

5 Deposition von Nanopartikeln im homogenen elektrischen Feld

In diesem Kapitel werden nach der Beschreibung der verwendeten Versuchsanlage die makroskopischen Aspekte der Deposition (Phase 1) von einfach geladenen, monodispersen Partikeln im Größenbereich zwischen 10 nm und 80 nm im ESP erörtert. Zunächst erfolgt eine Beschreibung der Partikelverteilung über dem Substrat, die sich aufgrund des Strömungsfeldes und der Brownschen Bewegung ergibt. Weiterhin wird die Abhängigkeit der Deposition von den Parametern Partikeldurchmesser und elektrische Feldstärke im betrachteten Modellsystem experimentell und theoretisch untersucht. Dabei wird zunächst nur die makroskopische Verteilung der Partikel auf dem Substrat betrachtet, die sich anhand der Ausdehnung des Depositionsbereiches und der Homogenität der Belegung beurteilen läßt. Durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der theoretischen Untersuchung des Depositionsvorganges anhand des Trajektorienmodells erfolgt dann eine Analyse der Parameter, die die Phase 1 des Depositionsprozesses maßgeblich beeinflussen.

5.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die für diese Arbeit wichtigen Aspekte der Partikelsynthese sind, daß ein Testaerosol bereitzustellen ist, daß monodisperse Partikel im Größenbereich zwischen 5 nm und 100 nm liefert. Zudem ist eine kugelförmige Form der Partikel wesentlich, um eine Vergleichbarkeit mit der Computersimulation zu gewährleisten. Die Partikelkonzentration muß in einem Bereich liegen, der nach oben dahingehend begrenzt ist, daß Wechselwirkungen der Partikel in der Gasphase vernachlässigbar sind und eine Agglomeration der Partikel in dieser Phase praktisch ausgeschlossen ist. Die untere Grenze der Konzentration ergibt sich aus der Realisierbarkeit ausreichend hoher Belegungsdichten. Für die gezielte Anordnung von Partikeln auf der Substratoberfläche wird –wie aus den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 3 folgt– eine Kraft benötigt, die von außen an das Partikel angreift, die sie aus der zufälligen Verteilung und ihrer zufällig gerichteten Bewegung in der Gasphase auf das Substrat überführt. Dies ist, wie im Verlauf der Arbeit zu zeigen ist, im gegebenen System nur über Coulombsche Wechselwirkungen zu bewerkstelligen. Es folgt daraus, daß die Partikel elektrisch geladen sein müssen.

Generierung des Testaerosols

In Abbildung 5.1 ist der Versuchsaufbau, der in /45/ detailliert beschrieben wurde, zur Generierung des Testaerosols schematisch dargestellt. Die Aerosolerzeugung erfolgt nach dem Prinzip des Scheibel-Generators /46/. In einem Keramikrohr wird ein Keramikscheibchen deponiert, welches das Partikelmaterial enthält. Das Rohr wird mit Hilfe eines Ofens auf eine konstante Temperatur erhitzt, bei der das Partikelmaterial verdampft. Der Dampf wird durch

