwindigkeiten in den Umkehrpunkten in Kombination mit einer Abschattung sensitiver Bereiche als praxistaugliche Lösung.

2.1.6 Arbeitspaket 6: Applikation auf Einzelkomponenten und Leiterplatten

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden Einzelkomponenten und Leiterplatten beschichtet, um damit die Grundlagen zum Transfer von Modellsubstraten auf Realbauteile zu realisieren. Besonders die Topographie und der Übergangsbereich zwischen den Leiterbahnen und dem Polymersubstrat standen dabei im Fokus der Untersuchungen.

2.1.6.1 Beschichtung von Realbauteilen

Für die Beschichtung als realitätsnahe Leiterplattenkomponenten wurden IPC-Boards gewählt. Nach der Beschichtung wurden diese bei Siemens beschleunigten Auslagerungstests unterzogen und die Änderung der Oberflächenwiderstände während der Auslagerungsdauer gemessen. In Vorversuchen am IFAM zeigte sich besonders der Kantenbereich zwischen Kupferleiterbahn und Polymersubstrat als Ausgangspunkt vermehrter Defektbildung im $AgNO_3$-Tropfentest. Die REM-Aufnahme (Abbildung 39) zeigt genau diesen Kantenbereich nach dem $AgNO_3$-Tropfentest mit der vermehrten Defektbildung im Übergangsbereich.

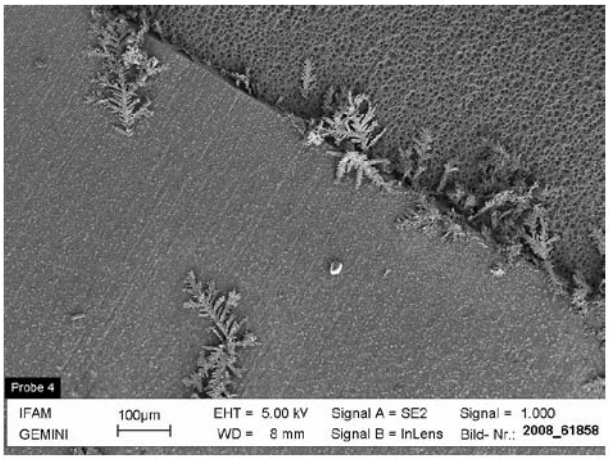


Abbildung 39: REM-Nachweis von Schichtdefekten an Leiterbahnkanten mittels $AgNO_3$-Tropfentest

Die Detail-Aufnahme (Abbildung 40) zeigt dies besonders deutlich. Während das Kupfer eine glatte Oberfläche zeigt, ist zu erkennen, dass das Polymersubstrat eine im Vergleich größere Rauigkeit aufweist. Bei der Größe der „Poren“ in der Polymeroberfläche von mehreren µm ist eine geschlossene Beschichtung mit einer Schichtdicke kleiner als 500 nm nur schwer herzustellen. Dadurch kommt es im Übergangsbereich Kupfer - Leiterbahnkante zu Defekten, die im $AgNO_3$-Tropfentest deutlich werden. Hier konnte eine Beschichtung mit einer geneigten Düse im Kantenbereich von empfindlichen Strukturen oder eine Erhöhung der Schichtdicke die Defektdichte verringern.

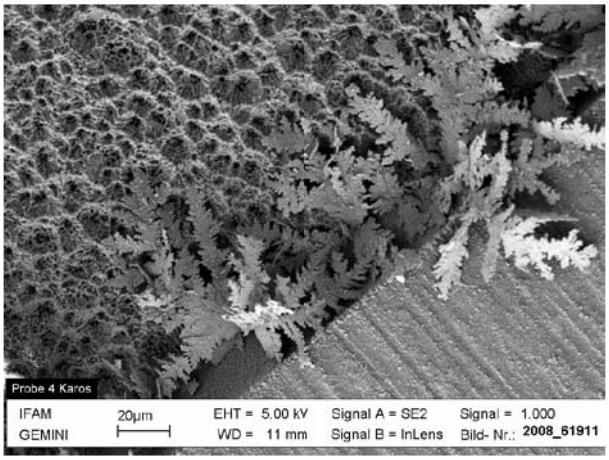


Abbildung 40: REM-Nachweis von Schichtdefekten an Leiterbahnkanten mittels $AgNO_3$-Tropfentest (Detailaufnahme)

2.1.6.2 Vergleich von Schutzlacksystemen und plasmapolymeren Schutzschichten

Zum Vergleich der Schutzwirkung der plasmapolymeren Beschichtungen mit den etablierten Schutzlacksystemen wurden spezielle IPC-Boards mit einem Vergleichslacksystem hergestellt, bei dem die in Abbildung 41 markierte Struktur nicht mit dem Lack überzogen war. Diese Struktur wurde ortsselektiv mit dem Plasma-Jet-System vorbehandelt und beschichtet. Anschließend erfolgte eine Auslagerung und gleichzeitige Messung des Oberflächenwiderstandes.

