



# **Kapazitiv gekoppelte Hochfrequenz- Entladungen bei atmosphärischem Druck: Physik und Anwendungen für nicht- thermische Plasmabehandlung von Polymeroberflächen**

Vom Fachbereich  
Elektrotechnik, Informationstechnik und Medientechnik  
der Bergischen Universität Wuppertal genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

- Dr. Ing. -

von

Diplom-Physiker

**Andrej Ignatkov**  
aus Tuapse, Russland

Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Engemann  
Korreferent: Prof. Dr. Albrecht Glasmachers  
Tag der mündlichen Prüfung: 10.11.2006

Wuppertal 2006

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20070044

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20070044>]

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>i</b>
<b>Formelzeichen</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abkürzungen</b> .....	<b>xi</b>
<b>Einheiten</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>xv</b>
<b>Kapitel 1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivation .....	1
1.2 Ziele der Arbeit .....	6
1.3 Struktur der Arbeit.....	7
<b>Kapitel 2 Plasmaverfahren zur Behandlung von Polymeren</b> .....	<b>9</b>
2.1 Nicht-thermische Plasmen.....	9
2.2 Typen der nicht-thermischen Behandlungsverfahren .....	12
2.3 Energiekosten .....	13
2.3.1 Energieeinkopplung ins Plasma .....	13
2.3.2 Energieeinkopplung in die Substratoberfläche.....	15
2.4 Werkstoffe .....	17
2.5 Behandlungseffekte.....	18
2.6 Anwendungsorientierte Betrachtung von Gasentladungen .....	19
2.6.1 Klassifikation der Entladungstypen .....	19
2.6.2 Koronaentladungen .....	19
2.6.3 Streamerbehafete Entladungen.....	22
2.6.4 Glimm- und glimmähnliche Entladungen .....	26

2.7	Zusammenfassende Betrachtungen .....	30
<b>Kapitel 3 Versuchsquellen .....</b>		<b>33</b>
3.1	Wahl der Anregungsfrequenz .....	33
3.2	Aufbau und Funktionsprinzip.....	34
3.3	Anpassungsschaltungen .....	36
3.4	Betrieb der Plasmaquellen.....	40
3.5	Zur Theorie des Hohlkathodeneffektes .....	41
<b>Kapitel 4 Experimentelle und theoretische Untersuchungen .....</b>		<b>48</b>
4.1	Ziel.....	48
4.2	<b>Diagnostikmethoden .....</b>	<b>48</b>
4.2.1	Photographie.....	49
4.2.1.1	Messmethode und Messgenauigkeit .....	49
4.2.2	Elektrische Messungen .....	51
4.2.2.1	Messmethoden und Messgenauigkeit .....	52
4.2.2.2	Ermittlung elektrischer Parameter .....	56
4.2.2.3	Fehlerrechnung .....	59
4.2.3	Spektroskopische Messungen.....	63
4.2.3.1	Gastemperatur.....	63
4.2.3.2	Bestimmung des Intensitätsprofils einer He-Entladung .....	66
4.3	<b>Ergebnisse der Untersuchungen .....</b>	<b>67</b>
4.3.1	Zündverhalten der CCRF-Entladungen .....	67
4.3.2	Zwei Formen der CCRF-Entladungen.....	74
4.3.3	$\alpha$ -Entladung.....	78
4.3.3.1	Qualitatives Bild der Entladung .....	78
4.3.3.2	Modellrechnungen zur Bestimmung von Plasmaparametern einer He-Entladung .....	80
4.3.3.3	Experimentelle Ermittlung von Plasmaparametern.....	87
4.3.3.4	Randschichtparameter.....	91
4.3.4	$\gamma$ -Entladung .....	96

---

<b>Kapitel 5</b>	<b>Anwendungen .....</b>	<b>105</b>
5.1	Werkstoffe und Prozessquellen.....	105
5.2	Versuchsaufbau.....	107
5.3	Diagnostikmethoden .....	108
5.3.1	Oberflächenenergie .....	109
5.3.2	AFM Messungen.....	112
5.3.3	Abwaschtest .....	112
5.3.4	Erholungstests .....	112
5.4	Experimentelle Ergebnisse .....	113
5.4.1	Darstellung der Messwerte.....	113
5.4.2	Einfluss der Elektrodenpolarität.....	114
5.4.3	Einfluss des Gasflusses und seiner Zusammensetzung .....	115
5.4.4	Qualitatives Bild des Behandlungsprozesses .....	125
5.4.4.1	Inertes Plasma.....	126
5.4.4.2	Aktives Plasma .....	128
5.4.5	Einfluss der Hohlelektroden.....	133
5.4.6	Einfluss des Elektrodenabstandes .....	136
5.4.7	Optimierte Behandlungsprozesse .....	140
5.4.7.1	Inertes Plasma.....	141
5.4.7.2	O <sub>2</sub> -haltiges Plasma.....	143
5.4.7.3	N <sub>2</sub> -haltiges Plasma.....	145
5.4.7.4	H <sub>2</sub> O-haltiges Plasma.....	147
5.4.8	Behandlung von PP-Membranen .....	150
5.4.9	Behandlung von PP-Folie .....	152
5.4.10	Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Behandlungsverfahren.....	153
<b>Kapitel 6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>156</b>
6.1	Ausblick .....	159
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>161</b>

## Formelzeichen

$a$	Approximationsparameter
$A$	Gasabhängige Konstante
$A_{Sb}$	Fläche des behandelten Substrates
$A_{El}$	Elektrodenquerschnitt
$A_d$	Amplitude der Driftoszillationen der Elektronen
$B_{v''}$	Rotationskonstante
$B$	Gasabhängige Konstante
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$C$	Gasabhängige Konstante
$C_g, C_1$	Spezifische Gaskonstanten
$C_{Sh}$	Kapazität der Randschicht
$C_p$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$C_{LV}$	Verstellbare Load-Kapazität
$C_{TV}$	Verstellbare Tune-Kapazität
$C_{Luft}$	Kapazität des Luftkondensators
$C_L$	Kapazitätsbelag der Leitung
$C_{Str}$	Streukapazität
$C_d$	Kapazität des Dielektrikums
$D_{El}$	Elektroden Durchmesser
$D_1, D_2$	Verlustkoeffizienten
$D_a$	Koeffizient der ambipolaren Diffusion
$D_e$	Koeffizient der freien Diffusion für Elektronen
$D_{M1}, D_{M2}$	Diffusionskoeffizienten der Metastabilen
$d_{Sh}$	Randschichtdicke
$d_{Sh}(t)$	Zeitabhängige Randschichtdicke
$\bar{d}_{Sh}$	Mittlere Randschichtdicke
$d_{El}$	Elektrodenabstand
$d_{PC}$	Länge der positiven Säule
$d_D$	Dicke des Dielektrikums

---

$e$	Elementarladung
$E$	Elektrisches Feld
$E_D$	Energiedosis
$E_{Sh}$	In der Randschicht umgesetzte Energie
$E_{PC}$	In der positiven Säule umgesetzte Energie
$E_{Sb}$	In die Behandlung des Substrates umgesetzte Energiedosis
$E_V$	Umgesetzte Energiedosis im Volumen des Plasmas
$E_S$	Umgesetzte Energiedosis auf der Oberfläche
$E_p$	Elektrische Feldstärke im Plasma
$E_0$	Amplitudenwert des elektrischen Feldes
$Ei(z)$	Integrale Exponentialfunktion
$F, F_1, F_2$	Approximationsparameter
$f$	Frequenz
$f(\mathcal{E})$	Energieverteilungsfunktion der Elektronen
$g$	Statistisches Gewicht
$h$	PLANCK-Konstante
$I$	Strom
$\underline{I}$	Komplexer Strom
$ \underline{I} $	Betragswert des komplexen Stromes
$I_p$	Strom durch das Plasma
$I_A$	Strom durch Entladungsanordnung
$I_R$	Intensität des einzelnen Rotations-Peaks
$I_0$	Proportionalitätskonstante
$I_M$	Ratenkoeffizient der stufenweisen- und PENNING-Ionisation
$I_D$	Ratenkoeffizient der direkten Ionisation
$\text{Im}(Z_p)$	Imaginärer Anteil der komplexen Entladungsimpedanz
$j$	Stromdichte
$j_L$	Leitungsstromdichte
$j_V$	Verschiebungsstromdichte
$j_0$	Amplitudenwert der Stromdichte
$j_+$	Stromdichte der Ionen
$j_{n\alpha}$	Stromdichte in einer normalen $\alpha$ -Entladung

---

$j_{n\alpha,d}$	Stromdichte in einer normalen dielektrisch behinderten $\alpha$ -Entladung
$j_{n\gamma}$	Stromdichte in einer normalen $\gamma$ -Entladung
$j_{n\gamma,d}$	Stromdichte in einer normalen dielektrisch behinderten $\gamma$ -Entladung
$j_{HC}$	Stromdichte in einer Hohlkathodenentladung
$k$	Proportionalitätsfaktor
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante
$k(T_e), k_R$	Reaktionsraten
$k_{12}, k_{21}$	Reaktionsraten der Übergänge zwischen S-Niveaus
$k_1^*, k_2^*$	Reaktionsraten der Anregung aus dem Grundniveau
$k_0^i$	Reaktionsrate der Ionisation aus dem Grundniveau
$k_1^i, k_2^i,$	Reaktionsraten der Ionisation aus den angeregten Niveaus
$k_{1p}, k_{2p}$	Reaktionsraten der Übergänge zwischen S- und P-Niveaus
$k_{02}, k_{e2}$	Rekombinationskoeffizienten
$K''$	Rotationsquantenzahl
$l$	Leitungslänge
$l_S$	Länge des Oberflächenstreamers
$L_0, L(w)$	Energieverlustfunktion der schnellen Elektronen
$L_W$	Abstand zwischen parallelen Kathodenwänden
$L_L$	Induktivitätsbelag der Leitung
$L_{match}$	Induktivität der Spule im Anpassungsnetzwerk
$L_+$	Weglänge der Ionen
$L_K$	Kritischer Abstand
$m$	Anzahl der dem Plasma ausgesetzten Oberflächen
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons
$M_+$	Ruhemasse des Ions
$n$	Ladungsträgerdichte
$n_e$	Elektronendichte
$n_+$	Ionendichte
$n_p$	Plasmadichte
$N$	Neutralteilchendichte
$N_1, N_2$	Dichten der Metastabilen

---

$p$	Druck
$p_0$	Normaldruck von 760 Torr
$P$	Leistung
$P_D$	Leistungsdichte
$P_{Sh}$	Eingekoppelte Leistung in der Randschicht
$P_{PC}$	Eingekoppelte Leistung in der positiven Säule
$P_V$	Leistungsdichte im Plasma pro Volumen
$R_p$	Ohmscher Widerstand des Plasmas
$R_L$	Ohmscher Anteil der Impedanz der Zuleitung und Plasmaquelle
$R_{PC}$	Ohmscher Widerstand der positiven Säule
$R_{Sh}$	Ohmscher Widerstand der Randschicht
$\text{Re}(I_p)$	Realanteil des Plasmastromes
$S_x$	Standardabweichung einer Messreihe
$S_{Pen}^{2i}$	Ratenkoeffizient der PENNING-Ionisation
$S_M^{20}$	Ratenkoeffizient der Konversion
$S_{NR}^{10}$	Ratenkoeffizient der Abregung
$t$	Zeit
$t_{\alpha n}$	STUDENT's Quotient
$T_{El}$	Elektrodentemperatur
$T_g$	Gastemperatur
$T_e$	Elektronentemperatur
$T_R$	Rotationelle Temperatur
$T_B$	Behandlungsdauer
$T_0$	Normaltemperatur von 273,15 K
$T_{Diff}$	Charakteristische Zeit des Energieflusses aus dem Plasma
$U$	Spannung
$\underline{U}$	Komplexe Spannung
$ \underline{U} $	Betragswert der komplexen Spannung
$U_i$	Ionisationspotential
$U_A$	Spannungsabfall an der Elektrodenanordnung
$U_d$	Spannungsabfall am Dielektrikum

---

$U_P$	Spannungsabfall an der Entladung
$U_{Sh}$	Spannungsabfall an der Randschicht
$U_{PC}$	Spannungsabfall an der positiven Säule
$w$	Kinetische Elektronenenergie
$x$	Karthesische Koordinate x
$Z$	Impedanz
$\underline{Z}$	Komplexe Impedanz
$ \underline{Z} $	Betragswert der komplexen Impedanz
$Z_P$	Plasmainpedanz
$Z_L$	Leitungswellenwiderstand
$Z_{Kurz}$	Kurzschlussimpedanz der Zuleitung
$Z_{Leerlauf}$	Leerlaufimpedanz der Zuleitung
$Z_A$	Impedanz der Elektrodenanordnung
$Z_{Str}$	Impedanz der Streukapazität
$Z_d$	Impedanz des Dielektrikums
$Z_{A0}$	Impedanz der Elektrodenanordnung ohne Plasma
$Z_G$	Gesamte Impedanz der Entladungsanordnung inklusive Zuleitung
$Z_Q$	Impedanz der Plasmquelle
$\alpha$	Der erste TOWNSENDSche Ionisierungskoeffizient
$\beta$	Winkelmaß
$\beta_{C2}$	Rekombinationskoeffizient
$\beta_R$	Koeffizient der Elektron-Ionen-Rekombination
$\delta$	Eindringtiefe des elektrischen Feldes
$\delta U$	Relativer Messfehler des Betragswertes der Spannung
$\delta I$	Relativer Messfehler des Betragswertes des Stromes
$\delta \cos(\varphi)$	Relativer Fehler von $\cos(\varphi)$
$\varepsilon$	Gesamte Elektronenenergie
$\varepsilon_0$	Elektrische Feldkonstante
$\varepsilon_r$	Relative Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_{ei}$	Elektronenenergieverlust in einem ionisierenden Zusammenstoß
$\phi_C$	Randschichtpotential
$\gamma$	Der zweite TOWNSENDSche Ionisierungskoeffizient

---

$\gamma_2$	Koeffizient der elektronischen Abregung
$\gamma_S$	Oberflächenenergie des Festkörpers
$\gamma_{SV}$	Grenzflächenenergie zwischen dem Festkörper und Umgebung
$\gamma_{SL}$	Grenzflächenenergie zwischen dem Festkörper und Flüssigkeit
$\gamma_L$	Oberflächenspannung der Flüssigphase
$\gamma_S^d$	Disperser Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers
$\gamma_S^p$	Polarer Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers
$\gamma_L^d$	Disperser Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\gamma_L^p$	Polarer Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\gamma_0$	Ausgangswert der Oberflächenenergie des Substrats
$\gamma_{Sat}$	Sättigungswert der Oberflächenenergie des Substrats
$\eta$	Teil der in Wärme umgesetzten Energie im Plasma
$\eta_e$	Energieverlust des Elektrons in einem Zusammenstoß mit einem Neutralteilchen
$\eta_1 \dots \eta_4$	Flüssigkeitsabhängige Koeffizienten
$\varphi$	Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung
$\varphi_I$	Ionisations-sowie Anregungspotential
$\varphi(x, t)$	Zeitabhängiges elektrisches Potential
$\lambda_D$	DEBYE-Länge
$\lambda, \lambda(T)$	Thermoleitfähigkeit
$\lambda_{T0}$	Thermoleitfähigkeit bei Normaltemperatur
$\lambda_0$	Mittlere freie Weglänge bei Normaldruck
$\Lambda$	Diffusionslänge
$\Lambda_{NG}$	Länge des negativen Glimmlichtes
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_e$	Elektronenbeweglichkeit
$\mu_+$	Ionenbeweglichkeit
$\nu_e$	Elektronenstoßfrequenz
$\nu_+$	Ionenstoßfrequenz
$\nu_T$	Frequenz der Wärmeabfuhr über die Elektroden
$\nu_K$	Frequenz der Wärmeabfuhr durch Konvektion
$\nu_{de}$	Elektronenverlustfrequenz durch Diffusion

---

$V_R$	Rekombinationsfrequenz
$V_i$	Ionisationsfrequenz
$V_{i,RF}$	Ionisationsfrequenz im Hochfrequenzfeld
$\pi_e$	Spreizdruck
$\theta$	Kontaktwinkel
$\theta_0$	Ausgangswert des Kontaktwinkels
$\theta_{Sat}$	Sättigungswert des Kontaktwinkels
$\sigma$	Aktive elektrische Leitfähigkeit des Plasmas
$\sigma_{PC}$	Aktive elektrische Leitfähigkeit der positiven Säule
$\sigma(\mathcal{E}), \sigma_R$	Reaktionsquerschnitte
$\tau_e$	MAXWELLSche Zeit
$\tau_+$	Lebensdauer der Ionen
$\tau_p$	Lebensdauer des Plasmas
$\tau_1$	Effektive Lebensdauer bezüglich der spontanen Emission
$\tau_M$	Lebensdauer der Metastabilen
$v_g$	Gasgeschwindigkeit
$v_{d+}$	Ionendriftgeschwindigkeit
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega_p$	Plasmafrequenz
$\Delta n_p$	Änderung der Plasmadichte
$\Delta \bar{u}$	Statistischer Fehler einer Messreihe
$\Delta c$	Systematische Messabweichung des Messgerätes
$\Delta U$	Absoluter Messfehler des Betragswertes der Spannung
$\Delta I$	Absoluter Messfehler des Betragswertes des Stromes
$\Delta \cos(\varphi)$	Absoluter Fehler von $\cos(\varphi)$
$\Delta \bar{x}$	Gesamter Fehler

## Abkürzungen

APGD	atmospheric pressure glow discharge
AC	alternative current
ACBC	AC barrier corona
AFM	atomic force microscopy
BOPP	biaxial oriented polypropylene
CCRF	capacitively coupled radio frequency
CRS	cavity ringdown spectroscopy
CASING	cross-linking by activated species of inert gases
DBD	dielectric barrier discharge
DC	direct current
EEDF	electron energy distribution function
FNS	first negative system
HCD	hollow cathode discharge
HCE	hollow cathode effect
HF	high frequency
ICRF	inductively coupled radio frequency
JeMPS	jet-matrix-plasma-source
LMWOM	low molecular weight oxidized material
LIOD	laser induced optical discharge
LLDPE	linear low density polyethylene
LDPE	low density polyethylene
LJeMPS	long-jet-matrix-plasma-source
LFM	lateral force microscopy
LIF	laser induced fluorescence
MWD	microwave discharge
MHCD	micro-hollow cathode discharge
NG	negative glow
OAUGDP	one atmosphere uniform glow discharge plasma
OPP	oriented polypropylene
OES	optical emission spectroscopy
PP	polypropylene
PE	polyethylen
PET	polyethylenterephthalat
PTFE	polytetrafluorethylen
RF	radio frequency

sccm	standard cubic centimeter per minute
SI	Système International d'Unités
SPM	scanning probe microscopy
SIMS	secondary ion mass-spectrometry
UV	ultraviolet
XPS	X-ray photo electron spectroscopy

## Einheiten

In dieser Arbeit wurden außer Einheiten des Internationalen Einheitensystems SI (*Système International d'Unités*) einige in der Plasmaphysik herkömmlichen Einheiten des CGS-Systems sowie andere spezifische Einheiten, wie zum Beispiel Druck in Torr, Strom- sowie Leistungsdichte bezogen auf  $1 \text{ cm}^2$  und Teilchendichte auf  $1 \text{ cm}^3$  usw. verwendet. Der Grund dafür ist ein häufiger Gebrauch von solchen Einheiten in der Fachliteratur für Plasmaphysik. Daher soll die Verwendung dieser Einheiten eine bessere Lesbarkeit dieser Arbeit für Fachleute ermöglichen. Eine Umrechnung in die Einheiten des Internationalen Einheitensystems kann mit Hilfe von Tab. I erfolgen, wo alle in dieser Arbeit verwendeten Einheiten sowie ihre Äquivalente im SI-System zusammengefasst sind.

Tab. I: Verwendete physikalische Einheiten.

physikalische Größe	verwendete Einheit	Umrechnung in SI-Äquivalent
Länge	cm, mm	$1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm} = 10^3 \text{ mm}$
Fläche	$\text{cm}^2$	$1 \text{ m}^2 = 10^4 \text{ cm}^2$
Volumen	$\text{cm}^3$	$1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$
Teilchendichte	$\text{cm}^{-3}$	$1 \text{ m}^{-3} = 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$
Winkleinheit	°	$1 \text{ rad} = 180/\pi \text{ }^\circ$
Zeit	s, min, h	$1 \text{ s} = 1/60 \text{ min} = 1/3600 \text{ h}$
Frequenz	Hz, $\text{s}^{-1}$	$1 \text{ s}^{-1} = 1 \text{ Hz}$
Geschwindigkeit	m/s	m/s
Masse	kg	kg
Druck	Torr	$1 \text{ Pa} = 1/133,3224 \text{ Torr}$
Oberflächenenergie	mN/m	$1 \text{ N/m} = 10^3 \text{ mN/m}$
Energie	J, eV	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Leistung	W	W
Leistungsdichte pro Fläche	$\text{W/cm}^2$	$1 \text{ W/m}^2 = 10^{-4} \text{ W/cm}^2$
Leistungsdichte pro Volumen	$\text{W/cm}^3$	$1 \text{ W/m}^3 = 10^{-6} \text{ W/cm}^3$
Spezifische Thermoeleitfähigkeit	$\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$	$1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) = 10^{-2} \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$
Temperatur	K	K

Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2/\text{s}$	$1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$
Spezifische Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
Ladung	C	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$
Stromstärke	A, mA	$1 \text{ A} = 10^3 \text{ mA}$
Stromdichte	$\text{A}/\text{cm}^2$	$1 \text{ A}/\text{m}^2 = 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$
Elektrisches Potential, Spannung	V	V
Elektrische Feldstärke	$\text{V}/\text{cm}$	$1 \text{ V}/\text{m} = 10^{-2} \text{ V}/\text{cm}$
Reduzierte elektrische Feldstärke bezogen auf Neutralteilchendichte	Td	$1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2 = 10^{-21} \text{ V} \cdot \text{m}^2$
Reduzierte elektrische Feldstärke bezogen auf Druck	$\text{V}/(\text{cm} \cdot \text{Torr})$	$1 \text{ V}/(\text{m} \cdot \text{Pa}) = 0,75 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Torr})$
Kapazität	F	F
Impedanz	$\Omega$	$\Omega$
Elektrische Leitfähigkeit	$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$1 (\Omega \cdot \text{m})^{-1} = 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
Induktivität	H	H
Permittivität	F/m	F/m
Beweglichkeit	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	$1 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s}) = 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
Reaktionskoeffizient	$\text{cm}^3/\text{s}$	$1 \text{ m}^3/\text{s} = 10^6 \text{ cm}^3/\text{s}$
Reaktionsrate	$\text{cm}^{-3}/\text{s}$	$1 \text{ m}^{-3}/\text{s} = 10^{-6} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$
Reaktionsquerschnitt	$\text{cm}^2$	$1 \text{ m}^2 = 10^4 \text{ cm}^2$

## **Kurzfassung**

Diese Arbeit befasst sich mit kapazitiv gekoppelten Hochfrequenzentladungen bei atmosphärischem Druck in atomaren Gasen wie He und Ar sowie deren Gemischen mit molekularen Gasen. Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des Potentials sowie der Anwendbarkeit dieser Entladungen bezüglich der nicht-thermischen Oberflächenmodifikation (Hydrophilierung) von thermisch labilen Polymeren. Es werden ausschließlich parallele Elektrodenanordnungen untersucht. Die Entladungen werden mit einer Frequenz von 13,56 MHz angeregt. Die Physik dieser Entladungen wird am Beispiel von He-Entladungen anhand von theoretischen und experimentellen Untersuchungen diskutiert. Die wesentlichen Charakteristiken dieser Entladungen wie Energie und Dichte der Ladungsträger, elektrische Felder sowie Randschichtdicken werden anhand relativ einfacher Diagnostikmethoden ermittelt. Der Einfluss solcher Parameter wie Gasfluss, seine Zusammensetzung, eingekoppelte Leistung sowie Elektrodenkonfiguration auf die Entladungseigenschaften wird untersucht. Mit Hilfe der angewendeten Diagnostikmethoden zur Deutung der Veränderungen in der polymeren Oberfläche, insbesondere ihres energetischen Zustandes sowie theoretischer Modellrechnungen werden die Entladungseigenschaften mit den Behandlungseffekten verbunden. Ein simples qualitatives Modell des Behandlungsprozesses wird vorgeschlagen. Durch die gezielte Wahl der Parameter werden optimale Bedingungen des statischen Behandlungsprozesses von flachen Polypropylen-Werkstoffen gesucht. Am Beispiel der Behandlung von Folien und Bändern wird das hohe Potential solcher Entladungen zur Oberflächenmodifikation von thermolabilen Polymeren aufgezeigt. Es werden konkurrenzfähige Behandlungsprozesse für flache Polypropylen-Werkstoffe vorgeschlagen, welche bei niedrigen Energiekosten langzeitstabile Behandlungen mit einem hohen Hydrophilierungsgrad ermöglichen.



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

Die Entwicklung von Generatoren des Plasmas (im folgenden „*Quellen*“ genannt) für industrielle und wissenschaftliche Anwendungen hat eine längere Geschichte. Die ersten Pionierarbeiten der „Royal Institution of London“ gehen zurück zum Anfang des neunzehnten Jahrhunderts. Fast zwei hundert Jahre Forschung auf dem Gebiet haben ein solides Fundament geschaffen, auf dem sich bis heute aufbauen lässt.

Seit dem Zeitpunkt, als die ersten elektrischen Gasentladungen (im folgenden „*Entladungen*“ genannt) für die Produktion von Ozon von Werner von Siemens industriell erfolgreich eingesetzt wurden, ist das Interesse an Plasmen in ihrer Vielfalt kontinuierlich angestiegen. Plasmen sind heutzutage in Industriebereichen wie Mikroelektronik, Energietechnik, Medizin, Maschinenbau, Chemie und Telekommunikation fest integriert.

Fortschritte in der Anwendung von Plasmen in verschiedenen industriellen Bereichen sind einerseits durch (Grundlagen-) Forschung in theoretischer- und angewandter Plasmaphysik bedingt, andererseits lösen industrielle Anwendungen häufig neue Fragestellungen und Forschungsaktivitäten aus (z.B. ist das Forschungsgebiet der „*Dusty Plasmas*“ initiiert worden durch die Anwendungen von Plasmen in der Mikroelektronik). Ein Beweggrund, Plasmen weiterhin zu untersuchen liegt darin, noch effizientere Quellen sowie Plasmaverfahren zu finden, die ihren Einsatz in modernen Technologien finden könnten.

Unter vielen Anwendungsgebieten ist der Einsatz von Plasmen zur Behandlung von Oberflächen der unterschiedlichsten Materialien von großer Bedeutung. Eine Behandlung von Oberflächen umfasst ihre Reinigung, Aktivierung, Beschichtung und Modifizierung. Bei der Reinigung werden Verunreinigungen sowie Ölschichten, Oxydschichten und andere chemische Substanzen entfernt. Unter einer Aktivierung der Oberfläche versteht man eine chemische oder physikalische Veränderung, die zu Bildung aktiver Radikaler oder freier Valenzen führt und somit die Oberfläche reaktionsfähiger macht. Hierbei können diejenigen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden, die zu einer bestimmten chemischen Reaktion notwendig sind. Bei der Modifizierung werden die Eigenschaften von oberflächennahen Schichten des Substrats verändert. Es kann sich dabei sowohl um chemische als auch um topologische Modifikationen handeln, welche die Oberflächenenergie des Substrats drastisch verändern kann. Meistens spricht man dabei von Hydrophilierung oder Hydrophobierung der Oberfläche. Bei der Beschichtung wird unter dem Einfluss des Plasmas eine Schicht auf der Oberfläche abgeschieden. Man kann allerdings alle diese Verfahren nicht ganz klar voneinander trennen. Die Terminologie ist nur zur Vereinfachung der Definition des Plasmaprozesses, während dessen eine gezielte Veränderung der Eigenschaften des Substrates hervorgerufen wird, eingeführt worden. Ist das Ziel eines Plasmaprozesses eine Schicht, deren Eigenschaften genutzt werden sollen, so spricht man unabhängig von den anderen möglichen Prozessen (Reinigung, Modifikation, Aktivierung), die während der Abscheidung möglicherweise parallel ablaufen, von einer Beschichtung. Eine Hydrophilierung kann auch aufgrund einer Beschichtung [1, 2], Reinigung oder sogar Aktivierung erreicht werden.

Unter diesen Behandlungsmöglichkeiten spielt die nicht-thermische Oberflächenmodifikation, genauer gesagt die Hydrophilierung von Polymeren, eine wichtige Rolle. Dabei kommt es zu Veränderungen der obersten Schichten der Oberfläche, die zur Erhöhung der Oberflächenenergie und besseren Benetzbarkeit führen. Die Polymere lassen sich nach einer derartigen Behandlung z. B. besser lackieren, verkleben, beschichten, bedrucken oder färben. Zurzeit gibt es verschiedene Behandlungsmöglichkeiten von Polymeroberflächen, die zur Hydrophilierung eingesetzt werden können (siehe Tab. 1.1).

Unter mechanischer Behandlung versteht man die Modifikation von Oberflächen durch die Bestrahlung mit den festen Partikeln sowie Quarzsand. Bei der Behandlung kommt es zu mechanischer Umformung der Oberfläche und somit zu Veränderung der Eigenschaften der

oberen Schichten des Stoffes. Üblicherweise führt das zur Hydrophilierung der Oberfläche [3]. Diese Behandlungsmethode ist meistens mit den intensiven und tiefen Veränderungen der Oberfläche verbunden, die zur starken Erhöhung der Rauigkeit führt und somit nicht für alle Polymere geeignet ist.

Tab. 1.1: Behandlungsverfahren zur Modifikation (Hydrophilierung) von Polymeroberflächen.

Behandlungsverfahren		
Mechanische Verfahren	Chemische Verfahren	Physikalisch-Chemische Verfahren
Sandstrahlbehandlung [3]	Chemisches Ätzen und chemische Aktivierung [4-7]	Laserstrahlbehandlung [8-10] Ionenstrahlbehandlung [11-13] Flammenbehandlung [14] UV-Lichtbehandlung [15] Plasmabehandlung [14, 16-41]

Chemische Verfahren sind meistens mehrstufige Prozesse, die in der Regel nicht umweltfreundlich sind, da sie stets mit Entsorgungsmaßnahmen der verwendeten Chemikalien verbunden sind.

Eine Laserstrahlbehandlung ist eine der teuersten Behandlungsmethoden überhaupt, da hierbei ein aufwendiger technischer Aufbau inkl. teurerer Leistungslaser verwendet wird. Der Einsatz dieser Technologie ist daher ökonomisch fragwürdig.

Bei der Ionenstrahlbehandlung handelt es sich um einen Beschuss von Oberflächen mit Ionen mit relativ hohen kinetischen Energien von einigen hundert  $eV$ . Derartige Prozesse werden im Vakuum durchgeführt und sind ebenfalls mit relativ hohen Kosten verbunden [11-13].

Unter Flammenbehandlung versteht man die Einwirkung von Kohlenwasserstoffflammen auf die Polymeroberfläche. Dabei handelt es sich meistens um die Verbrennung von Acetylen. Neben der Weiterverbrennung der erzeugten Abgase ist als weiterer Nachteil dieses Prozess zu erwähnen, dass er extrem energieaufwendig ist (die Leistung der Acetylenbrenner beträgt mehrere  $100 \text{ W/cm}^2$ ) [42].

Die UV-Lichtbehandlung von Polymeroberflächen ist mit dem Einsatz von teureren UV-Lichtquellen sowie Quecksilberlampen oder UV-Lasern verbunden. Die homogene

Behandlung von großflächigen Substraten ist zurzeit noch nicht zufriedenstellend gelöst, ebenso ist die maximal erreichbare Behandlungsgeschwindigkeit dieser Prozesse noch nicht ausreichend.

Plasmen sind heute die meistverwendeten Medien zur Oberflächenmodifikation von Polymeren. Sie erlauben einstufige, schnelle Prozesse und sind skalierbar auf große Substrate.

Zahlreiche Arbeiten im Bereich des Niederdruckplasmas zeigen vielversprechende Ergebnisse bei der Behandlungen von Polymerstoffen [18, 31, 40, 43]. Dabei entstehen allerdings sehr hohe Kosten für vakuumtechnische Anlagenteile, wie z. B. Pumpen, Vakuumkammern und Gasschleusen. Daher sind Behandlungsprozesse bei atmosphärischem Druck von großem Interesse und entsprechen den Anforderungen der Industrie nach „*in-line*“- tauglichen Verfahren.

Dielektrisch behinderte Entladungen, sogenannte DBD's (*dielectric barrier discharge*), werden zur nicht-thermischen Modifikation von Polymeren bei atmosphärischem Druck heute in der Industrie vielfach eingesetzt [44]. Aus historischen Gründen nennt man diese Entladungen „*Industrial corona*“, d.h. sie hatten den Namen der „*Koronaentladung*“ schon erworben, bevor die Physik dieser Entladungen einigermaßen verstanden wurde. Es gibt eine ganze Reihe von Schwachpunkten, die diese Entladungen aufweisen. Hier sind zu nennen:

- Bildung von sogenannten LMWOM (*low molecular weight oxidized material*) auf der Oberfläche, welche die Behandlungserfolge beeinträchtigen [14, 17],
- hohe Betriebsspannungen (mehrere kV) [17, 44],
- hoher Energiebedarf zum Erreichen von höheren Hydrophilierungsgraden [45],
- Behandlung ist nicht langzeitstabil [46-48],
- unerwünschte rückseitige Behandlung des Substrats [17],
- Beschädigungen von empfindlichen Substraten, wie z. B. dünne Polymerfolien von einigen zehn Mikrometern Dicke [17, 44],
- ausgeprägte Produktion von gesundheitsschädlichem Ozon während des Prozesses, das entsorgt werden muss [17, 44],

- relativ inhomogene Behandlung des Substrats, was auf einem mikroskopischem Niveau (d.h. im  $\mu\text{m}$  Bereich) deutlich ins Gewicht fällt [14].

Dagegen sind glimmähnliche Entladungen bei atmosphärischem Druck, sowie sogenannte APGD (*atmospheric pressure glow discharge*) oder OAUGDP (*one atmosphere uniform glow discharge plasma*) von Vorteil. Der Einsatz solcher Entladungen zur Modifikation von Polymeroberflächen hat sich als vielversprechend erwiesen, dazu sind in der Literatur einige Arbeiten zu finden. Behandlungen mit APGD's und OAUGDP's in Edelgasen und Gemischen von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2$  sind allerdings nicht besonders schnell bezüglich der Behandlungsgeschwindigkeit [26, 34, 49-55].

Dieses Problem kann - zumindest im Labormaßstab - auf Kosten eines sehr hohen Helium- oder Stickstoffverbrauchs [26, 56] (mehrere 10 l/min) gelöst werden. Der Verbrauch größerer Mengen eines relativ teureren Edelgases wie Helium ist allerdings ein Hindernis in der industriellen Umsetzung derartiger Verfahren. Die Behandlung mit OAUGDP's in Luft ist dagegen mit höherer Behandlungsgeschwindigkeit möglich, jedoch ist die Bildung der LMWOM dann weit ausgeprägter [57]. Die Energiekosten ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) solcher Prozesse sind noch nicht bekannt.

Darüber hinaus sind in jüngster Zeit Arbeiten über neuartige Entladungen, die dielektrisch behinderte Wechselstrom-Koronaentladung, auch ACBC (*AC barrier corona*) genannt, und die diffuse Gleichstromglimmentladung im Gasfluss (*diffuse DC glow discharge*) publiziert worden, die eine schnellere Behandlung von Polymeroberflächen bei sehr niedrigen Energiekosten ermöglichen [17]. Eine relativ homogene Behandlung mit sehr kleinem Anteil an LMWOM wird gewährleistet. Obwohl ein umfassendes Verständnis dieser Entladungen noch aussteht, gehören diese bereits jetzt zu den „*Highlights*“ der vorhandenen Behandlungsmethoden bei atmosphärischem Druck.

Aus dieser kurzen Zusammenfassung der vorhandenen Behandlungsmöglichkeiten ergibt sich, dass es keine universale Quelle gibt, die allen Anforderungen entspricht. Daher macht es Sinn, andere bzw. neue Entladungstypen zu untersuchen, um die neuen vorteilhaften Behandlungsverfahren zu finden.

Zum Nachteil der konventionellen dielektrisch behinderten Entladungen in Luft gehören vor

allein hohe Betriebsspannungen, eine schlechte Homogenität der Behandlung, Beschädigung der Substratoberfläche sowie die hohen Energiekosten zum Erreichen von höheren Hydrophilierungsgraden. Durch einen hohen Gasverbrauch von Edelgasen haben auch APGD's ihre Nachteile. Zum gemeinsamen Nachteil von Koronaentladungen, OAUGDP's, APGD's und diffusen Gleichstromglimmentladungen gehören vor allem hohe Betriebsspannungen [17, 55, 58, 59].

Ein Entladungstyp, der hier von großem Interesse ist, sind kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzentladungen, sogenannte CCRF-Entladungen (*capacitively coupled radio frequency discharge*) bei atmosphärischem Druck. Diese haben sich - seit den 1980er Jahren - als vorteilhaft gegenüber anderen Entladungstypen erwiesen, dank ihrer sehr guten Homogenität, Stabilität, guten Skalierbarkeit, niedrigen Betriebsspannungen sowie eines relativ breiten Bereichs der Leistungseinkopplung [60-63]. Einige Arbeiten über die Physik und Anwendungen dieser Entladungen zeigen ihre Konkurrenzfähigkeit [64-72]. Der Einsatz dieser Entladungen zur Hydrophilierung von Polymeren könnte daher einige Vorteile bringen. Allerdings fehlt noch bis heute in der Literatur eine systematische Untersuchung dieser Entladungen bei atmosphärischem Druck in Bezug auf nicht-thermische Oberflächenmodifikation von Polymeren.

Somit ist das Interesse an kapazitiv gekoppelten Hochfrequenzentladungen bei atmosphärischem Druck und der Auswahl des Themas dieser Arbeit nicht zufällig und unbegründet.

## **1.2 Ziele der Arbeit**

Ziel dieser Arbeit ist das systematische Erforschen des Potentials der kapazitiv gekoppelten Hochfrequenzentladungen bei atmosphärischem Druck zur Oberflächenmodifikation von Polymeren. Dies erfolgt mittels experimenteller und theoretischer Ermittlung der charakteristischen Eigenschaften der Entladungen sowie der Identifikation ihrer Vorteile gegenüber den anderen Entladungstypen in Bezug auf nicht-thermische Polymerbehandlung und beispielhaften Anwendung dieser Entladungen zur Oberflächenmodifikation von Polypropylen-Werkstoffen. Dieses Ziel wird durch Bewältigung folgender Aufgaben in Angriff genommen:

- Entwicklung der Quellen zur Generation der CCRF-Entladungen;
- Untersuchung von CCRF-Entladungen: Bestimmung von integralen (mittleren) Charakteristiken des Plasmas wie Dichte der geladenen Teilchen, Energie der Elektronen, elektrisches Feld, Randschichtdicke und Gastemperatur, Untersuchung des Zündverhaltens, Ermittlung von mittleren energetischen Parametern wie Leistungsdichte und Stromdichte;
- theoretische Untersuchungen inklusive numerische Modellrechnungen zur Simulation von Entladungen mit dem Ziel der Gewinnung einer realitätsnahen Vorstellung über die Physik dieser Entladungen sowie der Identifikation von Steuermechanismen der Entladungseigenschaften;
- Anwendung dieser Entladungen zur Oberflächenmodifikation von Polymeroberflächen: Hydrophilierung von Polypropylenfolien und -bändern;
- Untersuchung des Einflusses solcher Prozessparameter wie Gaszusammensetzung, Gasverbrauch, eingekoppelte Leistung und Elektrodenabstand sowie Konfiguration der Elektroden auf Behandlungseffekte;
- Suche nach optimalen Betriebsparametern des Behandlungsprozesses und Ermitteln der Grenzen der Anwendbarkeit;
- Vorschlag der optimierten konkurrenzfähigen Behandlungsverfahren sowie Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse und Vergleich mit den vorhandenen Behandlungsmethoden.

### **1.3 Struktur der Arbeit**

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Plasmatechnologie erläutert, die zum Verständnis der Schwerpunkte bezüglich Oberflächenmodifikation von Polymeren mittels Plasmen notwendig sind. Es werden außerdem die populärsten, technisch relevanten Entladungstypen dargestellt sowie Fragen der Energiekosten und Effizienz der Prozesse diskutiert. Ergänzend werden die wichtigsten Eigenschaften und Kenndaten der bekanntesten Verfahren zur Modifikation von polymeren Oberflächen zusammengefasst.

Kapitel 3 befasst sich mit der Wahl der Frequenz der Versorgungsspannung sowie der Entwicklung von Quellen und ihrer Anpassung an Hochfrequenzgeneratoren.

In Kapitel 4 werden die experimentellen sowie theoretischen Untersuchungen dargestellt und die Diagnostikmethoden sowie Messergebnisse diskutiert, die charakteristische Eigenschaften der kapazitiv gekoppelten Hochfrequenzentladungen aufzeigen.

Anwendungen von diesen Entladungen am Beispiel der Oberflächenmodifikation von Polypropylenfolien und -bändern werden in Kapitel 5 dargestellt. Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses diverser Betriebsparametern auf Behandlungseigenschaften werden diskutiert. Optimierte Behandlungsprozesse werden vorgeschlagen und mit bereits bekannten Behandlungsverfahren verglichen.

Mit einer Zusammenfassung aller Ergebnisse und einem Ausblick auf weitere Untersuchungen sowie mögliche Anwendungen wird diese Arbeit mit Kapitel 6 abgeschlossen.

## Kapitel 2

# Plasmaverfahren zur Behandlung von Polymeren

Das Ziel dieses Kapitels ist zum einen, einen kurzen Einblick in das Gebiet von nicht-thermischen Plasmen zu bekommen, um die Vorteile von nicht-thermischen Plasmaverfahren bezüglich der Oberflächenmodifikation (Hydrophilierung) von Polymeren sichtbar zu machen. Zum anderen soll eine Übersicht der bekannten, für Plasmabehandlung von Polymeren relevanten Entladungstypen, gemacht werden. Es werden vor allem diejenigen Entladungseigenschaften sowie Merkmale besprochen, welche ohne einen tieferen Einblick in die komplexe Physik jeder einzelnen Entladung einen qualitativen Vergleich zwischen unterschiedlichen Behandlungsverfahren ermöglichen. Eigenschaften wie Homogenität der Entladung, Betriebsparameter und die Effizienz der Energieumsetzung dieser Entladungstypen werden diskutiert.

### 2.1 Nicht-thermische Plasmen

Da die Behandlung von temperaturempfindlichen Polymeroberflächen ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist, erscheint es sinnvoll aufzuzeigen, welche Vorteile dabei nicht-thermische Plasmen (im Folgenden auch „*kalte Plasmen*“ genannt) mit sich bringen.

Der Begriff „*nicht-thermisch*“ ist bereits oben erwähnt worden. Er bedeutet, dass es sich dabei um gleichgewichtsferne Plasmen handelt. Dies sind Plasmen, bei denen die Elektronenenergie viel höher als die Energie der schweren Teilchen, d.h. der Ionen und neutralen Atome und Moleküle ist. Dies ist der gravierende Unterschied zu den sogenannten thermischen

Gleichgewichtsplasmen (im folgenden „*heiße Plasmen*“ genannt), wo die Elektronenenergie und die Energie der Neutralteilchen in einer Größenordnung sind. Daraus ergeben sich Unterschiede in der Reaktionskinetik, die in der Plasmaphysik eine entscheidende Rolle spielen. Bei den kalten Plasmen wird der größte Teil der zugeführten elektrischen Energie in die Produktion der energetischen Elektronen umgesetzt und der Rest in die Aufheizung des Gases. Somit wird die Energie in einem nicht-thermischen Plasma überwiegend in die Produktion von aktiven Teilchen sowie Ionen, angeregten Atomen, Molekülen und Photonen durch direkte Stoßionisation, Anregung und Dissoziation umgesetzt. In heißen Plasmen dagegen wird der größte Teil der Energie in die intensive Aufheizung des Gases umgesetzt. Tab. 2.1 gibt eine vergleichende Übersicht zwischen kalten und heißen Plasmen bei atmosphärischem Druck.

Tab. 2.1: Vergleichstabelle der Entladungstypen.

Thermische Gleichgewichtsentladungen			Nicht thermische gleichgewichtsferne Entladungen			
$n_e$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$T_e \approx T_g$ [K]	Zitat	$n_e$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$T_e$ [K]	$T_g$ [K]	Zitat
DC Bogenentladungen, ICRF-Entladungen ( <i>inductively coupled radio frequency</i> ), CCRF-Entladungen			DBD, APGD, OAUGDP, Koronaentladungen			
$10^{15}$ - $10^{18}$	3000-18000	[73]	$10^8$ - $10^{13}$	12000-36000	300-450	[52, 57, 74]
Mikrowellenentladungen (MWD: <i>microwave discharge</i> )			CCRF-Entladungen			
$10^{15}$ - $10^{16}$	3000-8000	[73]	$10^{11}$ - $10^{13}$	24000-48000	300-2000	[70, 72, 75, 76]
Laserinduzierte optische Entladungen (LIOD: <i>laser induced optical discharge</i> )			DC Glimmentladungen, DC Mikro-Hohlkathodenentladungen (MHCD: <i>micro-hollow cathode discharge</i> )			
$10^{17}$ - $10^{19}$	8000-30000	[73]	$10^{10}$ - $10^{13}$	24000-42000	350-2000	[77, 78]

Aus Tab. 2.1 folgt, dass die heißen Plasmen wesentlich höhere Elektronendichten und höhere Gastemperatur haben. Das elektrische Feld im Plasma ist sehr schwach (einige 10 V/cm) [73]. Die Elektronen gewinnen Energie überwiegend in Stößen mit schweren Teilchen [73]. Eine starke Erhitzung des Gases und somit die Erhöhung der Energie von schweren Teilchen sorgt dafür, dass die Elektronen die notwendige Energie für die Ionisation bekommen können. In kalten Plasmen dagegen nehmen die Elektronen die für Ionisation notwendige Energie direkt

vom Feld auf [73, 79, 80]. Das elektrische Feld im Plasma ist viel stärker. Die Geschwindigkeit fast aller plasmachemischen Prozesse in kalten Plasmen hängt von der Stärke des elektrischen Feldes, genauer gesagt von der reduzierten Feldstärke, d.h. dem Verhältnis zwischen Feldstärke  $E$  und Neutralteilchendichte  $N$  ( $E/N$ ) ab [79]. In solchen Plasmen werden sehr hohe Werte von  $E/N$  bis zu einigen  $100 Td$  erreicht [81]. Somit können in kalten Plasmen viele Plasmaprozesse, deren Geschwindigkeit proportional zum Feld ist, sehr effektiv ablaufen [82]. Die niedrige Gastemperatur und hohe chemische Aktivität machen daher solche Plasmen zu einem gut geeigneten Werkzeug zur Behandlung von thermosensiblen Polymeren.

Zum weiteren Vorteil kalter Plasmen gehört auch höhere Effizienz der Energieumsetzung (Verhältnis zwischen umgesetzter Energie in die Produktion von aktiven Teilchen zur gesamten verbrauchten Energie) in die Produktion von chemisch aktiven Teilchen, die auf der nicht-gleichgewichtigen Natur dieser Plasmen beruht. An den chemischen Reaktionen können nicht alle Teilchen des Plasmas teilnehmen, sondern nur die, welche eine höhere Energie (potentielle oder kinetische) als das Reaktionspotential besitzen. In thermischen Plasmen ist die thermische (kinetische) Energie aller Teilchen statistisch über alle Freiheitsgrade verteilt. Laut MAXWELL-BOLTZMANN Gesetz ist die Dichte der angeregten reaktionsfähigen Teilchen wesentlich niedriger als der Teilchen im Grundzustand. Da aber alle Teilchen in thermischen Plasmen Energie bekommen, ist die Effizienz der Energieumsetzung nicht hoch. Um die Energie der reaktionsfähigen Teilchen zu erhöhen, muss die Energie aller Teilchen im Plasma erhöht werden. Das bedeutet, dass wesentlich mehr Energie verbraucht wird, als eigentlich für die gezielte Produktion sowie Anregung von aktiven Spezies benötigt wird. Dagegen ist die Effizienz der Energieumsetzung in gleichgewichtsfernen Plasmen wesentlich höher, da in solchen Plasmen durch die gezielte Änderung des Parameters  $E/N$  nur die Energie von bestimmten Reaktionskomponenten erhöht werden kann (siehe Abb. 2.1). Somit können in kalten Plasmen bei gleichen Gastemperaturen viel höhere Dichten der chemisch aktiven Teilchen realisiert werden als in Gleichgewichtsplasmen. Zum Beispiel lassen sich in  $O_2$ - und  $N_2$ -Plasmen bei einer Gastemperatur von nur 300-400 K Dichten der angeregten  $N_2$ -Molekülen erreichen, welche in heißen Plasmen erst bei Gastemperaturen von 5000 - 10000 K erreicht werden können [83].

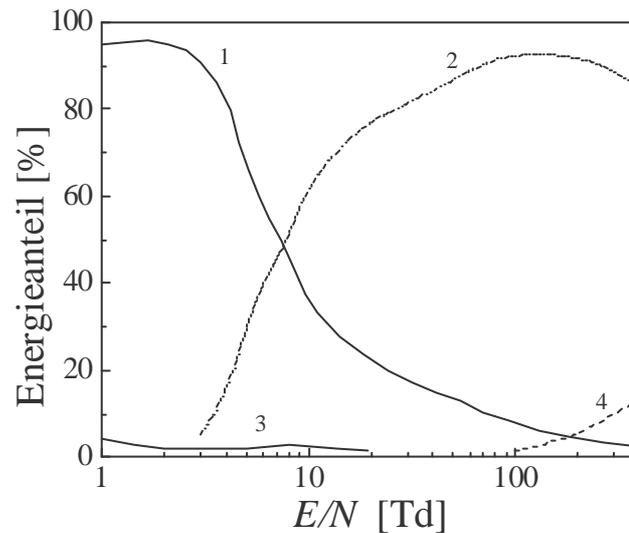


Abb. 2.1: Die Nutzung der Elektronenenergie zur Anregung verschiedener energetischer Zustände des  $O_2$ -Moleküls in einem nicht-thermischen  $O_2$ -Plasma [83]: 1- Anregung der Vibrationsniveaus, 2- elektronische Anregung, 3- elastische Stöße (Gasheizung) und Anregung der Rotationsniveaus, 4- Ionisation von  $O_2$ -Molekülen.

## 2.2 Typen der nicht-thermischen Behandlungsverfahren

Eine der schwierigsten Aufgaben bei der Entwicklung einer optimalen Plasmaquelle ist die Verbindung von niedrigen Energiekosten mit kurzen Behandlungszeiten. Das bedeutet eine effektivere Energieumsetzung. Dabei kann die Wahl des Behandlungsprozesses eine wichtige Rolle spielen.

Im Allgemeinen kann man alle Behandlungsverfahren in zwei große Gruppen unterteilen. Zu der ersten Gruppe gehören sogenannte *remote*-Prozesse, bei denen die Werkstoffe außerhalb der aktiven Zone der Entladung behandelt werden. Die aktiven Teilchen werden in der aktiven Entladungszone produziert und dann mittels Gasfluss zum Polymersubstrat transportiert. Dabei kommt es zu einer Einwirkung des Plasmas auf die Oberfläche, ohne dass dabei der Entladungsstrom durch den Werkstoff fließen muss. Zu den Vorteilen dieser Verfahren zählt die Abwesenheit eines hohen elektrischen Potentials auf der Oberfläche des Substrats, was die ungewünschte Behandlung der Rückseite des Substrats und seine Beschädigung durch elektrothermische Effekte ausschließt [17]. Außerdem können mit diesen Verfahren sehr sensible Oberflächen behandelt werden. Die Lebensdauer von aktiven Teilchen

bei atmosphärischem Druck wird begrenzt durch die Rekombination, Diffusion und Abregung durch Stöße. Damit die aktiven Teilchen die Oberfläche des Polymersubstrates noch erreichen können, müssen die Entladungen in schnelleren Gasströmungen bis einigen 10 m/s realisiert werden, und die Abstände zwischen dem Substrat und der Quelle dürfen nicht beliebig groß sein [16]. Industriell werden allerdings solche Verfahren zurzeit noch nicht angewandt, da die meisten Quellen nicht auf große Substrate skaliert werden können. Die *remote*-Prozesse werden zurzeit zur Behandlung von flachen sowie dreidimensionalen Substraten eingesetzt [69, 84, 85].

Zur zweiten Gruppe gehören diejenigen Plasmaprozesse, wo das Substrat direkt in der Entladungszone behandelt wird. Im Vergleich zu den *remote*-Prozessen sind dabei die Verluste von aktiven Teilchen und Photonen minimal, und somit ist auch die Behandlung bei gleicher Energieeinkopplung im Plasma intensiver. Die im Plasma eingekoppelte Energie wird effektiver (verlustloser) in die Behandlung des Substrates umgesetzt. Dies soll bei der Wahl des Behandlungsprozesses mitberücksichtigt werden. Derartige Verfahren werden zurzeit bereits industriell angewandt.

Außerdem können Plasmaprozesse aus beiden Gruppen für die Behandlung sowohl von statischen als auch von bewegten Substraten eingesetzt werden. Dabei spricht man von statischer- oder sogenannter *in-line*-Behandlung.

Die Wahl zwischen diesen beiden Prozessgruppen kann bereits ein Schritt zur Entwicklung eines optimalen Behandlungsverfahrens sein. Eine weitere Optimierung könnte in der Wahl zwischen unterschiedlichen Prinzipien der Plasmaerzeugung liegen. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

## **2.3 Energiekosten**

### **2.3.1 Energieeinkopplung ins Plasma**

Unabhängig davon, um welchen physikalischen oder chemischen Prozess es sich handelt, die Prozesskosten können die entscheidende Rolle in Bezug auf seine Konkurrenzfähigkeit und Effizienz spielen.

Um die gesamten Kosten eines Plasmaprozesses abschätzen zu können, müssen viele Faktoren berücksichtigt werden. Dazu gehören die Investitionskosten der gesamten Prozessanlage, die Personalkosten, sowie die Kosten des gesamten Energie- und Gasverbrauchs. Dazu kommen weitere Kosten wie z.B. für Wartung, Kühlwasser, Druckluft etc. Hier sollen zunächst nur die Energiekosten interessieren. Darunter versteht man nur diejenigen Kosten, die für die Generierung des Plasmas notwendig sind. Sie sind ein Maß für die Effizienz der Energieumsetzung eines Behandlungsprozesses. Der gesamte Energiebedarf (Energiedosis) bezogen auf die behandelte Oberfläche wird für eine statische Behandlung wie folgt definiert:

$$E_D = P_D \cdot T_B = \frac{P \cdot T_B}{A_{Sb}}, \quad (2.1)$$

wobei  $P$  die Leistung,  $P_D$  die Leistungsdichte,  $T_B$  die Behandlungszeit und  $A_{Sb}$  die Fläche des behandelten Substrats ist. Unter der Leistung  $P$  kann man sowohl die gesamte Leistung für die Generierung des Plasmas, als auch die eingekoppelte Leistung in die Plasmaquelle, oder nur die eingekoppelte Leistung ins Plasma verstehen. Eine Nicht-Berücksichtigung eines dieser Faktoren kann zur falschen Abschätzung des gesamten Energiebedarfs eines Behandlungsprozesses führen. Normalerweise wird nur die aktive eingekoppelte Leistung ins Plasma berücksichtigt, da dieser Wert für die Bestimmung der Effizienz der Energieumsetzung eines Plasmaprozesses aussagefähiger ist.

Tab. 2.2: Kosten der Leistungsgeneratoren [57]

Generatoren	Anschaffungskosten [€ pro Watt]
Wechselstrom (AC: 50 - 60 Hz)	< 0,08
Gleichstrom (DC)	0,08 - 0,4
Mikrowellen (MW: 300 MHz - 3 GHz)	0,2 - 0,4
Hochfrequenz (RF: 13,56 MHz)	0,4 - 1,2
Hochfrequenz (RF: 50 kHz - einige MHz)	> 0,8

Ausgehend von dem notwendigen Energiebedarf können auch die Kosten für die Leistungsversorgungsgeräte abgeschätzt werden. Zum Vergleich sind die spezifischen

Anschaffungskosten der wichtigsten Generatoren mit Leistungen über 10 kW für industrielle Anwendungen in Tab. 2.2 zusammengefasst. Zu den Anschaffungskosten kämen natürlich noch die Betriebskosten, welche hier nicht besprochen werden.

### 2.3.2 Energieeinkopplung in die Substratoberfläche

Eine sehr wichtige Frage bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Entladungstypen ist es, welcher Teil der gesamten Energiedosis  $E_D$  direkt in die Oberfläche des Substrates „eingekoppelt“ wird. In einem Behandlungsprozess kann nicht die gesamte dem Plasma zugeführte Energie in die Behandlung der Oberfläche umgesetzt werden. Dies wird im Folgenden erläutert.

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass jede Entladung ihre eigene Struktur der Feld- sowie der Ladungsträgerverteilung hat [59, 86, 87]. Die gesamte im Volumen einer Entladung eingekoppelte Leistung kann in allgemeiner Form wie folgt dargestellt werden [73]:

$$P_V = e \cdot \mu \cdot n \cdot E^2, \quad (2.2)$$

wobei  $e$  die Elementarladung,  $\mu$  die Beweglichkeit von Ladungsträgern,  $n$  die Ladungsträgerdichte und  $E$  das elektrische Feld ist. Aus Gl. (2.2) folgt, dass die Leistungseinkopplung von der Ladungsträgerdichte und dem elektrischen Feld abhängig ist. Daraus folgt, dass die Leistung in der Entladung, auf Grund einer inhomogenen Verteilung von Ladungsträgern sowie des elektrischen Feldes, nicht homogen verteilt ist. Die Formel (2.2) lässt sich für jeden Bereich der Entladung anwenden. Somit kann die lokale Leistungseinkopplung für jeden Bereich der Entladung abgeschätzt werden. Da die Produktion von aktiven Teilchen in einer Entladung von der Ladungsträgerdichte und dem elektrischen Feld abhängt, entspricht die Dichte der aktiven Teilchen der Verteilung der Leistungseinkopplung in der Entladung [60, 86].

Wird eine Entladung grundsätzlich in zwei Bereiche (Oberflächenbereich und Volumenbereich) aufgeteilt, kann die nach Formel (2.2) bestimmte Leistung als Summe der in den beiden Bereichen eingekoppelten Leistungen definiert werden. Die gesamte Energiedosis laut Gl. (2.1) kann dann als Summe von zwei Komponenten dargestellt werden [17]:

$$E_D = E_S + E_V, \quad (2.3)$$

wobei  $E_S$  die Energieeinkopplung im Oberflächenbereich, in der Nähe der Elektroden- sowie der Substratoberfläche (z. B. Randschicht, siehe dazu [73]), und  $E_V$  im Volumen der Entladung (z. B. positive Säule, siehe dazu [73]) ist. Nimmt man außerdem an, dass die in der Nähe der Substratoberfläche eingekoppelte Energie komplett in die Behandlung des Substrates umgesetzt werden kann, bleibt nur der Einfluss der im Volumen eingekoppelten Energie auf die Behandlung zu bestimmen. Der Transport von aktiven Teilchen erfolgt in der Entladung durch Diffusion und Drift im elektrischen Feld [79]. Somit wird der Fluss der aktiven Teilchen zum Substrat aus dem Volumen sowie die Intensität ihrer Einwirkung auf die Substratoberfläche durch diese Prozesse bestimmt. Alle diese Transportprozesse von aktiven Teilchen kann man zusammenfassen, so dass ihre effektive Geschwindigkeit ermittelt wird. Somit kann man unter Angabe einer bestimmten Richtung sowie der Entfernung in der Entladung eine charakteristische Zeit des Teilchenflusses (Energieflusses) definiert werden. In Bezug auf die Polymerbehandlung ist das diejenige Zeit, welche von aktiven Teilchen benötigt wird, um die Substratoberfläche zu erreichen. Wenn das Substrat zwischen den Elektroden behandelt wird, kann die Energieeinkopplung ausschließlich in die Substratoberfläche  $E_{Sb}$  wie folgt abgeschätzt werden [17]:

$$E_{Sb} = \frac{E_S}{m} + \frac{k(T_B/T_{Diff}) \cdot E_V}{2}, \quad (2.4)$$

wobei  $k$  ein Proportionalitätsfaktor und eine Funktion von  $(T_B/T_{Diff})$  ist:  $k = 1$  bei  $(T_B/T_{Diff}) \gg 1$  und  $k = 0$  bei  $(T_B/T_{Diff}) \ll 1$ ,  $T_B$  die Behandlungsdauer ist, und  $T_{Diff}$  die charakteristische Zeit des Energieflusses aus dem Volumen des Plasmas zur Oberfläche des Substrats ist. Es gilt  $m = 1$  für Entladungen, wo nur eine Oberfläche der Plasmaeinwirkung ausgesetzt ist und  $m = 2$  im Falle von zwei Oberflächen. Die Einführung der Funktion  $k(T_B/T_{Diff})$  dient zu einer qualitativen Abschätzung des Energieanteils, welcher aus dem Volumen der Entladung durch den Fluss der aktiven Teilchen zum Substrat zur Behandlung beiträgt. Die Größe  $E_{Sb}$  kann zur Abschätzung der Effizienz der Energieumsetzung eines Behandlungsprozesses nützlich sein. Die Größe  $E_{Sb}$  hat einen qualitativen Charakter und zeigt welche Energie in die Behandlung der Substratoberfläche umgesetzt werden kann.

## 2.4 Werkstoffe

Polymerwerkstoffe kommen in unzähligen, unterschiedlichen Formen vor: von flachen Folien von einigen  $\mu\text{m}$  Dicke bis zu massiven dreidimensionalen komplexen Bauteilen. Wir konzentrieren uns in dieser Arbeit auf flache Substrate, die in Form von Folien und Bändern bis zu einigen Millimeter Dicke kommerziell erhältlich sind.

Die Eigenschaften des jeweiligen Werkstoffes hängen von vielen Faktoren ab. Da sind die Beimischungen, die dem Werkstoff solche spezifische Eigenschaften verleihen wie Farbe, chemische Beständigkeit, Hitzebeständigkeit, Biegefestigkeit usw. Alle diese intrinsische Eigenschaften des Werkstoffes haben direkten Einfluss auf die spezifische Oberflächeneigenschaften wie Lackierbarkeit, Färbbarkeit, Bedruckbarkeit, Laminierbarkeit, Verklebbarkeit durch Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften wie z. B. Rauigkeit und Oberflächenenergie. Sogar die unterschiedlichen Herstellungsverfahren spiegeln sich in unterschiedlichen Eigenschaften des Werkstoffes und somit in unterschiedlichen Behandlungsergebnissen.

Durch die Angabe der Oberflächenenergie des Werkstoffes kann auf die Benetzbarkeit der Oberfläche mit einer bestimmten Flüssigkeit zurückgeschlossen werden [88]. In der Praxis geht man oft davon aus, dass die Flüssigkeit die Oberfläche eines Festkörpers nur dann gut benetzen kann, wenn die Oberflächenenergie des Festkörpers größer oder mindestens so groß wie die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist [89]. Für eine gute Benetzung mit Wasser (Oberflächenspannung ca.  $72 \text{ mN/m}$  [90]) soll daher die Oberflächenenergie der Polymeroberfläche mindestens genauso groß sein.

Zu den am häufigsten im industriellen Maßstab verwendeten Polymerwerkstoffen zählen Polypropylen (PP), ein- (OPP: *oriented polypropylene*) und zweiachsig orientiertes Polypropylen (BOPP: *biaxial oriented polypropylene*). Polyethylen (PE), LLDPE (*linear low density polyethylene*), LDPE (*low density polyethylene*), die oft zu von 15 bis  $100 \mu\text{m}$  dünnen Folien für Verpackungen verarbeitet werden. Die Oberflächenenergien einiger unbehandelter Polymere sind in Tab. 2.3 dargestellt.

Aus Tab. 2.3 folgt, dass die im industriellen Maßstab häufig verwendbare Polymere kleinere Oberflächenenergien haben und daher in Bezug auf eine Benetzung mit Wasser als hydrophob

(aus dem Griechischen: „wassermeidend“) bezeichnet werden können. Daher werden die Polymere mit Plasma behandelt, um ihre Oberfläche hydrophiler (aus dem Griechischen: „wasserliebend“) und mit Wasser besser benetzbar zu machen.

Tab. 2.3: Oberflächenenergie einiger Polymere [47]

Polymere	Oberflächenenergie [mN/m]
Polypropylen (PP), OPP, BOPP	27 - 31
Polyethylen (PE), LLDPE, LDPE	30 - 31
Polyethylenterephthalat (PET)	41 - 44
Polytetrafluorethylen (Telfon) - PTFE	19 - 20

## 2.5 Behandlungseffekte

Die plasmaunterstützte Oberflächenmodifikation von Polymeren dient oft zur Vorbehandlung vor dem Bedrucken, Färben oder Laminieren. Die notwendige Oberflächenenergie der Polymeroberfläche richtet sich nach der vorgesehenen Weiterbearbeitung des Polymers. Zum Bedrucken von PP sind z. B. Oberflächenenergien von 38-40 mN/m, zum Laminieren- 45-47 mN/m und zum Färben mit wasserlöslichen Farben über 50 mN/m notwendig [84].