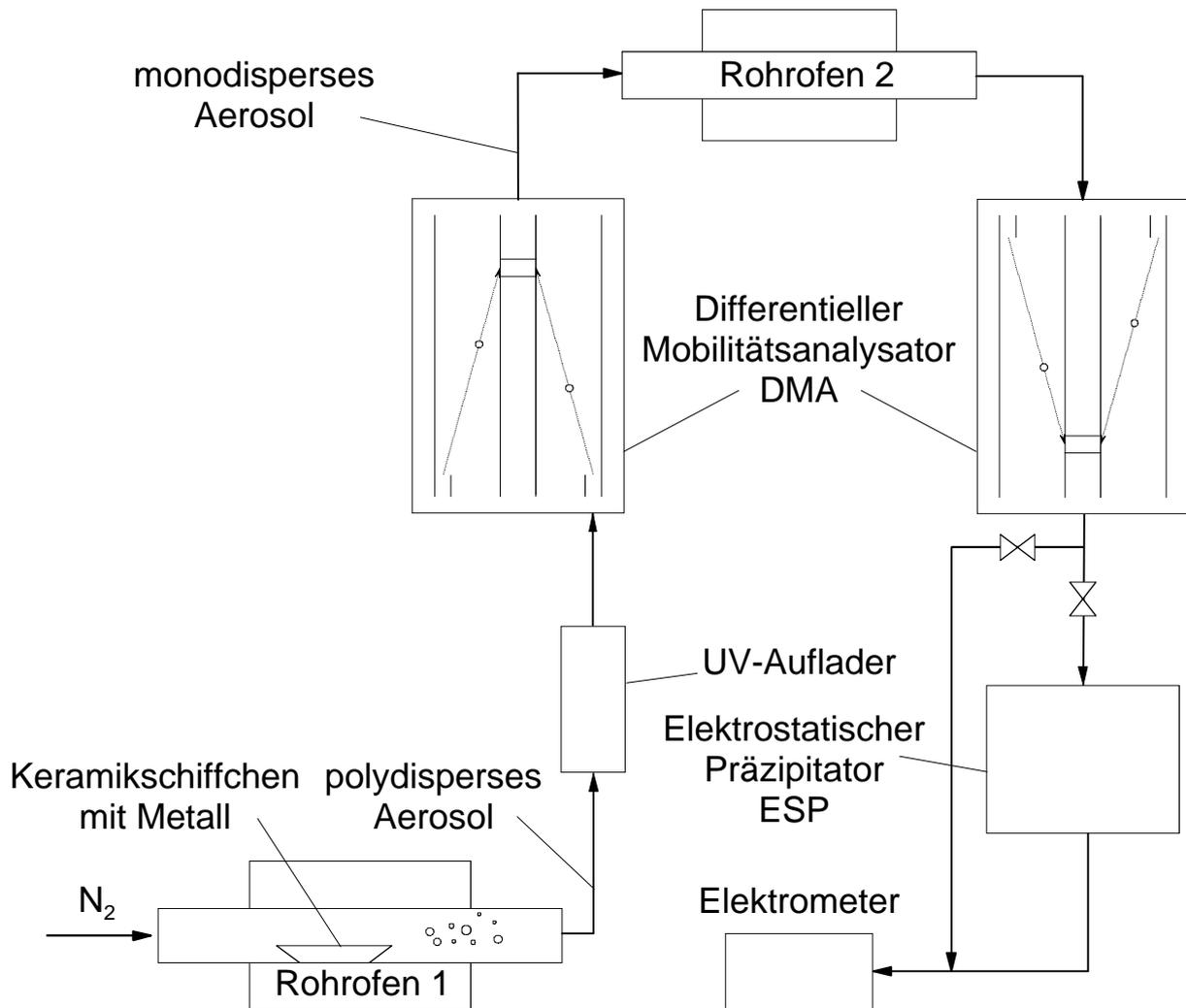


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage

ein inertes Trägergas, in diesem Fall hochreinem Stickstoff, in die kühleren Bereiche des Rohres transportiert. Dort erfolgt eine homogene Nukleation des Dampfes. Weiter stromabwärts wachsen die Partikel aufgrund von heterogener Kondensation bzw. Koagulation zu Agglomeraten. Hinter dem ersten Ofen ist eine Eximerlampe angeordnet, mit der diese Agglomerate bimodal aufgeladen werden. Bei Partikelkonzentrationen von $10^7 - 10^8 \text{ \#/cm}^3$, liefert die Lampe eine Ladungsverteilung, die in etwa der Boltzmannverteilung entspricht [47]. Daraus folgt, daß aufgrund ihrer geringen Größe, der überwiegende Teil der geladenen Agglomerate im betrachteten Größenbereich eine einzelne positive oder negative Elementarladung trägt und mehrfach geladene Partikel vernachlässigt werden können. Die geladenen Agglomerate werden durch einen **Differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA)** zur Selektion von Partikeln mit gleicher elektrischer Mobilität geleitet, die bei gleicher Ladung denselben Partikeldurchmesser aufweisen. In einem zweiten Rohrofen werden die Agglomerate zu kugelförmigen Partikeln gesintert [45]. Da der Sintervorgang zu einer Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung führt, wird ein zweiter DMA verwendet zur Selektion einer monodispersen Größenfraktion. Beide DMA's werden bei einem Aerosolvolumenstrom von $1,68 \text{ lmin}^{-1}$, mit 10 lmin^{-1} Schleiergas (ebenfalls hochreiner Stickstoff) betrieben. Die zweifa-

che Größenselektion der Partikel führt zu einer deutlichen Reduzierung der Partikelkonzentration. Die optimalen Versuchsbedingungen hinsichtlich der Partikelkonzentration im Testaerosol werden bei einem Partikeldurchmesser um 30 nm mit Indium als Partikelmaterial erzielt, wobei die Konzentration ca. $5 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$ beträgt. Die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration erfolgt mit einem Elektrometer.