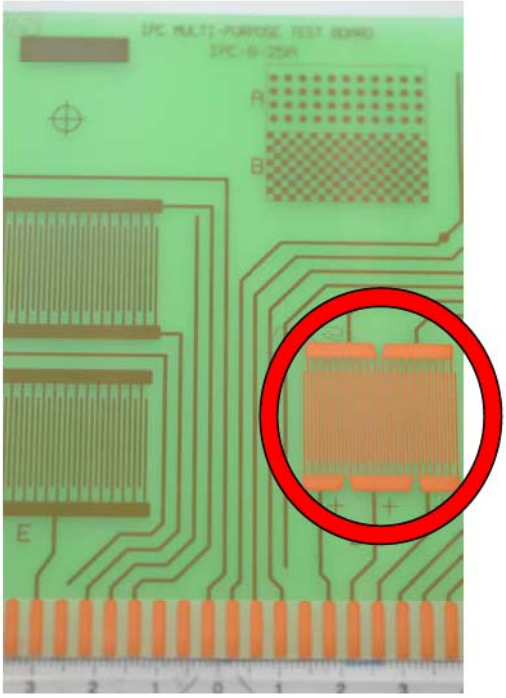


Abbildung 41: IPC-Testboards mit unlackierten Teststrukturen (rot markiert)

Die im vorherigen Abschnitt 2.1.6.1 beschriebene Optimierung der Schichtabscheidung durch angepasste Verfahrwege und Interaktionszeiten sowie eine geeignete Verfahrrichtung parallel zu den Strukturen ermöglichte hier eine Senkung der Defektdichte im $AgNO_3$-Tropfentest.

2.1.6.3 Ortsselektive Beschichtung von Realbauteilen

Die Abbildung 42 zeigt das Ergebnis des $AgNO_3$-Tests nach einer Beschichtung unter den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Einflüssen und Optimierungen zur Vorbehandlung bzw. Beschichtung.
Die Detailaufnahme der Kupferleiterbahnen in Abbildung 43 aus dem markierten Bereich der Abbildung 42 zeigen deutlich, dass nur noch vereinzelte Defekte im $AgNO_3$-Tropfentest nachweisbar sind. Defekte in der Fläche der Leiterbahnen sind nahezu nicht mehr vorhanden.
Hierzu war im Hinblick auf eine spätere Applikation an Bauteilen mit Flachbaugruppen eine Prozessanpassung durch eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Düsenkopfausgang und Substratoberfläche notwendig.

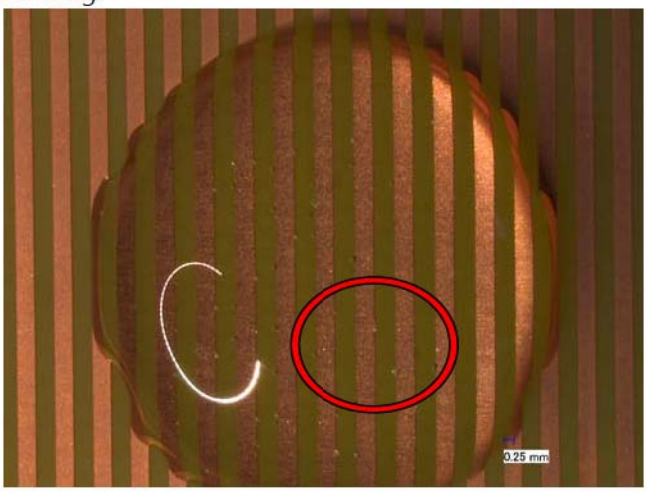


Abbildung 42: $AgNO_3$-Tropfentest auf ortsselektive beschichteten Strukturen auf dem IPC-Testboard

Gleichzeitig wurde der Ionisationsgasfluss erhöht; durch eine höhere Strömungsgeschwindigkeit wird die infolge des erhöhten Abstandes gestiegene Verweildauer der reaktiven Spezies kompensiert.

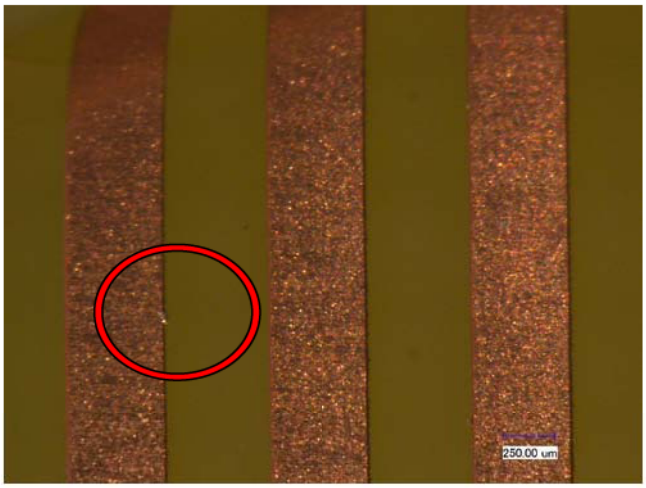


Abbildung 43: Defektarme Plasmapolymerbeschichtung auf IPC Kammstruktur nach $AgNO_3$-Tropfentest (Detailaufnahme aus Abbildung 42)

2.1.6.4 Adhäsionsoptimierung von Moldmassen durch eine Kombination aus Plasma-Vorbehandlung und Beschichtung

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit Infineon wurden Versuche zur Adhäsionsverbesserung auf Kupfer- und Silber-Leadframes nach Plasmabehandlung durchgeführt.

