

**OBERFLÄCHENMODIFIKATION VON
POLYETHYLEN-PULVER IN EINEM
WENDELFÖRDERER MITTELS
HOHLKATHODENGLIMMENTLADUNG**



DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Meike Quitzau

geb. am 29.05.1981 in Neumünster

Kiel, 2010

Referent: Prof. Dr. Holger Kersten

Korreferent: Prof. Dr. Franz Faupel

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2010

Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Kurzfassung

Die weltweite Kunststoffproduktion ist seit den 1950er Jahren von 1,5 Millionen Tonnen auf 260 Millionen Tonnen 2007 angestiegen, wovon knapp ein Drittel von Polyethylen (PE, $(C_2H_4)_n$) in Anspruch genommen wird. Kunststoffe (organische Polymere) sind aufgrund ihrer geringen Produktionskosten und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in der Lage, die traditionellen Materialien wie Metalle sukzessiv zu ersetzen. Die Mehrheit der produzierten Polymere verteilt sich neben Pellets und Folien stark anwachsend auch auf Pulver.

Polymere besitzen allerdings eine unpolare Oberfläche, die aufgrund ihrer schlechten Benetzungs- und Adhäsionseigenschaften die Anwendungen begrenzt, d.h. eine Verarbeitung der Polymere ist ohne eine vorherige Modifikation der Oberflächen nicht möglich. Dabei werden vermehrt Plasmen für die Oberflächenmodifikation eingesetzt, da diese im Gegensatz zu thermischen, mechanischen oder nasschemischen Verfahren berührungslos, trocken und umweltfreundlich ablaufen und die gewünschten Basiseigenschaften erhalten bleiben.

Eine immer mehr verbreitete Art der Modifizierung von Polymeren ist die Beschichtung mit siliziumoxidhaltigen Schichten bei Verwendung von siliziumorganischen Verbindungen als Ausgangsstoff zur Verbesserung der Kratzfestigkeit und für Gasdiffusionsbarriereschichten. Siliziumorganische Verbindungen wie Hexamethyldisiloxan (HMDSO) ermöglichen die Deposition von sowohl anorganischen SiO_2 -ähnlichen Schichten als auch organischen polymerähnlichen Schichten in Abhängigkeit von der Prozessgaszusammensetzung.

Im Rahmen dieser Arbeit soll mit einer neuartigen Kombination aus Wendelförderer und Gleichstrom-Hohlkathodenglimmentladung als Plasmaquelle die Modifikation von PE-Pulver mittels Abscheiden dünner SiO_x -haltiger Schichten bei verschiedenen Prozessgaszusammensetzungen von HMDSO und Argon untersucht werden. Der Wendelförderer besteht aus einer zylindrischen Edelstahlkammer, an deren Innenwand eine Spiralbahn verläuft, die am Ende in einer Rutsche mündet, welche zentral oberhalb der Hohlkathode befestigt ist. Der gesamte Aufbau ist auf zwei entgegen gesetzten Vibrationsmotoren montiert und erlaubt eine homogene Oberflächenmodifikation von Pulvern schon bei geringen Gasflüssen und einer variablen Behandlungszeit. Dafür werden zuerst mittels plasmadiagnostischer Verfahren die geeigneten Randbedingungen für die nachfolgende Oberflächenmodifikation des PE-Pulvers bestimmt. Anschließend werden mittels oberflächendiagnostischer Verfahren die chemische Zusammensetzung der plasmabehandelten PE-Pulveroberfläche und deren Benetzbarkeit wie auch deren Oberflächenenergie abhängig von verschiedenen Prozessgaszusammensetzungen untersucht.

Als geeignete Randbedingungen haben sich ein Prozessgasdruck von 50 Pa, eine möglichst hohe eingespeiste Leistung, ein hoher HMDSO-Anteil und ein geerdetes Substrat herausgestellt. Durch die Oberflächendiagnostiken konnte eine erfolgreiche Modifizierung nachgewiesen werden. SiO_x -haltige Schichten konnten abgeschieden und mit einem HMDSO-Anteil größer 10 % konnte der sonst auftretende Alterungseffekt nicht mehr beobachtet werden.

Abstract

The production of plastics increased worldwide from 1,5 million tons in 1950 to 260 million tons in 2007. Almost one third of the production is based on polyethylene (PE, $(C_2H_2)_n$). Plastics (organic polymers) provide the ability to replace traditional materials like metals due to their low cost of production and superior physical and chemical properties. Powder takes more and more the majority of the produced polymers next to pellets and foils.

However, polymers have an unpolar surface limiting many applications due to their poor properties in wettability and adhesion. Handling of the polymers is not possible without previous surface modification. Thereby plasmas are used to a greater extend in surface modification. Plasmodification is contactless, dry and environment-friendly compared to thermal, mechanical or wet chemical methods. Only few nanometers of the surface are modified and the desired bulk properties remain.

A more common form of polymer modification is the coating with silicon oxid films using a silicon organic compound as precursor to enhance the scratch resistance and for gas diffusion barriers. Silicon organic compounds like hexamethyldisiloxane (HMDSO) enable the deposition of inorganic SiO_2 -like films as well as organic polymer-like films depending on the process gas composition.

In the present work the modification of PE powder by deposition of thin SiO_x -containing films is investigated for different gas compositions of argon and HMDSO using a new experimental combination of a spiral conveyor and a direct current hollow cathode glow discharge as plasma source. The spiral conveyor consists of a cylindrical stainless steel chamber with a spiral path along the inner wall ending at the top in the centre of the vacuum chamber above the hollow cathode. The whole set-up is mounted on two vibrational motors and ensures a homogeneous surface modification at a relative low gas flow and a variable treatment time. First, suitable experimental conditions are determined for the subsequent surface modification of the PE powder by means of plasma diagnostical methods. Afterwards using surface diagnostic methods, the chemical composition of the plasma modified PE powder surface and the wettability as well as the surface free energy are investigated depending on the different process gas compositions.

A process gas pressure of 50 Pa, a high applied power, a high HMDSO fraction and a grounded substrat are exposed as suitable boundary conditions. The successful surface modification could be proved by surface diagnostics. SiO_x -containing films are deposited and using a HMDSO fraction bigger than 10 % the aging effect cannot be observed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Plasmaprozesse für die Oberflächenmodifikation	5
2.1	Oberflächenmodifikation von Polymeren	5
2.1.1	Plasmapehandlung von Polyethylen	10
2.2	Plasmaphysikalische Grundlagen	13
2.2.1	Definition	13
2.2.2	Plasmabereiche	14
2.2.3	Plasmaeigenschaften	17
2.2.4	Thermodynamische Gleichgewichte	20
2.3	Gasentladungen	21
2.3.1	Zündmechanismus	23
2.3.2	Glimmentladung und Hohlkathodenglimmentladung	25
3	Diagnostikmethoden	33
3.1	Plasmadiagnostik	33
3.1.1	Langmuir-Sonde	33
3.1.2	Thermosonde	39
3.1.3	Optische Emissionsspektroskopie	41
3.2	Oberflächendiagnostik	42
3.2.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	42
3.2.2	Oberflächenenergie	45
4	Experiment	55
4.1	Aufbau	55
4.2	Polyethylen	57
4.3	Hexamethyldisiloxan	58
4.4	Präparation des LDPE-Pulvers für die Analysen	60
5	Auswertung und Ergebnisse	61
5.1	Ergebnisse der plasmadiagnostischen Messungen	61
5.1.1	Entladungscharakteristiken	61
5.1.2	Bestimmung der Plasmaparameter	64
5.1.3	Energieeintrag des Plasmas auf ein Substrat	68
5.1.4	Aktive Spezies im Plasma	74
5.2	Ergebnisse der oberflächendiagnostischen Messungen	81
5.2.1	Chemische Zusammensetzung	81
5.2.2	Änderungen in der Benetzbarkeit und Oberflächenenergie	86

6 Diskussion und Zusammenfassung	91
Abkürzungsverzeichnis	97
Symbolverzeichnis	99
Literaturverzeichnis	103

1 Einleitung

Kunststoffe (organische Polymere) gewinnen in heutiger Zeit immer mehr an Bedeutung, da sie in der Lage sind, die traditionellen (maschinenbau-)technischen Materialien wie Metalle sukzessiv zu ersetzen. Geringe Produktionskosten und wünschenswerte physikalische und chemische Eigenschaften wie ein hohes Festigkeit-zu-Gewicht-Verhältnis oder die Korrosionsbeständigkeit spielen hierbei eine wichtige Rolle. Das spiegelt sich auch in der weltweit steigenden Menge an produzierten Kunststoffen wider. Die weltweite Kunststoffproduktion ist von ungefähr 1,5 Millionen Tonnen im Jahr 1950 auf 260 Millionen Tonnen im Jahr 2007 angestiegen und wird im Jahr 2015 vermutlich 330 Millionen Tonnen betragen [1].

Den größten Anteil mit knapp einem Drittel besitzt dabei das aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaute Polyethylen (PE, $(C_2H_4)_n$) gefolgt von den beiden anderen typischen Kunststoffen Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC) [2]. PE wird aufgrund seiner vielen positiven Eigenschaften wie Geruchs- und Geschmacksneutralität, leichte Verarbeitbarkeit, hohe Lebensdauer, hohe Belastbarkeit sowie Lebensmittelechtheit, Wiederverwertbarkeit und Biokompatibilität in vielen Bereichen verwendet, z.B. als Verpackungsmaterial, Pumpenteile, Rohrisolierungen oder auch als Implantate.

Die Mehrzahl der produzierten Polymere verteilt sich neben Pellets und Folien stark anwachsend auch auf Pulver. Die Vorteile von Pulver als Ausgangsform gegenüber den anderen beiden sind die einfache Handhabung bzw. Verarbeitung, die Möglichkeit der genauen Dosierung und das hohe spezifische Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, welches höhere Reaktionsraten mit Flüssigkeiten und Gasen ermöglicht [3].

Polymere besitzen neben ihren herausragenden Vorteilen allerdings einen spezifischen Nachteil: Ihre geringe Oberflächenenergie und dadurch hydrophobe (wasserabweisende) Oberfläche, die aufgrund ihrer schlechten Benetzungs- und Adhäsionseigenschaften die Anwendungen begrenzt. Daher benötigen schätzungsweise mehr als 75 % der verfügbaren Polymere eine weitere Verbesserung der Oberflächeneigenschaften, bevor sie kommerziell, z.B. als Farben, für Beschichtungen oder Verklebungen, genutzt werden können [3]. Die Oberfläche kann mit verschiedenen Verfahren modifiziert werden. Behandlungen, bei denen unterschiedliche Lösungen verwendet werden, um bestimmte Oberflächeneigenschaften zu erhalten, zählen zu den nass-chemischen Verfahren. Zu den trockenen Verfahren hingegen gehören Prozesse wie die thermische Oxidation, UV/Sauerstoff-Prozesse oder Plasmabehandlungen mit Korona- oder Niederdruck-Glimmentladungen. Die hier verfügbaren Technologien sind mannigfaltig. Chemische Prozesse schließen dabei oft Feuchthaltemittel (Tenside) und umweltschädliche Lösungsmittel ein, daher werden die trockenen Plasmaprozesse als ökonomische und umweltverträgliche Alternative bevorzugt.

Eine verbreitete Art der Modifizierung von Polymeren ist die Beschichtung mit siliziumoxidhaltigen Schichten mittels plasmagestützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD), die durch ihre niedrige Abscheidetemperatur, eine starke Adhäsion der abgeschiedenen Schicht auf

dem Substrat und einen weiten Bereich von kontrollierbaren Schichteigenschaften vorteilhaft ist. Die auf diese Art modifizierten Polymere werden in vielen Bereichen wie Optik, Mechanik, Mikroelektronik und der Verpackungsindustrie verwendet, z.B. zur Verbesserung der Kratzwiderstandsfähigkeit und der Härte für optische Komponenten [4]. Die mechanischen Eigenschaften können dadurch verbessert werden, indem der organische Charakter der abgeschiedenen Schicht angepasst wird [5]. In der Mikroelektronik können siliziumdioxidähnliche dielektrische Schichten durch Niedertemperaturprozesse zur Vermeidung von Segregationseffekten und der Umverteilung von Dotierstoffen aufgebracht werden [6]. Siliziumhaltige Schichten werden in der Verpackungsindustrie als Gasdiffusionsbarriereschichten verwendet, da die abgeschiedenen Schichten auf Polymeren die Gastransmissionsrate reduzieren können [7].

Für die Deposition von SiO_x -haltigen Schichten werden in den meisten Fällen siliziumorganische Verbindungen wie Hexamethyldisiloxan (HMDSO, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$) oder Tetraethoxysilan (TEOS, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) mit Trägergasen wie Argon (Ar), Sauerstoff (O_2) oder Distickstoffmonoxid (N_2O) verwendet [8–12]. Siliziumorganische Verbindungen kommen gegenüber Silan (SiH_4) aufgrund von sicherheitstechnischen Aspekten, guter Verfügbarkeit, flüssigem Zustand, Flüchtigkeit bei Raumtemperatur, geringer Kosten und der Möglichkeit sowohl anorganische SiO_2 -ähnliche Schichten als auch organische polymerähnliche Schichten in Abhängigkeit von der Prozessgaszusammensetzung abzuscheiden bevorzugt zum Einsatz [13].

Im Rahmen dieser Arbeit soll mit der neuartigen Kombination aus Wendelförderer und Gleichstrom-Hohlkathodenglimmentladung (DC-HKGE) als Plasmaquelle die Modifikation von PE-Pulver mittels Deposition dünner SiO_x -haltiger Schichten untersucht werden. Der Wendelförderer bewegt durch Vibrationsmotoren das PE-Pulver eine Spiralbahn an dessen Innenwand hinauf und das PE-Pulver gelangt über eine Rutsche zur HKGE, in der es beim Passieren modifiziert wird. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. Daher ermöglicht die Kombination aus Wendelförderer und DC-HKGE eine homogene und zeitlich beliebig variierende Plasmabehandlung des PE-Pulvers im Gegensatz zur Wirbelbetttechnik, dem Drehtrommel- oder Plasma-Downer-Reaktor, die eine genügend hohe Gasflussrate bzw. eine Mindestpulvergröße benötigen, um das Auftreten von Agglomerationen zu verhindern, oder im Fall des Plasma-Downer-Reaktors eine Variation der Behandlungszeit schwer möglich ist [3, 14–25]. Bei der Wirbelbetttechnik können bei zu geringen Gasflüssen Agglomerationen auftreten ebenso wie im Drehtrommelreaktor bei zu kleiner Pulvergröße, was eine homogene Oberflächenmodifikation erschwert. Der Plasma-Downer-Reaktor erlaubt durch seine Bauweise nur das einmalige Passieren des Pulvers durch die Plasmazone, wodurch die Behandlungszeit fest ist und nicht variiert werden kann. Die DC-HKGE ist aufgrund ihrer Stabilität und des auftretenden Pendeleffektes, der einen möglichen Hohlkathodeneffekt und eine hohe Elektronendichte im negativen Glimmlicht bewirkt, besonders für die Oberflächenmodifikation geeignet. Des Weiteren ist es in einer Gleichstromentladung unproblematischer, Sondendiagnostik zu betreiben, da verglichen mit einer Hochfrequenzentladung keine Kompensationsprobleme bzgl.

der Hochfrequenz auftreten.

Nach den allgemeinen Grundlagen zur Plasmamodifikation von Polymeren werden die verwendeten Methoden zur Plasma- und Oberflächendiagnostik des PE-Pulvers und der experimentelle Aufbau des Wendelförderers wie auch das verwendete PE und HMDSO vorgestellt.

Auf plasmadiagnostischer Seite werden Langmuir-Sonde, Thermosonde und die optische Emissionsspektroskopie verwendet, um für die nachfolgende Plasmamodifikation des PE-Pulvers die geeigneten Parameter bzw. Randbedingungen bzgl. Prozessgasdruck, eingespeister Leistung, Hohlkathodenmaterial und Substratvorspannung (nur bei den Thermosondenmessungen) zu erhalten.

Die Langmuir-Sonde liefert aus Strom-Spannungs-Kennlinien die Elektronendichte und Elektronentemperatur. Eine hohe Elektronendichte- und Temperatur sind von Vorteil, da diese die Wahrscheinlichkeit einer Oberflächenmodifikation erhöhen.

Mit der Thermosonde, die als Testsubstrat fungiert, kann der Energieeintrag vom Plasma auf ein Substrat gemessen werden. Da die elementaren Prozesse wie chemische Reaktionen, Adsorption oder Desorption durch die thermischen Bedingungen auf der Substratoberfläche beeinflusst werden, ist die Substrattemperatur wichtig für eine Vielzahl von Anwendungen wie auch für die Oberflächenmodifikation. Dabei ist die Oberflächentemperatur des Substrats nicht nur abhängig von den Wärmeflüssen über die Substrathalterung, sondern auch von Wärmestrahlung, chemischen Reaktionen und dem Energieeintrag auf die Substratoberfläche. Für die Modifikation wird ein hoher Energieeintrag vom Plasma auf das Substrat benötigt, da dieser die auf der Oberfläche ablaufenden Prozesse vorteilhaft beeinflusst.

Die optische Emissionsspektroskopie dient zur qualitativen Analyse der angeregten Atome und Moleküle im Plasma. Da für die Deposition von SiO_x -haltigen Schichten auf dem PE-Pulver die Dissoziationsprodukte des HMDSO im Argon-Plasma interessant sind, werden diese in Prozessgasen mit verschiedenen HMDSO-Anteilen untersucht.

Nachdem mit den plasmadiagnostischen Messungen die geeigneten Entladungsparameter für die Plasmamodifikation des PE-Pulvers bestimmt worden sind, wird die modifizierte PE-Oberfläche mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Kontaktwinkelmessungen untersucht. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie lässt Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu, d.h. es können die Elemente und die (funktionellen) Gruppen auf der plasmabehandelten Oberfläche des PE-Pulvers bestimmt werden.

Die auf der Oberfläche gebildeten funktionellen Gruppen werden meist polare Atomgruppen genannt (z.B. OH oder CO), welche den Polymeren eine bestimmte Eigenschaft oder Reaktionsfähigkeit verleihen. Im Fall von sauerstoffhaltigen Gruppen kann z.B. eine Verbesserung der Benetzbarkeit durch eine Erhöhung der Oberflächenenergie erhalten werden, die mit Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen werden kann.

Die Ergebnisse der plasmadiagnostischen Untersuchungen werden in Hinsicht auf für die Oberflächenmodifikation des PE-Pulvers geeignete Randbedingungen für Prozessgasdruck, eingespeiste Leistung, Hohlkathodenmaterial und Substratvorspannung diskutiert. Die ober-

flächenanalytischen Ergebnisse werden hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und der daraus folgenden Änderungen in der Benetzbarkeit und Oberflächenenergie infolge von Abscheidung dünner Schichten diskutiert.

2 Plasmaprozesse für die Oberflächenmodifikation

In diesem Abschnitt werden zuerst die Vorgänge bei der Oberflächenmodifikation von Polymeren vorgestellt. Es folgt ein Abriss der gängigen Modifikationstechniken mit allgemeinen Beispielen speziell für die Plasmamodifikation. Im Anschluss werden verschiedene Methoden für die Plasmabehandlung von Polyethylen mit besonderem Augenmerk auf die Modifikation von PE-Pulver dargestellt. Danach wird der Plasmazustand mit seinen Eigenschaften eingeführt ebenso wie die Hohlkathodenglimmentladung als spezielle Form der Glimmentladung, die als Plasmaquelle für die Oberflächenmodifikation des PE-Pulvers dient.

2.1 Oberflächenmodifikation von Polymeren

Polymere sind chemische Verbindungen, die aus Ketten- oder verzweigten Molekülen bestehen, die wiederum aus gleichen oder gleichartigen Molekülen, den Monomeren, bestehen (griech. mono: „ein, einzel“, poly: „viel“, meros: „Teil“). Die meisten Kunststoffe gehören zur Gruppe der Polymere. Polymere werden in vielen industriellen Bereichen verwendet z.B. als Verbundwerkstoff, Verpackungsmaterial, Farben, Schutzschichten, Biomaterialien, Klebemittel. Dafür werden im Allgemeinen spezielle Oberflächeneigenschaften in Bezug auf chemische Zusammensetzung, Hydrophilie (griech. „wasserliebend“) bzw. Benetzbarkeit, Rauigkeit, Kristallinität, Leitfähigkeit und Vernetzungsdichte (d.h. wie stark ein Polymer vernetzt ist) für erfolgreiche Anwendungen benötigt. Polymere sind charakterisiert durch ihre geringe Oberflächenenergie. Die Oberflächenenergie ist definiert als Energie/Arbeit pro Flächeneinheit, die zum Vergrößern einer Oberfläche aufgewendet werden muss. Wird eine Oberfläche z.B. mit einem Wassertropfen benetzt, ist die Ausbreitung des Tropfens auf der Oberfläche abhängig von der Oberflächenenergie. D.h. bei geringer Oberflächenenergie wird sich der Wassertropfen nicht weit ausbreiten und annähernd kugelförmig bleiben; die Oberfläche ist hydrophob (griech. „wassermeidend“). Bei einer hohen Oberflächenenergie wird sich der Tropfen weit ausbreiten und im Idealfall einen dünnen Film bilden. Es liegt eine hydrophile (griech. „wasserliebende“) Oberfläche vor. Die Oberfläche von Polymeren muss also aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie zuerst modifiziert werden, bevor die Halbzeuge in den verschiedenen Bereichen verwendet werden können.

Die Oberfläche von Polymeren kann auf vielfältige Weise modifiziert werden. Beispiele sind thermische Vorbehandlungen (Beflammung) [26, 27], mechanische Vorbehandlungen (Strahlen/Schmirgeln) [26], chemische Oberflächenbehandlungen wie Beizen in Phosphorsäure (H_3PO_4) oder Chromschwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CrO}_3$) bzw. Vorbehandeln mit Lösungsmitteln [28], Pfropfcopolymerisation mit Acrylsäure ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), Vinylacetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), Butylacrylat ($\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$) und Styrol [22, 29, 30] oder mittels Plasmabehandlung in einer Koronaentladung (Kapitel 2.3.2). Bei diesen Verfahren kann die Polymeroberfläche thermisch und mechanisch stark beansprucht werden, ein Aufquellen der Oberfläche kann auftreten oder es fallen umweltunverträgliche, giftige Abfallstoffe an. Die Modifikation mittels Koronaentladung ist nur mäßig effektiv und z.T. instabil; der gewünschte Effekt nimmt nach kurzer Zeit wie-

der ab [31]. Daher wird ein Großteil der Oberflächenmodifikation heutzutage unter dem Einsatz von Atmosphären- bzw. Niederdruckplasmen durchgeführt [32]. Dabei können je nach verwendeter Gasart die verschiedensten Oberflächenmodifikationen erhalten werden. So kann z.B. eine Sauerstoff-Plasmabehandlung die Oberflächenenergie von Polymeren durch Anlage von sauerstoffhaltigen Gruppen wie CO oder COOH erhöhen [3, 33], wohingegen eine Fluor-Plasmabehandlung diese erniedrigt und die chemische Inertheit (Reaktionsträgheit) verbessert [34–36]. Vernetzungen auf der Polymeroberfläche (cross-linking) können bei Verwendung von Edelgasen erzielt werden [37].