Die mit einer Behandlung erreichbare Wirkung hängt natürlich von den Kenngrößen des Plasmas und ganz wesentlich von der chemischen Natur des zu behandelnden Materials ab. PET- und PE zählen zu den einfach zu behandelnden Materialien, aber eine Behandlung von BOPP über 43 mN/m hinaus gehört zu den Problemen der Koronatechnologie [84]. Zu den weiteren Problemen gehört die Bildung von LMWOM (siehe Kapitel 1), welche die Tiefe der Behandlung stark beeinträchtigen und für eine schlechtere Haftung von aufgetragenen Schichten sorgen, die Erholung des gewonnenen Behandlungseffektes nach einiger Zeit nach der Behandlung, das sogenannte „Ageing“ (Alterung) und die Veränderung der Oberflächenenergie infolge eines Kontaktes mit anderen Oberflächen, was immer bei einer Lagerung der Fall ist. Je stabiler der erreichte Effekt bleibt, desto tiefer und effektiver ist die Behandlung. Zur Untersuchung des Alterungsverhaltens werden oft sogenannte Erholungstests (engl.: *recovery test*) angestellt, in welchen eine zeitliche Änderung der Oberflächeneigenschaften des behandelten Substrates beobachtet wird. Die Dichte der

funktionellen Gruppen, welche in einem Plasmaprozess auf der Substratoberfläche gebildet werden, ändert sich mit der Zeit und hängt von den Lagerungsbedingungen wie Umgebungsatmosphäre, Feuchtigkeit und Temperatur ab [91]. Funktionelle Gruppen können sich auf der Oberfläche infolge ihrer hohen Beweglichkeit umdrehen. Eine Diffusion der funktionellen Gruppen kann ihre Wanderung in die Tiefe des Polymers verursachen [88]. Außerdem kann die Wanderung von LMWOM in die Tiefe des Polymers eine Rolle bei der Umstrukturierung der funktionellen Gruppen auf der Polymeroberfläche spielen [91].

Bei der Oberflächenbehandlung von Verpackungsfolien für die Lebensmittelindustrie ist darauf zu achten, dass nach einer Behandlung mit sauerstoffhaltigen Plasmen relativ viel Sauerstoff in die Oberfläche eingebaut wird, was zu einer unerwünschten Oxidation der verpackten Produkte führen kann. Daher ist es vorteilhaft, für solche Modifikation ein sauerstoffarmes- oder Edelgasplasma einzusetzen.

## **2.6 Anwendungsorientierte Betrachtung von Gasentladungen**

### **2.6.1 Klassifikation der Entladungstypen**

Aus der Vielzahl der bekannten Entladungstypen sollen zunächst diejenigen nicht-thermischen Entladungen hervorgehoben werden, die für die Oberflächenmodifikation von Polymeren von besonderer Bedeutung sind. Die Entladungen können in drei große Gruppen laut ihrer räumlicher Verteilung und Eigenschaften aufgeteilt werden. Zu der ersten Gruppe zählen alle klassischen Koronaentladungen und ihre Modifikationen, zu der zweiten alle streamerbehafteten Entladungen wie DBD's und *surface discharges* und zu der dritten alle Glimm- und glimmähnliche Entladungen wie DC Glimmentladungen, APGD, OAUGP und CCRF-Entladungen.

### **2.6.2 Koronaentladungen**

Koronaentladungen werden oft in der Literatur zu den Plasmen gezählt, obwohl es streng genommen keine sind. Laut klassischer Definition besteht das Plasma aus Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, wobei im Plasmavolumen Quasineutralität gewährleistet ist. Die

klassische Korona wird typischerweise in einem Gebiet des hohen elektrischen Feldes, in der Nähe von spitzen Punktelektroden, dünnen Drähten oder scharfen Messerelektroden generiert. In einer typischen Koronaentladung kann man nicht von Quasineutralität sprechen, weil sie nur in einem begrenzten Raum, und zwar dort wo das elektrische Feld am stärksten ist, vorhanden ist. Der Rest des Volumens wird je nach Polarität der spitzen Elektrode von positiven oder negativen Ionen ausgefüllt, die sich von der spitzen Elektrode zur Gegenelektrode oder Wänden der Kammer fortbewegen. Dabei spricht man vom sogenannten „*Ionenwind*“, der die dielektrische Oberfläche aufladen kann.

Die Ströme und somit die Ladungsträgerdichten in einer klassischen Korona sind durch die Stabilitätsbedingungen (Übergang zu einer Bogenentladung) stark begrenzt [92]. Die Behandlungseffekte mit einer Korona sind meistens durch UV-Strahlung, Ladungsträgerfluss zur Oberfläche und die Aufladung der Oberfläche bedingt [87]. Die Betriebsspannungen liegen im Bereich von einigen 10 kV bis zu einigen 100 kV für spezielle Anwendungen von gepulsten Koronaentladungen. Industriell werden klassische Koronaentladungen zurzeit massiv zur Ozonproduktion unter Verwendung von Luft als Trägergas eingesetzt.

Zur Oberflächenmodifikation von polymeren Substraten werden in der Praxis sogenannte dielektrisch behinderte Koronaentladungen (*AC barrier corona*) eingesetzt [17]. Zur Generierung von Koronaentladungen zur Oberflächenmodifikation von flachen Polymersubstraten laut Abb. 2.2 können prinzipiell Wechselstrom- und auch Hochfrequenzgeneratoren verwendet werden. Laut [17] können nicht nur atomare sondern auch molekulare Gase zur Generierung von Koronaentladungen verwendet werden, und die Betriebsspannungen liegen im Bereich einiger kV. Die flache Gegenelektrode wird mit einem Dielektrikum versehen, dessen Rolle z. B. eine Polymeroberfläche spielen kann.

In Arbeit [17] wurde *AC barrier corona* in Luft, Stickstoff, He und Ar zur Hydrophilierung von PP-Folien eingesetzt. Die dort durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die *AC barrier corona* sich stark von einer klassischen Koronaentladung unterscheidet. Durch eine Aufladung der dielektrischen Oberfläche des polymeren Substrates kommt es zur Ausbildung von sogenannten Oberflächenstreamern (*surface streamer*), welche regellos über eine bestimmte Fläche auf dem Polymersubstrat verteilt sind (siehe Abb. 2.2). Somit besteht eine solche Entladung im Wesentlichen aus Elektroden-, Volumen- und

Oberflächenstreamern (siehe Abb. 2.2), in welchen die gesamte in der Entladung eingekoppelte Energie verteilt ist.

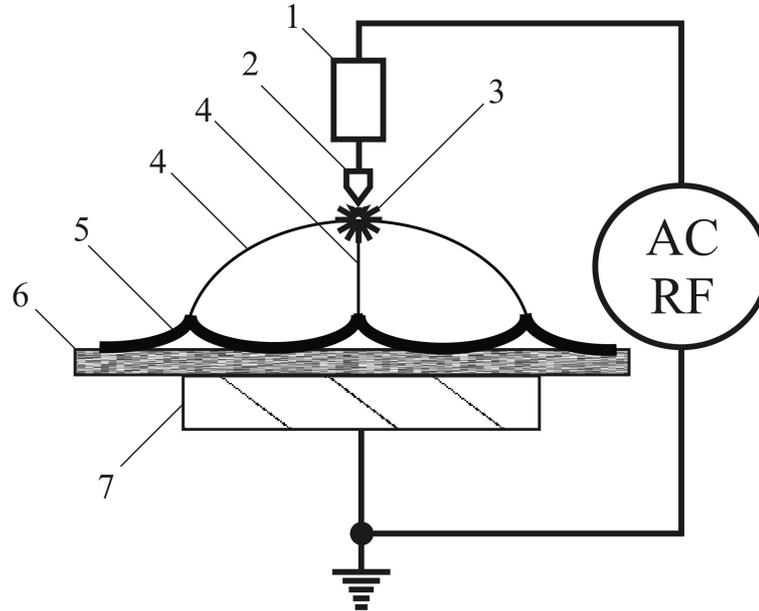


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Koronaentladungen zur Modifikation von Oberflächen bei atmosphärischem Druck (1: Stabilisierungswiderstand; 2: spitze Elektrode; 3: Elektrodenstreamer; 4: Volumenstreamer; 5: Oberflächenstreamer; 6: Substrat; 7: flache Gegenelektrode).

Die gesamte Energieeinkopplung in die Entladung laut Gleichung (2.3) ist die Summe der in der Nähe der Substratoberfläche eingekoppelten Energie  $E_S$ - und im Volumen der Entladung  $E_V$ . Unter Vernachlässigung der Energieverluste in den Elektrodenstreamern gegenüber den in Volumen- und Oberflächenstreamern (siehe Abb. 2.2) und Berücksichtigung der Gl. (2.3) und (2.4) lässt sich das Verhältnis zwischen  $E_{Sb}$  und  $E_D$  dann folgendermaßen darstellen [17]:

$$\frac{E_{Sb}}{E_D} = \frac{E_S + 1/2 \cdot (k \cdot E_V)}{E_S + E_V}. \quad (2.5)$$

Die Energiedosen  $E_V$  und  $E_S$  im Falle von Koronaentladungen und ihrer Modifikationen sind proportional zu dem Elektrodenabstand  $d_{El}$  und der Länge des Oberflächenstreamers  $l_S$ . Somit kann in Gl. (2.5)  $E_V$  und  $E_S$  vereinfachend durch  $d_{El}$  und  $l_S$  ersetzt werden [17]:

$$\frac{E_{Sb}}{E_D} = \frac{1 + k/2 \cdot (d_{El}/l_S)}{1 + d_{El}/l_S}. \quad (2.6)$$

Aus Gl. (2.6) folgt, dass das Verhältnis  $E_{sb}/E_D$  von dem Verhältnis  $d_{El}/l_S$  abhängt. Je größer also der Elektrodenabstand ist, desto mehr Energie wird in den Volumenstreamern umgesetzt und desto niedriger ist die Effizienz der Energieumsetzung. Dabei gibt es zwei wichtige Fälle zu berücksichtigen:  $d_{El} \gg l_S$  und  $d_{El} \ll l_S$ , wobei eine schlechte und eine sehr effektive Energieumsetzung in die Behandlung der Polymeroberfläche zu erwarten ist.

Die Untersuchungen in [17] haben gezeigt, dass sich im Fall der *AC barrier corona* in Argon extrem lange Oberflächenstreamer ausbilden können, welche einen Faktor 10 länger als der Elektrodenabstand  $d_{El}$  sind. Untersucht man diesen Fall bezüglich der Effektivität der Energieeinkopplung laut Gleichung (2.6), so wird man feststellen, dass bei einer Entladung in Argon, wo  $l_S \gg d_{El}$  ist [17], fast die ganze in der Entladung umgesetzte Leistung direkt in die Oberfläche des Substrats „eingekoppelt“ werden kann:

$$\frac{E_{sb}}{E_D} \approx 1. \quad (2.7)$$

Bei den anderen dielektrisch behinderten Koronaentladungen in Luft, Stickstoff und Helium konnten nicht extrem lange Oberflächenstreamer beobachtet werden, und die Effizienz der Energieumsetzung war in diesen Entladungen um einen Faktor 10 niedriger [17].

Die räumliche Verteilung von Elektroden-, Volumen- und Oberflächenstreamer und somit auch die Verteilung der aktiven Teilchen in der *AC barrier corona* ist regellos und inhomogen (siehe Abb. 2.2), was sich auf die Homogenität der Behandlung auswirkt. Die Behandlungseffekte sind in der Mitte der behandelten Polymeroberfläche am intensivsten und nehmen zum Rand hin ab [17].

### 2.6.3 Streamerbehaftete Entladungen

Entladungen dieser Gruppe zählen zu den Plasmen, deshalb werden sie getrennt von den Koronaentladungen betrachtet.

Streamerbehaftet bedeutet, dass das Plasma solcher Entladungen aus einer großen Anzahl einzelner Streamer besteht. Dabei spricht man normalerweise von Volumen- sowie Oberflächenstreamern (siehe Abb. 2.3). Eine Diskussion der zugrundeliegenden Physik der

Streamerbildung, erscheint an dieser Stelle nicht sinnvoll, da diese weit über den Rahmen dieser Arbeit gehen würde. Die Streamer stellen meistens schmale (bis maximal einige 100  $\mu\text{m}$ ), aktive Entladungskanäle dar, wo die Ionisation und Produktion der aktiven Teilchen stattfindet [59, 87, 93]. Der restliche, streamerfreie Raum im Plasma enthält wesentlich weniger aktive Teilchen, da ihr Vorhandensein überwiegend durch Diffusionsprozesse aus den Streamern hervorgerufen wird. Je mehr Streamer pro Fläche in einer Entladung existieren, desto dichter und homogener ist die Entladung. Daher werden in der Praxis Entladungsanordnungen angestrebt, welche die Homogenität des Plasmas positiv beeinflussen können.

Zu den wichtigsten Vertretern der streamerbehafteten Entladungen gehören DBD's. Heute werden sie im industriellen Maßstab zur Oberflächenbehandlung von Polymeren bis zu 10 m Breite verwendet und als sogenannte „*Industrial corona*“ bezeichnet. Diese Entladungen sind durch eine typische Parallelanordnung der Elektroden gekennzeichnet, wobei die eine oder andere mit einem Dielektrikum versehen werden kann. Die geerdete Elektrode stellt meistens eine massive Metallplatte- oder Trommel dar und die Form der Gegenelektrode wird variiert.

Die Leistungseinkopplung ist bei solchen Entladungen im Wesentlichen nur durch die thermische Stabilität des Dielektrikums und die Gastemperatur begrenzt. Fast beliebige Gase können zur Generierung des Plasmas eingesetzt werden. Aufgrund der räumlichen Verteilung der Streamer in der Entladung ist die homogene Behandlung der Oberflächen nicht immer möglich. Industrielle Quellen arbeiten normalerweise mit Luft als Trägergas und produzieren relativ viel Ozon. Die Behandlung ist durch eine ausgeprägte Bildung von LMWOM gekennzeichnet [14, 17] und ist nicht von großer Langzeitstabilität [46-48], die erreichbaren Werte der Oberflächenenergie nach der Behandlung von PP-Folien mit „*Industrial corona*“ liegen zwischen 38-43 mN/m [14, 26, 45, 94-96]. Allerdings gibt es Behandlungsverfahren von Polypropylen mit DBD's im Impulsbetrieb in Gasgemischen von Ar mit Acetylen, die Oberflächenenergie von bis zu 72 mN/m nach der Behandlung ermöglichen [1, 2].

Die Energieeinkopplung in den Streamern ist wie bei einer Koronaentladung von der Länge der Streamer abhängig. Somit kann die Effizienz der Energieumsetzung in die Behandlung der Polymeroberfläche für DBD's mit einer parallelen Elektrodenanordnung analog zu Koronaentladungen gemäß Gl. (2.6) analysiert werden. Da in einer DBD zwei Oberflächen

der Plasmaeinwirkung ausgesetzt sind, wird in Gl. (2.4)  $m=2$  eingesetzt (siehe Abschnitt 2.3.2). Weiterhin kann wie für eine Koronaentladung  $E_V \approx d_{El}$  und  $E_S \approx l_S$  angenommen werden. Somit kann die Effizienz der Energieeinkopplung in die Substratoberfläche wie folgt abgeschätzt werden:

$$\frac{E_{Sb}}{E_D} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1+k \cdot d_{El}/l_S}{1+d_{El}/l_S}. \quad (2.8)$$

Aus Gl. (2.8) folgt, dass die Effizienz der Energieeinkopplung in die Substratoberfläche dabei nicht mehr als 50 % der gesamten Energieeinkopplung betragen kann ( $E_{Sb}/E_D \approx 0,5$ ).

Zur Gruppe der streamerbehafteten Entladungen gehören auch die Oberflächen-Gleitentladungen, sogenannte „*surface discharges*“. Diese Entladungen werden auf der Oberfläche eines Dielektrikums realisiert, das selbst ein Teil der Elektrodenanordnung ist. Es sind zurzeit zwei unterschiedliche Elektrodenanordnungen bekannt, und zwar die sogenannte „*coplanar surface discharge*“, bei der sich beide Elektroden auf einer Ebene befinden (Abb. 2.3b) und klassische „*surface discharge*“, wo sich beide Elektroden auf unterschiedlichen parallelen Ebenen befinden.

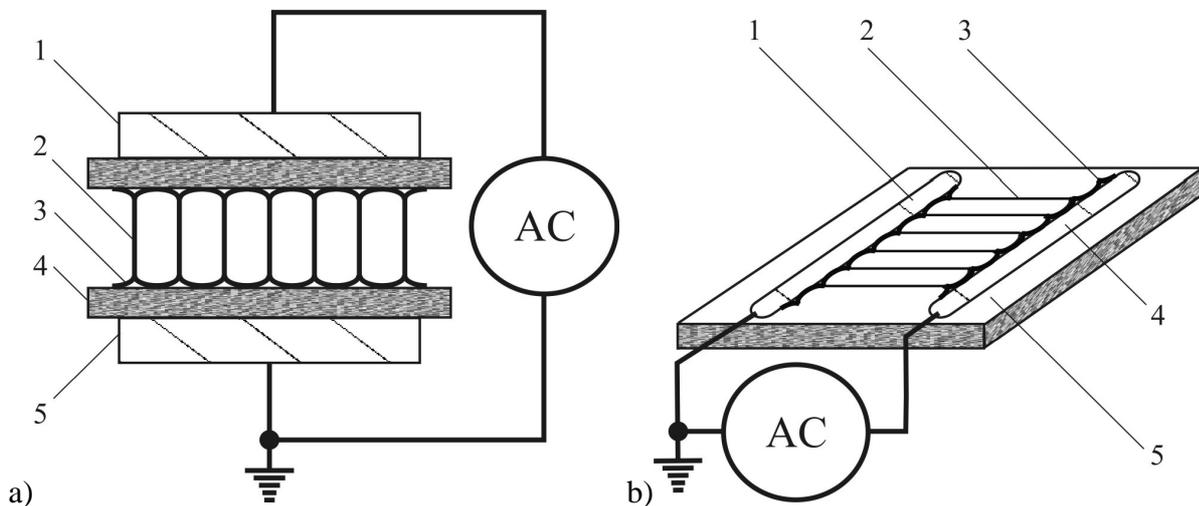


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der streamerbehafteten Entladungen: a) klassische DBD (1, 5: Elektroden; 2: Volumenstreamer; 3: Oberflächenstreamer; 4: Dielektrikum), b) „*surface discharge*“ (1, 4: Elektroden; 2: Oberflächenstreamer; 3: Elektrodenstreamer; 5: Dielektrikum).

In der Literatur sind Informationen auch über Modifikationen von beiden Elektrodenanordnungen zu finden, bei denen eine oder beide Metallelektroden zusätzlich mit

einem Dielektrikum versehen sind, um die Lebensdauer und die Sauberkeit der Elektroden zu gewährleisten oder die Eigenschaften des Plasmas zu beeinflussen.

Meistens verfügt eine Quelle über mehrere Reihen von den in Abb. 2.3b dargestellten Elektrodenpaaren, was die Generierung von großflächigen Plasmen ermöglicht. Allerdings stellt noch bis heute die Fertigung der Quellen mit Elektrodenflächen über A4-Format hinaus ein großes Problem dar [97]. Dabei ist nicht nur mit hohen Kosten sondern auch mit spezifischen technischen Problemen (Lebensdauer, Durchschlagfestigkeit) zu rechnen.

Das besondere Merkmal solcher Entladungen ist ein lateral sehr dünnes Plasma, das sich zwischen Elektroden ausbildet. Die Dicke des Plasmas ist von Betriebsparametern wie Frequenz der Versorgungsspannung, Trägergas und Elektrodenkonfiguration abhängig und beträgt bei atmosphärischem Druck nur wenige 100  $\mu\text{m}$ . Die Leistungseinkopplung in diesen Entladungen ist durch die Verluste im Dielektrikum und die komplexe Anpassung zwischen Quellen und Generatoren erschwert und beträgt typischerweise wenige 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ .

Bei der Behandlung von Polymeren mit diesen Entladungen wird das Substrat über die Oberfläche der Elektrodenanordnung durchgezogen. Aufgrund der geringen lateralen Ausdehnung des Plasmas ist für eine effiziente Behandlung ein möglichst geringer Abstand zwischen dem Substrat und der Elektrodenoberfläche erwünscht. Daher lässt sich Reibung zwischen Substrat und Quelle nicht verhindern. Dabei kommt es natürlich zur mechanischen Beschädigung der Oberfläche, was für die meisten Polymere unerwünscht ist. Die Behandlung mit Geschwindigkeiten bis zu mehreren 100  $\text{m}/\text{min}$  wäre somit kaum vorstellbar.

Das Plasma besteht aus vielen Streamern, die sich parallel zu dem Substrat ausbilden. Die Behandlung kann daher überwiegend infolge der Diffusionsprozesse aus dem Plasma erfolgen, was bei atmosphärischem Druck infolge kurzer Lebensdauer der aktiven Teilchen und ihren kurzen freien mittleren Weglängen nicht intensiv genug sein kann. Das bestätigen auch experimentelle Ergebnisse einiger Autoren [39, 98].

Die Betriebsspannungen betragen von einigen  $\text{kV}$  bis zu einigen 10  $\text{kV}$  und als Trägergas werden nicht nur atomare sondern auch molekulare Gase verwendet. Heute werden diese Entladungen überwiegend zur Behandlung von dünnen „*non-woven*“ Polymertextilien eingesetzt [39].

#### 2.6.4 Glimm- und glimmähnliche Entladungen

Die Physik der klassischen Gleichstromglimmentladungen bei tieferen Drücken ist bereits weitgehend verstanden und es gibt zurzeit viele Modelle für Arbeitsgase wie  $H_2$ , Ar oder He, die alle wichtigen Vorgänge im Plasma beschreiben können. Im Gegensatz dazu sind Glimm- und glimmähnliche Entladungen bei atmosphärischem Druck wie sogenannte APGD's, OAUGDP und CCRF-Entladungen das Objekt vieler intensiver Untersuchungen.

Hauptvorteil dieser Entladungen ist ihre Homogenität. Aufgrund einer homogenen Verteilung der aktiven Teilchen im Plasma ist eine sehr gleichmäßige Behandlung von Oberflächen möglich. Diese Entladungen haben sich auch in Beschichtungsverfahren als vorteilhaft erwiesen, zum Beispiel für die Abscheidung von Si-ähnlichen- oder Nitridschichten [65].

Die typische Elektrodenanordnung ist in Abb. 2.4a schematisch dargestellt. Ersetzt man die Gleichspannung durch eine Wechselspannung mit einer Frequenz von einigen kHz bis zu einigen 10 kHz und versieht man die Elektroden mit einem Dielektrikum (siehe Abb. 2.4a), so kann eine APGD oder OAUGDP realisiert werden. Verwendet man aber eine Hochfrequenzspannung im MHz Bereich, so wird eine CCRF-Entladung realisiert.

APGD's sind heute nur unter bestimmten Bedingungen realisierbar, insbesondere ist eine besondere Reinheit des Trägergases notwendig [52, 58, 99]. Die Quellen werden mit hohen Flussraten von He oder  $N_2$  betrieben und die eingekoppelte Leistung ist durch die Stabilitätsbedingungen begrenzt. Über großflächige Quellen gibt es heute noch keine Information. Die Eigenschaften dieser Entladungen sind denen der klassischen DC Glimmentladung sehr nah. Das bezieht sich auf die Homogenität des Plasmas sowie die Plasmakinetik. Es gibt allerdings einige Unterschiede, z. B. haben APGD's etwas niedrigere normale Stromdichten und eine abnormal dicke Kathodenrandschicht. Weiterhin liegen die erzielbaren eingekoppelten Leistungen im Bereich von maximal wenigen  $W/cm^2$ , was relativ lange Behandlungszeiten bis zu einigen Minuten notwendig macht [53].

Klassische DC Glimmentladungen bei atmosphärischem Druck sind nicht stabil und zurzeit kaum skalierbar. Auf Grund der relativ hohen normalen Stromdichte in solchen Entladungen kann die Gastemperatur bis zu 2000 K betragen. Die Ergebnisse einiger detaillierter Untersuchungen solcher Entladungen sind in [100-104] zu finden.

Im Gegensatz zu einer klassischen DC Glimmentladung hat die neue, sogenannte diffuse DC Glimmentladung („DC diffuse glow discharge“) viele Vorteile. Die typische Konfiguration der Elektrodenanordnung ist in Abb. 2.4b dargestellt.

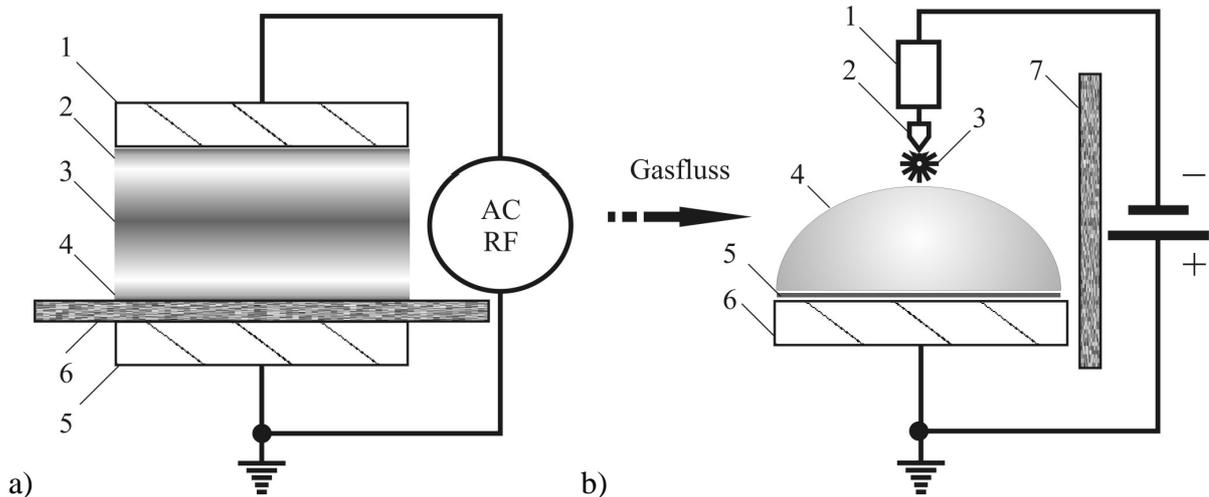


Abb. 2.4: Die schematische Darstellung der Glimm- und glimmähnlichen Entladungen: a) klassische Glimm- und glimmähnliche Entladung (1, 5: Elektroden; 2, 4: Elektrodenrandschichten; 3: Volumenplasma, 6: Substrat), b) diffuse DC Glimmentladung 1: Stabilisierungswiderstand; 2: spitze Elektrode; 3: Elektrodenstreamer; 4: Volumenplasma; 5: Elektrodenrandschicht, 6: flache Gegenelektrode, 7: Substrat).

Durch Verwendung von speziellen Elektroden und einer relativ hohen transversalen Gasströmung von bis zu 100 m/s lässt sich eine homogene und skalierbare Entladung mit einer Gastemperatur von nur 365 K realisieren [17]. Ein weiterer Vorteil ist die relativ hohe Feldstärke im Plasma, was die effektivere Produktion von aktiven Teilchen ermöglicht [78, 82, 105]. Durch die optimierte turbulente Strömung und die spezielle Zusammensetzung des Trägergases lässt sich die *in-line* Behandlung von Polypropylen in einem *remote*-Prozess sogar effektiver als bei einer Behandlung mit „Industrial corona“ realisieren. Eine Leistungseinkopplung ist bis zu mehreren  $10 \text{ W/cm}^2$  realisierbar und nur durch die Stabilitätsbedingungen begrenzt. Die Entladung bleibt stabil und diffus solange die Stromdichte in der Entladung einen kritischen Wert nicht überschreitet. Wird diese aber überschritten, entstehen in der Entladung Instabilitäten, welche zur Kontraktion der positiven Säule führen. Die Entladung verliert ihre Homogenität, wird thermischer und die Produktion von aktiven Teilchen nimmt stark ab [92].

CCRF-Entladungen schließen die dritte Gruppe dieser Klassifikation ab. Sie sind Gegenstand dieser Arbeit. Die Physik dieser Entladungen wird in weiteren Kapiteln diskutiert. Aufgrund der vorhandenen Informationen aus der Literatur erscheint es sinnvoll, an dieser Stelle aufzuzeigen, welches Potential diese in sich verbergen können.

Diese Entladungen kommen in zwei unterschiedlichen Typen, den sogenannten  $\alpha$ - und  $\gamma$  Formen vor.  $\gamma$ -Entladungen haben Eigenschaften, die DC Glimmentladungen sehr ähnlich sind.  $\alpha$ -Entladungen weisen dagegen ganz andere Eigenschaften auf, die aus unserer Sicht für die Oberflächenmodifikation vom Interesse sind. Zum einen ist hier die Homogenität und sehr gute Stabilität dieser Entladungsform im Betrieb mit atomaren Gasen wie He oder Ar zu nennen. Zum anderen ist der Bereich der Leistungseinkopplung sehr breit und reicht bis zu mehreren  $10 \text{ W/cm}^2$  [60]. Die Skalierbarkeit dieser Entladungen wurde im mittleren Druckbereich (von einigen 10 bis einigen 100 Torr) bereits nachgewiesen [60]. Besonderheiten im Zündverhalten und der Verteilung des elektrischen Feldes, sowie der Ladungsträger und somit der Generierung der aktiven Teilchen im Plasma einer  $\alpha$ -Entladung erscheinen an dieser Stelle hoch interessant [60].

Die Effizienz der Energieeinkopplung in die Substratoberfläche kann für glimmähnliche Entladungen wie APGD's, OAUGDP's und CCRF-Entladungen wie folgt erfolgen:  $E_S$  wird der in den Randschichten umgesetzten Energie  $E_{Sh}$  gleichgesetzt, wobei  $E_V$  der in dem Volumen (positive Säule) der Entladung umgesetzten Energie  $E_{PC}$  entspricht. Somit gilt laut Gl. (2.3) - (2.4):

$$\frac{E_{Sb}}{E_D} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E_{Sh} + k \cdot E_{PC}}{(E_{Sh} + E_{PC})}. \quad (2.9)$$

Daraus folgt, dass die in die Behandlung der Substratoberfläche umgesetzte Energie nicht höher als die gesamte in der Entladung eingekoppelte Energie sein kann. Daher muss dies bei der Auslegung eines Behandlungsprozesses mitberücksichtigt werden. Eine mögliche Maßnahme zur Verbesserung der Effizienz der Energieumsetzung könnte die Verwendung einer senkrecht zur Substratoberfläche gerichteten Gasströmung sein, welche zu einem günstigeren Verhältnis  $T_B/T_{Diff}$  (siehe Gl. (2.4)) und somit zu einer Anhebung des Proportionalitätsfaktors  $k$  in Gl. (2.9) führen kann. Eine andere Maßnahme wäre die

Reduktion des Elektrodenabstandes, was genauso eine Verbesserung des Verhältnisses  $T_B/T_{Diff}$  bewirken kann. Beide Maßnahmen verursachen in erster Linie einen schnelleren Transport von aktiven Teilchen zur Substratoberfläche, was die Energieumsetzung positiv beeinflussen kann.

Für eine diffuse DC Glimmentladung kann die Abschätzung der Effizienz der Energieumsetzung wie folgt erfolgen: da das Substrat sich außerhalb der Elektrodenanordnung befindet (siehe Abb. 2.4b), kann nur ein Teil der im Plasmavolumen eingekoppelten Leistung durch eine Gasströmung in die Behandlung der Oberfläche umgesetzt werden. Somit gilt:

$$E_{sb} = k(T_B/T_{Diff}) \cdot E_V \cdot \quad (2.10)$$

Dabei hängt der Proportionalitätsfaktor  $k$  nun von der Gasgeschwindigkeit sowie dem Abstand zum Substrat ab. Wird die Gasgeschwindigkeit zu Null gesetzt, so ist keine Energieeinkopplung in die Substratoberfläche möglich. Es findet praktisch kein Transport von aktiven Teilchen zur Oberfläche des Substrates statt. Unter Verwendung einer schnellen turbulenten Gasströmung kann dagegen die Annahme gemacht werden, dass im besten Fall alle aktiven Teilchen aus dem Entladungsvolumen sehr schnell und verlustlos zur Substratoberfläche transportiert werden können. Dabei kann der Quotient  $k$  in Gl. (2.10) gleich 1 gesetzt werden. Ferner bekommt man:

$$\frac{E_{sb}}{E_D} = \frac{E_V}{E_S + E_V} \cdot \quad (2.11)$$

Daraus folgt, dass die Effizienz der Energieeinkopplung in die Substratoberfläche im Wesentlichen vom Verhältnis zwischen  $E_V$  und  $E_S$  abhängig ist. Die Energiedosis  $E_S$  kann analog zu anderen glimmähnlichen Entladungen als Summe der in die Kathoden- und Anodenrandschicht zugeführten Energiedosen dargestellt werden.  $E_V$  ist dann die zugeführte Energiedosis in die positive Säule. Die Energiedosis kann dann allgemein laut Gleichung (2.1) wie folgt dargestellt werden:

$$E_D = \frac{(U \cdot I) \cdot T_B}{A_{sb}}, \quad (2.12)$$

wobei  $U$  die Spannung,  $I$  der Strom und  $A_{Sb}$  die behandelte Substratfläche ist. Da der Entladungsstrom in jedem Querschnitt der Entladung derselbe ist, kann für die Kathoden- sowie Anodenrandschicht und die positive Säule ferner geschrieben werden:

$$E_S = E_{Sh} + E_{Anode} = \frac{(U_{Sh} \cdot I) \cdot T_B}{A_{Sb}} + \frac{(U_{Anode} \cdot I) \cdot T_B}{A_{Sb}}, \quad (2.13)$$

$$E_V = E_{PC} = \frac{(U_{PC} \cdot I) \cdot T_B}{A_{Sb}} \quad (2.14)$$

wobei  $U_{Sh}$ ,  $U_{Anode}$  und  $U_{PC}$  die Spannungsabfälle in den Randschichten und der positiven Säule sind. Vernachlässigt man außerdem den Spannungsabfall über die Anodenrandschicht gegen den Kathodenfall (das ist meistens der Fall, siehe [60]) und setzt man Gleichungen (2.13) und (2.14) in (2.11) ein, so erhält man ferner:

$$\frac{E_{Sb}}{E_D} = \frac{U_{PC}}{U_{PC} + U_{Sh}} \quad (2.15)$$

Da in einer diffusen DC Glimmentladung  $U_{PC}$  viel größer als  $U_{Sh}$  ist [17], sollte theoretisch eine sehr effektive Leistungseinkopplung in die Substratoberfläche möglich sein. Das wird in der Literatur auch bestätigt [17]. Zur Generierung solcher Entladungen können fast beliebige Gase eingesetzt werden.

## 2.7 Zusammenfassende Betrachtungen

Die oben angestellte Betrachtung der unterschiedlichen Entladungstypen lässt eine gewisse Vorstellung über den Trend der heutigen Behandlungsverfahren zur Oberflächenmodifikation von Polymeren bei atmosphärischem Druck gewinnen.

Die Effizienz der Energieeinkopplung in die Substratoberfläche ist eine wichtige Charakteristik des Behandlungsprozesses. Dadurch kann man zunächst eine Vorstellung über die Effizienz der Energienutzung in einer oder anderen Entladung gewinnen. Die Effizienz eines Behandlungsprozesses hängt auch davon ab, in welcher Form diese Energie in die Substratoberfläche eingekoppelt wird und welche Veränderungen in der Oberfläche dies verursachen kann. Wird die Energie in der für kalte Plasmen üblichen Form von aktiven

Teilchen wie hochenergetische Elektronen, angeregte Atome und Moleküle, Ionen und Photonen einer Oberfläche zugeführt, ist es von entscheidender Bedeutung, wie alle diese aktiven Teilchen in einem Plasma energetisch und statistisch verteilt sind. Außerdem ist die Art eines aktiven Teilchens sehr wichtig, d. h. ein metastabiles He-Atom hat ganz andere Eigenschaften sowie Reaktionsfähigkeit als ein metastabiles Ar-Atom. Dasselbe betrifft auch Ionen. Die sehr komplexe Reaktionskinetik in der Gasphase einer Entladung sowie auf der Oberfläche des Substrates und daraus resultierende Veränderungen der Oberfläche können von einer Entladung zur anderen ganz unterschiedlich sein.

Dies lässt sich so zusammenfassen, dass nicht nur die Entladungsart, sondern auch die Gasart und viele andere Prozessparameter einen großen Einfluss auf die Behandlungseigenschaften und Effizienz des Behandlungsprozesses haben. Die Besonderheiten der einen oder anderen Entladung können bei der richtigen Wahl effektiv genutzt werden, d. h. wo eine versagen würde, könnte die andere ihr Potential vollkommen ausspielen.

Eine weitere tiefere Betrachtung der einzelnen Entladungstypen auf dem Niveau der komplexen Plasmakinematik würde sicherlich den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Außerdem sind in der Literatur vorhandene Informationen über die Zusammensetzung der Gasphase sowie Dichten von aktiven Teilchen der hier diskutierten Entladungstypen dafür nicht ausreichend und zum Teil sehr widersprüchlich [106]. Daher ist es wesentlich umständlicher und unsicherer einen Vergleich zwischen den einzelnen Behandlungsverfahren auf dieser Ebene zu ziehen.

Um die wichtigsten Plasmaverfahren bezüglich ihrer Effizienz miteinander vergleichen zu können, wurde Tab. 2.4 zusammengestellt, wo die wichtigsten Parameter wie Behandlungsdauer, Energiekosten und Langzeitstabilität bezüglich der Behandlung von Polypropylen aus der Literatur entnommen wurden. Die drei wichtigsten Eigenschaften eines konkurrenzfähigen Behandlungsverfahrens lassen sich laut Tab. 2.4 wie folgt zusammenfassen: niedriger Energiebedarf zum Erreichen von hohen Hydrophilierungsgraden, kurze Behandlungszeit sowie gute Langzeitstabilität der Behandlung.

Die durchgeführten theoretischen Abschätzungen der Effizienz der Energieumsetzung in die Behandlung einer Polymeroberfläche stimmen qualitativ sehr gut mit den in der Literatur vorhandenen experimentellen Daten überein (siehe Tab. 2.4).

Tab. 2.4: Vergleichstabelle der Behandlungsverfahren zur Oberflächenmodifikation von Polypropylen.

Entladungstyp, Verfahren	$T_B$ [s]	$E_D$ [J/cm <sup>2</sup> ]	Gase	Werkstoff Dicke	Oberflächenenergie $\left[ \frac{mN}{m} \right]$		Zitat
					Direkt nach Behandlung	<i>Ageing</i>	
	Min Max	Min Max			Min Max	Dauer Werte	
AC barrier corona, statisch	1	0,12	Ar	BOPP 30 µm	63	6 Monate 46	[17]
DC glow discharge, in-line	0,001 0,0012	0,02 0,024	Luft + H <sub>2</sub> O (9%)	BOPP 30 µm	43	6 Monate 38-40	[17]
Industrial corona, in-line	0,02 0,04	0,6 17	Luft	BOPP 30-100 µm	38 48	3 Monate 30-35	[14, 26, 45, 94-96]
DBD, statisch	10 20	--	N <sub>2</sub>	BOPP 10 µm	56 60	--	[53]
APGD, in-line	--	2,83	N <sub>2</sub>	BOPP 10-50 µm	57	3 Monate 50	[26, 53]
Surface discharge, in-line	0,4 0,5	3,2 4,2	N <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + He	BOPP 1 mm	40 45	--	[98]
Surface discharge, statisch	2 8	2,4	Luft	PP Textilien 50 µm	38 40	--	[38]
OAugDP, statisch	60 240	--	CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	PP Textilien --	55 71	1 Monat 40-50	[55]

$T_B$  - die Behandlungsdauer,  
 $E_D$  - die gesamte Energiedosis bezogen auf die behandelte Fläche des Substrates,  
*Ageing* – die Langzeitstabilität der Oberflächeneigenschaften.

Daher kann eine gezielte Untersuchung der Entladungseigenschaften von CCRF-Entladungen bei atmosphärischem Druck unter anderem die Wege zu Verbesserung der Effizienz der Energieumsetzung in die Behandlung einer polymeren Oberfläche zeigen.

## Kapitel 3

### Versuchsquellen

Hier werden die Themen wie die Wahl der Betriebsfrequenz sowie der Impedanzanpassung diskutiert. Es werden außerdem die konstruktiven Merkmale der Versuchsquellen vorgestellt. Einige Betriebscharakteristiken dieser Quellen sowie der CCRF-Entladungen werden dargestellt.

#### 3.1 Wahl der Anregungsfrequenz

Kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzentladungen können in dem Frequenzbereich zwischen einigen MHz bis zu mehreren hundert MHz betrieben werden. Die Wahl der Frequenz der Versorgungsspannung soll aber nach bestimmten Auswahlkriterien erfolgen, welche die Kosten der Versorgungsgeräte und die gestellten Anforderungen an den Plasmaprozess bzw. die Anlage berücksichtigen.

Die Verwendung von Frequenzen von einigen MHz hat den Nachteil relativ hoher Kosten der Versorgungsgeräte (siehe Tab. 2.2). In diesem Frequenzbereich ist auch eine Erlaubnis der zuständigen Behörden notwendig, da diese Frequenzen nicht als Industriefrequenzen anerkannt sind. Außerdem haben die niedrigeren Radiofrequenzen den Nachteil, dass nur eine relativ niedrige maximale Stromdichte und somit auch eine relativ niedrige Leistungseinkopplung ins Plasma aufgrund der Stabilitätsbedingungen erreicht werden kann [60].

Die Verwendung von relativ hohen Radiofrequenzen ( $> 40$  MHz) hat außer höheren Kosten der Generatoren auch den Nachteil, dass sich dabei die Effekte der unregelmäßigen

Wellenausbreitung und der sogenannte Skineffekt bemerkbar machen können. Der Skinneffekt wird charakterisiert durch die Dicke der Skinschicht, die laut [60] wie folgt abgeschätzt werden kann:

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot \omega}} = \frac{5,03}{\sqrt{(\sigma \cdot f)}}, \quad (3.1)$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\sigma$  die aktive Leitfähigkeit des Plasmas und  $f$  die Frequenz des Anregungsfeldes ist.

Die Größe  $\delta$  stellt näherungsweise die Eindringtiefe des hochfrequenten Feldes ins Plasma dar. Damit die Feldlinien im Plasmavolumen als äquipotential angesehen werden können, sollen die Abmessungen der aktiven Zone der Entladung kleiner als die Eindringtiefe  $\delta$  sein. Zum Beispiel beträgt die Eindringtiefe für eine Frequenz von 100 MHz und einer typischen Leitfähigkeit des Plasmas bei atmosphärischem Druck von  $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ca. 50 cm, was die Auslegung von größeren Anlagen mit metergroßen Elektroden erschwert.

Die Effekte der unregelmäßigen Wellenausbreitung können sich bei diesen Frequenzen auch bemerkbar machen, wenn ein Viertel der Wellenlänge mit der Länge der Elektroden vergleichbar ist [60]. Bei 100 MHz können solche Effekte bei Elektrodenlängen ab ca. 75 cm auftreten, was auf die Homogenität der Entladung entlang der Elektrodenlänge einen negativen Einfluss hat. Diese Effekte können zwar kompensiert werden, allerdings sind die Kompensationsmaßnahmen mit zusätzlichen Kosten verbunden. Weiterhin ist die Anpassung der Generatoren an die Last bei solchen Frequenzen auch kompliziert.

Dagegen sind Frequenzen aus dem mittleren Radiofrequenzbereich (10-40 MHz) zu bevorzugen. Diese stellen die optimale Kombination aus niedrigeren Kosten der Versorgungsgeräte und Einsetzbarkeit für größere Anlagen von bis zu einigen Metern Elektrodenlänge.

Somit ist die Wahl in dieser Arbeit auf die Industriefrequenz von 13,56 MHz gefallen.

## 3.2 Aufbau und Funktionsprinzip

Die Entwicklung der Plasmaquellen erfolgte durch Skalieren der im Niederdruckbereich operierenden Jet-Matrix-Plasma-Sources JeMPS-1 und JeMPS-10 [107]. Um den

Arbeitsbereich zu höheren Drücken zu erweitern, wurden die Dimensionen der Quellen und einzelnen HCDs (*hollow cathode discharge*) verkleinert. Eine Prinzipskizze des Aufbaukonzeptes der Quellen ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die aktive Entladungszone besteht aus zwei parallel zueinander montierten Metallplatten, die durch ein Dielektrikum auf Abstand gehalten werden. Hierzu wurden Elektrodenbleche mit Lochmatrizen versehen, welche entweder durch mechanische Verfahren (fräsen, bohren) oder durch Laserstrahlbohren hergestellt wurden. Der minimale Lochdurchmesser  $D_{\text{hohl}}$  beträgt dabei ca. 250  $\mu\text{m}$  bei gefrästen Löchern sowie ca. 100  $\mu\text{m}$  bei Laserstrahl gefertigten Bohrungen. Der Abstand zwischen den Elektroden kann durch Teflonringe oder Keramikplatten unterschiedlicher Dicke variiert werden. Die angebrachten Bohrungen sollen in erster Linie eine gleichmäßig über die Elektrodenfläche verteilte Gaszufuhr in die Entladungszone ermöglichen. Außerdem könnte dabei der Einfluss des HCE's (*hollow cathode effect*) unter atmosphärischem Druck untersucht werden.

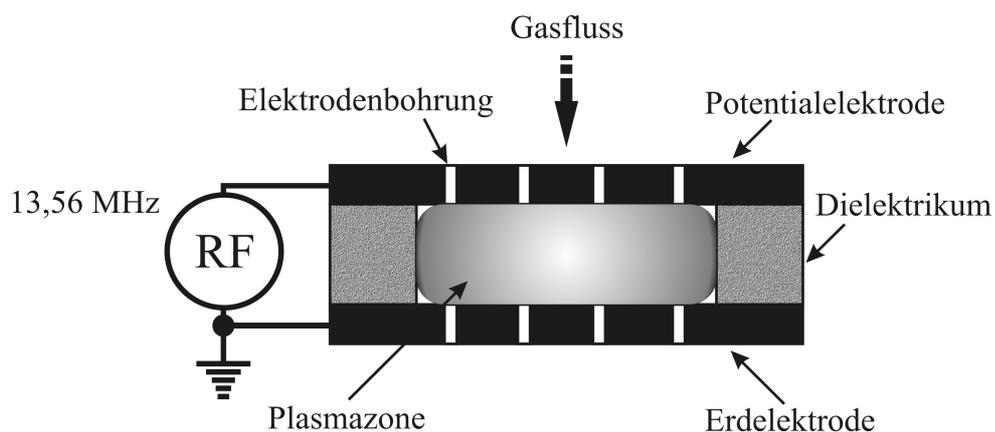


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Plasmaquellen.

Die Gaszufuhr erfolgt senkrecht zur Elektrodenfläche durch eine der beiden Elektroden laut Abb. 3.1. Potential- und Erdelektrode können beidseitig getauscht werden, so dass unten (Ausgang der Quelle) auch die Potentialelektrode sein kann. Die Erdelektrode ist mit dem Gehäuse elektrisch leitend verbunden und kann bei höheren Betriebsleistungen wassergekühlt werden.

Es wurde zunächst die JeMPS-200 gebaut. Jede kreisförmige Elektrode der Quelle, die 30 mm im Durchmesser ist, wurde mit 200 Bohrungen versehen (siehe Abb. 3.2). Eine Skalierung des Anregungsprinzips der Plasmaquelle JeMPS-200 wurde in Form der Plasmaquelle LJeMPS

(*long-jet-matrix-plasma-source*) realisiert (siehe Abb. 3.2). Die Abmessungen der Elektroden betragen hier 40 x 320 mm, was eine Behandlung größerer Substrate bei atmosphärischem Druck erlauben würde. Im Gegensatz zur Plasmaquelle JeMPS-200, kann in dieser Quelle das HF-Abstimmnetzwerk integriert werden. Jede Elektrode ist mit 3200 Bohrungen eines Durchmessers von 400  $\mu\text{m}$  versehen. Für die LJeMPS wurde - unterstützt durch numerische Strömungssimulation - eine spezielle, sogenannte „fraktale“ Gasverteilung entwickelt, die eine gleichmäßige Gasversorgung jeder Bohrung und damit die gleichmäßige Verteilung von aktiven Spezies im Plasmavolumen gewährleistet.

Durch das Anlegen des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden erfolgt die kapazitive Einkopplung der Leistung ins Plasma. Das Gas wird in der Plasmazone ionisiert und es entstehen aktive Teilchen, die verschiedene plasmachemische Reaktionen hervorrufen können.

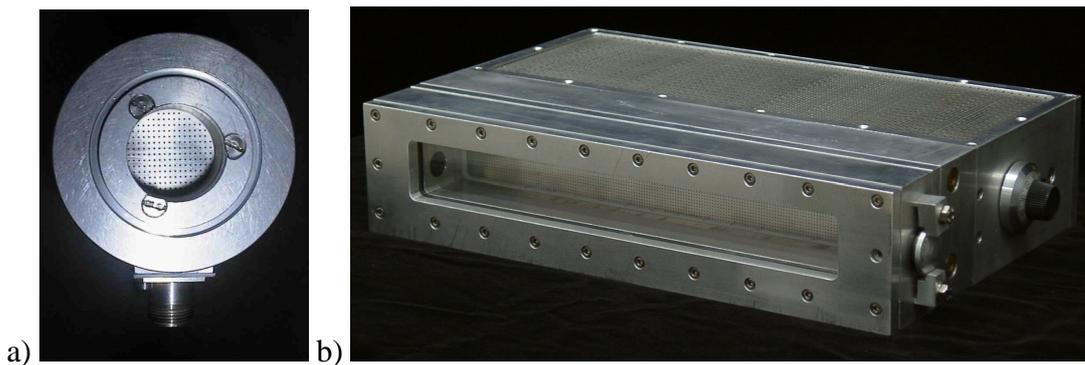


Abb. 3.2: Versuchsquellen : a) JeMPS-200; b) LJeMPS.

### 3.3 Anpassungsschaltungen

Zur Anregung der Entladungen wurden in dieser Arbeit zwei Hochfrequenzgeneratoren (13,56 MHz) der Firma Dressler mit einer Ausgangsimpedanz von 50  $\Omega$  eingesetzt. Da es bei der Generatorfrequenz um eine zulässige Industriefrequenz handelt, mussten keine aufwendigen Abschirmmaßnahmen während des Betriebes getroffen werden.

Um eine möglichst verlustfreie Leistungseinkopplung in die Last zu gewährleisten, muss die komplette Verbindungsstrecke zwischen dem Generator und der Last reflexionsfrei sein. Unter Last versteht man alles was am Ausgang des Generators angeschlossen ist. Das sind die Zuleitungen und die Plasmaquelle selbst. Um diese Bedingung zu erfüllen, müssen zum einen

alle Zuleitungen einen Wellenwiderstand von  $50 \Omega$  haben und zum anderen die Plasmaquelle ausschließlich einen aktiven Widerstand von  $50 \Omega$  aufweisen. Die erste Bedingung ist durch Verwendung von Koaxialkabeln vom Typ RG213/U mit einem Wellenwiderstand von  $50 \Omega$  bereits erfüllt. Die Impedanz einer betriebenen Plasmaquelle ist fast immer eine komplexe Größe, daher muss die komplexe Impedanz der Plasmaquelle an den Wellenwiderstand der Zuleitung angepasst werden. Erfolgt keine Impedanzanpassung, wird ein großer Teil der Leistung an der Plasmaquelle reflektiert, was zu einem schlechten Wirkungsgrad und auf Dauer zu einer Belastung und Schädigung des Generators führen kann.

Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Abstimmnetzwerke zur Impedanzanpassung verwendet. Eine sehr einfache aber nützliche Anpassungsschaltung ist das sogenannte  $L$ -Abstimmnetzwerk (Abb. 3.3). Durch verstellbare Kapazitäten werden die Impedanzen aufeinander angepasst, so dass die reflektierte Leistung minimal gehalten werden kann.

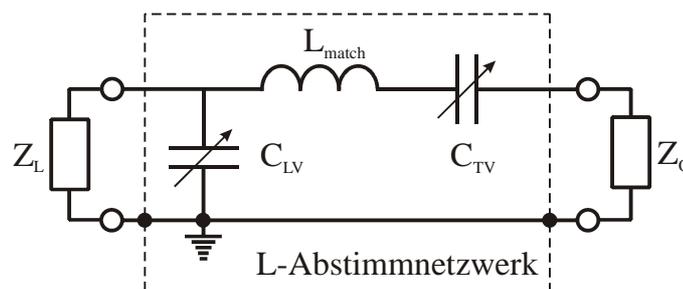


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des  $L$ -Abstimmnetzwerkes:  $C_{LV}$  und  $C_{TV}$  verstellbare parallel- bzw. in Reihe geschaltete Kapazitäten;  $L_{match}$  in Reihe geschaltete Induktivität;  $Z_Q$  Impedanz der Plasmaquelle inklusive Zuleitung;  $Z_L$  Leitungswellenwiderstand.

Die Bedingung der optimalen Impedanzanpassung kann laut Abb. 3.3 wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{1}{Z_L} = j \cdot \omega \cdot C_{LV} + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot L_{match} + 1/j \cdot \omega \cdot C_{TV} + Z_Q} \quad (3.2)$$

Um die Werte von  $C_{LV}$ ,  $C_{TV}$  und  $L_{match}$  daraus berechnen zu können, muss die komplexe Impedanz der Quelle  $Z_Q$  inklusive Zuleitung zwischen dem Anpassungsnetzwerk und der Quelle ermittelt werden. Die Impedanz der Zuleitung kann in diesem Fall als zusätzliche Kapazität  $C_L$  und Induktivität  $L_L$  mitberücksichtigt werden (siehe Abb. 3.4a). Theoretische

Abschätzungen nach [108] für ein 20 cm langes Koaxialkabel vom Typ RG213/U liefern Werte von ca. 20 pF für  $C_L$  und ca. 60 nH für  $L_L$ . Die ohmschen Verluste in der Zuleitung  $R_L$  (siehe Abb. 3.4a) können bei Verwendung von hochwertigen kurzen Koaxialkabeln sowie hochwertigen Dielektrika in der Plasmaquelle vernachlässigt werden. Somit sind nur die Plasmaimpedanz und die Größen  $C_p$  und  $R_p$  (siehe Abb. 3.4a) zur sicheren Auslegung des Abstimmnetzwerkes zu bestimmen.

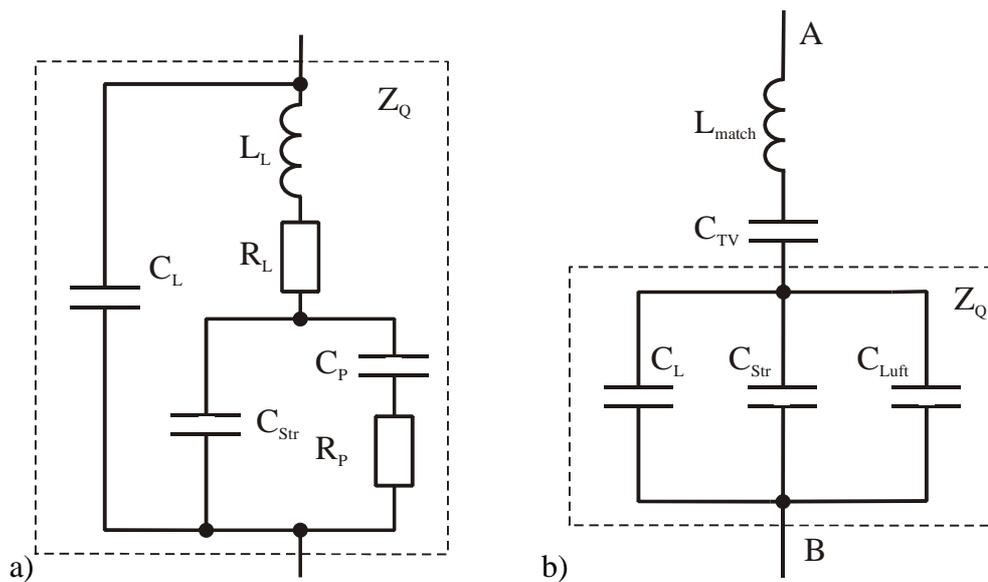


Abb. 3.4: a) Ersatzschaltbild der Plasmaquelle mit gezündetem Plasma zwischen den Elektroden ( $R_L$  aktiver Anteil der Impedanz der Zuleitung und Plasmaquelle,  $C_{Str}$  Streukapazität in der Plasmaquelle,  $C_p$  kapazitiver und  $R_p$  aktiver Anteil der Plasmaimpedanz), b) Ersatzschaltbild des Serienresonanz-Schaltkreises zwischen Punkten A und B ( $C_{Luft}$  Luftkapazität der Elektroden,  $C_{Str}$  Streukapazität in der Plasmaquelle,  $C_L$  Kapazitätsbelag der Zuleitung).

Die Ermittlung dieser Plasmaparameter erfordert allerdings die genaue Messung der Impedanz der Plasmaquelle mit gezündetem Plasma und ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Da zuerst die Plasmaquellen gezündet werden müssen, ist es ausreichend, zunächst das Abstimmnetzwerk so auszulegen, dass die an den Elektroden anliegende Spannung maximal ist. Das ermöglicht zunächst das Zünden der Plasmaquellen und Ermittlung von Plasmaparametern. Vernachlässigt man außerdem die Größen  $R_L$  und  $L_L$  (siehe Abb. 3.4a) lässt sich eine maximale Spannung an den Elektroden durch Erreichen einer Serienresonanz zwischen den Punkten A und B laut Abb. 3.4b realisieren.

Die Luftkapazität der Elektroden  $C_{Luft}$  kann über die Anordnung und Abmessungen der Elektroden abgeschätzt werden. Die Streukapazität  $C_{Str}$  kann anhand einfacher Messungen ermittelt werden. Legt man zum Beispiel die Werte von  $C_{LV}$  und  $C_{TV}$  fest, so bleibt nur die Induktivität der Spule  $L_{match}$  zu bestimmen:

$$j \cdot \omega \cdot L_{match} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{TV}} + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot (C_{Str} + C_{Luft} + C_L)}. \quad (3.3)$$

Für die JeMPS-200 mit einem Elektrodenquerschnitt von  $7,07 \text{ cm}^2$  und einem Elektrodenabstand von  $0,05 \text{ mm}$  bis zu  $5 \text{ mm}$  ergibt sich für die Luftkapazität der Elektrodenanordnung  $C_{Luft}$  ein Wert von ca.  $1,25$  bis  $125 \text{ pF}$ . Die Messungen der Streukapazität  $C_{Str}$  für Elektrodenabstände von  $0,05$  und  $5 \text{ mm}$  ergaben Werte von  $4$  und  $0,2 \text{ pF}$ . Verwendet man im Abstimmnetzwerk typische Drehvakuumkondensatoren mit einer Kapazität von  $50$  bis  $500 \text{ pF}$  und setzt man zum Beispiel als  $C_{LV}$  und  $C_{TV}$  feste Werte von  $250 \text{ pF}$  ein, so erhält man für den Elektrodenabstand von  $5 \text{ mm}$   $L_{match} \approx 7 \text{ }\mu\text{H}$ .

Bei der Berechnung der Spule muss auch auf die konstruktiven Merkmale des Abstimmnetzwerkes geachtet werden, damit der Einbau problemlos erfolgen kann. Da die reale Spule außer einem induktiven auch einen ohmschen Anteil hat, darf die Länge und somit die Induktivität auf Grund der Verluste nicht beliebig gewählt werden.

Kommerziell erhältliche  $L$ -Abstimmnetzwerke der Firma Dressler bieten die gewünschte Flexibilität an. Zur Feinabstimmung werden in diesen Abstimmnetzwerken Luft- oder Vakuumdrehkondensatoren verwendet. Niederohmige Spulen sind mit Abgriffen an den einzelnen Windungen versehen, was noch höhere Flexibilität gewährleistet. Daher wurden in dieser Arbeit zur Anpassung zwei solche  $L$ -Abstimmnetzwerke verwendet. Außer einem manuellen Abstimmnetzwerk wurde auch ein automatisches Abstimmnetzwerk verwendet, was eine sehr handliche und bequeme Bedienung des Systems in einem sehr breiten Variationsbereich ermöglichte.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Plasmaquellen ließen sich bei angepassten Induktivitäten (Längen) der Spule  $L_{match}$  problemlos zünden, und die weitere Feinabstimmung war nur im Betrieb mit höheren Leistungen notwendig, um die reflektierte Leistung unter  $10 \%$  zu halten.

### 3.4 Betrieb der Plasmaquellen

Bei beiden Quellen erfolgt eine sehr homogene, über die gesamte Elektrodenfläche verteilte Entladungsbildung. Beide Quellen lassen sich über einen größeren Bereich der zugeführten elektrischen Leistung betreiben (von einigen Watt bis einige hundert Watt). Das Plasma bildet sich zwischen den Elektroden aus und dringt bei höheren Leistungen auch in die Elektroden-Bohrungen ein. Erste visuelle Beobachtungen und elektrische Messungen von Strom und Spannung haben gezeigt, dass es sich um kapazitiv gekoppelte Hochfrequenz-Entladungen in der sogenannten  $\alpha$ -Form handelt [109]. Dazu mehr in Kapitel 4.

Anschließend wurden einige Versuchsreihen bezüglich der Zündleistung und dem Betrieb als homogene, über die gesamte Elektrodenfläche brennende Entladung bei verschiedenen Gasgemischen durchgeführt. Alle Versuche wurden bei atmosphärischem Druck (Quelle offen zur Atmosphäre) durchgeführt. Beide Plasmaquellen (JeMPS-200 und LJeMPS) können mit reinem Helium und reinem Argon betrieben werden (siehe Abb. 3.5 - Abb. 3.6). Bei Gemischen von Helium mit den molekularen Gasen  $N_2$  und  $O_2$  ist der Betrieb als homogene Glimmentladung bis zu Anteilen von einigen Prozent  $N_2$  bzw.  $O_2$  möglich. Erhöht man den Anteil an molekularem Gas oder die Leistung, so springt die Entladung von der sogenannten  $\alpha$ -Entladung in die instabile kontrahierte Entladung, in der Literatur auch „Arcing“ genannt. Dieser Übergang findet bei erhöhter HF-Leistung bzw. bei geringerem Elektrodenabstand bereits bei geringen %-Gemischen statt [28]. Herauszustellen ist auch, dass die Quellen bei relativ niedrigen Leistungen (ca. 10 W) gezündet bzw. nach Zündung auch bei sehr kleinen HF-Leistungen ( $< 10$  W) betrieben werden können.

Verringert man den Elektrodenabstand auf  $50 \mu\text{m}$ , so kann der Anteil an molekularen Gasen sogar einige 10 Prozent betragen, im Fall von  $O_2$  bis zu 40 % [28]. Das kann dadurch erklärt werden, dass die Entladung bei diesem Elektrodenabstand nur in der sogenannten  $\gamma$ -Form existieren kann [60], die viel stabiler bezüglich eines hohen Anteils an Molekulargasen bei kleineren Elektrodenabständen zu sein scheint. Die Ursache dafür ist noch unklar, da eine genauere Untersuchung der Struktur einer Entladung bei Elektrodenabständen von einigen  $10 \mu\text{m}$  kaum möglich ist. Die genaue Bestimmung der Prozentanteile an Molekulargasen in He- oder Ar-Entladungen ist nur unter vollständiger Festlegung einer ganzen Reihe von Parametern wie Gasfluss, Elektrodenabstand, Betriebstemperatur, Rauigkeit der Elektrodenoberfläche, Leistung und Elektrodenquerschnitt möglich. Deswegen soll es separat

für jede Plasmaquelle und unter bestimmten Parametern eines Behandlungsprozesses erfolgen.

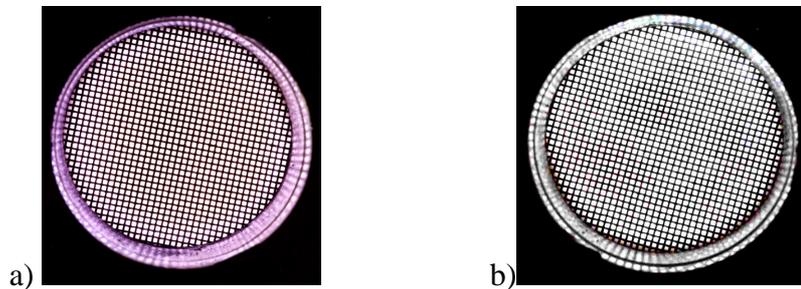


Abb. 3.5: Betrieb der JeMPS-200 bei Atmosphärendruck: a) He-Entladung, Leistung 17 W, Gasfluss 7000 sccm; b) Ar-Entladung, Leistung 7 W, Gasfluss 2900 sccm. Elektrodenabstand 1 mm.

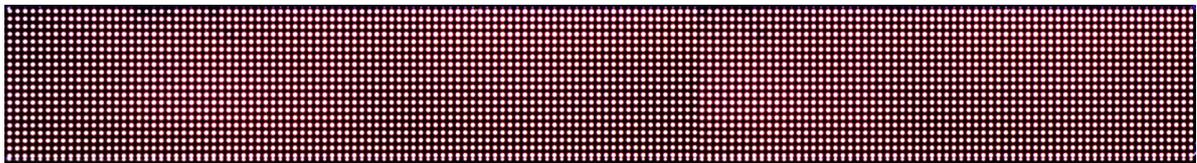


Abb. 3.6: Betrieb der LJeMPS mit Helium bei Atmosphärendruck. Abstand der Elektroden 200  $\mu\text{m}$ , HF-Leistung 80 W, Gasfluss 7000 sccm, 3200 Elektrodenbohrungen.

Die Eigenschaften der beiden oben erwähnten Entladungsformen werden in einem weiteren Kapitel untersucht.

### 3.5 Zur Theorie des Hohlkathodeneffektes

Bereits im Jahre 1914 machten die Hohlkathodenentladungen die Wissenschaftler auf sich aufmerksam. Als Erfinder der Hohlkathodenentladungen ist PASCHEN zu nennen, der die ersten experimentellen Arbeiten über die Spektren einer Hohlkathodenentladung in He im Jahre 1916 veröffentlicht hat [110]. Die Besonderheiten und gravierende Unterschiede zu Entladungen mit parallelen Elektroden regen noch bis heute Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet an.