Als Ausgangspunkt dienten die Untersuchungen zur Plasma-Vorbehandlung auf Kupferproben mit eingewalzten Benzotriazolen im Arbeitspaket 3 (Abschnitt 2.1.3.1.1). Hier wurde anhand von XPS-Messungen (Tabelle 4) die Reinigung und Aktivierung der Kupferoberfläche durch eine reduzierend wirkende Plasma-Vorbehandlung gezeigt.
Es erfolgten weitere Vorversuche (Zug-Schertests) auf Kupfer-Blechen der Firma Goodfellow (99,9% Cu) mit variierenden Schichtstärken und Behandlungsintensitäten.

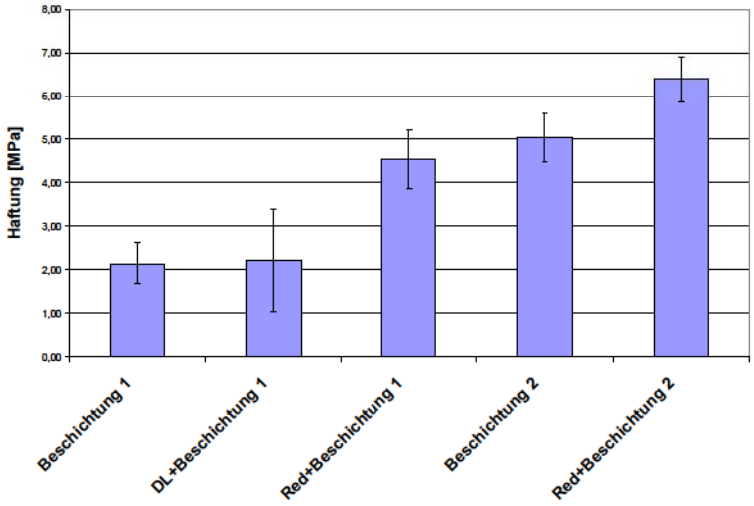


Abbildung 44: Haftungswerte nach Zug-Schertests auf Kupferblechen

In Abbildung 44 sind die Haftungswerte auf Kupferblechen abhängig von der Vorbehandlung und Beschichtungsvariante gezeigt. Beide Beschichtungen wurden in einem Abscheidungszyklus appliziert. Die Schichtdicke beträgt bei der Beschichtung 1 ca. 250 nm, abgeschieden bei einer geringen Verfahrgeschwindigkeit. Die Beschichtung 2 weist eine Schichtdicke von ca. 10 nm auf und wurde bei einer stark erhöhten Geschwindigkeit der Düse abgeschieden.

2.1.6.5 Fazit

Die Übertragung der bis zu diesem Arbeitspaket gesammelten Erkenntnisse auf die Realbauteile und Testboards gelang aufgrund von Anpassungen einzelner Prozessparameter. Damit konnte die generelle Einsatz- und Übertragungsfähigkeit der untersuchten Prozesse bestätigt werden.
Die Haftung lässt sich durch eine an die Oxidstruktur der Substratoberfläche angepasste Plasma-Vorbehandlung sowie eine Optimierung der Schicht selbst deutlich verbessern.
Dennoch zeigte sich speziell im Hinblick auf eine Übertragung der im Forschungsvorhaben mit siliziumorganischen Precursoren generierten Ergebnisse, dass es für einen Industrieprozess noch Optimierungs- und Anpassungsarbeiten bedarf.

2.1.7 Arbeitspaket 7: Applikation auf OLED´s

Ziel der Untersuchungen in diesem Arbeitspaket war die Sperrwirkung der siliziumorganischen, plasmapolymeren Schichten gegenüber Wasserdampfmigration. Hierzu wurden Versuche an Modell-OLED´s durchgeführt, die aus einem zwischen zwei dünnen Glasplatten befindlichen Kalzium-Spiegeln bestanden.

2.1.7.1 Beschichtung von Modell-OLED´s

Die Beschichtung der Klebung bzw. Dichtkanten der Modell-OLED´s erfolgte an dem im AP 5 aufgebauten schnellen xyz-Verfahrsystem. Dazu mussten erhöhte Geschwindigkeiten bei der Beschichtung verwendet werden, um die Temperatursensitivität der Verklebung an den Modell-

OLED´s im Kantenbereich zu berücksichtigen. Die zu beschichtenden Bereiche wurden mit einer Einzelspur versehen, wie in Abbildung 45 dargestellt. Zur Ermittlung der Schichtdickenverteilung wurden zunächst Siliziumwafer (Abbildung 46) beschichtet.

