

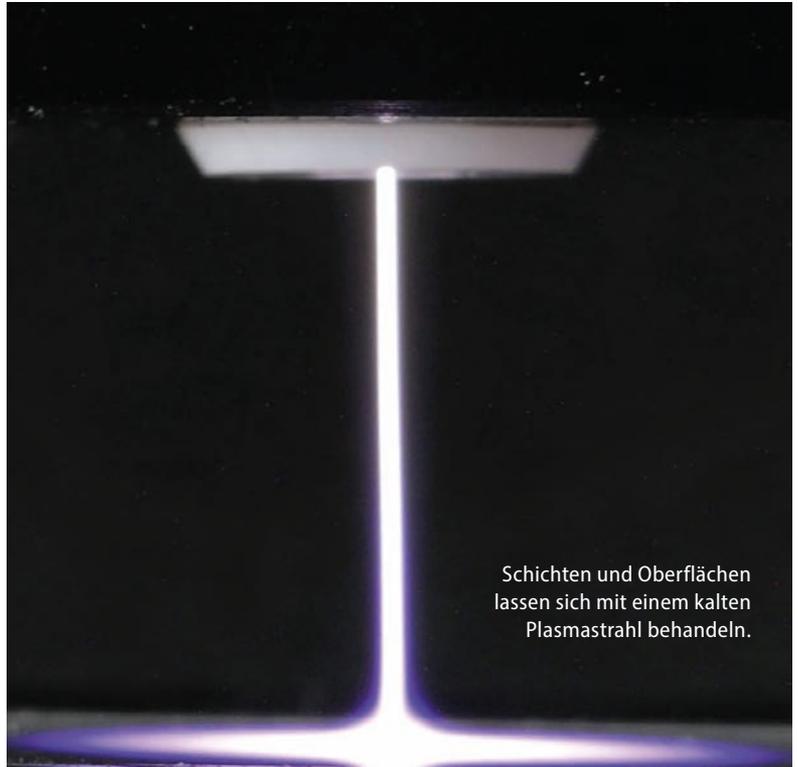
Plasmainduzierte Schichtnachbearbeitung

Mit einem kalten Plasmastrahl lassen sich einbrennsilikonisierte Schichten auf Glassubstraten modifizieren und abtragen.

Stephan Brückner, Daniel Tasche, Martin Bellmann, Stefan Josten, Frank Wittland, Bernd Zeiß und Christoph Gerhard

Oberflächen mit Plasmen zu aktivieren ist eine wirtschaftliche und ökologische Alternative zu anderen Methoden, Techniken und Maßnahmen für die Klebevorbereitung. Denn zum einen bleibt die Behandlung auf die gewünschten Oberflächenanteile beschränkt und zum anderen bedarf es weder aggressiver noch umweltschädlicher Primer [1, 2]. Ein neues Plasmaverfahren für die kostengünstige und ressourcenschonende Klebevorbereitung einbrennsilikonisierter (EBS) Glasoberflächen gewährleistet eine nachhaltige, ausschussarme und prozesssichere Produktherstellung [3]. Die Applikation des Plasmas erfolgt mit einem gebündelten Plasmastrahl, sodass die Methode auf beliebig geformte Oberflächen anwendbar ist.

Bei der neuen Methode dient eine Plasmaquelle mit einer kegelförmigen Hochspannung-Hohlelektrode dazu, die Glasoberflächen vorzubehandeln [4]. Eine Aluminiumoxidkeramik entkoppelt die meist plane Erdungselektrode dielektrisch von der Hochspannungselektrode. Der Elektrodenabstand ist variabel zwischen 10 und 30 mm, um ihn im konkreten Anwendungsfall auf die Geometrie der zu behandelnden Substrate anzupassen. Eine gepulste Hochspannung zündet den stabilen und ortsfesten Plasmastrahl zwischen der Hohlelektrode und der dielektrisch behinderten Erdungselektrode. Der Plasmastrahl besteht dabei aus feinsten Einzelfilamenten, die eine stabilisierende Helix-



Schichten und Oberflächen lassen sich mit einem kalten Plasmastrahl behandeln.

förmige Hüllströmung zu einem Hauptfilament mit einem Durchmesser von einigen hundert Mikrometern bündelt und stabilisiert. Als Arbeitsgas kommt wegen seiner vorteilhaften Eigenschaften zum Zünden von Plasmen Argon zum Einsatz bei einem Volumenstrom von etwa vier Standardlitern pro Minute. Bei dem Plasmastrahl handelt es sich wegen der dielektrischen Behinderung der Entladung um ein Niedertemperaturplasma im nicht-thermischen Gleichgewicht, wobei die Temperatur des Arbeitsgases nur wenige zehn Grad gegenüber der Raumtemperatur erhöht ist [5]. Durch den Verzicht auf eine aufwän-

dige Vakuumperipherie weist diese Plasmaquelle eine gute Prozesskompatibilität und Integrierbarkeit in bestehende Fertigungsketten auf.