Da unsere Plasmaquellen Lochelektroden aufweisen, soll die Frage des Einflusses des HCE's auf die Eigenschaften des Plasmas nicht außer Betracht gelassen werden. Die in der Literatur zu findenden Theorien über den HCE schlagen den Strommultiplikationsfaktor  $j/j_{HC}$ , also das Verhältnis zwischen Stromdichten in Entladungen ohne- und mit Hohlkathode, bei ansonsten

gleichen Betriebsbedingungen, als ein Maß für diesen Effekt vor [110-115]. Ist  $j/j_{HC} > 1$ , so bedeutet dies, dass der HCE für die Strommultiplikation verantwortlich ist. Die Strommultiplikation bedeutet in erster Linie, dass im Plasma höhere Ladungsträgerdichten durch die intensivere Ionisationsprozesse erreicht werden. In früheren Arbeiten wurde eine ganze Reihe von Parametern für das Auftreten des HCE's verantwortlich gemacht. Die wichtigsten davon im Fall einer DC-Glimmentladung bei niedrigerem Druck sind schnelle Elektronen („*Pendel-Elektronen*“ genannt), Ionenbeschuss der Kathodenwand, Photoionisation im Plasma und Photoemission aus der Kathode. Jeder einzelne Prozess hat einen gewissen Anteil am gesamten Effekt, abhängig von Hohlkathodengeometrie und –material sowie vom Abstand zur Erdelektrode [110]. Heute scheint die dominierende Rolle der schnellen Elektronen durch einige Arbeiten bestätigt zu sein [111, 116, 117]. Die wesentlich kleinere Rolle von Photonen und Metastabilen wurde in der Arbeit [118] aufgezeigt. Die nötige Bedingung für einen signifikanten Anstieg der Stromdichte und somit das Auftreten des ausgeprägten HCE's in einer Hohlkathodenentladung ist eine hohe Ionisationsrate in der Kathodenrandschicht durch schnelle Elektronen [111, 117].

Ionisationsprozesse mittels schneller Elektronen in der Randschichten einer Entladung sind stark nichtlokal. Das bedeutet, dass diese Prozesse nicht nur durch das lokale elektrische Feld bestimmt werden und nicht mehr mit Hilfe einer lokalen Feldapproximation (sogenannte „*lokal field approximation*“) beschrieben werden können [59]. Daher können die Ionisationsprozesse in der Randschicht in vollem Maße nur durch Behandlung aller dort ablaufenden komplexen kinetischen Vorgänge analysiert werden [111, 112]. In der Literatur kann man diverse numerische [119-121] und analytische Methoden zur Behandlung dieser Problematik finden. Eine der analytischen Methoden wurde von Kolobov und Tsendin für den Fall niedrigerer Drücke und paralleler Kathodenwände vorgeschlagen [112]. Unter Annahme der vollständigen Anisotropie der Energieverteilungsfunktion und einem kontinuierlichen Energieverlust der schnellen Elektronen wurde folgende Gleichung für ihre kinetische Energie  $w$  aufgestellt:

$$\frac{dw}{dx} = -e \cdot E(x) - N \cdot L(w), \quad (3.4)$$

wobei  $E(x)$  das elektrische Feld,  $N$  die Dichte der neutralen Teilchen und  $L(w)$  die Energieverlustfunktion ist. Die Energieverlustfunktion stellt der Energieverlust der schnellen

Elektronen in den Ionisationsprozessen dar. Laut (3.4) bewegen sich die schnellen Elektronen unter Einwirkung einer effektiven Kraft  $F(w, x)$ , welche die Differenz zwischen der Beschleunigungs-  $e \cdot E(x)$  und der Bremskraft  $N \cdot L(w)$  darstellt. Unter der Annahme, dass  $L(w) = L_0$ , d. h. die Energieverlustfunktion der schnellen Elektronen nicht von ihrer Energie abhängt, lässt sich ein effektives Potential der Kraft  $F(w, x) = e \cdot \phi(x) - N \cdot L_0 \cdot x$  einführen (siehe Abb. 3.7), wobei  $\phi(x)$  das elektrostatische Potential in der Kathodenrandschicht ist.

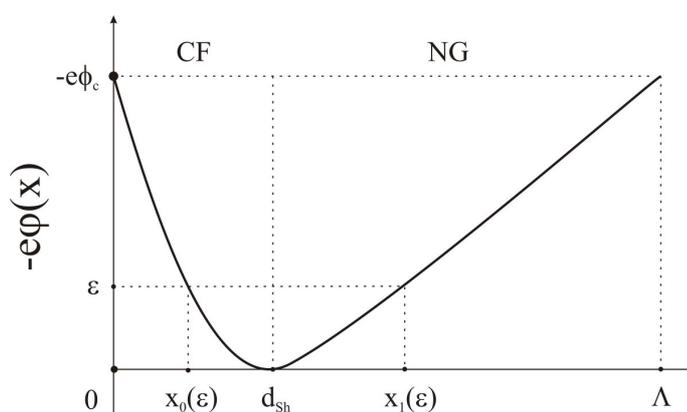


Abb. 3.7: Effektives Potential  $e \cdot \phi(x)$  als Funktion des Abstandes  $x$  von der Kathode ( $x = 0$ ). CF (*cathode fall*) die Breite der Randschicht und NG (*negativ glow*) die Breite des negativen Glimmlichtes [114].

Die Elektronen bewegen sich in diesem effektiven Potential und ihre fiktive „gesamte Energie“ wird dann definiert als  $\varepsilon = w - e \cdot \phi(x)$ . Der Startwert der kinetischen Energie aller in der Randschicht erzeugten Elektronen wird dabei zu Null gesetzt. Die Elektronen mit Energie  $\varepsilon$ , die in den Ionisationsprozessen in dem Punkt  $x_0(\varepsilon)$  der Kathodenrandschicht entstehen (siehe Abb. 3.7), werden dort zunächst unter Einwirkung der Kraft  $e \cdot E(x)$  beschleunigt und dann im negativen Glimmlicht (NG: *negativ glow*) durch die Ionisationsprozesse und somit unter dem Einfluss der Bremskraft  $N \cdot L(w)$  abgebremst, so dass sie den größten Teil ihrer kinetischen Energie verlieren und im Punkt  $x_1(\varepsilon)$  des negativen Glimmlichtes anhalten (siehe Abb. 3.7). Die Elektronen mit dem Maximum der fiktiven „gesamten Energie“  $\varepsilon = -e \cdot \phi_c$  ( $\phi_c$  ist der Kathodenfall) verlieren ihre kinetische Energie  $w$  erst auf der Länge  $x = \Lambda_{NG}$  ( $\Lambda_{NG} = e \cdot \phi_c / \alpha \cdot \varepsilon_{ei}$  ist die Relaxationslänge der schnellen Elektronen,  $\varepsilon_{ei}$  ist der Energieverlust pro Ion-Elektron-Paar), die der Länge des

negativen Glimmlichtes entspricht. Bei dieser Approximation wird der erste TOWNSENDSche Ionisierungskoeffizient  $\alpha$  vereinfacht definiert wie folgt [112]:

$$\alpha = N \cdot L_0 / \varepsilon_{ei} . \quad (3.5)$$

Die notwendige Bedingung für das Auftreten des HCE's für eine DC-Entladung in einer Parallelplattenanordnung ist dann erfüllt, wenn die in der linken Randschicht beschleunigten schnellen Elektronen die gegenüberliegende rechte Randschicht noch mit einer für die Ionisation ausreichender Energie erreichen können [111]. Diese Bedingung entspricht dem Fall, wenn der Abstand zwischen den parallelen Kathodenwänden kleiner oder gleich als der sogenannte kritische Abstand  $L_K$  ist [111]:

$$L_K = \Lambda + d_{sh} , \quad (3.6)$$

wobei  $d_{sh}$  die Randschichtdicke ist. Diese kann nach [73] für eine He DC-Entladung bei einem Arbeitsdruck von 760 Torr und Aluminiumelektroden zu ca. 17  $\mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Mit Hilfe von Gl. (3.5) lässt sich dann die Bedingung laut Gl. (3.6) wie folgt darstellen:

$$L_w \leq \frac{e \cdot \phi_c}{N \cdot L_0} + d_{sh} , \quad (3.7)$$

wobei  $L_w$  der Abstand zwischen den Kathodenwänden ist. Für einen signifikanten Effekt soll die Relaxationslänge ein Vielfaches dieses Abstandes betragen. Für den Fall einer DC-Glimmentladung in He unter atmosphärischem Druck und einer Gastemperatur von 300 K ist die Bedingung (3.7) dann erfüllt, wenn der Abstand zwischen den parallelen Aluminiumkathodenwänden unter 54  $\mu\text{m}$  liegt ( $\phi_c = 140 \text{ V}$ ,  $L_0 = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2$  [111]). Das oben erwähnte theoretische Modell von Kolobov und Tsendin konnte die experimentellen Werte aus der Arbeit von Little und von Engel [113] sehr gut bestätigen [111]. Inwieweit die für DC-Entladungen unter niedrigeren Arbeitsdrücken aufgestellten Theorien auf Hochfrequenzentladungen unter atmosphärischem Druck übertragen werden können, ist in der Literatur noch nicht untersucht worden.

Für Hochfrequenzentladungen wie der JeMPS-1 oder der JeMPS-10, die im Druckbereich  $< 0,76$  Torr arbeiten, lässt sich der Einfluss des HCE mittels LANGMUIR-Sonden

untersuchen. Es wurden z. B. im Plasma einer JeMPS-ähnlichen Quelle in Ar um einen Faktor 40 höhere Ionendichten als im Plasma einer Parallelplattenentladung in Ar gemessen [33]. Sondenverfahren ermöglichen außerdem die Messungen der Verteilung der Ladungsträgerdichten zwischen den Elektroden. Somit kann der HCE eindeutig bestätigt und quantifiziert werden. Im Fall der JeMPS-200/LJeMPS, wobei die Abmessungen der Entladungszone nur wenige Millimeter betragen, sind invasive Sondenverfahren nicht anwendbar, da diese die Entladung stören. Daher wurden elektrische Messungen der Stromdichte an den Elektroden vorgenommen, um den Einfluss des HCE's zu untersuchen. Die Messung von Entladungsstrom und -spannung erfolgte mit einer Rogowski-Spule (Pearson Typ 2788) an der Erdelektrode bzw. einer 1:100 Tastspitze (Tektronix P5100) an der Potentialelektrode. Tastspitze bzw. Stromsonde wurden mit einem digitalen Oszilloskop (Tektronix TDS 520) verbunden. Die Streukapazitäten wurden dabei mitberücksichtigt und der gemessene Strom entspricht deswegen dem tatsächlichen Entladungsstrom. Es wurden dazu Aluminiumelektroden mit unterschiedlichen Bohrungsdurchmessern verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 3.8 dargestellt. Wenn man bei der Berechnung der Stromdichte einen konstanten Elektrodenquerschnitt von  $7,07 \text{ cm}^2$  annimmt, sieht man, dass die Stromdichte im Falle einer nicht gelochten Elektrode am höchsten ist (siehe Abb. 3.8a).

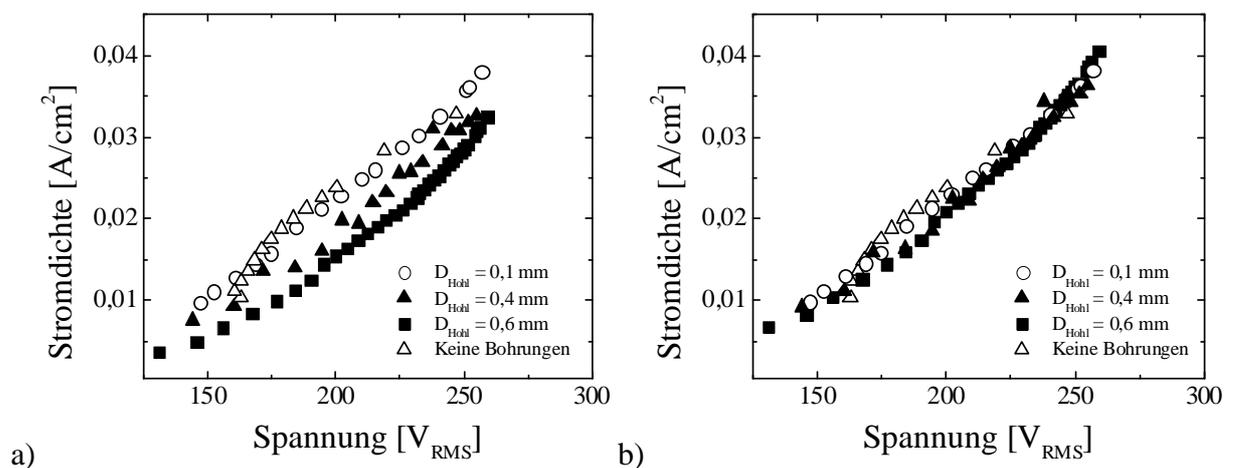


Abb. 3.8: Stromdichten der He-Entladungen in der JeMPS-200: a) aktive Elektrodenfläche bei allen Bohrungsdurchmessern dem gesamten Elektrodenquerschnitt gleichgesetzt, b) aktive Elektrodenfläche mit Berücksichtigung der Bohrungen. Dicke der Elektroden 1mm, Gasfluss 1000 sccm, Elektrodenabstand 1mm.

Dies spricht dafür, dass der HCE nicht unter variierten Parametern auftritt oder nicht nachweisbar ausgeprägt ist. Berücksichtigt man die Bohrungen und nimmt man an, dass die

Entladung im wesentlichen nur die Elektrodenfläche bedeckt, die nicht in den Bohrungen vorhanden ist (dies würde bedeuten, dass die Entladung nicht in die Bohrungen tief hinein eindringen würde), bekommt man für alle Bohrungsdurchmesser fast gleiche Stromdichte (siehe Abb. 3.8b). Das spricht ebenfalls für das Nichtvorhandensein eines ausgeprägten HCE's.

Es wurde aber bei 188 Torr und einem Elektrodenblech-Bohrungsdurchmesser von 0,4 mm in He ein Anstieg der Stromdichte und eine intensivere Emission einiger He-Linien im Vergleich zu der Entladung unter atmosphärischem Druck beobachtet (siehe Abb. 3.9).

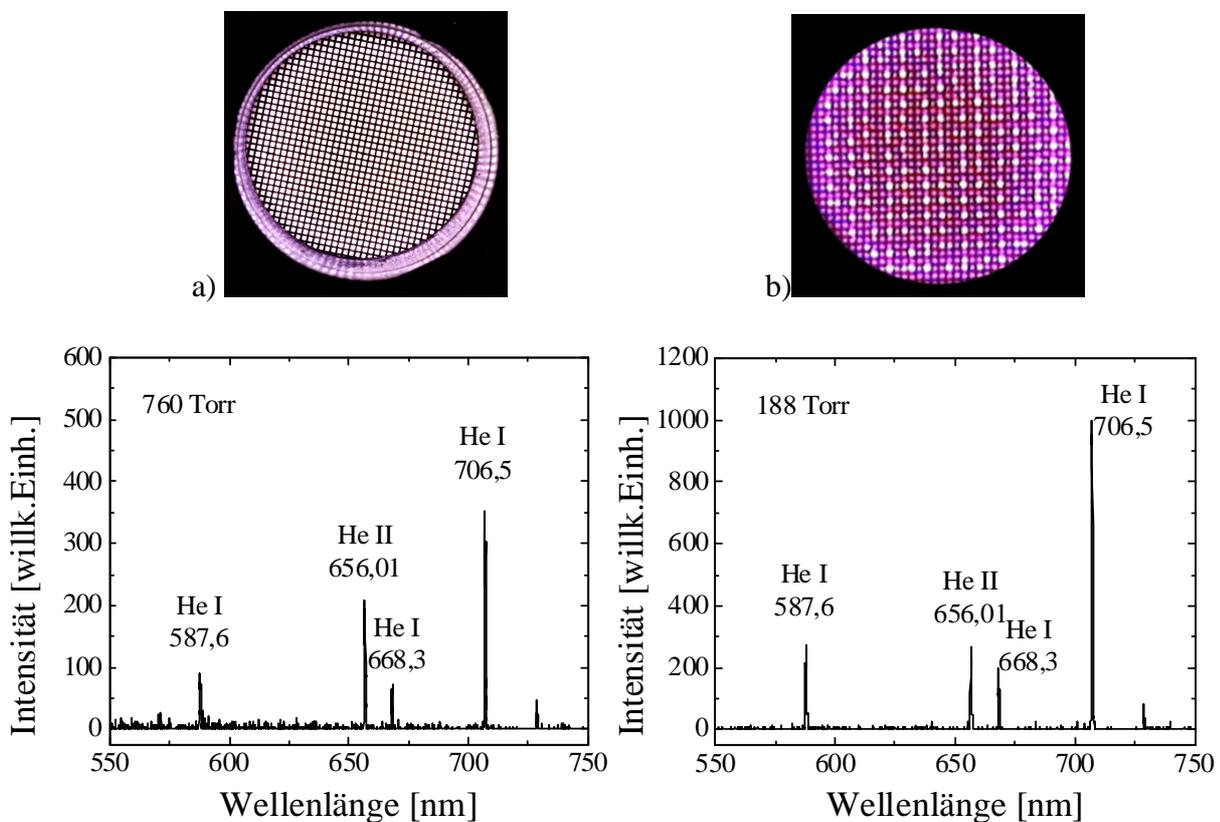


Abb. 3.9: Photographische Aufnahmen und Ausschnitte aus Übersichtsspektren von He-Entladungen bei unterschiedlichen Drücken: a) 760 Torr, b) 188 Torr. Elektrodenabstand 1mm, Bohrungsdurchmesser 0,4 mm, Betriebsspannung 240 V<sub>RMS</sub>.

Die erhöhte Lichtintensität der einzelnen Punkte auf dem Bild Abb. 3.9b entspricht den ausgeprägten HCD's in jeder Bohrung des Elektrodenblechs. Aussagekräftig sind allerdings solche Messungen nicht, da die Leitfähigkeit des Plasmas von Druck abhängt und der Einfluss der HCD's auf die erhöhte Stromdichte dabei nicht ersichtlich ist. Dies zeigt nur, dass der HCE im Prinzip auch bei Hochfrequenzentladungen unter höherem Druck auftreten kann. Um

---

diesen Effekt zu quantifizieren, müssten die Vergleichsmessungen unter gleichem Arbeitsdruck erfolgen. Dazu müssten die orts aufgelöste Strom- sowie spektroskopische Messungen durchgeführt werden, die beliebig kompliziert sein können, da es sich um segmentierte Elektroden handelt [110].

Da wir uns weiterhin ausschließlich mit Entladungen bei atmosphärischem Druck beschäftigen werden und Hohlkathodenentladungen an sich nicht das Thema dieser Arbeit sind, werden wir keine weiteren Analysen an dieser Stelle durchführen.

## **Kapitel 4**

### **Experimentelle und theoretische Untersuchungen**

#### **4.1 Ziel**

Die Untersuchung der Entladungen soll logischerweise mit der Bestimmung ihrer Eigenschaften beginnen. Die Kenntnis von Parametern wie der Elektronendichte und -energie, sowie der Gastemperatur, der elektrischen Feldstärke und der Randschichtparameter erlaubt Aussagen über das Anwendungspotential der Entladungen zu treffen. Die Bestimmung energetischer Parameter wie der Leistungseinkopplung ermöglicht die Abschätzung der Energiekosten für die Generierung des Plasmas sowie der Effizienz der Energieumsetzung in die Behandlung einer polymeren Oberfläche. Das Zusammenspiel aller diesen Parameter kann dann die Anwendungsgrenzen deutlich aufzeigen.

Parallel dazu werden auch theoretische Modellrechnungen vorgenommen, welche die Theorie mit dem Experiment verknüpfen, um eine möglichst realitätsnahe Vorstellung über die Physik der CCRF-Entladungen bei atmosphärischem Druck zu gewinnen, und die Steuermechanismen zur Verbesserung der Effizienz des Behandlungsprozesses greifbar zu machen.

#### **4.2 Diagnostikmethoden**

Zur Untersuchung der Plasmaeigenschaften der CCRF-Entladungen wurden folgende Diagnostiken angewandt:

- visuell-optische Beobachtungen sowie Photographie,
- elektrische Messungen,
- spektroskopische Messungen.

#### 4.2.1 Photographie

Erste visuelle Beobachtungen ermöglichen zunächst, Aussagen über die Stabilität und Form sowie die räumliche Verteilung der Entladungen zu treffen. Die Untersuchung der Emissionsintensität in einem Plasma kann Hinweise auf die Anregungsvorgänge und Feld- sowie Ladungsträgerverteilung geben. Analoge sowie digitale Photographie ermöglicht tiefere Einblicke in die für das Auge unzugänglichen Bereiche des Plasmas und kann dabei z. B. ein qualitatives Bild der Randschichtdynamik oder der Änderungen der Länge des negativen Glimmlichtes sowie des FARADAYschen Dunkelraumes liefern [60].

##### 4.2.1.1 Messmethode und Messgenauigkeit

Für diese Messungen wurden eine analoge und eine digitale Kamera eingesetzt. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 4.1 dargestellt. Setzt man z. B. vereinfachend die Breite des Dunkelraumes zwischen den Elektroden und dem Plasma gleich der Randschichtdicke  $d_{sh}$ , so würde die gemessene Randschichtdicke  $d_{sh}$  sich um Faktor  $\cos(\alpha)$  von der tatsächlichen unterscheiden (siehe Abb. 4.1). Die Kameras wurden symmetrisch auf einem Abstand  $L$  so positioniert, dass der Blickwinkel  $\alpha$  um die  $0^\circ$  angenommen und somit parallel in die Entladungsanordnung geschaut wurde. Da der Elektrodenabstand typischerweise nur wenige Millimeter beträgt, ist die Parallelität bereits bei Abständen  $L$  von einigen Zentimeter gewährleistet. Die Ortsauflösung ist dann nur durch die Auflösung der Kameras bestimmt. Bei analogen Spiegelreflexkameras beträgt die Auflösung mehrere 10 Millionen Pixel pro Bild. Bei Verwendung von Makrolinsen oder Teleobjektiven, wenn die Aufnahmen stark vergrößert werden, können Entladungsbereiche von einigen 10 Mikrometern Breite gut aufgelöst werden. Digitale Kameras haben dagegen kleinere Auflösungen von nur noch einigen Megapixel, was sicherlich die Ortsauflösung beschränkt. Da bei CCRF-Entladungen die Dicke der Randschicht kaum vom Druck abhängt und bei atmosphärischem Druck einige 100 Mikrometer betragen sollte [60], ist die Ortsauflösung solcher Messungen (sowohl für

digitale als auch analoge Kameras) für die Abschätzung der Randschichtdicke ausreichend. Solche Verfahren wurden bereits in achtzig Jahren zur Bestimmung der Randschichtdicken an CCRF-Entladungen im mittleren Druckbereich (bis 600 Torr in He) erfolgreich eingesetzt [61].

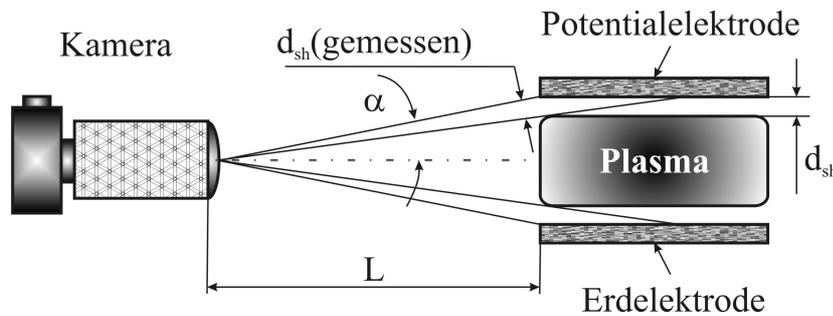


Abb. 4.1: Photographische Bestimmung der integralen Intensitätsverteilung zwischen den Elektroden einer CCRF-Entladung.

Die Aufnahmen wurden anschließend mit einem Bildbearbeitungsprogramm verarbeitet, um die integrale Intensitätsverteilung zwischen den Elektroden zu erhalten. Alle Aufnahmen erfolgten bei konstanten Kameraeinstellungen sowie Lichtverhältnissen, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Eine typische Verteilung der Lichtintensität in einer  $\alpha$ -Entladung in He ist in Abb. 4.2 dargestellt.

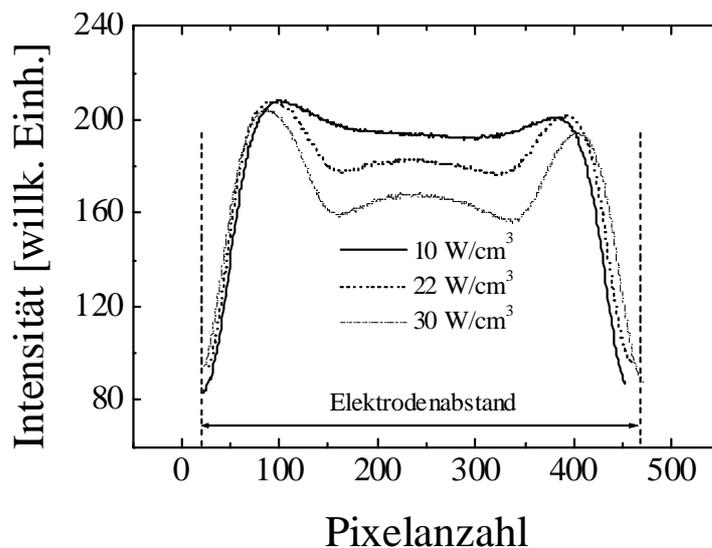


Abb. 4.2: Die Verteilung der Lichtintensität zwischen den zylindrischen Al-Elektroden einer  $\alpha$ -Entladung in He bei unterschiedlichen eingekoppelten Leistungen pro Volumen. Elektrodenabstand 2 mm, Durchmesser der Elektroden 5 mm.

### 4.2.2 Elektrische Messungen

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Plasmas ist eine wichtige Diagnostikmethode, die Entladungen zu charakterisieren. Messungen mit LANGMUIR-Sonden sind bei höherem Druck auf Grund der kleinen Abmessungen der Entladungen sehr begrenzt anwendbar, weil die Sonde dabei das Plasma stark beeinflussen kann. Da die Messungen der elektrischen Parameter (Strom, Spannung und Phasenwinkel) mittels sogenannter Strom- und Spannungstastköpfe außerhalb der Entladung vorgenommen werden können, wird das Plasma dabei nicht gestört. Daher ist der Einsatz solcher Diagnostikmethoden an Hochdruckentladungen sehr sinnvoll. Ziel derartiger Untersuchungen ist es, die elektrischen Eigenschaften wie Strom, Spannung und Impedanz des Plasmas mit den physikalischen Größen wie Dichte, Energie sowie Verteilung der Ladungsträger zu verknüpfen und wichtige Informationen für die theoretische Modellierung der Entladungen sowie die Abschätzung des Potentials und der Anwendbarkeit der CCRF-Entladungen zur Hydrophilierung von thermolabilen Polymeren zu erhalten. Die Messungen der elektrischen Eigenschaften können außerdem als Kontrollwerkzeuge bei industriellen Plasmasystemen eingesetzt werden, um die Reproduzierbarkeit der Plasmaprozesse zu gewährleisten.

Es können allerdings nicht alle Methoden zur Ermittlung von elektrischen Parametern verwendet werden. Die Messverfahren sollen bestimmten Anforderungen an die Messgenauigkeit entsprechen. Es soll zum Beispiel die in der Plasmaquelle eingekoppelte Leistung wie folgt bestimmt werden:

$$P = |\underline{U}| \cdot |\underline{I}| \cdot \cos(\varphi), \quad (4.1)$$

wobei  $|\underline{U}|$  der Betragswert der an den Elektroden anliegenden Spannung,  $|\underline{I}|$  der Betragswert des Gesamtstromes durch die Plasmaquelle und  $\varphi$  der Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung ist. Die CCRF-Entladungen verhalten sich stark kapazitiv, so dass man davon ausgehen kann, dass der Phasenwinkel nahe bei  $-90^\circ$  liegt (dies wurde auch experimentell in dieser Arbeit und [122] oder [72] beobachtet). Es sei angenommen, dass unser Messsystem alle drei Größen (Betragswerte von Strom, Spannung sowie Phasenwinkel) mit einer relativen Messunsicherheit von nur  $\pm 1\%$  erfassen kann. Das würde bedeuten, dass die absolute Messunsicherheit des Phasenwinkels von z. B.  $-89^\circ$  bei  $\pm 0,89^\circ$  liegen würde. Somit würde

die Messunsicherheit der Leistung nach Gl. (4.1) sehr hoch ausfallen. Die wahrscheinliche gesamte Messunsicherheit bei der Bestimmung der Leistung nach Gl. (4.1) kann vereinfacht anhand spezieller Regeln über Operationen mit fehlerbehafteten Zahlen für die Multiplikation dreier fehlerbehafteten Größen  $U$ ,  $I$  und  $\cos(\varphi)$  wie folgt abgeschätzt werden [123]:

$$\delta P = \pm \sqrt{(\delta U)^2 + (\delta I)^2 + (\delta \cos(\varphi))^2}, \quad (4.2)$$

wobei  $\delta U$ ,  $\delta I$  und  $\delta \cos(\varphi)$  die relativen Messunsicherheiten der Betragswerte von Spannung, Strom und  $\cos(\varphi)$  sind. Laut Gl. (4.2) kann die gesamte Messunsicherheit bei der Leistungsmessung bei einem Phasenwinkel von  $-89^\circ$  zu ca.  $\pm 89\%$  berechnet werden! Die wahrscheinliche gesamte Messunsicherheit kann auch nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung laut „Methode der kleinsten Quadrate“ abgeschätzt werden [123]:

$$\delta P = \pm \frac{100}{P} \cdot \sqrt{\left( \left( \frac{\partial P}{\partial U} \right)_{U,I,\varphi} \cdot \Delta U \right)^2 + \left( \left( \frac{\partial P}{\partial I} \right)_{U,I,\varphi} \cdot \Delta I \right)^2 + \left( \left( \frac{\partial P}{\partial \varphi} \right)_{U,I,\varphi} \cdot \Delta \cos(\varphi) \right)^2}, \quad (4.3)$$

wobei  $\Delta U$ ,  $\Delta I$  und  $\Delta \cos(\varphi)$  die absoluten Messunsicherheiten der Betragswerte von Spannung, Strom und  $\cos(\varphi)$ ,  $\partial P/\partial U$ ,  $\partial P/\partial I$  und  $\partial P/\partial \varphi$  die partielle Ableitungen der Funktion laut Gl. (4.1) sind. Mit Hilfe von Gl. (4.3) lässt sich eine Messabweichung von ebenso ca.  $\pm 89\%$  berechnen.

Beide Methoden der Fehlerabschätzung liefern sehr ähnliche hohe Werte. Die Ursache dafür ist eine hohe Empfindlichkeit der  $\cos$ -Funktion in der Nähe von  $90^\circ$ . Eine kleine Änderung des Winkels verursacht eine große Änderung der  $\cos$ -Funktion. Somit kann ein Messsystem mit einer relativen Messunsicherheit des Phasenwinkels von  $\pm 1\%$  zur Leistungsmessung laut Gl. (4.1) im Fall einer stark kapazitiven Last nicht verwendet werden. Um die Messunsicherheit bei der Leistungsmessung nach Gl. (4.1) bei einem Phasenwinkel von  $-89^\circ$  unter  $\pm 10\%$  zu halten, sollen die relativen Messunsicherheiten der Betragswerte von Strom und Spannung im Bereich einiger Prozent liegen und der relative Messfehler des Phasenwinkels nicht höher als ca.  $\pm 0,1\%$  sein.

#### 4.2.2.1 Messmethoden und Messgenauigkeit

Die Bestimmung der Impedanz des Plasmas sowie der im Plasma eingekoppelten Leistung

kann über die Messung von Strom  $\underline{I}$ , Spannung  $\underline{U}$  sowie Phasenwinkel  $\varphi$  zwischen diesen erfolgen. Zur Spannungsmessung werden üblicherweise Oszilloskop-Spannungstastköpfe eingesetzt, die direkt an die Elektroden angebracht werden können. Ströme werden mit sogenannten Stromsonden in Form von Stromzangen oder Rogowski-Spulen gemessen. Unter Berücksichtigung des Phasenwinkels kann dann die Wirkleistung laut Gl. (4.1) und die komplexe Plasmaimpedanz  $\underline{Z} = (|\underline{U}|/|\underline{I}|) \cdot e^{\varphi}$  bestimmt werden. Die höheren Betriebsfrequenzen verursachen jedoch die gegenseitige Beeinflussung des Aufbaus und der Messgeräte. Da der übliche Oszilloskop-Spannungstastkopf in der Regel ein kapazitiver Spannungsteiler ist, der eine dem zu messenden Signal proportionale Ausgangsspannung liefert, soll seine der zu messenden Impedanz parallel geschaltete Kapazität mitberücksichtigt werden. Außerdem lassen sich die Spannungsmessungen durch die Abstrahlung elektrischer und magnetischer Felder leicht beeinflussen. Solche Spannungstastköpfe haben meistens Erdschleifen, welche die Störsignale einfangen können. Somit bewirkt jede Positionsänderung des Spannungstastkopfes eine Änderung der gemessenen Spannung.

Die Stromsonden werden in der Regel in Form eines Stromwandlers realisiert, worin die Primär- und Sekundärwicklungen galvanisch entkoppelt sind. Durch die gute Schirmung der Sekundärwicklung ist die Sonde auch gegen magnetische Störfelder weitgehend unempfindlich. Durch die Potentialtrennung entfallen die Fehler, die durch die Erdschleifen verursacht werden, nahezu völlig.

In Abschnitt 4.2.2 wurde bereits auf eine Notwendigkeit einer genaueren Messung von Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung hingewiesen. Bereits eine kleine Messunsicherheit des Phasenwinkels von 1% verursacht einen großen Fehler bei der Leistungsmessung. Die Verwendung der oben erwähnten Oszilloskop-Tastköpfe zur Messung von Phasenwinkeln ist mit großen Problemen verbunden. Die Erdschleifen sorgen dafür, dass das Messsignal fast nie von Störungen frei ist. Die phasenverschobenen Störsignale verursachen eine Verzerrung sowie Phasenverschiebung des Messsignals, so dass sich aus den resultierenden Zeitverläufen von Strom und Spannung an den Leitungen der Phasenwinkel an der Messstelle (direkt an der Elektrodenanordnung) meistens nicht genau ableiten lässt.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Entladungsimpedanz über die komplex konjugierte Impedanz der Anpassungsschaltung ist in [124, 125] beschrieben. Wird z.B. eine

Entladungsanordnung reflexionsfrei über ein Anpassungsnetzwerk mit dem Generator verbunden, so dass die Anpassungsschaltung für die Anpassung auf eine  $50\Omega$ -Leitung eingestellt ist, kann die Impedanz der Entladungsanordnung bestimmt werden, indem der Eingang der Anpassungsschaltung mit einem  $50\Omega$ -Widerstand abgeschlossen wird und die Impedanz am Ausgang der Anpassungsschaltung gemessen wird. Die gemessene Impedanz ist dann die konjugiert komplexe Impedanz der Entladungsanordnung. Solche Messverfahren liefern reproduzierbare und zuverlässige Ergebnisse bezüglich der Impedanz, geben aber keine Information über Spannungen und Ströme sowie zugeführte Leistungen.

Außerdem wird in der Literatur eine interessante Messmethode beschrieben, die eine sehr präzise Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Entladungen ermöglichen soll [124]. Dabei handelt es sich um eine selbst gebaute Strom-Spannungssonde, die vor dem Einsatz erst recht aufwendig kalibriert werden muss. Die Sonde liefert zwei Signale, die mit einem Oszilloskop erfasst werden. Die weitere Datenverarbeitung erfolgt am Computer unter Verwendung eines speziellen Auswerteprogramms. Die „*in-situ*“ Überwachung der gemessenen Daten ist dabei nicht möglich. Über die Messunsicherheit bei der Bestimmung des Phasenwinkels wird in [124] keine Aussage getroffen.

Eine Alternative zu den oben beschriebenen Messmethoden stellen seit einiger Zeit am Markt erhältliche kommerzielle Messsysteme für Impedanz- sowie Leistungsmessungen im Hochfrequenzbereich dar. Als eine der interessantesten davon ist das Messsystem „RF Impedanzanalysator“ der Firma ENI zu nennen [126]. Es handelt sich dabei um eine Strom-Spannungssonde, die dank ihrer Abschirmung sehr unempfindlich gegen Störsignale ist. Der Messkopf kann einfach an einer beliebigen Stelle zwischen dem Generator und der Plasmaquelle in Reihe geschaltet werden. Der Wellenwiderstand des Messkopfes ist bereits auf  $50\Omega$  ausgelegt, so dass das Anpassungsproblem (siehe dazu Abschnitt 3.3) entfällt. Das Messgerät hat die Möglichkeit der Mittelung der Messwerte über mehrere Perioden, ist computergesteuert und ermöglicht daher eine sehr schnelle Kontrolle, Erfassung und Speicherung der Messdaten. Dank dieser Vorteile wird dieses Meßsystem für elektrische Messungen in dieser Arbeit eingesetzt. Laut Datenblatt des Herstellers wird jeder zu messenden elektrischen Größe ein systematischer Fehler in Form eines Toleranzbandes zugeschrieben. Da der Betrag sowie der Vorzeichen jedes einzelnen Fehlers nicht bekannt ist,

werden diese unbekannt systematischen Fehler (Toleranzbänder) als zufällig wirkende Messabweichungen betrachtet. Die Messabweichungsgrenzen des Impedanzanalysators bei der Bestimmung von elektrischen Parametern wurden dem Datenblatt des Herstellers entnommen und in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Messabweichungsgrenzen des Impedanzanalysators der Firma ENI [126].

Betragswert der Spannung, $ \underline{U} $	$< \pm 1,5 \%$
Betragswert des Stromes, $ \underline{I} $	$< \pm 4 \%$
Betragswert der Impedanz, $ \underline{Z} $	$< \pm 2,5 \%$
Phasenwinkel, $\varphi$	$< \pm 0,2^\circ$

Da die größte Fehlerquelle bei der Messung des Phasenwinkels liegt (laut Datenblatt  $0,2^\circ$  siehe Tab. 4.1), wurde zur Verringerung der Messunsicherheit des Phasenwinkels und somit der cos-Funktion sowie der Leistung zusätzlich ein Leistungsmessgerät (Powermeter NRVD, Rohde & Schwarz) [127] eingesetzt. Die Leistung wird dabei durch die gemessenen Betragswerte der Spannungen der fortlaufenden- sowie der rücklaufenden Wellen laut Abb. 4.3 bestimmt.

Das Toleranzband des Powermeters bezüglich der Leistungsmessung beträgt für 13,56 MHz laut Datenblatt  $\pm 7 \%$  [127]. Da der Messkopf des Impedanzanalysators (siehe Abb. 4.3) sowie die kurzen Koaxialleitungen als verlustlos betrachtet werden können, wird die cos-Funktion sowie der Phasenwinkel dann wie folgt berechnet:

$$\cos(\varphi) = \frac{P}{|\underline{U}| \cdot |\underline{I}|}, \quad \varphi = \arccos\left(\frac{P}{|\underline{U}| \cdot |\underline{I}|}\right), \quad (4.4)$$

wobei  $P$  die in der Entladung eingekoppelte Leistung ist. Analog zu Gl. (4.2) kann dann die wahrscheinliche Messabweichungsgrenze der cos-Funktion unabhängig von der Phasenlage zur  $\pm 8,2 \%$  berechnet werden. Die wahrscheinliche Messabweichungsgrenze des Phasenwinkels  $\varphi$  im Bereich von  $-89^\circ$  bis  $-90^\circ$  liegt dabei nicht über  $\pm 0,1 \%$ .

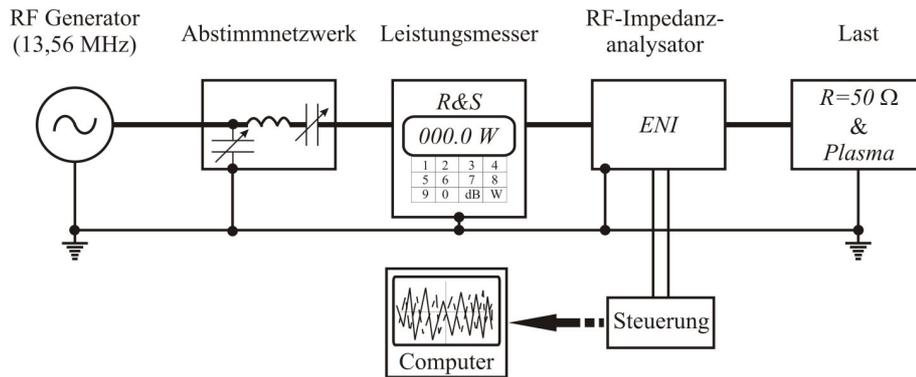


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus sowie der Anordnung der Messapparatur.

#### 4.2.2.2 Ermittlung elektrischer Parameter

Um aus den gemessenen Daten Informationen über die elektrischen Eigenschaften der Entladungen zu erhalten, müssen alle Streukapazitäten und eventuelle ohmsche Verluste auf den Leitungen und in den Plasmaquellen selbst mitberücksichtigt werden. Da die Plasmaquellen meistens über Koaxialleitungen an die Messapparatur angeschlossen werden, muss außerdem dabei die Widerstandstransformation berücksichtigt werden. Die gemessene Impedanz der Elektrodenanordnung  $\underline{Z}_G$  setzt sich somit zusammen aus der Plasmaimpedanz  $\underline{Z}_p$ , der in Reihe liegenden Kapazität des Dielektrikums  $C_d$ , der dazu parallel liegenden Streukapazität  $C_{str}$  sowie der Zuleitung mit dem Wellenwiderstand  $Z_L$  (siehe Abb. 4.4). Zur Ermittlung der elektrischen Parameter des Plasmas müssen daher zunächst die parasitären Größen abgeschätzt oder gemessen werden.

Als Leitungen wurden Koaxialkabel mit einem Wellenwiderstand von  $50 \Omega$  verwendet. Da in einigen Fällen festgestellt wurde, dass die Verwendung von Steckern sowie zusätzlichen Drahtverbindungen dafür sorgen kann, dass der Wellenwiderstand der Zuleitung von dem Wellenwiderstand des Kabels abweicht, wird dieser durch Messungen von Kurzschluss- und Leerlaufimpedanz der gesamten Zuleitung wie folgt bestimmt [128]:

$$Z_L = \sqrt{\underline{Z}_{Kurz} \cdot \underline{Z}_{Leerlauf}} \quad (4.5)$$

wobei die  $\underline{Z}_{Kurz}$  die gemessene Eingangsimpedanz der kurzgeschlossenen Zuleitung ( $U = 0$  am Ende der Zuleitung) und  $\underline{Z}_{Leerlauf}$  die gemessene Eingangsimpedanz der Zuleitung im Leerlauf ( $I = 0$  am Ende der Zuleitung) ist.

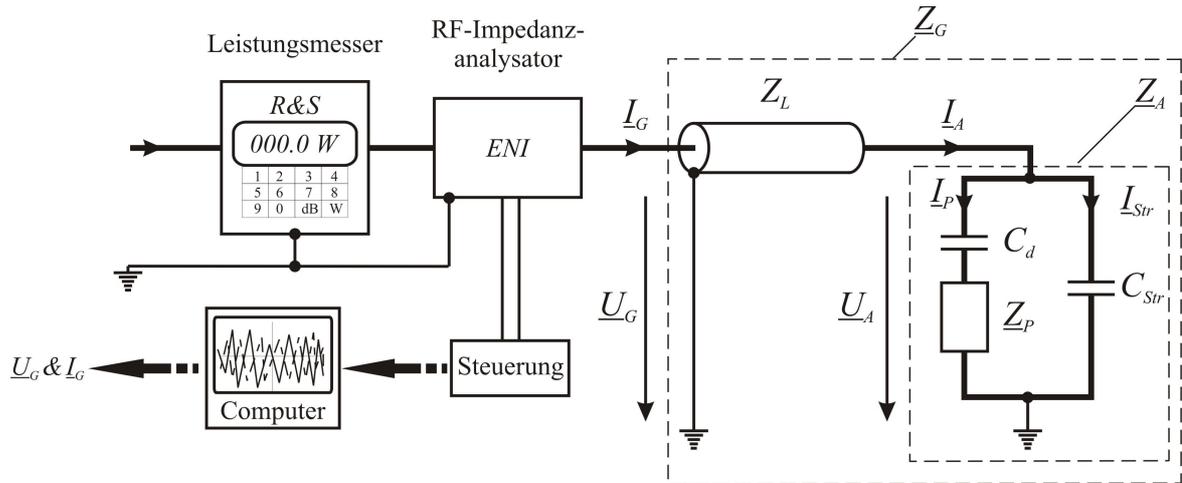


Abb. 4.4: Das elektrische Ersatzschaltbild der gemessenen Impedanz der Elektrodenanordnung mit Plasma.

Die Längen der Zuleitungen wurden immer so gewählt, dass eine verlustlose Leistungsübertragung angenommen werden konnte. Für die verwendeten Kabeltypen RG214/U und RG213/U von bis zu 0,2 m Länge ist diese Annahme berechtigt, da theoretische Abschätzungen nach [108, 129] sowie Messungen vernachlässigbar kleine Werte des Dämpfungsfaktors der Größenordnung  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$  liefern. Komplexe Werte von Strom und Spannung an der Elektrodenanordnung kann man dann mit Hilfe von Leitungsgleichungen bestimmen [128]:

$$\underline{U}_A = \frac{1}{2} \cdot (\underline{U}_G + \underline{I}_G \cdot Z_L) e^{-j\beta l} + \frac{1}{2} \cdot (\underline{U}_G - \underline{I}_G \cdot Z_L) e^{j\beta l}, \quad (4.6)$$

$$\underline{I}_A = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\underline{U}_G}{Z_L} + \underline{I}_G \right) e^{-j\beta l} - \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\underline{U}_G}{Z_L} - \underline{I}_G \right) e^{j\beta l}, \quad (4.7)$$

wobei  $\beta = 2\pi f / c = 0,284 \text{ m}^{-1}$  das Winkelmaß und  $l$  die Länge der Zuleitung ist. Da die Zuleitungen zwischen dem Abstimmnetzwerk und der Plasmaquelle mit Steckern oder Eckstücken versehen werden, können sie nicht mehr als homogen betrachtet werden. Die aktive wirksame Länge der Zuleitungen kann in solchen Fällen von ihrer geometrischen Länge abweichen. Da die gemessene Kurzschluss- sowie Leerlaufimpedanz der Zuleitung mit ihrer Länge verknüpft ist, wird die Länge  $l$  aus der folgenden Bedingung bestimmt [108]:

$$Z_L = -\frac{Z_{\text{Leerlauf}}}{j \cdot \cot(\beta \cdot l)} = \frac{Z_{\text{Kurz}}}{j \cdot \tan(\beta \cdot l)}. \quad (4.8)$$

Plasmastrom sowie Spannung können dann wie folgt berechnet werden:

$$\underline{I}_P = \underline{I}_A - \frac{\underline{U}_A}{\underline{Z}_{Str}} = \underline{I}_A - j \cdot \omega \cdot C_{Str} \cdot |\underline{U}_A|, \quad (4.9)$$

$$\underline{U}_P = \underline{U}_A - \underline{I}_P \cdot \underline{Z}_d = \underline{U}_A - \frac{|\underline{I}_P|}{j \cdot \omega \cdot C_d}, \quad (4.10)$$

wobei  $C_{Str}$  und  $C_d$  Streukapazität sowie die Kapazität des Dielektrikums sind. Die Bestimmung der Streukapazität  $C_{Str}$  erfolgt durch Messung der Impedanz der leeren Elektrodenanordnung (d. h. ohne Plasma)  $\underline{Z}_{A0}$  unter Berücksichtigung der Kapazitätsbeläge des Luftspaltes sowie des Dielektrikums (siehe Abb. 4.5). Diese Kapazitäten können durch den Elektrodenquerschnitt  $A_{El}$ , den Abstand zwischen den Elektroden  $d_{El}$  und die Dicke des Dielektrikums  $d_D$  abgeschätzt werden. Die Streukapazität berechnet sich dann zu:

$$C_{Str} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot |\underline{Z}_{A0}|} - \left( \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_{Luft}} \right)^{-1}, \quad (4.11)$$

wobei  $C_{Luft} = \epsilon_0 \cdot A_{El} / d_{El}$  die Kapazität des Luftspaltes und  $C_d = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A_{El} / d_D$  die Kapazität des Dielektrikums ist.

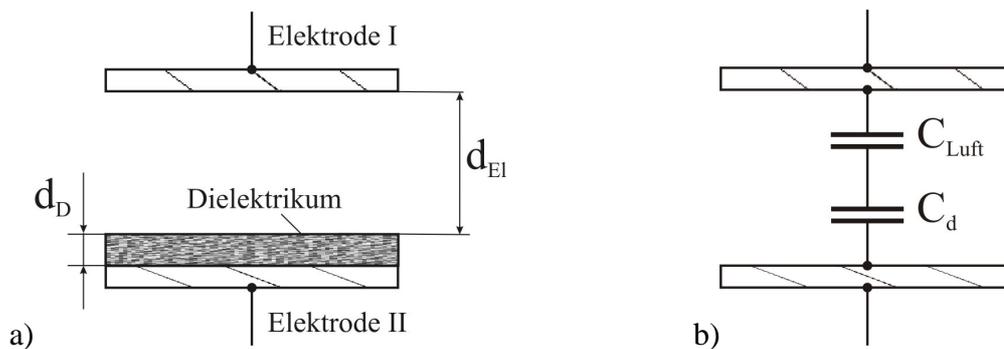


Abb. 4.5: a) Leere Elektrodenanordnung, b) Ersatzschaltbild der leeren Elektrodenanordnung ( $C_d$  Kapazität des Dielektrikums,  $C_{Luft}$  Kapazität des Luftspaltes).

Die Plasmaimpedanz  $\underline{Z}_P$  lässt sich dann aus Gl. (4.9) - (4.10) wie folgt berechnen:

$$\underline{Z}_P = \frac{\underline{U}_P}{\underline{I}_P}. \quad (4.12)$$

Hat die Entladungsanordnung kein Dielektrikum zwischen den Elektroden, gilt  $\underline{U}_P = \underline{U}_A$  und  $1/C_d = 0$  in Gl. (4.11).

Die mit dem Impedanzanalysator erfassten Daten werden mit einem MathLab-Programm weiterverarbeitet, um die elektrische Parameter des Plasmas  $\underline{U}_P$ ,  $\underline{I}_P$  und  $\underline{Z}_P$  mit Hilfe der Gl. (4.5)- (4.12) zu ermitteln.

#### 4.2.2.3 Fehlerrechnung

In der Naturwissenschaft und Technik erhält man quantitativ gesicherte Erkenntnisse nur durch Messungen. Nur objektive und reproduzierbare Messdaten sind als Basis natur- und ingenieurwissenschaftlicher Schlussfolgerungen annehmbar [130]. Da wir mit vielen Messungen der elektrischen Parameter zu tun haben, die teilweise sehr stark fehlerbehaftet sein können, erscheint es sinnvoll, der Fehleranalyse kurz nachzugehen.

Zu Aufgaben jeder Messung gehört nicht nur das Ermitteln der gesuchten Größe sondern auch das Abschätzen des gemachten Fehlers, d. h. das Ermitteln der Messunsicherheit.

Die elektrischen Parameter der CCRF-Entladungen werden in Rahmen dieser Arbeit indirekt aus den experimentell ermittelten fehlerbehafteten Betragswerten von Spannung und Strom sowie der Phasenwinkel mit Hilfe von Gl. (4.5) - (4.12) ermittelt. Jede dieser Gleichungen stellt eine Funktion mindestens zweier fehlerbehafteten Größen dar, was laut des Fehlerfortpflanzungsgesetzes zu erheblichen Messfehlern der gesuchten Größen führen kann. Messabweichungsgrenzen der Messgeräte in Form von Toleranzbändern wurden bereits oben aufgelistet (siehe Tab. 4.1) und werden hier bei der Fehleranalyse als fortpflanzungsfähige zufällig wirkende Fehler mitberücksichtigt. Somit werden alle Messfehler der verwendeten Messapparatur als statistisch verteilt betrachtet. Bei einer begrenzten Anzahl von Messungen ist es sinnvoll, von einer STUDENTS-Verteilung auszugehen [123]. Der Vertrauensbereich  $\alpha$  kann für unsere Zwecke zu 95 % gesetzt werden. Es werden außerdem nur die wahrscheinlichen Messabweichungen abgeschätzt, da die maximalen für den sogenannten ungünstigsten Fall (*worst case*) sicher zu hoch sind [130]. Da die Korrelation zwischen den einzelnen fehlerbehafteten Größen nicht bekannt ist, werden diejenigen bei der Fehlerabschätzung vereinfachend als unter einander nichtkorrelierte Größen betrachtet.

Bei der Fehleranalyse wurden die wesentlichen Regeln über die Operationen mit

fehlerbehafteten Zahlen mitberücksichtigt [123]. Die relativen Gesamtmessfehler einer Summe, Differenz, Multiplikation oder Dividierung zweier zufällig schwankenden fehlerbehafteten Größen können wie folgt berechnet werden [123]:

$$\delta f_{x_1+x_2} = \frac{100}{(x_1+x_2)} \cdot \sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2}, \quad (4.13)$$

$$\delta f_{x_1-x_2} = \frac{100}{(x_1-x_2)} \cdot \sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2}, \quad (4.14)$$

$$\delta f_{x_1 \cdot x_2} = \delta f_{x_1/x_2} = \sqrt{\delta x_1^2 + \delta x_2^2}, \quad (4.15)$$

wobei  $\Delta x_1, \Delta x_2$  und  $\delta x_1, \delta x_2$  die absoluten und die relativem Messfehler der einzelnen Größen  $x_1$  und  $x_2$  sind. Zur Berechnung der Gesamtmessfehler von trigonometrischen sowie Wurzel-Funktionen wurde die folgende allgemeine Gleichung laut „Methode der kleinsten Quadrate“ angewandt:

$$\delta f(x_1, x_2) = \pm \frac{100}{f(x_1, x_2)} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1 \right)^2 + \left( \frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 \right)^2}, \quad (4.16)$$

wobei  $\partial f(x_1, x_2)/\partial x_1$  und  $\partial f(x_1, x_2)/\partial x_2$  die partiellen Ableitungen der Funktion zweier Variablen  $f(x_1, x_2)$  sind.

Wir unterlassen an dieser Stelle die detaillierteren Berechnungen jeder einzelnen Größe und stellen nur die vereinfachte Form der Gleichungen (4.6), (4.7) und (4.12) zur Berechnung von Strom  $\underline{I}_P$ , Spannung  $\underline{U}_P$  und Impedanz des Plasmas  $\underline{Z}_P$  vor:

$$\underline{U}_P \approx |\underline{U}_G| \cdot \cos(\beta \cdot l) + j \cdot \left[ |\underline{I}_G| \cdot Z_L \cdot \sin(\varphi_{I_G}) \right], \quad (4.17)$$

$$\underline{I}_P \approx |\underline{I}_G| \cdot \cos(\varphi_{I_G}) + j \cdot \left[ |\underline{I}_G| \cdot \sin(\varphi_{I_G}) - \frac{|\underline{U}_G|}{Z_L} \cdot \sin(\beta \cdot l) - \omega \cdot C_{Str} \cdot |\underline{U}_G| \right], \quad (4.18)$$

$$\underline{Z}_P \approx \frac{|\underline{U}_P|}{|\underline{I}_P|} \cdot \cos(\varphi_{Z_P}) + j \cdot \left[ \frac{|\underline{U}_P|}{|\underline{I}_P|} \cdot \sin(\varphi_{Z_P}) \right], \quad (4.19)$$

wobei  $|\underline{U}_G|$  der Betragswert der mit dem Impedanzanalysator gemessenen Spannung,  $|\underline{I}_G|$  der Betragswert des mit dem Impedanzanalysator gemessenen Stromes,  $|\underline{U}_p|$  der Betragswert der Spannung an der Entladung und  $|\underline{I}_p|$  der Betragswert des Entladungsstromes ist (siehe dazu Abb. 4.4). Die Größen  $\varphi_{I_G}$  und  $\varphi_{Z_p}$  sind die Phasenwinkel des Gesamtstromes durch die Messanordnung  $\underline{I}_G$  und der Plasmainpedanz  $\underline{Z}_p$ . Somit können unter Angabe von  $Z_L$ ,  $|\underline{I}_G|$ ,  $l$  und  $|\underline{U}_G|$  die wahrscheinlichen gesamten Messabweichungen laut (4.17) - (4.19) abgeschätzt werden. Zur Abschätzung von Gesamtmessabweichungen wurden die bereits in Kapitel 3 dargestellten direkten Messungen von Spannung und Strom an der Plasmaquelle JeMPS-200 für den Fall ohne Dielektrikum zwischen den Elektroden verwendet. Die gemessenen Stromdichten lagen im Bereich von ca. 10 bis 40 mA/cm<sup>2</sup> bei einem Elektrodenabstand von 1 mm und Betriebsspannungen im Bereich von ca. 150 bis 260 V (siehe Abb. 3.8b). Der Elektrodendurchmesser betrug dabei 30 mm. Diese Betriebsspannungen können dabei vereinfachend der Spannung  $|\underline{U}_G|$  gleichgesetzt werden. Der Gesamtstrom durch die Messanordnung  $\underline{I}_G$  setzt sich laut Abb. 4.4 als die Summe von Leitungs-, Entladungs- sowie Verschiebungsstrom durch die Streukapazität  $C_{Str}$  wie folgt zusammen:

$$\underline{I}_G = \left[ \frac{|\underline{U}_G|}{Z_L} \cdot \sin(\beta \cdot l) \right] + \underline{I}_p + \underline{I}_{Str}. \quad (4.20)$$

Der Strom  $\underline{I}_{Str}$  kann unter Angabe der Streukapazität berechnet werden. Die Streukapazität konnte bei einem Elektrodenabstand von 1 mm für JeMPS-200 zu ca. 1 pF bestimmt werden. Der Leitungsstrom kann unter Angabe von  $Z_L$  und  $|\underline{U}_G|$  berechnet werden.

Als Zuleitung wird bei den Berechnungen ein 20 cm langes Koaxialkabel mit einem Wellenwiderstand von 50  $\Omega$  eingesetzt. Die berechneten Werte der gesamten wahrscheinlichen Messabweichungen von elektrischen Plasmaparametern sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Bei einem realen Experiment kommen zu diesen sogenannten systematischen Fehlern noch die statistischen Fehler hinzu, welche sich aus einer nichtvollständigen Reproduzierbarkeit

jeder einzelnen Messung ergeben. Durch eine große Anzahl von Messungen lassen sich solche Fehler sicher soweit minimieren, dass der Gesamtfehler bei der Bestimmung einer Größe nur durch den systematischen Fehler des Messgerätes bestimmt wird. Allerdings ist eine dazu notwendige Anzahl von Messungen nicht immer realisierbar, da die Messungen in der Regel nur 3 bis 10 Mal wiederholt werden. In diesem Fall kann der statistische Fehler vergleichbar mit dem systematischen sein. Leider lässt sich der gesamte Messfehler in solchen Fällen nicht genau definieren und es kann dabei nur die vereinfachte Methode der Zusammenfassung beider Fehlertypen angewandt werden [123].

Tab. 4.2: Berechnete Werte der gesamten wahrscheinlichen Messabweichungen der elektrischen Plasmaparameter. Leitungslänge 20 cm, Wellenwiderstand der Leitung 50  $\Omega$ , Stromdichte 10 – 40 mA/cm<sup>2</sup>, Betriebsspannung 150 – 260 V, Elektrodendurchmesser 30 mm und Elektrodenabstand 1mm.

Parameter	Bezeichnung	Messabweichung [ $\pm$ %]
Realteil der Spannung an der Entladung	$\text{Re}(\underline{U}_p)$	$\leq 1,5$
Imaginärteil der Spannung an der Entladung	$\text{Im}(\underline{U}_p)$	$\leq 4,4$
Betragswert der Spannung an der Entladung	$ \underline{U}_p $	$\leq 1,5$
Realteil des Entladungsstromes	$\text{Re}(\underline{I}_p)$	$\leq 9,1$
Imaginärteil des Entladungsstromes	$\text{Im}(\underline{I}_p)$	$\leq 6,9$
Betragswert des Entladungsstromes	$ \underline{I}_p $	$\leq 6,9$
Realteil der Entladungsimpedanz	$\text{Re}(\underline{Z}_p)$	$\leq 12,2$
Imaginärteil der Entladungsimpedanz	$\text{Im}(\underline{Z}_p)$	$\leq 7,1$
Betragswert der Entladungsimpedanz	$ \underline{Z}_p $	$\leq 6,2$
Phasenwinkel zwischen $\underline{U}_p$ und $\underline{I}_p$	$\cos(\varphi_{Z_p})$	$\leq 10$

In Rahmen dieser Arbeit werden die absoluten Gesamtfehler einer Messreihe für alle direkt gemessenen Größen wie folgt abgeschätzt [123]:

$$\Delta\bar{x} = \Delta c + t_{\alpha n} \cdot S_x, \quad (4.21)$$

wobei  $\Delta c$  die unbekannt systematische Messabweichung des Messgerätes,  $S_x$  die Standardabweichung der Messreihe,  $t_{\alpha n}$  STUDENT's Quotient für den Vertrauensbereich  $\alpha$  von 95% ist. Die so berechneten absoluten gesamten Messfehler werden bei der Abschätzung von Messabweichungsgrenzen der indirekt ermittelten elektrischen Plasmaparameter mitberücksichtigt. Das wahrscheinliche Vertrauensintervall für jede indirekt ermittelte Größe wird als Fehlerbalken dargestellt.

### 4.2.3 Spektroskopische Messungen

Die spektroskopische Messung der Gastemperatur bei höheren Drucken hat sich seit Jahren bewährt.

Außerdem können spektroskopische Messungen des Intensitätsprofils einiger Emissionslinien zwischen den Elektroden zur Abschätzung der Randschichtdicke verwendet werden.

Die spektroskopischen Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem 1m-Monochromator (Hersteller: Jobin Yvon, Modell: 1000M) mit 0,03 nm spektraler Auflösung durchgeführt.

#### 4.2.3.1 Gastemperatur

Die Gastemperatur der Entladung spielt eine wichtige Rolle bei der Wahl der Anwendungen. Direkte thermometrische Kontaktmessungen sind dabei leider nicht möglich, da dabei die Rekombinationsprozesse der geladenen Teilchen auf der Oberfläche des Thermometers zur Verfälschungen der Messergebnisse führen. Daher sind nicht-invasive, spektroskopische Messverfahren zu bevorzugen.

Zur Diagnostik werden hauptsächlich Banden des zweiten positiven Systems sowie des ersten negativen Systems des  $N_2$ -Moleküls verwendet, da diese besonders intensiv sind [131, 132]. In [122] wurde die Gastemperatur in einer He CCRF-Entladung bei Drucken von 7,5 bis 750 Torr mittels einer Intensitätsmessung der Rotationsschwingungen eines Vibrationsüberganges des zweiten positiven Systems mit dem Bandenkopf bei 337,13 nm bestimmt. Allerdings wiesen die Messungen darauf hin, dass der  $N_2$ -Gehalt in der Gasmischung einen starken Einfluss auf die Messwerte hat. So lag die gemessene Rotationstemperatur z. B. für den Druck

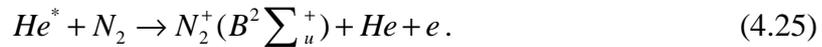
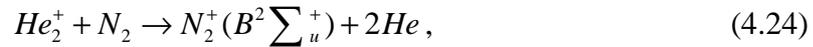
von 75 Torr und einen  $N_2$ -Gehalt von  $10^{-4} - 1\%$  im Bereich von 860-1960 K. Bei einem höheren Druck von 750 Torr traten diese Probleme verstärkt auf. Außerdem wurden diese Messungen durch eine Bande der Stickstoffverbindung NH mit dem Bandenkopf bei 336 nm negativ beeinflusst.

Daher wurde in dieser Arbeit das erste negative System des  $N_2^+$ -Ions (FNS: *first negative system*) in Betracht genommen, da sich dieses zur Diagnostik der Gastemperatur in He-Entladungen bei atmosphärischem Druck als gut geeignet erwiesen hat [131, 132].

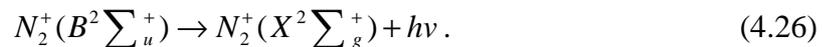
Molekulare Stickstoffionen  $N_2^+$  werden durch folgende Prozesse produziert [131]:



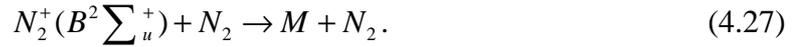
Einige der in diesen Reaktionen produzierten  $N_2^+$ -Ionen gelangen in den angeregten Zustand [131]:



Zur Bestimmung der Rotationstemperatur wird der folgende Emissionsprozess untersucht [131]:



Um die Gastemperatur der Rotationstemperatur gleichsetzen zu können, muss zuerst die Frage nach dem thermischen Gleichgewicht zwischen den rotationsangeregten Niveaus des  $N_2^+$ -Ions und der Temperatur des Gases klar beantwortet werden. Das thermische Gleichgewicht in dem Sinne liegt nur dann vor, wenn die effektive Lebensdauer der  $N_2^+(X^2 \sum_g^+)$ -Niveaus größer oder gleich der charakteristischen Relaxationszeit dieser Niveaus ist. Die effektive Lebensdauer der angeregten Niveaus der Stickstoffionen  $N_2^+(X^2 \sum_g^+)$  hängt im Wesentlichen von der Geschwindigkeit des Quenchingprozesses durch  $N_2$ -Atome wie folgt ab [131]:



Laut [131] beträgt die effektive Lebensdauer des  $N_2^+(X^2 \sum_g^+)$ -Niveaus bei einer  $N_2$ -Konzentration von 2 % im Plasma ungefähr 5 ns. Simulationen zur Berechnung der Relaxationszeit der  $N_2^+(X^2 \sum_g^+)$ -Niveaus in [131] liefern 5 ns, die zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts notwendig sind. Da die Analyse der von uns gemessenen Strom-Spannungs-Charakteristiken der untersuchten Entladungen auf eine Konzentration von Stickstoff in der Entladung von weit unter 1 % hindeuteten, konnte für unsere experimentelle Bedingungen die Rotationstemperatur der Gastemperatur gleichgesetzt werden.