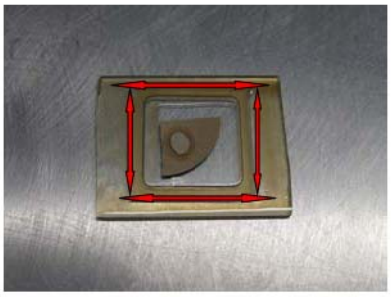


Abbildung 45: Aufnahme einer Modell-OLED - die zu beschichtenden Kantenbereich der Verkapselung sind mit roten Pfeilen markiert (Modell-OLED´s von Siemens zur Verfügung gestellt)

Die infolge der intensiven Verfahrspuren ausgebildeten Schichtdickengradienten sind anhand der sich ausbildenden, dickenabhängigen Farbunterschiede der siliziumorganischen Schicht zu erkennen. Dabei kommt es an den Eckpunkten zu Schichtdickenüberhöhungen, die in Tabelle 7 am Beispiel einer mit Druckluft abgeschiedenen Beschichtung vermessen wurden.

Abbildung 46: Beschichtete Siliziumwafer zur Bestimmung der Schichtdicke im Kantenbereich der OLED Verkapselung (von links nach rechts: Parameter 1-3, Schichtdicken siehe Tabelle 7)

Parameter-nummer	Schichtdicke Mitte [nm]	Schichtdicke Kante [nm]	Schichtdicke Ecke [nm]
1	**141**	**220**	**314**
2	**148**	**207**	**293**
3	**100**	**152**	**215**

Tabelle 7: Schichtdicken in der Fläche und dem Kantenbereich bei der Beschichtung der Modell OLED´s

Die Diffusionsversuche der Firma SIEMENS zeigten jedoch keine signifikant reduzierte Feuchteaufnahme der Kalziumspiegel, welche als OLED-Modellmaterial verwendet wurden. Für weitere Tests wurde die Sperrwirkung in einer Versuchsapparatur an beschichteten Folien bei der Firma SIEMENS sowie an Wafer-Level Packages der Firma EPCOS untersucht.

2.1.7.2 Weiterführende Versuche zur Barrierewirkung siliziumorganischer Schichten

Basierend auf den Erkenntnissen vorangegangener Arbeitspakete wurden die weiteren Versuche auf PET-Folien mit einer Dicke von 50µm durchgeführt.

Dazu wurden Folien sowohl ein- wie auch beidseitig in variierender Zyklen und Schichtdicke analysiert. Die Schichtabscheidung wurde anhand der Verfahrgeschwindigkeit, dem Sauerstoffgehalt des Ionisationsgases, dem Abstand zwischen Substrat und Düsenkopf wie auch der HMDSO Menge variiert.
Keiner der getesteten Parameter erzielte in der Prüfung eine Reduzierung der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit. Vermutlich wurde die Folie durch den thermischen Einfluss bei der Beschichtung derart verändert, dass eine eventuelle Sperrwirkung nicht zum Tragen kommt.

Neben diesen Untersuchungen wurden weitere Barriereschichten unter Variation des Sauerstoffgehalts im Ionisationsgas auf Wafer-Level-Packages der Firma EPCOS abgeschieden und Auslagerungstests unterzogen. Der Vorteil bestand hier in der besseren Verträglichkeit der Bauteile im Hinblick auf eine größere Behandlungsintensität und verringerte Temperatursensitivität. Die abgeschiedenen Schichten sollten die Sperrwirkung gegen Feuchtigkeit im Bereich der Übergangszone zwischen den beiden Wafersubstraten erhöhen.
Wie bei Proben von Siemens ließen sich auch bei der Applikation der Schichten auf die Bauteile von EPCOS keine relevante Reduzierung der Feuchtigkeitsaufnahme nachweisen.

2.1.7.3 Fazit

In den Untersuchungen konnte keine signifikante Sperrwirkung der plasmapolymeren Schichten gegenüber Wasserdampf erreicht werden. In Übereinstimmung mit den Projektpartnern wurden diese Untersuchungen nicht weiter verfolgt, sondern vielmehr der Schwerpunkt zur defektfreien Beschichtung und die Applikation auf Realbauteile zum Alterungsschutz intensiver verfolgt.

2.1.8 Arbeitspaket 8: Reparier- und Rezyklierbarkeit plasmapolymerer Beschichtungen

Die Reparierfähigkeit einer Schutzbeschichtung ist besonders bei Einzelanfertigungen von Elektronikkomponenten ein entscheidendes Kriterium. Ziel dieses Arbeitspaketes war es somit, die Wiederverwendbarkeit der bestehenden Schichten nach einer Reparatur einzelner Komponenten zu untersuchen.