Durchführung und Analyse

Für die im Folgenden besprochenen Untersuchungen hatte die Plasmaquelle einen Elektrodenabstand von 15 mm. Eine Zündspannung von etwa 7 kV generierte bei einer Pulsfolgefrequenz von etwa 5 kHz den Plasmastrahl. Die in das Plasma eingekoppelte Leistung betrug ungefähr ein Watt bei einem Durchmesser des Plasmastrahls von etwa 200 µm. Für die Ausrichtung auf

die zu behandelnde EBS-beschichtete Glasprobe aus Borosilikatglas diente die dielektrisch behinderte Erdungselektrode als Probenhalter (Abb. 1). Die Dauer der Plasmabehandlung variierte zwischen einer und 300 Sekunden.

Der Einfluss der Plasmabehandlung auf die EBS-Schichten wurde mit zwei Verfahren untersucht. Um die chemische Zusammensetzung zu ermitteln, kam die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) zum Einsatz, ein weit verbreitetes und etabliertes Verfahren zur Materialanalyse technischer Oberflächen. Hierbei löst ein auf einen Durchmesser von 100 µm fokussierter Röntgenstrahl über den äußeren Photoeffekt Elektronen aus einer Probenoberfläche; die Energieverteilung der Elektronen gleicht einem Fingerabdruck der in der Oberfläche vorliegenden Elemente. Verschiedene Auswerterroutinen liefern bei einer Informationstiefe von etwa 10 nm neben der elementaren Zusammensetzung der Probe auch die chemischen Bindungsverhältnisse [6].

Ellipsometrie evaluiert die mit der Plasmabehandlung einhergehende Änderung der Schichtdicke. Dieses Verfahren basiert auf der Detektion der Polarisationsdrehung reflektierten Lichts an transparent beschichteten Oberflächen und erlaubt überdies Rückschlüsse auf die optischen Eigenschaften. Die ellipsometrische Schichtcharakterisierung erfolgte zunächst bildgebend, um Inhomogenitäten der Schichteigenschaften zu erkennen; anschließend dienten mehrere Punktmessungen dazu, die mittlere Schichtdicke bei verschiedenen Dauern der Plasmabehandlung zu bestimmen.

Während der Behandlung spreizt sich der Plasmastrahl an der Probenoberfläche auf, sodass sich mit dem vorliegenden Aufbau eine kreisrunde Fläche mit etwa 15 mm

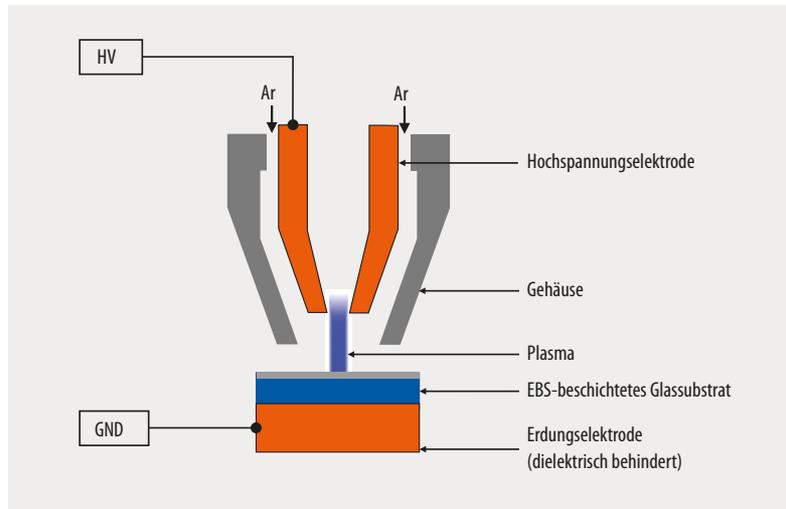


Abb. 1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Plasmabehandlung von EBS-beschichteten Glassubstraten

Durchmesser simultan behandeln ließ. Sowohl die XPS-Messungen als auch die ellipsometrischen Untersuchungen erfolgten an mehreren Punkten innerhalb der behandelten Stelle. Durch das breite Anwendungsspektrum von EBS-Schichten auf Gläsern sind unterschiedliche Schichtdicken von Interesse, weshalb die Untersuchungen bei nominellen Schichtdicken zwischen 50 und 100 nm erfolgten.