Mittels des hochauflösenden 1-m-Gittermonochromators (Auflösungsvermögen 0.03 nm) wurde die Rotationstemperatur eines Überganges im ersten negativen Systems des  $N_2^+(X^2 \sum_g^+)$ -Ions mit dem Bandenkopf bei 391,4 nm emissionsspektroskopisch bestimmt. Die Peak-Intensitäten der Bande sind bestimmt durch [133]:

$$I_R = I_0 \cdot g \cdot (K'' + 1) \cdot \exp \left[ -\frac{h \cdot c \cdot B_v \cdot K'' \cdot (K'' + 1)}{k_B \cdot T_R} \right], \quad (4.28)$$

wobei  $I_R$  die Intensität des einzelnen Rotations-Peaks,  $T_R$  die rotationelle Temperatur,  $I_0$  die Proportionalitätskonstante,  $g$  das statistische Gewicht, wobei  $g = 3$  für die ungeraden Niveaus (*odd values*) von  $K''$  und  $g = 6$  für geraden Niveaus (*even values*) von  $K''$ ,  $K''$  die Rotationsquantenzahl,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $h$  die PLANCK-Konstante,  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante,  $B_v$  die Rotationskonstante für das oberste Vibrationsniveau ist. Wenn man dann das Produkt  $I_R / (K'' + 1)$  in Abhängigkeit von  $K'' \cdot (K'' + 1)$  im halblogarithmischen Format darstellt, kann die Rotationstemperatur aus der Steigung der dargestellten BOLTZMANN-Verteilung berechnet werden.

Für die Bestimmung der Gastemperatur genügt die Analyse der ungeraden Niveaus, da die Intensität dieser Peaks höher als die Intensität der Peaks der geraden Niveaus ist und damit auch die Genauigkeit der Messungen höher ist [132].

Die Messungen waren vom Einfluss anderer benachbarter Banden weitgehend frei. Die

Ergebnisse einer charakteristischen Messung an einer  $\alpha$ -Entladung in He sind in Abb. 4.6 dargestellt.

Der Fehler in der Bestimmung der Rotationstemperatur nach der oben beschriebenen Methode beträgt nur wenige Prozent (siehe Abb. 4.6b).

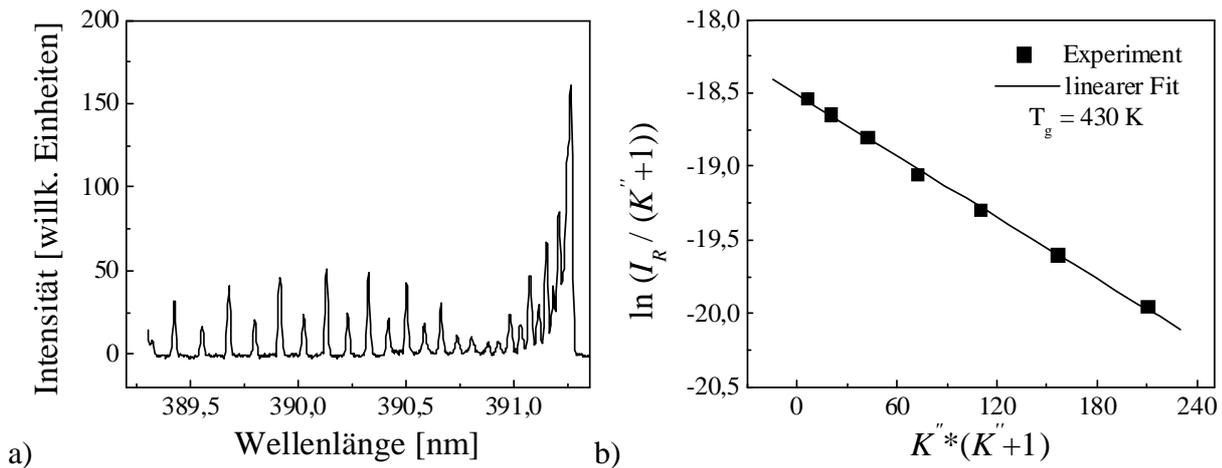


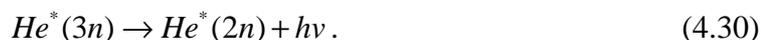
Abb. 4.6: a) Das gemessene Emissionsspektrum eines zur Umgebung offenen He-Plasmas mit einer Konzentration von Stickstoff unter 1 % vom  $N_2^+(B^2 \sum_u^+, v_B = 0) \rightarrow N_2^+(X^2 \sum_g^+, v_X = 0)$  Übergang bei atmosphärischem Druck und 31 W eingekoppelter Leistung ( $43,8 \text{ W/cm}^3$ ). b) Die logarithmische Darstellung des BOLTZMANN-Plots. Die Quelle ist wassergekühlt, Elektrodenabstand 1 mm, Heliumfluss 300 sccm.

#### 4.2.3.2 Bestimmung des Intensitätsprofils einer He-Entladung

Die integrale Intensitätsverteilung der Plasmaemission zwischen den Elektroden wurde photographisch bestimmt. Die Methode ist bereits oben beschrieben worden. Welche Ionisations- und Anregungsvorgänge im Plasma diese Verteilung verursachen, können nur spektral aufgelöste Messungen verdeutlichen. Die so gemessene Verteilung der Intensität bestimmter Linien kann dann mit Hilfe spezieller Plasmamodelle mit solchen Prozessen wie direkte Ionisation durch Elektronenstoß, PENNING-Ionisation (Ionisation durch Stöße mit metastabilen Atomen, Ionen oder Molekülen), Anregung sowie Rekombination in Verbindung gebracht werden.

In dieser Arbeit wurde Intensität einer HeI-Linie bei 706,5 nm untersucht, die eine der intensivsten Linien in He-Spektrum der CCRF-Entladungen ist [122, 131]. Die Emission dieser Linie ist bei atmosphärischem Druck infolge der folgenden Rekombinations- und

Abregungsprozesse zu beobachten [132]:



Da in einer z. B.  $\alpha$ -Entladung laut [60] ein Maximum der Ionisations- sowie Anregungsrate (auch Bildung von  $\text{He}_2^+$ -Ionen) in der Nähe der Randschichten auftritt, kann das lokale Maximum der Emissionsintensität der HeI-Linie bei 706,5 nm als ein Maß für die Abschätzung der Randschichtdicke verwendet werden. Die in [122] durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen an CCRF-Entladungen bestätigen die Relevanz solcher Annahmen.

In Abb. 4.7 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. Die Abtastschrittweite und Spaltbreite betragen 100  $\mu\text{m}$  bzw. 50  $\mu\text{m}$ . Die mit dieser Methode erzielte örtliche Auflösung wurde bei einem Abstand  $L$  zwischen dem Spalt und der Elektrodenanordnung von 5 cm auf 150  $\mu\text{m}$  abgeschätzt.

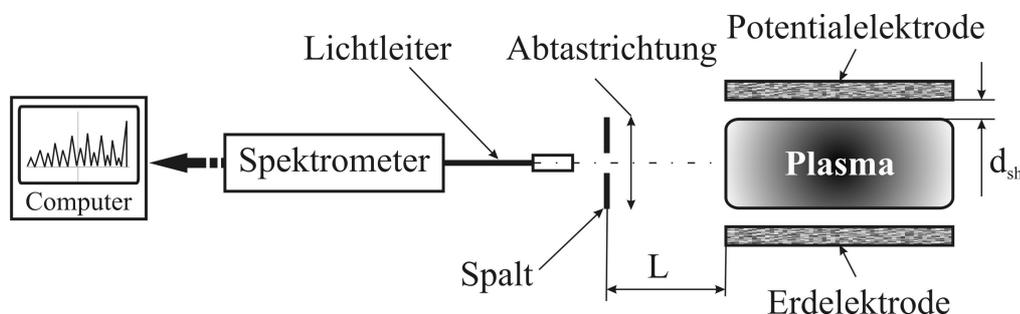


Abb. 4.7: Experimenteller Aufbau zur spektroskopischen Messung der Intensitätsverteilung der HeI-Linie bei 706,5 nm zwischen den Elektroden einer He-Entladung.

## 4.3 Ergebnisse der Untersuchungen

### 4.3.1 Zündverhalten der CCRF-Entladungen

Der Betrieb jeder Plasmaquelle beginnt mit dem Zünden der Entladung. Daher sind die notwendigen Zündspannungen eine wichtige Charakteristik der CCRF-Entladungen, welche z. B. bei der Auslegung der Plasmaquellen berücksichtigt werden soll.

Die Zündspannung  $U_D$  entspricht dem Amplitudenwert der angelegten Spannung, bei welchem der elektrische Durchschlag des Gases zwischen den Elektroden erfolgt. Die Experimente wurden an einer Parallelplattenanordnung mit kreisförmigen Elektroden durchgeführt. Die Elektrodenkanten wurden abgerundet, um Randeffekte (ungleichmäßige Feldverteilung) zu minimieren. Die Elektroden wurden in einer geschlossenen Kammer montiert, die mit dem Arbeitsgas permanent durchflutet wurde. Der Gasfluss durch die Kammer betrug 5 l/min, um die Reinheit des Gases zu gewährleisten. Die mittlere Gasgeschwindigkeit in der Kammer lag dabei unter 1 m/s und der Einfluss des Gasflusses auf das Zündverhalten wurde vernachlässigt.

Spannung, Strom und Phasenwinkel wurden mit dem Impedanzanalysator (ENI) direkt an der Potentialelektrode gemessen. Die Ermittlung der Zündspannung erfolgte durch Analyse der gemessenen Daten. Durch Variation des Elektrodenabstandes bei konstantem Druck von 760 Torr wurden Zündspannungen für unterschiedliche Werte des Produktes  $pd_{El}$  ( $p$  - Gasfülldruck in der Kammer,  $d_{El}$  - Elektrodenabstand) ermittelt.

In der Literatur sind bereits einige Arbeiten zu finden, wo eine eindeutige Abhängigkeit der Zündspannung der CCRF-Entladungen vom Produkt  $pd_{El}$  in Edelgasen wie z. B. Ar und He nachgewiesen wurde [71, 134, 135]. Die experimentellen Daten in [135] wurden im Bereich von höheren  $pd_{El}$ -Werten (einige 10 bis 100 Torr·cm) sehr gut mit der sogenannten PASCHEN-Formel approximiert. Laut dem PASCHEN-Gesetz hängt die Zündspannung einer Entladung in einem homogenen elektrischen Feld in einer Parallelplattenanordnung für ein bestimmtes Gas und Elektrodenmaterial allein vom Produkt  $pd_{El}$  ab [136]:

$$U_D = \frac{B \cdot (p \cdot d_{El})}{C + \ln(p \cdot d_{El})}, \quad (4.31)$$

wobei  $C$  und  $B$  gasabhängige Konstanten sind. Diese können wie folgt dargestellt werden [136]:

$$B = U_i / (p_0 \cdot \lambda_o), \quad (4.32)$$

$$C = -\ln\left(p_0 \cdot \lambda_0 \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right), \quad (4.33)$$

wobei  $U_i$  das Ionisationspotential,  $p_0$  der Normaldruck von 760 Torr,  $\lambda_0$  die mittlere freie Weglänge des Elektrons im Gas beim Normaldruck  $p_0$  und  $\gamma$  der Koeffizient der sekundären Elektronenemission, der zweite TOWNSENDSche Ionisierungskoeffizient ist.

Daher wurden die ermittelten experimentellen Daten in dieser Arbeit mit Formel (4.31) approximiert, wobei die gasabhängige Konstanten  $C$  und  $B$  als Approximationsparameter eingesetzt wurden. Die Approximationsparameter  $C$  und  $B$ , welche der besten Approximation der experimentellen Daten entsprechen, sind in Tab. 4.3 dargestellt.

Zur einer theoretischen Abschätzung der Zündspannung einer Hochfrequenzentladung in He und Ar wurde die BROWN-Theorie angewandt. Laut BROWN erfolgt der elektrische Durchschlag des Gases im Hochfrequenzfeld nur dann, wenn der Elektronenverlust infolge Diffusion, Rekombination und Elektronenattachment durch die Ionisation kompensiert wird [137]. In elektropositiven Gasen wie He und Ar kann Elektronenattachment vernachlässigt werden. Außerdem kann die Rekombination der Ladungsträger gegenüber der Diffusion bei Analyse der Zündmechanismen vernachlässigt werden [136]. In Arbeit [71] wurde durch Analyse der Bewegungsgleichung der Elektronen im Hochfrequenzfeld gezeigt, dass bei atmosphärischem Druck in He im Bereich höherer  $pd_{El}$ -Werte die Diffusion als Hauptverlustmechanismus der Elektronen angesehen werden kann. Daher lässt sich die Zündbedingung der Entladung im Hochfrequenzfeld für den sogenannte Diffusionsfall wie folgt darstellen [137]:

$$\frac{\nu_i}{D_e} = \frac{1}{\Lambda^2}, \quad (4.34)$$

wobei  $\nu_i$  die Ionisationsfrequenz,  $D_e$  der Koeffizient der freien Diffusion für Elektronen und  $\Lambda$  die Diffusionslänge ist. Die Diffusionslänge kann für kreisförmige parallele Elektroden wie folgt berechnet werden [73]:

$$\Lambda = \left\{ (2,4 / R_{El})^2 + (\pi / d_{El})^2 \right\}^{-0,5}, \quad (4.35)$$

wobei  $R_{El}$  und  $d_{El}$  der Elektrodenradius- bzw. der Abstand sind. Die Ionisationsfrequenz  $\nu_i$  ist eine Funktion des elektrischen Feldes  $E$  und kann wie folgt dargestellt werden [73]:

$$\nu_i = \alpha \cdot \mu_e \cdot E, \quad (4.36)$$

wobei  $\mu_e$  die Elektronenbeweglichkeit und  $\alpha(E)$  der erste TOWNSENDSche Ionisierungskoeffizient ist. Mit Hilfe von Gl. (4.36) kann dann die Gl. (4.34) wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{\alpha \cdot \mu_e \cdot E}{D_e} = \frac{1}{\Lambda^2}. \quad (4.37)$$

Im allgemein sind die Größen  $\mu_e$ ,  $D_e$  und  $\alpha$  feldabhängig und wurden daher durch die Lösung der BOLTZMANN-Gleichung für He und Ar mit Hilfe eines freierhältlichen Programms „BOLSIG“ [138] im Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke berechnet. Die Zündfeldstärken und somit die Zündspannungen wurden dann aus der Gl. (4.37) ermittelt.

In Abb. 4.8a sind die experimentellen und theoretischen Daten dargestellt und zwar als PASCHEN-Kurven für Ar und He zwischen den Aluminiumelektroden mit einem Elektrodendurchmesser von 30 mm. Mit Hilfe von Gl. (4.31) konnten die experimentellen Daten sehr gut approximiert werden. Eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten im Bereich höherer  $pd_{El}$ -Werte für beide Gase spricht für die Anwendbarkeit der Diffusionstheorie von BROWN zur Beschreibung des Zündverhaltens von CCRF-Entladungen in Ar und He im Bereich von einigen 10 bis 100 Torr·cm. Die Zündspannungen in Ar und He sind allerdings wesentlich niedriger als für eine Gleichstromanregung bei gleichen  $pd_{El}$ -Werten [73]. Der Unterschied kann Faktor 3 bis 5 betragen (vergleiche Parameter  $B$ , Tab. 4.3). Diese Werte stimmen quantitativ sehr gut mit Ergebnissen anderer Autoren überein [71, 134].

Diese vorteilhafte Eigenschaft der Hochfrequenzanregung beruht auf den Besonderheiten des Durchschlagsmechanismus im Hochfrequenzfeld. Laut [136] wird der elektrische Durchschlag des Gases in einem Wechselfeld durch die Ausbildung einer nichtkompensierten positiven Raumladung in dem mittleren Raum zwischen den Elektroden begünstigt. Diese Raumladung sorgt für eine Feldverzerrung und Erhöhung der elektrischen Feldstärke vor der

momentanen Kathode (negativ gepolt), was die Ladungsträgerproduktion begünstigt und zur Absenkung der Zündspannung führt. Die maximale Weglänge  $L_+$ , welche ein positiv geladenes Ion innerhalb einer halben Periode im Entladungsraum zurücklegen kann, kann wie folgt abgeschätzt werden [136]:

$$L_+ = \frac{\mu_+ \cdot E_0}{\pi \cdot f}, \quad (4.38)$$

wobei  $E_0$  die Amplitude des elektrischen Feldes,  $\mu_+ \approx 10 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  die Ionenbeweglichkeit [73] und  $f$  die Frequenz des Wechselfeldes ist. Mit Hilfe von Gl. (4.38) ergibt sich für die experimentellen Bedingungen dieser Arbeit ( $f = 13,56 \text{ MHz}$  und  $p = 760 \text{ Torr}$ ) und für die experimentell ermittelten Werte des elektrischen Feldes laut Tab. 4.3 ein Wert für  $L_+$  von bis zu einigen  $10 \mu\text{m}$ . Daher ist die Ausbildung einer positiven „Ionenwolke“ im Entladungsraum bei typischen Elektrodenabständen von einigen mm sehr begünstigt.

Tab. 4.3: Approximationsparameter der Formel (4.31), ( $B$  und  $E/p$  in  $\text{V} \cdot (\text{cm} \cdot \text{Torr})^{-1}$ ).

Gas	Experiment			Literatur (DC) [73]	
	$B$	$C$	$E/p$	$B$	$E/p$
Ar	$34,32 \pm 2,24$	$-0,53 \pm 0,27$	7 - 43	180	100 - 600
He	$9,2 \pm 0,16$	$-1,04 \pm 0,03$	2 - 31	34	20 - 150
He + Luft (<0,5%)	$11,4 \pm 0,8$	$-1,02 \pm 0,16$	2 - 35	-	-
He + N <sub>2</sub> (1%)	$14,1 \pm 0,3$	$-0,98 \pm 0,05$	3 - 40	-	-
He + O <sub>2</sub> (1%)	$17,9 \pm 0,5$	$-1,03 \pm 0,06$	4 - 58	-	-
He + H <sub>2</sub> O (3%)	$23,4 \pm 0,5$	$-1,05 \pm 0,04$	5 - 81	-	-
He + N <sub>2</sub> (5%)	$27,5 \pm 2,7$	$-1,01 \pm 0,23$	6 - 84	-	-
He + N <sub>2</sub> (10%)	$47,8 \pm 11,9$	$-0,89 \pm 0,5$	11 - 109	-	-

Ein anderer Grund für die Absenkung der Zündspannung in Edelgasen wie Ar und He kann eine effektivere Produktion von metastabil angeregten Atomen durch die Pendelbewegungen der Elektronen sein [71]. Eine Anhäufung von Metastabilen kann solche Ionisationsprozesse wie stufenweise- sowie PENNING-Ionisation (Ionisation der angeregten Teilchen sowie ionisierende Zusammenstöße zwischen angeregten Teilchen) begünstigen, was zu Absenkung des elektrischen Feldes in der Entladung führen kann [86, 139-141].

In Arbeit [142] wurde gezeigt, dass der Elektrodenquerschnitt einen Einfluss auf das Zündverhalten einer Entladung hat. Wenn der Elektrodenabstand vergleichbar mit dem Radius der Elektrode ist, steigt die Zündspannung infolge der Diffusion der Ladungsträger aus dem Entladungsvolumen an [142]. Dies zeigt sich auch bei atmosphärischem Druck (siehe Abb. 4.8b).

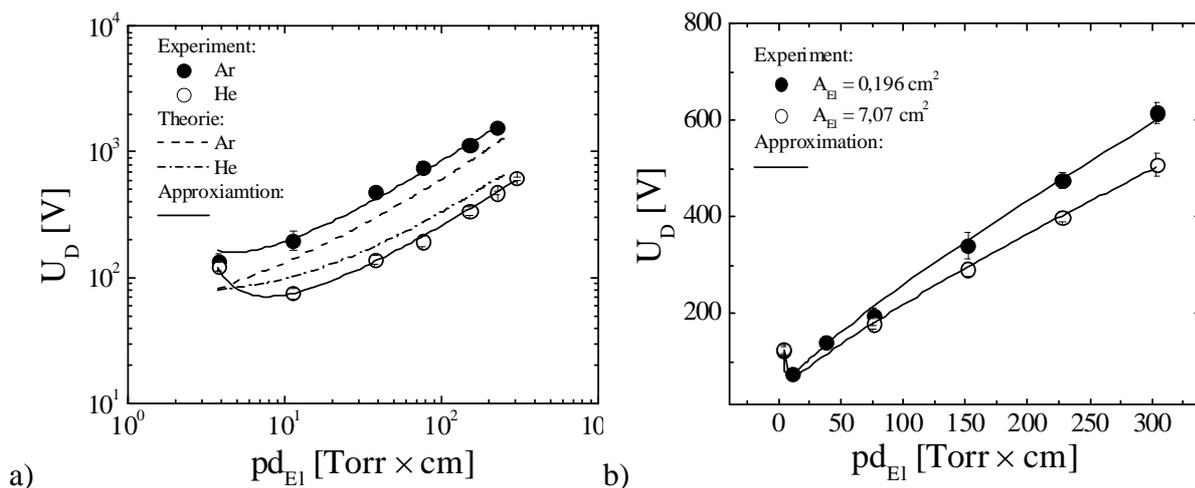


Abb. 4.8: a) PASCHEN-Kurven für Ar und He: Theorie laut Gl. (4.37), Approximation laut Gl. (4.31), Elektrodendurchmesser 30 mm; b) PASCHEN-Kurven für He bei unterschiedlichen Elektrodenquerschnitten: Approximation laut Gl. (4.31), Elektrodendurchmesser 5 und 30 mm.

Die durchgeführten Messungen zeigen außerdem, dass die Beimischung von Molekulargasen stark das Zündverhalten der CCRF-Entladungen beeinflusst (siehe Abb. 4.9b). Die Zündspannung nimmt mit dem Anteil an Molekulargas stark zu (siehe Abb. 4.9a). Der Anstieg der Zündspannung eines molekulargashaltigen He-Gasgemisches kann durch höhere Verluste der energetischen Elektronen in verschiedenen Reaktionskanälen wie z. B. Anregung von Vibrations- sowie Rotationsschwingungen, Dissoziation des molekularen Gases und Elektronenattachement erklärt werden. Die Folge dieser Verlustmechanismen ist der

Anstieg des Ionisationspotentials und somit des Parameters  $B$  (siehe Tab. 4.3). Laut BROWN-Theorie führt das zur Absenkung der Ionisationsfrequenz  $\nu_i$ , welche mit dem Ionisationspotenzial und somit dem Parameter  $B$  exponentiell abnimmt [73].

Der Koeffizient  $C$  laut Gl. (4.33) ist unempfindlich gegen die Änderung der Zusammensetzung des Gases (siehe Tab. 4.3). Dies ist ein Hinweis auf eine niedrigere Empfindlichkeit des Koeffizienten der sekundären Emission  $\gamma$ . Dies folgt allerdings auch aus Gl. (4.34) und ist mit der Diffusionstheorie von BROWN konform [137]. Auf die untergeordnete Rolle der sekundären Elektronenemission bei dem Durchschlag in RF-Feldern wurde bereits in [73, 136] hingewiesen.

Die durchgeführten experimentellen sowie theoretischen Untersuchungen haben gezeigt, dass das Zündverhalten der CCRF-Entladungen in Ar und He bei atmosphärischem Druck dem PASCHEN-Gesetz gehorcht und die Zündspannung eine eindeutige Funktion des  $pd_{El}$ -Wertes ist. Zur theoretischen Beschreibung des Zündverhaltens der CCRF-Entladungen bei atmosphärischem Druck in Ar und He im Bereich der  $pd_{El}$ -Werte von einigen 10 bis 100 Torr·cm kann die Diffusionstheorie von BROWN angewandt werden.

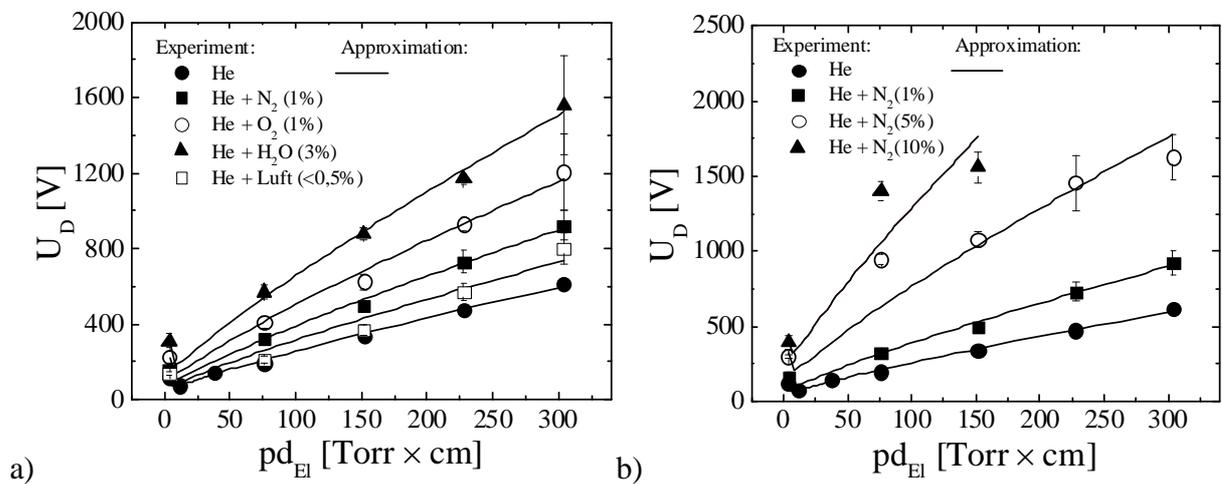


Abb. 4.9: a) PASCHEN-Kurven für He-Gasgemische mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Stickstoff, b) PASCHEN-Kurven für He-Gasgemische mit unterschiedlichen Beimischungen von molekularen Gasen. Approximation laut Gl. (4.31), Elektrodendurchmesser 30 mm.

Die Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass die CCRF-Entladungen bei wesentlich niedrigeren Zündspannungen als z. B. DBD, APGD, Koronaentladungen sowie diffuse DC

Glimmentladungen (siehe Kapitel 2) betrieben werden können. Da bereits ab einigen Prozent von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, sowie H<sub>2</sub>O hohe Dichten von aktiven Radikalen von einigen 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> im Plasma einer CCRF-Entladung erzeugt werden können [17, 70, 82], sind diese Entladungen für die Plasmaprozesse aus praktischer Sicht sehr interessant.

#### 4.3.2 Zwei Formen der CCRF-Entladungen

Nach dem elektrischen Durchschlag des Arbeitsgases bildet sich zunächst eine normale  $\alpha$ -Entladung zwischen den Elektroden aus, d.h. eine radial homogene Entladung, welche nicht die gesamte Oberfläche der Elektroden bedeckt. Erhöht man die eingekoppelte HF-Leistung und ist die gesamte Elektrodenoberfläche vom Plasma bedeckt, so kommt es zunächst zur einer abnormalen  $\alpha$ -Entladung (siehe Abb. 4.10a), welche sich durch eine erhöhte Stromdichte von einer normalen  $\alpha$ -Entladung unterscheidet. Bei weiterer Stromerhöhung kann es zur einer lokalen Ausbildung einer  $\gamma$ -Entladung kommen, welche neben der  $\alpha$ -Entladung existieren kann (siehe Abb. 4.10b).



Abb. 4.10: Bildaufnahmen von CCRF-Entladungen in einem lufthaltigen He-Gasgemisch: a) abnormale  $\alpha$ -Entladung, b) parallel brennende abnormale  $\alpha$ - sowie normale  $\gamma$ -Entladung. Elektrodenabstand 1,5 mm, Elektrodendurchmesser 5 mm.

Hauptgrund für diesen Übergang ist das Erreichen eines kritischen Wertes der Elektronendichte im Plasma und des elektrischen Feldes in der Randschicht, was zu einem sogenannten „Durchschlag“ der Randschicht einer  $\alpha$ -Entladung führt [60, 143-145]. Der Übergang zwischen den Formen einer CCRF-Entladung kann nicht nur visuell, sondern auch in dem Verlauf des Stromsignals beobachtet werden (siehe Abb. 4.11b). Die charakteristische Verzerrung der Stromkurve ist der Hinweis für Ausbildung einer  $\gamma$ -Entladung in dem Elektrodenspalt. Der abrupte Abfall des Phasenwinkels zwischen Strom und Spannung sowie der Betriebsspannung ist für diesen Übergang sehr charakteristisch und könnte zu seiner Diagnostik verwendet werden (siehe Abb. 4.12).

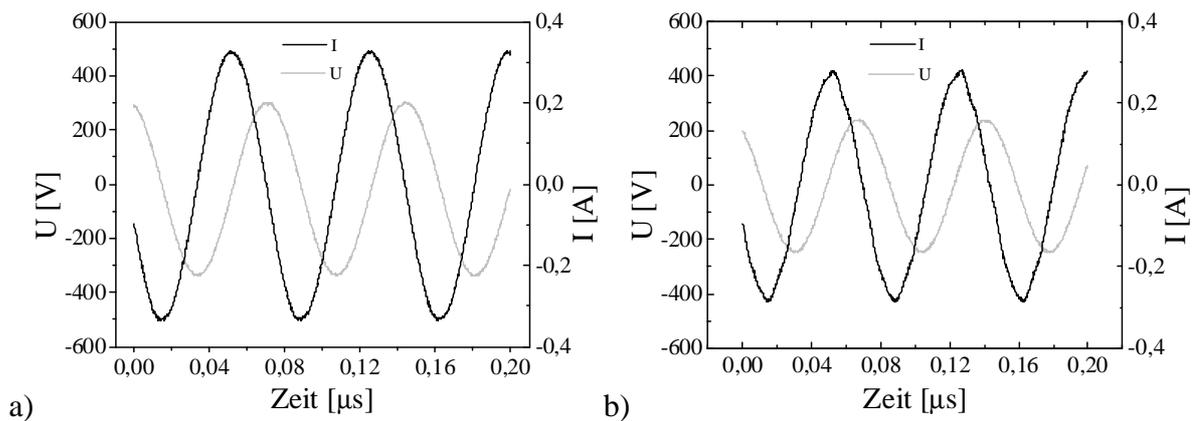


Abb. 4.11: Strom- und Spannungssignale der CCRF-Entladungen in einem lufthaltigen He-Gasgemisch: a) abnormale  $\alpha$ -Entladung, b) parallel brennende abnormale  $\alpha$ - sowie normale  $\gamma$ -Entladung.

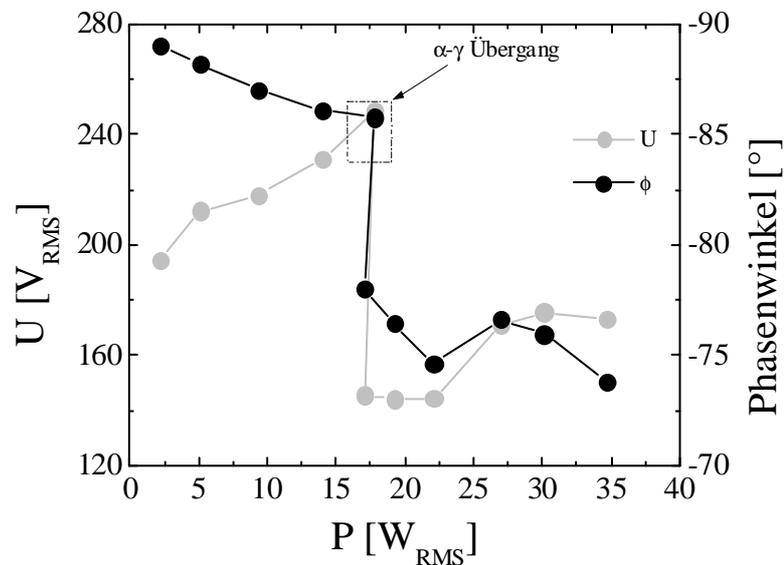


Abb. 4.12: Spannungs- sowie Phasenwinkelverlauf am Eingang einer mit He betriebenen Plasmaquelle.

Eine  $\gamma$ -Entladung unterscheidet sich von einer  $\alpha$ -Entladung durch eine wesentlich höhere Stromdichte (typisch einige  $100 \text{ mA/cm}^2$  gegenüber einigen  $10 \text{ mA/cm}^2$  in der  $\alpha$ -Entladung) sowie ihrer Abhängigkeit vom Elektrodenabstand (siehe Abb. 4.13), der Ausdehnung der Randschicht sowie der axialen Verteilung der Plasmaintensität zwischen den Elektroden (siehe Abb. 4.10b).

Die Randschicht einer  $\alpha$ -Entladung ist wesentlich breiter als diejenige der  $\gamma$ -Entladung. Dies bestätigt die Analyse der ermittelten Abhängigkeiten der normalen Stromdichten der dielektrisch behinderten Entladungen  $j_{n\alpha,d}$  und  $j_{n\gamma,d}$  in beiden Formen (siehe Abb. 4.13).

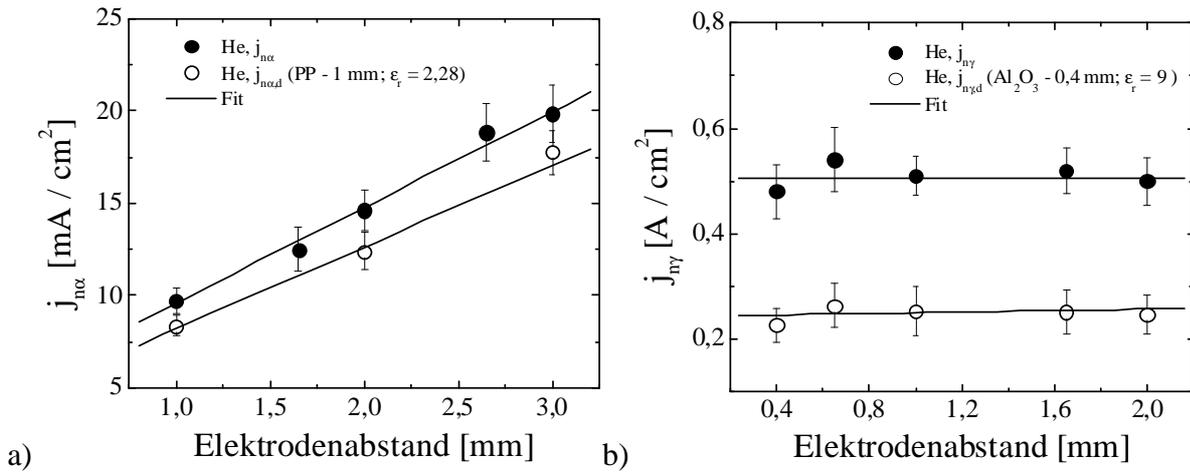


Abb. 4.13: Die normalen Stromdichten der CCRF-Entladungen in He: a)  $\alpha$ -Entladung zwischen Metallelektroden ( $j_{n\alpha}$ ) und dielektrisch behinderte  $\alpha$ -Entladung ( $j_{n\alpha,d}$ ) (Elektroden Durchmesser 30 mm, Dielektrikum: PP, Dicke 1 mm,  $\epsilon_r = 2,28$ ), b)  $\gamma$ -Entladung zwischen Metallelektroden ( $j_{n\gamma}$ ) und dielektrisch behinderte  $\gamma$ -Entladung ( $j_{n\gamma,d}$ ) (Elektroden Durchmesser 5 mm, Dielektrikum: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dicke 0,4 mm,  $\epsilon_r = 9$ ). Im Falle von dielektrisch behinderten Entladungen wurde nur eine Elektrode mit Dielektrikum isoliert.

Der Einfluss des Dielektrikums auf die Stromdichte einer CCRF-Entladung kann laut [60] wie folgt dargestellt werden:

$$j_{n,d} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \omega \cdot p \cdot C_g \cdot d_{PC}}{(d_{Sh} + d_D / \epsilon_r)}}, \quad (4.39)$$

wobei  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\omega$  die Kreisfrequenz,  $p$  der Arbeitsdruck,  $C_g$  die spezifische gasabhängige Konstante,  $d_{PC}$  die Länge der Plasmasäule,  $d_{Sh}$  die Randschichtdicke,  $d_D$  die Dicke und  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätszahl des Dielektrikums ist. Das Verhältnis zwischen den Stromdichten der beiden Formen der CCRF-Entladungen mit- und ohne Dielektrikum zwischen den Elektroden kann dann unter Annahme einer konstanten Randschichtdicke (zulässig für diese Zwecke) aus Gleichung (4.39) wie folgt abgeleitet werden:

$$\frac{j_n}{j_{n,d}} \approx \sqrt{\frac{d_{Sh} + d_D / \epsilon_r}{d_{Sh}}}. \quad (4.40)$$

Somit kann die Randschichtdicke aus Gleichung (4.40) abgeschätzt werden zu:

$$d_{Sh} \approx \frac{d_D / \epsilon_r}{(j_n / j_{n,d})^2 - 1}. \quad (4.41)$$

Für die in dem Experiment verwendeten Dielektrika (siehe Abb. 4.13) bekommt man  $d_{Sh,\alpha} \approx 1$  mm und  $d_{Sh,\gamma} \approx 15$   $\mu\text{m}$ . Der Unterschied ist gravierend und entspricht den theoretischen Vorstellungen über die beide Formen der CCRF-Entladungen [60].

Außerdem unterscheidet sich eine  $\gamma$ -Entladung wesentlich von einer Bogenentladung, welche in der Literatur sehr oft fälschlicherweise als eine logische Folge der Filamentbildung in einer  $\alpha$ -Entladung, „Arcing“ genannt, gehalten wurde. Die gemessene Stromdichte in einer  $\gamma$ -Entladung ist wesentlich niedriger als in einer Bogenentladung [73] und die Strom-Spannungs-Charakteristik ist aufsteigend, was für eine Bogenentladung oder z. B. eine kontrahierte DC-Entladung nicht der Fall ist (siehe Abb. 4.14).

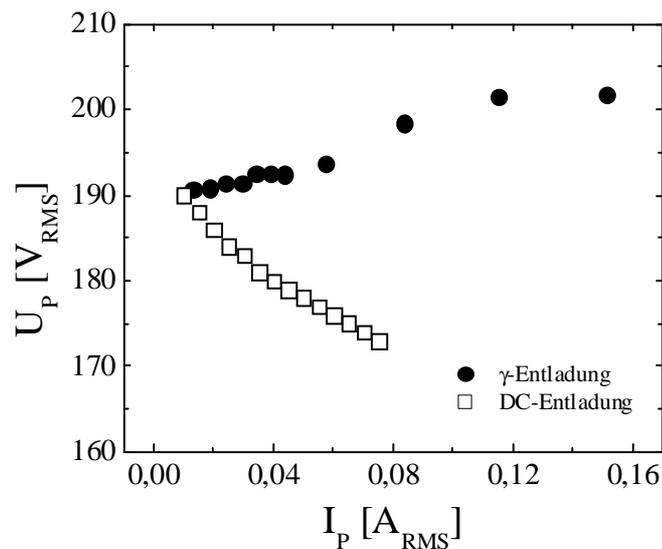


Abb. 4.14: Strom-Spannungs-Charakteristiken von He-Entladungen. Elektrodendurchmesser 30 mm, Elektrodenabstand 1mm.

Dies gehört zum weiteren Vorteil der CCRF-Entladungen gegenüber z. B. DC-Entladungen, welche bei höheren Arbeitsdrücken zur einer Kontraktion neigen und aufgrund ihrer abfallenden Strom-Spannungs-Charakteristik (siehe Abb. 4.14) sehr instabil sind und rasch in eine Bogenentladung übergehen [73]. Ein Überschlag in eine Bogenentladung verursacht meistens aufgrund einer sehr hohen lokalen thermischen Belastung eine Beschädigung der Elektroden.

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften der beiden Entladungsformen separat behandelt. Am Beispiel einer He-Entladung werden die wichtigsten Charakteristiken anhand der experimentellen sowie theoretischen Untersuchungen diskutiert.

### 4.3.3 $\alpha$ -Entladung

#### 4.3.3.1 Qualitatives Bild der Entladung

Die Charakteristiken sowie Modelle von CCRF-Entladungen im mittleren Druckbereich (von einigen 10 bis 100 Torr) sind heutzutage in zahlreichen Arbeiten in der Literatur zu finden. Wir beschreiben an dieser Stelle nur die wesentlichen Momente des Entladungsprozesses und verweisen für weitere Details auf eine Monographie [60], wo diese Entladungen ausführlich dargestellt worden sind.

Nach dem Zünden der Entladung, wenn der Elektrodenabstand wesentlich größer als die DEBYE-Länge<sup>1</sup> ist, bildet sich in der Mitte der Elektrodenanordnung ein quasineutrales Plasma aus. Die Elektronen führen im gesamten Entladungsvolumen im Hochfrequenzfeld infolge ihrer hohen Beweglichkeit die Driftoszillationen aus. In der Nähe der Elektroden, wo die Elektronenwolke relativ zu den quasi ruhenden Ionen schwingt, entstehen die Raumladungszonen (Randschichten). Unter Vernachlässigung von Diffusionsverlusten und einer vereinfachten Annahme, dass die Ionen statisch und gleichmäßig über die Entladungsanordnung verteilt sind, können die Elektronenschwingungen sowie Momentanwerte des elektrischen Feldes  $E(x,t)$  und des Potentials  $\varphi(x,t)$  für jede Viertelperiode schematisch in Abb. 4.15 dargestellt werden [60]. Das elektrische Feld ist laut POISSON-Gleichung mit den Ladungsträgerdichten wie folgt verknüpft [60]:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot e \cdot (n_+ - n_e). \quad (4.42)$$

Der mittlere Bereich der Entladung, wo die Quasineutralität gewährleistet ist, wird

---

<sup>1</sup> DEBYE-Länge  $\lambda_D = (k_B \cdot T_e \cdot \epsilon_0 / e^2 \cdot n_e)^{1/2}$  ist eine charakteristische Größe des Raumes, in welchem die Neutralität des Plasmas gestört werden kann [79].

üblicherweise als quasineutrales Plasma bezeichnet. In den Randschichten entsteht dagegen eine positive Raumladung und das elektrische Feld ist wesentlich höher (siehe Abb. 4.15b). Dieser Bereich, wo die Quasineutralität durch die Raumladung gestört ist, wird nicht mehr als Plasma bezeichnet.

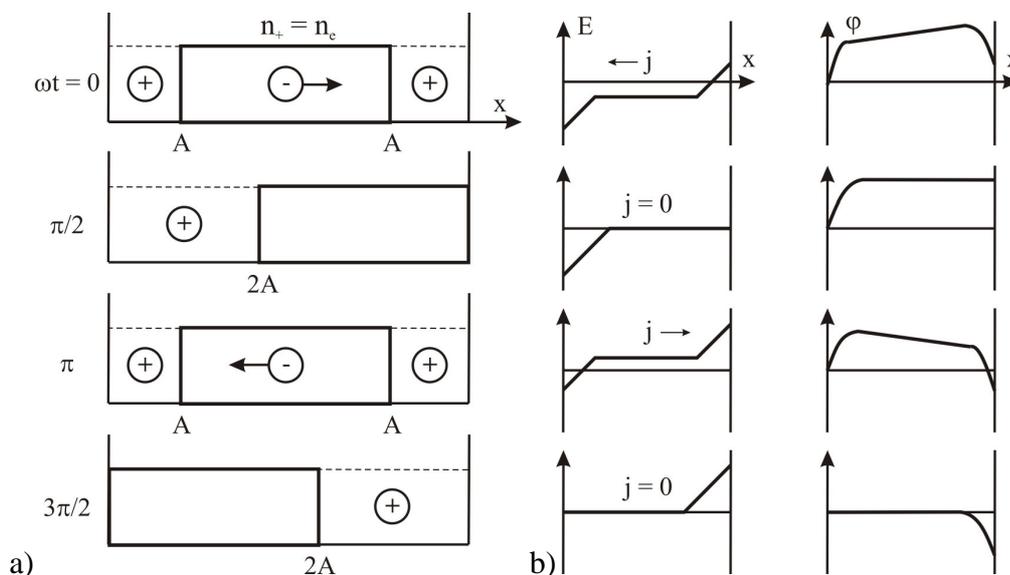


Abb. 4.15: a) Schematische Darstellung der Schwingungen der Elektronenwolke: Striche stellen die Bereiche mit konstanter Ionendichte dar, durchgezogenen Linien- die Verteilung der Elektronen  $n_e(x,t)$ ,  $A$  ist die Amplitude der Elektronenschwingung; b) Verteilung des elektrischen Feldes und Potentials zwischen den Elektroden aufgrund der dargestellten Verteilung der Ladungsträger (Pfeile zeigen die Stromflussrichtung).

Ihren Namen haben die  $\alpha$ -Entladungen Herrn Levitskii zu verdanken, der bereits im Jahre 1957 als erster diese Entladungsform im mittleren Druckbereich von einigen Torr experimentell beobachtet hat [109]. Er hat diese Entladungen so genannt, weil die Hauptrolle in den Ionisationsprozessen die sogenannte TOWNSEND  $\alpha$ -Ionisation spielt. Die sekundären  $\gamma$ -Prozesse an den Elektroden können vernachlässigt werden.

Die oszillierenden Elektronen nehmen im elektrischen Feld Energie auf und führen ionisierende Stöße mit Neutralteilchen aus. Ladungsträger (Ionen und Elektronen) gehen in Rekombinationsprozessen und durch Diffusion verloren. Der Ladungsträgerverlust wird durch  $\alpha$ -Ionisation im Plasma kompensiert. Somit wird die Bedingung der Aufrechterhaltung der Entladung erfüllt, wenn das Gleichgewicht zwischen Produktion und Vernichtung der Ladungsträger erreicht ist.

### 4.3.3.2 Modellrechnungen zur Bestimmung von Plasmaparametern einer He-Entladung

Die Bedingung der Aufrechterhaltung des Plasmas wurde bereits oben formuliert. Im Plasma von Hochdruckentladungen, wo Elektronen sehr viele Stöße mit Neutralteilchen haben, stellt sich ein Elektronenspektrum (Energieverteilung der Elektronen, EEDF genannt) sehr schnell ein [146]. Daher werden im Plasma Elektronenstoßprozesse wie z. B. Ionisation und Anregung durch das lokale elektrische Feld bestimmt. Verluste der Ladungsträger kommen durch Rekombinationsprozesse im Volumen und Diffusion zustande.

Die Modulationstiefe der Plasmadichte  $n_p$  (zeitliche Änderung der Dichte) in CCRF-Entladungen ist in der Regel sehr klein. Für eine Halbperiode kann die Änderung der Dichte  $\Delta n_p$  wie folgt abgeschätzt werden [60]:

$$\Delta n_p = \frac{\beta_R \cdot n_p^2}{2 \cdot f}. \quad (4.43)$$

Zum Beispiel erhält man für ein He-Plasma bei atmosphärischem Druck, einem effektiven Rekombinationskoeffizient  $\beta_R = 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  [73],  $n_p \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  und einer Frequenz  $f = 13,56 \text{ MHz}$ , eine Änderung der Dichte von nur 0,00015 - 0,0015%. In diesem Fall ist die Bedingung der Aufrechterhaltung des Plasmas gleich der Bedingung der Aufrechterhaltung des Ionisations-Rekombinations-Gleichgewichtes:

$$\nu_{i,RF}(E) = \nu_R = \beta_R \cdot n_p, \quad (4.44)$$

wobei  $\nu_{i,RF}$  die Ionisationsfrequenz im RF-Feld und  $\nu_R$  die Rekombinationsfrequenz sind. Daraus folgt, dass die Gleichung (4.44) das nötige Feld  $E$  zur Aufrechterhaltung des Plasmas der Dichte  $n_p$  im Plasma und seine Strom-Spannungscharakteristik bestimmt. Die Ionisationsfrequenz kann in einigen Fällen sehr gut mit dem TOWNSENDschen Ionisationskoeffizient approximiert werden [60]. In Plasmen von Edelgasen allerdings, wo langlebige metastabil angeregte Teilchen vorhanden sind, spielen neben der direkten Elektronenstoßionisation stufenweise Prozesse, sogenannte stufenweise Ionisation (Ionisation der angeregten Teilchen) und PENNING-Prozesse (ionisierende Zusammenstöße zwischen

angeregten Teilchen) eine wichtige Rolle [147]. Der Anteil von Stufen- sowie PENNING-Ionisation kann unter Umständen sehr beträchtlich sein. Diese Prozesse können bis zu drei Größenordnungen die direkte Ionisation überwiegen [139, 140]. Daher sollen solche Prozesse bei der Ermittlung von Plasmaparametern mitberücksichtigt werden.

Die Prozesse mit Metastabilen wurden bereits in der Literatur intensiv untersucht [139, 141, 148-151]. Die Studien in diesen Arbeiten haben gezeigt, dass die Dichten von metastabil angeregten Niveaus in einer He-Entladung bei höherem Arbeitsdruck wesentlich höher als diejenigen der benachbarten angeregten Resonanz-Energieniveaus (P-Niveaus) und auch höheren Energieniveaus (D-Niveaus) sind. Daher werden nur zwei metastabile Energieniveaus  $\text{He}(2^1\text{S})$  und  $\text{He}(2^3\text{S})$  in Betracht genommen. Als positive Ladungsträger werden nur die molekularen  $\text{He}_2^+$ -Ionen betrachtet, da diese bei atmosphärischem Druck im He-Plasma dominant sind [152]. Die  $\text{He}^+$ -Ionen werden sehr schnell in Zusammenstößen mit Neutralatomen in die molekularen Ionen konvertiert [147, 150]. Durch eine detaillierte Analyse von in der Literatur vorhandenen zahlreichen Daten [86, 139-141, 149, 151, 153] wurde das folgende System der Bilanzgleichungen (4.45) zur Berechnung von Dichten der Metastabilen  $\text{He}(2^1\text{S})$  ( $N_1$  bezeichnet) und  $\text{He}(2^3\text{S})$  ( $N_2$  bezeichnet) sowie der Elektronendichte  $n_e$  aufgestellt. Dabei wurden in jeder Bilanzgleichung des Systems (4.45) nur die wichtigsten Produktions- sowie Verlustmechanismen mitberücksichtigt. Alle verwendeten Reaktionsraten und Konstanten sind weiter im Text zitiert. Durch Auflösen dieses Systems werden die Dichten der Metastabilen, die Elektronendichte sowie das elektrische Feld im Plasma bestimmt. Wir betrachten einen stationären Fall, wobei die zeitliche Änderung der Teilchendichten im Plasma vernachlässigt werden kann. Die linken Seiten aller 3 Gleichungen werden dabei zu null gesetzt.

$$\begin{aligned}\frac{\partial N_1}{\partial t} &= n_e \cdot N \cdot k_1^* + n_e \cdot N_2 \cdot k_{21} - N_1 \cdot \{n_e \cdot (k_{1p} + k_1^i + k_{12}) + D_1\} - N_1/\tau_1, \\ \frac{\partial N_2}{\partial t} &= n_e \cdot N \cdot k_2^* + n_e \cdot N_1 \cdot k_{12} - N_2 \cdot \{n_e \cdot (k_{2p} + k_2^i + k_{21}) + D_2\} - n_e \cdot N_2 \cdot \gamma_2, \\ \frac{\partial n_e}{\partial t} &= n_e \cdot N \cdot k_0^i + n_e \cdot N_1 \cdot k_1^i + n_e \cdot N_2 \cdot k_2^i + N_2^2 \cdot S_{Pen} - \beta_R \cdot n_e \cdot n_+ - \nu_{de} \cdot n_e,\end{aligned}\quad (4.45)$$

wobei  $k_1^*$  und  $k_2^*$  die Reaktionsraten der Anregung der  $\text{He}(2^1\text{S})$ - und  $\text{He}(2^3\text{S})$ -Niveaus,  $k_0^i, k_1^i$

und  $k_2^i$  die Reaktionsraten der Ionisation aus den Grund-, He( $2^1S$ )- und He( $2^3S$ )-Niveaus,  $k_{12}$  und  $k_{21}$  die Reaktionsraten der Übergänge zwischen He( $2^1S$ )- und He( $2^3S$ )-Niveaus,  $k_{1p}$  und  $k_{2p}$  die Reaktionsraten zwischen benachbarten He( $2S$ )- und He( $2P$ )-Niveaus,  $N$  die Dichte der Atome im Grundzustand,  $\beta_R$  der Koeffizient der Elektron-Ionen-Rekombination,  $\tau_1 = 0,02 s$  die effektive Lebensdauer des He( $2^1S$ )-Niveaus bezüglich der spontanen Emission [154],  $\gamma_2 = 2,9 \cdot 10^{-9} cm^3 / s$  der Koeffizient der elektronischen Abregung des He( $2^3S$ )-Niveaus [150] und  $\nu_{de}$  die Elektronenverlustfrequenz durch Diffusion ist. Die Diffusion der Elektronen kann bei atmosphärischem Druck wie folgt berechnet werden [60]:

$$\nu_{de} = D_a \cdot \Lambda^{-2}, \quad (4.46)$$

wobei  $D_a \approx \mu_+ \cdot T_e$  der Koeffizient der ambipolaren Diffusion [73],  $\mu_+ = 1,27 \cdot 10^4 / (p \cdot 300 / T_g) cm^2 / V \cdot s$  die Beweglichkeit der He $_2^+$ -Ionen [151],  $T_e$  die Elektronentemperatur und  $\Lambda$  die Diffusionslänge ist. Die Verlustkoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  können laut [139] wie folgt dargestellt werden:

$$D_1 = D_{M1} \cdot \Lambda^{-2} + N \cdot S_{NR}^{10}, \quad (4.47)$$

$$D_2 = D_{M2} \cdot \Lambda^{-2} + N_2 \cdot S_{Pen}^{2i} + N^2 \cdot S_{M2}^{20}, \quad (4.48)$$

wobei  $D_{M1} = 400 \cdot p^{-1} cm^2 / s$  und  $D_{M2} = 430 \cdot p^{-1} cm^2 / s$  ( $p$  der Druck) die Diffusionskoeffizienten der Metastabilen [139],  $S_{NR}^{10} = 6 \cdot 10^{-15} cm^3 / s$  der Ratenkoeffizient der Abregung des He( $2^1S$ )-Niveaus durch Stoß mit einem Atom im Grundzustand [139],  $S_{Pen}^{2i} = 2,9 \cdot 10^{-9} cm^3 / s$  der Ratenkoeffizient der PENNING-Ionisation und  $S_{M2}^{20} = 1,9 \cdot 10^{-34} cm^6 / s$  der Ratenkoeffizient der Konversion des He( $2^3S$ )-Niveaus in He $_2$  ( $2^3 \Sigma_u^-$ )-Niveau durch Stoß mit zwei Atomen im Grundzustand sind [150].

Elektron-Ionen-Rekombination ist ein komplexer Prozess, welcher sehr stark von den Prozessbedingungen abhängig ist. Die in der Literatur existierenden zahlreichen Daten sind teilweise sehr widersprüchlich [154]. Die Ergebnisse vieler Arbeiten zeigen, dass solche Parameter wie Neutralteilchendichte, Elektronentemperatur und Elektronendichte zu einer

objektiven Abschätzung der Elektron-Ionen-Rekombination mitberücksichtigt werden sollen. Daher wird die Rekombination von  $\text{He}_2^+$ -Ionen laut [151] in folgender Form dargestellt:

$$\beta_R = (\beta_{C2} + k_{02} \cdot N) \cdot \left( \frac{T_e}{293} \right)^{-1} + k_{e2} \cdot n_e \cdot \left( \frac{T_e}{293} \right)^{-4}, \quad (4.49)$$

wobei  $T_e$  die Elektronentemperatur,  $N$  die Neutralteilchendichte,  $\beta_{C2} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{ s}$  der Koeffizient der radiativen sowie der dissoziativen Rekombination ( $\text{He}_2^+ + e \rightarrow \text{He}_2^* + h\nu$ ,  $\text{He}_2^+ + e \rightarrow \text{He}^* + \text{He}$ ),  $k_{02} = 5 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^6 / \text{ s}$  der Koeffizient der Dreikörperrekombination mit einem Elektron und einem Neutralatom ( $\text{He}_2^+ + e + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}$ ),  $k_{e2} = 4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^6 / \text{ s}$  der Koeffizient der Dreikörperrekombination mit zwei Elektronen ( $\text{He}_2^+ + 2e \rightarrow \text{He}_2^* + e$ ),  $\text{He}^*$  das angeregte He-Atom und  $\text{He}_2^*$  das angeregte  $\text{He}_2$ -Molekül ist.

Bei höherem Arbeitsdruck kann sich auch die Gaserwärmung bemerkbar machen. Daher soll die Änderung der Neutralteilchendichte  $N$  mit Gastemperatur mitberücksichtigt werden. Für einen stationären Fall kann die Wärmetransportgleichung laut [60] wie folgt aufgeschrieben werden:

$$-\frac{d}{dx} \left[ \lambda(T) \frac{dT_g}{dx} \right] = \eta \cdot \langle j \cdot E_p \rangle, \quad (4.50)$$

wobei  $\lambda$  die Thermoleitfähigkeit von He,  $\eta$  der Teil der Energie, der in die Wärme umgesetzt wird (kann bei atmosphärischem Druck  $\eta \approx 1$  gesetzt werden [60]),  $\langle j \cdot E_p \rangle$  die pro Periode gemittelte Leistungsdichte im Plasmavolumen und  $E_p$  das elektrische Feld im Plasma ist. Die Thermoleitfähigkeit ist temperaturabhängig und wurde durch folgende Funktion approximiert [155]:

$$\lambda(T) = \lambda_0 \cdot \sqrt{T_g / T_0}, \quad (4.51)$$

wobei  $\lambda_{T_0} = 15 \cdot 10^{-4} \text{ W} / (\text{cm} \cdot \text{K})$  die Thermoleitfähigkeit bei  $T_0 = 273,15 \text{ K}$  ist. Durch Auflösen der Gleichung (4.50) nach  $T_g$  wurde die mittlere Gastemperatur im Plasma gemäß der in [60] dargestellter Methode wie folgt bestimmt:

$$T_g = \left( \frac{\langle j \cdot E_P \rangle \cdot d_{El}^2 \cdot \sqrt{T_0}}{8 \cdot \lambda_{T0}} + T_{El}^{3/2} \right)^{2/3}, \quad (4.52)$$

wobei  $T_{El}$  die Elektrodentemperatur ist.

Alle Reaktionsraten wurden durch Integration der Reaktionsquerschnitte wie folgt berechnet [79]:

$$k(T_e) = \int_{\varphi_i}^{\infty} \sigma(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon) \cdot \sqrt{2 \cdot m_e / \varepsilon} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon, \quad (4.53)$$

wobei  $\varphi_i$  das Ionisations- sowie Anregungspotential,  $\sigma(\varepsilon)$  der Ionisations- sowie Anregungsquerschnitt,  $f(\varepsilon)$  die Energieverteilungsfunktion der Elektronen und  $m_e$  die Elektronenmasse ist. Alle Reaktionsquerschnitte wurden der Arbeit [139] entnommen.

Um die Anregungs- sowie Ionisationsprozesse korrekt zu berechnen, müssen die Besonderheiten der EEDF in He berücksichtigt werden. Ionisierende Zusammenstöße der Metastabilen erhöhen den Anteil der hochenergetischen Elektronen in der Entladung. Andererseits müssen die Verluste der hochenergetischen Elektronen (im Schwanz der EEDF) durch Ionisation mitberücksichtigt werden [141]. Die Analyse der Zusammenhänge in solchen Plasmen hat gezeigt, dass derartige Prozesse z. B. für Nachglimmplasmen unter niedrigeren Arbeitsdrücken von einigen Torr, wo sehr hohe Dichten von Metastabilen erreicht werden können, sehr wichtig sind [79]. Daher wurde die Energieverteilungsfunktion der Elektronen im Plasma durch Lösen der BOLTZMANN-Gleichung für Elektronen in zwei-Term-Näherung unter Annahme einer lokalen Feldapproximation (sogenannte „*local field approximation*“, siehe [59]) mit Hilfe eines speziellen Programms (EEDF Code<sup>2</sup>) von Napartovich berechnet.

Als Beispiel ist in Abb. 4.16 die berechnete EEDF für ein He-Plasma bei unterschiedlichen reduzierten Feldstärken dargestellt. Ein leichter Anstieg der Kurven sowie der steile Abfall in

---

<sup>2</sup> EEDF Code, erhältlich bei A. P. Napartovich, Triniti, Institut für Innovation und Fusionsforschung, Troizk, Moskau Region, Russland.

der Nähe von 20 eV infolge der oben genannten Ionisationsprozesse ist zu beobachten (siehe Abb. 4.16). Die berechneten Reaktionsraten für alle mitberücksichtigte Prozesse sind in Abb. 4.17 dargestellt.

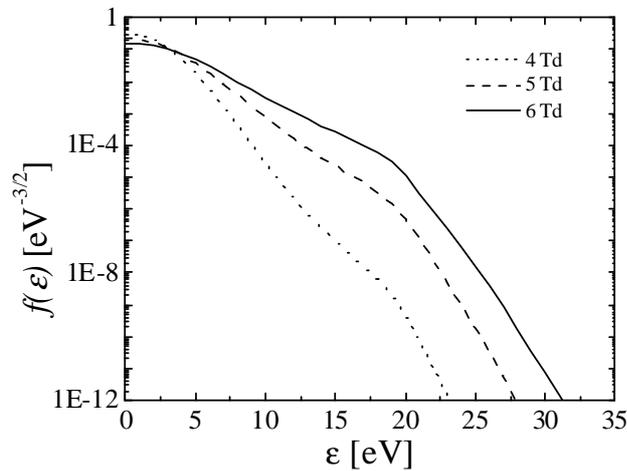


Abb. 4.16: EEDF in einem He-Plasma bei einem Arbeitsdruck von 760 Torr und einer Gastemperatur 300 K.

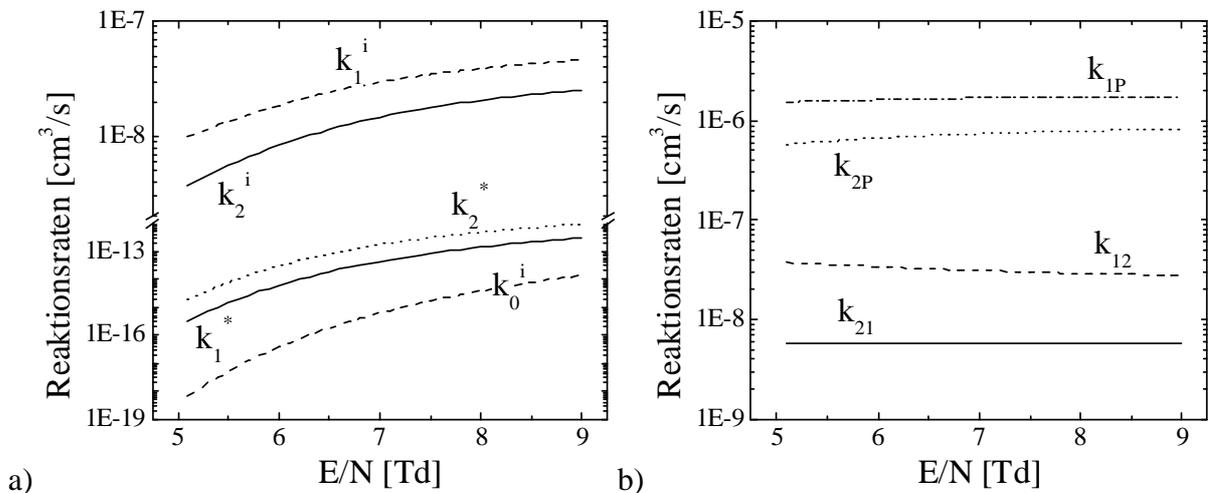


Abb. 4.17: Reaktionsraten in einer He-Entladung: a) Anregungs- sowie Ionisationsprozesse, b) Übergänge zwischen den Niveaus. Arbeitsdruck 760 Torr und Gastemperatur 300 K. Die Bezeichnungen der Reaktionsraten entsprechen denjenigen im Text (siehe dazu Gl. (4.45)).

Man sieht, dass die Reaktionsraten der Ionisation aus den metastabilen Niveaus (stufenweise Ionisation) bis zu 9 Größenordnungen höher als diejenigen der Ionisation aus dem Grundzustand sind. Die Reaktionsraten der Übergänge auf höher liegende  $\text{He}(2^{3,1}\text{P})$ -Niveaus sind 1-2 Größenordnungen höher als der Übergänge zwischen den metastabilen  $\text{He}(2^{3,1}\text{S})$ -Niveaus und die Raten zeigen kaum eine Abhängigkeit vom Feld. Alle berechneten

Reaktionsraten stimmen quantitativ sehr gut mit den in Arbeit [139] berechneten überein.

Das Verhältnis zwischen direkter Ionisation ( $I_D$ ) durch Elektronenstoß und stufenweiser sowie PENNING-Ionisation durch Metastabile ( $I_M$ ) kann laut Elektronenbilanzgleichung des Systems (4.45) wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{I_M}{I_D} = \frac{n_e \cdot N_1 \cdot k_1^i + n_e \cdot N_2 \cdot k_2^i + N_2^2 \cdot S_{Pen}}{n_e \cdot N \cdot k_0^i}. \quad (4.54)$$

Durch Auflösen des Gleichungssystems (4.45) wird das notwendige elektrische Feld  $E_p$  (der Effektivwert) zur Aufrechterhaltung des Plasmas mit einer Ladungsträgerdichte  $n_p$  bestimmt. Während der Lösung werden weitere Parameter wie Gastemperatur, aktive Leitfähigkeit des Plasmas und die Strom- sowie Leistungsdichte im Plasma berechnet. Die Gastemperatur sowie die Leistungsdichte im Plasma werden gemäß Gl. (4.52) ermittelt.