2.1.8.1 Reparaturfähigkeit von plasmapolymeren Beschichtungen

Bei der Reparaturfähigkeit einer plasmapolymeren Schicht geht es um das Entfernen eines beschichteten Lötkontaktes und dem Wieder-Einlöten der ersetzten Komponente vor dem erneuten Beschichten.
Das Schema der Behandlungsschritte bei dem Vorgang ist in Abbildung 47 dargestellt.

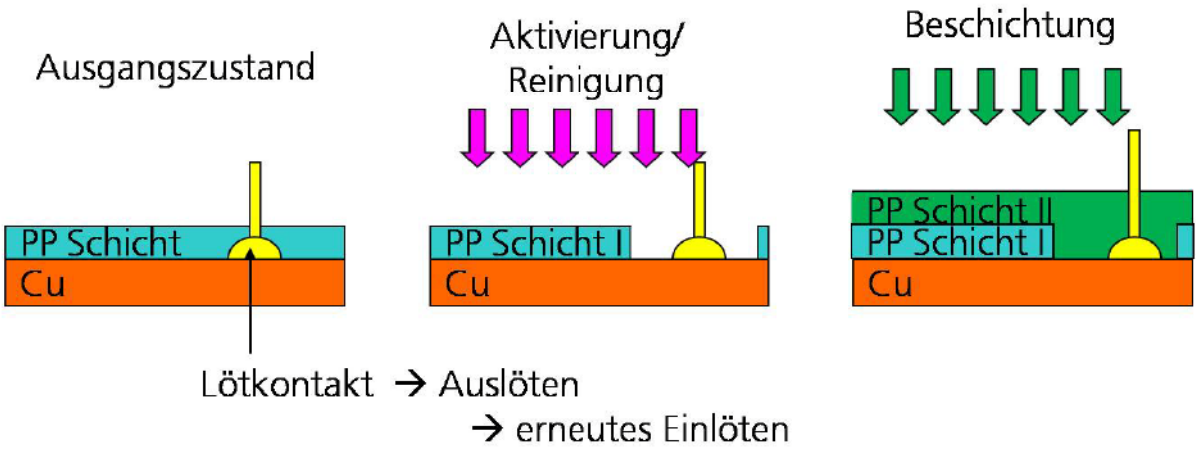


Abbildung 47: Schema der Behandlungsschritte bei der Reparatur eines Bauteils durch Aus- und erneutes Einlöten

Zum Vorversuch wurden Schichten auf PVD-Kupfer abgeschieden und definiert durch Anritzen zerstört. Anschließend erfolgte eine erneute Plasma-Vorbehandlung mit nachfolgender Plasmabeschichtung. Die Defektbildung nach einem $AgNO_3$-Tropfentest ist in Abbildung 48 dargestellt.

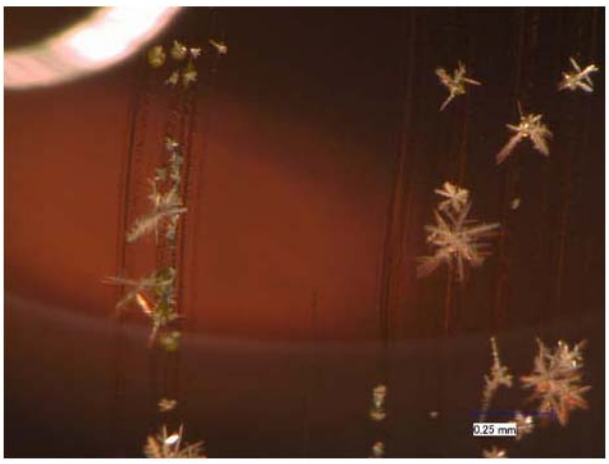


Abbildung 48: Defekte nach der erneuten Beschichtung mit vorheriger DL-Plasmaaktivierung der Oberfläche – ($AgNO_3$-Tropfentest)

Hier wurde für eine erneute Beschichtung zunächst eine DL-Plasma-Aktivierung der Schicht mit anschließender Beschichtung mit einem DL-Plasma bei mittlerer Leistungsdichte und mittlerer Monomermenge sowie mittlerem Düsenabstand gewählt. Die Schichtabscheidungsparameter waren dabei gleich zu denen der ursprünglich aufgebrachten Schicht.

Die Schicht hatte sich in dem Arbeitspaket zur Schichtoptimierung (AP 4) bereits bei geeigneter Plasma-Vorbehandlung durch eine geringe Defektdichte ausgezeichnet. Darum wurde diese nicht verändert.
Die Optimierung erfolgte hier durch die Untersuchung der Auswirkung der Plasma- Vorbehandlung auf die Defektdichte der erneuten Beschichtung.