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenmodifikation ist die Implantation von Ionen mittels Plasma-Immersion-Ionenimplantation (PIII). Liegt ein System, bestehend aus einer dünnen Schicht und einem Substrat vor, wird von Ionenstrahl-induzierter Mischung (Ion Beam Mixing) gesprochen, wenn ein wesentlicher Anteil der Ionen in die Grenzfläche zwischen dünner Schicht und Substrat eindringen kann [38]. Bei der PIII kann z.B. bei Verwendung von einem Stickstoff- bzw. Stickstoff/Sauerstoff-Plasma und einem negativ vorgespanntem Substrat die Benetzbarkeit durch die Implantation von Sauerstoff- bzw. Sauerstoff- und Stickstoffionen verbessert werden [39]. Exzellente antibakterielle Eigenschaften können erhalten werden, wenn ein PE-Substrat in ein antibakterielles Reagenz (Nachweismittel zur Identifikation eines bestimmten Stoffes) getaucht und mittels Argon- oder Wasserstoff-Ionenimplantation eine gute Bindung zwischen Substrat und Reagenz ermöglicht wird [40].

Die Plasmamodifikation ist gewöhnlich auf ca. hundert Angström der Oberfläche begrenzt und die gewünschten, positiven Eigenschaften des Polymers bleiben erhalten [32, 41]. Die dabei auftretenden Effekte werden von Friedrich et al. [42] in Oberflächen- und Tiefeneffekte eingeteilt. Die Reaktionen auf der Oberfläche des Polymers werden durch die im Plasma gebildeten, chemisch sehr aktiven Radikale initiiert, welche abhängig vom verwendeten Prozessgas sind. Die sogenannten Tiefeneffekte, hervorgerufen durch kurzwellige, intensive Plasma-UV-Strahlung, treten nur in energiereiche Strahlung emittierenden Plasmen von Edelgasen oder Wasserstoff auf und führen auf der Oberfläche zu Radikalbildung, Vernetzung, Dehydrierung oder Veränderung der Kristallinität [42]. Diese Vorgänge treten nicht bei allen Polymeren gleichermaßen auf.

Photonen mit einer Wellenlänge kleiner als 160 nm können von Alkylgruppen (Teil eines Moleküls, das aus miteinander verbundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen besteht) absorbiert werden und zur Bildung von Radikalen führen. Diese können mit anderen Radikalen (R^\bullet , A^\bullet) reagieren ($R^\bullet + R^\bullet \rightarrow RR$ oder $R^\bullet + A^\bullet \rightarrow RA$), Wasserstoff (H) abspalten ($R^\bullet + AH \rightarrow RH + A^\bullet$) und eine Doppelbindung bilden oder durch Reaktionen mit Spezies aus der Gasphase (z.B. O^\bullet) eine Vielzahl funktioneller Gruppen bilden. Werden Photonen mit einer Wellenlänge größer als 160 nm von funktionellen Gruppen absorbiert, kann die photochemische Spaltung von Carbonylverbindungen (C=O), Hydroxyl (C-OH), Ether (C-O-C) oder Doppelbindungen zur Bildung von zahlreichen Radikalen nach der Photoanregung führen. [43]

Die auftretenden Reaktionen zwischen Plasma und Oberfläche können im Allgemeinen wie folgt klassifiziert werden [44, 45]:

1. Bei **Oberflächenreaktionen** spricht man von Reaktionen zwischen Gasphasen- und Oberflächenspezies und Reaktionen letzterer untereinander, die funktionelle Gruppen bzw. Vernetzungen (chemische Reaktion, bei der eine Vielzahl einzelner Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden) bei Verwendung von Edelgasen auf der Oberfläche erzeugen. Als funktionelle Gruppen werden meist polare Atomgruppen genannt (z.B. OH oder CO), welche den Molekülen bzw. Polymeren eine bestimmte Eigenschaft oder Reaktionsfähigkeit verleihen. Beispiele für Oberflächenreaktionen sind Plasmamodifikationen mit Argon, Ammoniak, Kohlenstoffmonoxid, -dioxide, Fluor, Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffdioxid, Sauerstoff und Wasser.

Die im Plasma befindlichen Elektronen können mit den Gasphasen- und Oberflächenspezies reagieren. Bei den Oberflächenreaktionen können die Elektronen Bindungen aufbrechen und so Vernetzungsreaktionen oder eine Aktivierung der Oberfläche bewirken. Bei den Gasphasenreaktionen (z.B. Dissoziation oder Ionisation) können u.a. Radikale und Ionen gebildet werden, die mit der aktivierten Oberfläche reagieren können, z.B. durch Bildung von funktionellen Gruppen. Ein schematischer Ablauf der Prozesse ist in Abbildung 2.1 für ein Argon- und ein Sauerstoffplasma als Beispiele für ein Edel- bzw. Molekulargas skizziert.

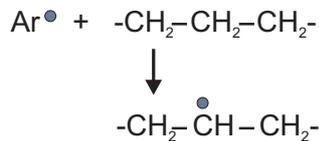
2. Die **Plasmapolymerisation** (chemische Reaktion zur Bildung von Polymeren aus Monomeren) beschreibt die Bildung dünner Schichten auf der Oberfläche eines Polymers mittels Polymerisation von organischen Monomeren wie Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Tetrafluorethylen (C_2F_4), Hexafluorpropen (C_3F_6), Tetraethoxysilan (TEOS, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) oder Hexamethyldisiloxan (HMDSO, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$) im Plasma, einschließlich Reaktionen zwischen Gasphasenspezies, zwischen Gasphasen- und Oberflächenspezies und zwischen Oberflächenspezies (Abbildung 2.2a).
3. Bei der **Plasmareinigung** bzw. dem **Plasmaätzen** werden Materialien von der Polymeroberfläche durch chemische Reaktionen und physikalischen Ätzen der Oberfläche unter Bildung flüchtiger Produkte entfernt (Abbildung 2.2b). Sauerstoffhaltige Plasmen werden zum Entfernen von organischen Verunreinigungen wie Oligomeren, Antioxidantien, Antiblock- oder Formtrennmitteln von der Oberfläche verwendet. Ätzen unterscheidet sich von der Reinigung nur durch die Menge der abgetragenen Materialien. Sauerstoff-, sauerstoffhaltige und fluorhaltige Plasmen werden oft zum Ätzen von Polymeren verwendet.

Helium, Neon und Argon sind wegen ihrer Verfügbarkeit die drei in der Plasmabehandlung verwendeten Edelgase, wobei Argon aufgrund der geringen Anschaffungskosten das am häufigsten verwendete Gas ist. Die von einem Edelgas verursachten direkten Energietransport- und Strahlungsenergietransportprozesse sowie der Impulsübertrag können physikalische Modifikationen einer Oberfläche bewirken, in diesem Fall eine Verbesserung der Adhäsion (Haftung zwischen

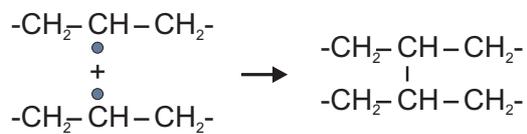
Primäre Radikalerzeugung



Wasserstoffabstraktion



bimolekulare Rekombination von
"Backbone"-Radikalen

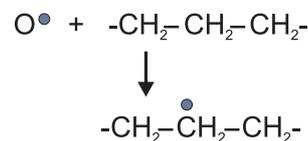


(a) Prozesse bei Verwendung eines Argon-Plasmas: Cross-linking Mechanismus nach [37].

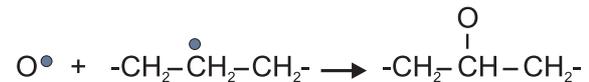
Primäre Radikalerzeugung



Wasserstoffabstraktion



bimolekulare Rekombination von Radikalen



(b) Prozesse bei Verwendung eines Sauerstoffplasmas: Bildung funktioneller Gruppen.

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Oberflächenmodifizierung. Reaktionen von Oberflächenspezies mit Plasmaspezies wie Elektronen können Vernetzungen (a) und die Bildung funktioneller Gruppen (b) zur Folge haben.



(a) Prozesse bei der Plasmapolymersation: Bildung dünner Schichten auf der Oberfläche mittels Polymerisation von Monomeren.

(b) Prozesse bei Plasmareinigung bzw. Plasmaätzen: Verunreinigungen werden mit Hilfe des Plasmas von der Oberfläche entfernt.

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Prozesse bei der Plasmapolymersation und der Plasmareinigung bzw. dem Plasmaätzen.

Polymer und einem beliebigen Stoff) von Polymeren. Polymere werden typischerweise dem Plasma einige Sekunden bis einige Minuten ausgesetzt. Diese Zeit ist ausreichend, um Wasserstoffatome von der Oberfläche abzuspalten und freie Radikale nahe oder auf der Oberfläche zu bilden. Diese Radikale wechselwirken miteinander unter Bildung von Vernetzungen, ungesättigten Gruppen und organisch-chemischen Verbindungen mit einer oder mehreren Doppel- oder Dreifachbindungen des Kohlenstoffs ($C=C$ bzw. $C\equiv C$). Das Plasma entfernt auch niedermolekulare Materialien (relative Molekülmasse unter 2000) (Säubern/Ätzen) oder wandelt diese in hochmolekulare infolge von Vernetzungsreaktion um. Die schwach gebundene Schicht, gebildet aus den niedermolekularen Materialien, wird so von der Polymeroberfläche entfernt und starke adhäsive (haftende) Kräfte werden beobachtet [32]. Die auftretenden Vernetzungen treten bei der Plasmabehandlung mit Edelgasen auf und werden als CASING (engl. cross-linking by activated species of inert gas) bezeichnet [46, 47]. Es werden aber auch Sauerstofffunktionalitäten in die Oberfläche eingebunden. Dieses allgemeine Phänomen tritt während und nach der Modifikation mit nicht-sauerstoffhaltigen Plasmen auf. Die auf der Oberfläche gebildeten freien Radikale können zum einen mit dem Restsauerstoff im Reaktor reagieren, zum anderen können die auf der Polymeroberfläche nach der Plasmabehandlung erhalten freien Radikale mit dem Umgebungssauerstoff reagieren, nachdem die Probenoberfläche der Atmosphäre ausgesetzt worden ist [32, 48, 49]. Sauerstoff- und sauerstoffhaltige Plasmen werden am häufigsten für die Modifikation von Polymeroberflächen eingesetzt. Sie können auf vielfältige Weise mit Polymeren reagieren und eine Mannigfaltigkeit an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie $C-O$, $C=O$, $O-C=O$, $C-O-O$ oder CO_3 auf der Oberfläche bilden [3, 50]. Dabei laufen im Sauerstoffplasma zwei Prozesse simultan ab:

- Das Ätzen der Polymeroberfläche durch Reaktionen von atomarem Sauerstoff mit dem Oberflächenkohlenstoff unter Bildung von flüchtigen Reaktionsprodukten und
- die Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der Polymeroberfläche durch Reaktionen zwischen aktiven Plasma- und Oberflächenspezies (Elektronen, Ionen, Radikale, Atome, Moleküle) [32].

Die Gleichgewichte solcher Prozesse sind abhängig von den im Experiment gegebenen Parametern wie Druck oder Leistung oder Behandlungszeit. Nach Morra et al. [51] ist die Oberflächenmodifikation anfangs dominant, wird dann aber vom Ätzen der Oberfläche zum späteren Zeitpunkt abgelöst. Sie haben die Oberfläche von Polytetrafluorethylen (PTFE, $(C_2F_4)_n$) nach der Behandlung mit Sauerstoff-Plasma für verschiedene Behandlungszeiten von 0,5 min bis 15 min untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass innerhalb der ersten zwei Minuten die Oberflächenmodifikation dominant ist: Fluor wird von der Oberfläche abgespalten und Sauerstoff wird eingebaut. Eine bessere Benetzbarkeit wird erhalten. Für längere Behandlungszeiten (5 min - 15 min) ist das Ätzen der Oberfläche der dominante Prozess, der zu einer chemisch PTFE-ähnlichen, aber morphologisch schwammartigen Oberfläche führt. Anfangs ist das Plasma noch reich an sauer-

stoffhaltigen Spezies, die zur Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der PTFE-Oberfläche beitragen. Später nimmt der Anteil an Fluoratomen, die durch die Wechselwirkungen des Plasmas mit der Oberfläche gebildet werden, immer mehr zu. Die plasmabehandelte PTFE-Oberfläche besitzt daher eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie die von unbehandeltem PTFE und ist ebenso unbenetzbar.

Stickstoffhaltige Plasmen werden für die Verbesserung von Benetzbarkeit, Bedruckbarkeit, Verbindbarkeit und Biokompatibilität von Polymeren verwendet. Dabei werden nicht nur Stickstoff-funktionalitäten wie Amine NH_x , Iminie $\text{C}=\text{N}$ oder Amide CONH_2 [52], abhängig von den verschiedenen stickstoffhaltigen Plasmen, auf der Oberfläche gebildet, sondern auch sauerstoffhaltige Gruppen wie bei der Behandlung mit Edelgasplasmen. Diese polaren funktionellen Gruppen können z.B. eine bessere Benetzbarkeit von Farben auf Wasserbasis bewirken, da nur gleichartige Wechselwirkungen auftreten können (die polaren funktionellen Gruppen können mit dem polaren Farbstoff wechselwirken, siehe auch Kapitel 3.2.2).

Nicht nur die Oberflächenmodifikation, sondern auch die Beschichtung von Polymeren findet großen Bedarf in vielen technischen Anwendungen: Wegen ihrer Transparenz, hoher Kratz- und Temperaturresistenz oder selektiven Permeabilität gewinnen dünne, siliziumhaltige Schichten immer mehr an Bedeutung. Diese SiO_x -haltigen Schichten können z.B. mittels chemischer Gasabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD) oder plasmagestützter CVD Prozesse (engl. plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) aus den Prekursoren (Ausgangsstoffen) SiCl_4 , SiH_4 , Tetraethoxysilan (TEOS) oder Tetramethoxysilan (TMOS) mit Trägergasen wie Argon oder Sauerstoff abgeschieden werden [8–12]. Bei der PECVD werden Monomermoleküle durch die Plasmaelektronen dissoziiert und dünne Schichten auf die Oberfläche abgeschieden. Abhängig vom verwendeten Prekursor sind diese Schichten organisch oder anorganisch. Die CVD ist ein chemischer Gleichgewichtsprozess und benötigt für die Dissoziation des Monomers externe Wärmezufuhr. Aufgrund der somit auftretenden hohen Temperaturen ist dieses Verfahren nicht für temperatursensitive Substrate wie Polymere geeignet. Für diese wird der anisothermische Nichtgleichgewichtsprozess der PECVD verwendet, welcher bei geringer Temperatur abläuft und bei dem das Monomer durch Reaktion mit Plasmaelektronen dissoziiert wird.

Für Polymersubstrate können SiO_x -haltige Schichten mit dem PECVD-Verfahren und Hexamethyldisiloxan als Prekursor bei Substrattemperaturen unter 50°C abgeschieden werden. Abhängig vom HMDSO-Anteil können polymerähnliche, weiche Schichten infolge von erhöhtem Gehalt an Methylen und Methyl-Gruppen in der SiO_x -haltigen Schicht [53] oder quarzähnliche SiO_x -Schichten mit hohem Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt [54] auf der Substratoberfläche abgeschieden werden.

2.1.1 Plasmabehandlung von Polyethylen

Polymere, insbesondere Polyethylen, können auf vielfältige technische Weise mittels Plasma modifiziert werden, um eine Steigerung der Hydrophilie zu erhalten. Im Folgenden werden einige Methoden für die Plasmamodifikation von Polyethylen vorgestellt.

Shoji et al. [55] haben Polyethylen mittels Brom- und Jod-Gleichstrom-Plasma modifiziert. Dabei wurde das PE nach der Plasmabehandlung nochmals dem Dampf desselben Halogens ausgesetzt, um den Halogenanteil im Substrat zu erhöhen. Brom und Jod sind chemisch auf der Oberfläche gebunden worden und nach der Jod-Plasmabehandlung konnte eine Verbesserung der Oberflächenbenetzbarkeit für eine Aminoalkohollösung beobachtet werden.

Pappas et al. [56] und Ren et al. [57] erreichten eine Verbesserung der Benetzbarkeit bzw. Erhöhung der Oberflächenenergie bei Verwendung einer sauerstoffhaltigen, dielektrischen Barriereentladung, da sich sauerstoffhaltige Gruppen auf der Oberfläche angelagert haben. Pappas et al. konnten mit Hilfe der Elektronenmikroskopie morphologische Änderungen als Folge von Ätzungen auf der Oberfläche beobachten. Ren et al. haben nach der Modifikation Kupferfilme auf die Oberfläche abgeschieden und eine Verbesserung der Adhäsion nachweisen können. Elektronenmikroskopische Aufnahmen haben gezeigt, dass die auf behandeltem PE abgeschiedenen Kupferfilme glatter sind als die auf unbehandeltem PE abgeschiedenen.

Mikrowellenentladungen [58–62] können die Hydrophilie von Polyethylen ebenso steigern wie Remote-Gleichstromentladungen [63] und Koronaentladungen [64].

Foerch et al. [58–60] haben Polyethylen mit Remote-Stickstoff-Plasmen (Mikrowellenentladung) behandelt und die Abhängigkeit der Oberflächenmodifikation von den Prozessparametern, die Langzeitstabilität der Modifizierung und Oberflächenzusammensetzung nach der Behandlung untersucht.

Plawky et al. [61] haben Polyethylen ebenfalls mit einer Sauerstoff-Mikrowellenentladung behandelt und neben einem erhöhten Sauerstoffanteil keine Änderung in der Oberflächenmorphologie in ihrem Parameterbereich feststellen können.

Guruvenket et al. [62] haben PE mit Argon- und Sauerstoffplasma (Mikrowellen-Entladung bei Elektronen-Zyklotron-Resonanz) behandelt und die Oberflächenmodifikation mit Wasserkontaktwinkelmessungen (siehe auch Kapitel 3.2.2) untersucht. Bei der Argon-Plasmabehandlung konnte CASING festgestellt werden und bei der Sauerstoff-Plasmabehandlung eine Funktionalisierung der Oberfläche (Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen). Des Weiteren konnten sie einen Zusammenhang zwischen Mikrowellenleistung, Behandlungszeit und Kontaktwinkel zwischen PE-Oberfläche und Wasseroberfläche herstellen.

Behnisch et al. [63] haben die Modifizierung von Polyethylen mit einem Remote-Gleichstrom-Plasma untersucht. Als Prozessgase wurden Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff verwendet. Bei Stickstoff und Sauerstoff konnte ein starker Anstieg in der chemischen Heterogenität der Oberfläche beobachtet werden.

Pascual et al. [64] konnten mit einer Koronaentladung eine Modifikation der Polyethylenoberfläche erreichen, wobei sie neben der Steigerung der Benetzbarkeit auch den Einfluss der Prozessparameter auf die Einheitlichkeit und Homogenität der Plasmabehandlung untersucht haben.

Einen großen Anwendungsbereich hat auch die Hochfrequenzentladung bei der Plasmamodifikation, vorwiegend mit sauerstoffhaltigen Prozessgasen [52, 65–69].

Diese aufgeführten Methoden eignen sich zur Plasmabehandlung von (Polyethylen-)Oberflächen

aber nur, wenn das Substrat in fester Form (z.B. Folie) vorliegt. Die Modifikation von Pulveroberflächen ist mit diesen erwähnten Verfahren in den verwendeten experimentellen Aufbauten nicht möglich.

Pulveroberflächen, insbesondere die von Polyethylen, können im Gegensatz zu den oben genannten mittels folgender Techniken modifiziert werden:

- **Niederdruck-Wirbelbett-Reaktor** [14–18] und **Atmosphärendruck-Wirbelbett-Reaktor** [19–21] (Abbildung 2.3a)

Bei der Wirbelbetttechnik befindet sich das Pulver auf einer porösen Platte in einem Glasrohr im Niederdruckplasma [14–18]. Durch den von unten durch die poröse Platte kommenden Gastrom kann das Pulver bei genügend hoher Flussrate verwirbelt und im Plasma modifiziert werden. Chen et al. [19,20] und Kogoma et al. [21] haben anstelle eines Niederdruckplasmas ein Atmosphärendruckplasma zur Pulvermodifikation verwendet. Bei ungenügender Gasflussrate kann jedoch das Pulver auf der porösen Platte liegen bleiben, verklumpen und keine homogene Oberflächenbehandlung stattfinden.

- **Plasma-Downer-Reaktor** [3, 24, 25] (Abbildung 2.3b)

Eine andere Methode zur Plasmabehandlung von Pulver ist der Plasma-Downer-Reaktor [3, 24, 25], in dem das Polyethylenpulver von oben durch eine Glasröhre fällt und während des Fallens die Plasmazone passiert, in der es modifiziert wird.

- **Drehtrommelreaktor** [22, 23]

Hier kann bei zu kleiner Pulvergröße ($< 100 \mu\text{m}$) Agglomeration auftreten und somit die Homogenität der Modifikation negativ beeinflusst werden [70].

- **Magnetrührer** [37, 71]

Kleine Pulvermengen von 0,3 g - 1,2 g bzw. 20 g werden mit einem Magnetrührer bewegt und mit einer Mikrowellenentladung bzw. Hochfrequenzentladung modifiziert.

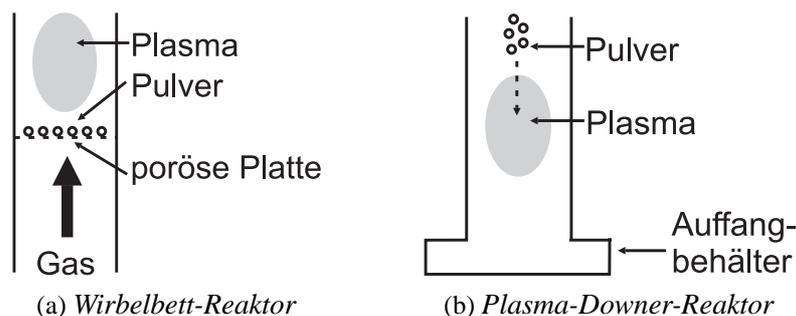


Abbildung 2.3: Vereinfachte schematische Aufbauten eines Wirbelbett- und Plasma-Downer-Reaktors.

- **Magnetronspattern** [72]

Die Partikel werden in einem HF-Plasma in der Nähe der Randschicht eingefangen und mittels Magnetronspattern behandelt. Bei diesem Verfahren müssen die Partikel ausreichend klein sein (wenige μm), um im Plasma eingefangen werden können.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur homogenen und kontinuierlichen Oberflächenbehandlung von (Polyethylen-)Pulver ist eine neuartige Kombination aus Wendelförderer mit einer Hohlkathodenglimmentladung als Plasmaquelle. Dabei wird das Pulver eine Spiralbahn an der Innenwand eines Wendelförderers hinaufbefördert und kann so durch die zentral im Inneren montierte Hohlkathode fallen, in der es in der Plasmazone modifiziert wird. Der exakte Aufbau und die Funktionsweise werden in Kapitel 4 beschrieben. Mit dem Wendelförderer ist es möglich, auch größere Pulvermengen homogen und unabhängig von der Gasflussrate zu modifizieren. Des Weiteren kann mit einem Wendelförderer nicht nur die Oberfläche von Pulvern, sondern auch von Folie bzw. anderen Feststoffen plasmabehandelt werden.