Der Strom im Plasma setzt sich aus Verschiebungs- sowie Leitungsstrom zusammen. Das Verhältnis zwischen diesen Stromanteilen kann wie folgt dargestellt werden [60]:

$$\frac{j_L}{j_V} = \frac{\nu_e}{\omega} \cdot \frac{\omega_p^2}{|\omega^2 + \nu_e^2 - \omega_p^2|}, \quad (4.55)$$

wobei  $j_L$  die Leitungsstromdichte,  $j_V$  die Verschiebungsstromdichte,  $\nu_e \approx 2 \cdot 10^9 \cdot p \text{ s}^{-1}$  ( $p$  der Arbeitsdruck) die Elektronenstoßfrequenz,  $\omega_p \approx 5,64 \cdot 10^4 \cdot \sqrt{n_e} \text{ s}^{-1}$  die Plasmafrequenz und  $\omega \approx 0,85 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  die Anregungsfrequenz ist. Bei atmosphärischem Druck kann bei einer typischen Elektronendichte von einigen  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  der Verschiebungsstrom gegen den Leitungsstrom vernachlässigt werden, so dass für die Stromdichte im Plasma gilt:

$$j \approx e \cdot n_p \cdot (\mu_e + \mu_+) \cdot E_p, \quad (4.56)$$

wobei  $E_p$  die elektrische Feldstärke im Plasma,  $\mu_+ = 1,27 \cdot 10^4 / (p \cdot 300 / T_g) \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  und  $\mu_e = 7 \cdot 10^5 / (p \cdot 300 / T_g) \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  die Ionen- sowie Elektronenbeweglichkeiten [155] und  $n_p$  die Plasmadichte (Ladungsträgerdichte) ist. Daraus folgt, dass im Wesentlichen nur die Elektronen infolge ihrer hohen Beweglichkeit ( $\mu_+ / \mu_e \ll 1$ ) zum Stromtransport im Plasma

beitragen. Die aktive Leitfähigkeit des Plasmas wird dann wie folgt berechnet:

$$\sigma = e \cdot \mu_e \cdot n_e. \quad (4.57)$$

Somit stellen die Gl. (4.45) - (4.57) ein Modell dar, nach welchem die theoretischen Berechnungen von Plasmaparametern einer  $\alpha$ -Entladung in He durchgeführt werden. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird auf dieses Modell verwiesen.

#### 4.3.3.3 Experimentelle Ermittlung von Plasmaparametern

Die experimentelle Ermittlung von Plasmaparametern erfolgte anhand der elektrischen sowie der spektroskopischen Messungen laut Abschnitt 4.2. Die Messungen wurden für Elektrodendurchmesser von 30 mm durchgeführt und die Elektrodenabstände wurden dabei zwischen 1 und 4 mm variiert. Die Aluminium-Elektroden wurden in einer geschlossenen Kammer montiert, welche mit einem schwachen Gasfluss kontinuierlich durchflutet wurde. Die Elektrodenkanten wurden abgerundet, um die Randeffekte der Feldausbreitung zu minimieren. Bei allen Versuchen wurden gleichgroße Elektroden verwendet und die Temperatur der Oberfläche der geerdeten Elektrode mit einem Thermoelement (Fluke 52 K) bestimmt. Die so bestimmte Elektrodentemperatur diente als ein Eingangsparameter  $T_{El}$  (Grenzbedingung an den Elektroden) zur indirekten Bestimmung der Gastemperatur mittels dem oben beschriebenen theoretischen Modell sowie bei der experimentellen Ermittlung von Plasmaparametern laut Gl. (4.52).

Das reduzierte elektrische Feld  $E_p/p$  im Plasma wurde laut [156] wie folgt bestimmt:

$$(E_p/p) = \frac{P_p}{p \cdot I_p \cdot (d_{El} - d_{sh})}, \quad (4.58)$$

wobei  $P_p$  die in das Plasma eingekoppelte Leistung,  $p$  der Druck,  $I_p$  der Strom durch das Plasma,  $d_{El}$  und  $d_{sh}$  der Elektrodenabstand und die Randschichtdicke sind. Die Werte von  $E/N$  können analog berechnet werden, wobei anstatt des Druckes  $p$  die Neutralteilchendichte  $N$  in Gleichung (4.58) eingesetzt wird. Die Randschichtdicke wurde dabei aus elektrischen Messungen bestimmt. Laut dem oben dargestellten kapazitiven Modell der Randschicht (siehe Abschnitt 4.3.3.1), wobei der Ionenstrom zu den Elektroden

vernachlässigt werden kann, wurde ihre maximale Dicke wie folgt ermittelt [60]:

$$d_{Sh} \approx \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot A_{El} \cdot \text{Im}(Z_p), \quad (4.59)$$

wobei  $\omega = 0,85 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  die Kreisfrequenz,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $A_{El}$  der Elektrodenquerschnitt (dem Entladungsquerschnitt gleichgesetzt) und  $\text{Im}(Z_p)$  der imaginäre Anteil der komplexen Entladungsimpedanz ist.

Die Elektronendichte im Plasma wird wie folgt berechnet:

$$n_e = \frac{j}{e \cdot \mu_e \cdot E_p}, \quad (4.60)$$

wobei  $j$  die Stromdichte in der Entladung nach Gl. (4.56) ist. Die aktive Leitfähigkeit des Plasmas wird dann mit Hilfe von Gl. (4.57) bestimmt. Die Abschätzung der wahrscheinlichen Messunsicherheiten bei der experimentellen Bestimmung von Plasmaparametern erfolgte analog zu Abschnitt 4.2.2.3.

Die Ergebnisse der theoretischen sowie der experimentellen Untersuchungen für ein He-Plasma bei atmosphärischem Druck sind in Abb. 4.18 – Abb. 4.21 dargestellt. Die berechneten Dichten von Metastabilen  $\text{He}(2^3\text{S})$  sind sehr hoch und liegen deutlich über der Elektronendichte (siehe Abb. 4.18a).

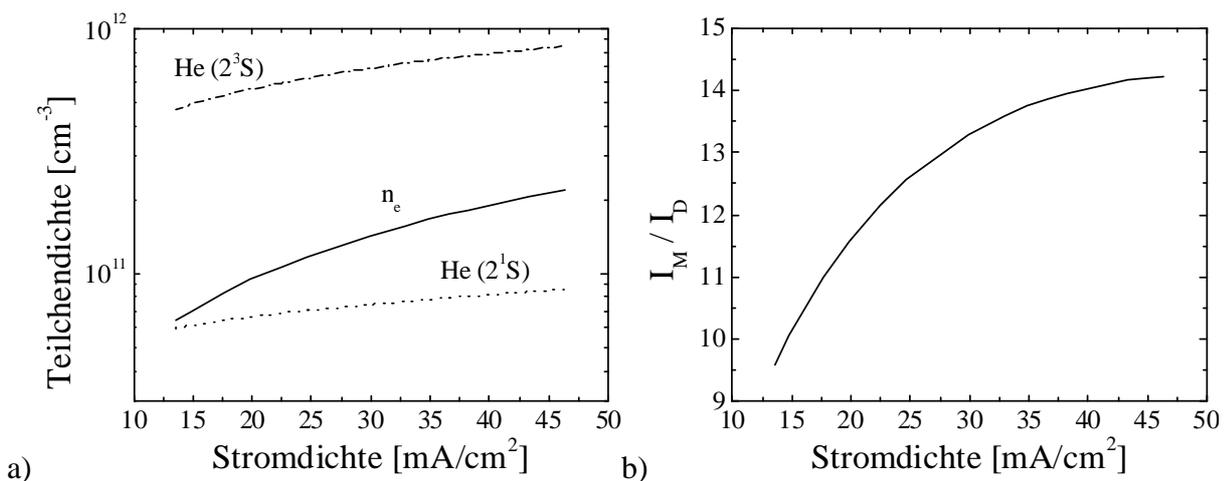


Abb. 4.18: a) Dichten von Elektronen sowie Metastabilen im Plasma einer  $\alpha$ -Entladung in He, b) Verhältnis zwischen stufenweiser- und direkter Ionisation. Elektrodendurchmesser 30 mm, Elektrodenabstand 2mm. Arbeitsdruck 760 Torr.

Infolge einer sehr schnellen Konversion ( $N_1 \rightarrow N_2$ , Reaktionsrate  $k_{12}$  im System (4.45)), liegt die Dichte von  $\text{He}(2^1\text{S})$  um einen Faktor 10 niedriger. Dies wurde bereits in vielen Arbeiten beobachtet [139, 141, 148, 150]. Wie bei Entladungen im unteren oder mittleren Druckbereich (siehe dazu [139, 141]) zeigen die Berechnungen, dass die Metastabilen sogar bei atmosphärischem Druck eine große Rolle in Ionisationsprozessen einer  $\alpha$ -Entladung in He spielen. Stufenweise- sowie PENNING-Ionisation überwiegen einen Faktor 9 – 14 die Ionisation aus dem Grundzustand (siehe Abb. 4.18b). Sehr hohe Dichten von Metastabilen und ihre dominante Anteilnahme an den Ionisationsprozessen im Plasma sorgen dafür, dass das elektrische Feld im Plasma mit der Stromdichte niedriger wird (siehe Abb. 4.19).

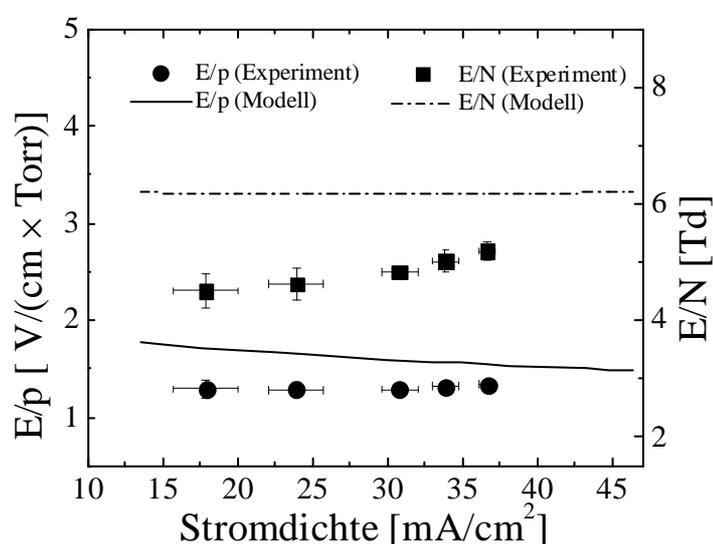


Abb. 4.19: Das reduzierte elektrische Feld im Plasma einer  $\alpha$ -Entladung in He. Elektrodendurchmesser 30 mm, Elektrodenabstand 2 mm.

Auf eine abfallende Strom-Spannungscharakteristik des Plasmas einer  $\alpha$ -Entladung in He bei höherem Arbeitsdruck wurde bereits in [141] hingewiesen. Die Berechnungen haben außerdem gezeigt, dass die Gasaufheizung dabei eine untergeordnete Rolle spielt.

Die berechnete aktive Leitfähigkeit und die Elektronendichte im Plasma sind in Abb. 4.20 dargestellt. Die Elektronendichten sind relativ hoch und stimmen quantitativ sehr gut mit Ergebnissen anderer Autoren überein [68, 70, 72, 134].

Die berechneten Werte des reduzierten elektrischen Feldes im Plasma von nur noch einigen Td (ca. 6 Td) sind ausreichend, um in einem He-Plasma relativ hohe Dichten von

Metastabilen sowie Elektronen zu erreichen. Die mit „EEDF Code“ berechnete mittlere Temperatur der Elektronen liegt bei ca. 2,3 eV, ein Wert, der typisch für nicht-thermische Plasmen ist. Vergleichbare Werte wurden auch in [70] ermittelt.

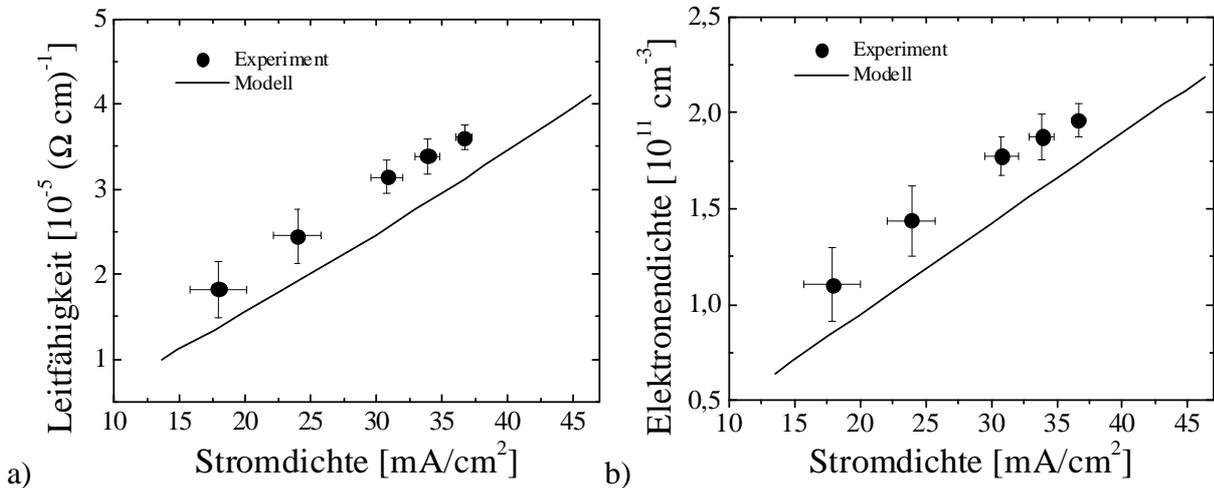


Abb. 4.20: Aktive Leitfähigkeit des Plasmas (a) sowie Elektronendichte im Plasma (b) einer  $\alpha$ -Entladung in He. Elektrodendurchmesser 30 mm, Elektrodenabstand 2 mm.

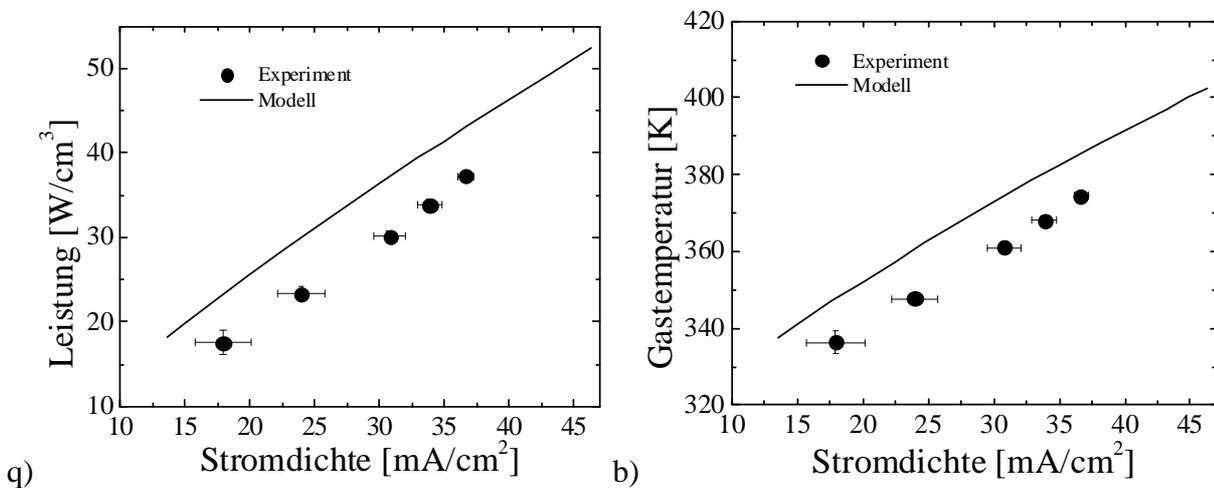


Abb. 4.21: Einkoppelte Leistung (a) sowie Gastemperatur im Plasma (b) einer  $\alpha$ -Entladung in He. Elektrodendurchmesser 30 mm, Elektrodenabstand 2 mm.

Die Berechnungen haben außerdem gezeigt, dass sogar bei atmosphärischem Druck die Verluste von Ladungsträgern durch Diffusion sehr hoch sein können. Die kleineren Elektrodenabstände sorgen dafür, dass im ganzen Bereich der untersuchten Elektrodenabstände von 1 bis 4 mm die ambipolare Diffusion der Ladungsträger höher als

ihre Rekombination im Volumen ist. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass in einer  $\alpha$ -Entladung, bei relativ niedriger Gastemperatur (siehe Abb. 4.21b), hohe Dichten von Elektronen sowie Metastabilen produziert werden können. Aus den spektroskopischen Messungen an einer  $N_2$ -haltigen He-Entladung (siehe Abschnitt 4.2.3.1) konnte auf eine Gastemperatur im Plasma von 360 bis 437 K für eine Leistungsdichte von ca. 22 bis 44  $W/cm^3$  geschlossen werden, was ebenso sehr gut mit den theoretischen sowie den indirekt bestimmten Werten übereinstimmt (siehe Abb. 4.21). Somit können die CCRF-Entladungen in der  $\alpha$ -Form für nicht-thermische Anwendungen, insbesondere die Behandlung von Polymeren sehr interessant sein.

#### 4.3.3.4 Randschichtparameter

Laut dem vereinfachten Modell der Randschicht in Abschnitt 4.3.3.1 sind die trägen Ionen homogen im ganzen Entladungsraum verteilt. Die Amplitude der Randschichtbewegung wird dabei durch die Driftbewegung der Elektronen bestimmt [60, 157]:

$$d_{sh} \approx 2 \cdot \frac{\mu_e \cdot E_p}{\omega} = 2 \cdot A_d, \quad (4.61)$$

wobei  $A_d$  die Amplitude der Driftoszillationen der Elektronen ist. Setzt man in Gl. (4.61)  $E_p / p \approx 1,5 \text{ V}/(cm \cdot Torr)$  und  $\mu_e = 7 \cdot 10^5 / (p \cdot 300 / T_g) \text{ cm}^2 / V \cdot s$  für einen Arbeitsdruck von 760 Torr und eine Gastemperatur von 300 K laut Abschnitt 4.3.3.3 ein, so errechnet sich die Randschichtdicke  $d_{sh}$  zu 0,25 mm. Das lokale Maximum der Anregungs- sowie Ionisationsprozesse und somit auch das Maximum der Emissionsintensität ist laut [158] in der Randschicht, und zwar in der Nähe der Grenze zwischen Plasma und Randschicht (Abb. 4.22a,  $x = 0$ ) lokalisiert. Die photographischen Untersuchungen der Verteilung der Lichtemission (siehe Abschnitt 4.2.1.1) sowie die spektroskopischen Messungen der Intensität einer He-Linie (siehe Abschnitt 4.2.3.2) haben allerdings gezeigt, dass die Randschicht breiter sein sollte als nach Formel (4.61) berechnet. Aus der räumlichen Verteilung der HeI-Emissionslinie bei 706,5 nm wurde bei einem Elektrodenabstand von 3 mm ein lokales Maximum der Emissionsintensität auf einem Abstand von ca. 0,4 mm vor der Elektrode ermittelt. Aus den photographischen Aufnahmen konnte auf einen Abstand zwischen dem Emissionsmaximum und der Elektrode zwischen 0,3 bis 0,42 mm bei einem

Elektrodenabstand von 3 mm geschlossen werden. Ein sehr ähnliches Ergebnis wurde für eine  $\alpha$ -Entladung in He bei einem Elektrodenabstand von 2,4 mm anhand spektroskopischer Messungen auch in [72] erzielt. Die elektrischen Messungen haben dies auch bestätigt (siehe Abb. 4.23). Somit ist das vereinfachte Modell zur Berechnung der Randschichtparameter zu grob.

In einer realen Entladung sind die Ionen nicht homogen im Entladungsraum verteilt. Die Diffusionsprozesse sowie die Drift der Ionen im elektrischen Feld in der Randschicht verursachen eine Abnahme ihrer Dichte zu den Elektroden hin (Abb. 4.22b).

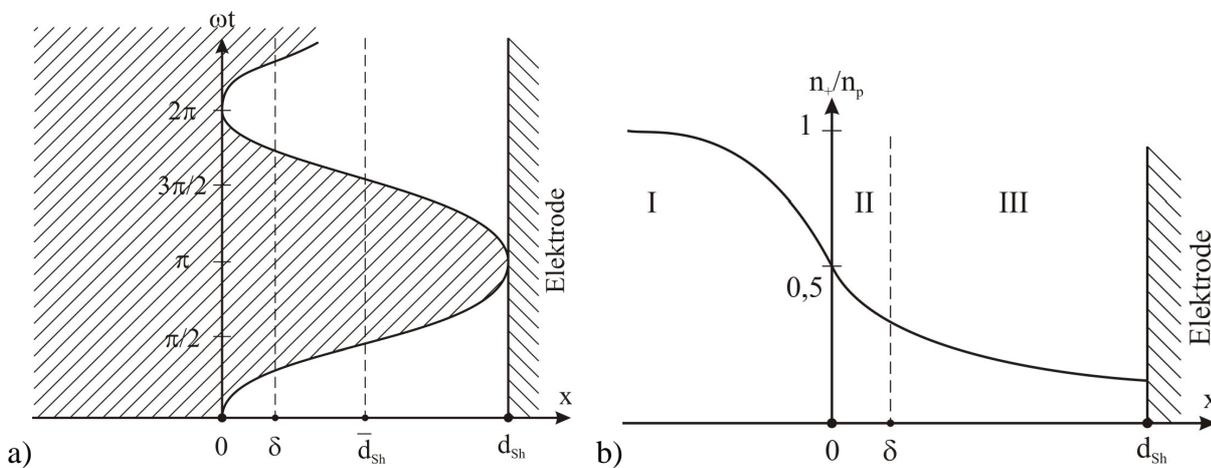


Abb. 4.22: Randschichtparameter laut [159]. a) Harmonische Bewegung der Plasmagrenze bezüglich der rechten Elektrode. b) Ionenprofil in der Nähe der rechten Elektrode.

Das in [158] vorgeschlagene Modell einer  $\alpha$ -Entladung bei höheren Arbeitsdrücken, wo Diffusion sowie Drift der Ionen mitberücksichtigt sind, ermöglicht eine genauere Abschätzung der Randschichtparameter. Die nach diesem Modell berechneten Werte der Randschichtdicke stimmen qualitativ mit experimentell ermittelten Werten überein.

Es wurde allerdings in dieser Arbeit eine Abnahme der Randschichtdicke mit der Stromdichte in der Entladung beobachtet. Ein ähnliches Verhalten der Randschicht einer  $\alpha$ -Entladung in He und  $N_2$  wurde bereits von anderen Autoren experimentell beobachtet [72, 122, 156]. Das in [158] vorgeschlagene Modell beschreibt allerdings dieses Phänomen nicht. Eine mögliche Ursache dafür ist die Vernachlässigung der sekundären Prozesse an den Elektroden, insbesondere der Ionisation durch sekundäre Elektronen in der Randschicht.

In [160] wurde bereits ein vereinfachtes Modell der Randschicht einer  $\alpha$ -Entladung in Luft mit Berücksichtigung von  $\gamma$ -Prozessen an den Elektroden vorgeschlagen. Das Modell konnte quantitativ sehr gut die Randschichtparameter einer Luft-Entladung bei 30 Torr beschreiben. Daher soll im Folgenden dieses Modell an unseren experimentellen Bedingungen zur Berechnung der Randschichtparameter angepasst werden.

Für eine He-Entladung bei atmosphärischem Druck mit einer Elektronendichte von einigen  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (siehe Abb. 4.18) erfüllt die Kreisfrequenz des Hochfrequenzfeldes die folgende Bedingung:

$$\omega \ll \nu_e, \nu_+, \eta \cdot \nu_e, \quad (4.62)$$

wobei  $\eta = 2,7 \cdot 10^{-4}$  der Teil des Energieverlustes des Elektrons in Zusammenstoß mit einem Neutralteilchen,  $\nu_e \approx 1,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $\nu_+ \approx 7,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  die Elektronen- sowie Ionenstoßfrequenz, und  $\omega = 0,85 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  die Kreisfrequenz ist [73]. Daraus folgt, dass die Änderung der Ionendichte in der Randschicht pro Periode vernachlässigt werden darf. Das Elektronenspektrum wird durch das lokale elektrische Feld bestimmt. Die Bewegung von Ladungsträgern wird nur durch ihre Beweglichkeit bestimmt. Nehmen wir außerdem eine reine kapazitive Randschicht an, so kann die Amplitude des Hochfrequenzfeldes in der Nähe der Elektrode  $E_0$  mit der Amplitude der Stromdichte  $j_0$  wie folgt verknüpft werden [160]:

$$E_0 = \frac{j_0}{\epsilon_0 \cdot \omega}. \quad (4.63)$$

Die Ionen werden in der Randschicht vereinfachend als homogen verteilt angenommen. Das elektrische Feld im Plasma wird gegenüber dem Feld in der Randschicht vernachlässigt und Elektronendichte in der Randschicht zu Null gesetzt. Daher kann laut [160] die zeitliche Änderung des Feldes in der Randschicht  $E(x,t)$  sowie der Randschichtdicke  $d(t)$  wie folgt dargestellt werden:

$$E(x,t) = \begin{cases} E_0 \cdot (1 + \cos(\omega \cdot t) - x/d(t)), & 0 < x < d(t) \\ 0, & x > d(t) \end{cases} \quad (4.64)$$

$$d(t) = \bar{d}_{sh} \cdot (1 - \cos(\omega \cdot t)), \quad (4.65)$$

wobei  $\bar{d}_{sh}$  dem Mittelwert der Randschichtdicke entspricht (siehe Abb. 4.22a). Die Ionendichte in der Randschicht ist laut POISSON-Gleichung (4.42) mit dem Feld und der Randschichtdicke wie folgt verknüpft:

$$n_+ = \frac{\varepsilon_0 \cdot E_0}{2 \cdot e \cdot \bar{d}_{sh}}. \quad (4.66)$$

Die Ionenstromdichte in der Randschicht kann dann wie folgt bestimmt werden:

$$j_+ = e \cdot n_+ \cdot \mu_+ \cdot E_0. \quad (4.67)$$

Vernachlässigt man die Diffusion und die Rekombination von Ladungsträgern in der Randschicht und wird der Diffusionsfluss von Ladungsträgern aus dem Plasma in die Randschicht zu null gesetzt, kann die Dicke  $\bar{d}_{sh}$  aus folgender Bilanzgleichung für Ionen in der Randschicht unter Berücksichtigung von sekundären Prozessen an der Elektrode ermittelt werden:

$$\langle E(0,t) \cdot n_+ \cdot \mu_+ \rangle = \left\langle \gamma \cdot E(0,t) \cdot n_+ \cdot \mu_+ \cdot \left[ \exp\left(\int_0^{d(t)} \alpha \cdot dx\right) - 1 \right] \right\rangle, \quad (4.68)$$

wobei  $\langle \rangle$  die zeitliche Mittelung bedeutet, und  $\alpha$  und  $\gamma$  die TOWNSEND-Koeffizienten sind. Die Gl. (4.68) bedeutet, dass der pro Periode gemittelte Ionenfluss zur Elektrode (linke Seite) nur durch die TOWNSEND-Ionisation in der Randschicht bestimmt ist (rechte Seite). Der erste TOWNSEND  $\alpha$ -Koeffizient kann wie folgt approximiert werden [158, 160]:

$$\alpha(x,t) = A \cdot p \cdot \exp\left(-B \cdot \frac{p}{E(x,t)}\right), \quad (4.69)$$

wobei  $A$  und  $B$  gasabhängige Konstanten sind (siehe dazu Abschnitt 4.3.1). Diese Koeffizienten wurden durch die Approximation der mit Hilfe von „EEDF Code“ berechneten Werte der Ionisationsfrequenz mit Funktion (4.69) gewonnen, wobei  $A$  und  $B$  als Approximationsparameter eingesetzt wurden. Die Werte des elektrischen Feldes (ca. 12 - 40 Td) wurden dabei aus Gleichung (4.63) für eine Stromdichte von 10 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> berechnet. Durch das Einsetzen der Gl. (4.64) - (4.66) in Gl. (4.68) erhält man nach einer Reihe von mathematischen Operationen [160] eine Gleichung zur Berechnung der

Randschichtdicke in folgender Form:

$$\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) = \frac{z}{2} - \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{\pi \cdot p \cdot \bar{d}_{sh} \cdot A}{2}\right) + 2 \cdot p \cdot \bar{d}_{sh} \cdot A \cdot [\exp(-z) + z \cdot Ei(-z)], \quad (4.70)$$

wobei  $z = p \cdot B / (2 \cdot E)$  und  $Ei(z) = \int_{-\infty}^z \left(\frac{\exp(z)}{z}\right) \cdot dz$  die integrale Exponentialfunktion ist

[161].

Die Zusammenfassung der experimentell sowie theoretisch ermittelten Werte der Randschichtdicke ist in Abb. 4.23 dargestellt.

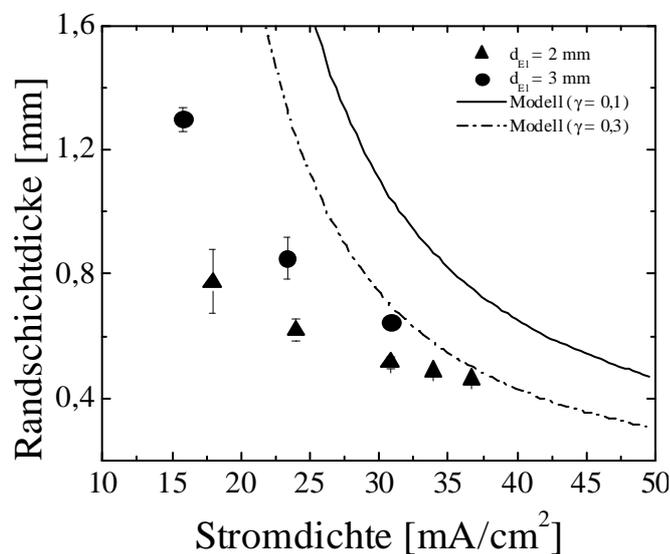


Abb. 4.23: Randschichtdicke als Funktion der Stromdichte einer  $\alpha$ -Entladung in He. Arbeitsdruck 760 Torr.  $A = 0,5(\text{cm} \cdot \text{Torr})^{-1}$ ,  $B = 21(\text{V}/\text{cm} \cdot \text{Torr})$ . Linien: berechnete Werte laut Gl. (4.70) für eine Gastemperatur von 300 K, Punkte: elektrische Messungen laut Gl. (4.59).

Die in Abb. 4.23 dargestellten Werte entsprechen den Amplitudenwerten der Randschichtdicke  $d_{sh} = 2 \cdot \bar{d}_{sh}$ , welche der maximalen Ausdehnung der Randschicht entsprechen (siehe Abb. 4.22a).

In Abb. 4.24 sind die berechneten Ionen- bzw. Ionenstromdichten in der Randschicht dargestellt. Man sieht, dass die berechneten Ionenstromdichten infolge der niedrigeren Beweglichkeit der Ionen unter 10% der gesamten Stromdichte liegen. Somit ist die Annahme einer reinen kapazitiven Randschicht bei einer  $\alpha$ -Entladung in He sogar bei atmosphärischem

Druck berechtigt. Die ermittelten Randschichtdicken stimmen quantitativ sehr gut mit Ergebnissen anderer Autoren überein [60, 155].

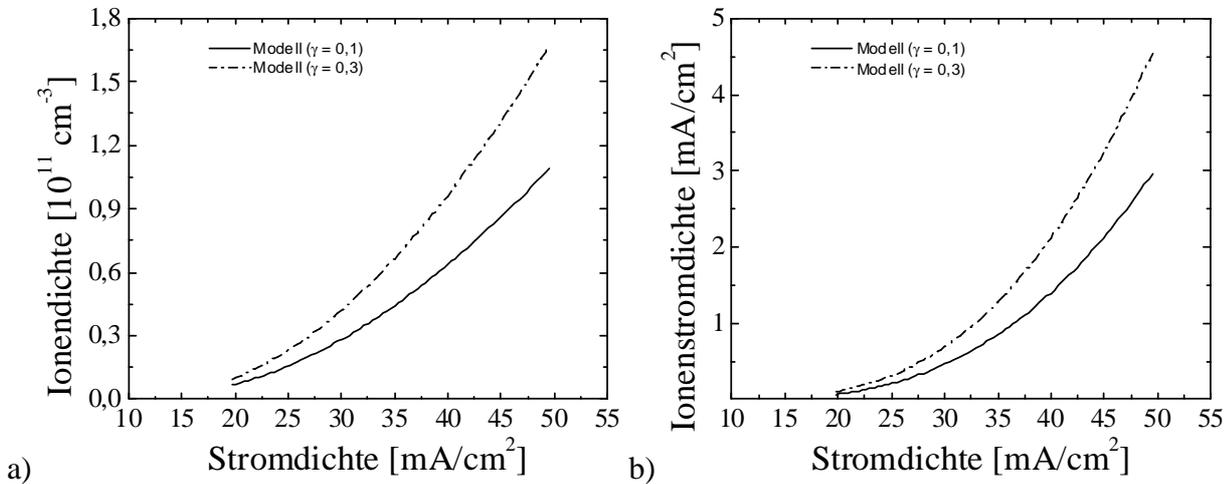


Abb. 4.24: Ionendichte (a) sowie Ionenstromdichte (b) in der Randschicht einer  $\alpha$ -Entladung in He. Arbeitsdruck 760 Torr, Gastemperatur 300 K. Berechnet nach Modell laut Gl. (4.66) - (4.67).

Die beobachteten lokalen Maxima der Ionisations- sowie Anregungsprozesse einer  $\alpha$ -Entladung bei atmosphärischem Druck liegen also noch im Bereich der Randschicht. Die Randschichtdicke nimmt mit der Stromdichte ab (siehe Abb. 4.23) wobei die Plasmadichte nimmt zu (siehe Abb. 4.20b). Das sind wesentliche Momente, die in Bezug auf Polymerbehandlung von besonderer Bedeutung sind. Eine schmalere Randschicht bedeutet, dass das Plasma näher vor der Substratoberfläche lokalisiert ist und der Fluss der aktiven Teilchen aus dem Plasma bezogen auf die Behandlungszeit daher intensiver ist. Somit wird die charakteristische Zeit des Energieflusses aus dem Plasma (siehe Abschnitt 2.3.2) kürzer, was eine höhere Effizienz der Energieumsetzung in die Behandlung einer Polymeroberfläche bedeutet.

#### 4.3.4 $\gamma$ -Entladung

Auf gravierende Unterschiede zwischen beiden Entladungsformen wurde bereits im Abschnitt 4.3.2 hingewiesen. In der Monographie [60] sind viele experimentelle sowie theoretische Daten über  $\gamma$ -Entladungen in solchen Gasen wie He, N<sub>2</sub> und Luft im Druckbereich von einigen 10 bis 100 Torr zusammengefasst. Die Ergebnisse der dort dargestellten

Untersuchungen weisen darauf hin, dass in einer  $\gamma$ -Entladung in der Nähe der Elektroden Raumladungszonen (Randschichten) entstehen, welche in ihren Eigenschaften der Kathodenrandschicht einer DC-Glimmentladung sehr ähnlich sind. Die Ionisationsprozesse in der Randschicht sorgen alleine für die Aufrechterhaltung der Entladung.

Prinzipiell lässt sich der Übergangsprozess von einer  $\alpha$ -Entladung zu einer  $\gamma$ -Entladung auf Basis der vorhandenen Vorstellungen (siehe [60]) über die Physik einer  $\gamma$ -Entladung qualitativ wie folgt darstellen. Eine Erhöhung der Stromdichte in der  $\alpha$ -Entladung verursacht laut Gl. (4.63) eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke in der Randschicht. Die Ionisation in der Randschicht steigt mit dem elektrischen Feld exponentiell an (siehe Gl. (4.69)). Ein linearer Anstieg der Stromdichte in der Entladung verursacht somit einen exponentiellen Anstieg der Ionisation. Ab einer kritischen Stromdichte in der Entladung ist die Ionisation in der Randschicht dermaßen intensiv, dass die Bedingung der Selbsterhaltung einer Entladung in der Randschicht erfüllt werden kann. Somit erfolgt sozusagen der elektrische „Durchschlag“ der Randschicht [60]. Laut TOWNSEND-Theorie erfolgt der elektrische Durchschlag des Gases, wenn die folgende allgemeine Bedingung der Selbsterhaltung einer selbständigen Entladung erfüllt ist [136]:

$$\gamma \cdot \left( e^{\int_0^{d_{El}} \alpha dx} - 1 \right) = 1, \quad (4.71)$$

wobei  $d_{El}$  der Elektrodenabstand ist. Die Gl. (4.71) bedeutet, dass der Verlust von Ladungsträgern durch Ionisation kompensiert wird und jeder Ladungsträger im Mittel für seinen Ersatz allein sorgen kann. Die Randschichtdicke nimmt nach ihrem „Durchschlag“ abrupt ab und es stellen sich die optimalen Bedingungen für die Ladungsträgervermehrung in der Randschicht ein, welche dem Minimum der PASCHEN-Kurve entsprechen [60]. In der Arbeit [60] wurde außerdem gezeigt, dass die mittlere Randschichtdicke einer  $\gamma$ -Entladung sowie der Effektivwert des Spannungsabfalls über der Randschicht sehr nah an den Parametern des Kathodenfalls einer DC-Glimmentladung liegen. Die Ionenstromdichte in der Randschicht entspricht ungefähr der normalen Stromdichte in einer DC-Glimmentladung. Wir unterlassen an dieser Stelle eine tiefere Erläuterung der Physik einer  $\gamma$ -Entladung und weisen für weitere Details auf [60].

Zur Ermittlung der Eigenschaften einer  $\gamma$ -Entladung bei atmosphärischem Druck werden in dieser Arbeit die in [60] für den mittleren Druckbereich (10 – 100 Torr) existierende Modelle angewandt. Genauso wie für eine  $\alpha$ -Entladung wird der Verschiebungs- sowie der Ionenstrom gegenüber dem Elektronenstrom in der positiven Säule vernachlässigt (siehe Abschnitt 4.3.3.3). Der Ionenstrom in der Randschicht kann jedoch nicht mehr vernachlässigt werden und laut [60] sehr beträchtlich sein. Durch die Trägheit der Ionen kann ein induktiver Anteil des Ionenstromes im Gesamtstrom der Entladung vorhanden sein. Das Verhältnis zwischen dem resistiven und dem induktiven Anteil des Ionenstromes ist laut [122] in der Größenordnung  $\omega/\nu_+$ . Die Ionenstoßfrequenz  $\nu_+$  kann dabei wie folgt abgeschätzt werden [73]:

$$\nu_+ = \frac{e}{M_+ \cdot \mu_+}, \quad (4.72)$$

wobei  $M_+$  die Ionenmasse und  $\mu_+$  die Ionenbeweglichkeit ist. Für  $He_2^+$ -Ionen können unter Berücksichtigung der Ionenbeweglichkeit laut Abschnitt 4.3.3.2 und mit Hilfe von Gl. (4.72) Ionenstoßfrequenzen berechnet werden, welche bis zu einer Gastemperatur von ca. 2500 K mindestens eine Größenordnung höher als die Kreisfrequenz sind. Somit kann der induktive Anteil des Ionenstromes vernachlässigt werden.

Im Gegensatz zum Kathodenfall einer DC-Glimmentladung wird dabei zusätzlich die Randschichtkapazität mitberücksichtigt. Da die Randschicht einer  $\gamma$ -Entladung nur einige  $\mu\text{m}$  dick sein soll (siehe Abschnitt 4.3.2), kann der Verschiebungsstrom in der Randschicht infolge einer großen Kapazität der Randschicht sehr beträchtlich sein. Somit kann die Randschicht einer  $\gamma$ -Entladung als eine Parallelschaltung einer Randschichtkapazität mit einem ohmschen Widerstand betrachtet werden. Berücksichtigt man außerdem den ohmschen Widerstand der positiven Säule, so kann die komplexe Entladungsimpedanz  $Z_p$  mit Hilfe des Ersatzschaltbildes in Abb. 4.25 dargestellt werden.

Die Stromdichte einer  $\gamma$ -Entladung kann dann als die Summe der um  $90^\circ$  phasenverschobenen Leitungs- sowie Verschiebungsströme wie folgt dargestellt werden [60]:

$$j = \sqrt{j_L^2 + j_V^2} = C_1 \cdot p^2 \cdot \sqrt{1 + \left( \frac{\omega \cdot \epsilon_0 \cdot U_{Sh}}{C_1 \cdot d_{Sh}} \right)^2}, \quad (4.73)$$

wobei  $\bar{d}_{Sh}$  die mittlere Randschichtdicke,  $U_{Sh}$  der Effektivwert des Spannungsabfalls über der Randschicht und  $C_1$  eine gas- sowie elektrodenmaterial abhängige Konstante ist. Der Spannungsabfall über der Randschicht wurde für He und Aluminium-Elektroden zu 155 V experimentell ermittelt, wobei die Elektroden soweit aneinander gebracht wurden, bis eine minimale Brennspannung der Entladung erreicht werden konnte. Die minimale Brennspannung entspricht in diesem Fall dem Spannungsabfall über der Randschicht, weil sich die positive Säule nicht mehr in einem engeren Raum zwischen den Elektroden ausbildet und daher der Spannungsabfall über die Säule vernachlässigt wird. Der ermittelte Wert stimmt sehr gut mit experimentellen Werten der Arbeit [162] überein. Für Aluminium Elektroden und He wurde für  $C_1$  experimentell ein Wert von  $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ A}/(\text{cm} \cdot \text{Torr}^2)$  ermittelt.

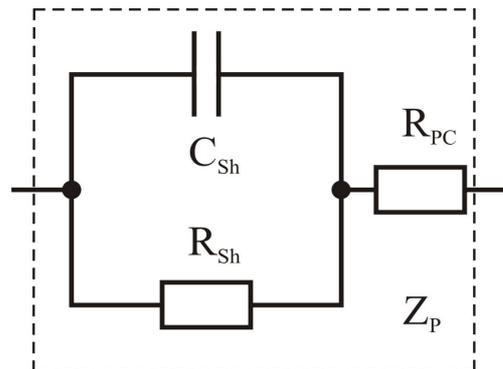


Abb. 4.25: Ersatzschaltbild der komplexen Impedanz einer  $\gamma$ -Entladung.

Die mittlere Randschichtdicke einer He-Entladung kann laut Theorie einer DC-Glimmentladung für Aluminium-Elektroden wie folgt berechnet werden [73]:

$$\bar{d}_{Sh} \approx \frac{4,4 \cdot 10^{-3}}{(p/T_g)}, \quad (4.74)$$

wobei  $p$  der Arbeitsdruck ist. Die Leitungsstromdichte ist mit der mittleren Gastemperatur in der Randschicht wie folgt verknüpft [60]:

$$j_L = C_1 \cdot (p \cdot T_0/T_g)^2. \quad (4.75)$$

Anhand der experimentell ermittelten Werte der Leitungsstromdichte wurde die mittlere Gastemperatur in der Randschicht mit Hilfe von Gl. (4.75) bestimmt. Bei der experimentellen Ermittlung der reduzierten Feldstärke im Plasma laut Gl. (4.58) soll die in der Randschicht eingekoppelte mittlere Leistung  $P_{Sh}$  mitberücksichtigt werden:

$$(E_p/p) = \frac{P_p - P_{Sh}}{p \cdot I_p \cdot (d_{El} - d_{sh})}, \quad (4.76)$$

$$P_{Sh} = \operatorname{Re}(I_p) \cdot U_{Sh}, \quad (4.77)$$

wobei  $\operatorname{Re}(I_p)$  der Realteil des Entladungsstromes und  $d_{sh}$  der Amplitudenwert der Randschichtdicke ist (siehe Abschnitt 4.3.3.4).

Die ersten Experimente haben gezeigt, dass eine  $\gamma$ -Entladung zwischen den wassergekühlten Elektroden sehr anfällig gegen Kontraktion ist. Die Entladung ließ sich sehr schwer auf Durchmesser größer einige mm skalieren. Demgegenüber wurde in [104, 162, 163] über stabile DC-Glimmentladungen in He bei atmosphärischem Druck mit Durchmessern von über 20 mm berichtet. Die Ursache für die kleineren Durchmesser der  $\gamma$ -Entladung könnte eine höhere Stromdichte und somit auch Leistungsdichte in einer  $\gamma$ -Entladung als in einer DC-Glimmentladung bei gleicher Gasdichte in der Entladung sein [60]. Trotzdem gelang es in Rahmen dieser Arbeit stabile  $\gamma$ -Entladungen zwischen passiv gekühlten Elektroden (keine direkte Wasserkühlung) bis zu einem Durchmesser von 5 mm zu realisieren. Eine intensivere Gaserwärmung sorgte dabei für etwas niedrigere Stromdichten und somit eine höhere Stabilität der Entladungen.

In Abb. 4.26 ist eine photographische Aufnahme einer typischen  $\gamma$ -Entladung zu sehen.

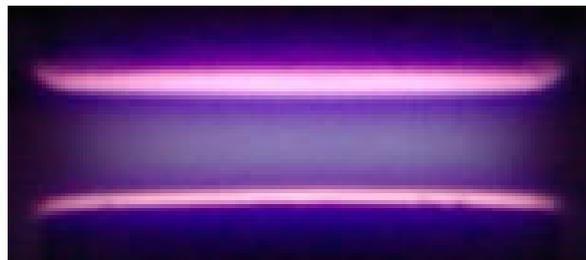


Abb. 4.26:  $\gamma$ -Entladung in He. Elektrodendurchmesser 5 mm, Elektrodenabstand 1 mm.

Das visuelle Erscheinungsbild ist demjenigen einer DC-Glimmentladung sehr ähnlich. Es lassen sich diejenigen Bereiche in der Entladung erkennen, die der Schichtung einer DC-Glimmentladung identisch sind. Die am hellsten leuchtenden Bereiche der Entladung entsprechen dem negativen Glimmlicht. Zwischen der schwach leuchtenden positiven Säule in der Entladungsmitte und den Glimmlichtern befinden sich die FARADAYschen Dunkelräume. Trotz einer relativ hohen Gastemperatur (ca. 600 K) in der Randschicht liegen die negativen Glimmlichter fast auf der Elektrodenoberfläche, was auf eine sehr geringe Randschichtdicke hindeutet.

Analog zur  $\alpha$ -Entladung (siehe Abschnitt 4.3.3.2 - 4.3.3.3) wurden experimentelle Arbeiten zur Ermittlung solcher Plasmaparameter wie Elektronendichte, aktive Leitfähigkeit sowie des elektrischen Feldes einer  $\gamma$ -Entladung durchgeführt. Als Eingangsparameter wurden dabei die experimentell gemessenen Strom- sowie Leistungsdichten eingesetzt. Die experimentell ermittelten Leistungsdichten und daraus berechneten Gastemperaturen in einer  $\gamma$ -Entladung sind in Abb. 4.27 dargestellt.

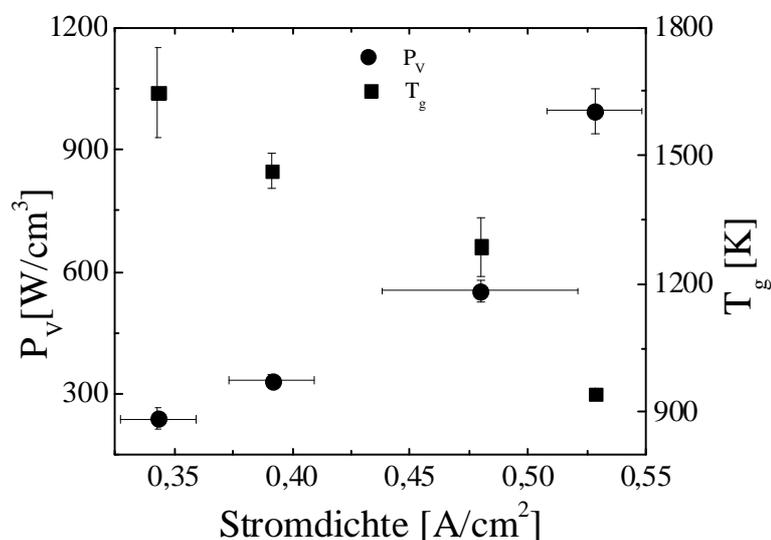


Abb. 4.27: Experimentell gemessene Leistungsdichte sowie daraus berechnete Gastemperatur im Plasma einer normalen  $\gamma$ -Entladung in He. Elektrodendurchmesser 5 mm, Elektrodenabstand 1 – 4 mm, Elektroden nicht wassergekühlt. Die mittlere Gastemperatur wurde laut Gl. (4.52) berechnet.

Die gemessenen Strom- sowie Leistungsdichten in einer  $\gamma$ -Entladung wurden außerdem als Eingangsgrößen bei der Berechnung von Plasmaparametern nach dem theoretischen Modell (siehe Abschnitt 4.3.3.2) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.28 - Abb. 4.30 dargestellt.

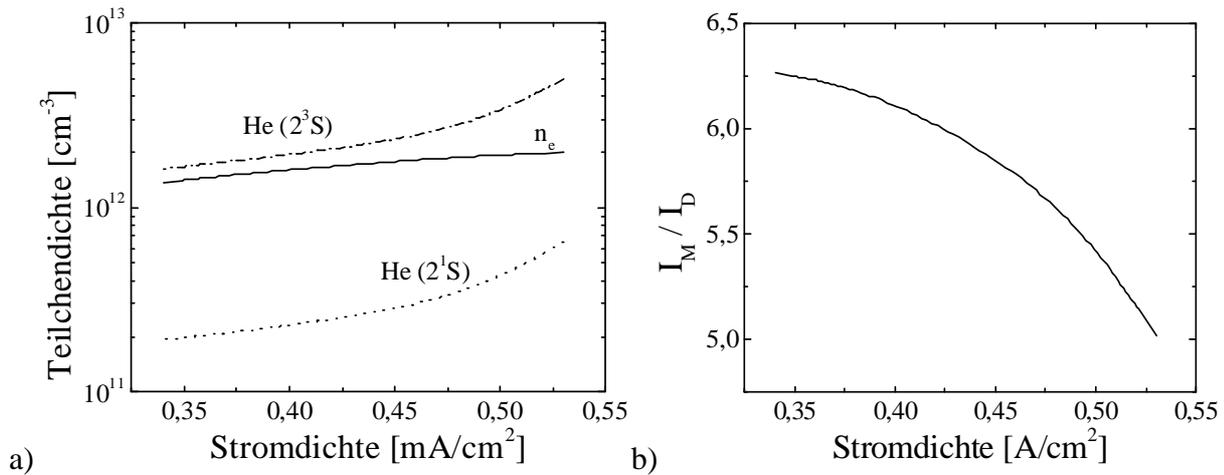


Abb. 4.28: a) Dichten von Elektronen sowie Metastabilen im Plasma einer normalen  $\gamma$ -Entladung in He, b) Verhältnis zwischen stufenweiser- und direkter Ionisation. Elektrodendurchmesser 5 mm, Arbeitsdruck 760 Torr.

Die berechneten hohen Dichten von Metastabilen im  $\text{He}(2^3\text{S})$ -Zustand von einigen  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  sind ca. einen Faktor 10 höher als in einer  $\alpha$ -Entladung (vergleiche Abb. 4.28a und Abb. 4.18a). Diese Werte stimmen in ihrer Größenordnung gut mit experimentellen Werten der Arbeit [104] überein. Die Dichte von  $\text{He}(2^1\text{S})$  ist wie in einer  $\alpha$ -Entladung ca. einen Faktor 10 niedriger (siehe Abb. 4.28a). Der Anteil der stufenweisen- sowie der PENNING-Prozesse an der Ionisation ist ca. einen Faktor 2 niedriger als in einer  $\alpha$ -Entladung (vergleiche Abb. 4.28b und Abb. 4.18b). Die Ursache hierfür ist die wesentlich höhere Gastemperatur, welche dafür sorgt, dass die Diffusionsverluste von Metastabilen höher werden. Die berechnete sowie die experimentell ermittelte reduzierte Feldstärke im Plasma  $E/p$  sind deutlich niedriger als in einer  $\alpha$ -Entladung. Dies ist wiederum der Einfluss der höheren Gastemperatur. Der Wert von  $E/N$  im Plasma, von welchem die mittlere Elektronentemperatur und somit die Geschwindigkeiten der Ionisation- sowie der Anregungsprozesse im Plasma abhängig sind, bleibt gegen die Änderung der Temperatur weniger empfindlich. Etwas höhere Werte als in einer  $\alpha$ -Entladung von ca. 8 Td wurden experimentell sowie theoretisch ermittelt (siehe Abb. 4.29a). Höhere Diffusionsverluste von Ladungsträgern sorgen logischerweise dafür, dass das nötige elektrische Feld zur Aufrechterhaltung des Plasmas höher wird. Die mittlere, mit dem „EEDF Code“ berechnete Elektronentemperatur im Plasma beträgt ca. 3 eV.

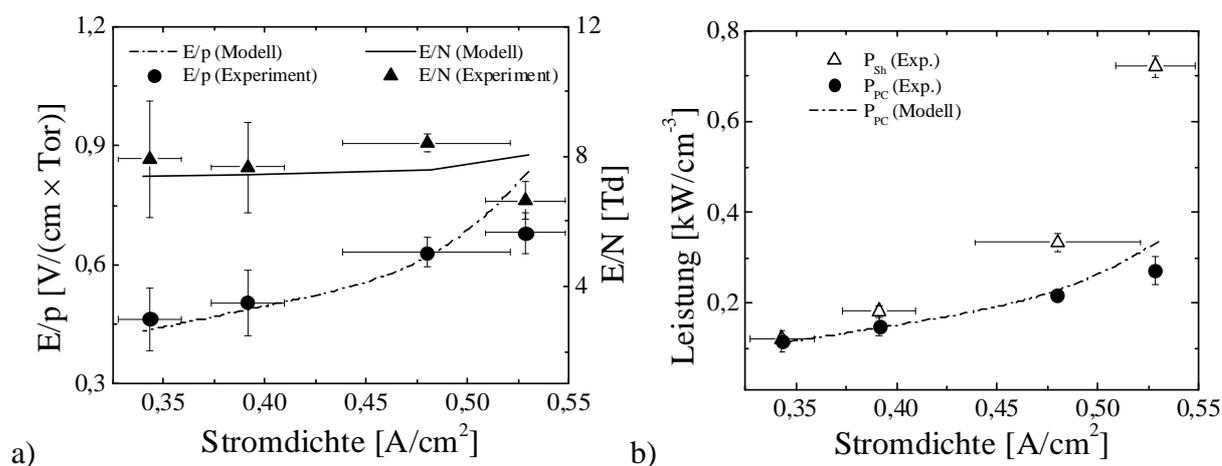


Abb. 4.29: a) reduzierte Feldstärke im Plasma einer normalen  $\gamma$ -Entladung in He, b) Leistungseinkopplung in der Randschicht sowie im Plasma. Elektrodendurchmesser 5 mm, Arbeitsdruck 760 Torr.

In der Abb. 4.29b ist zu sehen, dass die in der Randschicht eingekoppelte Leistung 50 - 70 % der Gesamtleistung betragen kann. Die aktive Leitfähigkeit des Plasmas ist ca. 2 Größenordnungen höher als in einer  $\alpha$ -Entladung (siehe Abb. 4.30a). Dies stimmt allerdings sehr gut mit experimentellen Ergebnissen in [60] überein.

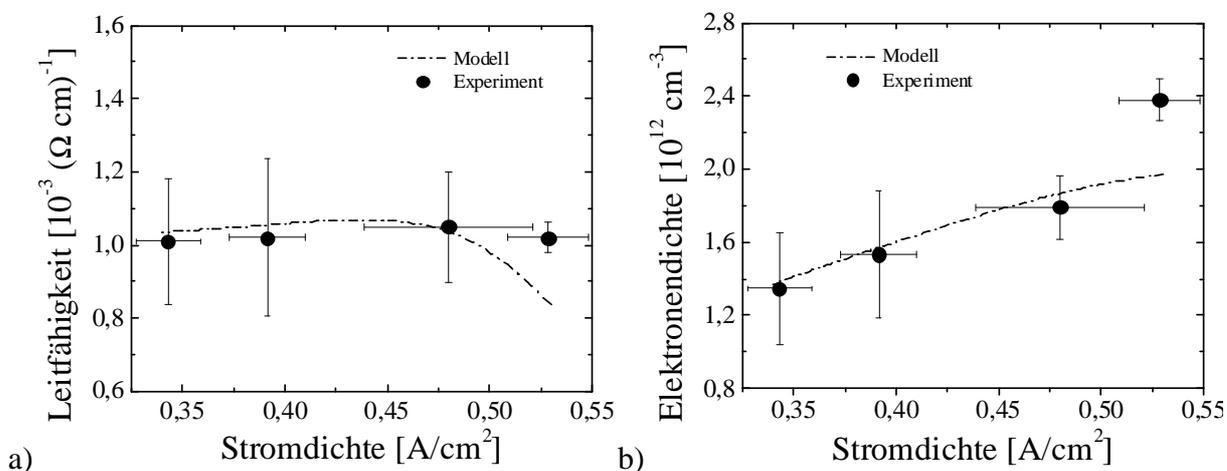


Abb. 4.30: Aktive Leitfähigkeit des Plasmas (a) und Elektronendichte im Plasma (b) einer normalen  $\gamma$ -Entladung in He. Elektrodendurchmesser 5 mm, Arbeitsdruck 760 Torr.

Infolge der hohen Gastemperatur in der Entladung war eine statische Behandlung von PP-Band oder Folie nicht möglich. Außerdem ließen sich diese Entladungen kaum skalieren. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Plasmaparameter einer  $\gamma$ -Entladung in He aus Sicht der Plasmatechnologie sehr interessant sind. Allerdings besteht hier definitiv noch ein

Forschungsbedarf, um die Skalierbarkeit sowie die Stabilität dieser Entladungen zu verbessern und die Vorteile dieser Entladungsform für die Zwecke der nicht-thermischen Behandlung von Polymeren ausnutzen zu können.

## Kapitel 5

### Anwendungen

Dieses Kapitel befasst sich mit der Oberflächenmodifikation (Hydrophilierung) von Polymeren. Alle hier durchgeführten Experimente sollen im Wesentlichen zum Verständnis des Zusammenhanges zwischen den plasmachemischen Veränderungen der polymeren Oberfläche, sowie des oberflächenenergetischen Zustandes, insbesondere ihrer Polarität und der erreichbaren Benetzbarkeit und den Eigenschaften der untersuchten Entladungen beitragen.

Das Hauptziel dieses Kapitels ist es daher, die neuen Behandlungsverfahren durch den Einsatz von CCRF-Entladungen zu untersuchen und Wege zur Verbesserung der Benetzbarkeit von polymeren Oberflächen durch die gezielte Wahl von Prozessparametern aufzuzeigen.

#### 5.1 Werkstoffe und Prozessquellen

Die in Kapitel 4 durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einsatz der CCRF-Entladungen in der  $\gamma$ -Form zur Behandlung von großflächigen Polymersubstraten nicht sinnvoll ist. Die hohe Gastemperatur infolge der höheren Leistungsaufnahme, die schlechte Stabilität sowie die geringe räumliche Ausdehnung des Plasmas deuten auf die Notwendigkeit von weiteren Studien hin, um das Potential (hohe Elektronendichte und hohes elektrisches Feld) dieser Entladungsform zur Behandlung von Polymerstoffen ausnutzen zu können. Daher soll weiterhin in diesem Kapitel ausschließlich die  $\alpha$ -Form der CCRF-Entladungen betrachtet werden.

Auf Grund der durchgeführten Übersicht von möglichen Behandlungsverfahren (siehe Kapitel 2) wurde eine Behandlung des Substrates zwischen den Elektroden gewählt, welche eine intensivere Behandlung ermöglichen sollte. Schon die ersten Test-Behandlungen einer PP-Folie mit der JeMPS-200 haben bessere Ergebnisse erzielt, als eine frühere *remote*-Behandlung [164] mittels derselben Plasmaquelle. Somit war die Frage nach der Wahl des Behandlungsprozesses schnell geklärt.

Um Material- (Polymerwerkstoffe, Gasverbrauch), Energiekosten und Zeit zu sparen, wurde eine statische Behandlung kleinerer Substrate durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass eine schnellere Durchführung der Experimente und ihrer Auswertung möglich ist. Die Prozessparameter können prinzipiell auch für eine *in-line* Behandlung von Bahnware angewendet werden, d. h. die wesentlichen Informationen wie Gasverbrauch, Energiebedarf und Prozessgeschwindigkeit lassen sich aus der statischen Behandlung ermitteln.

Da die Suche nach neueren konkurrenzfähigen Behandlungsverfahren von PP weiterhin von großem Interesse ist (siehe Kapitel 2), haben wir uns für diesen Werkstoff entschieden. Die meisten Behandlungsversuche in dieser Arbeit wurden mit dem PP-Band des Herstellers REHAU AG + Co. durchgeführt. Es handelt sich um ein PP-Band mit 19 - 22 mm Breite und 1 mm Dicke, welches zu 99% aus BOPP besteht und mineralverstärkt ist. Die bereits an diesem Band erprobten anderen Behandlungsverfahren wie Corona- oder DBD-Behandlung haben keine zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert. Daher ist die Herstellerfirma immer noch auf der Suche nach alternativen Behandlungsverfahren. Außerdem wurden andere PP-Materialien behandelt, wie dünnere PP-Folien und Membranen, die sehr thermolabil sind und ebenfalls relativ schwierig zu behandeln sind. Die verwendeten Polymerwerkstoffe sind in Tab. 5.1 zusammengestellt.

Tab. 5.1: Die verwendeten Polymerwerkstoffe.

Polymer	Hersteller	Dicke [mm]	Oberflächenenergie [mN/m]
PP-Band	Rehau AG+Co.	1	28
PP-Folie	Maropack GmbH	0,03	27
PP-Membrane	Membrana GmbH	0,1	5

Für die Behandlungsexperimente wurden zwei Plasmaquellen verwendet. Die JeMPS-200 (siehe Kapitel 3) und eine speziell gefertigte Quelle („Transflow“) mit transversaler Gaszufuhr und speziell konstruierten Elektroden, um den Einfluss des HCE's auf die Behandlung von Polymersubstraten untersuchen zu können. Abb. 5.1 zeigt die Quellen mit dem PP-Band der Firma REHAU zwischen den Elektroden.

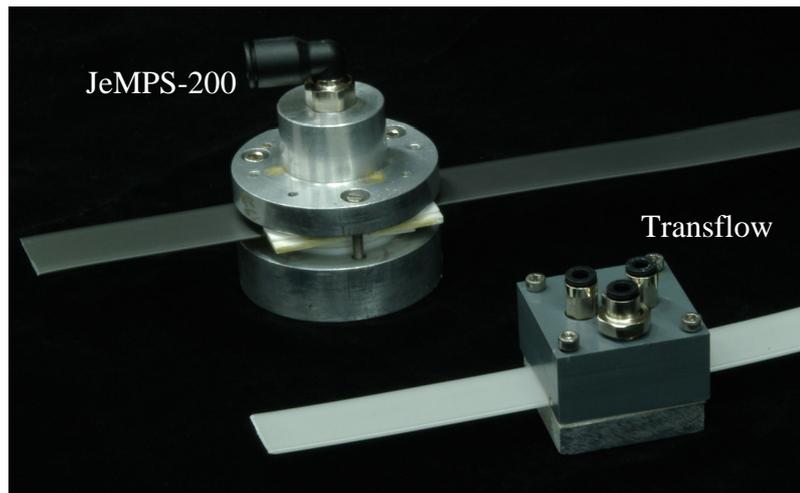


Abb. 5.1: Die Plasmaquellen zur Behandlung von PP.

Die zu behandelnden Proben wurden in 40 - 60 mm lange Stücke geschnitten, im Isopropanol-Ultraschallbad 5 Minuten lang gewaschen, getrocknet und in Kunststoffboxen bei Zimmertemperatur (19 - 23°C) bis zur Behandlung trocken gelagert.

## 5.2 Versuchsaufbau

Wie bereits oben erwähnt wurde, erfolgte die Behandlung von PP-Werkstoffen zwischen den Elektroden (siehe Abb. 5.2). Der Abstand zwischen der oberen Elektrode und dem Substrat  $d_{EI}$  wurde durch Keramikplatten unterschiedlicher Dicke variiert, das Arbeitsgas wurde durch die obere Elektrode eingeleitet. Die Substrate wurden in die Entladungsanordnung so eingeführt, so dass zwischen dem Substrat und der oberen Elektrode (aktive Elektrode) eine Entladung gezündet werden konnte. Das Plasma hatte somit einen direkten Kontakt mit der Substratoberfläche. Die Polarität der aktiven Elektrode konnte geändert werden. Der Gasfluss sowie seine Zusammensetzung wurde mit Massenflussreglern (MKS Instruments) kontrolliert. Die ins Plasma zugeführte Leistung wurde während des Behandlungsprozesses mit dem

Impedanzanalysator (ENI) erfasst. Die Methode der Leistungsmessungen ist bereits in Kapitel 4 beschrieben worden. Auf Genauigkeit bei der Leistungsmessung sowie ihre Überwachung während des Behandlungsprozesses wurde großen Wert gelegt, um reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten.