Tabelle 5.1 enthält die wichtigsten Aerosolparameter, die am Eingang der Depositionskammer vorliegen. Zusammenfassend gilt für die Prozeßparameter, daß das Aerosol bestehend aus hochreinem Stickstoff und einer Partikelphase mit maximal 10^6 einfach positiv oder negativ geladenen, monodispersen Partikeln pro Kubikzentimeter bei Normalbedingungen in den ESP einströmt. Dort erfolgt dann wie in Kapitel 2 beschrieben die Deposition der Partikel.

Tabelle 5.1: Aerosolparameter bedingt durch die Partikelsynthese

Gasart	N ₂
Volumenstrom	1680 cm ³ min ⁻¹
Geschwindigkeit	3 ms ⁻¹
Temperatur	Umgebungstemperatur ⇒ 293 K
Druck	Umgebungsdruck ⇒ 1013mbar
Partikel	monodispers, 5 nm - 80 nm, einfach geladen
Partikelkonzentration	$10^4 \text{ \#/cm}^3 - 10^6 \text{ \#/cm}^3$

5.2 Bestimmung der Depositionswahrscheinlichkeit aufgrund der Brownschen Bewegung

Depositionsexperimente ohne elektrisches Feld haben gezeigt, daß auch nach Depositionszeiten von mehreren Stunden keine Partikel auf dem Substrat gefunden werden konnten. Dieses Ergebnis läßt sich anhand des Trajektorienmodells wie folgt erklären. Zunächst wird die Partikelverteilung innerhalb der Geschwindigkeitsgrenzschicht über dem Substrat dargestellt, um Erkenntnisse über die Depositionswahrscheinlichkeit aufgrund des Strömungsfeldes und der Brownschen Bewegung zu gewinnen. Bei den Untersuchungen wird von der Annahme ausgegangen, daß die Partikel aufgrund des laminaren Strömungsprofils homogen über den gesamten Querschnitt des Aerosoleinlasses verteilt sind. Daraus folgt, daß die Wahrscheinlichkeit ein Partikel auf einer Stromlinie zu finden für alle Stromlinien gleich ist. Aus dem bekannten Strömungsprofil im Einlaß (vgl. Abbildung 2.3) ergibt sich damit der Partikelstrom in Abhängigkeit vom Abstand zur Staupunktlinie. Aus dem Strömungsprofil ist zu erkennen, daß ein Partikel, das sich im Eintritt am Rand des Jets befindet, nach der Umlenkung in etwa 1 mm Höhe parallel zum Substrat transportiert wird. Die Strömungsgeschwindigkeit über dem Substrat (bis ca. 5 mm vom Staupunkt) liegt dabei während des gesamten Transportvorganges

zwischen zwei und drei Meter pro Sekunde, also eine Größenordnung über der mittleren Geschwindigkeit eines 30 nm großen Partikels aufgrund der Brownschen Bewegung (ca. 0,3 m/s). Partikel, die in der Nähe der Staupunktlinie zum Substrat transportiert werden, befinden sich nach der Umlenkung sehr dicht ($< 100 \mu\text{m}$) über der Substratoberfläche. In diesem Fall nimmt die Strömungsgeschwindigkeit von ca. 3 m/s auf deutlich unter 0,1 m/s ab, die Trajektorie wird also in diesem Bereich stark von der Brownschen Bewegung beeinflusst. Zur Veranschaulichung des Transportvorganges werden zwei Kontrollebenen betrachtet, die senkrecht auf dem Substrat und zum Strömungsprofil stehen. Eine Ebene wird in einer Entfernung von 3 mm vom Staupunkt angeordnet, die andere in einer Entfernung von 5 mm. Die Wahl der Positionen liegt darin begründet, daß die Strömung dort lediglich Geschwindigkeitskomponenten parallel zum Substrat aufweist. Desweiteren befinden sich, aufgrund der Kantenlänge der verwendeten Substrate von ca. 10 mm, beide Ebenen noch über dem Substrat.