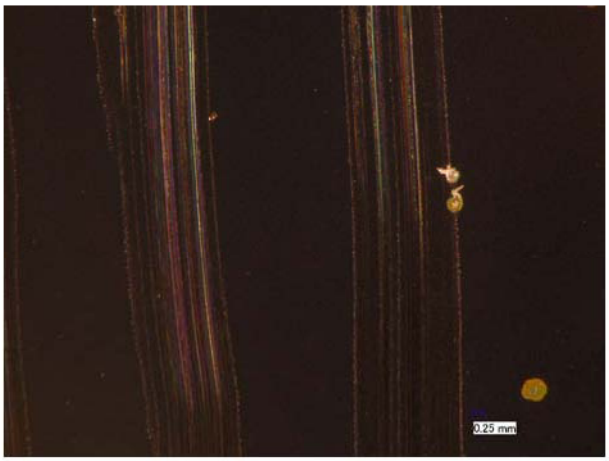


Abbildung 49: Defekte nach der erneuten Beschichtung mit vorheriger Stickstoff-Plasmaaktivierung der Oberfläche – nach der Optimierung ($AgNO_3$-Tropfentest)

In Abbildung 49 ist das Ergebnis des $AgNO_3$-Tropfentest nach der erneuten Plasma-Vorbehandlung und Beschichtung gezeigt. Durch die Variation des Leistungseintrages über die

Variation des Abstandes und des Ionisationsgases bei der Plasma-Vorbehandlung wurde die Defektdichte deutlich gesenkt.
Des Weiteren wurden Proben mit Lötpunkten der Firma Siemens beschichtet, die Lötpunkte in einem Lötbad erneut aufgeschmolzen und anschließend wiederum einer Plasma-Vorbehandlung und Beschichtung unterzogen.

2.1.8.2 Rezyklierbarkeit von plasmapolymeren Beschichtungen

Die Rezyklierbarkeit der plasmapolymeren Beschichtungen nach einer Reparatur oder eines mechanischen Defektes konnte durch die im vorherigen Abschnitt beschrieben Ergebnisse belegt werden. Rezyklierbarkeit wird hier dahingehend verstanden, das die plasmapolymere Schicht um die Reparaturstelle herum nicht ersetzt werden muss. Hier ist die Abstimmung der Plasma- Vorbehandlung und Beschichtung auf die bereits applizierte erste Beschichtung von großer Bedeutung, wie die beiden Abb. 48 und 49 deutlich zeigen.

2.1.8.3 Fazit

Durch die in diesem Arbeitspaket durchgeführten Untersuchungen konnte erreicht werden, dass die Reparaturfähigkeit der in diesem Forschungsvorhaben untersuchten plasmapolymeren Schichtsysteme gewährleistet ist. Wichtig für den erfolgreichen Einsatz der Technologie ist eine angepasste Prozessführung, die auf die bestehenden Schichtsysteme zugeschnitten ist.

2.1.9 Arbeitspaket 9: Technologische Betrachtung und Definition eines Fertigungskonzepts

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens zeigen eine gute Verwendbarkeit siliziumorganischer, plasmapolymerer Schichten zum Barriereschutz auf Elektronikbauteilen. Durch die Inline-fähigkeit des Systems sowie die Vermeidung von chemischen Abfällen und dem Wegfall einer thermischen Nachhärtung konnte mit dem untersuchten System eine potentielle Möglichkeit zur Ergänzung / Ersatz etablierter Schutzlacksysteme aufgezeigt werden.

2.2 Nutzen / Verwertbarkeit

Die Inline-fähigkeit des untersuchten Atmosphärendruck-Plasma-Düsensystems weist durch einen geringen Platzbedarf und durch die Möglichkeit von hohen Prozessgeschwindigkeiten gute Ergänzungsmöglichkeiten zu bestehenden Systemen auf. Die Qualität der Barriereschutzschichten ist zum Teil ausreichend, für den direkten Einsatz in einer Produktionslinie wäre jedoch noch eine Anpassung / Prozessadaption an die Produktionslinie notwendig. Durch die möglichen Prozessgeschwindigkeiten und dem Wegfall von energieintensiver Nachbehandlungen könnten die Produktionszeiten verkürzt werden wodurch sich die Option zur potentiellen Kostensenkung ergibt.
Die Definition eines Fertigungskonzeptes findet sich in den Abschlussberichten der Industriepartner.