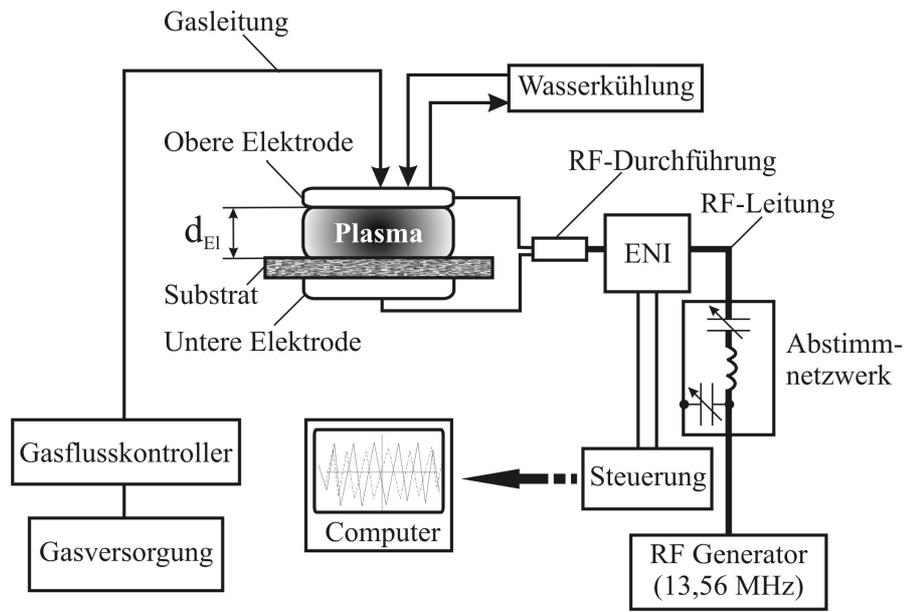


Abb. 5.2: Die schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

### 5.3 Diagnostikmethoden

Plasmachemische Veränderungen von Polymeroberflächen können sehr vielfältig sein. Die komplexen atomaren und molekularen Wechselwirkungen bei der Adhäsion sind seit dem vergangenen Jahrhundert Gegenstand intensiver Forschungsaktivitäten. Es gibt in der Literatur verschiedene Adhäsionstheorien, bzw. Modelle, die nur bestimmte Teilbereiche der Adhäsion beschreiben. Als einige der bekannten können die mechanische-, Polarisations-, Diffusions-, thermodynamische sowie die elektrostatische Theorie genannt werden. Zurzeit gibt es allerdings kein universelles Modell, welches das Phänomen der Adhäsion und die Vielfalt der Wechselwirkungen durchgehend und umfassend beschreiben kann. Unter den Adhäsionstheorien ist die thermodynamische als diejenige zu nennen, welche die am weitesten entwickelte Theorie zur Deutung der Adhäsion ist [89]. Sie baut auf oberflächen- bzw. grenzflächenenergetischen Größen auf, die sich aus dem unterschiedlichen Potential zwischen den Molekülen und der Umgebung im Inneren einer Phase und den Molekülen an

der Oberfläche ergeben. Nur die oberflächenparallel wirkenden Komponenten aller an einem Oberflächenmolekül angreifenden Kräfte sind für den Energiezustand an der Oberfläche und damit im Hinblick auf Benetzung der Substratoberfläche von Bedeutung [89]. Die Oberflächenenergie ist daher als eine charakteristische Größe der Benetzbarkeit sowie des Hydrophilierungsgrades anzusehen [89]. Wir unterlassen an dieser Stelle die detaillierte Beschreibung der Adhäsionstheorie und gehen im Weiteren nur auf die wesentlichen Details ein, die zum Verständnis beitragen sollen.

### 5.3.1 Oberflächenenergie

Um die an der Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einer Festkörperoberfläche ablaufenden Wechselwirkungen näher zu untersuchen, kann man z. B. einen Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche absetzen. Es bildet sich dann an der gemeinsamen Grenzfläche zwischen dem Tropfen und dem Festkörper und der Gasphase in Abhängigkeit von der stattfindenden Benetzung ein charakteristischer Randwinkel  $\Theta$  (Kontaktwinkel weiter im Text) aus (siehe Abb. 5.3). Qualitativ kann daraus auf eine gute Benetzung bei einem kleinen Kontaktwinkel, sowie auf eine schlechte bei einem großen Kontaktwinkel geschlossen werden.

Die ersten Beziehungen zu dem Gleichgewicht in dem sogenannten 3-Phasen-System wurden von Young bereits 1805 laut Abb. 5.3 formuliert.

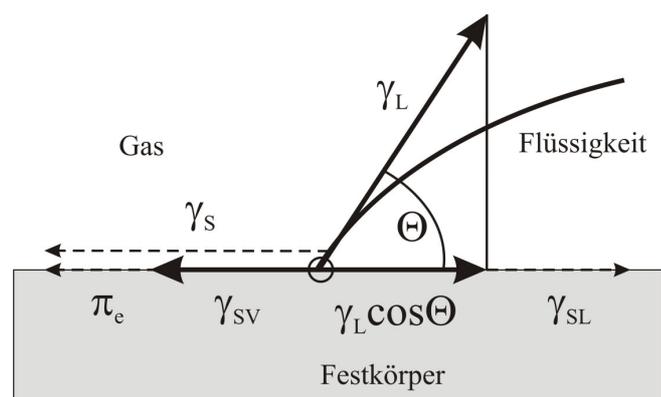


Abb. 5.3: Kontaktwinkelbildung auf einer Festkörperoberfläche nach Young [89].

Nach Young sind alle drei Phasen (Gas, Flüssigkeit und Festkörper) miteinander wie folgt verknüpft [89]:

$$\gamma_s - \pi_e = \gamma_{sv} = \gamma_L \cos \Theta + \gamma_{sl}, \quad (5.1)$$

wobei  $\gamma_L$  die Oberflächenspannung der Flüssigphase,  $\gamma_{sv}$  die Grenzflächenenergie zwischen dem Festkörper und Umgebung (Luft),  $\gamma_{sl}$  die Grenzflächenenergie zwischen dem Festkörper und Flüssigkeit,  $\gamma_s$  die Oberflächenenergie des Festkörpers,  $\pi_e$  der Spreizdruck und  $\Theta$  der Kontaktwinkel ist.

Bei der Behandlung von Polymeren, welche niederenergetische Oberflächen haben, kann laut Kaelble und Zisman den Spreizdruck vernachlässigt werden [89]. Die Young'sche Gleichung (5.1) kann somit vereinfacht werden zu:

$$\gamma_L \cos \Theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (5.2)$$

Laut Owens und Wendt ist die Oberflächenenergie  $\gamma_s$  eines Polymers äquivalent zu [96]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p = \gamma_{sl} - \gamma_L + 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}\right), \quad (5.3)$$

wobei  $\gamma_s^d$  der disperse und  $\gamma_s^p$  der polare Anteil der Oberflächenenergie des Polymers,  $\gamma_L$  die Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $\gamma_L^d$  der disperse und  $\gamma_L^p$  der polare Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist. Die Gleichung (5.3) wird auch als Gleichung der geometrischen Mittel bezeichnet. Kombiniert man die Gl. (5.2) und (5.3) bekommt man:

$$\gamma_L (1 + \cos \Theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}\right). \quad (5.4)$$

Zwei Unbekannte ( $\gamma_s^d$  und  $\gamma_s^p$ ) in der Gleichung (5.4) können dann durch Messung des Kontaktwinkels  $\Theta$  für die gegebene Polymeroberfläche mit zwei Flüssigkeiten mit bekannten Werten von  $\gamma_L^d$  und  $\gamma_L^p$  wie folgt ermittelt werden:

$$\begin{cases} \gamma_s^d = \left[ \eta_2 (1 + \cos \Theta_1) - \eta_1 \sqrt{\gamma_s^p} \right]^2 \\ \gamma_s^p = \left[ \frac{\eta_4 (1 + \cos \Theta_2) - \eta_2 (1 + \cos \Theta_1)}{(\eta_3 - \eta_1)} \right]^2, \end{cases} \quad (5.5)$$

wobei  $\eta_i$  mit  $i=1-4$  die flüssigkeitsabhängigen Koeffizienten,  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  die mit beiden

Flüssigkeiten gemessenen Kontaktwinkel sind. Diese Methode trägt den Namen OW-Verfahren. Aus der Übersichtsarbeit [89] und aufgrund der detaillierten Analyse einer Vielzahl von Arbeiten hat sich zudem gezeigt, dass bei polymeren Oberflächen dieses Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie am Besten geeignet ist.

Eine genaue Bestimmung der Oberflächenenergie  $\gamma_s$  zur Charakterisierung von polymeren Oberflächen ist schwierig, da bestimmte Voraussetzungen kaum erfüllt werden können. So gilt die Young'sche Gleichung (5.1) z. B. nur für ideal glatte, homogene und isotrope Oberflächen. Solche liegen jedoch in der Praxis nicht vor. Eine gewisse Rauigkeit ist bei jedem Werkstoff vorhanden. Außerdem stellt die ungenaue Bestimmung des Kontaktwinkels  $\Theta$  eine Fehlerquelle dar. Dies kann bei den Messungen von sogenannten *advancing*-Winkel (Fortschreitwinkel)  $\Theta_a$  und dem *receding*-Winkel (Abzugswinkel)  $\Theta_r$  durch das Auftreten von Kontaktwinkel-Messhysteresen der Fall sein. Als mögliche Ursache für das Auftreten solcher Hysteresen werden die Rauigkeit und die Inhomogenitäten der polymeren Oberflächen angesehen [165].

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Kontaktwinkel  $\Theta$  am auf der polymeren Oberfläche liegenden Tropfen bestimmt. Der auftretende Fehler in der Bestimmung des Kontaktwinkels bei dieser Vorgehensweise wurde durch die Wiederholung der Kontaktwinkelmessungen mit jeder einzelnen Benetzungsflüssigkeit und einer anschließenden Mittelwertbildung gering gehalten. Für die Messung des sogenannten statischen Kontaktwinkels wurden zwei Testflüssigkeiten laut Tab. 5.2 verwendet.

Die Messung des Kontaktwinkels  $\Theta$  erfolgte mit einem computergesteuerten Kontaktwinkel-Meßsystem G1/G40 der Firma KRÜSS GmbH [90]. Aus den gemessenen Werten wurde mit Hilfe eines Auswertungsprogramms die Oberflächenenergie nach dem OW-Verfahren berechnet.

Tab. 5.2: Eigenschaften der Benetzungsflüssigkeiten [90].

Testflüssigkeit	$\gamma_L^p$ [mN/m]	$\gamma_L^d$ [mN/m]	$\gamma_L$ [mN/m]
3-fach destilliertes Wasser	21,8	51,0	72,8
Dijodmethan	2,3	48,5	50,8

### 5.3.2 AFM Messungen

In einigen Fällen wurde zur Charakterisierung der Substratoberfläche orts aufgelöste Atomkraftmikroskopie (AFM: *atomic force microscopy*) angewendet. Durch Anwendung der SPM (*scanning probe microscopy*) und LFM (*lateral force microscopy*) lassen sich Parameter wie mittlere Rauigkeit und Änderungen der Topographie sowie des sogenannten Phasenkontrastes verfolgen [166]. Die Änderungen des Phasenkontrastes können mit den Änderungen der mechanischen Eigenschaften der oberen Schichten der Oberfläche verknüpft werden. Dies kann qualitative Informationen über die strukturellen Veränderungen der oberflächennahen Schichten liefern. Die Messungen wurden mit einem Rasterkraftmikroskop „Explorer“ (Topometrix GmbH) in einem Kontaktmodus durchgeführt. Die örtliche Auflösung auf der Substratoberfläche lag in x-Richtung bei 1 nm, in y-Richtung 0,2 nm und in z-Richtung unter 0,2 nm.

### 5.3.3 Abwaschtest

Es handelt sich hierbei um einen Test, bei welchem die zu untersuchenden behandelten Proben des Polymersubstrats vor der Auswertung ihrer Oberflächeneigenschaften zuerst in einem Ethanol-Ultraschallbad gewaschen werden. Durch den Abwaschtest werden die Stabilität der Behandlung und die Bildung von LMWOM auf der Substratoberfläche untersucht.

### 5.3.4 Erholungstests

Da die Behandlungseffekte nach einiger Zeit nachlassen können, wurden sogenannten Erholungstests durchgeführt (siehe Abschnitt 2.5), um das Alterungsverhalten („*Ageing*“) der Behandlungseffekte und die Änderung des Hydrophilierungsgrades der polymeren Substratoberfläche zu untersuchen.

Die behandelten Substrate wurden unter atmosphärischem Druck und Zimmertemperatur in staubgeschützten Boxen in der Umgebungsluft über 5 Monate lang gelagert. Die Oberflächenenergie wurde mehrmals im Laufe der Lagerungszeit bestimmt, um ein Profil der Änderung als Funktion der Zeit zu erhalten.

## 5.4 Experimentelle Ergebnisse

### 5.4.1 Darstellung der Messwerte

Trotz aufwendiger Maßnahmen, wie Messung der eingekoppelten Leistung sowie mehrfaches Wiederholen der Behandlungen bei gleichen Prozessparametern, konnte nicht immer die gewünschte Genauigkeit der Daten erreicht werden. Dies kann damit erklärt werden, dass nicht alle Prozessparameter wie z. B. der Luftanteil im Entladungsvolumen sowie die Behandlungszeit, Rauigkeit und die Ebenheit der Substrate konstant gehalten werden konnten. Die PP-Bänder z. B. haben bereits in einem unbehandelten Zustand eine unterschiedliche Rauigkeit sowie Ebenheit, die durch den Herstellungsprozess bedingt sind. Außerdem können die Entladungseigenschaften, wie z. B. Filamentierung [73] einen gewissen Einfluss auf die auftretenden Schwankungen haben. Um eine bessere Vergleichbarkeit der gewonnenen Ergebnisse zu ermöglichen, wurden die gemessenen Kontaktwinkel sowie die daraus berechneten Oberflächenenergien mit Exponentialfunktionen approximiert. Zur Approximation von Werten der Oberflächenenergie sowie ihres polaren und dispersen Anteils wurde folgende Funktion verwendet:

$$\gamma_s = \gamma_{sat} - (\gamma_{sat} - \gamma_0) \cdot e^{-a \cdot t_B}, \quad (5.6)$$

wobei  $\gamma_s$  die Oberflächenenergie des behandelten Substrates,  $\gamma_{sat}$  der erste Approximationsparameter (Sättigungswert der Oberflächenenergie),  $\gamma_0$  die Oberflächenenergie des unbehandelten Substrates,  $a$  der zweite Approximationsparameter und  $t$  die Behandlungszeit ist. Die Werte des Kontaktwinkels des behandelten Substrates wurden mit folgender Funktion approximiert:

$$\Theta = \Theta_{sat} + (\Theta_0 - \Theta_{sat}) \cdot e^{-a \cdot t_B}, \quad (5.7)$$

wobei  $\Theta_{sat}$  der erste Approximationsparameter (Sättigungswert des Kontaktwinkels) und  $\Theta_0$  der Kontaktwinkel des unbehandelten Substrats ist. Der Parameter  $a$  ist in beiden Funktionen als eine Zeitkonstante des Behandlungsprozesses anzusehen, welche sehr stark von den Prozessparametern abhängt. In einigen Fällen wurden Modifikationen der beiden Funktionen verwendet. Darauf wird bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse hingewiesen.

Eine derartige Funktion wurde bereits als Approximation experimenteller Daten einer Plasmabehandlung von PE im Niederdruckbereich erfolgreich eingesetzt [18].

#### 5.4.2 Einfluss der Elektrodenpolarität

Die in Kapitel 4 durchgeführten theoretischen Betrachtungen sowie experimentellen Untersuchungen der Intensitätsverteilung der Plasmaemission zwischen den Elektroden haben auf eine axiale Symmetrie der CCRF-Entladungen hingedeutet. Daraus kann intuitiv auf eine symmetrische Verteilung der aktiven Teilchen im Entladungsvolumen geschlossen werden. Die Ergebnisse einer Untersuchung des Einflusses der Polarität der aktiven Elektrode (direkt dem Plasma ausgesetzte Elektrode) auf die Behandlung sind in Abb. 5.4 dargestellt.

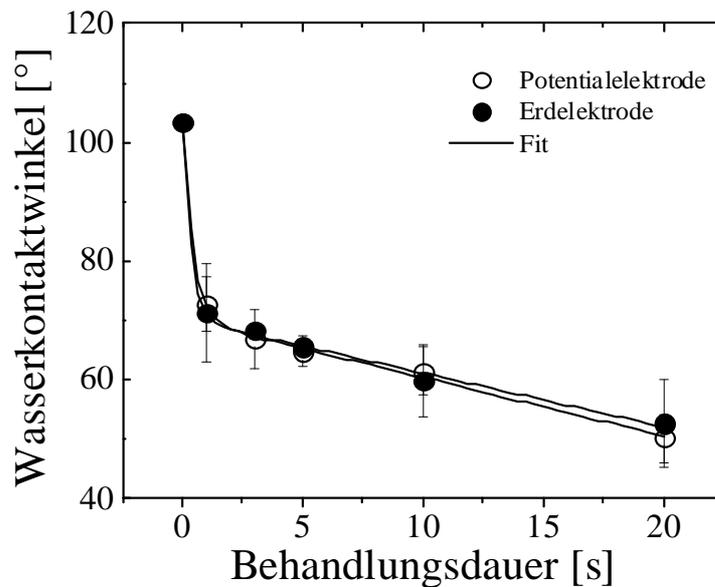


Abb. 5.4: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer für unterschiedliche Polarität der aktiven Elektrode. He-Entladung, Gasfluss 1000 sccm, Elektrodenabstand 1 mm, Leistungsdichte  $P_D = 2,5$  W/cm<sup>2</sup>.

Es handelt sich hierbei um eine Behandlung des PP-Bandes mit einem He-Plasma bei unterschiedlichen Polaritäten der aktiven Elektrode und unter konstanten sonstigen Prozessparametern. Ist die aktive Elektrode geerdet oder unter Spannung, dann spricht man von einer Erdelektrode bzw. Potentialelektrode. Die Versuche wurden mit der Quelle „Transflow“ durchgeführt. Es wurden zwei gleich große, viereckige, nicht gelochte Aluminiumelektroden verwendet, um den Einfluss unterschiedlicher Elektrodenquerschnitte

zu vermeiden. Bei unterschiedlich großen Elektroden kann es zum einen, wie bei Niederdruckentladungen, zu Bildung einer Bias-Spannung und zum anderen auch zu einer nicht symmetrischen Wärmeabfuhr aus der Entladung kommen, welche die Symmetrie einer Entladung beeinflussen kann.

Der Verlauf der beiden Kurven nimmt nach einer gewissen Behandlungszeit (typischerweise einige Sekunden) einen linearen Charakter an. Der für die Oberflächenenergie im Niederdruckbereich typische asymptotische Verlauf wird nicht beobachtet. Dies könnte damit erklärt werden, dass bei den untersuchten Prozessparametern wie Gasfluss, Elektrodenabstand und Leistungsdichte nicht der Sättigungswert des Wasserkontaktwinkels erreicht werden konnte.

Ein Unterschied in der Behandlungsgeschwindigkeit konnte allerdings nicht beobachtet werden. Die zusätzlichen Versuche mit gelochten Elektroden haben zu einem identischen Ergebnis geführt.

Diese Eigenschaft der CCRF-Entladungen kann vorteilhaft ausgenutzt werden. Dies ermöglicht eine direkte Wasserkühlung der aktiven Elektrode (Erdelektrode) und somit des Plasmas durch das Kühlen des Metallgehäuses der Plasmaquelle. Das Kühlen der gespeisten Elektrode (Potentialelektrode) gestaltet sich wesentlich aufwendiger. Außerdem hat dies Vorteile, die auch konstruktiv ausgenutzt werden können.

### **5.4.3 Einfluss des Gasflusses und seiner Zusammensetzung**

Auf den Vorteil der Plasmaprozesse unter atmosphärischem Druck wurde bereits in Kapitel 2 hingewiesen. Das Einsparen solcher Komponenten wie Vakuumkammer sowie Pumpen machen solche Prozesse kostengünstiger. Allerdings sind manche Behandlungsverfahren mit einem hohen Gasverbrauch verbunden, welcher z. B. für die APGD's notwendig ist (siehe Kapitel 2).

Daher ist es von einem großen Interesse, die Behandlungsprozesse in einer Luftumgebung zu untersuchen, um festzustellen, welche Auswirkungen der Gasfluss auf die Behandlung hat. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Gasfluss einen signifikanten Einfluss auf Behandlungseigenschaften hat (siehe Abb. 5.5). Bei höheren Gasflüssen, ab 3000

sccm (*standard cubic centimeter per minute*), erreicht der Kontaktwinkel einen Sättigungswert bei relativ kurzen Behandlungszeiten von ca. 1 - 2 s und ändert sich unwesentlich mit zunehmender Behandlungsdauer. Bei kleineren Gasflüssen dagegen wird eine Sättigung erst ab längeren Behandlungszeiten von ca. 15 - 25 s abhängig vom Gasfluss erreicht. Bemerkenswert ist dabei auch, dass der erreichbare Sättigungswert des Kontaktwinkels im untersuchten Bereich der Behandlungszeiten eine starke Abhängigkeit vom Fluss aufweist.

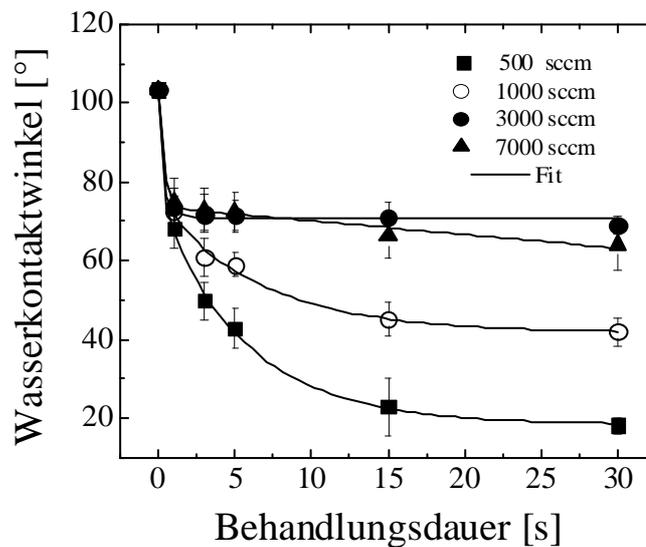


Abb. 5.5: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer bei unterschiedlichen He-Gasflüssen. Leistungsdichte  $P_d = 3,5 \text{ W/cm}^2$ , Elektrodenabstand 1 mm.

Die Ursache eines solchen Verhaltens kann darin liegen, dass die Änderung des Gasflusses und somit der Gasgeschwindigkeit die Änderung des Luftanteils in der Entladungszone bewirkt und damit stark die Gaszusammensetzung sowie die Plasmakinetik beeinflusst. Das Plasma kann in diesem Fall als Plasma eines lufthaltigen Gasgemisches angesehen werden. In Abb. 5.6 ist die Behandlung von PP-Band schematisch dargestellt. Die Plasmaquelle hat zwei Spalten, die zum einen das Einführen des zu behandelnden Bandes und zum anderen auch die Ausströmung des Arbeitsgases ermöglichen. Die Fläche des Austrittsspalt ist durch die Breite des Bandes und den Elektrodenabstand  $d_{El}$  (bzw. in diesem Fall dem Abstand zwischen der aktiven Elektrode und der Bandoberfläche) bestimmt. Durch Änderung des Gasflusses wird auch die mittlere Gasgeschwindigkeit geändert, die im Wesentlichen vom Austrittsquerschnitt abhängt und somit das Ausspülen von Luft aus dem Entladungsvolumen

mit beeinflusst. Im Falle einer stationären Gasströmung stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht zwischen der Abfuhr von Luft aus der Entladungszone durch die Strömung des Arbeitsgases und der Hinein-Diffusion der Luft aus der Umgebung in die Entladungszone ein. Die höheren Gasgeschwindigkeiten sorgen für einen kleineren Luftanteil in der Entladung. Ab einem bestimmten Gasfluss, wenn der Transport der Luftmoleküle aus der Entladungszone höher als der in die Entladungszone ist, würde eine weitere Erhöhung des Gasflusses nicht wesentlich die Behandlung beeinflussen.

Zum Beispiel wurde bei einem Elektrodenabstand von 1 mm keine signifikante Änderung des Kontaktwinkels bei gleicher Behandlungsdauer mit der JeMPS-200 für Gasflüsse von 3000 bis 7000 sccm beobachtet (siehe Abb. 5.5).

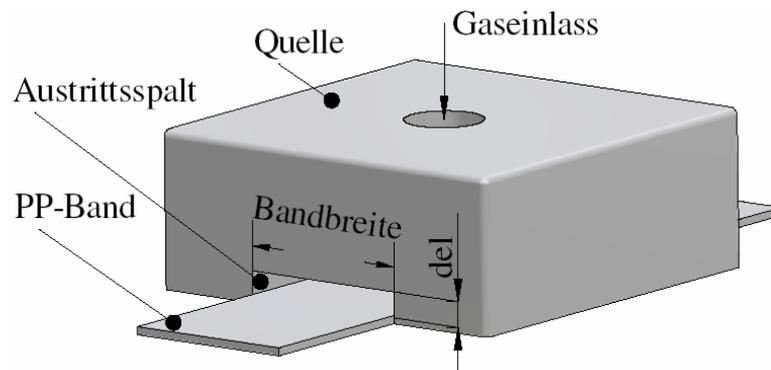


Abb. 5.6: Schematische Darstellung des Behandlungsprozesses von PP-Band.

Der Einfluss der konvektiven Wärmeabfuhr aus der Entladung durch Gasfluss auf die Änderung der Gasdichte und somit der Plasmaparameter kann bei gegebenen experimentellen Bedingungen vernachlässigt werden. Eine sehr hohe Thermoleitfähigkeit von He sorgt dafür, dass die Wärme sehr schnell über die Elektroden abgeführt wird. Die Frequenz der Wärmeabfuhr über die Elektroden (Frequenz des Wärmeaustausches zwischen dem Gas und den Elektrodenwänden) kann wie folgt abgeschätzt werden [73]:

$$v_T = \frac{\lambda(T)}{(N \cdot C_p \cdot \Lambda^2)}, \quad (5.8)$$

wobei  $\lambda(T)$  die Thermoleitfähigkeit laut Gl. (4.51),  $N$  die Gasdichte,  $C_p = (5/2) \cdot k_B$  die spezifische Wärmekapazität für atomare Gase bei konstantem Druck und  $k$  die Boltzmann-Konstante ist. Die charakteristische Diffusionslänge  $\Lambda$  kann für den Fall einer rechteckigen

Elektrodenanordnung wie folgt abgeschätzt werden [73]:

$$\Lambda \approx d_{El} / \pi . \quad (5.9)$$

Die Frequenz der konvektiven Wärmeabfuhr kann vereinfacht dargestellt werden als [73]:

$$\nu_K \approx 2 \cdot v_g / D_{El} , \quad (5.10)$$

wobei  $v_g$  die Gasgeschwindigkeit und  $D_{El}$  der Elektrodendurchmesser ist. Für einen Gasfluss von 7000 sccm ( $v_g \leq 4 \text{ m/s}$ ), Elektrodendurchmesser von 30 mm und einen Elektrodenabstand von 1 mm bekommt man für He  $\nu_T \approx 1,8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und  $\nu_K \approx 267 \text{ s}^{-1}$ . Die Gaserwärmung in der Entladungszone kann dann aus der vereinfachten stationären Gleichung für die mittlere Gastemperatur laut [73] ermittelt werden:

$$\langle j \cdot E \rangle = N \cdot C_p \cdot (T_g - T_{El}) \cdot \nu_T + N \cdot C_p \cdot (T_g - T_{El}) \cdot \nu_K , \quad (5.11)$$

wobei  $T_{El}$  die Elektrodentemperatur und  $\langle j \cdot E \rangle$  die pro Periode gemittelte, in dem Entladungsvolumen eingekoppelte Leistung ist. Dabei wurden zur Vereinfachung Elektroden- sowie Umgebungstemperatur gleichgesetzt. Laut Abb. 5.5 beträgt die Energieeinkopplung für alle Gasflüsse bei dem Elektrodenabstand von 1 mm  $35 \text{ W/cm}^3$ . Somit bekommt man z. B. für eine Elektrodentemperatur von 300 K und für Gasflüsse 7000- bzw. 500 sccm  $T_g \approx 320 \text{ K}$  bzw.  $T_g \approx 323 \text{ K}$ . Daher kann die Änderung der Gasdichte durch Abfuhr der energetischen Teilchen aus der Entladungszone vernachlässigt werden. Experimentell wurde allerdings eine etwas stärkere Gaserwärmung bei kleineren Gasflüssen beobachtet, welche durch einen höheren Anteil der Luft in der Entladung erklärt werden könnte. Die Änderung der Thermoleitfähigkeit in einem lufthaltigen Gemisch und somit der Frequenz der Wärmeabfuhr über die Elektroden  $\nu_T$  könnte die Ursache der intensiveren Gaserwärmung sein.

Durch Destruktion der polymeren Oberfläche mittels energetischen metastabilen Atomen sowie Ionen können in der Gasphase Destruktionsprodukte (C, H,  $C_xH_y$ ) entstehen, welche an der Radikalbildung in der Entladung teilnehmen können. Inwiefern die untersuchten Gasflüsse die Radikalbildung beeinflussen, lässt sich quantitativ aufgrund fehlender Information über diese Produkte sowie ihre Lebensdauern nicht abschätzen.

Der Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf die Abfuhr von solchen aktiven Teilchen wie Ionen und angeregte Atome aus der Entladung ist gegen die Luftabfuhr vernachlässigbar. Bei einem untersuchten Gasfluss von maximal 7000 sccm und einem Elektrodenabstand von 1 mm beträgt die mittlere Gasgeschwindigkeit für beide Prozessquellen ca. 4 m/s. Das entspricht bei einer Länge der Entladungszone von 30 mm einer Verweildauer des Gases in der Entladungszone von ca. 7,5 ms. Die Ionendriftgeschwindigkeit im Plasma  $v_{d+} = \mu_+ \cdot E$  ist bis zu zwei Größenordnungen höher als diese Gasgeschwindigkeit (siehe Kapitel 4). Verluste von angeregten metastabilen He-Atomen sind im Wesentlichen durch Stöße mit neutralen Atomen in Dreikörperprozessen im Volumen bestimmt. Bei atmosphärischem Druck würde die effektive Lebensdauer eines höher besetzten He( $2^3S$ )-Niveaus  $\tau_M \approx N^2 \cdot S_{M2}^{20}$  ca. 9  $\mu s$  betragen (siehe Abschnitt 4.3.3.2). Daraus folgt, dass bei den untersuchten Bedingungen der konvektive Verlust der aktiven Teilchen durch Gasfluss der langsamste ist und vernachlässigt werden kann.

Daher kann nur die Änderung des Luftanteils sowie der Zusammensetzung der Gasphase in der Entladungszone die Hauptursache des beobachteten Verhaltens des Behandlungsprozesses sein.

Zu einem weiteren Merkmal gehört auch die unterschiedliche Abhängigkeit der Behandlung von eingekoppelter Leistung für kleinere und größere Gasflüsse. Bei einem Gasfluss von 500 sccm (Abb. 5.7a) ist der Einfluss der Leistungsdichte auf den Verlauf der Kurven gravierend.

Die Approximation ändert ihren Verlauf von einem exponentiell-linearen bei niedrigeren bis zu einem exponentiell-hyperbolischen bei höheren Leistungsdichten. Die exponentiell-lineare Form kann dargestellt werden wie folgt:

$$\Theta = \Theta_{Sat} + \left[ (\Theta_0 - \Theta_{Sat}) \cdot e^{-a \cdot E_D} \right]_A - [F \cdot E_D]_B, \quad (5.12)$$

wobei das zusätzliche Glied  $B$  und der Approximationsparameter  $F$  die überwiegend lineare Änderung des Kontaktwinkels nach dem Wert von  $\Theta_{Sat}$  beschreibt und  $E_D$  die Energiedosis ( $J/cm^2$ ) ist.  $\Theta_{Sat}$  ist im diesem Fall der Wert des Kontaktwinkels bei dem das lineare Glied  $B$  schneller als das exponentielle Glied  $A$  abnimmt.

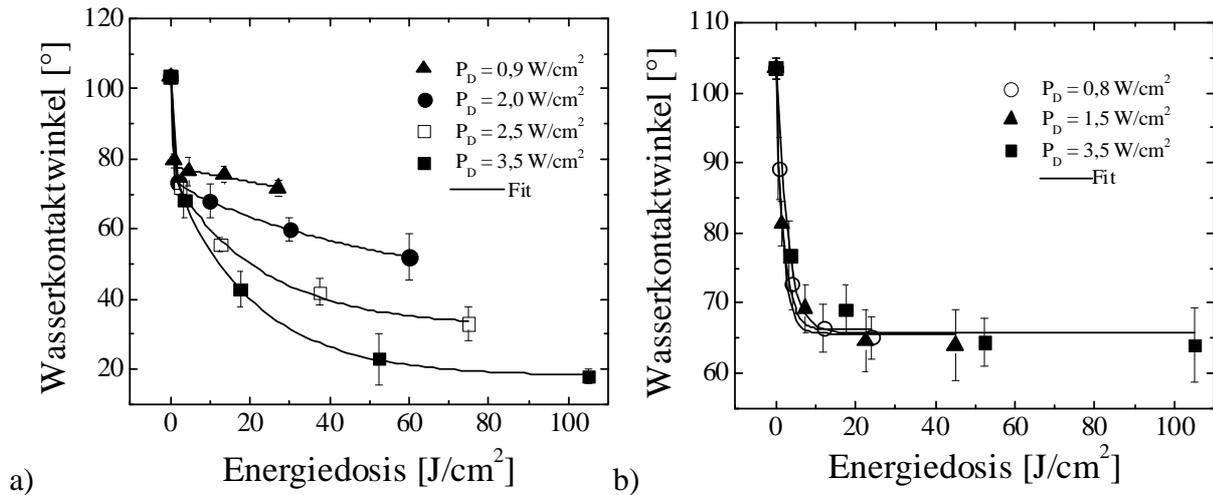


Abb. 5.7: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Energiedosis für unterschiedliche Leistungsdichten. He-Gasfluss: a) 500 sccm, b) 7000 sccm. Elektrodenabstand 1mm.

Die exponential-hyperbolische Approximierungsfunktion hat die Form:

$$\Theta = \Theta_{Sat} + \left[ F_1 \cdot e^{-a \cdot E_D} \right]_A + \left[ \frac{1}{F_2 \cdot E_D} \right]_B, \quad (5.13)$$

wobei das zweite Glied  $B$  und der Approximationsparameter  $F_2$  die hyperbolische Änderung des Kontaktwinkels beschreiben und  $E_D$  die Energiedosis ( $J/cm^2$ ) ist. Die Einführung von zusätzlichen Approximationsparametern dient nicht nur zur besseren Anpassung von Daten, sondern auch zum Verdeutlichen des Einflusses der Leistungsdichte auf den Verlauf und die Kinetik des Behandlungsprozesses in aktiven Plasmen.

Durch die Luft wird die Entladung stark beeinflusst, im Plasma werden chemisch aktive Teilchen in Form von angeregten N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Atomen und Molekülen erzeugt, welche für die Bildung von chemisch aktiven Radikalen in der Gasphase und hydrophilen Gruppen auf der Oberfläche von besonderer Bedeutung sind. So ein radikalbildendes Plasma kann grob als chemisch aktiv angesehen werden und wird weiter im Text zur Vereinfachung als „aktiv“ bezeichnet.

Die Zusammensetzung der Gasphase wird durch die eingekoppelte Leistung stark beeinflusst, da diese die Änderung der Stromdichte sowie des elektrischen Feldes im Plasma bewirkt. Zum Beispiel ist die Zersetzung der O<sub>2</sub>-Moleküle im Plasma mittels PENNING-Reaktionen

mit metastabil angeregten Atomen oder inelastischen Stößen mit Elektronen direkt mit der Stromdichte und dem Feld verbunden. Dies betrifft auch die Bildung von anderen Radikalen im Plasma. Die Dichten von aktiven Teilchen sowie ihr Verhältnis zueinander in der Gasphase werden dadurch beeinflusst. Dies verursacht die qualitative Änderung des Teilchenflusses zur Substratoberfläche und somit des Verlaufes des Behandlungsprozesses.

Zum Vergleich sind die Ergebnisse einer Behandlung von PP-Band mit aktiven  $O_2$ - sowie  $H_2O$ -haltigen Plasmen in Abb. 5.8 dargestellt.

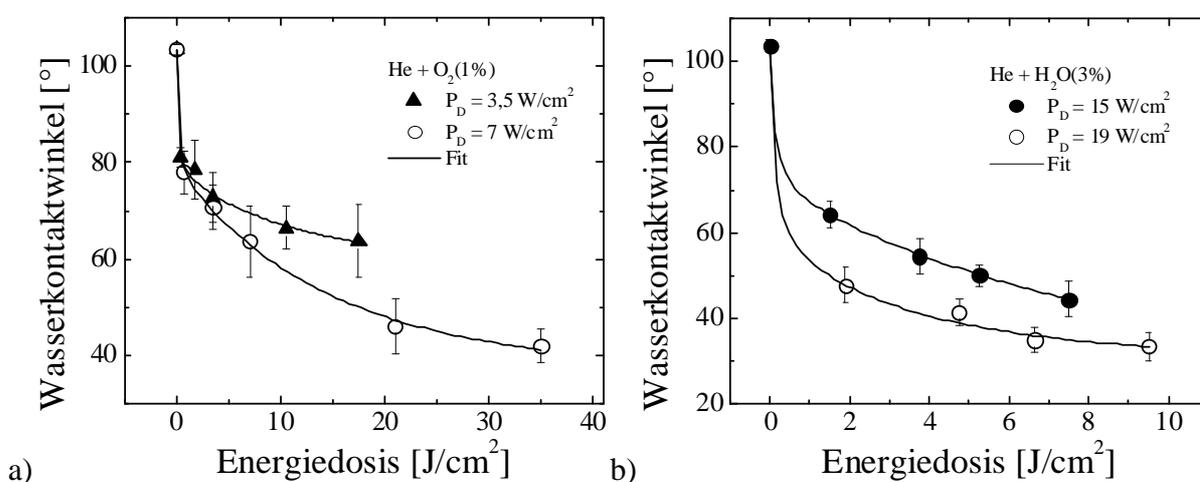


Abb. 5.8: Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von zugeführter Energiedosis bei unterschiedlicher Leistungsdichte. a)  $O_2$ -haltiges Plasma, b)  $H_2O$ -haltiges Plasma.

Die Kurvenverläufe weisen eine sehr ähnliche Abhängigkeit von eingekoppelter Leistung wie bei lufthaltigen Plasmen auf.

Bei einem Gasfluss von 7000 sccm (Abb. 5.7b) hängt dagegen der erreichbare Kontaktwinkel im Wesentlichen nur von der Energiedosis ab. Alle Messwerte lassen sich gut mit einer Exponentialfunktion laut Gleichung (5.7) approximieren. Der geringe Luftanteil in der Entladung kann dabei die Kinetik des Behandlungsprozesses nicht wesentlich beeinflussen und das Plasma kann annähernd als reines Edelgasplasma angesehen werden. Die höheren Leistungsdichten sorgen in erster Linie nur für höhere Dichten der Ladungsträger sowie von metastabil angeregten Atomen. Qualitativ wird der Teilchenfluss dabei kaum beeinflusst, da in solchen Plasmen wesentlich weniger chemisch aktive Radikale in der Gasphase erzeugt werden können. Es können im Wesentlichen nur die sekundären Produkte der Polymerdestruktion (C, H,  $C_xH_y$ ) an der Radikalbildung teilnehmen. Somit ist nur die

Behandlungsdauer oder Energiedosis für die Geschwindigkeit des Behandlungsprozesses maßgebend. Das Plasma kann in diesem Fall grob als chemisch inert angesehen werden und wird weiter im Text zur Vereinfachung als „inert“ bezeichnet.

Änderungen des dispersen und polaren Anteils der Oberflächenenergie sind auch charakteristisch für den unterschiedlichen Verlauf des Behandlungsprozesses. Die Behandlungen mit einem aktiven Plasma sorgen für einen stärkeren Anstieg des polaren Anteils bei einer kleinen Abnahme des dispersen (siehe Abb. 5.9a).

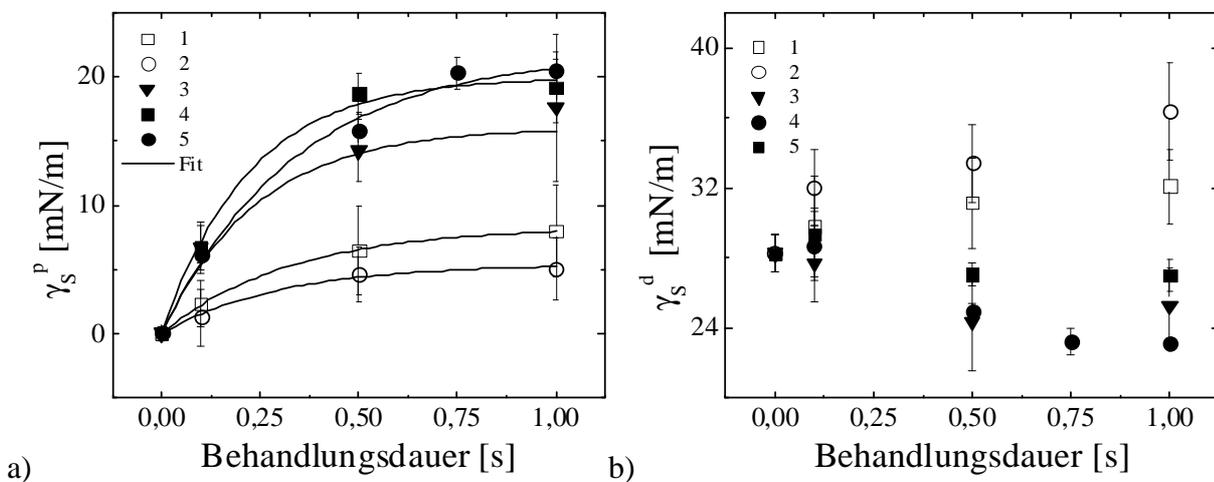


Abb. 5.9: Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer für unterschiedliche Plasmen. a) polarer Anteil, b) disperser Anteil. 1-He (7000 sccm),  $P_D = 4,5 \text{ W/cm}^2$ ; 2- Ar (7000 sccm),  $P_D = 8 \text{ W/cm}^2$ ; 3- He +  $\text{O}_2$  (1%),  $P_D = 7 \text{ W/cm}^2$ ; 4- He +  $\text{N}_2$  (1%),  $P_D = 2,4 \text{ W/cm}^2$ ; 5- He +  $\text{H}_2\text{O}$  (3%),  $P_D = 3,5 \text{ W/cm}^2$ .

Ein inertes Plasma bewirkt dagegen bei einem wesentlich schwächeren Anstieg des polaren Anteils einen Anstieg des dispersen (siehe Abb. 5.9b).

Zur Ergänzung der o. g. Schlussfolgerungen über die unterschiedliche Kinetik des Behandlungsprozesses in inerten- sowie aktiven Plasmen wurden Abwaschtests durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.10 dargestellt. Die Änderung des Wasserkontaktwinkels nach dem Abwaschen der bei kleinerem Gasfluss von 500 sccm behandelten Proben ist signifikant. Dies ist die Folge einer drastischen Änderung des polaren Anteils (siehe Tab. 5.3). Die nach einer Behandlung erreichbaren Effekte lassen sich nahezu vollständig eliminieren und die Oberflächenenergie nimmt wieder den Wert eines unbehandelten Substrates an. Dies ist für die Bildung von LMWOM auf der polymeren Oberfläche in  $\text{O}_2$ -haltigen Plasmen charakteristisch [14, 17, 45]. Dagegen zeigen die bei einem Gasfluss von 7000 sccm

behandelten Proben eine sehr hohe Stabilität des erreichbaren Behandlungseffektes gegen das Abwaschen. Eine wesentlich kleinere Abnahme des polaren Anteils bei Zunahme des dispersen (Tab. 5.3) wurde auch für ein inertes Ar-Plasma beobachtet. Dies zeigt auch einen ausgeprägten Einfluss der Gaszusammensetzung auf den Behandlungsprozess.

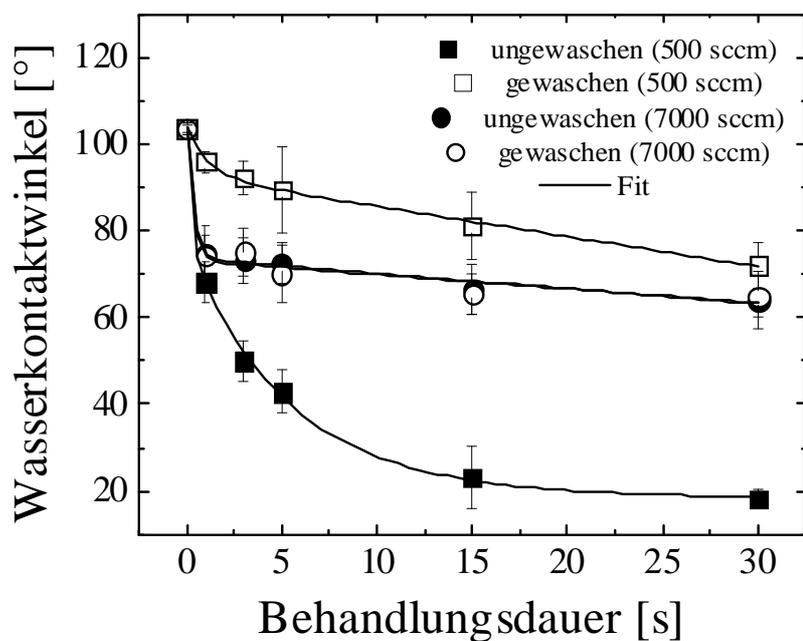


Abb. 5.10: Wasserkontaktwinkel nach dem Abwaschtest für unterschiedliche Behandlungsdauern und He-Gasflüsse. Leistungsdichte  $P_D = 3,5 \text{ W/cm}^2$ , Elektrodenabstand 1 mm.

Tab. 5.3: Oberflächenenergien der behandelten Proben des PP-Bandes vor- und nach einem Abwaschtest im Vergleich.

N	Gasgemisch	$P_D$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$T_B$ [s]	nach Behandlung [mN/m]			gewaschen [mN/m]		
				$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
1	He (7000 sccm)	3,5	30	42,5 ± 5,3	28,4 ± 2,6	14,1 ± 2,7	42,2 ± 6,1	33,4 ± 3,2	8,8 ± 2,9
2	He (500 sccm)	3,5	30	70,8 ± 7,2	28,3 ± 3,9	42,5 ± 3,3	37,9 ± 3,8	29,5 ± 2,7	8,4 ± 1,1

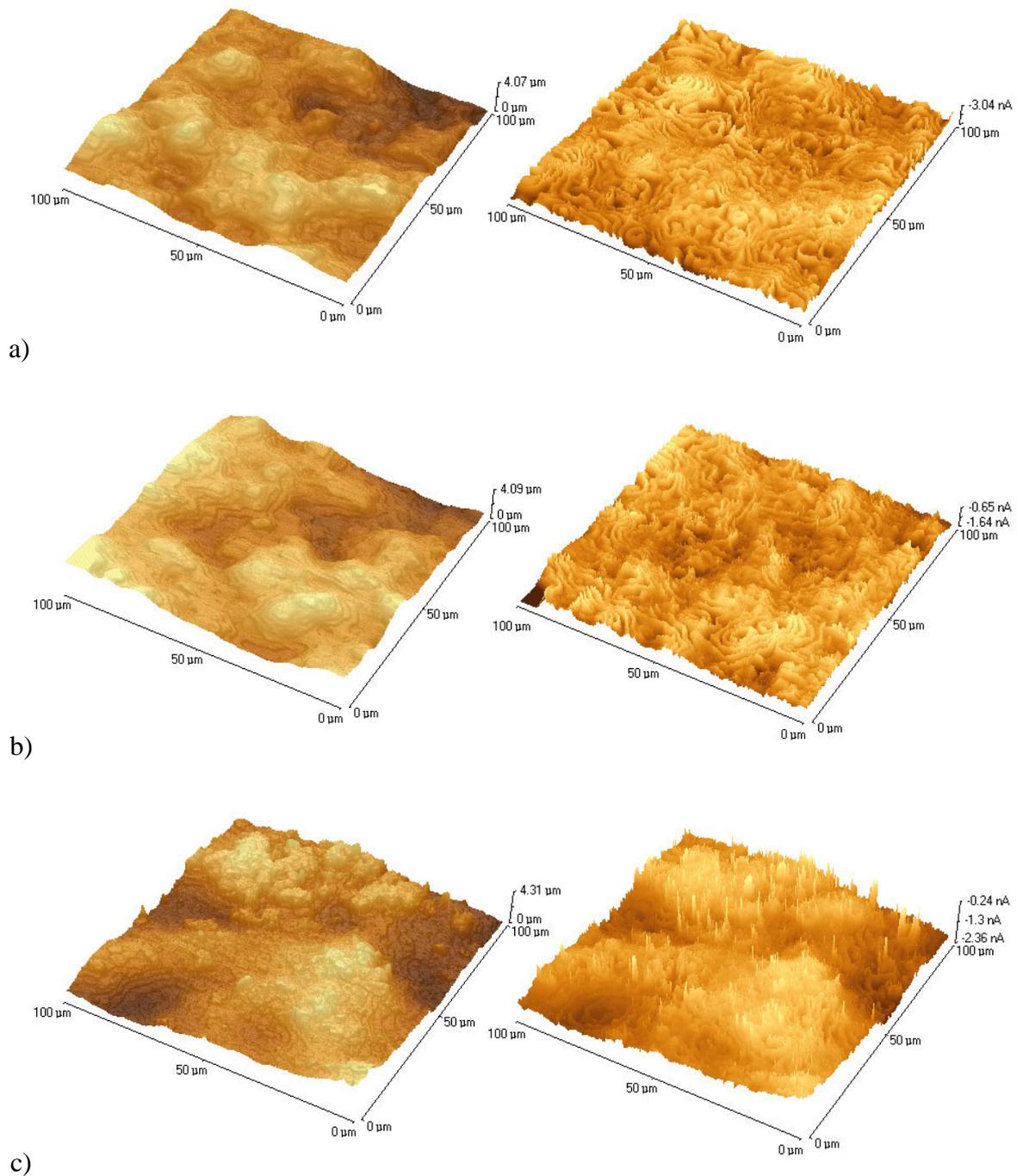


Abb. 5.11: AFM-Aufnahmen der Oberfläche des PP-Bandes. a) unbehandelte Oberfläche, b) behandelte Oberfläche, He-Plasma, Gasfluss 7000 sccm, c) behandelte Oberfläche, He-Plasma, Gasfluss 500 sccm. (links - Topographie, rechts -Phasenkontrast). Behandlungsdauer 30 s,  $P_D = 3,5 \text{ W/cm}^2$ , Elektrodenabstand 1 mm.

Weiterhin zeigen AFM-Messungen am PP-Band (Abb. 5.11) signifikante Topographie- sowie Phasenkontrast-Unterschiede für Behandlungen mit einem inerten und einem chemisch

aktiven Plasma. Die Topographie des in einem inerten He-Plasma behandelten Substrates ändert sich kaum im Vergleich zu der eines unbehandelten Substrates. Eine Änderung des Phasenkontrastes ist ebenfalls kaum zu erkennen. Im Gegenteil dazu sehen die makroskopischen Eigenschaften der Oberfläche des mit einem lufthaltigen He-Plasma behandelten Substrates ganz anders aus.

Starke Änderungen der Topographie durch die Änderung der Rauigkeit sowie die Bildung von charakteristischen Strukturen auf der Oberfläche können wie bei Koronaentladungen mit der Bildung von LMWOM verbunden sein [14, 45]. Eine derart signifikante Änderung der Topographie sowie des Phasenkontrastes könnte nicht nur auf eine tiefe strukturelle sondern auch auf eine chemische Veränderung der oberflächennahen Schichten des PP-Bandes hindeuten [167]. Die quantitative Analyse der stattgefundenen Veränderungen ist allerdings nur mit Hilfe weiterer Diagnostikmethoden möglich. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes und der Art der O<sub>2</sub>-haltigen Bindungen in den oberflächennahen Schichten könnten hier von großer Bedeutung sein.

Die komplexe Analyse der festgestellten Zusammenhänge ermöglicht, ein simples qualitatives Bild eines plasmaunterstützten Behandlungsprozesses zu gewinnen.

#### **5.4.4 Qualitatives Bild des Behandlungsprozesses**

Die Modifikation einer polymeren Oberfläche mittels Plasmabehandlung kann im Wesentlichen infolge solcher Prozesse wie Ätzen, Schichtabscheidung sowie Radikalbildung (Aktivierung) erfolgen (siehe Kapitel 1). Allerdings laufen im Plasma all diese Prozesse gleichzeitig ab und es existiert nicht immer ein simpler Zusammenhang zwischen ihrer Wirkung und den beobachteten physikalisch-chemischen Veränderungen der Oberfläche. Die Erfahrung zeigt, dass viele erzielbare Effekte nicht spezifisch sind. Es können z. B. qualitativ gleiche Ergebnisse durch den Einsatz von unterschiedlichen Plasmen wie Edelgas- sowie O<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>- und kohlenwasserstoffhaltigen Plasmen erreicht werden [83]. Dies soll nur die Komplexität der ablaufenden Vorgänge im Plasma verdeutlichen. Die zurzeit existierenden Kenntnisse ermöglichen immer noch nicht, eine exakte Vorstellung über die beobachtenden Effekte zu gewinnen. Daher soll im Weiteren ein qualitatives Bild des Behandlungsprozesses diskutiert werden.

### 5.4.4.1 Inertes Plasma

Die in Kapitel 4 durchgeführten experimentellen sowie theoretischen Untersuchungen an einer He-Entladung haben gezeigt, dass in einem inerten He-Plasma angeregte metastabile Edelgasatome sowie Ionen in der Gasphase erzeugt werden, welche die Veränderung der Oberfläche durch Destruktion der polymeren Ketten und Bildung von freien Valenzen initiieren können. Zu den Initiierungsradikalen (siehe Abb. 5.12) in einem He-Plasma gehören im Wesentlichen molekulare  $\text{He}_2^+$ -Ionen und metastabil angeregte  $\text{He}(2^3\text{S})$ -Atome, da die Konversion der atomaren Ionen in molekulare Ionen sowie der metastabil angeregten  $\text{He}(2^1\text{S})$ - in  $\text{He}(2^3\text{S})$ -Atome bei höherem Arbeitsdruck sehr schnell erfolgt [149, 150]. Außerdem können die Elektronen an der Bildung von negativen  $\text{H}^-$ -Ionen sowie der Anregung und Ionisation teilnehmen [87].

Die hochenergetischen Initiierungsradikale reagieren zuerst per Reaktionskanal 1 (siehe Abb. 5.12) mit der Oberfläche.

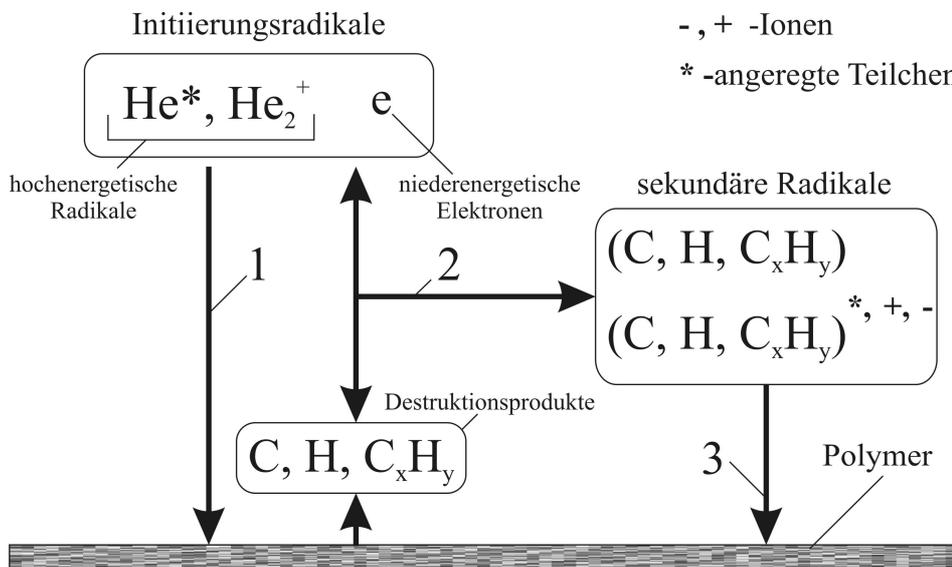


Abb. 5.12: Schematische Darstellung des plasmachemischen Prozesses der Polymerbehandlung mittels eines reinen He-Plasmas.

Die hohe potenzielle Energie dieser Radikale wird mittels Rekombinationsprozessen in die Destruktion der polymeren Ketten (z. B. Spalten von C-C-Bindungen sowie Abspalten von H-Atomen) und die Freisetzung von Destruktionsprodukten sowie der Bildung von niedergewichtigen Fragmenten des Polymers auf der Oberfläche umgesetzt. In einem zweiten

Reaktionskanal werden diese Destruktionsprodukte durch Stöße mit energetischen Initiierungsradikalen und Elektronen weiter zersetzt, angeregt und ionisiert. Der dritte Reaktionskanal dient der Zusammenwirkung der sekundären Radikale mit dem Polymer und zwar mit den freien Valenzen sowie den Fragmenten der Polymerkette.

In diesen Prozessen können Doppelbindungen ( $C=C$ ) in der Polymerkette entstehen, sogenanntes *CASING* (*cross-linking by activated species of inert gases*) sowie die Änderung des Molekulargewichts durch die Entfernung der niedergewichtigen Polymerfraktion [83, 91, 165]. Freie Valenzen auf oder in der Polymeroberfläche können sehr langlebig und reaktionsfähig sein und können dann nach der Behandlung in polare Radikale in Reaktionen mit Sauerstoff und Wasser aus der Umgebungsluft umgewandelt werden [165]. Eine unwesentliche Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie kann die Folge dieser Prozesse sein (siehe Abb. 5.9a). Kleine Anteile von  $O_2$  und  $H_2O$  können bereits in der Gasphase einer Entladung als Verunreinigungen vorhanden sein.

Mangels Sauerstoff in der Gasphase spielen die Oxidationsprozesse der Polymerkette eine untergeordnete Rolle und es werden wenig LMWOM auf der Substratoberfläche gebildet, worauf die Abwaschtests sowie AFM-Messungen deutlich hinweisen (siehe Abb. 5.10, und Tab. 5.3). Es finden strukturelle Veränderungen der oberflächennahen Schichten der Polymeroberfläche statt, was die Erhöhung des dispersen Anteils der Oberflächenenergie verursachen kann (siehe Abb. 5.9b). Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wird dabei kaum verändert.

Die hohe Gasgeschwindigkeit kann eventuell die Ansammlung von niedergewichtigen Fragmenten der Polymerkette durch die Abfuhr der an ihrer Bildung beteiligten Radikale sowie die direkte Abfuhr durch die Gasströmung beeinträchtigen. Somit können sich diese Fragmente bei niedrigerem Gasfluss und längerer Behandlungsdauer auf der Substratoberfläche ansammeln und zur ihrer besseren Benetzbarkeit mit Wasser führen [17]. Dies könnte die Ergebnisse einer Behandlung von PP-Band mit einem reinen He-Plasma in einer Vakuumkammer ohne Gasfluss erklären (siehe Abb. 5.13).

Mit zunehmender Behandlungsdauer nahm der Wasserkontaktwinkel stetig ab. Eine Sättigung bei ca.  $65^\circ$  wie bei Behandlungen mit einem Gasfluss von 7000 sccm (siehe Abb. 5.7b) wurde nicht beobachtet.

Durch die Änderung der Leistungsdichte werden im Plasma die Flüsse der aktiven Teilchen zur Substratoberfläche durch Änderung ihrer Dichte und des elektrischen Feldes beeinflusst. Dies hat die Änderung der Intensität von Destruktions- sowie Valenzbildungsprozessen zur Folge, welche die Geschwindigkeit der Veränderungen in den oberflächennahen Schichten des Polymers bestimmen. Der Charakter dieser Veränderungen wird dabei allerdings nicht beeinflusst.

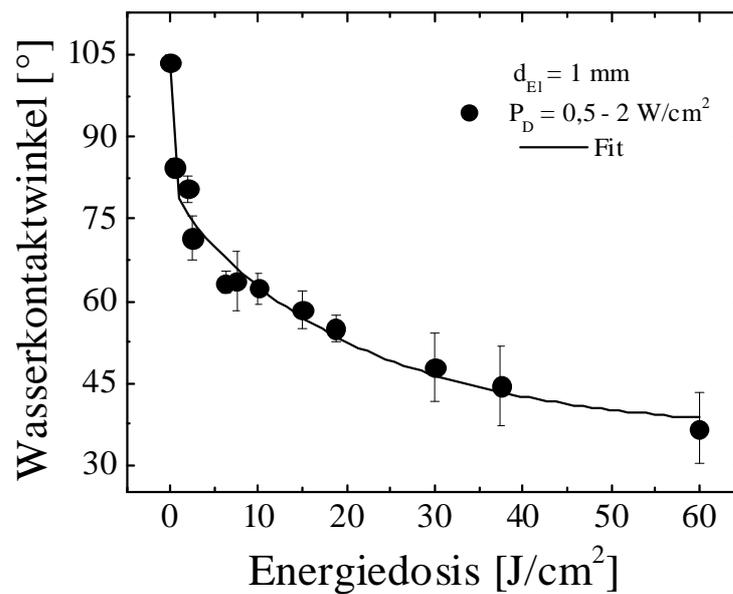


Abb. 5.13: Behandlung des PP-Bandes mit einem He-Plasma in einer geschlossenen Kammer ohne Gasfluss.

#### 5.4.4.2 Aktives Plasma

Aktive Plasmen sind im Allgemeinen komplexer als Plasmen von inerten Edelgasen wie z. B. He.  $N_2$ ,  $O_2$ - sowie  $H_2O$ -Moleküle haben viele Energieniveaus, die unter den Anregungs- und Ionisationsniveaus von He liegen (siehe dazu [147, 154]). Daher wird die Elektronenenergie im Plasma solcher Gasgemische effektiver in Rotations- sowie Vibrationsschwingungen, elektronischen Anregung und Ionisation der Moleküle der Beimischung umgesetzt. Außerdem laufen in solchen Plasmen Prozesse wie Dissoziation, Clusterbildung (Pulverbildung) und Bildung von negativen Ionen ab. Die Kinetik eines solchen Plasmas kann beliebig komplex sein.

In Bezug auf die Polymerbehandlung spielen molekulare Beimischungen eine große Rolle. Um daher einen Einblick in die Plasmakinetik eines solchen Plasmas zu bekommen, wurden

mit Hilfe des „EEDF Code“ die Gasphasen von  $N_2$ -,  $O_2$ - sowie  $H_2O$ -haltigen He-Entladungen modelliert. In Abb. 5.14 - Abb. 5.16 sind die schnellsten Elektronenstoßprozesse sowie die Reaktionsraten der Anregung von metastabilen Energieniveaus, die Bildung von atomaren Radikalen und der Ionisation dargestellt.

Die Modellrechnungen wurden für jedes Gasgemisch für einen bestimmten Bereich des elektrischen Feldes im Plasma durchgeführt, welcher sehr nahe an dem experimentell ermittelten Wert liegt. Die Ermittlung der reduzierten Feldstärke im Plasma  $E/N$  erfolgte anhand der elektrischen Messungen mit Hilfe von Gl. (4.58).

Die zahlreichen Anregungsprozesse der Rotations-, Vibrations- sowie der elektronischen Energieniveaus sind zur Vereinfachung nicht dargestellt. Es wurden nur diejenigen Elektronenstoßprozesse dargestellt, welche zur Bildung von energetischen sowie langlebigen Spezies im Plasma wie Ionen, Atome und metastabilen Zustände von besonderer Bedeutung sind. In einem  $N_2$ -haltigen He-Plasma werden z. B.  $N_2^+$ -Ionen, angeregte  $N_2$ -Moleküle in einem metastabilen  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Zustand, sowie metastabile  $He(2^{3,1}S)$ -Atome und He-Ionen durch Elektronenstoß erzeugt (Abb. 5.14).

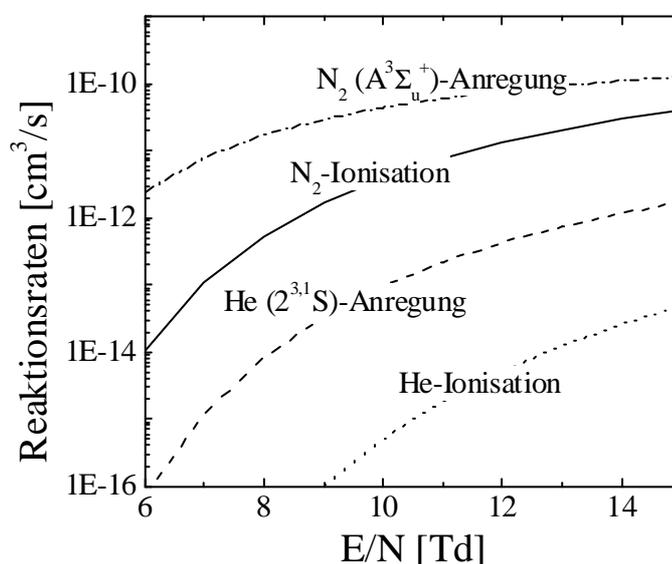


Abb. 5.14: Reaktionsraten als Funktion des reduzierten elektrischen Feldes in der Gasphase einer  $N_2$ -haltigen He-Entladung. Arbeitsdruck 760 Torr und Gastemperatur 300 K.  $N_2$ -Gehalt 1%.