In Abbildung 5.2 ist der Partikelstrom pro Stunde in Abhängigkeit von der Höhe über dem Substrat, bezogen auf einen Streckenabschnitt in der Kontrollebene von $1 \mu\text{m}$, dargestellt. Das linke Diagramm stellt die Verteilung in einem Abstand von 3 mm, das rechte in einem Abstand von 5 mm vom Staupunkt dar. Aus den beiden Diagrammen geht hervor, daß ohne elektrisches Feld die Anzahl der Partikel in unmittelbarer Nähe des Substrates sehr gering ist.

In Abbildung 5.2 werden die Partikel nicht erfaßt, die aufgrund diffusiver Verluste vor Erreichen der Kontrollebenen deponiert werden. Diese Verluste können ermittelt werden, in dem die Trajektorien von Partikeln, die aus einem Kreis mit einem Radius von ca. $100 \mu\text{m}$ um den Staupunkt die Depositionskammer betreten, berechnet werden. Diese Partikel werden nach

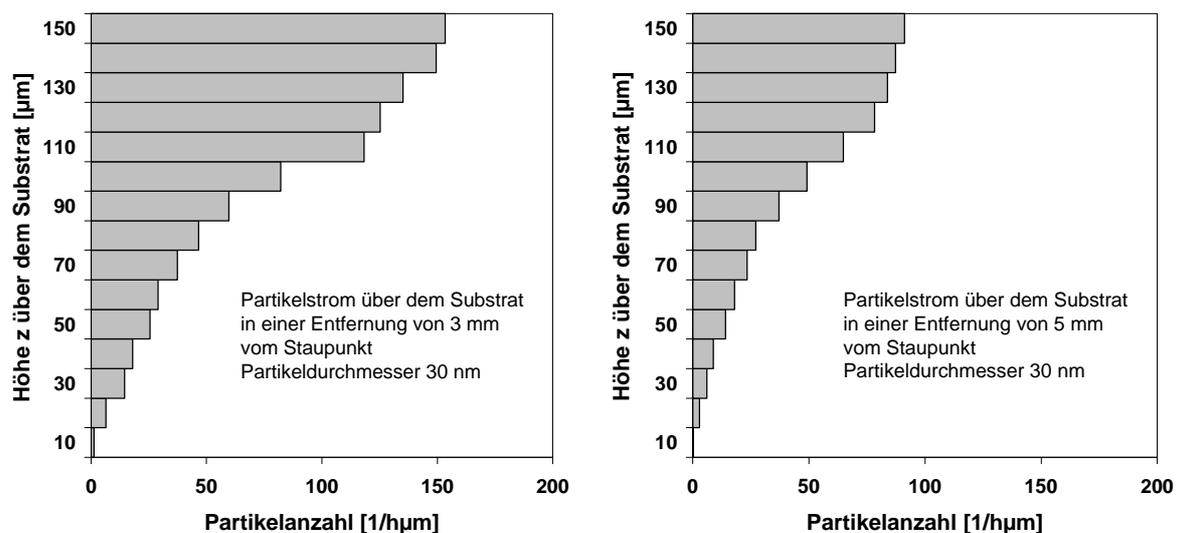


Abbildung 5.2: Der Partikelstrom über dem Substrat 3 mm (links) bzw. 5 mm (rechts) neben dem Staupunkt in Abhängigkeit von der Höhe z