2.2 Plasmaphysikalische Grundlagen

2.2.1 Definition

Oft wird vom Plasma als viertem Aggregatzustand gesprochen. Materie kann in Abhängigkeit vom Druck mit steigender Temperatur vom festen über den flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehen. Wird die Temperatur weiter erhöht, können die noch verbliebenen Moleküle dissoziieren und, wenn die Temperatur annähernd der atomaren Ionisierungsenergie entspricht, ionisiert werden. Das dann entstandene teilweise oder vollständig ionisierte Gas wird Plasma genannt. Es ist als Gesamtes gesehen neutral (Quasineutralität) und besteht aus negativen Elektronen (in der Regel) positiven Ionen und Neutralteilchen. Die frei beweglichen Ladungsträger erzeugen langreichweitige, elektromagnetische Felder. Diese können wiederum auf die Ladungsträger Kräfte ausüben und kollektive Phänomene können als Folge davon auftreten.

Der Plasmazustand ist somit definiert über die Quasineutralität und das kollektive Verhalten. Des Weiteren muss die Größe des betrachteten Systems L sehr groß gegen die plasmacharakteristische Abschirmlänge, die Debye-Länge λ_D (Kapitel 2.2.3) ($L \gg \lambda_D$), sein.

Der Großteil der Materie unseres Universums befindet sich im Plasmazustand. Sowohl die natürlichen Plasmen als auch die im Labor erzeugten umfassen einen extrem großen Bereich bzgl. Parameter wie Temperatur, Teilchendichte und plasmaerzeugte Magnetfeldstärken (Tabelle 2.1). Beispiele für natürliche Plasmen sind Sterne wie die Sonne, die eine Zentraltemperatur von ungefähr $15,6 \times 10^6$ K besitzen. Auch die äußeren Bestandteile der Erdatmosphäre bestehen aus Plasma, wie z.B. die Ionosphäre, Plasmasphäre und die Strahlungsgürtel in der Magnetosphäre. Terrestrische Plasmen können in Gewitterblitzen oder Polarlichtern gefunden werden, künstliche oder auch technische in Gasentladungen wie Blitze oder Bögen, fluoreszente Lampen, Energiesparlampen, Bogenlampen oder Plasmadisplays. Diese Plasmen können in einem Temperatur-Teilchendichte-Diagramm zusammengefasst werden (Abbildung 2.4a).

	Temperatur T / K	Dichte n / m ⁻³	Magnetisches Feld B / T
Intergalaktisches Gas	10 ⁸	1	10 ⁻¹⁰
Interstellares Medium	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁻¹⁰
Gaswolken in Galaxien	10 ⁴ ...10 ⁶	10 ¹²	10 ⁻⁸ ...10 ⁻⁷
Fusionsplasmen	10 ⁸	10 ²⁰ ...10 ³²	10 ⁻³ ...10
Technische Plasmen	10 ³ ...10 ⁵	10 ¹⁵ ...10 ²⁵	10 ⁻²
Elektronenwolken in Metallen	10 ⁵	8x10 ²⁸	
Oberfläche von Sternen	10 ⁴	10 ²²	10 ⁻⁴ ...10 ⁻¹
Sterninneres	10 ⁷ ...10 ⁸	10 ³⁰	1
Weißer Zwerge	10 ⁴	10 ³⁶	10 ⁴
Neutronenstern	10 ⁴	10 ⁴⁵	10 ⁸

Tabelle 2.1: Parameterbereiche von natürlichen und Laborplasmen aus [73].

2.2.2 Plasmabereiche

Ideales Plasma

Materie befindet sich in einem Plasmazustand, wenn es zu einem gewissen Grad ionisiert ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht (Kapitel 2.2.4) wird der Ionisierungsgrad, gegeben durch das Verhältnis der Teilchendichten n_{z+1} und n_z der Ionen in den Grundzuständen der Ionisationsstufen $z + 1$ und z multipliziert mit der Elektronendichte n_e , ausgedrückt mit der Saha-Gleichung

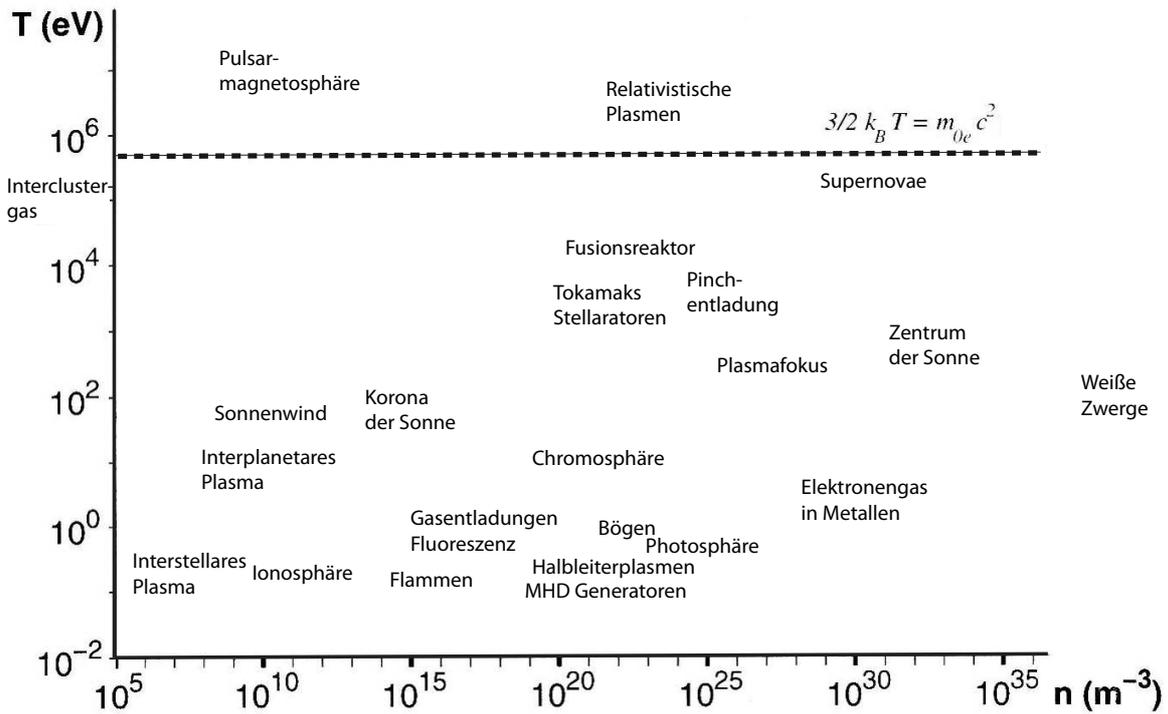
$$\frac{n_{z+1}n_e}{n_z} = \frac{g_{z+1}}{g_z} \frac{2(2\pi m_e k_B T_e)^{3/2}}{h^3} \exp\left\{-\frac{W_{i,z}}{k_B T_e}\right\} \quad (2.1)$$

mit g_{z+1} , g_z : statistische Gewichte der Grundzustände der Ionisationsstufen $z + 1$, z , T_e : Elektronentemperatur, h : Plancksches Wirkungsquantum und $W_{i,z}$: Ionisierungsenergie des Ions im Zustand z .

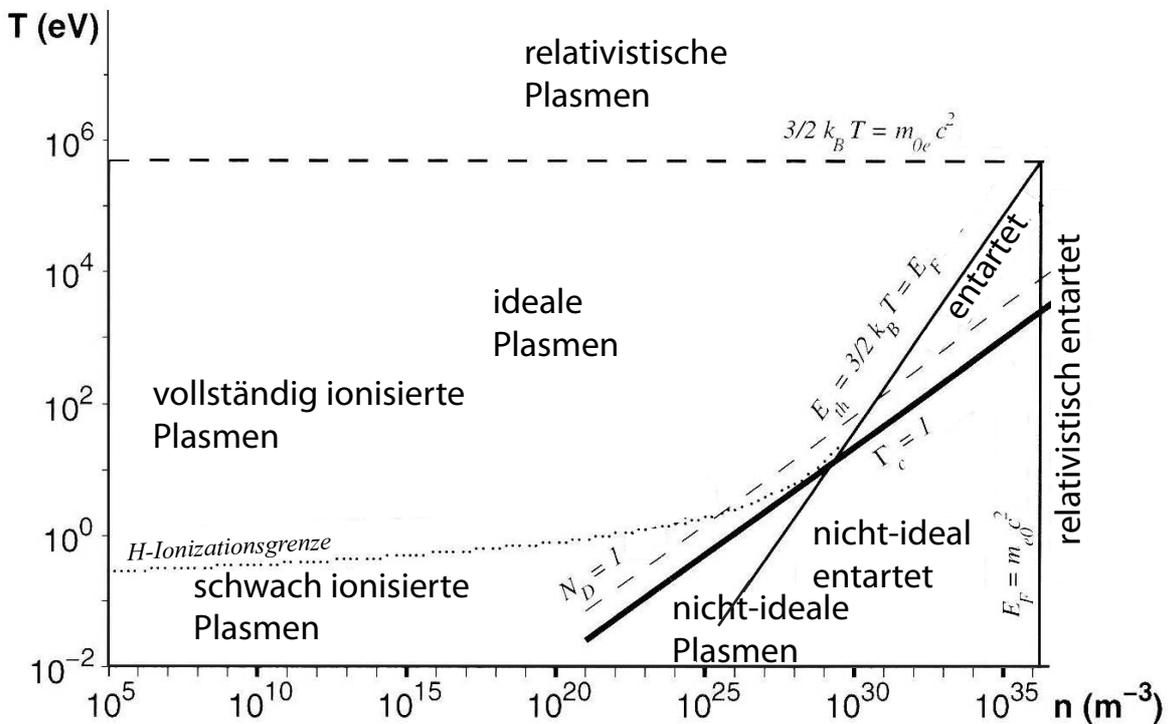
Die Mehrheit der natürlichen Plasmen befindet sich im idealen Zustand (ideales Plasma). Ein Plasma wird als ideal bezeichnet, wenn die mittlere thermische Energie $E_{th} = 3/2 k_B T$ der Teilchen die mittlere elektrostatische Wechselwirkungsenergie übertrifft, die bei gleicher Elektronen- und Ionendichte ($n_e = n_i = n$) gegeben ist durch $E_e = 1/(4\pi\epsilon_0)e^2 n^{1/3}$ mit k_B : Boltzmann-Konstante, T : mittlere Temperatur und ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante. In diesem Fall wird das Verhältnis von mittlerer elektrostatischer Wechselwirkungsenergie und mittlerer thermischer Energie wiedergegeben durch den Kopplungsparameter Γ

$$\Gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d k_B T} \quad (2.2)$$

mit d : mittlerer Abstand der Elektronen.



(a) Temperatur(T)-Dichte(n)-Diagramm von typischen natürlichen und künstlichen Plasmen.



(b) Plasma-Grenz-Diagramm.

Abbildung 2.4: Temperatur(T)-Dichte(n)-Diagramme nach [73].

Die Grenze zwischen idealem und nicht-idealem Plasma wird abgeschätzt durch [73]

$$\frac{3}{2}k_B T \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} n^{1/3} \quad \text{oder} \quad \Gamma \approx 1. \quad (2.3)$$

Ideale Plasmen mit $\Gamma < 1$ werden als schwach gekoppelte Plasmen und nicht-ideale Plasmen mit $\Gamma > 1$ als stark gekoppelte Plasmen bezeichnet.

Die Grenzen des idealen Plasmas, das hauptsächlich in der Natur vorkommt, sind gegeben durch das Ionisationslimit und den Kopplungsparameter, der die Grenze zum nicht-idealen Plasma beschreibt. Nicht-ideale Plasmen sind z.B. weiße Zwerge oder das Elektronengas in Metallen (Abbildung 2.4).

Relativistisches und entartetes Plasma

Die Grenze zwischen einem nicht-relativistischen und relativistischen Plasma ist in Abbildung 2.4b dargestellt durch die obere horizontale Linie, für welche die mittlere thermische Energie $E_{th} = 3/2k_B T$ gleich der Ruheenergie $m_{0e}c^2$ des Elektrons ist

$$\frac{3}{2}k_B T = m_{0e}c^2 = 511 \text{ keV} \quad (2.4)$$

mit m_{0e} : Ruhemasse der Elektronen. Nicht-relativistische, entartete und relativistische entartete Plasmen sind durch die vertikale Linie bei einer Elektronendichte von $3,1 \times 10^{36} \text{ m}^{-3}$ getrennt, die bestimmt wird durch die Gleichheit von Elektronenruheenergie und der Fermi-Energie E_F , der Energie des höchsten besetzten Energieniveaus:

$$m_{0e}c^2 = E_F = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n_e)^{3/2}}{2m_e} \quad (2.5)$$

mit $\hbar = h/(2\pi)$.

Die Trennlinie zwischen nicht-entarteten und nicht-relativistischen, entarteten Plasmen resultiert aus der Gleichung von der mittleren thermischen Energie E_{th} und der Fermi-Energie E_F :

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n_e)^{3/2}}{2m_e}. \quad (2.6)$$

Unser Laborplasma befindet sich im Bereich eines nicht-relativistischen, nicht-entarteten, idealen Plasmas mit Dichten von 10^{15} - 10^{16} m^{-3} und einer Elektronentemperatur von ca. 1 eV.

2.2.3 Plasmaeigenschaften

Debye-Abschirmung

Eine der wichtigsten Plasmaeigenschaften ist die Abschirmung jeglicher Ladung im Plasma durch eine Wolke von entgegengesetzt geladenen Teilchen, die Debye-Abschirmung. Das Plasma schirmt mit freien Ladungsträgern elektrische Felder ab, so dass die Fernwirkung des Coulomb-Potentials gedämpft wird. Seine parametrische Größe ist die Debye-Länge λ_D . Das Plasma sei unendlich ausgedehnt mit Elektronen und Ionen der Dichten $n_{e0} = n_{i0}$ und Temperaturen T_e und T_i . Die Ionen seien einfach geladen mit $Z = 1$. Die Störung des Plasmas kann durch die sphärisch radialsymmetrische Poisson-Gleichung für eine Punktladung bei $r = 0$ beschrieben werden

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{n_i - n_e}{\epsilon_0} e. \quad (2.7)$$

Die Dichten n_e und n_i sind durch die Boltzmann-Relation gegeben

$$n_e = n_{e0} \exp \left\{ \frac{e\phi}{k_B T_e} \right\} \quad (2.8)$$

$$n_i = n_{i0} \exp \left\{ \frac{e\phi}{k_B T_i} \right\} \quad (2.9)$$

Für kleine Störungen des Plasmas $e|\phi| \ll k_B T$ können bei einer Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion die Terme höherer Ordnung als der ersten vernachlässigt werden.

$$n_e \approx n_{e0} \left(1 + \frac{e\phi}{k_B T_e} \right) \quad (2.10)$$

$$n_i \approx n_{i0} \left(1 - \frac{e\phi}{k_B T_i} \right) \quad (2.11)$$

Da Quasineutralität $n_{e0} = n_{i0} = n$ vorliegt, fallen beim Einsetzen von Gleichungen 2.10 und 2.11 in Gleichung 2.7 die ungestörten Ladungsträgertherme weg und man erhält

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{e^2 n \phi}{\epsilon_0} \left(\frac{1}{k_B T_e} + \frac{1}{k_B T_i} \right). \quad (2.12)$$

Diese Poisson-Gleichung kann mit dem Ansatz

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \exp \left\{ \frac{-r}{\lambda_D} \right\} \quad (2.13)$$

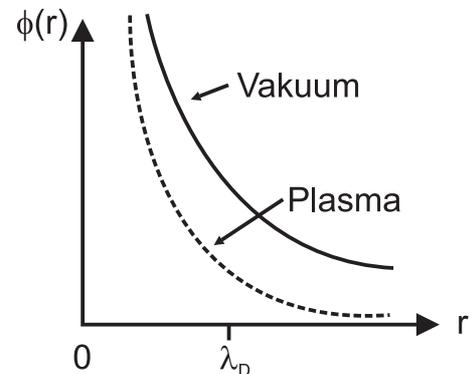


Abbildung 2.5: Coulomb-Potential eines geladenen Teilchens ohne Plasma (durchgezogene Linie) und abgeschirmtes Coulomb-Potential eines geladenen Teilchens in einem Plasma (gestrichelte Linie) aus [73].

gelöst werden, wobei λ_D ($\lambda_D = \lambda_{De} + \lambda_{Di}$) die Debye-Abschirmlänge ist

$$\lambda_D^{-2} = \frac{e^2 n}{\epsilon_0} \left(\frac{1}{k_B T_e} + \frac{1}{k_B T_i} \right). \quad (2.14)$$

Daraus ergeben sich die Debye-Längen der Elektronen bzw. Ionen zu

$$\lambda_{De,i} = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_{e,i}}{n_{e,i} e^2} \right)^{1/2}. \quad (2.15)$$

Die Potentialverteilung (Gleichung 2.13), welche dem abgeschirmten Coulomb-Potential in der Umgebung eines Ladungsträgers entspricht, ist in Abbildung 2.5 als gestrichelte Linie dargestellt. Aufgrund der Debye-Abschirmung werden Plasmen als quasi-neutral angesehen, d.h. auf der makroskopischen Skala der Plasmaausdehnung L , mit $L \gg \lambda_D$ erscheint das Plasma neutral. Die durchgezogene Linie in Abbildung 2.5 repräsentiert die bekannte Potentialverteilung (Coulomb-Potential) eines geladenen Teilchens im Vakuum.

Plasmaparameter

Der Plasmaparameter N_D beschreibt die Anzahl der Teilchen in der Debye-Kugel (Kugel mit Radius gleich der Debye-Länge), die zur Abschirmung des Coulomb-Potentials beitragen, und ist gegeben durch

$$N_D = \frac{4}{3} n \pi \lambda_D^3. \quad (2.16)$$

Im Parameter-Diagramm in Abbildung 2.6 sind für typische Plasmen die Linien konstanter Debye-Länge λ_D und Plasmaparameter N_D dargestellt.

Plasmafrequenz

Mikroskopische Abweichungen von der Quasineutralität im Plasma führen zu Plasmaoszillationen (z.B. Langmuir-Oszillationen) und sind ein deutliches Beispiel für das dynamische kollektive Verhalten eines Plasmas. Die Bewegungsgleichung [73] einer planaren Plasmaschicht in linearer Näherung bringt das elektrische Raumladungsfeld E in Beziehung zur Auslenkung x der Elektronen in einem Volumen gegenüber den Ionen $E(x) = \frac{n_e e}{\epsilon_0} x$. Die Elektronen erfahren dann wie bei einem Federpendel eine rückstellende Kraft, die proportional zur Auslenkung x ist. Die Bewegungsgleichung

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{n_e e^2 x}{\epsilon_0} \quad (2.17)$$

beschreibt infolgedessen ungedämpfte Langmuir-Oszillationen mit ihrer Elektronenplasmafrequenz

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}. \quad (2.18)$$

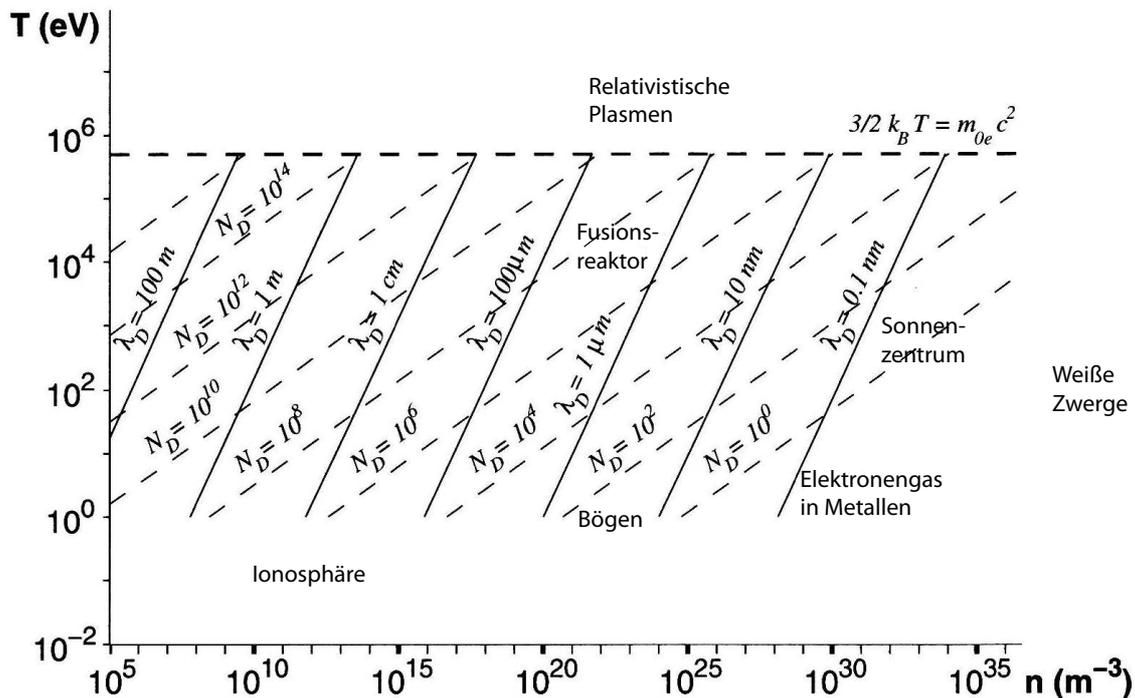


Abbildung 2.6: Linien konstanter Debye-Länge λ_D und Plasmaparameter N_D in einem Diagramm typischer Plasmen aus [73].

Die gesamte Plasmafrequenz ist gegeben durch

$$\omega_p^2 = \omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2 \quad (2.19)$$

mit der Ionenplasmafrequenz

$$\omega_{pi} = \left(\frac{n_i Z^2 e^2}{\epsilon_0 m_i} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.20)$$

Aufgrund des großen Massenverhältnisses der Ionen zu den Elektronen entspricht die Plasmafrequenz in etwa der Elektronenplasmafrequenz.

Die Ladungsträger im Plasma können nicht schneller als mit der Plasmafrequenz reagieren. Oszillationen mit $\omega < \omega_p$ können daher nicht ins Plasma eindringen und werden reflektiert.

Mit diesen Ausdrücken können einige wichtige Plasmaeigenschaften beschrieben werden:

- Ein Plasma ist quasi-neutral: $n_e = n_i = n$ (für Ionenladung: $Z=1$); allgemein: $n_e = \sum_j Z_j n_{i,j}$.
- Das Produkt von Debye-Länge λ_{De} (λ_{Di}) und ω_{pe} (ω_{pi}) ist näherungsweise gleich der thermischen Elektronen- (Ionen-) Geschwindigkeit $v_{th,e} \approx \sqrt{3} \lambda_{De} \omega_{pe}$ bzw. $v_{th,i} \approx \sqrt{3} \lambda_{Di} \omega_{pi}$.