Modellrechnungen zeigen, dass die Reaktionsraten der Anregung und Ionisation für  $N_2$  sind bis zu zwei Größenordnungen höher als für He. Dies ist die logische Folge daraus, dass die

Anregungs- sowie Ionisationspotentiale für He wesentlich höher sind. Das Ionisationspotential für  $N_2$  liegt bei ca. 15,6 eV, während es für He bei ca. 24,6 eV liegt. Dasselbe gilt auch für Anregungspotentiale der metastabilen Niveaus (siehe [154]). Die Modellrechnungen in [168] haben außerdem gezeigt, dass molekulare Stickstoffionen sehr schnell mit Elektronen rekombinieren und im Plasma  $N^+$ -Ionen dominant sind. In PENNING-Reaktionen werden metastabile He-Atome sehr schnell in  $N_2^+$ - sowie  $N^+$ -Ionen konvertiert ([150]). Prozesse zur  $N_2$ -Dissoziation mittels Elektronenstoß sowie PENNING-Prozesse sind in solchen Plasmen auch sehr effektiv (siehe dazu [168]). Es gibt noch eine ganze Reihe von Prozessen mit Ionen und Neutralteilchen, welche die Reaktionskinetik in einem Plasma mitbestimmen.

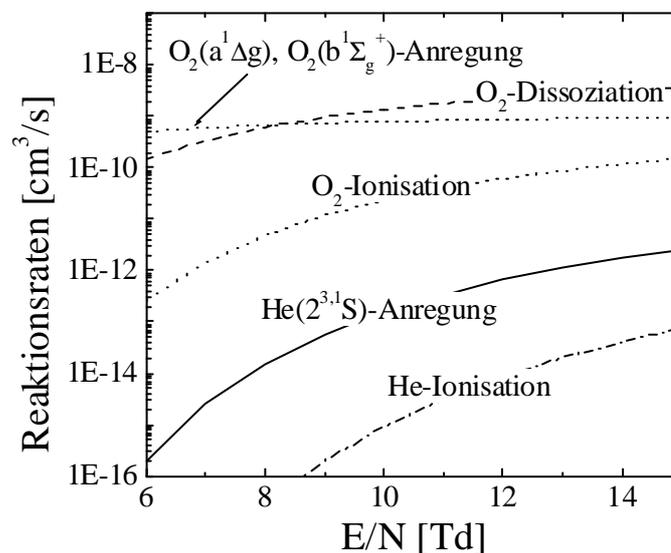


Abb. 5.15: Reaktionsraten als Funktion des reduzierten elektrischen Feldes in der Gasphase einer  $O_2$ -haltigen He-Entladung. Arbeitsdruck 760 Torr und Gastemperatur 300 K.  $O_2$ -Gehalt 1%.

Welche Teilchendichten letztendlich im Plasma in einem stationären Zustand realisiert werden, hängt natürlich von vielen anderen Parametern ab, welche hier nicht mitberücksichtigt werden können. Trotzdem lassen sich mit Hilfe der oben durchgeführten Modellrechnungen sowie den in der Literatur vorhandenen experimentellen Daten und vollständigeren Modellrechnungen eine klare Aussage darüber treffen, dass die Kinetik in einem  $N_2$ -haltigen Plasma überwiegend durch Stickstoff bestimmt wird. Somit sind in einem solchen Plasma am Behandlungsprozess überwiegend solche aktive Teilchen wie atomarer Stickstoff, angeregter molekularer Stickstoff sowie Stickstoffionen beteiligt.

Die Zugabe von Sauerstoff in die Entladung verursacht eine sehr schnelle Dissoziation von  $O_2$ -Molekülen (siehe Abb. 5.15). Die Anregungs- sowie Ionisationsprozesse für Sauerstoff erfolgen auch wesentlich schneller als für He. Wie bereits experimentelle Untersuchungen in [169] gezeigt haben, können in einem He-Plasma bereits ab einer Konzentration von 1% im Plasma bis zu  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  O-Atome erzeugt werden. Eine hohe Dichte von metastabilen  $O_2(a^1\Delta g)$ -Molekülen in einer CCRF-Entladung in einem He- $O_2$ -Gasgemisch wurde bereits in [169, 170] experimentell nachgewiesen. Die angeregten metastabilen He-Atome werden auch durch Sauerstoff im Plasma sehr schnell deaktiviert, da die Reaktionsquerschnitte solcher Prozesse sehr hoch sind ( $13 - 45 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ , [154]).

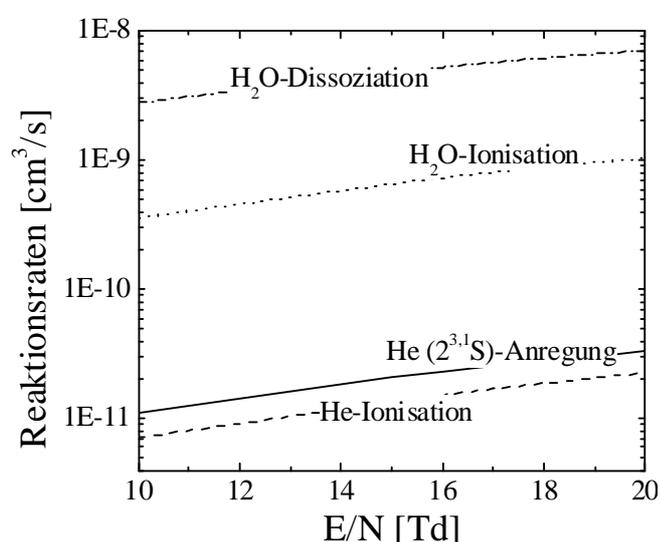


Abb. 5.16: Reaktionsraten als Funktion des reduzierten elektrischen Feldes in der Gasphase einer  $H_2O$ -haltigen He-Entladung. Arbeitsdruck 760 Torr und Gastemperatur 300 K.  $H_2O$ -Gehalt 1%.

Somit kann man sagen, dass die Reaktionskinetik des Plasmas in solchen Gasgemischen durch Sauerstoff bestimmt wird. Es werden im Plasma chemisch aktive Spezies wie O-Atome und metastabile Sauerstoffmoleküle gebildet.

Die Zugabe von  $H_2O$  in das Plasma führt zu einer sehr hohen Reaktionsrate der  $H_2O$ -Dissoziation und sorgt für die Bildung von OH-Radikalen im Plasma (siehe Abb. 5.16). Die Bildung von  $H_2O^+$ -Ionen initiiert im Plasma sekundäre Reaktionen wie z. B. intensive Bildung von OH-Radikalen [87]. Wie man Abb. 5.16 entnehmen kann, sind die Reaktionsraten der Dissoziation sowie der Ionisation von Wasser in einem  $H_2O$ -haltigen He-Plasma sehr hoch.

Modellrechnungen zeigen (siehe Abb. 5.14-Abb. 5.16), dass in allen drei Gasgemischen die Reaktionsraten der Anregung, Ionisation sowie Dissoziation der jeweiligen Beimischung zwei bis drei Größenordnungen höher als die des He-Arbeitsgases sind. Somit gehören in einem O<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>O-haltigen He-Plasma überwiegend aktive Teilchen des Molekulargases zu den Initiierungsradikalen. Laut Modell [21] gehören O-Atome und OH-Radikale zu den reaktionsfähigsten Initiierungsradikalen eines Behandlungsprozesses von PP mittels eines Nichtgleichgewichtsplasmas bei atmosphärischem Druck. N-Atome sind weniger aktiv und es existieren in der Literatur nicht viele Daten über die Reaktionskanäle des Einbaus dieser Atome in die Polymerkette. Ionen können infolge ihrer hohen potentiellen Energie prinzipiell auch einen Beitrag zur Modifikation leisten. Allerdings ist die Dichte von chemisch aktiven Teilchen wie O und OH sowie ihre Reaktionsfähigkeit wesentlich höher als diejenige der Ionen, daher wird die Rolle der Ionen in der Literatur gemindert [17]. Außerdem gibt es nicht genügend Informationen über die Ionen- Prozesse in der kondensierten Phase.

Bei einer Behandlung mit einem O<sub>2</sub>-haltigen Plasma können auf der Substratoberfläche im Wesentlichen funktionelle Gruppen wie z. B.  $C-O$ ,  $C=O$ ,  $O-C=O$ ,  $C-O-O$  and  $CO_3$  erzeugt werden [91]. Die Behandlung mit einem N<sub>2</sub>-haltigen Plasma erzeugt auf der polymeren Oberfläche funktionelle Gruppen wie z. B.  $C-N$ ,  $C=N$ ,  $C\equiv N$ ,  $N=H$  und  $H-N-H$  [91]. Eine intensivere Bildung von aktiven angeregten OH-Radikalen in H<sub>2</sub>O-haltigen Plasmen sorgt für den Einbau von polaren, OH-haltigen Gruppen wie z. B.  $O=C-OH$  auf der Oberfläche. Die Bildung dieser Radikale verursacht in erster Linie eine drastische Änderung des polaren Anteils der Oberflächenenergie (siehe Abb. 5.9a).

Die Oxidation der Polymerkette sowie die Bildung von LMWOM und sonstigen funktionellen Gruppen verursacht eine chemische Veränderung der oberflächennahen Schichten des Polymers. Dies zeigt sich deutlich in AFM-Messungen durch die Veränderung des Phasenkontrastes (siehe Abb. 5.11). Da die in das Plasma eingekoppelte Leistung die Intensität der Teilchenflüsse und insbesondere ihre Zusammensetzung bestimmt, wird die Geschwindigkeit des Behandlungsprozesse besser mit Funktionen gemäß Gl. (5.12)-(5.13) approximiert. Die zusätzlichen Glieder in diesen Gleichungen stellen die Flüsse der chemisch aktiven Teilchen zum Substrat und somit die zusätzlichen Reaktionskanäle einer Modifikation der Polymeroberfläche dar.

Um eine realitätsnahe Vorstellung über die ablaufenden Prozesse in einem Plasma sowie die Funktionalisierung der Oberfläche zu gewinnen, sollen sicherlich weitere Diagnostiken eingesetzt werden.

#### 5.4.5 Einfluss der Hohlelektroden

Die in Kapitel 3 durchgeführten Messungen an einer He-Entladung mit unterschiedlichen Elektrodenbohrungen haben keinen signifikanten Einfluss des Bohrungsdurchmessers auf die Stromdichte gezeigt. Somit wurde im Bereich der untersuchten Parameter das Auftreten eines konventionellen, ausgeprägten HCE's nicht beobachtet. Visuelle Beobachtungen sowie photographische Aufnahmen wiesen aber auf eine Ausbildung von sogenannten Plasma-Jets in den Elektrodenbohrungen hin. Die Abb. 5.17 zeigt die Ausbildung von Plasma-Jets in den Bohrungen.

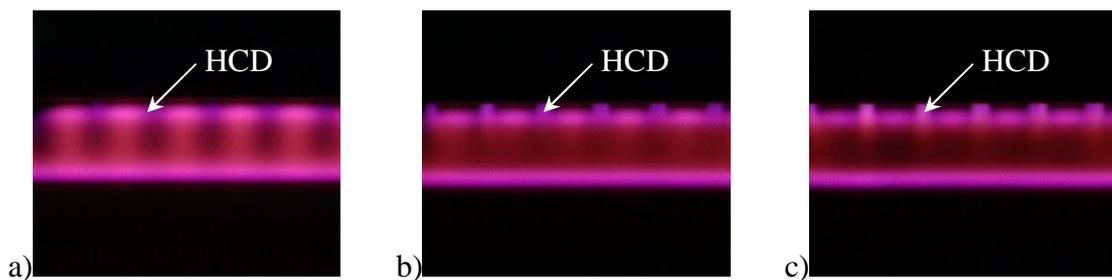


Abb. 5.17: Einfluss der eingekoppelten Leistung auf räumliche Intensitätsverteilung der Plasmaemission und Ausbildung der Hohlelektrodenentladungen einer He-Entladung mit Beimischung von  $N_2$  (1%): a)  $P_D = 15$   $W/cm^2$ , b)  $P_D = 25$   $W/cm^2$ , c)  $P_D = 35$   $W/cm^2$ . Elektrodenabstand 3 mm.

Zur besseren Anschaulichkeit wurde eine Entladung in einem He- $N_2$  Gasgemisch dargestellt, in welchem durch die kontrastreiche Farbe der Plasmaemission und eine breitere Randschicht diese Effekte am stärksten auffallen. Für alle anderen untersuchten Gaszusammensetzungen wurde kein prinzipieller Unterschied in der Jetbildung beobachtet. Der Einfluss der Bohrungen in der aktiven Elektrode zeigt sich auch in der Behandlung. Auf der Oberfläche sind lokale Einwirkungen der Hohlelektrodenentladungen zu erkennen. Die Plasma-Jets hinterlassen auf der Oberfläche einen charakteristischen Abdruck, welcher der Elektrodenlochmatrix sehr ähnlich ist (Abb. 5.18). Eine etwas intensivere lokale Behandlung von gegenüber den Bohrungen der aktiven Elektrode liegenden Bereichen des Substrates führt dazu, dass der Wasserkontaktwinkel kleiner wird.

Untersuchungen des Einflusses von Parametern wie Gaszusammensetzung, Elektrodenabstand sowie eingekoppelter Leistung auf die Jetausbildung haben gezeigt, dass prinzipiell zwei unterschiedliche Bereiche der Parametervariation existieren, in denen ein Jet-Betrieb realisiert werden kann. Eine Grenze zwischen diesen Bereichen stellt der sogenannte kritische Elektrodenabstand dar, bei welchem unter gegebenen Bedingungen die Existenzgrenze einer normalen  $\alpha$ -Entladung erreicht ist. Eine normale  $\alpha$ -Entladung kann nicht realisiert werden, wenn der Elektrodenabstand kleiner als die Randschichtdicke ist [60]. Bei Elektrodenabständen größer als der kritische Abstand werden die Jets nur unter abnormalen Bedingungen beobachtet, wenn die Strom- sowie die Leistungsdichte weit über den normalen Werten liegen. Die Erhöhung der Stromdichte und somit der Leistung in der Entladung führt dazu, dass die Intensität der Emission im Volumen nachlässt und in den Bohrungen zunimmt (siehe Abb. 5.17). Die Leistung wird im Plasma so verteilt, dass der Anteil der in den Hohlelektrodenentladungen eingekoppelten Leistung größer wird.

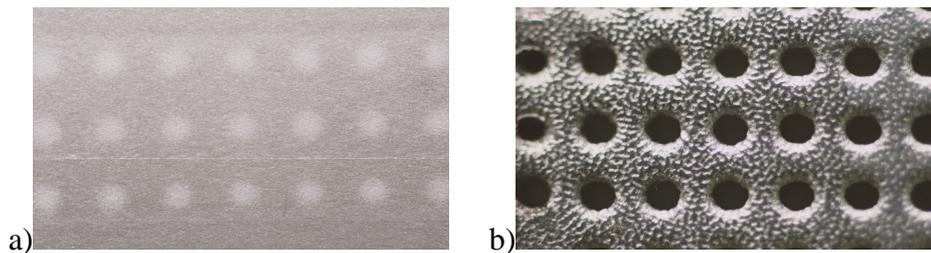


Abb. 5.18: a) Oberfläche des behandelten PP-Bandes mit einer He-Entladung (Ausschnitt, vergrößert), b) Oberfläche der aktiven Hohlelektrode (Ausschnitt, vergrößert). Gasfluss 500 sccm, Elektrodenabstand 1mm, Leistungsdichte  $P_D = 3,5 \text{ W/cm}^2$ .

Wenn der Elektrodenabstand gleich oder kleiner als der kritische Abstand ist, wird die Jetbildung bei Betriebsspannungen und Stromdichten kleiner als den normalen Werten beobachtet. Es sind nur die Jets in der Elektrodenanordnung zu sehen, der restliche Raum ist wesentlich dunkler. Die Entladung brennt bevorzugt in den Elektrodenbohrungen, da wo die Bedingungen günstiger sind. Die Entladung, welche das restliche Volumen zwischen den Elektroden füllt, ist wesentlich schwächer. Unter solchen Prozessbedingungen ist der Einfluss der Jets auf die Behandlung am stärksten. Es konnte z. B. bei einem Elektrodenabstand von 0,6 mm ein Unterschied im Wasserkontaktwinkel von ca.  $10 - 12^\circ$  (siehe Abb. 5.19) und somit der Oberflächenenergie von bis zu 10 mN/m beobachtet werden.

Der Einfluss des Bohrungsdurchmessers auf die Behandlung wurde ebenso untersucht (Abb. 5.20). Es wurden die Ergebnisse einer Behandlung von PP-Band mit der JeMPS-200 bei unterschiedlichen Bohrungsdurchmessern miteinander verglichen. Je kleiner der Bohrungsdurchmesser ist, desto weniger ausgeprägt ist der Einfluss der Plasma-Jets auf den Kontaktwinkel. Daher wurden die Behandlungen bei größeren Bohrungsdurchmessern miteinander verglichen, bei denen die Effekte am deutlichsten waren.

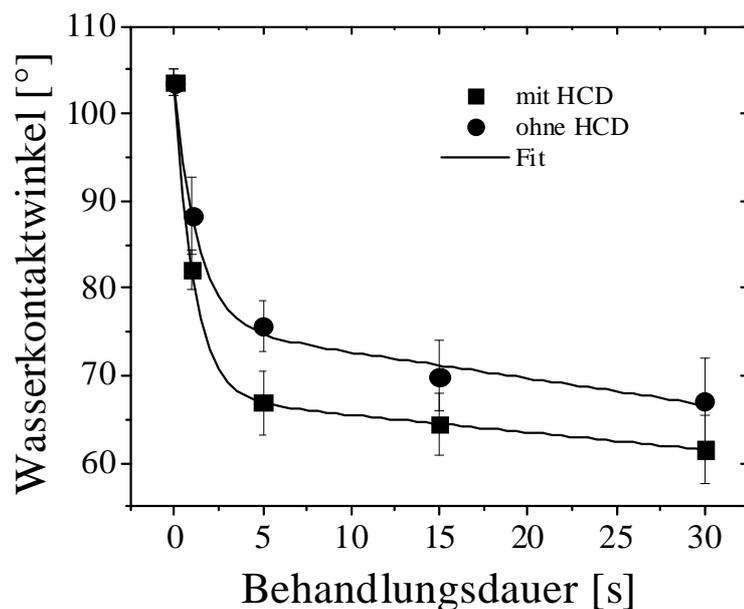


Abb. 5.19: Einfluss der Hohlelektrodenentladungen auf den Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Elektrodenabstand 0,6 mm, Leistungsdichte  $P_D = 0,5 \text{ W/cm}^2$ , Kammerbehandlung.

Aus Abb. 5.20 ist zu entnehmen, dass keine signifikanten Unterschiede in der Behandlung mit inertem- sowie aktivem Plasma bei unterschiedlichen Bohrungsdurchmessern festgestellt worden sind. Daher könnte der beobachtete Einfluss der Plasma-Jets nicht auf den konventionellen HCE zurückzuführen sein. Es könnte dabei um einen sogenannten „ $\alpha$ -HCE“ handeln, welcher unwesentlich die Stromdichte einer  $\alpha$ -Entladung beeinflusst und somit weniger ausgeprägt ist [28]. Eine Diffusion der Ladungsträger in die Bohrungen hinein verursacht die Felderhöhung in der Nähe ihrer Kanten. Die Feldlinien, welche aus der Innenwand der Bohrungen ausgehen, bilden ein Bündel. Die Felderhöhung sorgt somit für eine etwas intensivere lokale Gasanregung, welche sich in einer stärkeren Lichtemission zeigt. Ein höheres elektrisches Feld sorgt gleichzeitig für einen höheren lokalen Fluss der aktiven Teilchen zur Substratoberfläche.

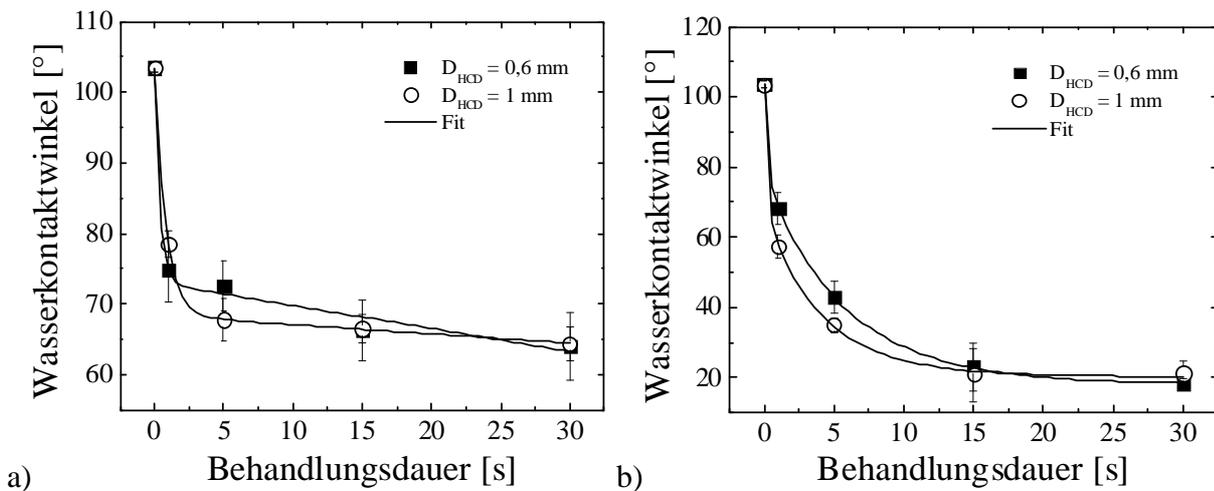


Abb. 5.20: Einfluss des Bohrungsdurchmessers auf den Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer für unterschiedliche Gasflüsse: a) 7000 sccm, b) 500 sccm. Elektrodenabstand 1 mm. Leistungsdichte  $P_D = 3,5 \text{ W/cm}^2$ .

#### 5.4.6 Einfluss des Elektrodenabstandes

Die Messungen der Stromdichte in einer  $\alpha$ -Entladung in He haben bereits auf ihre Abhängigkeit vom Elektrodenabstand hingewiesen (siehe Kapitel 4). Die Stromdichte bestimmt ihrerseits die Ladungsträgerdichte im Plasma sowie die Ionendichte und das Feld in der Randschicht. Daher wurde der Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Behandlung untersucht.

Es wurde ein PP-Band mit einer He-Entladung bei unterschiedlichen Elektrodenabständen behandelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.21 dargestellt. Die Leistungsdichte  $P_D$  wurde konstant gehalten, da ihr Einfluss auf die Behandlung bereits untersucht wurde (siehe Abschnitt 5.4.3).

Aus Abb. 5.21a ist zu sehen, dass bis zu Behandlungszeiten von 5 s bei kleinerem Elektrodenabstand höhere polare Anteile der Oberflächenenergie erreicht werden können. Ab einer Behandlungsdauer von ca. 5 s nehmen die polaren Anteile bei größeren Elektrodenabständen stärker zu. Der Kurvenverlauf entspricht demjenigen bei der Variation des Gasflusses (siehe Abb. 5.5). Die Approximation der experimentellen Daten ändert ihren Verlauf zwischen einem exponentiellen (Elektrodenabstand 1 mm) und exponentiell-hyperbolischen (Elektrodenabstand 3 mm), was auf eine Änderung des Luftanteils in der

Entladung hindeutet. Der disperse Anteil ist höher für kleinere Elektrodenabstände und alle Behandlungszeiten. Dies spricht auch für den Einfluss der Luft auf die Kinetik des Behandlungsprozesses bei Änderung des Elektrodenabstandes. Der Luftanteil in der Entladung wird durch die Änderung des Austrittsspalt (siehe Abb. 5.6) beeinflusst (Abschnitt 5.4.3).

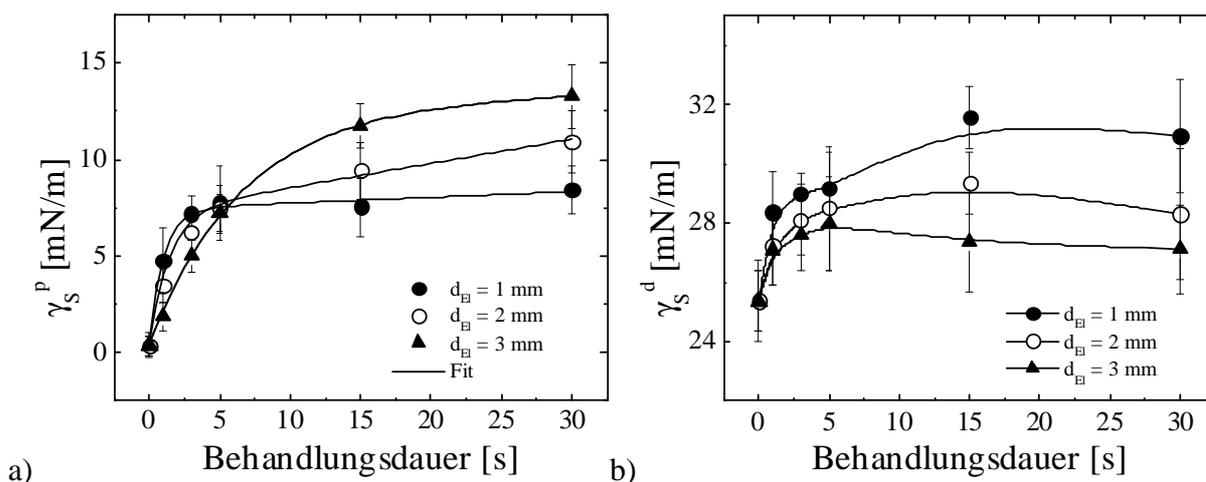


Abb. 5.21: Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer für unterschiedliche Elektrodenabstände: a) polarer- und b) disperse Anteile. Gasfluss 7000 sccm, Leistungsdichte  $P_D = 3,5 \text{ W/cm}^2$ .

Der Einfluss der Stromdichte auf den Behandlungsprozess macht sich besonders stark bei kürzeren Behandlungszeiten bemerkbar. Trotz der gleichen Leistungsdichte werden bei einem Elektrodenabstand von 1 mm höhere Werte der Oberflächenenergie erreicht. Der kleinere Luftanteil in der Entladung bei gleichen sonstigen Parametern wie Elektrodenabstand und Leistungsdichte sorgt dagegen für niedrigere Werte der Oberflächenenergie (siehe Abb. 5.5) bei kürzeren Behandlungszeiten.

Um hier Klarheit zu verschaffen, soll das Ersatzschaltbild (siehe Abb. 5.22) einer  $\alpha$ -Entladung betrachtet werden. Da die Randschicht einer  $\alpha$ -Entladung ein nahezu rein kapazitives Verhalten aufweist (siehe dazu Abschnitt 4.3.3.4), können Elektronen- sowie Ionenstrom gegen den Verschiebungsstrom in der Randschicht vernachlässigt werden. In der Plasmasäule dagegen tragen nur die Elektronen im Wesentlichen zum Stromtransport bei. Daher wird die Randschicht als eine Kapazität  $C_{Sh}$  dargestellt und die Plasmasäule als reiner ohmscher Widerstand  $R_{PC}$  (siehe Abb. 5.22b).

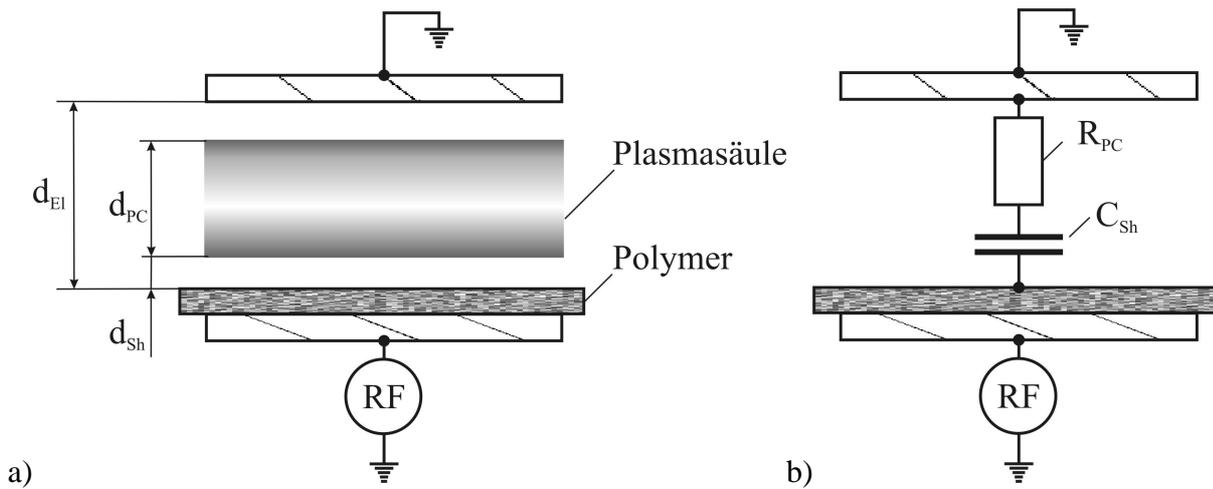


Abb. 5.22: a) Schematische Darstellung der Entladungsanordnung mit Plasma, b) vereinfachtes Ersatzschaltbild der Entladung.

Die Leistung wird somit überwiegend in die Säule eingekoppelt und die Leistungsdichte kann dann wie folgt abgeschätzt werden:

$$P_D = \frac{U_P \cdot I_P}{A_{El}} = \frac{I_P^2 \cdot R_{PC}}{A_{El}}, \quad (5.14)$$

wobei  $U_P$  die an der Entladung anliegende Spannung,  $I_P$  der Strom durch die Entladung und  $A_{El}$  der Elektrodenquerschnitt ist. Die Änderung des Elektrodenabstandes  $d_{El}$  verursacht in erster Linie die Änderung der Länge der Plasmasäule  $d_{PC}$ , da die Änderung der Randschichtdicke dagegen vernachlässigbar klein ist. Bei einer konstanten Leistungsdichte  $P_D$  und gleicher Fläche  $A$  kann dann für zwei unterschiedliche Elektrodenabstände  $d_{El}$  das Verhältnis zwischen den Stromdichten wie folgt dargestellt werden:

$$P_{D1} = P_{D2} \Rightarrow I_{P1}^2 \cdot R_{PC1} = I_{P2}^2 \cdot R_{PC2} \Rightarrow \frac{I_1}{I_2} = \frac{j_1}{j_2} = \sqrt{\frac{R_{PC2}}{R_{PC1}}}. \quad (5.15)$$

Der ohmsche Widerstand der Säule  $R_{PC}$  setzt sich aus der Leitfähigkeit des Plasmas und der Länge der Säule  $d_{PC}$  wie folgt zusammen:

$$R_{PC} = \frac{1}{\sigma_{PC}} \cdot \frac{d_{PC}}{A_{El}}, \quad (5.16)$$

wobei  $\sigma_{PC}$  die aktive (elektronische) Leitfähigkeit des Plasmas in der Säule ist. Nimmt man zur Vereinfachung an, dass die Leitfähigkeit konstant ist, bekommt man ferner, dass  $R_{PC}$  eine Funktion der Länge der Plasmasäule  $d_{PC}$  und somit auch des Elektrodenabstandes  $d_{EI}$  ist. Für zwei unterschiedlich große Elektrodenabstände, wobei  $d_{EI1} < d_{EI2}$  gilt, bekommt man laut Gl.

$$(5.15) R_{PC2} > R_{PC1} \Rightarrow j_1 > j_2.$$

Zum Beispiel erhält man für eine  $\alpha$ -Entladung in He mit einer Leistungsdichte von  $5 \text{ W/cm}^2$  und Elektrodenabständen  $d_{EI1} = 2$  und  $d_{EI2} = 3$  mm,  $j_1 / j_2 \approx 1,16$ . Gl. (5.15) - (5.16) liefern einen Wert von ca. 1,2. Eine derart gute Übereinstimmung spricht für die Zulässigkeit der oben gemachten Annahme.

Daraus folgt, dass bei einer konstanten Leistungsdichte die Stromdichte einer  $\alpha$ -Entladung mit kleinerem Elektrodenabstand höher ist. Dies verursacht eine höhere Elektronendichte im Plasma sowie eine höhere Ionendichte und ein höheres elektrisches Feld in der Randschicht. Die Dicke der Randschicht nimmt dabei ab (siehe Kapitel 4). Der Fluss der angeregten Teilchen ist von ihrer Dichte im Plasma abhängig. Der Ionenfluss wird durch ihre Dichte und die Feldstärke bestimmt. Laut Kapitel 2 kann der Anteil der in die Behandlung der Substratoberfläche umgesetzten Energie für eine  $\alpha$ -Entladung wie folgt dargestellt werden (siehe Gl. (2.4)):

$$E_{sb} = \frac{(E_s + k(T_B/T_{Diff}) \cdot E_v)}{2}. \quad (5.17)$$

Die der Oberfläche direkt zugeführte Energie  $E_s$  ist durch den Fluss der aktiven Teilchen aus der Randschicht bestimmt. Je dünner also die Randschicht und je höher der Teilchenfluss ist, desto höher ist die Energie  $E_s$ . Derjenige Anteil der Energie im Plasmavolumen, der durch die Diffusion der aktiven Teilchen bestimmt ist, wird bei einem kleineren Elektrodenabstand höher, da die charakteristische Diffusionszeit  $T_{Diff}$  kleiner wird. Außerdem sind bei einer dünneren Randschicht Ionisations- sowie Anregungsmaxima näher vor der Substratoberfläche lokalisiert. Dadurch wird der Teilchenfluss aus dem Plasma in die Randschicht und somit auch zur Oberfläche höher. All dies sorgt für eine intensivere Behandlung der polymeren Substratoberfläche durch einen höheren Fluss der aktiven Teilchen aus dem Plasma zur

Substratoberfläche und zwar bei einem kleineren Elektrodenabstand und konstanter Leistungsdichte.

Der Elektrodenabstand kann allerdings nicht beliebig klein gewählt werden, da er durch Stabilitäts- sowie Existenzbedingungen einer  $\alpha$ -Entladung begrenzt ist. Die optimale Leistungseinkopplung in eine  $\alpha$ -Entladung ist nur dann gewährleistet, wenn der Elektrodenabstand mindestens so groß wie die Randschicht ist [60]. Dies hat damit zu tun, dass die Verluste der Elektronen bei einem kleinen Elektrodenabstand höher sind. Wenn die Amplitude der Driftoszillationen so groß wie der Elektrodenabstand wird, werden die Verluste der Elektronen umso größer. Daher geht ein Teil der eingekoppelten Energie durch Verlust der energetischen Elektronen verloren. Ein Elektronenverlust verursacht eine Felderhöhung im Plasma, was zur Instabilitäten bei höheren Leistungsdichten führen kann [60, 155, 158, 171]. Die Entladung schlägt dabei bevorzugt in die  $\gamma$ -Entladung um.

#### 5.4.7 Optimierte Behandlungsprozesse

Aus der oben durchgeführten Analyse des Einflusses solcher Parameter wie Gasfluss, seine Zusammensetzung, Elektrodenabstand und zugeführte Leistung können die folgenden Schlussfolgerungen gemacht werden:

- zu einer signifikanten Erhöhung der Oberflächenenergie eines Polymers in einem Behandlungsprozess mittels einer drastischen Änderung des polaren Anteils soll ein chemisch aktives Plasma eingesetzt werden.
- zum Erreichen von hohen Werten der Oberflächenenergie und bei gleichzeitiger Langzeitstabilität der Behandlungseffekte bei kurzen Behandlungszeiten sollen die Prozesse mit einer hohen Leistungsdichte in der Entladung und kleineren Elektrodenabständen gefahren werden.
- zur Erhöhung der Oberflächenenergie mittels einer Änderung des dispersen Anteils, bei einer vernachlässigbar kleinen Bildung von LMWOM auf Substratoberfläche, sollen zur Behandlung Prozesse mit inerten Plasmen eingesetzt werden.

Daher wurde nach solchen Prozessen gesucht, welche entweder durch einen hohen Anteil eines molekularen Gases oder eine hohe Leistungsdichte in der Entladung die

Oberflächenenergie eines polymeren Substrats signifikant erhöhen können. Der Elektrodenabstand wurde zu 1 mm festgelegt.

Aus einer ganzen Reihe von Behandlungsversuchen werden nur diejenigen diskutiert, welche einen stabilen Betrieb der Plasmaquellen ermöglichen und praktisch interessant sind.

#### 5.4.7.1 Inertes Plasma

In Kapitel 4 wurde bereits der Einfluss des Dielektrikums auf die normale Stromdichte einer CCRF-Entladung untersucht. Außerdem hat ein Dielektrikum eine stabilisierende Wirkung auf die Entladung und macht den Bereich der Leistungseinkopplung breiter [60]. Es wirkt wie eine kapazitive Last, die in Reihe mit der Entladung geschaltet ist. Da das PP-Band eine Dicke von ca. 1 mm hat und selbst wie eine kleine Kapazität wirkt, wurde ohne weitere Maßnahmen die Behandlung des PP-Bandes mit relativ hohen Leistungsdichten realisiert. Die Ergebnisse einer Behandlung mit einem He-Plasma sind in Abb. 5.23 dargestellt.

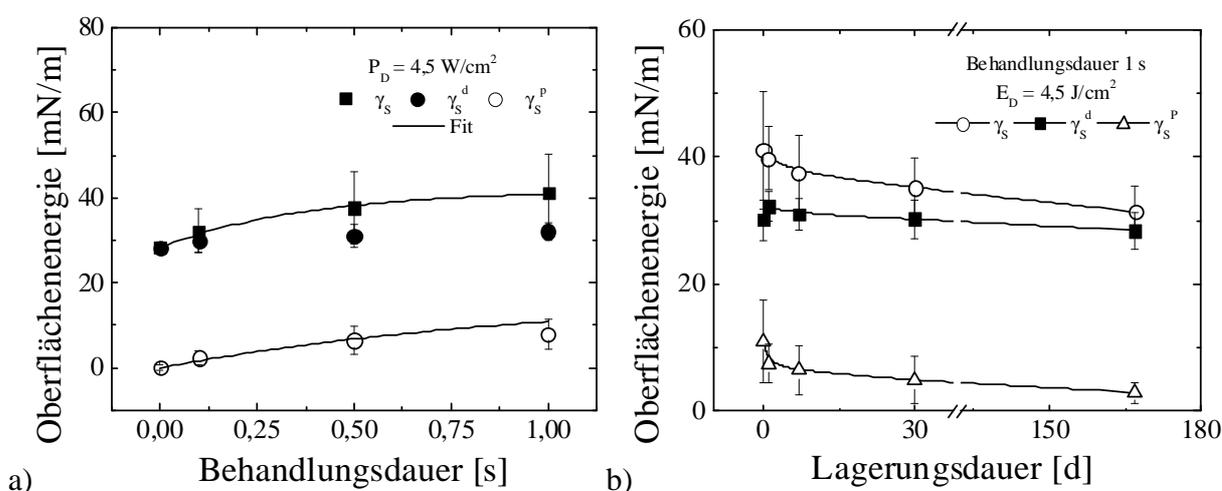


Abb. 5.23: Oberflächenenergie des PP-Bandes in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). He, Gasfluss 7000 sccm.

Es werden Werte der Oberflächenenergie von ca. 41 mN/m bereits nach einer Sekunde Behandlungsdauer erreicht. Ein leichter Anstieg des polaren Anteils könnte auf die Bildung von LMWOM sowie auf erst nach der Behandlung ablaufende Prozesse in der Umgebungsluft hindeuten (siehe Abschnitt 5.4.4.1). Die direkt nach der Behandlung erzielten Effekte sind resistent gegen Abwaschen (siehe Tab. 5.4), was auf eine unwesentliche Bildung von LMWOM auf der Oberfläche hindeuten kann.

Die Behandlungseffekte wurden nach einer Lagerungsdauer von über 5 Monaten nahezu vollständig eliminiert.

Tab. 5.4: Oberflächenenergie der behandelten Proben des PP-Bandes vor und nach einem Abwaschtest im Vergleich.

N	Gasgemisch	$P_D$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$T_B$ [s]	nach Behandlung [mN/m]			gewaschen [mN/m]		
				$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
1	He (7000 sccm)	4,5	1	41,1 ± 8,7	30,1 ± 2,6	11 ± 6,1	41,2 ± 5,4	33,6 ± 3,3	7,6 ± 2,1

Die Oberflächenenergie fällt innerhalb der ersten Woche rasch ab. Dieses Verhalten ist typisch für die meisten im Plasma behandelten Polymere. Was allerdings die Ursache eines solchen Verhaltens ist, lässt sich an dieser Stelle auf Grund fehlender Informationen nicht definitiv sagen. Dazu sind sicherlich weitere Untersuchungen der Zusammensetzung der oberen Polymerschichten notwendig.

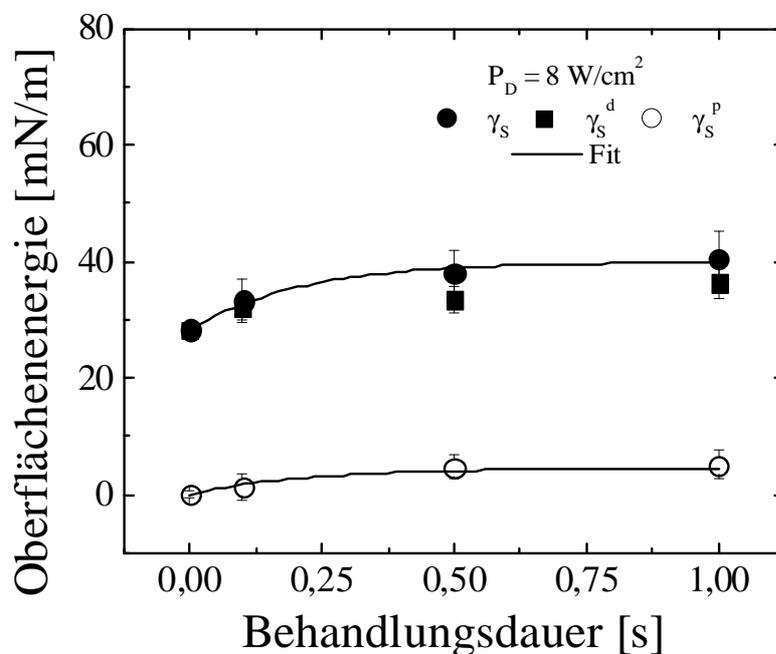


Abb. 5.24: Oberflächenenergie des PP-Bandes in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Ar, Gasfluss 5000 sccm.

Daher können solche Plasmen z.B. in einem *in-line* Verfahren eingesetzt werden, wo keine Oxidation der Oberfläche und eine gute Haftung von nichtpolaren Klebern oder Lacken gewünscht ist. Anstatt He kann für die Behandlungsprozesse auch Ar eingesetzt werden (siehe Abb. 5.24). Dabei können identische Behandlungseffekte beobachtet werden. Trotz einer wesentlich höheren Leistungsdichte im Plasma liegt der Sättigungswert der Oberflächenenergie bei ca. 41 mN/m. Dies entspricht dem qualitativen Bild des Behandlungsprozesses mit inerten Plasmen (siehe Abschnitt 5.4.4.1).

#### 5.4.7.2 O<sub>2</sub>-haltiges Plasma

Eine intensivere Oxidation der polymeren Oberfläche durch aktivierten, atomaren Sauerstoff ist der Kern der heutigen Koronatechnologie. Der Einbau von Sauerstoff in die oberen Schichten des Polymers ermöglicht das Erreichen von sehr hohen Werten des polaren Anteils der Oberflächenenergie. Die Oxidationsprozesse spielen dabei eine wichtige Rolle. Da die chemische Aktivität von angeregtem atomaren Sauerstoff wesentlich höher als diejenige von molekularem ist [21], sind die Prozesse der Bildung von atomaren Sauerstoff in O<sub>2</sub>-haltigen Plasmen von besonderer Bedeutung. Die wichtigsten Reaktionskanäle in der Gasphase eines O<sub>2</sub>-haltigen He-Plasmas wurden bereits oben diskutiert (siehe Abschnitt 5.4.4.2). Ausführliche Informationen sowie Querschnitte sind in der Literatur zu finden. Im einem Edelgasplasma, wo die hochenergetische Metastabile vorhanden sind, werden auch PENNING-Reaktionen infolge ihrer sehr hohen Querschnitte eine große Rolle spielen [147, 154].

Es ist bereits bekannt, dass längere Behandlungszeiten mit sauerstoffhaltigen Plasmen für eine intensivere Bildung von LMWOM auf der Polymeroberfläche sorgen. Darauf wurde in einigen Arbeiten hingewiesen [14, 17, 45]. Die Ursache hierfür könnte der bereits oben erwähnte Effekt der Ansammlung von niedergewichtigen Fragmenten der Polymerkette auf der Oberfläche sowie ihre anschließende Oxidation durch Sauerstoff sein. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit kürzere Behandlungszeiten von maximal einigen Sekunden untersucht. Die Ergebnisse einer Behandlung des PP-Bandes mit einem O<sub>2</sub>-haltigen He-Plasma sind in Abb. 5.25 dargestellt.

Ein relativ hoher Sauerstoffgehalt in der Entladung sorgt dafür, dass bereits innerhalb einer Sekunde Behandlungszeit eine Oberflächenenergie von über 50 mN/m erreicht werden kann.

Nach einer Lagerungsdauer von 5 Monaten liegt die Oberflächenenergie immer noch bei 42 mN/m. Dagegen wurden nach einer Koronabehandlung in Luft bereits nach einer Lagerungsdauer von 3 Monaten Werte  $\leq 35$  mN/m erhalten [14, 26, 45, 94-96].

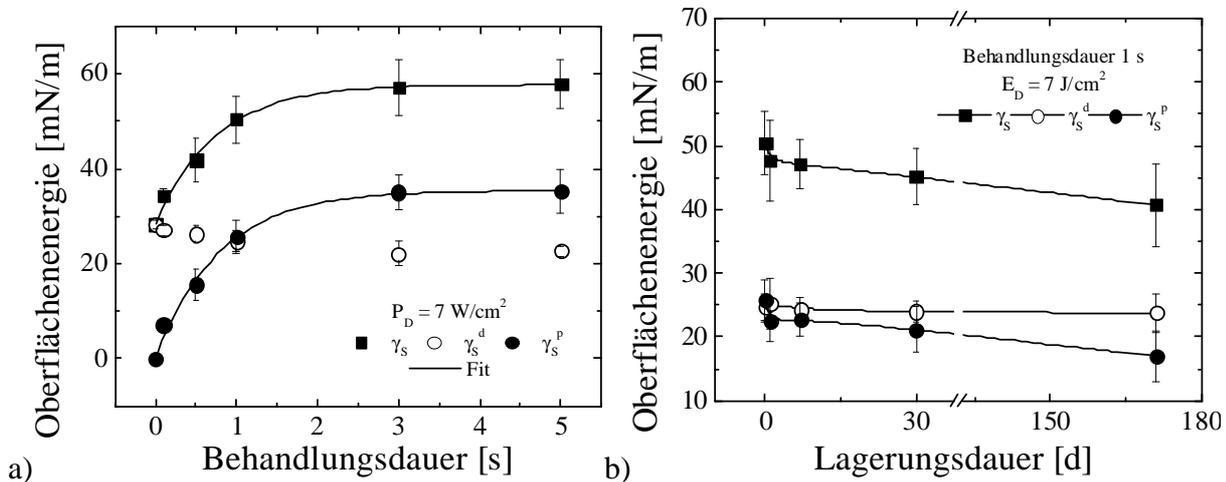


Abb. 5.25: Oberflächenenergie des PP-Bandes in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). He + O<sub>2</sub> (5%), Gasfluss 1000 sccm.

Eine Behandlung mit einem O<sub>2</sub>-haltigen Ar-Plasma wurde auch realisiert. Allerdings hat eine Ar-Entladung einen wesentlich engeren Bereich der Leistungseinkopplung als eine He-Entladung. Aufgrund einer niedrigeren Thermoleitfähigkeit von Ar wurden etwas höhere Gastemperaturen in der Entladung beobachtet. Die spektroskopische Messungen der Gastemperatur in Ar in Arbeit [122] haben auch eine stärkere Gaserhitzung dokumentiert. Infolge einer intensiveren Gaserwärmung entstehen sogenannte ionisations-thermische Instabilitäten, welche zu einer Kontraktion der Entladung führen [73]. Daher sind wesentlich höhere Gasflüsse für einen stabilen Betrieb mit Ar notwendig.

Die Stabilitätsbedingungen begrenzen außerdem den O<sub>2</sub>-Gehalt in der Entladung. Daher lassen sich stabile Ar-Entladungen nur mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt realisieren, der niedriger als bei He-Entladungen ist. Niedrigere Werte der Oberflächenenergie sind daraus die Folge (siehe Abb. 5.26). Trotzdem sind Werte über 45 mN/m innerhalb einer Sekunde Behandlungsdauer erreichbar.

Die Erhöhung des polaren Anteils infolge einer Bildung von LMWOM wurde bereits oben diskutiert. Abwaschtests wiesen darauf hin, dass sogar bei kürzeren Behandlungszeiten von

nur 0,1 s die Bildung von LMWOM für eine drastische Änderung des polaren Anteils verantwortlich ist. Die Behandlungseffekte lassen sich nahezu vollständig, wie nach einer Behandlung mit lufthaltigen Plasmen, nach einem Abwaschtest eliminieren.

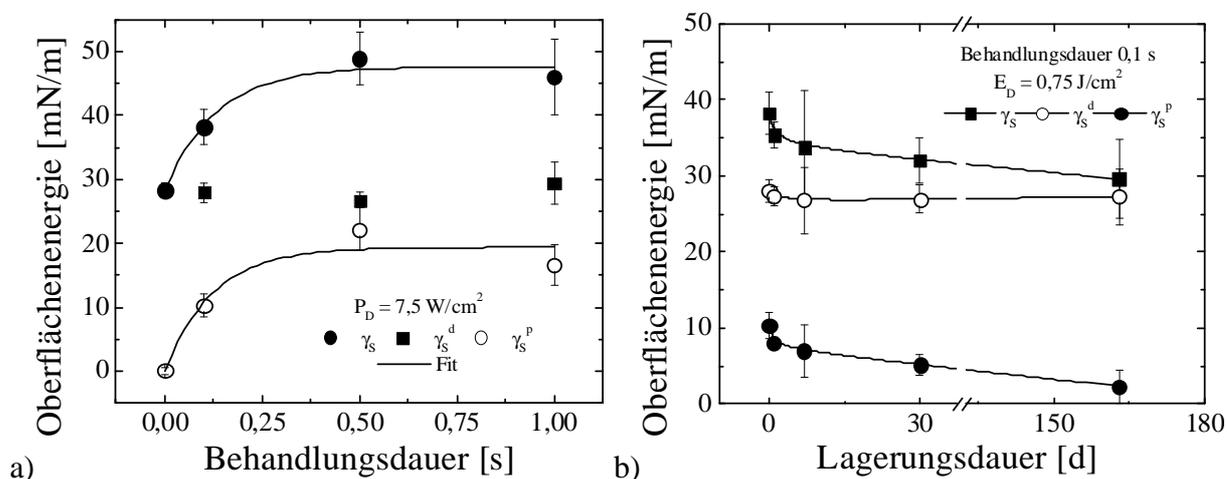


Abb. 5.26: Oberflächenenergie des PP-Bandes in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). Ar + O<sub>2</sub> (1,6%), Gasfluss 3000 sccm.

Wie die Oxidation der Oberfläche und insbesondere die Bildung von LMWOM die Haftung von Lacken und Klebern dabei beeinträchtigen kann, soll noch untersucht werden.

### 5.4.7.3 N<sub>2</sub>-haltiges Plasma

Das Aminieren der Oberfläche wurde seit langer Zeit zur Hydrophilierung im Niederdruckbereich angewendet [91]. Behandlungen mit N<sub>2</sub>-haltigen Plasmen unter atmosphärischem Druck sind bereits mit DBD, *surface discharge* sowie APGD realisiert worden. Die Bildung von amino- und imino-Gruppen auf der Oberfläche erhöht die Oberflächenenergie. Die Reaktionskinetik der Gasphase eines N<sub>2</sub>-haltigen He-Plasmas wurde bereits oben diskutiert (siehe Abschnitt 5.4.4.2). Außer Elektronenstoßreaktionen spielen in solchen Plasmen auch PENNING-Reaktionen eine große Rolle [150, 154].

Stickstoffhaltige He-Entladungen sind wesentlich anfälliger gegen Kontraktion als z. B. O<sub>2</sub>-haltige [28]. Stabile Entladungen mit einer Leistungsdichte über 2,5 – 3 W/cm<sup>2</sup> und einem N<sub>2</sub>-Gehalt von über 0,5% lassen sich nicht mehr realisieren. Die erreichbaren Werte der Oberflächenenergie sind dementsprechend niedriger. Die Ergebnisse einer Behandlung des PP-Bandes in einem N<sub>2</sub>-haltigen He-Plasma sind in Abb. 5.27 dargestellt.

Die begrenzte Leistungseinkopplung hat mit den Stabilitätsbedingungen einer  $\alpha$ -Entladung zu tun. Kleine Beimischungen von Stickstoff können für wesentlich höhere Elektronendichten im He-Plasma sorgen (siehe dazu [168]). Außerdem zeigen die Berechnungen mit dem „EEDF Code“, dass die Ionisationsfrequenz im Plasma bei einer kleineren Beimischung von  $N_2$  relativ stark im Vergleich zu einer reinen He-Entladung ansteigt.

In Kapitel 4 wurde bereits gezeigt, dass höhere Elektronendichten im Plasma höhere Ionendichten und somit ein höheres elektrisches Feld in der Randschicht verursachen, was zu einer Kontraktion oder einem Übergang in eine  $\gamma$ -Entladung infolge eines sogenannten „Durchschlages“ der Randschicht führen kann (siehe Abschnitt 4.3.4).

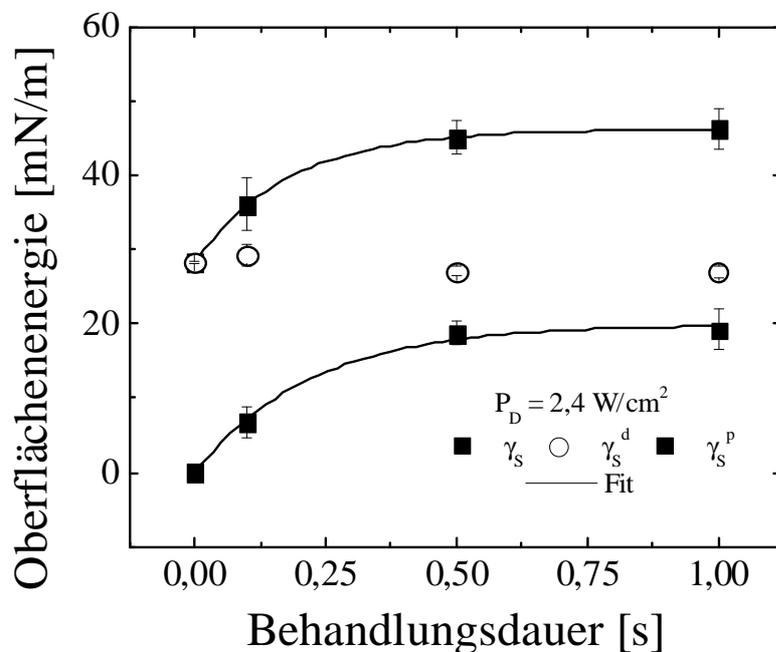


Abb. 5.27: Oberflächenenergie des PP-Bandes in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. He +  $N_2$  (0,3%), Gasfluss 1000 sccm.

Die Zugabe von kleinen Mengen Stickstoff zum Argon wirkt dagegen stabilisierend. Die mit dem „EEDF Code“ berechnete Ionisationsfrequenz im Plasma sinkt, was auch zu vermuten war. Der Einfluss des Molekulargases auf die Ionisationsfrequenz in einer CCRF-Entladung in einem Edelgas wurde bereits in Abschnitt 4.3.1 diskutiert. Daher wurden die Behandlungsprozesse mit  $N_2$ -haltigen Ar-Entladungen mit höheren Leistungsdichten im Plasma realisiert (siehe Abb. 5.28).

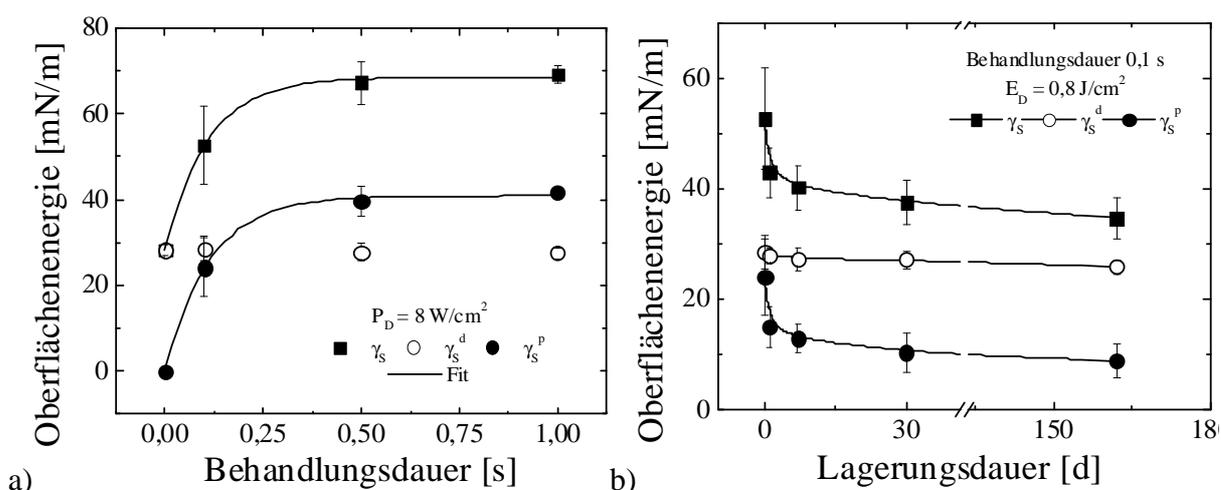


Abb. 5.28: Oberflächenenergie des PP-Bandes in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). Ar + N<sub>2</sub> (0,3%), Gasfluss 3000 sccm.

Bereits nach einer Behandlungsdauer von 0,1 s werden Werte über 52 mN/m erreicht. Nach einer Lagerung von 1 Monat bleibt eine Oberflächenenergie von über 38 mN/m erhalten. Die Abwaschtests zeigen, dass die Behandlungseffekte nicht stabil genug sind (Tab. 5.5). Die Ursache hierfür ist noch unklar. Der Einsatz von Diagnostiken zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche könnte dabei sehr hilfreich sein.

Tab. 5.5: Oberflächenenergie der behandelten Proben des PP-Bandes vor und nach einem Abwaschtest im Vergleich.

N	Gasgemisch	$P_D$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$T_B$ [s]	nach Behandlung [mN/m]			gewaschen [mN/m]		
				$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
2	Ar + N <sub>2</sub> (0,3%)	8	0,1	52,6 ± 8,7	28,5 ± 2,5	24,1 ± 6,2	35,7 ± 2,6	30,4 ± 2,0	5,3 ± 0,8

#### 5.4.7.4 H<sub>2</sub>O-haltiges Plasma

Die Prozessgase (Ar und He) wurden durch eine mit Wasser gefüllte Glasflasche geleitet. Der Gehalt des Wasserdampfes im Gasgemisch wurde aus der zeitlichen Gewichtsabnahme der Glasflasche bestimmt. Um die Kondensation des Wasserdampfes in dem System zu vermeiden, wurden die Gasleitungen inklusive Plasmaquelle JeMPS-200 mit einem

Thermoband auf ca. 30° C konstant gehalten. Die Messunsicherheit bei der Bestimmung des Wassergehaltes im Gasgemisch bedingt durch kleine Temperaturschwankungen an den Gasleitungen sowie den statistischen Fehler lag unter 15 %.

Wasser hat einen starken Einfluss auf die Plasmakinematik. Die Bildung von negativen Ionen  $H^-$  verursacht eine Felderhöhung im Plasma. Die gemessenen sehr hohen Werte der Durchbruchs- sowie Betriebsspannung (siehe Kapitel 4) bestätigen dies. Eine wesentlich kleinere Randschichtdicke als in  $O_2$ - und  $N_2$ -haltigen Plasmen könnte auf einen Einfluss der Bildung von negativen Ionen auf den Stromtransport in der Entladung hindeuten. In solchen Plasmen wurde bereits experimentell eine Verkleinerung der Randschichtdicke beobachtet, die auch theoretisch vorhergesagt wurde [60]. Dies verursacht wesentlich höhere Ionendichten sowie ein hohes elektrisches Feld in der Randschicht. Bei relativ hohen Leistungsdichten von ca. 10 - 15  $W/cm^2$  neigen solche Entladungen zur Filamentbildung, was die Homogenität der Behandlung beeinträchtigt. Eine kleine Zugabe von Stickstoff in die Entladung ermöglicht die Leistungseinkopplung bis zu 19  $W/cm^2$  zu erhöhen.

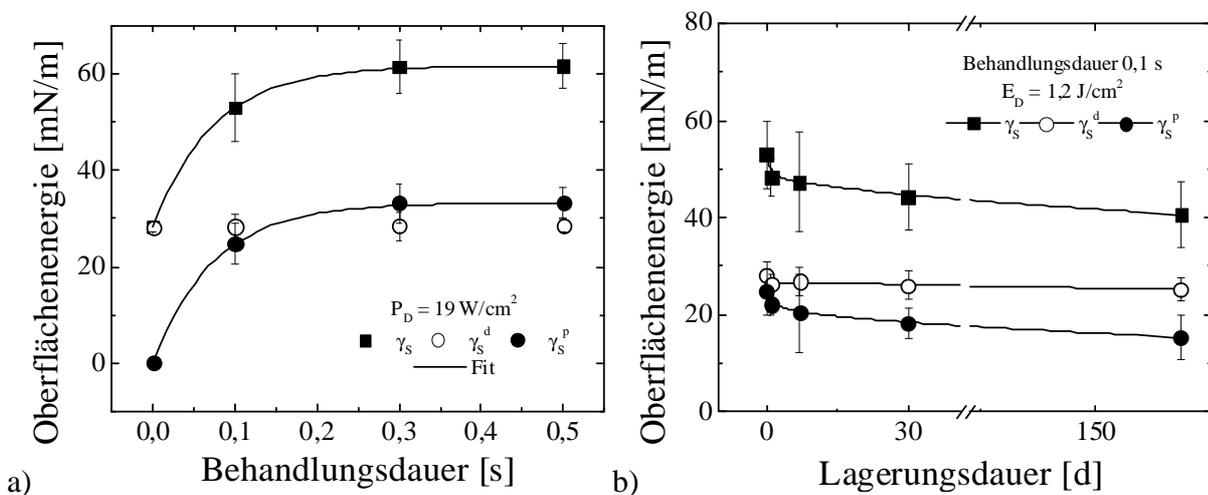


Abb. 5.29: Oberflächenenergie des PP-Bandes in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). He +  $H_2O$  (3%) +  $N_2$  (1%), Gasfluss 1000 sccm.

Die Ursache dieses Stabilisierungseffektes ist noch ungeklärt. Im Gegensatz zu CCRF-Entladungen machen bereits sehr geringe Mengen von Molekulargasen wie  $N_2$  oder  $O_2$  in der He-Entladung eine homogene Behandlung mit APGD's nicht möglich [172]. Dies macht CCRF-Entladungen in Edelgasen besonders interessant.

Bereits nach 0,1 s Behandlungszeit werden Oberflächenenergien über 50 mN/m erreicht. Nach einer Lagerungszeit von über 5 Monaten bleiben Werte über 42 mN/m erhalten. Sogar nach einem Abwaschtest bleiben Werte über 42 mN/m bestehen. Eine längere Behandlung von 0,5 s ermöglicht Werte von über 60 mN/m zu erreichen (siehe Abb. 5.29a). Behandlungen mit H<sub>2</sub>O-haltigen Ar-Entladungen wurden auch realisiert. Etwas höhere Gasflüsse und ein zusätzliches Dielektrikum als kapazitive Last zwischen den Elektroden ermöglichten, Entladungen mit einer Leistungsdichte von bis zu 10 W/cm<sup>2</sup> zu realisieren (siehe Abb. 5.30).

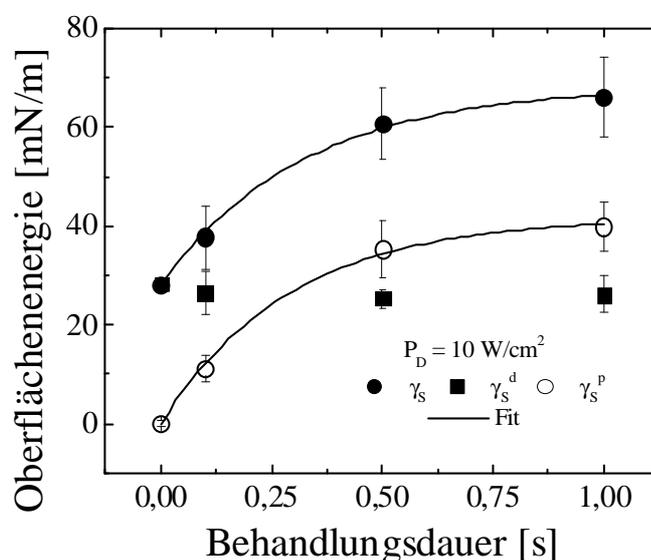


Abb. 5.30: Oberflächenenergie des PP-Bandes in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Ar + H<sub>2</sub>O (3,8%), Gasfluss 3000 sccm.

Werte von über 60 mN/m werden bereits nach 0,5 s erreicht. Die Langzeitstabilität ist etwas schlechter als nach einer Behandlung mit einer He-Entladung und beim Abwaschtest schneiden die Proben auch etwas schlechter ab (siehe Tab. 5.6). Die ca. 50% geringere Leistungsdichte in der Entladung kann dafür die Ursache sein.

Aufgrund einer hervorragenden Entladungsstabilität gelang es, eine He-Entladung mit einem Wassergehalt von mehr als 10% zu realisieren. Auf Grund einer sehr hohen Gastemperatur war allerdings eine statische Behandlung von PP-Band nicht möglich. Innerhalb der kürzesten Behandlungszeit von 0,1 s wurde die Oberfläche des Bandes bereits zum Aufkochen gebracht. Prinzipiell könnten jedoch Prozesse mit einem hohen Wassergehalt im Plasma für eine schnelle *in-line* Behandlung geeignet sein.