der Umlenkung der Strömung in einer Höhe zwischen $z = 0$ und $z = 100 \mu\text{m}$ über dem Substrat transportiert. Für die Berechnung der Depositionswahrscheinlichkeit im Bereich der Elektrodenfläche wurden 10000 Trajektorien ausgewertet, deren Startkoordinaten entsprechend der Partikelverteilung im Aerosoleinlaß in y -Richtung zwischen $y = 0$ und $y = 100 \mu\text{m}$ verteilt waren und in der Höhe bei $z = 19 \text{ mm}$ (Aerosoleinlaß) lagen. Bei den Rechnungen wurde das Strömungsprofil, die Brownsche Bewegung, die Bildkraft ($q_I = -1$) und die van der Waals Kraft zwischen Partikel und Substrat berücksichtigt, wobei der Einfluß der beiden letztgenannten vernachlässigbar ist. Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen. Es wurde dabei die Depositionswahrscheinlichkeit in eine Belegungsichte pro Stunde bei einer Partikelkonzentration im Aerosoleinlaß von $5 \cdot 10^5$ Partikeln pro Kubikzentimeter umgerechnet. Die Ergebnisse sind damit direkt mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar. In dem Diagramm ist die Belegungsichte über dem Abstand vom Staupunkt aufgetragen. Es ergibt sich ein Profil, daß einen scharfen Peak direkt um den Staupunkt herum aufweist. In diesem Bereich ist die Depositionswahrscheinlichkeit sehr nahe bei eins, da die Trajektorie aufgrund der Nähe zum Staupunkt quasi auf der Elektrode endet. In dem Bereich zwischen $100 \mu\text{m}$ und ca. $1000 \mu\text{m}$ ist die Belegungsichte nahezu konstant bei $0,3$ Partikeln pro Quadratmikrometer. Durch die Abscheidung der Partikel in diesem Bereich kommt es zu einer Verarmung der Konzentrationsgrenzschicht, die dazu führt, daß bei größeren Abständen vom Staupunkt kaum noch Partikel abgeschieden werden (vgl. Abbildung 5.2). Das ist darauf zurückzuführen, daß aufgrund der höheren Strömungsgeschwindigkeit in Bereichen über $z = 100 \mu\text{m}$ die Zeit für einen diffusiven Transport von Partikeln in die Nähe der Substratoberfläche nicht ausreicht.

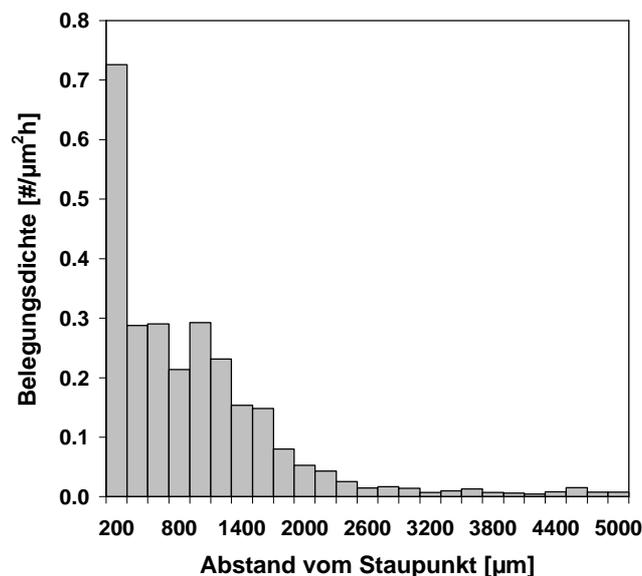


Abbildung 5.3: Berechnete Belegungsichte in Abhängigkeit vom Abstand vom Staupunkt aufgrund diffusiver Abscheidung von einfach geladenen 30 nm großen Indiumpartikeln auf Siliziumoxid nach einer Depositionszeit von 1 h

Diese Berechnungen zeigen, warum bei Experimenten ohne elektrisches Feld keine Partikel gefunden wurden. Zum einen werden nur in einem sehr kleinen Bereich in unmittelbarer Nähe des Staupunktes Partikel auf dem Substrat abgeschieden und zum anderen ist die Belegungsichte so gering, daß es sehr schwer ist, die wenigen Partikel mit dem Rasterelektronenmikroskop überhaupt nachzuweisen.