Ergebnisse und Diskussion

Die elementare Zusammensetzung der Probenoberfläche liegt für eine unbehandelte EBS-Schicht sowie nach Behandlungsdauern von 60 und 300 Sekunden vor (Tab. 1). Die Referenzprobe weist einen sehr hohen Kohlenstoffanteil auf und

entspricht in ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen bekannten Werten für Polydimethylsiloxan [7]. Einer Behandlungsdauer von 60 Sekunden reduziert den oberflächennahen Kohlenstoffanteil signifikant. Dies beruht auf der nahezu instantanen Entfernung der üblichen atmosphärischen Kohlenstoffkontaminationen und vermutlich auch auf einer Abspaltung der im Silikon enthaltenen Methylgruppen. Der Arbeitsgasstrom transportiert die einzelnen, chemisch abgelösten Molekülgruppen und -fragmente im Behandlungsverlauf ab.

Neben der mit wachsender Behandlungsdauer ansteigenden relativen Häufigkeit von Silizium von 4 bis 5 Atom-% weist das mittels XPS gemessene Silizium-Signal eine plasmainduzierte Verschie-

Element	Plasmabehandlungsdauer		
	0 s (Referenz)	60 s	300 s
Sauerstoff (O)	41,7	67,0	67,0
Kohlenstoff (C)	33,4	4,1	3,6
Silizium (Si)	24,9	28,6	29,3
Rest	–	0,3	0,1

Tab. 1 Eine XPS-Analyse lieferte die Zusammensetzung der EBS-Schichten vor und nach einer Plasmabehandlung bei unterschiedlichen Behandlungsdauern. Alle Werte sind in Atom-% angegeben mit einer Genauigkeit von etwa 0,5 Atom-%.

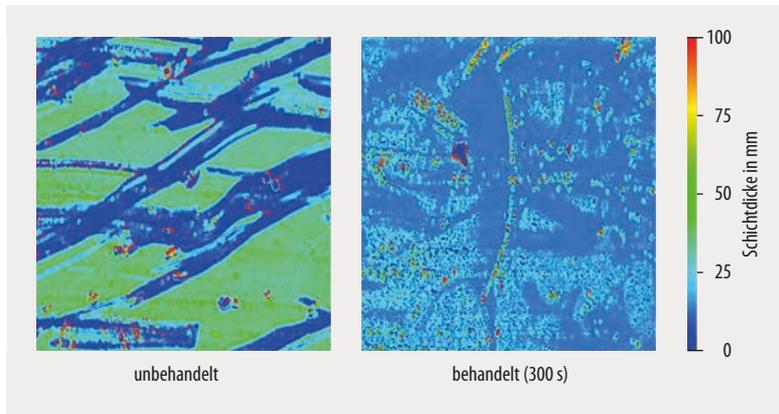


Abb. 2 Die Verteilung der EBS-Schichtdicke vor (links) und nach (rechts) einer Plasmabehandlung lässt sich ellipsometrisch bestimmen.

bung von etwa 0,8 eV zu höheren Bindungsenergien auf. Diese Verschiebung deutet auf eine veränderte chemische Bindung des Siliziums hin: Die Bindungsenergie des Elektrons in der 2p-Schale ändert sich durch die Plasmabehandlung von einer für Polydimethylsiloxan charakteristischen Bindungsenergie von 102,63 eV auf etwa 103,3 eV. Dies entspricht nahezu dem Literaturwert für SiO₂ in Quarzglas [8, 9]. Die Behandlung scheint also die EBS-Schicht plasmainduziert in eine glasähnliche Schicht zu modifizieren.

Für die ellipsometrisch ermittelte Dickenverteilung der EBS-Schichten zeigt sich (Abb. 2), dass abgesehen von während des Trans-

ports bzw. Handlings angelagerten Partikeln vor der Plasmabehandlung eine homogene Dicke von etwa 50 nm vorliegt. Nach einer Behandlung von 300 Sekunden reduziert sich diese auf etwas weniger als die Hälfte. Dabei wird die Schicht nicht vollständig homogen abgebaut, sondern es bilden sich Mikrostrukturen in den verbliebenen Schichtkomponenten. Neben der chemischen Modifikation der Oberfläche können derartige Strukturen durch eine Vergrößerung der effektiven Oberfläche für eine deutlich verbesserte Haftfestigkeit möglicher nachfolgender Fügeprozesse sorgen.