- Ideale Plasmen sind über folgende Bedingungen charakterisiert [73]:

- $\lambda_D \ll L$
- $N_D \gg 1$ oder $\lambda_L \ll \lambda_D$ oder $\Gamma_c \ll 1$
- $\omega_p \tau > 1$,

wobei L die Plasmadimension und τ die Stoßzeit der geladenen Plasmateilchen mit Neutralteilchen ist.

Die erste Bedingung verdeutlicht, dass das Plasma ein Vielteilchen-System ist, dessen geladene Teilchen außerhalb ihrer Debye-Kugel abgeschirmt sind und somit Quasineutralität herrscht. $N_D \gg 1$ bedeutet, dass die Debye-Abschirmung wirksam ist. Die letzte Bedingung drückt aus, dass die Coulomb-Wechselwirkung der dominante Wechselwirkungsmechanismus im Plasma ist, verglichen mit den Neutralteilchenstößen.

2.2.4 Thermodynamische Gleichgewichte

Thermisches Gleichgewicht

Das thermische Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, dass alle Teilchensorten eine einheitliche Temperatur haben $T_e \approx T_i \approx T_n$ und keine Gradienten im Plasma vorliegen. Für alle Teilchen gilt die Maxwell-Verteilungsfunktion $f(v)$. Sie gibt den Anteil der Teilchen, die sich im Geschwindigkeitsintervall dv befinden, an der totalen Dichte N an:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2k_B T} \right\} \quad (2.21)$$

mit m : Masse der Teilchen.

Die Besetzung der Energieniveaus eines Atoms ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben

$$\frac{N_k}{N_l} = \frac{g_k}{g_l} \exp \left\{ -\frac{E_k - E_l}{k_B T} \right\}. \quad (2.22)$$

und die Teilchenzahl in den unterschiedlichen Ionisationsstufen wird mit der Saha-Gleichung bestimmt (2.1).

Des Weiteren gilt für ein Plasma im thermischen Gleichgewicht die Energie- (Frequenz-) Verteilungsfunktion N_ν der sich in ihm ausbreitenden Photonen. Da Photonen einen ganzzahligen Spin (Bosonen) besitzen, unterliegen sie der Bose-Einstein-Statistik

$$N_\nu = \left(\exp \left\{ \frac{h\nu}{k_B T} - 1 \right\} \right)^{-1} \quad (2.23)$$

mit ν : Frequenz.

Eine direkte Konsequenz aus dieser Verteilung ist, dass die vom Plasma emittierte Strahlung

im thermischen Gleichgewicht ein kontinuierliches Spektrum besitzt, identisch mit dem eines Schwarzkörperstrahlers. Die spektrale Strahlungsdichte im Volumen ist gegeben durch das Plancksche Strahlungsgesetz

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\exp \left\{ \frac{h\nu}{k_B T} - 1 \right\} \right)^{-1} \quad (2.24)$$

mit ν : Frequenz. Die integrale Volumenstrahlungsdichte ist durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz gegeben

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \sigma T^4 \quad (2.25)$$

mit $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W / (m}^2 \text{ K}^4\text{)}$.

Thermische Plasmen kommen allenfalls in Lichtbögen, der Sonnenkorona oder Fusionsplasmen vor.

Nichtthermisches Gleichgewicht

Bei Laborplasmen, wie auch bei dem für diese Arbeit verwendeten, kann im allgemeinen davon ausgegangen werden, dass sie sich aufgrund von auftretenden Gradienten und somit ortsabhängigen Plasmaparametern, z.B. durch die räumliche Begrenzung, nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Sie werden auch als Nichtgleichgewichtsplasmen bezeichnet. Die Schwarzkörperstrahlung wird nicht erfüllt, d.h. Gleichungen 2.24 und 2.25 gelten nicht mehr und das Plasma ist nicht mehr optisch dicht für das gesamte Spektrum und Strahlung kann an den Begrenzungen ungehindert entweichen. Ebenso stimmen die Temperaturen der einzelnen Teilchensorten nicht mehr überein, da in der Regel $T_e \gg T_i$ gilt. Die Elektronen können Temperaturen von ca. 1 eV - 10 eV erreichen, wohingegen die Gastemperatur sich meist im Bereich der Raumtemperatur befindet. Aus diesem Grund werden diese Plasmen auch als „kalte“ Plasmen bezeichnet.

Wenn die Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht allerdings nicht allzu groß sind, kann man von einem lokalen thermischen Gleichgewicht sprechen. Das ist der Fall, wenn man an einem Ort in einem kleinem Volumenelement dV des Plasmas eine einheitliche Temperatur hat und somit Geschwindigkeitsverteilung und Ionisationszustand eindeutig bestimmt sind. Die Verteilung der Strahlungsenergie ist davon allerdings ausgenommen und es herrscht hier kein Strahlungsgleichgewicht.

2.3 Gasentladungen

Von Gasentladungen wird im Allgemeinen gesprochen, wenn ein kontinuierlicher Strom durch ein Gas fließt. Dabei wird das sonst neutrale Gas durch die im anliegenden elektrischen Feld beschleunigten Elektronen mittels Stoßionisation ionisiert und neue Ladungsträger werden erzeugt. Es wird unterschieden zwischen der unselbständigen und der selbständigen Entladung.

Die unselbständige Entladung kennzeichnet sich dadurch aus, dass sie ohne Energiezufuhr von

außen, die zur Ladungsträgererzeugung benötigt wird, nicht aufrecht erhalten werden kann. Wird die äußere Energiezufuhr beendet, können keine neuen Ladungsträger durch Ionisationsprozesse in der Entladung erzeugt werden und der Strom erlischt. Die unselbständige Entladung hat zwei typische Eigenschaften [74]:

- bei bereits beliebig kleiner Spannungsdifferenz der Elektroden liegt ein Ladungstransport (Strom) vor
- der Strom erlischt sofort nach Beenden der äußeren Ionisation

Die selbständige Entladung zeichnet sich durch eine stark erhöhte Stromstärke infolge der lawinenartigen Vermehrung der Ladungsträger im Vergleich zur unselbständigen Entladung aus [74]. Wird zwischen zwei Elektroden eine Spannung angelegt, fließt anfangs ein schwacher Strom infolge der immer auftretenden natürlichen Ionisation des Gases z.B. durch kosmische Strahlung. Wird die Spannung immer weiter erhöht, erreicht sie einen kritischen Wert - die Zündspannung -, bei dem die selbständige Entladung einsetzt.

Der wichtigste Unterschied der selbständigen Entladung zur unselbständigen ist die Erzeugung der benötigten Ladungsträger durch die Entladung selbst und nicht durch Einwirkung von außen. Um überhaupt eine Gasentladung zünden und aufrecht erhalten zu können, werden sogenannte primäre Ladungsträger benötigt. Diese primären Ladungsträger können durch Ionisation der im Gas vorhandenen Atome bzw. Moleküle mittels Photoionisation, thermischer Ionisation oder Ionisation durch kosmische oder radioaktive Strahlung erzeugt werden. Die primären Ladungsträger werden aufgrund des angelegten elektrischen Feldes beschleunigt (auf mehrere 100 eV) und erhalten auf diese Weise ausreichend Energie zur Ionisation weiterer Gasatome/-moleküle (α -Prozess, Kapitel 2.3.1), wodurch neue Ladungsträger erzeugt werden, die wiederum durch Stoßionisation weitere Ladungsträger erzeugen können. Ein einzelner Primärladungsträger kann somit durch Stoßionisation eine Lawine von Ladungsträgern auf seinem Weg zur Elektrode auslösen. Damit Stoßionisation stattfinden kann, muss das angelegte Feld und somit auch die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden genügend hoch sein, d.h. sie muss mindestens der Zündspannung entsprechen.

Es ist allerdings für die Aufrechterhaltung einer Entladung bzw. für den Übergang von einer unselbständigen in eine selbständige Entladung streng genommen nicht ausreichend, dass die angelegte Spannung U genau der Zündspannung U_z entspricht [75]. In diesem Fall wird nur die einfache Reproduktion der Elektronen durch den γ -Prozess (Kapitel 2.3.1) sichergestellt ($\mu = \gamma(\exp\{\alpha d\} - 1) = 1$). Ein vernachlässigbar kleiner Anfangsstrom an der Kathode muss auf einen makroskopischen Wert anwachsen, da ansonsten nicht von einer selbständigen Entladung gesprochen werden kann. Daher muss U größer als U_z sein, da so eine erweiterte Reproduktion der Elektronen auftritt. Beim γ -Prozess werden dann mehr als ein neues Elektron erzeugt, d.h. $\mu > 1$. Beim nächsten Zyklus werden μ^2 Elektronen emittiert, danach μ^3 etc. Der Strom und die Ionisation im Gas steigen solange an bis das Wachstum durch Rekombinationsprozesse oder einen äußeren Widerstand begrenzt wird.

Der für die Gasentladung wichtigere Stoßprozess ist der inelastische Stoß, da bei diesem im Gegensatz zum elastischen Stoß ein Teil der Energie für die Veränderung des Stoßpartners/der Stoßpartner, z.B. bei der Ionisation oder Dissoziation, verwendet wird. Auftretende inelastische Stöße, die zur Ladungsträgererzeugung beitragen, sind z.B. Elektronen-Neutralteilchen-Stöße ($e^- + A \rightarrow A^* + e^-$) oder Ionen-Neutralteilchen-Stöße ($A^+ + B \rightarrow A + B^+$). Es können allerdings auch Elektronen-Ionen-Stöße ($e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$) oder Ionen-Ionen-Stöße ($A^+ + B^- \rightarrow AB + h\nu$) auftreten, wodurch vorhandene Ladungsträger durch Rekombinations- oder Neutralisationsprozesse vernichtet werden.

2.3.1 Zündmechanismus

Als Zündung einer Gasentladung wird der Zeitpunkt bezeichnet, bei dem die Entladung von einer unselbständigen in eine selbständige übergeht. Zu Beginn einer Entladung sind die Stromdichten der Ladungsträger noch sehr klein, so dass das anliegende Feld nicht von Raumladungen verzerrt wird und ein raumladungsfreier Anfangszustand angenommen werden kann. Damit eine selbständige Entladung gezündet werden kann, müssen erzeugte Primärelektronen durch das elektrische Feld ausreichend Energie zugeführt bekommen, dass sie Stoßionisationen vollführen können und somit eine lawinenartige Erzeugung von Ladungsträgern hervorrufen. Ein Primärelektron kann im Mittel auf seinem Weg zur Kathode α neue Ladungsträger pro zurückgelegter Wegstrecke in Feldrichtung erzeugen. α wird als 1. Townsend-Koeffizient bezeichnet und ist eine Funktion der reduzierten Feldstärke E/p [74]. Aus Modellrechnungen erhält man:

$$\alpha = Ap \cdot e^{-B \frac{p}{E}}, \quad (2.26)$$

wobei A und B gasabhängige Konstanten, p der Druck und E das elektrische Feld sind [75]. B ist zusätzlich noch abhängig von der Ionisierungsenergie. A und B können experimentell bestimmt werden.

Nicht nur die Primärelektronen können auf ihrem Weg zur Kathode neue Ladungsträger erzeugen, sondern auch die positiven Ionen können β neue positive Ladungsträger durch Stöße mit Neutralgasatomen pro zurückgelegter Wegstrecke erzeugen. β ist ebenfalls ein Townsend-Koeffizient und wie α abhängig von der Feldstärke und dem Gasdruck [74]. In den meisten Fällen ist dieser Ionisierungsprozess vernachlässigbar aufgrund geringer Ionisierungsquerschnitte verglichen mit denen der Elektronen im betrachteten Bereich der kinetischen Energie [73].

Negative und positive Ladungsträger können aber nicht nur durch Stoßionisationen im Gasvolumen erzeugt werden, sondern auch infolge von Wechselwirkungen der Ionen mit der Kathodenoberfläche. Besitzen die im elektrischen Feld beschleunigten Ionen genügend hohe Energie, um beim Auftreffen auf die Kathode die Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials überwinden zu können, werden sogenannte Sekundärelektronen aus der Kathode ausgelöst. Die Anzahl der aus der Kathode pro Ion ausgelösten Sekundärelektronen wird γ oder 2. Townsend-Koeffizient genannt. γ ist sowohl abhängig von der verwendeten Gasart als auch vom Kathodenmaterial und der kine-

tischen Energie der Ionen bzw. Primärelektronen [73, 74].

Eine Entladung kann nicht allein durch die beim α -Prozess (Ladungsträgererzeugung im Plasma aufgrund von Ionisierungen durch Primärelektronen) gebildete einmalige Ladungsträgerlawine selbständig aufrechterhalten werden, sondern erst die Kombination aus α - und γ -Prozess (Ladungsträgererzeugung durch Ionenaufprall auf der Kathodenoberfläche) ermöglicht eine dauerhafte selbständige Entladung. Somit ergibt sich für die Zündbedingung einer stationären, selbständigen Entladung unter Berücksichtigung von α - und γ -Prozessen folgende Beziehung:

$$\gamma \left(e^{\int_0^d \alpha dx} - 1 \right) = 1 \quad (2.27)$$

und für ein homogenes Feld:

$$\gamma (e^{\alpha d} - 1) = 1 \quad (2.28)$$

Es muss also für die Zündung und Aufrechterhaltung einer selbständigen Entladung gelten, dass $e^{\alpha d} > 1$. D.h., es müssen ausreichend Elektronen beim α -Prozess gebildet werden.

Wird der Ausdruck für α (Gleichung 2.26) in die Zündbedingung der stationären Entladung (Gleichung 2.28) eingesetzt, erhält man mit der Zündspannung $U_z = Ed$ die analytische Näherungsbeziehung des Paschen-Gesetzes [75]:

$$U_z = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]} \quad (2.29)$$

Das Paschen-Gesetz gibt die Abhängigkeit der Zündspannung vom Produkt $p \cdot d$ (d : Abstand der Elektroden bzw. Hohlkathodendurchmesser (Kapitel 2.3.2)) wieder und wird graphisch als Paschen-Kurve dargestellt (Abbildung 2.7) [76]. Unterhalb des Minimalwertes $U_{z,min}$ nimmt die Zündspannung mit abnehmenden Werten für $p \cdot d$ aufgrund zu kleiner Distanzen für die Lawinenprozesse und zu geringem Druck für Stoßionisationsprozesse stark zu. Oberhalb $U_{z,min}$ steigt die Zündspannung infolge der zunehmenden Anzahl von Stößen aller Art, durch welche die Energie der Elektronen für Ionisationsprozesse reduziert wird, ebenfalls an, aber mit geringerer Steigung als unterhalb $U_{z,min}$. Der Verlauf der Paschen-Kurve ist abhängig von [77]:

- der Ionisierungsspannung und dem Ionisierungsquerschnitt der Gasmoleküle
- der Austrittsarbeit und dem 2. Townsend-Koeffizienten
- der Elektrodengeometrie und Polarität der angelegten Spannung
- der Art und Reinheit des Gases
- äußeren Einwirkungen (z.B. Bestrahlung, Einschuss oder Erzeugung von Ladungsträgern)
- Magnetfeldern

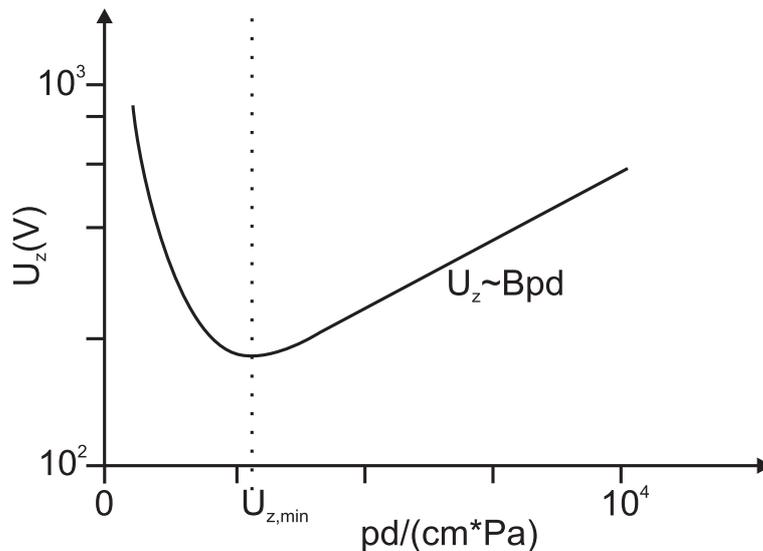


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Paschen-Kurve nach [75].

Aus der Paschen-Kurve kann somit für eine Glimmentladung mit bekanntem Druck p und Elektrodenabstand d die Zündspannung erhalten werden.

Ähnlichkeitsgesetz

Ein Ähnlichkeitsgesetz, wie z.B. das Paschen-Gesetz (Gleichung 2.29), formuliert den Zusammenhang von charakteristischen Kenngrößen wie Spannung U , Strom I , Länge/Durchmesser d oder Druck p (z.B. reduzierter Druck $p \cdot d$, reduziertes Feld E/p und reduzierter Strom I/d) [78–80]. Es besitzt eine große Bedeutung für die Beschreibung komplexer Zusammenhänge und den Vergleich von Plasmen. Die Ähnlichkeit reduziert die Anzahl der freien Parameter einer Entladung; die Abhängigkeiten lassen sich mit Hilfe von reduzierten Variablen (z.B. reduzierter Druck $p \cdot d$ oder reduzierte Feldstärke E/p) beschreiben. Das Paschen-Gesetz (Gleichung 2.29) ist z.B. ein solches Ähnlichkeitsgesetz und beschreibt die Abhängigkeit der Zündspannung U_z als Funktion des reduzierten Druckes $p \cdot d$. Auf der Basis für bekannte Gasentladungen tabellierter Daten kann somit auf das Verhalten geometrisch ähnlicher Entladungen durch Skalierung der Parameter geschlossen werden.

2.3.2 Glimmentladung und Hohlkathodenglimmentladung

Wie in Kapitel 2.3 erläutert, entstehen Gasentladungen beim Anlegen eines elektrischen Feldes einer bestimmten Spannung, welches einen Stromtransport im Gas bewirkt. Abbildung 2.8 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik einer selbständigen Gasentladung und ihre möglichen Entladungsbereiche in Abhängigkeit von Strom und Spannung. Die selbständige Gasentladung kann aufgrund dieser Charakteristik in drei Hauptbereiche eingeteilt werden:

- Townsend-Entladung

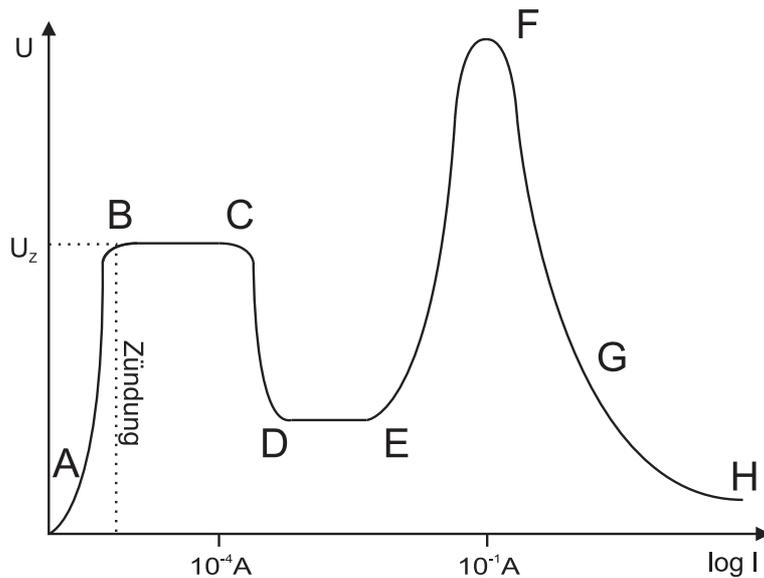


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Charakteristik einer selbständigen Gasentladung nach [75]. A: Region der unselbständigen Entladung, BC: Townsend-Entladung, CD: subnormale/instabile Glimmentladung, DE: normale Glimmentladung, EF: anomale Glimmentladung, FG: Übergang zur Bogenentladung, GH: Bogenentladung.

- Glimmentladung
- Bogenentladung

Bei sehr kleinen Strömen und einer zwischen den Elektroden angelegten kleinen Spannung befindet man sich im Bereich der unselbständigen Entladung (A). Wird die Spannung erhöht und erreicht den Wert der Zündspannung U_z , geht die unselbständige Entladung in die selbständige Townsend-Entladung (BC) über (Kapitel 2.3.1). Die Zündspannung U_z sichert die stationäre Reproduktion von Elektronen, die durch den γ -Prozess aus der Kathode emittiert und im elektrischen Feld zur Anode beschleunigt werden. Die Townsend-Entladung wird auch Dunkelentladung genannt, da die Ionisation so gering ist, dass das Gas kein nennenswertes Licht emittiert.

Wird der Strom weiter erhöht, z.B. durch Reduzieren eines Vorwiderstandes, beginnt die Spannung zwischen den beiden Elektroden abzufallen, nachdem ein bestimmter Stromwert erreicht worden ist, da sich Raumladungszonen beginnen auszubreiten. Dieser Bereich der Entladung wird subnormale oder auch instabile Glimmentladung genannt (CD).

An die subnormale Glimmentladung schließt sich die normale Glimmentladung (DE) an. Bei der normalen Glimmentladung kann der Strom über mehrere Größenordnungen variieren, wobei die Spannung nicht verändert wird. Zu Beginn der normalen Glimmentladung sind die Elektroden von der Entladung nur teilweise bedeckt. Bei steigendem Strom dehnt sich die Entladung bei konstanter Spannung weiter aus bis sie die gesamte Elektrodenoberfläche bedeckt.

Steigt der Strom weiter an, kann sich die Entladung nicht weiter auf die Elektrodenflächen ausdehnen und die Spannung nimmt wieder zu. Die Entladung geht in die anomale Glimmentladung

(EF) über. Der Strom steigt nach dem Child-Langmuir-Gesetz proportional zu $U^{2/3}$ an. Erreicht der Strom einen Wert von $\approx 1\text{ A}$, wird der Übergang in die Bogenentladung (FG) erreicht. Durch den stark erhöhten Strom heizen sich die Elektrodenoberflächen auf und es werden neue Ladungsträger aufgrund thermischer Emission erzeugt. Die thermische Emission ist bzgl. der Ladungsträgererzeugung um ein Vielfaches effizienter als der γ -Prozess (Kapitel 2.3.1) bei der Glimmentladung und die Spannung nimmt mit weiter steigendem Strom wieder ab. Dieser Bereich wird Bogenentladung (GH) genannt, da die Entladung sich als Lichtbogen zwischen den beiden Elektroden äußert. Die Bogenentladung hat im Vergleich zur Glimmentladung einen relativ geringen Kathodenfall, eine stark erhöhte Stromdichte und befindet sich nahezu im thermischen Gleichgewicht (Kapitel 2.2.4).