Tab. 5.6: Oberflächenenergie der behandelten Proben des PP-Bandes vor und nach einem Abwaschtest im Vergleich.

N	Gasgemisch	$P_D$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$T_B$ [s]	nach Behandlung [mN/m]			gewaschen [mN/m]		
				$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
1	He + H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>	19	0,1	53,0 ± 6,4	28,3 ± 2,3	24,7 ± 4,1	42,4 ± 9,3	28,8 ± 4,1	13,6 ± 5,2

### 5.4.8 Behandlung von PP-Membranen

Die Ergebnisse einer Behandlung einer PP-Membrane sind in Abb. 5.31a dargestellt.

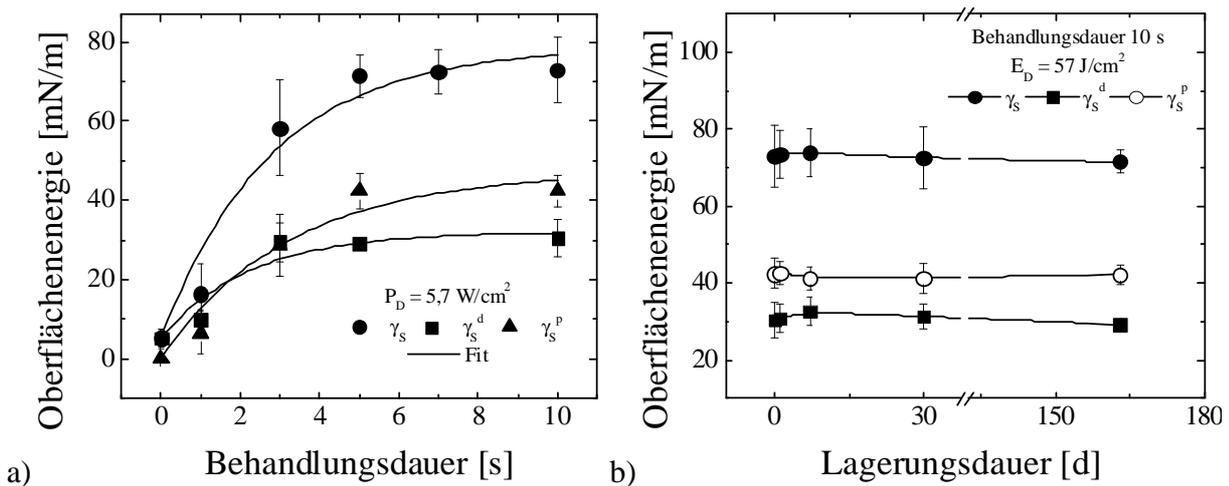


Abb. 5.31: Oberflächenenergie der PP-Membrane in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). He + H<sub>2</sub>O (3%) + N<sub>2</sub> (1%), Gasfluss 1000 scem.

Trotz einer sehr hohen Sensibilität dieses Werkstoffes gegen thermische Belastungen konnte eine beschädigungsfreie Behandlung mit einem H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>-haltigem He-Plasma bei einer relativ hohen Leistungsdichte durchgeführt werden. Mittels optischer Untersuchungen mit Hilfe eines optischen Mikroskops konnten keine lokale Einschmelzungen oder Verfärbungen der Oberfläche festgestellt werden. Innerhalb der ersten 10 s wird eine Sättigung der Oberflächenenergie bei einem Wert von über 72 mN/m erreicht. Beide Anteile der Oberflächenenergie werden dabei verändert. Ein starker Anstieg des dispersen Anteils weist auf eine spezifische Zusammensetzung dieses Werkstoffes hin. Nach einer Lagerung der

Proben über 5 Monate zeigt sich keine signifikante Änderung des energetischen Zustandes der Oberfläche (siehe Abb. 5.31b).

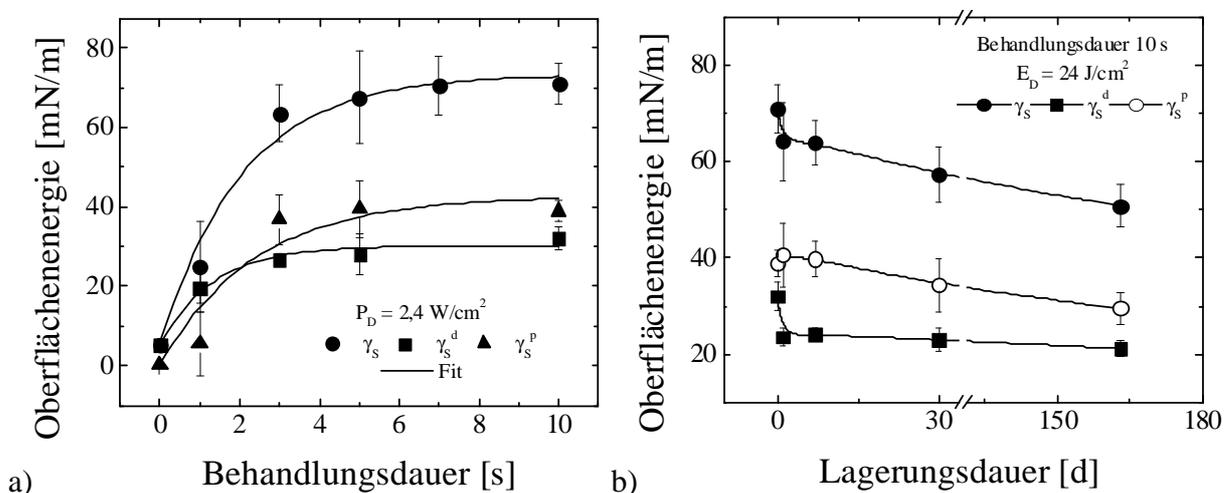


Abb. 5.32: Oberflächenenergie der PP-Membrane in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). Ar + N<sub>2</sub> (0,3%), Gasfluss 3000 sccm.

Die Ergebnisse einer alternativen Behandlung mit einem N<sub>2</sub>-haltigen Ar-Plasma sind in Abb. 5.32 dargestellt. Trotz einer niedrigeren Energiedosis weisen auch diese behandelten Proben eine gute Langzeitstabilität auf (siehe Abb. 5.32b).

Tab. 5.7: Oberflächenenergie der behandelten Proben der PP-Membrane vor und nach einem Abwaschtest im Vergleich.

N	Gasgemisch	$P_D$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$T_B$ [s]	nach Behandlung [mN/m]			gewaschen [mN/m]		
				$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
1	He + H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>	5,7	10	73,0 ± 7,6	30,5 ± 4,2	42,4 ± 3,5	7,9 ± 4,7	7,6 ± 4,1	0,3 ± 0,8
2	Ar + N <sub>2</sub>	2,4	10	71,0 ± 7,2	32,1 ± 3,9	39,0 ± 3,3	5,8 ± 0,8	5,7 ± 0,7	0,1 ± 0,5

Allerdings werden die erzielten Behandlungseffekte nach einem Abwaschtest nahezu vollständig eliminiert (siehe Tab. 5.7). Die Gründe für dieses Verhalten könnten in der spezifischen Zusammensetzung sowie Beschaffenheit dieses porösen Werkstoffes liegen. Die

Ursache dieses Phänomens ist noch ungeklärt und es besteht hier definitiv noch ein Forschungsbedarf.

#### 5.4.9 Behandlung von PP-Folie

Die Behandlungsergebnisse einer kommerziell erhältlichen PP-Folie mit einem H<sub>2</sub>O-haltigen He- sowie N<sub>2</sub>-haltigen Ar-Plasma sind in Abb. 5.33 und Abb. 5.34 dargestellt. Die Behandlungseffekte zeigen relativ gute Stabilität bei einer attraktiven Energiedosis unter 1 J/cm<sup>2</sup>. Die Oberflächenenergie bleibt über 38 mN/m innerhalb eines Monats der Lagerung. Höhere Werte der Oberflächenenergie über 50 mN/m hinaus können bereits nach einer Behandlungszeit von 1 s erreicht werden.

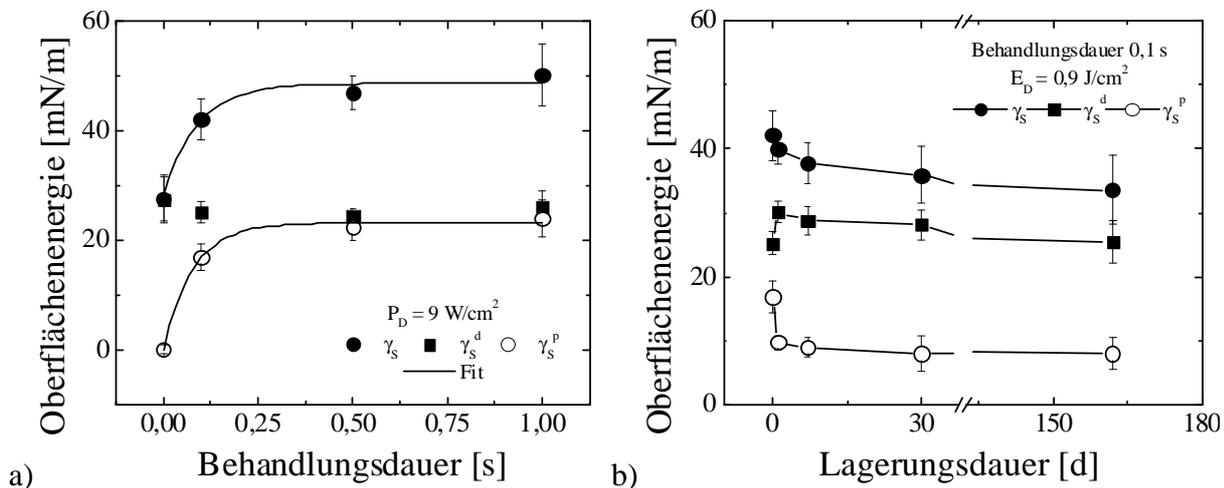


Abb. 5.33: Oberflächenenergie der PP-Folie in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). He + H<sub>2</sub>O (3%) + N<sub>2</sub> (1%), Gasfluss 1000 sccm.

Die Stabilität der Behandlungseffekte nach einem Abwaschtest (siehe Tab. 5.8) ist genauso mangelhaft wie bei Behandlungen von PP-Band bei gleichen Leistungsdichten. Bei einer Dicke von 30  $\mu\text{m}$  gestaltet sich die Behandlung dieser Folien bei höheren Leistungsdichten und somit bei hohen thermischen Belastungen im statischen Betrieb etwas komplizierter.

Kürzere Behandlungszeiten als 0,1 s lassen sich nicht einfach durch das Pulsen des Generators realisieren. Prinzipiell soll aber die Behandlung bei höheren Leistungsdichten in einem *in-line* Prozess möglich sein, da durch die Steuerung der Foliengeschwindigkeit wesentlich kürzere Behandlungszeiten erreicht werden können und somit die thermische

Belastung der Folie minimiert werden kann. Da bereits die o. a. Ergebnisse einer statischen Behandlung viel versprechend sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine weitere Optimierung und eine *in-line* Behandlung verzichtet.

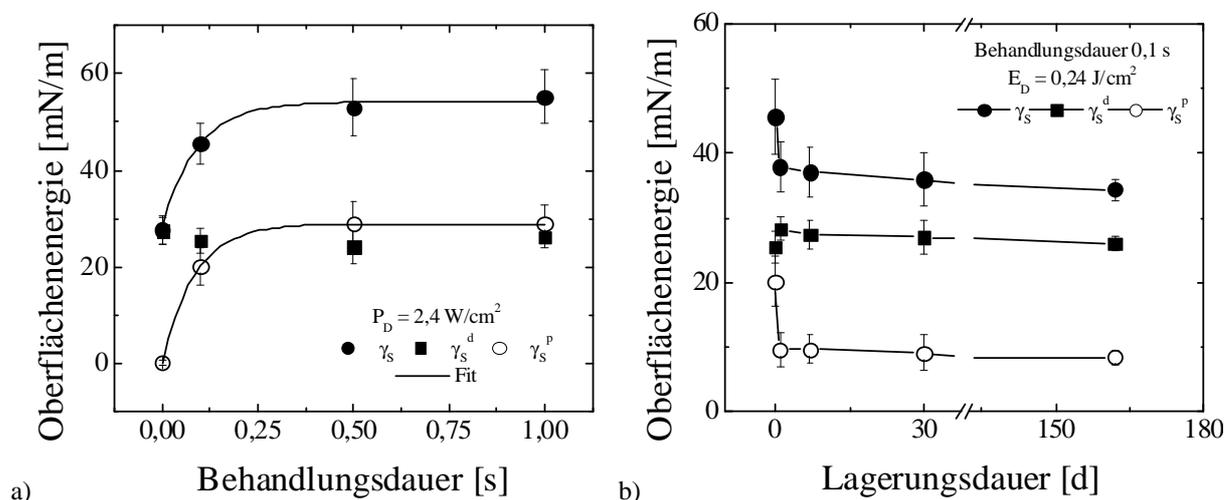


Abb. 5.34: Oberflächenenergie der PP-Folie in Abhängigkeit von der Behandlungs- (a) und der Lagerungsdauer (b). Ar + N<sub>2</sub> (0,3%), Gasfluss 3000 sccm.

Tab. 5.8: Oberflächenenergie der behandelten Proben der PP-Folie vor und nach einem Abwaschtest im Vergleich.

N	Gasgemisch	$P_D$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$T_B$ [s]	nach Behandlung [mN/m]			gewaschen [mN/m]		
				$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
1	He + H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>	9	0,1	42,1 ± 3,4	25,3 ± 1,4	16,9 ± 2,1	31,2 ± 2,2	29,2 ± 1,5	2,0 ± 0,9
2	Ar + N <sub>2</sub>	2,4	0,1	45,6 ± 8,3	25,5 ± 3,1	20,1 ± 5,3	30,4 ± 3,5	28,2 ± 1,3	2,2 ± 2,3

#### 5.4.10 Zusammenfassung und Vergleich mit anderen Behandlungsverfahren

Im Rahmen dieses Kapitels wurde der Einfluss solcher Parameter wie Anordnung sowie Abstand und Konfiguration der Elektroden, Gasfluss und seine Zusammensetzung, zugeführte Leistung und Energiedosis auf die Charakteristiken eines Behandlungsprozesses wie

Behandlungsgeschwindigkeit und Langzeitstabilität der Behandlungseffekte untersucht. Änderungen der Oberflächenenergie der polymeren Oberfläche insbesondere ihrer polaren sowie dispersen Anteile lagen im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Durch eine Analyse der Zusammenhänge zwischen den Entladungseigenschaften und den beobachtenden Behandlungseffekten und unter Einbezug der bereits bekannten Erkenntnisse aus der Literatur wurde ein qualitatives Modell des Behandlungsprozesses erstellt.

Durch die gezielte Wahl von Prozessparametern wurden am Beispiel der Behandlung von Bändern und Folien optimierte Behandlungsprozesse von PP-Werkstoffen vorgeschlagen.

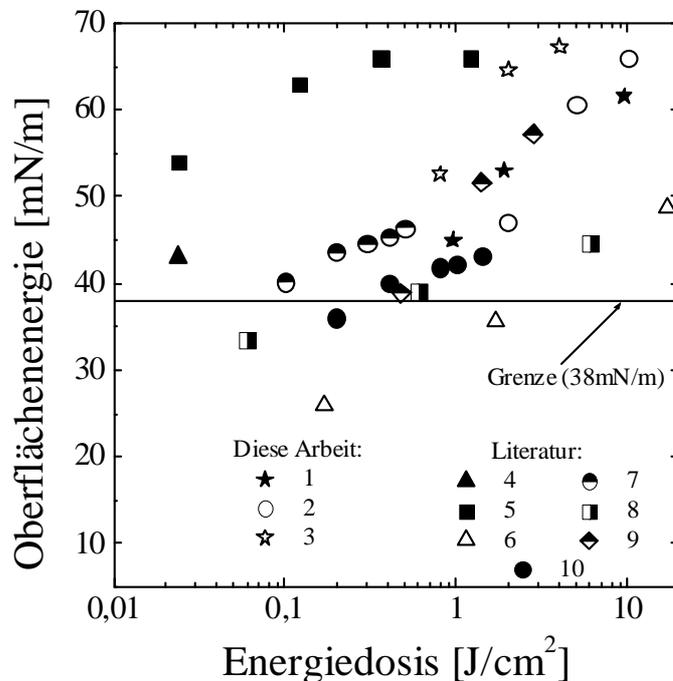


Abb. 5.35: Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Energiedosis. Zusammenstellung der unterschiedlichen Behandlungsverfahren von PP. Diese Arbeit (CCRF,  $\alpha$ -Form): 1- He + H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>, 2- Ar + H<sub>2</sub>O, 3- Ar + N<sub>2</sub>; Literatur: 4- DC diffuse glow (remote, Luft + H<sub>2</sub>O) [17], 5- AC barrier corona (Ar) [17], 6- Korona (Luft) [45], 7- Korona (Luft) [96], 8- Korona (Luft) [84], 9- APGD (N<sub>2</sub>) [26], 10- Korona (Luft) [94]. Werte unter 38 mN/m sind nicht industriell relevant [84].

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die  $\alpha$ -Form der CCRF-Entladungen als konkurrenzfähig im Vergleich mit den bereits bekannten Behandlungsverfahren angesehen werden kann. Die Behandlungsprozesse können in Umgebungsluft ohne Einsatz von zusätzlichen Vakuumkomponenten und aufgrund ihrer Homogenität sowie hohen Stabilität

bei relativ hohen Beimischungen von molekularen Gasen und mit niedrigeren Gasflüssen als z. B. für APGD's [26] betrieben werden. Bereits ab einem Gasverbrauch von lediglich 0,1 l/min sind Behandlungsprozesse von PP-Band mit einem lufthaltigen He-Plasma realisierbar.

Aus der Zusammenstellung der unterschiedlichen Behandlungsverfahren von PP-Werkstoffen in Abb. 5.35 ist zu sehen, dass im Rahmen dieser Arbeit optimierte Behandlungsprozesse im Bereich höherer Oberflächenenergien ( $> 60$  mN/m) wesentlich effizienter bezüglich Energieaufwandes als z. B. klassische Koronaentladungen sind

Bezüglich der Langzeitstabilität der Behandlung bieten die optimierten Prozesse drei Verfahren an, die eine dauerhafte Hydrophilierung des PP-Bandes über 5 Monate hinaus ermöglichen (Abb. 5.36).

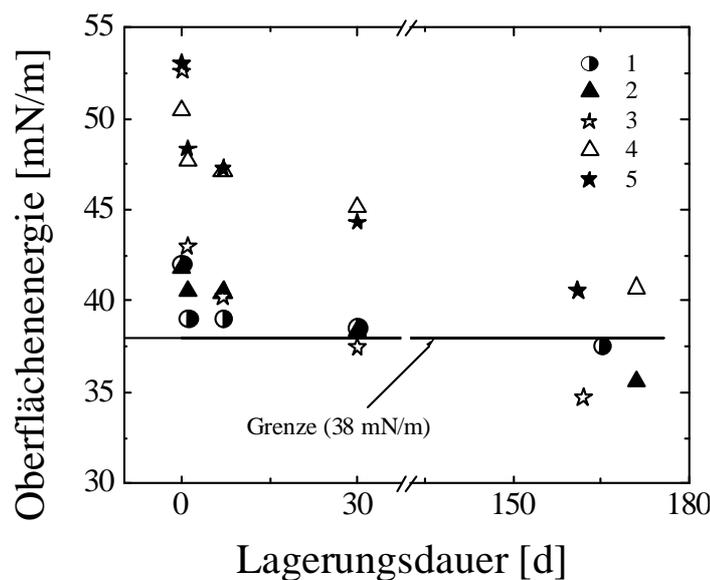


Abb. 5.36: Oberflächenenergie in Abhängigkeit von Lagerungsdauer. 1- He + H<sub>2</sub>O,  $E_D = 0,9$  J/cm<sup>2</sup>; 2- He + O<sub>2</sub> (5%),  $E_D = 3,5$  J/cm<sup>2</sup>; 3- Ar + N<sub>2</sub> (0,33%),  $E_D = 0,8$  J/cm<sup>2</sup>; 4- He + O<sub>2</sub> (5%),  $E_D = 7$  J/cm<sup>2</sup>, 5- He + H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>,  $E_D = 1,2$  J/cm<sup>2</sup>. Werte unter 38 mN/m sind nicht industriell relevant [84].

Somit sind diese Entladungen durchaus konkurrenzfähig.

## **Kapitel 6**

### **Zusammenfassung**

Eine Übersicht der Behandlungsverfahren von Polymeren in Kapitel 1 hat gezeigt, dass plasmaunterstützte Behandlungsprozesse umweltfreundlicher als z. B. konventionelle chemische Verfahren sind. Die niedrigeren Kosten und eine höhere Effizienz der Energieumsetzung als z. B. bei Beflammung, Ionenstrahl- sowie Laserbestrahlbehandlung haben dafür gesorgt, dass Plasmaprozesse heutzutage in vielen Industriebereichen fest integriert sind.

Unter den Plasmaverfahren gewinnen seit einiger Zeit Prozesse bei atmosphärischem Druck immer mehr an Bedeutung. Das Einsparen teurerer Vakuumkomponenten macht diese Prozesse besonders attraktiv. Die in Kapitel 2 durchgeführte detaillierte Übersicht der anwendbaren Behandlungsverfahren zur Modifikation (Hydrophilierung) von polymeren Oberflächen mit Plasmen bei atmosphärischem Druck ermöglichte eine gewisse Vorstellung über den Trend in dieser Sparte der Plasmatechnologie zu gewinnen. Es wurden die Besonderheiten, sowie die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren diskutiert.

Die Analyse der in der Literatur vorhandenen Daten hat allerdings gezeigt, dass noch bis heute viele Probleme bei Hydrophilierung von Polymeren nicht gelöst sind. Dazu gehören vor allem die Beschädigung der Substratoberfläche, ein relativ hoher Energiebedarf zum Erreichen von hohen Hydrophilierungsgraden und die schlechte Langzeitstabilität der Behandlungseffekte sowie die ungleichmäßige Behandlung der Oberfläche. Hieraus ergab sich eine Richtung, in welcher die Suche nach neuen Behandlungsverfahren erfolgen sollte.

Es wurden hochfrequenzangeregte, kapazitiv gekoppelte Plasmaquellen gebaut, die homogene und stabile Entladungen in He und Ar mit Beimischungen von einigen Prozent von molekularen Gasen wie N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Wasserdampf erlauben. Die Quellen sind prinzipiell skalierbar, wie anhand der LJeMPS (siehe Kapitel 3) gezeigt wurde. Der Betrieb dieser Quellen mit He, Ar sowie mit Gemischen mit Molekulargasen ermöglicht, flache Polymersubstrate mit einer Fläche von bis zu 320 x 40 mm bei atmosphärischem Druck zu behandeln.

Durch die Anwendung von relativ einfachen Diagnostikmethoden wurden die wesentlichen Plasma- sowie Randschichtparameter der CCRF-Entladungen in He in  $\alpha$ - sowie  $\gamma$ -Form ermittelt. Die niedrigere Zünd- sowie Betriebsspannungen von einigen 100 V sind definitiv ein klarer Vorteil dieser Entladungen gegenüber anderen konventionellen Entladungstypen wie z. B. DBD- oder Koronaentladungen, welche mit Betriebsspannungen von mehreren kV betrieben werden (siehe Kapitel 2). Die ermittelten Ladungsträgerdichten sowie die Dichten von metastabilen angeregten Atomen im Plasma von einigen  $10^{11}$  -  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup> und die niedrigeren Gastemperaturen sind typisch für nicht-thermische Entladungen bei atmosphärischem Druck. Eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und Modellrechnungen spricht für die Anwendbarkeit der verwendeten Modelle zur Beschreibung der Physik der CCRF-Entladungen in He bei atmosphärischem Druck.

Die ermittelten Randschichtparameter einer  $\alpha$ -Entladung in He sowie ihre Abhängigkeit vom Druck haben gezeigt, dass für eine korrekte Bestimmung der Randschichtparameter wie Ionendichte und Randschichtdicke die Ionen und somit sekundäre Ionisationsprozesse in der Randschicht einer  $\alpha$ -Entladung mitberücksichtigt werden müssen.

Modellrechnungen und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die  $\alpha$ -Form der CCRF-Entladungen aufgrund einer niedrigeren Gastemperatur, hohen Elektronendichte bei einer mäßigen Energieeinkopplung im Plasma zur Behandlung von Polymeren gut geeignet ist. Eine hohe Dichte von Metastabilen in Edelgasplasmen von bis zu einigen  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup> sorgt für eine Behandlung von Polymeren bei relativ kleiner Bildung von LMWOM auf der Substratoberfläche. Die  $\gamma$ -Entladungen können aufgrund ihrer sehr hohen Leistungsdichte im Plasma und daher einer hohen Gastemperatur eventuell für schnellere *in-line*- sowie *remote*-Prozesse eingesetzt werden.

Die untersuchten Zusammenhänge zwischen dem Gasfluss und den Behandlungseffekten von PP-Band haben auf eine entscheidende Rolle der Gaszusammensetzung im Behandlungsprozess hingewiesen. Die durchgeführten AFM-Messungen sowie Abwaschtests und die Analyse der Änderungen der polaren- sowie dispersen Anteile der Oberflächenenergie haben auf qualitative Unterschiede in der Kinetik des Behandlungsprozesses hingewiesen. Die Edelgasplasmen, auf Grund ihrer chemischen Inertheit, sorgen in einem Behandlungsprozess in erster Linie für eine Veränderung des dispersen Anteils der Oberflächenenergie. Der Einsatz von Edelgasplasmen von He oder Ar ermöglicht mittlere (ca. 42 mN/m) Hydrophilierungsgrade von PP-Band zu erzielen. Die erzielten Behandlungseffekte zeigen dabei eine gute Stabilität gegen das Abwaschen mit Isopropanol. In Plasmen mit dem Zusatz von Molekulargasen wie N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> sowie von Wasserdampf werden chemisch aktive Radikale in Form von angeregten N- und O-Atomen, OH-Molekülen sowie Ionen produziert, welche auf Grund ihrer hohen Reaktionsfähigkeit intensiver mit einer Polymeroberfläche reagieren und daher höhere Hydrophilierungsgrade über 60 mN/m ermöglichen.

Der Einfluss der eingekoppelten Leistung sowie des Elektrodenabstandes auf die Behandlungseigenschaften hat gezeigt, dass geringere Elektrodenabstände günstiger in Bezug auf die Effizienz der Energieumsetzung in einem Behandlungsprozess sind. Geringere Elektrodenabstände sorgen für einen intensiveren Fluss von aktiven Teilchen aus dem Plasma zur Substratoberfläche bei gleicher in der Entladung umgesetzter Energie (siehe Kapitel 5). Es dürfen allerdings nicht beliebig kleine Elektrodenabstände gewählt werden, da die Stabilitätsbedingungen der CCRF-Entladungen in der  $\alpha$ -Form dabei gestört werden. Außerdem sind Elektrodenabstände unter 1 mm praktisch nicht sinnvoll.

Der Einfluss der Elektrodenbohrungen auf die Stromdichte sowie die Behandlungseffekte hat keinen definitiven Hinweis für das Auftreten eines konventionellen HCE's geliefert. Die beobachteten Effekte wurden mit einem sogenannten „ $\alpha$ -HCE“ verknüpft (siehe Kapitel 5). Dieser Effekt machte sich durch optische Beobachtungen und Behandlungen bemerkbar. Der Unterschied in der Oberflächenenergie bei der Behandlung von PP-Band unter dem Einfluss des o. g. HCE's betrug maximal bis zu 10 mN/m (siehe Abschnitt 5.4.5).

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein simples, qualitatives Bild des Behandlungsprozesses von Polymeroberflächen mittels Plasmen der CCRF-Entladungen in  $\alpha$ -Form vorgeschlagen.

Durch die gezielte Wahl der Parameter wurden optimale Bedingungen des statischen Behandlungsprozesses von flachen Polypropylen-Werkstoffen gefunden.

Durch die Beimischung von molekularen Gasen wie  $N_2$ ,  $O_2$  und Wasserdampf zu He bzw. Ar wurden optimierte Prozesse vorgeschlagen, die bei einem relativ kleineren Energieverbrauch hohe Werte der Oberflächenenergie von über 60 mN/m ermöglichen. Die Prozesse bieten außerdem die dauerhafte Behandlung von PP-Werkstoffen am Beispiel der Behandlung von Folien, Membranen, sowie Bändern. Die erzielten Ergebnisse bezüglich der Hydrophilierung von PP-Werkstoffen, insbesondere PP-Bändern haben die Konkurrenzfähigkeit der  $\alpha$ -Entladung aufgezeigt. Die erzielten Behandlungszeiten von 0,1 s sowie die Energiedosen von einigen  $J/cm^2$  zum Erreichen von Werten der Oberflächenenergie von über 60 mN/m sind sehr attraktiv und konkurrenzfähig im Vergleich mit bereits etablierten Verfahren.

## 6.1 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben die wesentlichen Eigenschaften und das Potential der CCRF-Entladungen in  $\alpha$ -Form bezüglich der Hydrophilierung von flachen Polypropylen-Werkstoffen aufgezeigt.

Mit Hilfe der durchgeführten experimentellen sowie theoretischen Untersuchungen konnte der Einfluss solcher Parameter wie Gasfluss, seine Zusammensetzung, eingekoppelte Leistung sowie Elektrodenkonfiguration auf die Entladungseigenschaften aufgezeigt werden. Mit Hilfe der angewendeten Diagnostikmethoden sowie der theoretischen Modellrechnungen konnten die Entladungseigenschaften der CCRF-Entladungen in  $\alpha$ -Form mit den Behandlungseffekten verbunden werden. Ein simples qualitatives Modell des Behandlungsprozesses wurde vorgeschlagen.

Zum tieferen Verständnis der komplexen Vorgänge der Zusammenwirkung zwischen Plasma und Polymer sind allerdings Analysen weiterer Fragestellungen notwendig. Zum ersten Problem gehört die Untersuchung der Mechanismen der plasmachemischen Reaktionen in der kondensierten Phase, insbesondere die Bestimmung der aktiven Teilchen, die mit dem Polymer reagieren, und der kinetischen Charakteristik der Zusammenwirkung [83]. Solche Aufgaben sind sehr komplex, da die zu untersuchenden Vorgänge in Nanometer dünnen, oberflächennahen Schichten ablaufen. Dazu ist die Anwendung von sensiblen

Diagnostikmethoden wie z. B. XPS (*x-ray photo electron spectroscopy*) und SIMS (*secondary ion mass-spectromerty*) sehr sinnvoll.

Eine weitere Fragestellung betrifft die Untersuchung der Mechanismen der plasmachemischen Vorgänge in der Gasphase, insbesondere die Bestimmung der wesentlichen Reaktionen, die den Teilchenfluss zur Oberfläche beeinflussen. Dies stellt ebenfalls eine sehr komplexe Aufgabe dar. Dazu könnten weitere Diagnostikmethoden wie z. B. OES (*optical emission spectroscopy*), LIF (*laser induced fluorescence*) oder CRS (*cavity ringdown spectroscopy*) angewendet werden.

Die beiden Problemstellungen sind kaum voneinander zu trennen, da das Plasma ein selbstständig regulierendes System darstellt. Die plasmachemische Aktivität hängt dabei selbst von der Geschwindigkeit der im System ablaufenden Reaktionen ab. Das heißt, dass die beiden Phasen (kondensierte und Gasphase) sich gegenseitig beeinflussen. Daher kann die Bewältigung dieser Probleme nur durch Lösung dieses komplexen Systems der Aufgabenstellungen unter Einsatz der o. a. und weiterer Diagnostikmethoden und numerischer Modellrechnungen erfolgen.

Im Rahmen der Suche nach weiteren Behandlungsprozessen von Polymeren sollten Modifikationsprozesse mittels einer Beschichtung untersucht werden. Als ein möglicher Prozess könnte der Beschichtungsprozess mit acetylen- oder methanhaltigen He- oder Ar-Gemischen angesehen werden. Einige Arbeiten darüber sind in der Literatur zu finden [1, 2]. Erste Vorversuche im Rahmen dieser Arbeit zur Beschichtung von PP-Band in einer He-Entladung mit 1% Acetylen-Beimischung haben positive Ergebnisse geliefert. Es lassen sich Oberflächenenergien von über 50 mN/m mit relativ niedrigem Energiebedarf von einigen J/cm<sup>2</sup> realisieren.

## Literaturverzeichnis

- [1] Meiners, S., *Über die Behandlung von Oberflächen mit dielektrisch behinderten Entladungen bei Atmosphärendruck*, Dissertation, (1999)
- [2] Schwarz, R., *Über die Beschichtung von Oberflächen mit Barrierenentladungen bei Atmosphärendruck*, Dissertation, (1996)
- [3] Zeiler, T., S. Kellermann, and H. Münstedt, *Different surface treatment to improve the adhesion of polypropylene*. J. Adhesion Sci. Technol., **14** (5): pp. 619-634 (2000)
- [4] Dhamodharan, R., A. Nisha, and K. Pushkala, *Investigation of the mercat reaction as a tool for the investigation of the mercat reaction as a tool for the introduction of nitrogen surface functionality on linear low-density polyethylene (LLDPE) and polypropylene (PP)*. Langmuir, **17** (11): pp. 3368-3374 (2001)
- [5] Kosikova, B., A. Revajova, and V. Demianova, *The effect of adding lignin on modification of surface properties of polypropylene*. Eur. Polym. J., **31** (10): pp. 953-956 (1995)
- [6] Bamford, C. H. and K. G. Al-Lamee, *Studies in polymer surface modification and grafting for biomedical uses: 2. Application to arterial blood filters and oxygenators*. Polymer, **37** (22): pp. 4885-4889 (1996)
- [7] Liauw, C. M., et al., *The effect of filler surface modification on the mechanical properties of aluminium hydroxide filled polypropylene*. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications., **24**: pp. 249-260 (1995)
- [8] Pireaux, J. J., et al., *Excimer laser ( $\lambda = 193$  nm) versus Al K/ $\alpha$  / X-ray damages on polymer surfaces: an XPS (core and valence levels) analysis of polytetrafluoroethylene, polypropylene and polyethylene*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **B105** (1-4): pp. 186-91 (1995)
- [9] Frerichs, H., et al., *Laser-induced surface modification and metalization of polymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **86**: pp. 405-410 (1995)
- [10] Kreutz, E. W., et al., *Processing of polymer surfaces by laser radiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **B105** (1-4): pp. 245-249 (1995)
- [11] Cho, J. S., et al., *Surface modification of polymers by ion-assisted reaction*. Thin Solid Films, Switzerland, **445** (2): pp. 332-41 (2003)

- [12] Lee, J. W., et al., *Investigation of ion bombarded polymer surfaces using SIMS, XPS and AFM*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **121** (1-4): pp. 474-479 (1997)
- [13] Kim, K.-H., et al. *New applications of ion assisted reaction for hydrophilic surface modification: medical, electronic and packaging*. in *30th International Conference on Plasma Science*. 2003. Jeju, South Korea.
- [14] Strobel, M., et al., *A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films*. Plasmas and Polymers, **8** (1): pp. 61-95 (2003)
- [15] Wilken, R., A. Holländer, and J. Behnisch, *Vacuum Ultraviolet Photolysis of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene*. Plasmas and Polymers, **7** (1): pp. 19-39 (2002)
- [16] Akishev, Y., et al. *Non-thermal plasma treatment of polymer films and fabrics on glow discharge at atmospheric pressure*. in *Hakone VII*. 2000. Greifswald.
- [17] Akishev, Y., et al., *Novel AC and DC non-thermal plasma sources for cold surface treatment of polymer films and fabrics at atmospheric pressure*. Plasma and Polymers, **7** (3): pp. 261-89 (2002)
- [18] Aumann, T., D. Theirich, and J. Engemann, *Rapid surface modification of polyethylene in microwave and r.f.-plasmas: comparative study*. Surf. Coat. Technol. (Switzerland), **142-144**: pp. 169-174 (2001)
- [19] Coen, M. C., et al., *AFM measurements of the topography and the roughness of ECR plasma treated polypropylene*. Appl. Surf. Sci., **103**: pp. 27-34 (1996)
- [20] Coen, M. C., et al., *Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments*. Applied Surface Science, Netherlands, **207** (1-4): pp. 276-86 (2003)
- [21] Dorai, R. and M. J. Kushner, *A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges*. Journal of Physics D (Applied Physics), UK, **36** (6): pp. 666-85 (2003)
- [22] Dumitrascu, N., et al., *Roughness modification of surfaces treated by a pulsed dielectric barrier discharge*. Plasma Sources Sci. Technol., **11** (2): pp. 127-134 (2002)
- [23] Dumitrascu, N., et al., *Functionalization of PMMA surfaces by dielectric barrier discharge treatments*. Entropie (France), **38** (239-240): pp. 168-72 (2002)
- [24] France, R. M. and R. D. Short, *Plasma treatment of polymers: the effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of polystyrene, and polypropylene. A high-energy resolution X-ray photoelectron spectroscopy study*. Langmuir, **14** (17): pp. 4827-4835 (1998)
- [25] Gheorghiu, M., et al., *Surface cross linking and functionalisation of poly (ethyleneterephthalate) in a helium discharge*. Plasma Sources Sci. Technol., **6** (1): pp. 8-19 (1997)
- [26] Guimond, S., et al., *Biaxially oriented polypropylene (BOPP) surface modification by nitrogen atmospheric pressure glow discharge (APGD) and by air corona*. Plasma and Polymers, **7** (1): pp. 71-88 (2002)
- [27] Hubicka, Z., et al., *Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure*. Plasma Sources Sci. Technol., **11** (2): pp. 195-202 (2002)

- [28] Ignatkov, A. V., et al. *Studies of the atmospheric pressure jet matrix plasma source: electrical properties and discharge stability*. in *Hakone VIII*. 2002. Tartu, Estland.
- [29] Inagaki, N., et al., *Surface modification of PET films by pulsed argon plasma*. J. of Appl. Polymer Sci., **85** (14): pp. 2845-2852 (2002)
- [30] Ishikawa, S., et al., *Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) film using dielectric barrier discharge of intermittent voltage*. Jpn. J. Appl. Phys., **39** (9A): pp. 5223-5228 (2000)
- [31] Kim, B. K., et al., *Improvement of wettability and reduction of aging affect by plasma treatment of low-density polyethylene with argon and oxygen mixtures*. J. Adhesion Sci. Technol., **16** (5): pp. 509-521 (2002)
- [32] Klages, C.-P., et al., *Surface functionalisation at atmospheric pressure by DBD-based pulsed plasma polymerisation*. Plasma and Polymers, **5** (2): pp. 79-89 (2000)
- [33] Korzec, D., et al., *70 cm radio frequency hollow cathode plasma source for modification of foils and membranes*. Surface and Coatings Technology, **97** (1-3): pp. 759-767 (1997)
- [34] Massines, F., et al., *The role of dielectric barrier discharge atmosphere and physics on polypropylene surface treatment*. Plasmas and Polymers, **6** (1-2): pp. 35-49 (2001)
- [35] Ono, S., S. Teii, and S. Takayama. *Surface treatment of plastic film by using an atmospheric pressure corona torch*. in *Hakone VIII*. 2002. Tartu, Estland.
- [36] Poncin-Epaillard, F. and M. Aouinti, *Characterisation of CO<sub>2</sub> plasma and interactions with polypropylene film*. Plasma and Polymers, **7** (1): pp. 1-17 (2002)
- [37] Shahidzadeh-Ahmadi, N., et al., *A physicochemical study of oxygen plasma-modified polypropylene*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **105** (2-3): pp. 277-89 (1995)
- [38] St'ahel, P., J. Janca, and D. P. Subedi. *Surface modification of non-fabricated polypropylene textile in low-temperature plasma at atmospheric pressure*. in *Hakone VIII*. 2002. Tartu, Estland.
- [39] Stefecka, M., J. Rahel, and M. Cernak, *Atmospheric-pressure plasma treatment of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers*. Journal of Material Science Letters, **18** (24): pp. 2007-8 (1999)
- [40] Strobel, M., *Plasma surface modification of polymers : relevance to adhesion*. 1994, Utrecht: VSP. 290.
- [41] Tatoulian, M., et al., *Comparison of the efficiency of N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> plasma treatments to improve the adhesion of PP films to in situ deposited Al coatings. Study of ageing phenomena in terms of acid-base properties*. Int. J. Adhesion and Adhesives, **15**: pp. 177-84 (1995)
- [42] Strobel, M., et al., *Gas-phase modeling of impinging flames used for the flame surface modification of polypropylene film*. J. Adhesion Sci. Technol., **15** (1): pp. 1-21 (2001)
- [43] Coen, M. C., et al., *Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments*. Applied Surface Science, **207**: pp. 276-286 (2003)
- [44] <http://www.tigres.de>
- [45] Strobel, M., et al., *Low-molecular-weight materials on corona-treated polypropylene*. J. Adhesion Sci. Technol., **3** (5): pp. 321-336 (1989)

- [46] Decker, W., et al., *Long Lasting Surface Activation of Polymer Webs*, [www.enerconind.com](http://www.enerconind.com)
- [47] Markgraf, D., *Corona Treatment: An Overview*, [www.enerconind.com](http://www.enerconind.com)
- [48] Washebeck, D., *Plasma and Surface Treatment*, [www.pillartech.com](http://www.pillartech.com)
- [49] Kanazawa, S., et al., *Stable glow plasma at atmospheric pressure*. Journal of Physics D Applied Physics, **21** (5): pp. 838-40 (1988)
- [50] Stockwald, K. and M. Neiger, *Some properties of a novel far UV xenon excimer barrier discharge light source*. Contributions to Plasma Physics, **35** (1): pp. 15-22 (1995)
- [51] Massines, F., N. Gherardi, and F. Sommer, *Silane-based coatings on polypropylene, deposited by atmospheric pressure glow discharge plasmas*. Plasmas and Polymers, **5** (3-4): pp. 151-72 (2000)
- [52] Massines, F., et al., *Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier*. J. Appl. Phys., **83** (6): pp. 2950-7 (1998)
- [53] Massines, F. and G. Gouda, *A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure*. Journal of Physics D Applied Physics, **31** (24): pp. 3411-20 (1998)
- [54] Akishev, Y. S., et al., *Pulsed regime of the diffusive mode of a barrier discharge in helium*. Plasma Physics Reports, **27** (2): pp. 164-71 (2001)
- [55] P.P.Tsai, L. C. Wadsworth, and J. R. Roth, *Surface modification of fabrics using a one-atmosphere glow discharge plasma to improve fabric wettability*. Textile Res. J., **67** (5): pp. 359-369 (1997)
- [56] Decker, W. and A. Yializis. *Surface Functionalization of Polymer Films and Webs using Subatmospheric Plasma*. in *Proceedings of the 41st Annual Technical Conference of the Society Of Vacuum Coaters*. 1998.
- [57] Roth, J. R., *Industrial Plasma Engineering*. Band 2. 2001: IOP Publishing Ltd.
- [58] Brandenburg, R., et al. *Dielectric barrier discharge in nitrogen: transition from the filamentary to the glow mode*. in *Hakone VII*. 2000. Greifswald, Germany.
- [59] Samojlovic, V. G., V. I. Gibalov, and G. I. Kozlov, *Physical Chemistry of the Barrier Discharge*. 1997, Düsseldorf: DVS.
- [60] Raizer, Y. P., M. N. Shneider, and N. A. Yatsenko, [*Hochfrequenz kapazitiv gekoppelte Entladung*] (auf Russisch). 1995, Moskva: Nauka, Fizmatlit. 320.
- [61] Yatsenko, N. A., *Integral characteristics of electrode layers in capacitive medium-pressure HF discharge* (auf Russisch). Teplofizika Vysokikh Temperatur, USSR, **20** (6): pp. 1044-51 (1982)
- [62] Yatsenko, N. A., *Slot gas lasers*. Bulletin of the Russian Academy of Sciences, **56** (12): pp. 1901-1907 (1992)
- [63] Vidaud, P., D. He, and D. R. Hall, *High efficiency RF excited CO/sub 2/ laser*. Optics Communications, **56** (3): pp. 185-90 (1985)
- [64] Schutze, A., et al., *The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources*. IEEE Transactions on Plasma Science, **26** (6): pp. 1685-94 (1998)

- [65] Babayan, S. E., et al., *Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet*. Plasma Sources, Science and Technology, **7** (3): pp. 286-8 (1998)
- [66] Jeong, J. Y., et al., *Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet*. Plasma Sources, Science and Technology, **7** (3): pp. 282-5 (1998)
- [67] Park, J., et al. *Atmospheric pressure plasma jet applications*. in *Proceedings of 25th International Conference on Plasma Sciences. 1 4 June 1998 Raleigh, NC, USA*. 1998: IEEE, New York, NY, USA.
- [68] Herrmann, H. W., et al. *Experimental studies of high pressure RF discharges*. in *Proceedings of 25th International Conference on Plasma Sciences. 1 4 June 1998 Raleigh, NC, USA*. 1998: IEEE, New York, NY, USA.
- [69] Hicks, R., et al. *Materials processing with atmospheric-pressure plasma jets*. in *Proceedings of 25th International Conference on Plasma Sciences. 1 4 June 1998 Raleigh, NC, USA*. 1998: IEEE, New York, NY, USA.
- [70] Jaeyoung-Park, et al., *An atmospheric pressure plasma source*. Appl. Phys. Lett., **76** (3): pp. 288-90 (2000)
- [71] Jaeyoung-Park, et al., *Gas breakdown in an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source*. J. of Appl. Phys., **89** (1): pp. 15-19 (2001)
- [72] Jaeyoung-Park, et al., *Discharge phenomena of an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source*. J. of Appl. Phys., **89** (1): pp. 20-8 (2001)
- [73] Raizer, Y. P., [*Physik der Gasentladung*] (auf Russisch). 1987, Moskva: Nauka. 592.
- [74] Roth, J. R., *Industrial Plasma Engineering*. Band 1. 1999: IOP Publishing Ltd.
- [75] Janca, J., et al., *Diagnostics and application of the high frequency plasma pencil*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, **21** (4): pp. 565-79 (2001)
- [76] Schwab, H. C. and R. F. Hotz, *Reignition voltage in a high-pressure rf discharge*. Journal of Applied Physics, **41** (4): pp. 1503-7 (1970)
- [77] Stark, R. H. and K. H. Schoenbach, *Direct current glow discharges in atmospheric air*. Appl. Phys. Lett., **74** (25): pp. 3770-2 (1999)
- [78] Akishev, Y. S., et al., *DC glow discharge in air flow at atmospheric pressure in connection with waste gases treatment*. Journal of Physics D Applied Physics, **26** (10): pp. 1630-7 (1993)
- [79] Biberman, L. M., V. S. Vorobev, and I. T. Jakhubov, [*Kinetik des Nichtgleichgewichts- Niedertemperaturplasma*] (auf Russisch). 1982, Moskau: Nauka.
- [80] Ginsburg, V. L., *The Propagation of electromagnetic waves in plasmas*. 1970, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig: Pergamon Press.
- [81] Akishev, Y. S., et al., *Numerical simulation and experimental study of an atmospheric-pressure direct-current glow discharge*. Plasma Physics Reports, **20** (6): pp. 511-24 (1994)
- [82] Akishev, Y. S., et al., *Generation efficiency of chemically-active particles in a self-sustained glow discharge*. Plasma Physics Reports, **20** (6): pp. 525-32 (1994)
- [83] Rybkin, V. V., *Low-temperature plasma as an instrument for surface modification of polymer materials*, [www.issep.rssi.ru](http://www.issep.rssi.ru)
- [84] Gerstenberg, K. W., *Corona Treatment of Polymers*, [www.tigres.de](http://www.tigres.de)

- [85] Selwyn, G. S., et al., *Materials processing using an atmospheric pressure, rf-generated plasma source*. Contrib. Plasma Phys., **41** (6): pp. 610-19 (2001)
- [86] Raizer, Y. P. and S. T. Surzhikov, *More on the nature of the normal current density at the cathode of a glow discharge*. Soviet Technical Physics Letters, **13** (4): pp. 186-8 (1987)
- [87] Akishev, Y. S., [*Nichtgleichgewichtsplasma in dichten Gasen (Physik, Chemie, Technik und Anwendung in Ekologie)*] (auf Russisch). 2002: Moskau.
- [88] Kutepov, A. M., A. G. Zhaharov, and A. I. Maksimov, *Vakuumno-plazmennoe i plazmenno-rastvornoe modifizirovanie polimernih materialov (auf Russisch)*. 2004, Moskau: Nauka. 496.
- [89] Gleich, H., *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie*, Dissertation, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau (2004)
- [90] Krüss, ed. *G2/G40 Kontaktwinkel-Meßsystem*. Benutzerhandbuch ed. 1993, KRÜSS GmbH: Hamburg.
- [91] Chan, C.-M., T.-M. Ko, and H. Hiraoka, *Polymer surface modification by plasmas and photons*. Surface Science Reports, **24**: pp. 1-54 (1996)
- [92] Akishev, Y., et al., *The influence of electrode geometry and gas flow on corona-to-glow and glow-to-spark threshold currents in air*. Journal of Physics D Applied Physics, **34** (18): pp. 2875-82 (2001)
- [93] Becker, K. H., et al., *Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure*. 2005, Bristol and Philadelphia: IOP. 682.
- [94] O'Hare, L.-A., S. Leadley, and B. Parbhoo, *Surface physiochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film*. Surf. Interface Anal., **33** (7): pp. 335-342 (2002)
- [95] Zenkiewicz, M., *Investigation on the oxidation of surface layers of polyolefins treated with corona discharge*. Journal of Adhesion Science and Technology, **15** (1): pp. 63-70 (2001)
- [96] Zenkiewicz, M., *Wettability and surface free energy of corona-treated biaxially-oriented polypropylene film*. Journal of Adhesion Science and Technology, **15** (14): pp. 1769-85 (2001)
- [97] Cernak, M., et al. *Diffuse coplanar surface barrier discharge as a source of nonthermal atmospheric plasma*. in *International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications*. 2004. Gent, Belgium.
- [98] Nau, G., [www.plasmaconsult.com](http://www.plasmaconsult.com)
- [99] Massines, F., et al. *Study of glow dielectric barrier discharge in various atmospheres*. in *Hakone VII*. 2000. Greifswald, Germany.
- [100] Suzdalov, I. I., *Study of a glow discharge with circular cathodic luminescence (auf Russisch)*. Zhurnal Prikladnoj Spektroskopii, **17** (6): pp. 1542-1544 (1972)
- [101] Gunter-Schulze, A., *Die Srtomdichte des normalen Kathodenfalles*. Z. Phys., **19**: pp. 313-332 (1923)
- [102] Engel, A. v., R. Seelinger, and M. Steenbeck, *Über die Glimmentladung bei hohen Drücken*. Z. Physik, **85**: pp. 1444-160 (1933)

- [103] Azarov, A. V., S. V. Mitko, and V. N. Ochkin, *The normal current density of a medium-pressure glow discharge in short gaps*. Bulletin of the Lebedev Physics Institute. - USA, (4): pp. 11-19 (2002)
- [104] Arkhipenko, V. I. and L. V. Simonchik, *High-current self-sustained atmospheric pressure glow discharge with normal current density*. Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, USA, **4460** (1): pp. 1-16 (2002)
- [105] Kropke, S., Y. S. Akishev, and A. Hollander, *Atmospheric pressure DC glow discharge for polymer surface treatment*. Surface & Coatings Technology, **142-144**: pp. 512-16 (2001)
- [106] Napartovich, A. P. *Critical review of atmospheric pressure discharges producing non-thermal plasma*. in *Hakone-VII*. 2000. Greifswald, Germany.
- [107] Mildner, M., D. Korzec, and J. Engemann, *13.56 MHz hollow cathode jet matrix plasma source for large area surface coating*. Surf. Coat. Technol., **112** (1-3): pp. 366-72 (1999)
- [108] Johannsen, K., *Hilfsbuch der Elektrotechnik*. Band 1. 1981, Berlin: AEG-Telefunken-Aktiengesellschaft.
- [109] Levitskii, S. M., *An investigation of the sparking potential of a HF discharge in a gas transient range of frequencies and pressures*. Sov. Phys.-Techn. Phys., **2**: pp. 887-893 (1957)
- [110] Moskalev, B. I., *[Entladung mit Hohlkathode] (auf Russisch)*. 1969, Moskva: Energoizdat.
- [111] Kolobov, V. I. and L. D. Tsengin, *Analytic model of the hollow cathode effect*. Plasma Sources Sci. Technol., **4** (4): pp. 551-560 (1995)
- [112] Kolobov, V. I. and L. D. Tsengin, *Analytical model of the cathode region of a short glow discharge in light gases*. Physical Review A, **46** (12): pp. 7837-52 (1992)
- [113] Little, P. F. and A. v. Engel, *The hollow cathode effect and the theory of glow discharges*. Proc. Roy. Soc. (London) A, **224**: pp. 209-227 (1954)
- [114] Arslanbekov, R. R., A. A. Kudryavtsev, and R. C. Tobin, *On the hollow-cathode effect: conventional and modified geometry*. Plasma Sources Sci. Technol., **7** (3): pp. 310-322 (1998)
- [115] Arslanbekov, R. R., R. C. Tobin, and A. A. Kudryavtsev, *Self-consistent model of high current density segmented hollow cathode discharge*. J. Appl. Phys., **81** (2): pp. 554-68 (1997)
- [116] Schaefer, G. and K. H. Schoenbach, *Basic mechanisms contributing to the hollow cathode effect*, in *Physics and Applications of Pseudosparks*, e. M. A. G. a. G. Schaefer, Editor. 1990, NATO ASI. p. 55-76.
- [117] Boeuf, J. P., *Self-consistent models of DC and transient glow discharges*, in *Physics and Applications of Pseudosparks*, e. M. A. G. a. G. Schaefer, Editor. 1990, NATO ASI. p. 255-275.
- [118] Pillow, M. E., *A critical review of spectral and related physical properties of the hollow cathode discharge*. Spectrochimica Acta., **36 B** (8) (1981)
- [119] Sommerer, T. J., W. N. G. Hitchon, and J. E. Lawler, *Self-consistent kinetic model of the cathode fall of a glow discharge*. Physical Review A General Physics, **39** (12): pp.

- 6356-66 (1989)
- [120] Boeuf, J. P. and E. Marode, *A Monte Carlo analysis of an electron swarm in a nonuniform field: the cathode region of a glow discharge in helium*. Journal of Physics D Applied Physics, **15** (11): pp. 2169-87 (1982)
- [121] DiCarlo, J. V. and M. J. Kushner, *Solving the spatially dependent Boltzmann's equation for the electron-velocity distribution using flux corrected transport*. Journal of Applied Physics, **66** (12): pp. 5763-74 (1989)
- [122] Schulze, J., *Spektroskopische Untersuchung von HF-angeregten Hochdruck-Glimmentladungen sowie deren Anwendung für Gaslaser*, Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik (2001)
- [123] Jaselsky, V. K., A. I. Kuznetsov, and V. F. Djadik, *[Analyse der Messergebnisse] (auf Russisch)*. 1977: Tomsk.
- [124] Teuner, D., *Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von hochfrequenzangeregten Hochdruck-Glimmentladungen zur Anregung von Gaslasern*, Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik (2000)
- [125] Reich, N., *Transversale kapazitive Hochfrequenzanregung von Gasentladungslasern*, Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik (1994)
- [126] *V/I Probe RF Impedance Analyzer*, [www.mksinst.com](http://www.mksinst.com)
- [127] *Zweikanal-Leistungsmesser R & S NRVD*, [www.rohde-schwarz.de](http://www.rohde-schwarz.de)
- [128] Unger, H.-G., *Elektromagnetische Wellen auf Leitungen*. 1996, Heidelberg: Hüthig.
- [129] Simonyi, K., *Elektromagnetische Wellen auf Leitungen*. 1993, Leipzig: Barth, Ed. Dt. Verl. der Wiss. 973.
- [130] Forner, E., *Elektrische Messtechnik im Grundstudium*. 1997: Wuppertal.
- [131] Bibinov, N. K., A. A. Fateev, and K. Wiesemann, *Variations of the gas temperature in He/N<sub>2</sub> barrier discharges*. Plasma Sources, Science and Technology, UK, **10** (4): pp. 579-588 (2001)
- [132] Bibinov, N. K., A. A. Fateev, and K. Wiesemann, *On the influence of metastable reactions on rotational temperatures in dielectric barrier discharges in He-N/sub 2/ mixtures*. Journal of Physics D (Applied Physics), UK, **34** (12): pp. 1819-1826 (2001)
- [133] Brockhaus, A., et al., *Characterization of a microwave plasma by in-situ diagnostics*. Surface and Coatings Technology, Switzerland, **74-75** (1-3): pp. 431-42 (1995)
- [134] Moravej, M., et al., *Physics of high-pressure helium and argon radio-frequency plasmas*. J. Appl. Phys., **96** (12): pp. 7011-17 (2004)
- [135] Baars-Hibbe, L., et al., *Micro-structured electrode arrays: atmospheric pressure plasma processes and applications*. Surface & Coatings Technology, **174-175**: pp. 519-23 (2003)
- [136] Gänger, B., *Der elektrische Durchschlag von Gasen*. 1953, Berlin: Springer. 581.
- [137] Brown, C. S., *Encyclopedia of Physics. Gas Discharges II*, ed. S. Flügge. Band 22. 1956, Berlin: Springer.
- [138] BOLSIG, "Boltzmann solver for the SIGLO-series 1.0", [www.kinema.com](http://www.kinema.com)
- [139] Mewe, R., *On the positive column of discharges in helium at intermediate pressures*. Physica, **47**: pp. 373-397 (1970)

- [140] Mewe, R., *Influence of metastable atoms on the floating potential of a Langmuir probe*. Physica, **46** (4): pp. 626-8 (1970)
- [141] Raizer, Y. P. and M. N. Schneider, *Mechanism for producing normal current density in a high-frequency alpha discharge*. Plasma Phys., Russia, **19** (2): pp. 1170-3 (1993)
- [142] Lisovskii, V. A. and S. D. Yakovin, *A modified Paschen law for the initiation of a DC glow discharge in inert gases*. Technical Physics, **45** (6): pp. 727-31 (2000)
- [143] Yatsenko, N. A., *Relationship between the high constant plasma potential and the conditions in an intermediate-pressure rf capacitive discharge (auf Russisch)*. Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, USSR, **51** (6): pp. 1195-204 (1981)
- [144] Belenguer, P. and J. P. Boeuf, *Transition between different regimes of RF glow discharges*. Physical Review A, USA, **41** (8): pp. 4447-4459 (1990)
- [145] Smirnov, A. S. and L. D. Tsendin, *The space-time-averaging procedure and modeling of the RF discharge*. IEEE Transactions on Plasma Science, **19** (2): pp. 130-40 (1991)
- [146] Ginsburg, V. L. 2002.
- [147] Smirnov, B. M., *[Atomare Stösse und elementare Prozesse im Plasma] (auf Russisch)*. 1968, Moskau: Atomizdat. 362.
- [148] Raizer, Y. P. and M. N. Shneider, *Longitudinal structure of the cathode portions of glow discharges*. High Temperature, **29** (6): pp. 833-44 (1991)
- [149] Stevefelt, J., J. M. Pouvesle, and A. Bouchoule, *Reaction kinetics of a high pressure helium fast discharge afterglow*. Journal of Chemical Physics, **76** (8): pp. 4006-15 (1982)
- [150] Pouvesle, J. M., A. Bouchoule, and J. Stevefelt, *Modeling of the charge transfer afterglow excited by intense electrical discharges in high pressure helium nitrogen mixtures*. Journal of Chemical Physics, **77** (2): pp. 817-25 (1982)
- [151] Deloche, R., et al., *High-pressure helium afterglow at room temperature*. Physical Review A General Physics, **13** (3): pp. 1140-76 (1976)
- [152] Peres, I., et al., *Calculated plasma parameters and excitation spectra of high-pressure helium discharges*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, **19** (4): pp. 467-86 (1999)
- [153] Berlande, J., et al., *Pressure and electron density dependence of the electron-ion recombination coefficient in helium*. Physical Review A General Physics, **1** (3): pp. 887-96 (1970)
- [154] Smirnov, B. M., *[Ionen und angeregte Atome im Plasma] (auf Russisch)*. 1974, Moskau: Atomizdat. 456.
- [155] Kaganovich, I. D., I. D. Tsendin, and N. A. Yatsenko, *Two-dimensional high-frequency discharge at intermediate pressures*. Technical Physics, **39** (12): pp. 1215-26 (1994)
- [156] Vitruk, P. P., H. J. Baker, and D. R. Hall, *The characteristics and stability of high power transverse radio frequency discharges for waveguide CO/sub 2/ slab laser excitation*. Journal of Physics D Applied Physics, **25** (12): pp. 1767-76 (1992)
- [157] Yatsenko, N. A., *Investigation of the three-dimensional structure of a RF capacitance discharge*. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, **62** (5): pp. 530-41 (1992)

- [158] Smirnov, A. S. and L. D. Tsendin, *Electrode sheaths in self-sustained RF discharges at medium and high pressures (auf Russisch)*. Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, USSR, **61** (3): pp. 64-73 (1991)
- [159] Rozhansky, V. A. and I. D. Tsendin, *Transport Phenomena in Partially Ionized Plasma*. 2001, London and New York: Taylor & Francis.
- [160] Smirnov, A. S., *Layers close to electrodes in a captive RF discharge*. Soviet Physics Technical Physics, **29** (1): pp. 34-6 (1984)
- [161] Korn, G. A. and T. M. Korn, *Handbook for Scientists and Engineers*, ed. McGraw-Hill. 1961, New York.
- [162] Arkhipenko, V. I., et al., *Diagnostics of the cathode-drop region of the glow discharge at atmospheric pressure by the helium and hydrogen line profiles*. J. of Appl. Spectroscopy, **67** (5): pp. 910-18 (2000)
- [163] Arkhipenko, V. I., et al., *Cathode Fall Parameters of a Self-Sustained Normal Glow Discharge in Atmospheric-Pressure Helium*. Plasma Physics Reports, **28** (10): pp. 858-865 (2002)
- [164] Nithammer, D., *Charakterisierung einer Hochdruck-Plasmaquelle nach dem Hohlkathodenprinzip*, Dissertation, (1999)
- [165] Strobel, M., C. Lyons, and K. L. Mittal, eds. *Plasma surface modification of polymers*. ed. VSP. 1994. 3-39.
- [166] Heaton, M. G., C. B. Prater, and K. I. Kjoller, *Lateral and Chemical Force Microscopy: Mapping Surface Friction and Adhesion*, www. veeco.com
- [167] Ignatkov, A. V., et al. *Surface modification of mineralized polypropylene band with atmospheric pressure plasma treatment*. in *Micro- and Nanotechnologie in Microelektronics*. 2005. Minsk.
- [168] Petrov, G. M., et al., *Numerical Modelling of a He-N<sub>2</sub> Capillary Surface Wave Discharge at Atmospheric Pressure*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, **20** (2): pp. 183-207 (2000)
- [169] Schütze, A., et al., *The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources*. IEEE Transactions on Plasma Science, **26** (6): pp. 1685-94 (1998)
- [170] Jeong, J. Y., et al., *Etching materials with an atmospheric pressure plasma jet*. Plasma Sources Sci. Technol., **7** (3): pp. 282-285 (1998)
- [171] Raizer, Y. P. and M. N. Shneider, *Structure of electrode sheaths in a RF discharge and transition between two structural forms*. Soviet Journal of Plasma Physics, **13** (4): pp. 267-72 (1987)
- [172] Massines, F., R. Messaoudi, and C. Mayoux, *Comparison between air filamentary and helium glow dielectric barrier discharges for the polypropylene surface treatment*. Plasmas and Polymers, **3** (1): pp. 43-9 (1998)

## Danksagung

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Engemann danken, der Durchführung dieser Arbeit im Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik (FMT) ermöglicht hat. Für konstruktive Kritik und wichtige Hinweise bin ich ihm ebenso zu großem Dank verpflichtet.

Mein nächster Dank gilt Prof. Dr. Albrecht Glasmachers für eine Reihe wichtiger Hinweise und die Begutachtung dieser Arbeit.

Weiter gilt mein Dank Dr. Axel Schwabedissen für die sorgfältige Durchsicht meiner Arbeit und die Korrektur des Manuskriptes.

Bei den Herren Dipl.-Ing. Hans Max Keller und Dipl.-Ing. Michael Friedrichs bedanke ich mich für die Lösung diverser Computerprobleme.

Für die Hilfe bei organisatorischen Fragen und Problemen danke ich Frau Kordula Kraus.

Ebenso bin ich Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. (bsuir) Ludwig Josef Balk und Dr. Oleg Sergeev, Fachbereich E der Bergischen Universität Wuppertal, für die Durchführung von AFM-Messungen zu großem Dank verpflichtet.

Für die tatkräftige Unterstützung im Bereich der digitalen Photographie möchte ich Herrn Dr. Markus Zmeck einen recht herzlichen Dank aussprechen.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. Joachim Streckert für die Unterstützung bei der Lösung von Problemen der Impedanzanpassung.

Herrn Dr. Nikita Bibinov danke ich für die Hilfeleistungen in Fragen der numerischen Modellierung von Entladungen sowie der Plasmakinetik.

Bei Herrn Prof. Dr. Yuri Akishev möchte ich mich für fruchtbare Diskussionen, Ratschläge sowie Kritik recht herzlich bedanken.

Für die zuverlässigen Hilfeleistungen im Bereich der mechanischen Fertigung gilt mein Dank den Herren Dieter Kantner, Wolfgang Simon und Lothar Bernau.

Mein bester Dank geht an meine liebe Familie, meinen Vater Viktor Ignatkov, meine Mutter Granusch Ignatkova, meine Schwester Olga Ignatkova, meinen Bruder Aleksander Ignatkov sowie meine Freundin Svetlana Tatulyan für ihre Unterstützung und Motivation während meiner Studien- und Promotionszeit.

Schließlich geht mein Dank an die DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Andrej Ignatkov

Wuppertal, im Januar 2007