Bei einer im Falle der hier untersuchten Probe anfangs etwa 110 nm dicken Schicht liefert die Ellipsome-

trie die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Behandlungsdauer (Abb. 3a). Bei den untersuchten Proben kam es zu einer exponentiellen Abnahme, die bei ungefähr der Hälfte der Anfangsschichtdicke einen Sättigungswert erreicht.

Diese Sättigung lässt sich mit der zuvor mittels XPS festgestellten Bildung quarzglasähnlicher Schichten auf der Oberfläche erklären, die bei länger andauernder Behandlung als Barriere wirken können. Selbst bei langen Plasmabehandlungen dünnerer EBS-Schichten mit einer Startdicke kleiner als 50 nm traten verbleibende glasähnliche Schichten mit Restdicken von etwa 10 nm auf. Der zeitliche Verlauf während einer Plasmabehandlung bewahrt dabei unabhängig von der Startschichtdicke seine Charakteristik. Daher muss in allen Fällen derselbe physikalische Mechanismus zugrundeliegen – ein plasmainduzierter Abtrag bei gleichzeitiger Modifikation der Schicht.

Die Modifikation und der Abtrag der Schicht steigern letztlich die Adhäsion von Klebstoffen auf der plasmabehandelten Schicht. Um dies nachzuweisen, wurden EBS-beschichtete Glasproben mit Edelstahl verklebt und nach dem Aushärten des Klebers auf Zugfestigkeit untersucht (Abb. 3b). Abhängig von der Dauer der Plasmabehand-

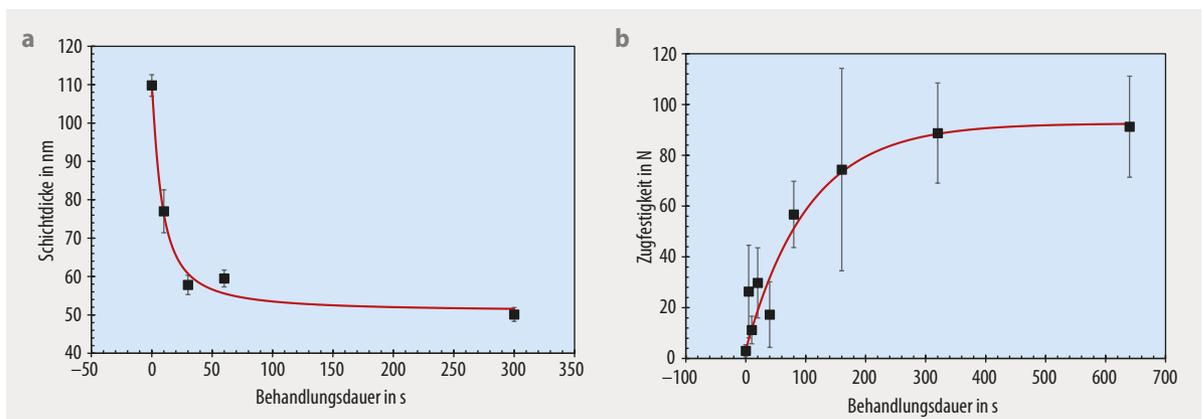


Abb. 3 Die Dicke der EBS-Schichten (a) hängt ebenso wie ihre Zugfestigkeit (b) von der Dauer der Plasmabehandlung ab. Den Trend zwischen den Datenpunkten veranschaulicht jeweils die rote Linie.

lung liegt ein umgekehrt proportionales Verhalten vor wie bei der Schichtdicke: Mit zunehmender Behandlungsdauer steigt die Zugfestigkeit signifikant an und nähert sich einem Sättigungswert. Nach etwa zehn Minuten beträgt dieser im Mittel 91,25 N – eine Steigerung um den Faktor 30 im Vergleich zur Zugfestigkeit einer unbehandelten EBS-Schicht von 3,04 N. Nach nur fünf Sekunden Behandlung beträgt die Steigerung bereits das 8,7-Fache.