Glimmentladung

Zu Beginn der Niedertemperatur-Plasmachemie wurden oft einfache Glimmentladungen für die Abscheidung dünner Schichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) oder PECVD verwendet [81]. Eine Glimmentladung mit linear angeordneten, sich gegenüber liegenden Elektroden (Anode und Kathode) ist aufgrund der vielfachen Anregungs-, Abbremsungsprozesse und Stoßionisationen in mehrere Hell- und Dunkelräume unterteilt (Abbildung 2.9). Die Ausbildung dieser Hell- und Dunkelräume kann nach [75] wie folgt beschrieben werden.

Elektronen werden infolge des γ -Prozesses aus der Kathodenoberfläche ausgelöst und im elektrischen Feld zwischen Kathode und Anode beschleunigt. Sie besitzen aber anfangs zu wenig Energie, um Atome bzw. Moleküle anzuregen. Daraus resultiert die Bildung des Aston-Dunkelraumes (Abbildung 2.9 A). Das elektrische Feld zwischen Anode und Kathode beschleunigt diese ausgelösten Elektronen auf eine für Anregungsprozesse ausreichende Energie und das Kathodenglimmlicht (B) wird sichtbar. Zwei, vielleicht drei Schichten des Kathodenglimmlichtes werden aufgrund der Anregung verschiedener atomarer Energieniveaus gebildet. Die Schicht resultierend aus der Anregung des niedrigeren Niveaus befindet sich näher an der Kathode, die Schicht resultierend aus der Anregung höherer Niveaus liegt weiter von der Kathode entfernt. Die Energie der beschleunigten Elektronen nimmt weiter zu, überschreitet den maximalen Stoßquerschnitt für die Anregungsprozesse und der Stoßquerschnitt nimmt daraufhin ab. Die Elektronen führen keine Anregungsprozesse mehr durch und der Kathoden-Dunkelraum (C) bildet sich aus. Dies ist der Bereich, in dem vorwiegend die Ionisation von Atomen stattfindet und die meisten Elektronen vervielfältigt werden. Die durch Ionisation erzeugten Ionen bewegen sich viel langsamer als die Elektronen und eine große positive Raumladungszone prägt sich aus. Der Strom wird hauptsächlich von den Ionen getragen.

Am Ende der Kathodenschicht (Bereich von Kathode bis Kathoden-Dunkelraum) wird der Elektronenfluss als Folge der lawinenartigen Vervielfältigung ziemlich groß. Die meisten Elektronen werden am Ende der Schicht erzeugt, wo das elektrische Feld nicht mehr stark genug ist und weiter abnimmt. Diese Elektronen besitzen mäßig hohe Energien im Bereich des maximalen Stoßquerschnitts für die Anregungsprozesse. Das negative Glimmlicht (D) bildet sich aus.

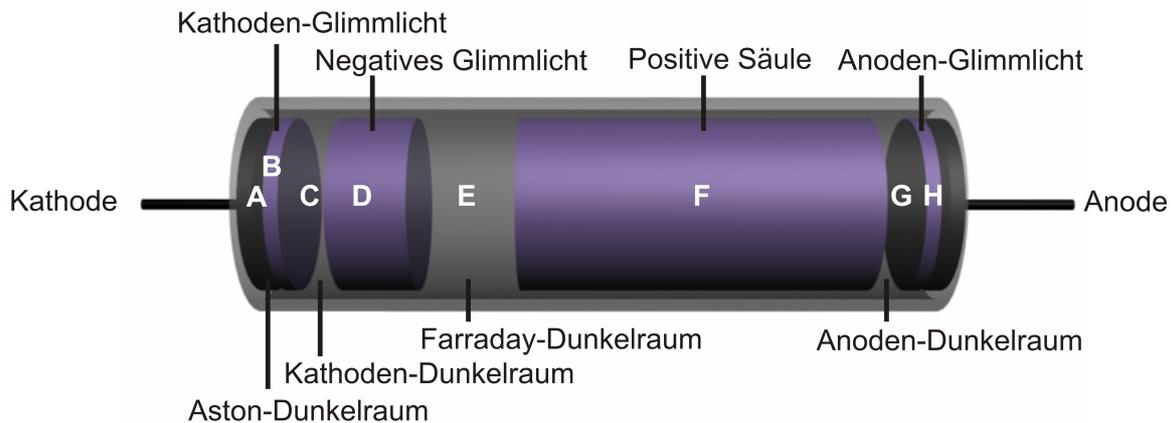


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Hell- und Dunkelräume (A - H) einer Glimmentladung mit linear angeordneten Elektroden nach [75].

Nahe der Kathode steigt die Energie der Elektronen mit zunehmendem Abstand von der Kathode an, nach der Kathodenschicht sinkt die Energie der Elektronen mit steigendem Abstand zur Kathode wieder ab. Entgegengesetzt zum Kathoden-Glimmlicht besteht das negative Glimmlicht anfangs aus Linien, die von höheren atomaren Energieniveaus emittiert werden, gefolgt von Linien emittiert aus niedrigeren Niveaus. Die Elektronen verbrauchen ihre Energie für die Ionisationsprozesse und die Anregungsprozesse werden immer weniger, da die Elektronen in dem nun schwachen Feld nicht mehr genügend Energie gewinnen können. Das negative Glimmlicht weicht dem Faraday-Dunkelraum (E).

Viele Elektronen im negativen Glimmlicht besitzen eine moderate Energie. Einige Elektronen in diesem Bereich sind aber auch sehr energetisch, da sie die Kathodenschicht mit nur einigen wenigen inelastischen Stößen passiert haben. Daher besitzen sie noch ausreichend Energie für die Ionisation von Atomen. Als Folge davon ist die Elektronendichte gleich hinter der Kathodenschicht höher als in der positiven Säule (F).

Im Faraday-Dunkelraum steigt das longitudinale Feld langsam auf den für die positive Säule charakterisierenden Wert an. Die positive Säule besitzt eine zufällige Geschwindigkeitsverteilung typisch für schwach ionisierte Plasmen mit einer leichten Asymmetrie verursacht durch den Drift in Richtung Anode. Die Energie der Elektronen ist gemittelt über die positive Säule ca. 1 eV - 2eV. Trotzdem beinhaltet die positive Säule auch einige energetische Elektronen. Diese regen Atome an und erzeugen die Lumineszenz der positiven Säule.

Die Anode stößt die Ionen aus der positiven Säule ab, zieht aber die Elektronen aus dieser. Deshalb bildet sich eine negative Raumladungszone aus (Anoden-Dunkelraum (G)), dessen höheres elektrisches Feld die Elektronen beschleunigt. Diese erzeugen durch Anregungsprozesse dann das Anoden-Glimmlicht (H).

Da die Glimmentladung als selbständige Entladung sehr stabil ist, wird sie häufig für technische Anwendungen wie z.B. die Oberflächenmodifikation gewählt.

Hohlkathodenglimmentladung

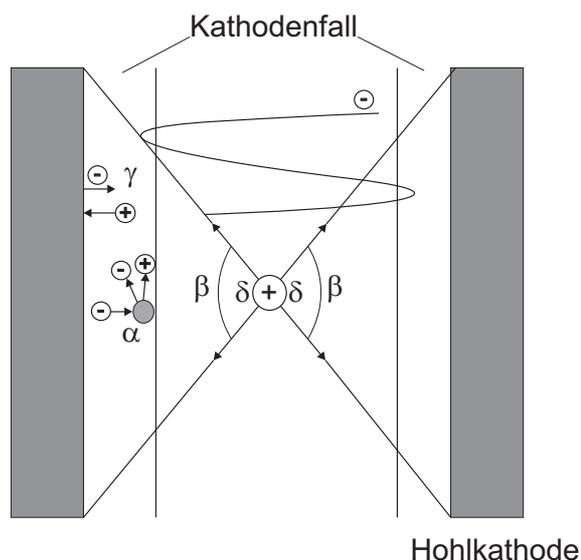
Die oben beschriebenen Glimmentladungen sind aufgrund ihrer relative geringen Elektronen- und Ionendichten und ihrer daraus folgenden geringen Depositionsrates vor allem für die PVD, aber auch für die PECVD eher weniger geeignet [81]. Eine Möglichkeit, die Plasmadichte zu erhöhen, ist die Verwendung einer Hohlkathodenglimmentladung. Sie entsteht, wenn zwei Kathoden so nahe zusammen geführt werden, dass ihre negativen Glimmlichter sich überlappen. Die Entladungstromdichte wird augenscheinlich ansteigen, obwohl die Kathodenspannung konstant gehalten wird (Hohlkathodeneffekt, HKE).

Eine typische geometrische Form der Hohlkathode ist die eines Zylinders, an dessen offenen Enden zwei Ring-Anoden positioniert werden (Abbildung 2.10 a). Dieser Aufbau bewirkt das „Einfangen“ des negativen Glimmlichts in der Hohlkathode, eine Reduktion der Betriebsspannung und eine erhöhte Elektronenvervielfältigung [82]. Der Kathoden-Dunkelraum ist sehr schmal mit einem starken elektrischen Feld, das schnell in Richtung des negativen Glimmlichts abnimmt (Kathodenfall). Das negative Glimmlicht ist nahezu feldfrei.

Die Hauptionisationsquelle in einer Hohlkathodenglimmentladung sind die γ -Elektronen, die aus der Kathodenoberfläche infolge von Ionenbeschuss emittiert werden. Die emittierten Elektronen werden im Kathodenfall ins negative Glimmlicht beschleunigt. Einige dieser Elektronen werden in die für Glimmentladungen typischen Elektronenlawinenprozesse involviert. Aber ein gewisser Prozentsatz von ihnen werden nicht an Stoßprozessen im Kathodenfallraum teilnehmen und erhalten die gesamte Energie der Kathodenfallspannung, üblicherweise einige 100 V. Diese schnell-



(a) Schematische Darstellung einer Hohlkathodenglimmentladung mit Kathoden-Dunkelraum und negativem Glimmlicht.



(b) Hauptprozesse (α -, β - und γ -Prozess) bei einer Gleichstrom-Hohlkathodenentladung (δ : Winkel) nach [81].

Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer Hohlkathodenglimmentladung (a) und der dort ablaufenden Hauptprozesse (b).

len Elektronen passieren das negative Glimmlicht, wo sie Anregungs- und Ionisationsprozesse vollführen, und gelangen zum gegenüberliegenden Kathodenfall. Von dort werden sie wieder ins negative Glimmlicht reflektiert, da sie aufgrund von durchgeführten Stoßprozessen nicht ausreichend Energie besitzen, diesen zu überwinden. Sie sind elektrostatisch gefangen und pendeln zwischen den gegenüberliegenden Kathodenfällen hin und her. Dieser Pendeleffekt ermöglicht mehrfache Anregungs- und Ionisationsprozesse durch die Elektronen im negativen Glimmlicht und kann somit die Ionisations- und Dissoziationsraten erhöhen. Das kann sich in einer im Vergleich zur linearen Glimmentladung stark erhöhten Stromdichte bei gleichbleibender Betriebsspannung, dem sogenannten Hohlkathodeneffekt, äußern, welcher sich positiv auf die Oberflächenmodifikation auswirken kann.

Ein anderes Phänomen, das einen Beitrag zur erhöhten Ionisation in einer Hohlkathodenentladung leistet, hängt mit dem der höheren Wahrscheinlichkeit zusammen, dass auch Ionen, Metastabile und Photonen die Kathodenoberfläche erreichen können [81]. Dieser Vorgang ist durch den hohen Winkel δ gegeben (Abbildung 2.10 b), der die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass die Ionen, Metastabilen und Photonen die Kathodenoberfläche treffen und somit Sekundärelektronenemission bewirken können. Es ist offensichtlich, dass dieser Winkel bei einer Hohlkathode signifikant höher ist als bei einer gewöhnlichen Glimmentladung mit parallel angeordneten Elektroden.

Im Fall einer DC-HKGE ist der Druckbereich für eine optimale Ausbildung des HKE durch folgende Relation [83–85] gegeben:

$$1 \text{ Pa m} \leq pd \leq 50 \text{ Pa m.} \quad (2.30)$$

Gleichung 2.30 ist gültig für zylindrische Hohlkathoden mit einem Innendurchmesser d . Diese Relation sagt aus, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen innerhalb der Hohlkathode optimal sein muss.

Toader et al. [86] teilen die Elektronen in einer Hohlkathodenglimmentladung in drei Gruppen ein:

- schnelle (primäre) Elektronen
- heiße (sekundäre) Elektronen
- kalte Elektronen

Die schnellen Elektronen kommen am wenigsten zahlreich vor, besitzen aber die größte Energie. Sie können das erste Ionisationspotential der Gasatome überwinden und sind somit verantwortlich für die Ionisationsprozesse.

Die kalten Elektronen bilden die dominante Gruppe und sind verantwortlich für Plasmadichte, Stromtransport und Potentialform.

Die Glimmentladung, besonders die Hohlkathodenglimmentladung, ist aufgrund ihrer Stabilität und des auftretenden Pendeleffektes, der einen möglichen Hohlkathodeneffekt und eine hohe

Elektronendichte im negativen Glimmlicht bewirkt, besonders für die Oberflächenmodifikation geeignet.

3 Diagnostikmethoden

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Messmethoden und ihre theoretischen Grundlagen vorgestellt. Für die Plasmadiagnostik werden die Langmuir- und die Thermosonde zur Bestimmung der Elektronendichte bzw. des Energieeintrages des Plasmas auf eine Substratoberfläche verwendet. Die im Plasma enthaltenen Spezies können mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie untersucht werden. Die Änderungen in Benetzbarkeit und Oberflächenenergie der plasmamodifizierten Oberflächen werden mit Kontaktwinkelmessungen und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelt.

3.1 Plasmadiagnostik

3.1.1 Langmuir-Sonde

Für die Oberflächenmodifikation von Polymeren ist die Kenntnis der Elektronendichte n_e und auch Elektronentemperatur T_e von Bedeutung, da hohe Werte von n_e und T_e die Prozesse bei der Modifikation, wie das Aufbrechen von Oberflächenbindungen und Bildung funktioneller Gruppen oder die Dissoziation von Monomeren für die Abscheidung dünner Schichten, positiv beeinflussen können.

Die Langmuir-Sonde ist ein auf die Arbeiten von Mott-Smith und Langmuir zurückzuführendes elektrostatisches Messverfahren zur Bestimmung von charakteristischen Plasmaparametern wie Elektronentemperatur T_e , Ionen- und Elektronendichte n_i bzw. n_e , Plasma- und Floatingpotential ϕ_P bzw. ϕ_{float} [88]. Dafür wird eine Sonde, beispielsweise ein dünner, zylindrischer Wolframdraht ($r = 50 \mu\text{m}$), ins Plasma geführt, an dem eine variable Spannung anliegt. Es wird ein geeigneter Spannungsbereich durchfahren und der jeweils resultierende Strom auf die Sonde gemessen, so dass eine Strom-Spannungskennlinie erhalten wird. Eine typische Sondenkennlinie ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Sondenkennlinie lässt sich in drei charakteristische Bereiche unterteilen: Ionensättigungsbereich, Elektronenanlaufbereich und den Elektronensättigungsbereich.

Ionensättigungsbereich: Die Sonde ist anfangs sehr stark negativ vorgespannt, so dass die Elektronen nicht genügend kinetische Energie besitzen, um die Sondenoberfläche erreichen zu kön-

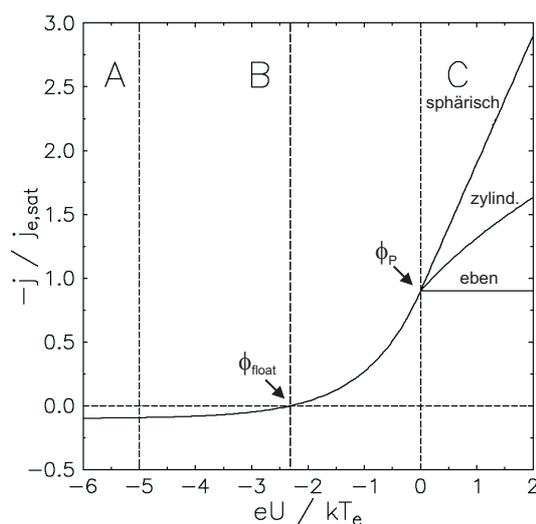


Abbildung 3.1: Langmuir-Sondenkennlinie für verschiedene Sondentypen (sphärisch, zylindrisch, eben) mit den verschiedenen Bereichen: A Ionensättigungsbereich, B: Elektronenanlaufbereich, C: Elektronensättigungsbereich nach [87]. ϕ_{float} : Floatingpotential und ϕ_P : Plasmapotential.

nen. Der Strom auf die Sonde besteht nur aus dem Ionenstrom, welcher bei einer ebenen Sonde konstant ist. Im realen Fall ist ein Anstieg des Ionenstroms mit steigender negativer Sonden-
vorspannung zu beobachten. Bei zylindrischen und sphärischen Sonden wird die Oberfläche der
Randschicht um die Sonde A_s immer größer, je negativer die Vorspannung wird und somit nimmt
auch der Bohmstrom (Gleichung 3.1) auf die Sonde zu.

Elektronenanlaufbereich: Wird die negative Vorspannung geringer, können auch Elektronen
auf die Sonde gelangen und der Strom steigt in diesem Bereich an, wobei er das Floatingpotential
passiert. Beim Floatingpotential sind der Elektronen- und Ionenstrom auf die Sonde gleich groß,
d.h. der Nettostrom ist gleich 0. Oberhalb des Floatingpotentials ist der Ionenstrom nahezu 0 und
die Kennlinie steigt exponentiell mit der angelegten Spannung an. Aus diesem Anstieg kann die
Temperatur der Elektronen bestimmt werden.

Elektronensättigungsbereich: Bei einem für das Plasma charakteristischen Wert bricht der ex-
ponentielle Anstieg des Stromes ab und gelangt in einen Sättigungsbereich, in dem der Elektro-
nenstrom im Fall einer ebenen Sonde konstant ist. Der Abbruch des exponentiellen Stromanstie-
ges ist kennzeichnend für das Plasmapotential.

Der Verlauf der Kennlinie nach Passieren des Plasmapotentials ist stark abhängig von der Son-
dengeometrie, je nachdem ob eine sphärische, zylindrische oder ebenen Sonde verwendet wurde
(Abbildung 3.1).

Auswertung des Elektronenstroms bzw. Ionenstroms

Der Strom auf die Langmuir-Sonde wird unterteilt in Elektronen- und Ionenstrom. Dementspre-
chend gibt es zwei Arten, eine Sondenkennlinie auszuwerten: die Auswertung des Elektronen-
stroms oder des Ionenstroms.

Elektronenstromauswertung

Eine Langmuir-Sondenkennlinie kann anhand ihres Elektronenstroms ausgewertet werden [89].
Der Ionenstrom entspricht im Ionensättigungsbereich dem Bohmstrom (Gleichung 3.1)

$$I_i = 0,61en_iA_s\sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (3.1)$$

mit e : Elektronenladung, A_s : Oberfläche der umgebenden Schicht, k_B : Boltzmann-Konstante, T_e :
Elektronentemperatur und m_i : Ionenmasse. A_s wird gleich der geometrischen Sondenoberfläche
 A_p gesetzt, wenn die typischen Sondenabmessungen sehr viel größer als die Debye-Länge sind.
Die Ionendichte kann bei bekannter Ionenmasse m_i aus dem Bohmstrom bestimmt werden.

Aus dem Elektronenanlaufbereich kann die Elektronentemperatur gewonnen werden. Bei Annah-
me einer maxwellverteilten Elektronengeschwindigkeit ergibt sich der Elektronenstrom I_e zu

$$I_e(U_p) = I_{e,sat} \exp\left[\frac{e(U_p - \phi_P)}{k_B T_e}\right] \quad (3.2)$$

mit $I_{e,sat}$: Elektronensättigungsstrom, U_p : Sondenpotential und ϕ_P : Plasmapotential. Wenn die Sondenspannung gleich dem Plasmapotential ist, ist der Strom auf die Sonde der Elektronensättigungsstrom $I_{e,sat}$.

$$I_{e,sat} = -\frac{1}{4}en_eA_p\sqrt{\frac{8k_bT_e}{\pi m_e}} \quad (3.3)$$

$v_{th} = \sqrt{\frac{8k_bT_e}{\pi m_e}}$ entspricht der mittleren thermischen Geschwindigkeit eines Elektrons. $I_{e,sat}$ ist also das Produkt aus Elektronenladung $-e$ und Elektronenfluss $n_e v_{th}$ auf die Sondenfläche A_p . Das ganze wird mit einem Faktor von $1/4$ gewichtet, der sich aus der Mittelung über die Winkelverteilung der einfallenden Elektronen ergibt [90].

Bei einer typischen Langmuir-Sondenkennlinie (Abbildung 3.1) kann das Floatingpotential ϕ_{float} aus dem Nulldurchgang, das Plasmapotential ϕ_P aus dem Wendepunkt im Elektronenanlaufbereich, d.h. aus der Nullstelle der zweiten Ableitung d^2I/dU^2 , und die Elektronentemperatur T_e durch exponentielle Regression im Elektronenanlaufbereich bestimmt werden. Bei bekannter Elektronentemperatur kann die Elektronendichte n_e aus dem Strom am Plasmapotential ($I_e(\phi_P)$) berechnet werden mit

$$n_e = -I_e(\phi_P)\frac{4}{eA_p}\sqrt{\frac{\pi m_e}{8k_B T_e}}. \quad (3.4)$$

In Abbildung 3.2 ist die Auswertungsroutine schematisch dargestellt.

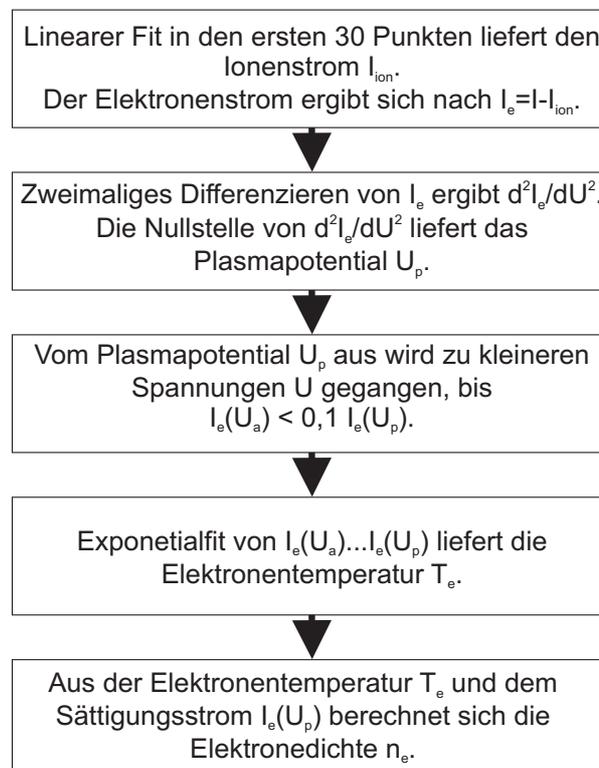


Abbildung 3.2: Blockdiagramm zur Auswertungsroutine der Langmuir-Sondenkennlinie aus [89].