2.3 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Weitere Neuentwicklungen zur Abscheidung plasmapolymerer Schichten mittels eines inlinefähigen AD-Plasmadüsensystems wurden während des Projektzeitraumes beispielsweise auf

Magnesium von der Firma Inovent mit einem AD-Plasmasystem der Firma TIGRES durchgeführt [Horn2009].
Neben diesem wurden auch grundlegende Untersuchungen zur plasmapolymeren Schichtabscheidung mittels eines AD-Plasmasystems der Firma Reinhausen-Plasma durchgeführt [Bringmann2009].
Im Bereich der Oberflächenreinigung vor dem Bonden in der Mikroelektronik wurde während der Projektlaufzeit grundlegende Untersuchungen zum plasmaunterstützen Reinigen von Goldchips durchgeführt [Koo 2008]. Diese Arbeiten bestätigen die Verbesserung der Bondfähigkeit auf Gold nach einer Plasma-Reinigung der Oberfläche.
Bei der Entwicklung von AD-Plasmadüsensystemen zur Abscheidung von metallischen Schichten sind erste Systeme am Markt verfügbar. Das System „Plasmadust" der Firma Reinhausen-Plasma verwendet eine bogenähnliche Entladung. Für die Abscheidung metallischer Schichtspuren werden dabei Metallpulver in die Düse eingespeist und in einer Art Plasmaspritzprozess auf die Oberfläche abgeschieden. Aufgrund der Strömungsdynamik führt das System jedoch zu relativ breiten Strukturen und ist daher nur begrenzt zur Abscheidung von Leiterbahnen geeignet.

Während des Projektzeitraums wurde ein AIF Projekt (14.817 N) abgeschlossen, das sich mit der Erforschung der AD-Plasmapolymerisation für die Haftvermittlung von Klebungen auf Aluminium befasste. Die Ergebnisse zeigten sowohl eine deutliche Verbesserung der Adhäsion als auch eine verbesserte Langzeitstabilität der Klebungen [Lommatzsch2009a].

Entwicklungen von Systemen zur lokalen Schichtabscheidung mittels AD-Plasma-Düsensystemen:
Für metallische Substrate (Aluminium) wurde während des Projektzeitraumes eine Korrosionsschutzwirkung für lokal applizierte plasmapolymere Schichten nachgewiesen. Die mit dem gleichen AD-Plasmasystem wie in diesem Projekt hergestellten Schichten lassen sich sowohl lokal als auch flächig applizieren [Lommatzsch2009,Wilken2009].
Zur Schichtbildung und den dabei erzielbaren Schichtabscheideraten mit dem im Projekt verwendeten Plasma System wurden auch Arbeiten von anderen Forschergruppen begonnen [Khonsari2010]. Die Untersuchungen schlossen einen Vergleich der erzielten Schichtabscheideraten mit den in der Literatur für andere AD-Plasmaquellen veröffentlichten Ergebnissen ein.

Haftungsvermittlung auf Kupferoberflächen:
Die Einflüsse einer ND-Plasmabehandlung auf die Haftungsvermittlung für epoxidbasierte Klebstoffe auf Kupferoberflächen wurden von Borges untersucht [Borges2009]. Dabei zeigten sich für dieses ND-Plasma mit einer Anregungsfrequenz von 2,45 GHz Haftungsverbesserungen durch die Reinigung der Oberfläche sowie der Anbindung funktioneller Gruppen auf der Kupferoberfläche durch die Verwendung eines geeigneten Precursors in der Plasmapolymerisation.
Untersuchungen zur Schichtbildung und Zusammensetzung mittels anderen AD-Plasma Jet Systemen:
Unter Verwendung eines APPJ mit 27,14 MHz Anregung wurden in einem Argonplasma Untersuchungen zur lokalen Beschichtung mit siliziumorganischen Schichten durchgeführt [Schäfer2008]. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen war die lokale Schichtzusammensetzung bei einer stationären Schichtabscheidung Die Abscheiderate war dabei mit 0.25–23 nm s^{-1} deutlich geringer als bei dem im Projekt verwendeten Plasmasystem .

Die flächige Abscheidung von Korrosionsschutzschichten auf Stahl mit AD-Plasmasystemen mit einer Dieelectric Barrier Discharge (DBD) wurde während des Projektzeitraumes von mehreren Gruppen untersucht [Bardon2007 / Bour 2008]. Beide Untersuchungen zeigten das große Potential zum Schutz metallischer Oberflächen vor korrosiven Einflüssen durch die abgeschiedenen Barriereschichten. Allerdings sind diese Barriere-Entladung nicht für die Behandlung 3-dimensionaler Proben, wie zum Beispiel Leiterplatten oder elektronischer Bauelemente geeignet.

Die Korrosionsschutzwirkung von plasmapolymeren Multilagen-Schichtsysteme mit einem DBD-Plasma-Torch wurde von Barchiche et. al. untersucht [Barchiche2009].

Die Einflüsse des verwendeten elektrischen Anregungsmodus einer DBD Entladung auf den Precursor und den daraus resultierenden Einflüssen auf eine Korrosionsschutzschicht wurden auf Aluminium untersucht [Boscher2010].

Die insgesamt steigende Zahl an Publikationen zur Schichtabscheidung mittels AD-Plasmen und AD-Plasmadüsensystemen unterstreicht die wachsende Bedeutung des Forschungsgebietes. Die in [Khonsari2010] dargestellten Schichtabscheideraten zeigen, dass das in diesem Projekt verwendete Plasmadüsensystem die höchsten Abscheideraten aufweist. Vor diesem Hintergrund und der Förderung nationalen Know-Hows sind weitere Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet erforderlich, um einen zurzeit vorhandenen technologischen Vorsprung in Deutschland beibehalten zu können.