Dieses Ergebnis zeigt das große Potenzial der vorgestellten Plasmavorbereitung für industrielle Fügeprozesse. Neben der gesteigerten Zugfestigkeit ermöglicht die plasmainduzierte Schichtmodifikation es auch, Klebstoffe einzusparen. So zeigte sich beispielsweise, dass nach einer Halbierung der zum Fügen eingesetzten Klebermenge dank einer Plasmabehandlung dennoch eine 5,7-mal höhere Zugfestigkeit im Vergleich zur unbehandelten Referenz vorliegt. Das hier vorgestellte Verfahren verbessert demnach nicht nur den Fügeprozess, sondern spart zudem gewisse benötigte Betriebsstoffe ein.

Zusammenfassung

Das vorgestellte Verfahren der Plasmabehandlung von Glasoberflächen mit einbrennsilikonisierten Schichten stellt einen interessanten Ansatz zur Klebevorbereitung dar. Die dabei eingesetzte Plasmaquelle liefert ein Niedertemperaturplasma unter Atmosphärendruck. Dank des Energieeintrags von wenigen Mikrojoule pro Entladung eignet sich dieses Verfahren insbesondere für die Behandlung temperaturempfindlicher Materialien. Durch die Plasmabehandlung der EBS-Schichten auf Borosilikatglas-Substrat ließ sich neben einer signifikanten Abnahme der Schichtdicke eine chemische Umwandlung der Silikonschicht in eine glasähnliche Schicht beobachten. Als Folge die-

ser Schichtmodifikationen erhöhte sich die Klebefestigkeit deutlich. Um derartige Verfahren in medizintechnischen Fertigungsprozessen anzuwenden, braucht es allerdings noch Rückstandsanalysen, beispielsweise über gaschromatografische Methoden.

Danksagung

Die Autoren danken Leander Loewenthal für die Hilfe bei der Analyse der Schichtzusammensetzung sowie Erik Brandhorst für die fachliche Unterstützung.

*

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

- [1] L. Yang et al., Appl. Surf. Sci. **255**, 4446 (2009)
- [2] G. Scholz et al., Eur. J. Wood Prod. **68**, 315 (2010)
- [3] W. Viöl et al., Patentanmeldung DE102017212974A1 und EP3434378A3
- [4] S. Brückner et al., J. Laser Micro/Nano-engineering **7**, 73 (2012)
- [5] A. Gredner et al., J. Mat. Sci. Eng. B **3**, 346 (2013)
- [6] S. Dahle et al., Plasma Chem. Plasma Process. **32**, 1109 (2012)
- [7] V.-M. Graubner et al., Appl. Surf. Sci. **197-198**, 786 (2002)
- [8] J. F. Moulder et al., Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc., USA (1995)
- [9] A. Toth et al., J. Appl. Polym. Sci. **52**, 1293 (1994)

Die Autoren

Prof. Dr. Christoph Gerhard, HAWK Hildesheim/Holzminde/Göttingen, Fakultät Ingenieurwissenschaften und Gesundheit, Von-Ossietzky-Straße 99, 37085 Göttingen, christoph.gerhard@hawk.de; **M. Sc. Stephan Brückner**, **M. Sc. Daniel Tasche**, **M. Eng. Martin Bellmann**, **M. Sc. Stefan Josten**, **Dipl.-Ing. Frank Wittland**, **Dipl.-Biol. Bernd Zeiß**

WILEY-VCH

Das deutschsprachige Standard-Lehrbuch zur Supraleitung



Supraleitung

Reinhold Kleiner / Werner Buckel
79,90 Euro. ISBN 978-3-527-41419-2

Auch die **8. Auflage des Standard-Lehrbuchs** zur Supraleitung folgt dem bewährten Ansatz, das physikalische Phänomen der Supraleitung in seinen zahlreichen Facetten möglichst anschaulich und ohne allzuviel mathematischen Ballast zu erklären.

Für die Neuauflage wurde das Buch **vollständig überarbeitet** und mit Elementen angereichert, die das Verständnis fördern und das Lernen erleichtern wie etwa Kapiteleinführungen, Exkurse zur Messmethodik, mehr durchgerechnete Beispiele, Boxen zur Vertiefung weiterführender Aspekte und **Kapitelzusammenfassungen**.

- Seit mehr als 50 Jahren das **maßgebliche deutschsprachige Lehrbuch** zur Supraleitung
- **Vollständig überarbeitet:** Überholtes gestrichen und neue Entwicklungen und Anwendungen wie etwa der Hochtemperatursupraleitung behandelt



Titeldetailseite ansehen und direkt bestellen!