Da sich Niederdruckplasmen nicht im thermischen Gleichgewicht befinden ($T_e \gg T_i$), liefert die Druyvesteyn-Verteilung meist eine bessere Approximation für die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF) zur Bestimmung der Plasmaparameter von nichtthermischen Plasmen als die Maxwell-Verteilung [91, 92]. Die Druyvesteyn-Verteilung ist charakterisiert durch eine Verschiebung zu höheren Elektronenenergien verglichen mit der Maxwell-Verteilung (Abbildung 3.3). Dieser schnelle Schwanz der Verteilung enthält meist genau die Elektronen, die für inelastische Stöße (z.B. Ionisation oder Anregung der Plasmaspezies) verantwortlich sind [91, 92].

Die zweite Ableitung des Elektronenstroms bezogen auf das Sondenpotential ist proportional zur EEDF im Bereich $U_p < 0$. Die EEDF $F(U)$ lautet nach Druyvesteyn [93] wie folgt:

$$F(U) = \frac{d^2 I_e}{dU^2} \frac{\sqrt{U}}{A_p} \frac{\sqrt{8m_e}}{e^{3/2}} \quad (3.5)$$

mit $U = U_p - \phi_P$. (In dieser Gleichung wird die Elektronenenergie eU mit der Spannung U identifiziert.) Die Elektronendichte n_e erhält man nach Integration über die EEDF:

$$n_e = \int_0^\infty F(U) dU. \quad (3.6)$$

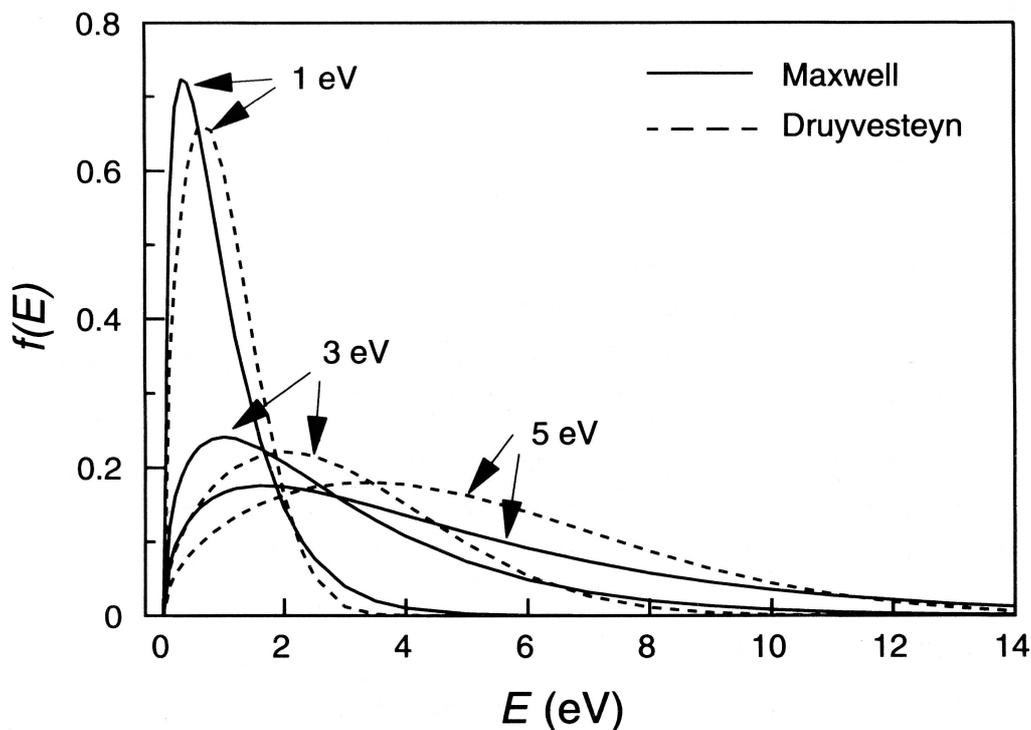


Abbildung 3.3: Elektronenenergieverteilungsfunktionen $f(E)$ nach Maxwell und Druyvesteyn aus [92]. Die Zahlen in eV geben die mittleren Elektronenenergien für die jeweiligen Verteilungen an.

Aus dieser kann dann die effektive Elektronentemperatur T_e berechnet werden

$$T_e = \frac{2}{3n_e} \int_0^\infty UF(U)dU. \quad (3.7)$$

Ionenstromauswertung

Bei einigen Langmuir-Sondenkennlinien, besonders in Hochfrequenzplasmen aufgenommenen, kann es vorkommen, dass kein Wendepunkt zur Bestimmung des Plasmapotentials erkennbar ist [94]. In diesem Fall ist eine Auswertung des Elektronenstroms nicht möglich und der Ionenstrom muss für die Bestimmung der Plasmaparameter verwendet werden.

Für kleine Arbeitsdrücke bis maximal 10 Pa ist die sogenannte Orbital Motion Limited (OML) Theorie gültig. Dabei ist die Ionentemperatur

klein ($T_i \ll T_e$) und der Radius der Randschicht um die Sonde r_s größer als der Sondenradius r_p . Die Ionen besitzen neben einer Radialkomponente der Geschwindigkeit auch eine Drehimpulskomponente bzgl. der Sondenachse. Es wird angenommen, dass nicht alle Ionen, die in die Randschicht der Sonde eindringen, auch die Sondenoberfläche erreichen und der Strombeitrag der Ionen auf die Sondenoberfläche auf diejenigen begrenzt ist, die einen Auf-

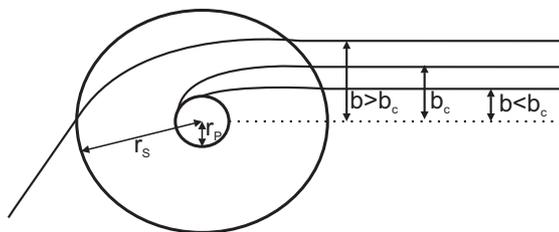


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Aufprallparameters b für den Fall, dass der Schichtradius r_s größer als der Sondenradius r_p ist.

prallparameter b kleiner/gleich einem kritischen Wert b_c haben und somit die Sondenoberfläche erreichen können. Alle Ionen mit $b > b_c$ können zwar in die Randschicht vor der Sonde eindringen, werden aber vom elektrostatischen Feld der Sonde abgelenkt und können die Sondenoberfläche nicht erreichen (Abbildung 3.4). Eine ausführliche Beschreibung der OML Theorie ist in [95] zu finden.

Da die OML Theorie für größere Arbeitsdrücke ihr Gültigkeit verliert, wird in diesem Bereich der Ionenstrom mit der Radial Motion Theorie - auch ABR-Theorie genannt - nach Allen, Boyd und Reynolds (1956) bestimmt [96]. Dabei wird von einer stoßfreien und radialen Bewegung der Ionen zur Sonde ausgegangen. Aufgrund niedriger kinetischer Energien der Ionen im Plasma wird ihr Drehimpuls vernachlässigt. Die Sonde ist von einer Schicht umgeben, in der die Quasineutralität nicht gültig ist. Außerhalb dieser Schicht ist nach Langmuir und Mott-Smith [88] das Plasma von der Sonde ungestört. Das elektrische Feld der Sonde dringt durch die Vorschicht in das Plasma ein und beschleunigt Ionen in Richtung der Schicht auf die Sonde [97]. Dieser Effekt wurde bis zu den Studien von Bohm, Burhop und Massay 1949 ignoriert [98]. Der Potentialverlauf in Sondennähe einer zylindrischen Sonde kann beschrieben werden durch die Poissongleichung

$$\nabla^2 V = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) = -\frac{(n_i - n_e) e}{\epsilon_0} \quad (3.8)$$

mit r : Schichtdicke, V : Schichtpotential, n_i : Ionendichte, n_e : Elektronendichte und i : Ionenladung unter der Annahme, dass die Ionen einfach geladen sind und das Potential sphärisch symmetrisch ist. Der Ionenstrom I_i kann mit der Bohm-Formel (Gleichung 3.1) bestimmt werden. Der Potentialverlauf kann numerisch unter Hinzunahme der Kontinuitätsgleichung für die einströmenden Ionen und der durch den Boltzmann-Faktor verdünnte Elektronen gelöst werden [96]. Hutchinson hat ein vereinfachtes Verfahren entwickelt [99], das auch u.a. von Trottenberg verwendet worden ist [100]. Da in der Praxis die Schichtdicke mit negativem Sondenpotential ansteigt, ist die Annahme $A_s = A_p$ (A_p : Sondenoberfläche) ungültig. Es wird aber angenommen, dass die Elektronendichte in der Randschicht vernachlässigbar klein ist. Als Randbedingung ist die Bohm-Geschwindigkeit der Ionen vorausgesetzt

$$v_{Bohm} = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}, \quad (3.9)$$

so dass die Vorschicht nicht betrachtet werden muss. Daraus folgt für die Breite der umgebenden Schicht

$$x_s = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{\exp(-1)} \right)^{\frac{1}{4}} \left[\sqrt{\frac{-eV_0}{k_B T_e}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\sqrt{\frac{-eU_p}{k_B T_e}} + \sqrt{2} \right] \lambda_D \quad (3.10)$$

mit U_p : Sondenpotential. Aus Gleichung 3.10 ist ersichtlich, dass mit zunehmender negativer Sondenpotentialspannung der anwachsende Ionenstrom seine Ursache in der Ausdehnung der Oberfläche der umgebenden Schicht x_s hat.

Für sphärische Sonden gilt

$$A_s \approx A_p \left(1 + \frac{x_s}{r_p} \right)^2 \quad \text{mit} \quad A_p = 4\pi r_p^2 \quad (3.11)$$

und für zylindrische Sonden

$$A_s \approx A_p \left(1 + \frac{x_s}{r_p} \right) \quad \text{mit} \quad A_p = 2\pi r_p l \quad (3.12)$$

mit l : Länge der Sonde. Bei kurzen zylindrischen Sonden wird die Schicht sphärischer mit zunehmender Breite, d.h. die Schicht um die Sonde ist eine Kombination aus zylindrischer Schicht der Länge l und halbsphärischer Schicht um den Endpunkt. Daraus folgt für die Oberfläche der umgebenden Schicht

$$A_s = 2\pi (r_p + x_s) l + 2\pi (r_p + x_s)^2, \quad (3.13)$$

was in die Bohm-Formel (Gleichung 3.1) einzusetzen ist zur Bestimmung des Ionenstroms.

Die Langmuir-Sondenkennlinie wird mittels eines Iterationsverfahrens ausgewertet. Zuerst wird ein Polynom 17. Grades an die Messkurve angefitet, zur Unterdrückung störenden Rauschens. Als Startwerte wurden $k_B T_e = 2,7$ eV und $\lambda_D = 100$ μm abgeschätzt. Das Iterationsverfahren wird wie folgt durchgeführt:

- Anpassung der Bohm-Formel (Gleichung 3.1) an den negativen Teil des angefiteten 17. Polynoms zur Aufteilung des Stromes in Elektronen- und Ionenstrom zum Erhalten des Ionenstroms I'_i , der Ionendichte n_i und Debye-Länge λ_D .

- Elektronenstrom ergibt sich aus $I_e = I - I'_i$, wobei I der Strom der ungefitteten Messkurve ist.
- Exponentieller Fit an den Elektronenstrom I'_e zur Bestimmung von $k_B T_e$. Erhalt von neuem I'_i aus $I_i = I - I'_e$.
- Beginn einer neuen Iteration. Anpassung der Bohm-Formel an I_i mit angepassten Werten für $k_B T_e$ und λ_D .
- Abbruch des Iterationsverfahrens, wenn n_i und T_e stabil sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Langmuir-Sondenkennlinien werden mit der Methode der Elektronenstromauswertung ausgewertet und die Elektronendichte und -temperatur aus der EEDF nach Druyvesteyn (Gleichung 3.5) bestimmt.

3.1.2 Thermosonde

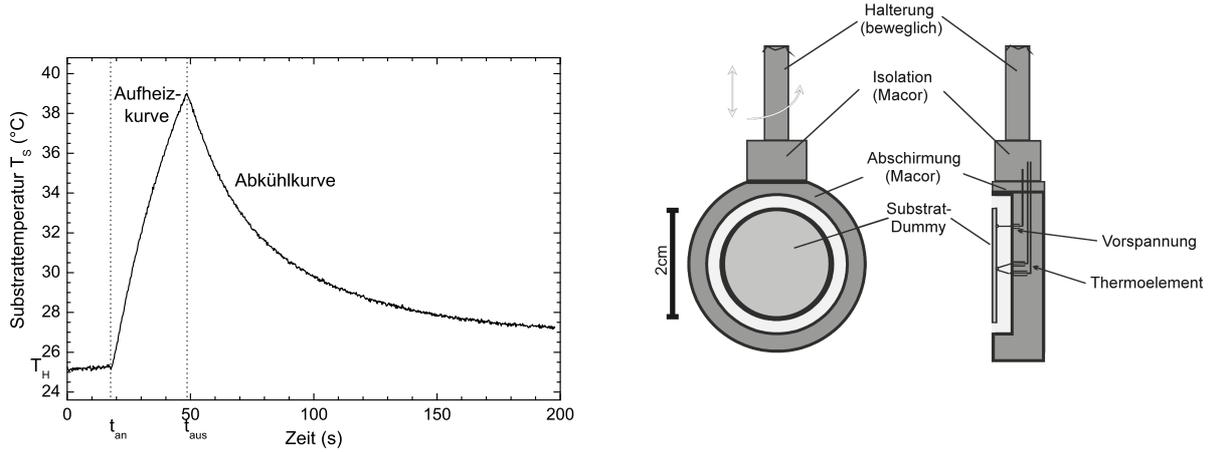
Die thermischen und energetischen Bedingungen auf der Oberfläche eines sich im Plasma befindlichen Substrats spielen eine wichtige Rolle für eine Vielzahl von Anwendungen, z.B. Ätzen, Abscheidung oder Oberflächenmodifikation von dünnen Schichten. Die thermischen Bedingungen auf der Substratoberfläche beeinflussen elementare Prozesse wie Adsorption, Desorption und Diffusion genauso wie chemische Reaktionen [101–103]. Besonders im Fall der Abscheidung dünner Schichten hängen die Mikrostruktur, Morphologie und Stöchiometrie stark von den energetischen Bedingungen auf der Oberfläche ab [104, 105]. Zusätzlich führt das Bombardement des wachsenden Films mit niederenergetischen Ionen zur Modifikation der Schichteigenschaften wie Adhäsion oder Eigenspannung [105, 106]. Ebenso kann die Oberflächendiffusion gesteigert werden, die in einer Reorganisation der abgeschiedenen Atome bzw. Moleküle resultiert [107].

Die Temperatur der Substratoberfläche T_S ist nicht nur abhängig von externer Heizung, sondern wird auch in hohem Maße beeinflusst von dem Energieeintrag \dot{Q}_{in} resultierend aus dem Bombardement energetischer Partikel, chemischen Oberflächenreaktionen und Wärmestrahlung [108, 109].

Der Energieeintrag eines Plasmas auf ein Substrat kann mit Hilfe einer kalorimetrischen Sonde, der Thermosonde, bestimmt werden. Kommt ein Feststoff als Substrat in Kontakt mit einem Plasma, tritt ein Energieübertrag auf. Das Substrat wird aufgeheizt und nach einer bestimmten Zeit erreicht es ein stationäres Gleichgewicht. Dieser stationäre Zustand kann durch eine Bilanz zwischen Energieeintrag aus dem Plasma und Energieverluste aufgrund von Wärmeleitung und -strahlung beschrieben werden [110, 111]. Die allgemeine Leistungsbilanz auf dem Substrat ist gegeben durch:

$$\dot{Q}_{ein} = \dot{H}_S + \dot{Q}_{aus} \quad (3.14)$$

wobei $\dot{H}_S = C_S(dT_S/dt)$ die zeitliche Ableitung der Enthalpie (Wärmeinhalt) des Substrats kennzeichnet (C_S : Wärmekapazität des Substrats) und \dot{Q}_{aus} die Wärmeverluste durch Strahlung



(a) Beispielkurve für die zeitabhängige Messung der Substrattemperatur T_S mit der Thermosonde.

(b) Schematischer Aufbau der Thermosonde nach [114].

Abbildung 3.5: Thermosonde: a) Beispielkurve, b) schematischer Sondaufbau.

und thermische Leitung des Gases und des Substrats beinhaltet [112]. Der Energieeinstrom \dot{Q}_{ein} setzt sich zusammen aus dem Oberflächenintegral der zugehörigen Energiestromdichte J_{ein} über die Substratoberfläche A_S :

$$\dot{Q}_{ein} = \int_{A_S} J_{ein} dA_{Sub} \quad (3.15)$$

Die Energiestromdichte setzt sich wiederum zusammen aus der Summe der Energieflüsse infolge von Elektronen (J_e), Ionen (J_i), Neutralteilchen (J_n), Wärmestrahlung (J_{rad}), Adsorption oder Kondensation (J_{ads}), exothermen Reaktionen einschließlich molekularer Oberflächenrekombination (J_{react}) und Leistungseinträgen durch externe Quellen (J_{ext}) [113]:

$$J_{ein} = J_e + J_i + J_n + J_{rad} + J_{ads} + J_{react} + J_{ext} \quad (3.16)$$

Die Messung des Energieeintrages vom Plasma auf die Substratoberfläche basiert auf der Bestimmung der Differenz zwischen den zeitlichen Ableitungen der Substrattemperatur T_S während des Aufheizprozesses bei eingeschaltetem Plasma und des Abkühlungsprozesses bei ausgeschaltetem Plasma. Eine typische Temperaturkurve $T_S(t)$ ist in Abbildung 3.5a gegeben.

Die allgemeine Leistungsbilanz ist in Gleichung 3.15 gegeben. Aufgrund der Thermosondenkonstruktion sind die Wärmeverluste immer klein verglichen mit der eingetragenen Leistung durch das Plasma. Während des Aufheizprozesses (Plasma an, $t_{ein} < t < t_{aus}$, $\dot{Q}_{ein} > 0$) wird \dot{H}_S bestimmt durch $\dot{H}_{S(heizen)} = \dot{Q}_{ein} - \dot{Q}_{aus}$ und während des Abkühlungsprozesses (Plasma aus, $t > t_{aus}$, $\dot{Q}_{ein} = 0$) durch $\dot{H}_{S(kühlen)} = -\dot{Q}_{aus}$. Ist die Umgebungs- bzw. Hintergrundtemperatur T_H während der Messung konstant, was durch kurze Messzeiten erreicht werden kann, erhält man durch Einsetzen der Ausdrücke für $\dot{H}_{S(heizen)}$ und $\dot{H}_{S(kühlen)}$ in die Leistungsbilanz (Gleichung 3.15) den Energieeintrag vom Plasma auf die Substratoberfläche:

$$\dot{Q}_{ein} = \dot{H}_{S(heizen)} - \dot{H}_{S(kühlen)} = C_S \left\{ \left(\frac{dT_S}{dt} \right)_{heizen} - \left(\frac{dT_S}{dt} \right)_{kühlen} \right\}_{T_H} \quad (3.17)$$

Dieser Ausdruck ist ein Maß für die thermische Leistung auf dem Substrat. Um absolute Werte zu erhalten, muss die Wärmekapazität C_S des Substrats (Kalibrierung der Thermosonde) noch bestimmt werden [115, 116].

Bei Messung des Energieeintrages eines vorgespannten Substrats bei verschiedenen Spannungen können die Beiträge von Elektronen und Ionen bestimmt werden.

Die Thermosonde (Abbildung 3.5b) besteht aus einem dünnen Testsubstratplättchen von 2 cm Durchmesser, an dem ein Thermoelement des Typs K und ein Biasdraht für ein eventuelles Vorspannen der Sonde zentral durch Hartlöten für eine hohe Temperaturbeständigkeit befestigt worden sind. Dieser Aufbau ist in einen Kopf aus Macor[®] eingebettet, der die Sonde gegenüber dem Plasma thermisch isoliert, so dass nur der tatsächliche Energieeintrag auf die obere Sondenoberfläche gemessen wird. Als Testsubstratmaterial wurde Kupferfolie mit einer Dicke von 100 μm gewählt, da es eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt und somit Temperaturänderungen schnell gemessen werden können. Der Aufbau aus Testsubstrat und Macorkopf ist auf einer Metallstange mit einer linearen Vakuumdurchführung montiert.

3.1.3 Optische Emissionsspektroskopie

Eine weitverbreitete Methode zur Prozesskontrolle und -steuerung ist die optische Emissionsspektroskopie (OES) aufgrund ihres einfachen Aufbaus und des geringen technischen Aufwands. Durch Detektion der plasmainduzierten Emission können Informationen über angeregte Zustände der im Plasma befindlichen Atome und Moleküle erhalten werden. Diese können in situ und ohne Beeinflussung des Plasmas mit der OES als passive Diagnostikmethode erhalten werden [117].

Die Anfänge der Emissionsspektroskopie gehen auf Kirchhoff und Bunsen Mitte des 19. Jahrhunderts zurück [118, 119]. Sie haben die durch Flammen von Alkaliatomen erzeugten Spektrallinien untersucht, aber noch ohne Kenntnis der atomaren Absorptions- und Emissionsmechanismen. 1860 formulierte Kirchhoff das für die weitere Entwicklung der Spektroskopie sehr wichtige, nach ihm benannte Gesetz, wonach ein Körper bei gleichbleibender Temperatur genauso viel Strahlung absorbiert wie er emittiert [120].

Die Emissionsspektroskopie beruht darauf, dass sich ein signifikanter Teil der Atome in einem angeregten Zustand befindet, wie es z.B. in Plasmen der Fall ist. Die Energie für die Besetzung eines angeregten Zustandes erhält das Elektron eines Atoms durch Stöße mit Elektronen oder anderen Atomen. Beim Übergang des angeregten Elektrons in einen energetisch tiefer liegenden Zustand wird Strahlung emittiert, die mit einem Monochromator spektral zerlegt und die Lichtintensität dann als Funktion der Wellenlänge λ aufgenommen wird. Dabei gilt für die emittierte Energie ΔE , die sich aus der Energiedifferenz des höher und tiefer besetzten Niveaus (E_1 bzw. E_2) zusammensetzt, folgende Beziehung

$$E_1 - E_2 = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.18)$$

mit h : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Frequenz des emittierten Lichtes, λ : Wellenlänge des emittierten Lichtes und c : Lichtgeschwindigkeit.

Die aufgenommenen Spektrallinien haben aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation, des Dopplereffekts und der Wechselwirkungen der angeregten Atome bzw. Moleküle mit anderen Atomen bzw. Molekülen (Stöße) eine Linienverbreiterung. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation ($\Delta E \Delta t \geq \hbar$) besitzen die angeregten Zustände eine endliche Lebensdauer und somit unscharfe Energieniveaus, was zu einer immer vorhandenen minimalen natürlichen Linienbreite mit Lorentz-Profil führt. Die Bewegung eines emittierenden Atoms entlang der Beobachtungsrichtung führt aufgrund des Doppler-Effektes zu einer Dopplerverschiebung der Spektrallinie. Die Mittelung über die verschobenen Linien mehrere Atome bewirkt die Dopplerverbreiterung mit einem Gauß-Profil als Kurvenform. Bei hohem Druck führen die Stöße der angeregten Atom bzw. Moleküle zu einer verkürzten Lebensdauer der angeregten Zustände und es ergibt sich eine Druck- bzw. Stoßverbreiterung der Spektrallinie mit einem Lorentz-Profil, ebenso wie bei der natürlichen Linienbreite. Meist dominiert die Dopplerbreite und Druckverbreiterung über die natürliche Linienbreite. Spektrallinien besitzen daher immer eine gewisse Breite physikalischen Ursprungs.