2.4 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Bereits erfolgte Veröffentlichungen:

C. Regula, J. Ihde, A. Keil, R. Wilken, A. Hartwig, U. Lommatzsch: „Influence of pre-treatment on the adhesion and protective properties of plasma polymer films deposited by an atmospheric pressure plasma jet on Ag and Cu surfaces“ , 19.th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), Bochum, 27.-31. Juli 2009

C. Regula, J. Ihde, U. Lommatzsch, R. Wilken, „Corrosion protection of copper surfaces by an atmospheric pressure plasma jet treatment“ , 12. International conference on plasma surface engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen 13.-17. September 2010, veröffentlicht in einer Sonderausgabe von Surface and Coatings Technology (SCT)

C. Regula, J. Ihde, U. Lommatzsch, R. Wilken, „Abscheidung von haftvermittelnden Schichten mittels Atmosphärendruck Plasmen“ , 6. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Gera, 7.-9. September 2010

C. Merten, C. Regula, „IR-Mikroskopische Untersuchungen an plasmapolymeren Schutzbeschichtungen“, Bruker Anwendertreffen, Ettlingen, 23.-24. November 2010

Geplante Veröffentlichungen:

C. Regula, T. Lukasczyk, J. Ihde, R. Wilken, „Corrosion protection of metal surfaces by atmospheric pressure plasma jet treatment“, 7. th Coating Science International, Nordwijk, 27. Juni – 1.Juli 2011

Neben den o.g. Vorträgen und Veröffentlichungen ist die breite Streuung der Projektergebnisse sowohl durch Veröffentlichungen in praxisrelevanten Fachzeitschriften wie Adhäsion Kleben und Dichten, Farbe und Lacke und JOT als auch durch Vorträge auf Fachveranstaltungen geplant.

Anhang: Literaturverzeichnis

Literatur:

[Barchiche2008] Barchiche C.E., Duday D., Choquet P., Rocca E., Borges J.N. , 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Séville, Spanien, 7-12 September 2008

[Barchiche2009] Barchiche C.E., Duday D., Choquet P., Migeon H.N., Rocca E. , Electrochimica Acta 54 , 2009, 5789-5795

[Bardon2007] Bardon, J.; Bour, J.; Aubriet, H.; Ruch, D.; Verheyde, B.; Dams, R.; Paulussen, S.; Rego, R. & Vangeneugden, D. *„Plasma Processes Polym., WILEY-VCH Verlag,* 2007, *4*, 445-449

[Bour2008] Bour, J.; Bardon, J.; Aubriet, H.; Frari, D. D.; Verheyde, B.; Dams, R.; Vangeneugden, D. & Ruch, D. , *Plasma Processes and Polymers,* 2008, *5*, 788-796

[Borges2009] Borges J.N., Belmonte T., Guillot J., Duday D., Moreno-Couranjou M., Choquet P., Migeon H.N. , Plasma Processes and Polymers 6,2009, 490-495

[Boscher2010] Boscher N.D., Choquet P., Duday D., Verdier S., Plasma Processes and Polymers 7, 2010, 163-171

[Bringmann2009] Bringmann, P.; Rohr, O.; Gammel, F.J.; Jansen, I., *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, 496–502

[Horn2009] Horn, K.; Pfuch, A.; Schidt, J., Galvanotechnik, 2009, 1976-1979

[Khonsari2010] Arefi-Khonsari,F., Pulpytel, J., Bhatt, S., Micheli, V., Laidani, N., PSE Conference 2010 Garmisch-Partenkirchen, Vortrag OR 1301

[Koo2008] Koo, J.-M.; Lee, J.-B.; Moon, Y.; Moon, W.-C. & Jung, S.-B. , *Journal of Physics: Conference Series,* 2008, *100*, 012034

[Lommatzsch2009] Lommatzsch, U. & Ihde, J. , *Plasma Processes and Polymers,* 2009, *6*, 642-648

[Lommatzsch2009a] Lommatzsch, U. & Ihde, J. , *Metalloberfläche,* 2009, *63*, 20-23

[Müller-Reich 2002] C. Müller-Reich; R. Meyer: Plasmapolymere Beschichtungen mittels potentialfreier Atmosphärendruck-Plasmen. Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Bremen, Abschlussbericht des Kooperationsprojektes KF 0045801KUL9

[Reinhausen] Plasmadust: Die Revolution in der Beschichtungstechnik, Produktbroschüre der Firma Reinhausen Plasma

[Schäfer2008] Schaefer, J.; Foest, R.; Quade, A.; Ohl, A. & Weltmann, K.-D., *Journal of Physics D: Applied Physics,* 2008, *41*, 194010

[Wilken2009] Wilken, R.; Ihde, J. & Degenhardt, J. , *Vakuum in Forschung und Praxis,* 2009, *21*, 34-38