5.3 Abhängigkeit der Deposition vom Partikeldurchmesser

Da die elektrische Mobilität der Partikel sowie der Diffusionskoeffizient stark vom Durchmesser abhängen, hat die Partikelgröße einen starken Einfluß auf das Depositionsverhalten. Dies wird durch die folgenden experimentellen Ergebnisse veranschaulicht. Es werden Depositionsexperimente durchgeführt, bei denen einfach geladenen Indiumpartikel mit unterschiedlichen Partikeldurchmesser zwischen 10 nm und 80 nm bei einer elektrischen Feldstärke von 300 kV/m abgeschieden werden. Dafür wird das Aerosol zunächst zur Bestimmung der Gesamtkonzentration durch das Elektrometer geleitet. Anschließend wird es zur Bestimmung der Verluste durch den ausgeschalteten ESP ins Elektrometer geführt. Durch Anlegen der Hochspannung an die Elektrode des ESP wird die Deposition gestartet. Nach einer Depositionszeit von 30 Minuten bildet sich auf dem Substrat ein kreisförmiger Depositionsfleck, dessen Durchmesser d_{spot} neben dem Partikeldurchmesser von der angelegten Spannung abhängt. Die Bestimmung des Durchmessers sowie der Verteilung der Partikel innerhalb des Depositionsflecks erfolgt mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM). In Abbildung 5.4 ist die Vorgehensweise bei der Bestimmung des Depositionsfleckdurchmessers schematisch dargestellt. Zunächst wird der Elektronenstrahl in y -Richtung auf den Durchmesser des Fleckes ausgerichtet. Anschließend wird in x -Richtung das Profil der Belegungsichte durch Auszählen der Partikel in einer definierten Fläche bestimmt. Innerhalb des Depositionsflecks ist die Belegungsichte über den gesamten Durchmesser konstant. Am Rand

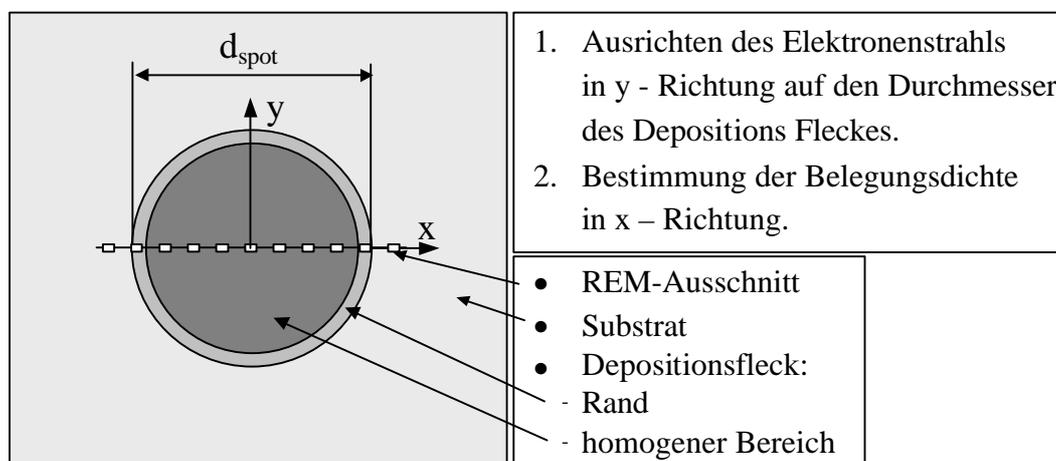


Abbildung 5.4: Vorgehensweise bei der Bestimmung des Durchmessers d_{spot} des Depositionsflecks mit dem REM

bildet sich ein schmaler Übergangsbereich aus, in dem die Belegungsdichte innerhalb weniger 100 μm auf null abnimmt. Der Durchmesser der Depositionsbereiche in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser wurde durch die Bestimmung des Abstandes der Übergangsbereiche an der jeweils breitesten Stelle der Depositionsbereiche bestimmt. Abbildung 5.5 stellt einen Vergleich der experimentell ermittelten Depositionsfleckdurchmesser mit den Ergebnissen der Simulation dar. Es folgt daraus, dass der Depositionsfleckdurchmesser mit abnehmender Partikelgröße deutlich abnimmt. In der Computersimulation wurden die Trajektorien von Partikeln im Größenbereich zwischen 10 nm und 80 nm berechnet, die auf der Grenztrajektorie in einem Abstand von 1,75 mm von der Staupunktlinie, in den ESP eintreten. Unter Berücksichtigung des Strömungsfeldes, des elektrischen Feldes und der Brownschen Bewegung wurden für die angegebenen Partikeldurchmesser die Trajektorien bestimmt. Die aus diesen Rechnungen resultierenden Endpunkte der Trajektorien auf dem Substrat stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Abnahme der Steigung der Kurve mit zunehmendem Partikeldurchmesser ist darauf zurückzuführen, daß die Strömungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Abstand vom Staupunkt deutlich abnimmt. Die Abflachung der Kurve für Partikeldurchmesser von $d_p < 7$ nm beruht auf der starken Zunahme der elektrischen Mobilität der Partikel in diesem Partikelgrößenbereich, die bewirkt, daß sie der Strömung kaum noch folgen. Die eingezeichnete Trendlinie schneidet die Ordinate bei ca. 3,4 mm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Durchmesser des Aerosoleinlasses von 3,5 mm. Mit abnehmendem Partikeldurchmesser nimmt die Schleppkraft ab und somit der Einfluß der Coulombschen Kraft zu. Im theoretischen Fall von $d_p = 0$ treten keine Schleppkräfte mehr auf. Daraus folgt, daß keine horizontalen Kraftkomponenten auftreten und der Depositionsfleck eine Projektion des Aerosoleinlasses ist.