3.2 Oberflächendiagnostik

3.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Oberfläche der plasmabehandelten Proben wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) analysiert, welche auf dem photoelektrischen Effekt beruht, der 1905 durch Einstein seine quantenmechanische Erklärung fand [121]. Es ist ein weitverbreitetes Standardverfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen [122]. Dabei wird die Probenoberfläche mit monoenergetischer weicher Röntgenstrahlung bestrahlt und die durch Photoionisation aus der Oberfläche ausgelösten inneren Rumpfelektronen werden mit einem Halbkugel-Energieanalysator energieaufgelöst detektiert. Der verwendete Detektor besteht aus einem Channeltron-Multiplier, der nach dem Prinzip eines Sekundärelektronenvervielfachers arbeitet, und dazu dient, das relativ schwache Signal der emittierten Elektronen (Photoelektronen) zu verstärken. Als Quelle wird monochromatische Al $K\alpha$ -Strahlung (1486,6 eV) verwendet.

Die Probe und das Spektrometer befinden sich im elektrischen Kontakt, besitzen aber unterschiedliche Austrittsarbeiten Φ_P bzw. Φ_{Spek} . Das aus der Probe emittierte Elektron muss beim Eintritt in das Spektrometer diese Kontaktdifferenz $\Phi_{Spek} - \Phi_P$ überwinden. In Abbildung 3.6 ist das Energiediagramm der Röntgenphotoelektronenspektroskopie schematisch dargestellt. Die kinetische Energie E'_k des Photoelektrons setzt sich daher wie folgt zusammen

$$E'_k = h\nu - E_B - \Phi_P \quad (3.19)$$

mit $h\nu$: Energie der einfallenden Röntgenstrahlung, E_B : Bindungsenergie des Rumpfelektrons und Φ_P : Austrittsarbeit der Probe. Die kinetische Energie des Photoelektrons ändert sich auf dem

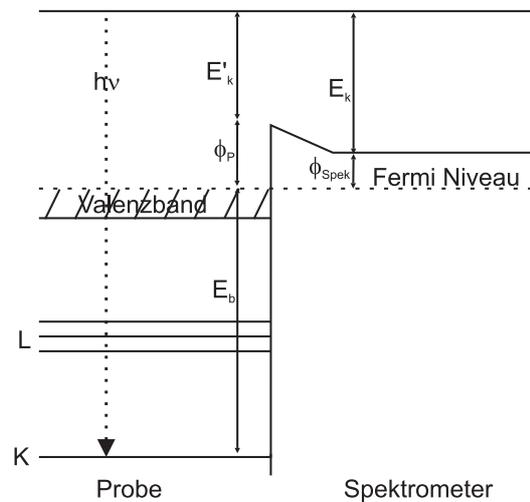


Abbildung 3.6: Schematisches Energiediagramm der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Bestimmung der Bindungsenergie E_B des herausgelösten Elektrons nach [123]. $h\nu$: Energie des eingestrahnten Röntgenphotons, Φ_{Spek} : Austrittsarbeit des Spektrometers, Φ_P : Austrittsarbeit aus der Probe, E_B : Bindungsenergie des emittierten Elektrons, E_k : kinetische Energie des emittierten Elektrons gemessen mit dem Spektrometer, E'_k : kinetische Energie des aus der Probe emittierten Elektrons.

Weg zur Spektrometeroberfläche aufgrund des Kontaktpotentials zwischen Probe und Spektrometer

$$E'_k = h\nu - E_B - \Phi_P - (\Phi_{\text{Spek}} - \Phi_P). \quad (3.20)$$

Die Bindungsenergie des Photoelektrons ist somit unabhängig von der Austrittsarbeit aus der Probe und nur noch abhängig von Φ_{Spek} . Die kinetische Energie des resultierenden Photoelektrons E_k kann dann wie folgt bestimmt werden:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_{\text{Spek}} \quad (3.21)$$

Φ_{Spek} ist nahezu konstant und kann mit metallischen Proben, typischerweise Gold, Kupfer oder Silber, deren Bindungsenergien bekannt sind, bestimmt werden.

Da $h\nu$ und Φ_{Spek} bekannt sind und E_k gemessen wird, kann die Bindungsenergie des Rumpfelektrons mit Gleichung 3.21 berechnet werden. Jedem Element bzw. jedem Atomorbital, aus dem das Rumpfelektron herausgelöst worden ist, können charakteristische Bindungsenergien zugeordnet werden; daher kann XPS zur Identifikation des Bindungszustandes und zur Bestimmung der Konzentration der Elemente auf der Oberfläche verwendet werden [124]. Aus diesem Grund wird die Röntgenphotoelektronenspektroskopie auch Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) genannt. Die Informationstiefe von XPS beträgt ca. 3 nm und es kann somit zur Oberflächenanalyse verwendet werden.

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie erhält man als Spektrum die Intensitäten der detektierten Photoelektronen - meist in Counts (Zählrate) pro Sekunde - dargestellt gegen die

Bindungsenergie in eV. Neben den Photoelektronen können auch elementspezifische Auger-Elektronen auftreten, die aus einem nichtstrahlenden Rekombinationsprozess der photoionisierten Elektronen herrühren und ebenfalls zur chemischen Analyse der Oberfläche verwendet werden können. Wird ein Rumpfelektron aus seiner Schale herausgelöst, wird die entstehende Lücke mit einem Elektron einer höher gelegenen Schale wieder gefüllt. Die dabei frei gewordene Energie wird beim Auger-Effekt nicht durch Emission eines Photons abgeführt, sondern auf ein anderes Elektron übertragen, das bei ausreichender Energie das Atom verlassen kann. Die Energie des Auger-Elektrons ist daher nur abhängig von den beteiligten Energieniveaus, nicht aber von der Energie des eingestrahlten Röntgenphotons. Die Anzahl der emittierten Auger-Elektronen ist auch abhängig von der Ordnungszahl Z des zu untersuchenden Elements und nimmt mit steigender Ordnungszahl ab. Bei schwereren Elementen wird hauptsächlich Röntgenstrahlung emittiert. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse der Oberfläche ist daher nur bei leichten Elementen einsetzbar.

Die charakteristischen Linien der Photo- und Auger-Elektronen werden von Elektronen emittiert, die ohne Energieverlust durch inelastische Stöße den Festkörper verlassen können. Ein Großteil der Photoelektronen aus tiefer gelegenen Energieniveaus verliert durch inelastische Stoßprozesse einen Teil ihrer kinetischen Energie auf dem Weg zur Substratoberfläche. Diese tragen zum Untergrund des XPS-Spektrums bei, der zu höheren Bindungsenergien ansteigt, und eine Untergrundkorrektur muss durchgeführt werden. Die einfachste Korrektur wäre die Subtraktion eines linearen Untergrundes. Da die Peaks aber häufig eine Stufe im Untergrund aufweisen, kann diese Korrektur nicht angewendet werden und es wird in den meisten Fällen eine Untergrundsubtraktion nach Shirley durchgeführt [125].

Bei Verwendung von Nichtleitern (z.B. Polymeren als Substrat) kommt es zu Aufladungseffekten, welche zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien aller Linien im Spektrum führen ohne Veränderung deren relativer Lage zueinander. Das in dieser Arbeit verwendete Polyethylen zählt zu den Nichtleitern, d.h. Aufladungseffekte treten auf (Verschiebung der Energieachse um ca. 0,3 eV). Daher wurde bei den durchgeführten XPS-Messungen eine Bindungsenergie von 285 eV für den Kohlenstoff 1s-Peak vorausgesetzt (allgemeine Konvention [126]) und die Spektren entsprechend korrigiert.

Quantitative Analyse

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie kann auch zur quantitativen Analyse der Elemente auf der Probenoberfläche verwendet werden [122]. Dabei wird als Intensität I_i die Fläche unter der Emissionslinie nach der Untergrund-Korrektur betrachtet, die neben der Elementkonzentration von weiteren Parametern abhängig ist

$$I_i = n_i \sigma_i y_i \lambda_i f \theta A T \quad (3.22)$$

mit n_i : Anzahldichte der Atome des Elements [m^{-3}], σ_i : photoelektrischer Wirkungsquerschnitt für das entsprechende Atomorbital [m^2], y_i : Effizienz, mit der im Photoelektronenprozess Elek-

tronen mit normaler Photoelektronenenergie erhalten werden, λ_i : mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen aus der Probe [m], f : Röntgenstrahlflussdichte [Photonen/(m² s)], θ : Effizienzfaktor (abhängig vom Winkel zwischen eingestrahlem Photon und detektiertem Elektron), A : untersuchte Probenfläche [m²], T : Transmission. Nach Umstellung von Gleichung 3.22 erhält man

$$n = \frac{I}{\sigma y \lambda f \theta A T} = \frac{I}{AFS}, \quad (3.23)$$

wobei AFS der atomare Sensitivitätsfaktor ist. S ist abhängig von den für die Konzentrationsbestimmung verwendeten Emissionslinien. Die für diese Arbeit benötigten Sensitivitätsfaktoren sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die relative Konzentration c_x eines Elements x ist dann gegeben durch

$$c_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (3.24)$$

Element	Linie	AFS
C	1s	0,296
Si	2p	0,339
O	1s	0,711

Tabelle 3.1: Atomare Sensitivitätsfaktoren für ausgewählte Elemente aus [122].

3.2.2 Oberflächenenergie

Polymere besitzen eine unpolare Oberfläche und eine geringe Oberflächenenergie, die sie aufgrund des daraus resultierenden schlechten Benetzungs- und Adhäsionsverhaltens für viele Anwendungen begrenzt. Daher muss die Polymeroberfläche in den meisten Fällen modifiziert werden, d.h. die Oberflächenenergie erhöht und polare Gruppen auf der Oberfläche gebildet werden, um sie für nachfolgende Verarbeitungen nutzbar zu machen. Nachfolgend wird der Begriff der Oberflächenenergie erläutert und verschiedene Verfahren zur Bestimmung dieser dargestellt. Dabei spielt der Kontaktwinkel zwischen Oberfläche und aufgebrachtener Flüssigkeit eine große Rolle, da mit diesem die unbekannte Oberflächenenergie eines Substrats bestimmt werden kann.

Die Oberflächenenergie (OFE) ist definiert als Arbeit (Energie) pro Flächeneinheit, die zum Vergrößern einer Oberfläche aufgewendet werden muss. Arbeit kann als Energie angesehen werden, die längs eines Weges auf einen Körper durch eine Kraft übertragen wird. Da die OFE eine spezifische Energie ist, kann man sie auch als ein solches Produkt geteilt durch die Fläche A sehen: $E/A = F \cdot s/A = F/l$. D.h. die spezifische OFE kann auch als Kraft geteilt durch die Länge l , an der sie angreift, gesehen werden. Diese wiederum entspricht einer (mechanischen) Spannung σ (σ : Kraft/Flächeneinheit). Die Oberflächenspannung und die spez. Oberflächenenergie sind vom Zahlenwert wie von der Dimension her identisch (Kraft/Länge = Energie/Fläche). Bei

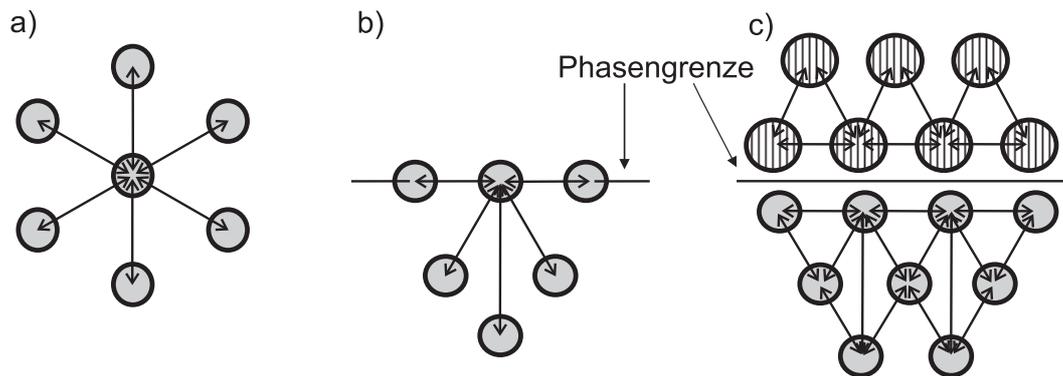


Abbildung 3.7: Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. a) Wechselwirkungen im Phaseninneren. b) Wechselwirkungen an der Phasengrenze. c) Wechselwirkungen an der Phasengrenze kondensierter Materie.

Festkörpern wird von OFE gesprochen, wohingegen bei Flüssigkeiten meist der Begriff der Oberflächenspannung verwendet wird. Sie wird in Einheiten von J/m^2 oder N/m angegeben. Der thermodynamisch stabilste Zustand eines Systems bzw. einer Oberfläche ist der mit der geringsten (freien) Energie, d.h. jedes System hat das Bestreben, Oberflächen mit hoher Oberflächenenergie zu vermeiden bzw. zu verringern. Daraus folgt, dass Materialien mit hoher OFE leicht mit Materialien geringerer OFE benetzbar bzw. zu bedecken sind und Flüssigkeiten bestrebt sind, die energetisch günstigste Oberfläche mit geringer OFE zu bilden, in dem Falle eine Kugel.

Die OFE entsteht mikroskopisch durch die zwischenmolekularen Kräften zwischen den Molekülen/Atomen/Ionen des jeweiligen Materials. Im Inneren einer Phase (fest, flüssig oder gasförmig) wechselwirken die Moleküle in alle drei Raumrichtungen (Abbildung 3.7 a). An der Phasengrenze bzw. Oberfläche können die Moleküle nur noch ins Innere oder mit den Nachbarmolekülen an der Grenze wechselwirken (Abbildung 3.7 b + c). Dabei wird bei den Wechselwirkungen zwischen statischen/permanenten und induzierten Dipolen unterschieden:

- Wechselwirkung zwischen zwei statischen/permanenten Dipolen (Dipol-Dipol-Wechselwirkung)
- Wechselwirkung zwischen statischem/permanentem und induziertem Dipol (Debye-Wechselwirkung)
- Wechselwirkung zwischen zwei induzierten Dipolen (London-Kräfte)

Moleküle mit unsymmetrischer Ladungsverteilung besitzen ein permanentes Dipolmoment wie z.B. Wasser. Diese werden als polar bezeichnet. Werden zwei polare Moleküle angenähert, treten elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Dipolen auf. Nähern sich ein polares und ein unpolares Molekül mit symmetrischer Ladungsverteilung an, wird ein Dipolmoment durch das polare Molekül in das unpolare induziert, wodurch Wechselwirkungen in Form von Anziehung zwischen den beiden auftreten. Bei zwei unpolaren Molekülen mit Abstand R treten kei-

ne permanenten Dipolmomente auf. Trotzdem verändert sich die Position der Elektronen und somit der Ladungsschwerpunkt, wodurch ein momentanes, zeitlich variierendes Dipolmoment entsteht. Momentane Dipole können in benachbarten Molekülen wiederum Dipole induzieren, die in einer Anziehung resultieren. Die unpolaren Wechselwirkungen zwischen induzierten Dipolen aufgrund von zeitlichen Fluktuationen in der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle werden Dispersionswechselwirkungen genannt mit den dabei auftretenden London-Kräften (van-der-Waals-Kräfte im engeren Sinne) und nehmen mit der vierten Potenz in der Entfernung ab. Als polare Wechselwirkungen werden die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen und die zwischen induzierten und permanenten Dipolen bezeichnet, welche mit dem Quadrat der Entfernung abnehmen.

Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble

Die Benetzungseigenschaft einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche kann mittels Kontaktwinkelmessung beschrieben werden. Den Kontaktwinkel erhält man nach Anlegen einer Tangente an die Tropfenoberfläche am Drei-Phasen-Punkt (Abbildung 3.8).

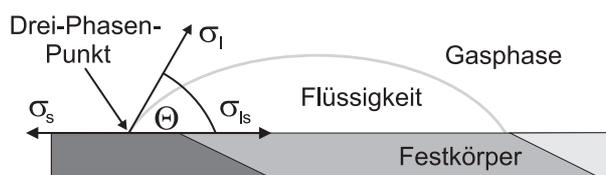


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels am Drei-Phasen-Punkt mit θ : Kontaktwinkel, σ_s : freie Oberflächenenergie des Festkörpers, σ_l : Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_{ls} : Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit.

Der Kontaktwinkel der Flüssigkeit setzt sich nach der Young-Gleichung [127] aus der freien Oberflächenenergie des Festkörpers σ_s , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_l und der Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit σ_{ls} zusammen:

$$\sigma_s = \sigma_{ls} + \sigma_l \cos(\theta) \quad \rightarrow \quad \cos(\theta) = \frac{\sigma_s - \sigma_{ls}}{\sigma_l}. \quad (3.25)$$

Die OFE besteht aus dispersen (unpolaren) und polaren Anteilen. Fowkes [128] ging davon aus, dass nur gleichartige Wechselwirkungen zwischen den Phasen auftreten können, d.h. bei einem rein dispersen Stoff nur der disperse Anteil der zweiten angrenzenden Phase wechselwirken kann, nicht aber der polare. Für die OFE zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit hat er folgenden Zusammenhang aufgestellt:

$$\sigma_{ls} = \sigma_l + \sigma_s - 2\sqrt{\sigma_l^d \times \sigma_s^d} \quad (3.26)$$

mit $\sigma_{l/s}^d$: disperser Anteil der Oberflächenenergie der Flüssigkeit/des Festkörpers.

Disperse Wechselwirkungen existieren zwischen allen Atomen und Molekülen, wohingegen die

polaren Wechselwirkungen nur zwischen bestimmten Molekülen bestehen und ihren Ursprung in der unterschiedlichen Elektronegativität zwischen den Atomen im Molekül haben. Erst Owens und Wendt [129] haben 1969 einen polaren Anteil der Oberflächenenergie aus der Polarität von Flüssigkeiten hergeleitet, der mit dem dispersen Anteil die gesamte Oberflächenenergie ergibt:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p. \quad (3.27)$$

Erweitert man die Gleichung von Fowkes (Gleichung 3.26) um den polaren Anteil, erhält man:

$$\sigma_{ls} = \sigma_l + \sigma_s - 2(\sqrt{\sigma_l^d \times \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_l^p \times \sigma_s^p}) \quad (3.28)$$

mit $\sigma_{l/s}^p$: polarer Anteil der Oberflächenenergie der Flüssigkeit/des Festkörpers.

Owens und Wendt haben mit Rabel und Kaelble ein Auswerteverfahren zur Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie entwickelt (OWRK-Verfahren) [129, 130], indem sie die Gleichungen von Owens und Wendt (Gleichung 3.28) mit der von Young (Gleichung 3.25) verknüpft haben. Nach einigen Umformungen erhält man die Gleichung

$$\frac{1 + \cos(\theta)}{2} \times \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \times \frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^d}, \quad (3.29)$$

die einer Geradengleichung des Typs $y = mx + b$ entspricht. Bei Bestimmung des Kontaktwinkels einer unbekanntem Oberfläche mit mindestens zwei bekannten Flüssigkeiten kann man nach Auftragen der x- bzw. y-Werte, eine lineare Regression durchführen und erhält aus dem Quadrat der Steigung bzw. des y-Achsenabschnitts den polaren bzw. dispersen Anteil und somit auch die gesamte Oberflächenenergie der unbekanntem Oberfläche.

Dieses Verfahren wird zur Bestimmung der Oberflächenenergie des plasmabehandelten PE-Pulvers in dieser Arbeit verwendet.

Weitere Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie

Neben dem Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble existieren noch weitere Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie, die der Vollständigkeit halber hier kurz erwähnt werden:

- Zisman [131] berücksichtigt nur die rein dispersiven Anteile in Festkörpern und Flüssigkeiten, die polaren Anteile werden vernachlässigt. Dieses trifft nur in wenigen Ausnahmefällen zu und das Verfahren sollte daher nicht verwendet werden.
- Fowkes [128] bestimmt den dispersen und polaren Anteil der Oberflächenenergie in einem Zwei-Schritt-Verfahren im Gegensatz zum Ein-Schritt-Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble. Es wird dafür mindestens eine rein disperse Flüssigkeit benötigt.

- Beim Extended-Fowkes Verfahren wird die Oberflächenenergie zusätzlich zu den dispersen und polaren Anteilen in einen aus Wasserstoffbrückenbindungen resultierenden Anteil aufgeteilt. Es benötigt ebenso wie das Fowkes-Verfahren mehrere Schritte. Der disperse und polare Anteil werden auf die gleiche Weise in zwei Schritten bestimmt. Zum Erhalten des aus Wasserstoffbrückenbindungen resultierenden Anteils wird eine dritte Flüssigkeit mit Wasserstoffbrückenwechselwirkung benötigt.
- Wu [132] bestimmt ebenfalls den dispersen und polaren Anteil, verwendet aber anstatt des geometrischen Mittels wie beim OWRK-Verfahren das harmonische. Besonders für niederenergetische Systeme werden genauere Ergebnisse erzielt.
- Die beiden Verfahren von Schultz [133, 134] sind vor allem für hochenergetische Festkörperoberflächen geeignet. Da diese Oberflächen von allen Flüssigkeiten vollständig benetzt werden, wird statt Luft als umgebende Phase eine weitere Flüssigkeit gewählt. Bei dem Schultz1-Verfahren wird eine einzige Tropfenflüssigkeit verwendet und die umgebende Phase geändert. Die Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgt wie bei Fowkes in zwei Schritten. Beim Schultz2-Verfahren wird die leichtere Flüssigkeit als Tropfenflüssigkeit verwendet und der Versuchsaufbau umgedreht, so dass man statt des „Sessil Drops“ einen hängenden Tropfen erhält.
- Das Acid-Base-Verfahren nach Oss & Good [135] zerlegt den polaren Anteil in eine Lewis-Säure und Lewis-Base. Es werden mindestens drei bekannte Flüssigkeiten benötigt, von denen mindestens zwei einen bekannten Säure- und Basen-Anteil größer 0 aufweisen müssen.

Experimentelle Verfahren zur Kontaktwinkel- und Oberflächenenergiebestimmung

Der Kontaktwinkel bzw. die Oberflächenenergie kann mit verschiedenen experimentellen Methoden bestimmt werden [136, 137]. Dabei unterscheidet man zwischen statischen (s) und dynamischen (d) Verfahren. Bei statischen Verfahren wird die Oberfläche zur Messwertbestimmung einmalig gebildet und ein Kräftegleichgewicht liegt vor. Bei dem dynamischen wird die Oberfläche permanent neu gebildet und es tritt kein Kräftegleichgewicht auf. Für präzise bzw. Referenzmesswerte wird die statische Methode angewandt.