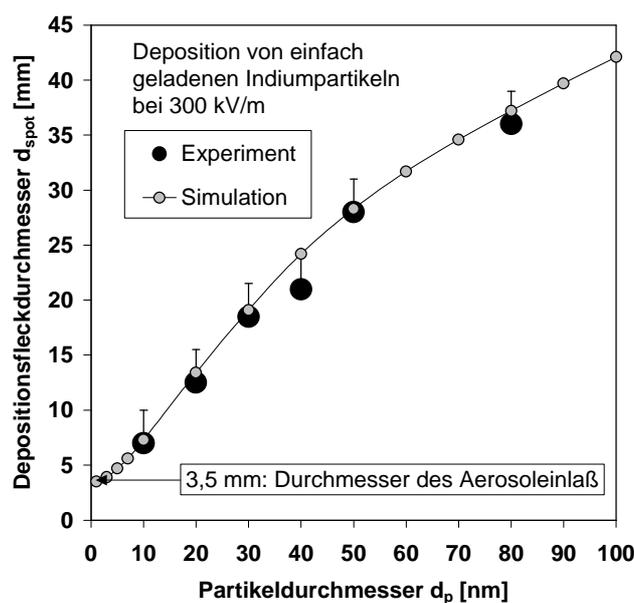


Abbildung 5.5: Abhängigkeit von d_{spot} vom Partikeldurchmesser

Ein wichtiges Ergebnis hierbei ist, daß aufgrund des für die untersuchten Versuchsbedingungen bekannten Durchmessers des Depositionsfleckes d_{spot} die Belegungsdichte N_{Total} auf dem Substrat für den gegebenen Volumenstrom \dot{V} sowie gegebene Depositionszeiten t_{dep} und Partikelkonzentrationen n_p rechnerisch abgeschätzt werden kann:

$$N_{Total} = \frac{\dot{V} \cdot n_p \cdot t_{dep}}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{spot}^2} \quad (5.1)$$

Zusammenfassend kann hinsichtlich der makroskopischen Aspekte der Deposition folgendes Fazit gezogen werden. Im verwendeten Versuchsaufbau ist die Deposition von Partikeln im Bereich der Elektrodenfläche durch Brownsche Bewegung vernachlässigbar. Mittels des Trajektorienmodells wurde für 30 nm große Partikel gezeigt, daß pro Stunde lediglich 1,5 Partikel pro Quadratmikrometer abgeschieden werden. Sobald eine Spannung an die Elektrode des ESP angelegt wird, werden die Partikel in einem scharf begrenzten kreisförmigen Bereich abgeschieden, dessen Durchmesser von der elektrischen Feldstärke abhängt. Durch die Variation des Partikeldurchmessers bei konstanter Feldstärke wurde die Abhängigkeit des Depositionsfleckdurchmessers vom Partikeldurchmesser ermittelt. Anhand der Trajektorienrechnungen, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen stehen, konnte gezeigt werden, daß unabhängig von der Partikelgröße die Brownsche Bewegung eine untergeordnete Rolle hinsichtlich der Größe des Depositionsbereiches spielt. Bei der makroskopischen Betrachtung der Deposition sind daher die Coulombschen Kräfte aufgrund des elektrischen Feldes im ESP und die Strömungskräfte dominierend.