Im Folgenden werden Verfahren für die direkte Bestimmung der Oberflächenenergie vorgestellt. **Du-Noüy-Methode** [136] (Abbildung 3.9 a): Historisch zuerst entwickelte Methode zur Bestimmung der Oberflächenenergie. Dabei wird ein meist aus einer Platin-Iridium-Legierung gefertigter Ring mit bekanntem Radius r in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht, bis der Ring vollständig benetzt ist. Danach wird der Ring angehoben, so dass unterhalb eine Flüssigkeitslamelle entsteht, und das Kräftemaximum F_{max} wird gemessen, welches proportional zur Oberflächenenergie σ ist:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{4\pi r}. \quad (3.30)$$

Wird eine andere Flüssigkeit als Wasser verwendet, ist zusätzlich eine Dichtekorrektur notwendig.

Wilhelmy-Plattenmethode [136] (Abbildung 3.9 b): Mit dieser Methode wird ebenfalls die Oberflächenenergie direkt bestimmt. Eine angeraute Platinplatte mit einem Kontaktwinkel von $\cos \theta = 0^\circ$ wird am Ende eines Waagebalkens gehängt und senkrecht auf die Flüssigkeitsoberfläche gehalten. Aufgrund der Benetzung der Platte mit der Flüssigkeit zieht sich wie auch bei der Du-Nöuy-Methode eine dünne Flüssigkeitslamelle nach oben. Besitzt die Platte einen rechteckigen Querschnitt mit Länge l und Dicke d und ist die aufgewendete Kraft F_G , gilt für die Oberflächenenergie:

$$\sigma = \frac{F_G}{2(l+d)\cos\theta}. \quad (3.31)$$

Steighöhe in Kapillare (Capillary Rise-Methode) [136] (Abbildung 3.9 c): Über die Steighöhe h einer Flüssigkeit in einer Kapillare kann über die Dichte ρ und den Kapillarradius r die Oberflächenenergie bestimmt werden, wobei die totale Benetzung der Kapillaroberfläche vorausgesetzt wird:

$$\sigma = hrg\frac{\rho}{2}. \quad (3.32)$$

mit g : Erdbeschleunigung. Bei unvollständiger Benetzung kann die Oberflächenenergie wie folgt berechnet werden:

$$\sigma = hrg\frac{\rho}{2\cos\theta}. \quad (3.33)$$

Tropfenmasse/-volumen [136] (Abbildung 3.9 d): Bestimmung der Oberflächenenergie über das Volumen V oder die Masse eines aus einer Kapillare oder dünnem Rohr hängenden Tropfens

$$\sigma = fV\frac{\rho}{n} \quad (3.34)$$

mit n : Anzahl der gebildeten Tropfen und f : Kalibrierungsfaktor, der mittels einer Referenzflüssigkeit ermittelt wird.

Druck in Hohlräumen [136] (Abbildung 3.9 e): Gas wird durch eine Kapillare in eine Flüssigkeit gedrückt und die Druckschwankungen aufgrund der Bläschen (Wachstum und Ablösen von der Kapillare) wird gemessen. Die Oberflächenenergie ist abhängig von Gasdruck und Bläschenbildungsgeschwindigkeit.

$$\sigma = D\rho gz\frac{r}{2} \quad (3.35)$$

mit D : Überdruck, z : Eintauchtiefe der Gaskapillare und r : Kapillar-/Blasenradius.

Hängender Tropfen (Pendant Drop) [136] (Abbildung 3.9 f): Anhand der Form eines hängenden Tropfens am Ende einer Kapillare kann über den maximalen Durchmesser r_1 , den Durchmesser auf Höhe der Mitte der Tropfenunterseite r_2 und bekannter Dichte der Flüssigkeit ρ kann die Oberflächenenergie wie folgt bestimmt werden:

$$\sigma = \rho gl\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (3.36)$$

mit l : vertikale Tropfenlänge.

Liegende Blase (Sessile Bubble) [136] (Abbildung 3.9 g): Bestimmung der Oberflächenenergie aus Äquatorialradius r , Abstand des Blasenäquators zur Blasenunterseite h und der Dichtedifferenz ρ_p von zwei sich nicht vermischbaren Flüssigkeiten anhand einer sich an der benetzten Unterseite einer Platte befindlichen Blase:

$$\sigma = \frac{\rho_p g r^2}{b f_1^2} = \frac{\rho_p g h^2}{b f_2^2} \quad (3.37)$$

mit den Geometriefaktoren b , f_1^2 und f_2^2 , welche aus r und h bestimmt werden können.

Liegender Tropfen (Sessile Drop I) [136]: Optische Methode zur Oberflächenenergiebestimmung anhand der Ausmessung der am Rand gekrümmten, kapillaren Zylinderfläche eines liegenden Tropfens.

Oberflächenwellen [136]: Wird eine Stimmgabel in eine Flüssigkeit getaucht, erzeugt sie Kapillar- bzw. Flüssigkeitswellen für die nach Kelvin folgendes gilt [136]:

$$\sigma = \frac{l}{2pg} n^2 l^3 \rho - \frac{l^2 \rho}{4n^2} \quad (3.38)$$

mit l : (optisch bestimmte) Wellenlänge auf der Flüssigkeitsoberfläche und n : Schwingungszahl (Frequenz der Stimmgabel).

Die im Folgenden aufgeführten Methoden sind besonders für die Kontaktwinkelmessung an Festkörpern/Grenzflächen geeignet, um dann nach den in Kapitel 3.2.2 vorgestellten Verfahren die Oberflächenenergie zu bestimmen.

Kontaktwinkel-/Randwinkelmessung (Sessile Drop II) [136] (Abbildung 3.8): Bei diesem weit verbreiteten Verfahren wird ein Tropfen einer bekannten Flüssigkeit auf der zu bestimmende Oberfläche platziert. Der Kontakt-/Randwinkel, den die Tropfenoberfläche mit der Festkörperoberfläche bildet, wird daraufhin mittels optischer Methoden bestimmt. Dieses Verfahren wurde für die später vorgestellten Messungen verwendet.

Es kann auch im umgekehrten Fall mit einer bekannten Oberfläche die Oberflächenenergie einer unbekanntes Flüssigkeit erhalten werden. Eine verwandte Methode ist die des Vorrück- und Rückzugskontaktwinkels (advancing/receding contact angle), bei der das Tropfenvolumen durch Zugeben oder Absaugen von Flüssigkeit Informationen liefert. Im Idealfall erhält man bei Vorrück- und Rückschreitwinkel dieselben Werte und die Oberfläche befindet sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Im Realfall unterscheiden sich die beiden Werte meistens und man erhält eine Hysterese verursacht durch beispielsweise Oberflächenrauigkeit, -kontamination oder -veränderung durch die benetzende Flüssigkeit.

Sauggeschwindigkeit (Steighöhenmethode, Pulver und Faserbenetzung, Washburn [140]) [136] (Abbildung 3.9 h): Bei diesem Verfahren wird der Kapillareffekt ausgenutzt. Das Substrat (Pulver, Filz, Flies, Fasergewebe, Papier etc.) wird in einer Kapillare mit Filterboden in Kontakt mit der entsprechenden Flüssigkeit gebracht und der Kontaktwinkel aus der zeitlichen Gewichtszunahme um die Masse m der permeatierenden Flüssigkeit aufgrund des Kapillareffektes

berechnet:

$$\frac{m^2}{t} = C \rho_l^2 \sigma_l \frac{\cos \theta}{\eta_l} \quad (3.39)$$

mit t : Zeit, η_l (Pa s): Viskosität (Flüssigkeit), ρ_l ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$): Dichte (Flüssigkeit), σ_l ($\frac{\text{mN}}{\text{m}}$): totale Oberflächenenergie (Flüssigkeit). C ist eine empirische Konstante (abhängig von der Partikelgröße) und wird experimentell bestimmt unter Verwendung einer vollständig benetzenden Flüssigkeit ($\theta = 0^\circ$) wie z.B. Hexan. Da die Flüssigkeit allerdings nicht in eine mit hydrophoben Substrat/Pulver gefüllte Kapillare penetriert, können Kontaktwinkel $> 90^\circ$ nicht bestimmt werden.

Testtinten (Union Carbide-Methode) [136]: Dieses ist ein eher ungenaues, aber schnelles Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie. Dabei werden Testflüssigkeiten mit unterschiedlicher Oberflächenenergie nach dieser geordnet auf das ebene Substrat aufgebracht. Wenn eine Flüssigkeit nicht mehr benetzt, entspricht die Oberflächenenergie des Substrats der zuvorletzt verwendeten Testflüssigkeit.

Des Weiteren gibt es noch Methoden wie **Spinning/rotating Drop**, **Schwimmende Tropfen**, **Schwingender Strahl**, **Gefrorene Tropfen** oder **Dynamische Lichtstreuung**, die hier aber nicht weiter ausgeführt werden [136].

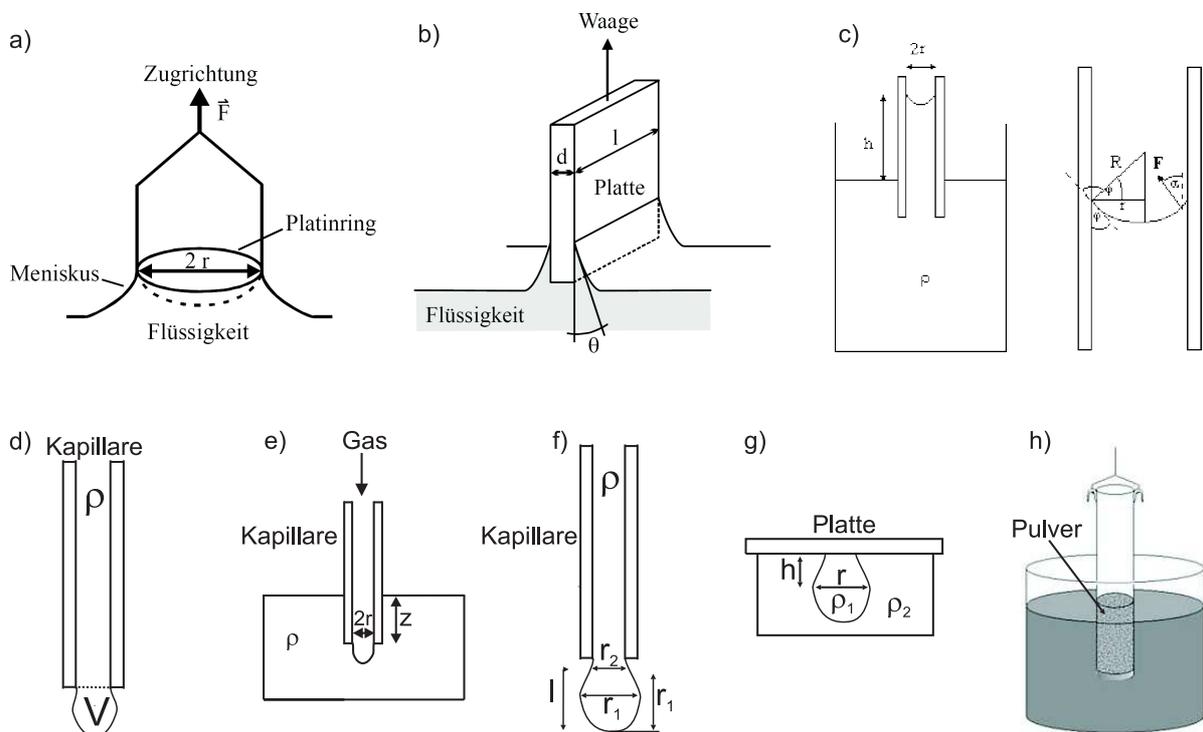


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung einiger Methoden zur Oberflächenenergie-/Oberflächenspannungs- und Kontaktwinkelbestimmung. a) Du-Noüy-Methode [138], b) Wilhelmy-Plattenmethode [138], c) Steighöhe in Kapillaren [139], d) Tropfenmassen-/volumen, e) Druck in Hohlräumen, f) Hängender Tropfen, g) Liegende Blase, h) Sauggeschwindigkeit (Washburn-Methode) nach [136].

In dieser Arbeit wird die Sessile Drop II-Methode zur Bestimmung des Kontaktwinkels des modifizierten PE-Pulver verwendet, da neben der einfachen Anwendung auch die Bestimmung von Kontaktwinkeln über 90° möglich ist im Gegensatz zur auch bei Pulversubstraten verbreiteten Washburn-Methode. Eine andere Möglichkeit für die Kontaktwinkelmessung/Oberflächenenergiebestimmung von Pulveroberflächen wäre auch das vorherige Verpressen des Pulvers, um dann z.B. mit der Wilhelmy-Methode den Winkel zu bestimmen. Dove et al. [141] haben ihre Ergebnisse der Sessile Drop II-Methode und der Wilhelmy-Methode unter Verwendung von gepresstem Pulver verglichen. Die Ergebnisse der Wilhelmy-Methode sind intern konsistent, weichen aber von den wahren Werten der Oberflächenenergie ab, da die Pulveroberfläche sich beim Verpressungsvorgang verändern kann.

4 Experiment

In diesem Kapitel werden der experimentelle Aufbau, die Eigenschaften des verwendeten PE-Pulvers und des HMDSO sowie die Präparation der Pulverproben vorgestellt.

Für die Plasmodifikation von Pulvern können verschiedene experimentelle Aufbauten wie der Wirbelbettreaktor, Plasma-Downer-Reaktor, Drehtrommelreaktor oder Magnetrührer (Kapitel 2.1) verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neuartige Kombination aus Wendelförderer und Hohlkathodenglimmentladung als Plasmaquelle für die Pulvermodifikation verwendet. Dadurch kann eine homogene Oberflächenmodifikation ermöglicht werden. Es werden ebenfalls nicht so hohe Gasflussraten wie bei der Wirbelbetttechnik benötigt. Der Wendelförderer erlaubt auch variable Behandlungszeiten, da das zu modifizierende Pulver beliebig oft die Plasmazone in der Hohlkathode passieren kann und nicht nur einmalig, wie es bei den Plasma-Downer-Reaktoren typischerweise der Fall ist. Der Wendelförderer ist auf zwei Vibrationsmotoren montiert. Deren Frequenz kann variiert werden, so dass Pulver beliebiger Partikelgrößen im Wendelförderer bewegt werden und in die Plasmazone gelangen können, wo sie modifiziert werden. Bei einem Drehtrommelreaktor würde es bei zu kleinen Partikelgrößen zu Agglomerationen kommen, die für eine homogene Oberflächenbehandlung hinderlich sind.

4.1 Aufbau

Für die Modifikation von Polyethylen ist ein Wendelförderer verwendet worden (Abbildung 4.1). Er besteht aus einer zylinderförmigen Edelstahlkammer mit einer Höhe und einem Durchmesser von 0,5 m, an dessen Innerwand eine Spiralbahn vom Boden nach oben führt und in einer Rutsche mittig des Rezipienten endet. Unter der Rutsche ist zentral im Inneren die Hohlkathode für die Glimmentladung montiert, an deren beiden äußeren Enden sich je eine geerdete ringförmige Anode befindet. An der Hohlkathode liegt die negative Hochspannung an. Sie besteht aus einem 200 mm langem Rohr mit einem Innenradius von 17 mm und einer Wandstärke von 3 mm. Für die Strom-Spannungs-Charakteristiken (Kapitel 5.1.1) wurde auch eine dünnere Hohlkathode mit einem Innenradius von 8 mm und einer Wandstärke von 2 mm verwendet. Alle im weiteren Verlauf angegebenen Radien entsprechen immer dem Innenradius. Das Material der Hohlkathode ist wahlweise Kupfer, Aluminium oder Edelstahl. Der Wendelförderer kann mittels einer Scrollpumpe mit einem Saugvermögen von 600 l/h auf einen Basisdruck von

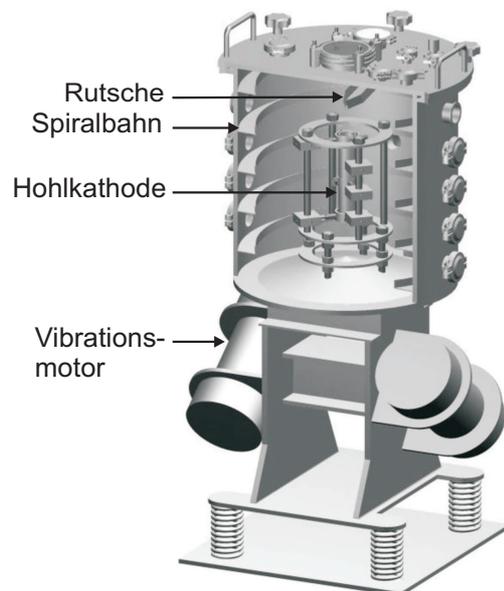


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Wendelförderers mit Hohlkathode.

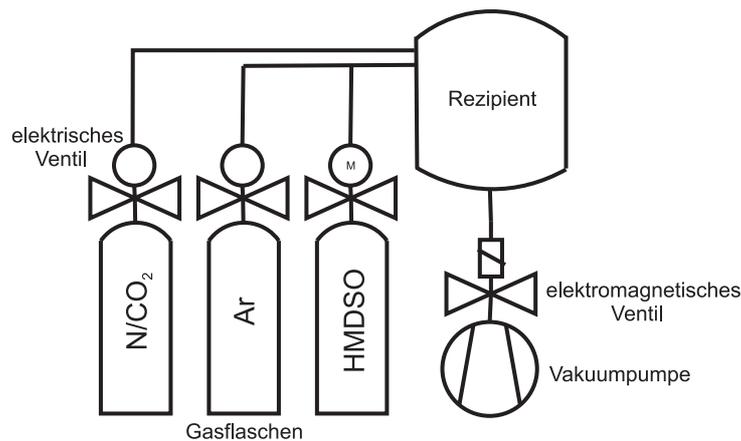


Abbildung 4.2: Schematisches Vakuumschaltbild.

0,2 Pa evakuiert werden. Das Vakuumschaltbild ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Gaseinfluss wird mittels eines Flussreglers eingestellt. Scrollpumpe und Gasflussregler sind mit dem Rezipienten über Flansche an dessen Außenwand verbunden, ebenso wie das gasartunabhängige Baratron für die Druckmessung. Mittig an der Oberseite des Wendelförderers befindet sich ein Glasfensterflansch, der je nach Bedarf durch einen Reduzierflansch und die entsprechenden Diagnostiken wie Thermo- oder Langmuir-Sonde ausgetauscht werden kann für axiale Diagnostikmessungen innerhalb der Hohlkathode. Die Diagnostiken werden von oben in die Hohlkathode eingeführt, schematisch anhand der Thermosonde in Abbildung 4.3 dargestellt.

Das zu modifizierende Polymerpulver wird in einer typischen Menge zwischen 2 g - 6 g auf der Spiralbahn am oberen Ende kurz vor Beginn der Rutsche platziert. Nach der Evakuierung des Wendelförderers werden die beiden sich entgegengesetzt an den Seiten befindlichen Vibrationsmotoren eingeschaltet. Das Pulver kann sich aufgrund der Rüttelbewegung die Spiralbahn entlang aufwärts bewegen und fällt über die Rutsche durch die Glimmentladung im Inneren der Hohlkathode, wo es modifiziert wird. Nachdem es auf dem Boden des Wendelförderers angekommen ist, bewegt sich das Pulver wieder die Spiralbahn hinauf für den nächsten Behandlungsdurchgang. Ein Durchgang des Pulvers durch die Plasmazone entspricht einer effektiven Behandlungszeit von ca. 0,2 s. Somit kann die Zeit der Oberflächenmodifikation des Pulvers beliebig reguliert werden.

Für die Modifikation von festen Substraten, wie z.B. die für die Langzeitstabilitätsmessungen verwendete PE-Folie (Kapitel 5.2.2), können diese mit einem entsprechendem Halter problemlos von oben in die Hohlkathode gehängt werden.

Als Arbeitsgase werden Argon als Edelgas und Stickstoff als Molekulargas verwendet bei Drücken typischerweise zwischen 10 Pa...50 Pa. Für die Beschichtung wird HMDSO als Prekursor verwendet und dem Argon beigemischt. Die eingespeiste Leistung liegt bei 45 W, da dort der Betrieb einer stabilen Glimmentladung auf längere Zeit möglich ist (Kapitel 5.1.1).

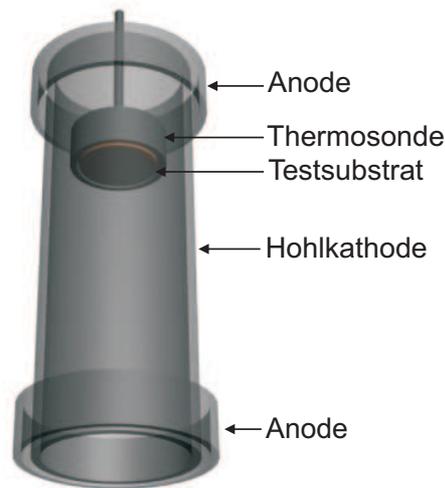


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Thermosonde in der Hohlkathode für die Messungen des Energieeintrages.

4.2 Polyethylen

Als zu modifizierendes Polymer wurde Polyethylen (PE) ausgesucht. Es gehört zu der Untergruppe der Thermoplaste, die bei Erwärmung weich und verformbar werden und beim Abkühlen wieder erhärten. Dieser Vorgang ist reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden, so lange nicht durch Überhitzung thermische Zersetzung einsetzt. PE, bestehend aus Kohlen- und Wasserstoff (C_2H_4)_n, wird in vielen Bereichen verwendet, z.B. als Folien, Verpackungsmaterial, Haushaltsartikel, Rohre und Hohlkörper [142], Rohr- und Schlauchleitungen, Zahnrädern und als Isoliermaterial in der Kabelindustrie [143], Schrumpffolien, Kabelisolierungen und Rohrbeschichtungen [144] oder auch als Implantate [145]. In pulvriger Form findet PE Anwendung als Weichmacher in Kautschukstoffen für Autoreifen [146], Beschichtungspulver und Pulverlacke für Automobilteile (hoher Glanz, Korrosionsschutz) [147, 148], in Klebstoffen [149], um die Eigenschaften des Ausgangsmaterial wie gewünscht zu verändern, oder als Sinterpulver z.B. für die Herstellung von Implantaten [150].

PE hat eine niedrige Dichte ($< 1 \frac{g}{cm^3}$) und ein transparentes bis opakes Aussehen mit einer wachsartigen Oberfläche. Es besitzt viele positive Eigenschaften [142, 144, 151] wie Unzerbrechlichkeit, Flexibilität, Schlagunempfindlichkeit und eine hohe Abriebfestigkeit. Physiologisch ist es unbedenklich und verbrennt rückstandsfrei unter Bildung von CO_2 und H_2O . PE besitzt eine gute chemische Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln, Fetten und Ölen und eine Temperaturbeständigkeit von -50 °C bis 90 °C . Es hat sehr gute elektrische Isoliereigenschaften und dielektrische Eigenschaften. Der für die industriellen Anwendungen wohl wichtigste Vorteil ist, dass PE kostengünstig und in großen Mengen zu erwerben ist.

Allerdings besitzt PE auch eine unpolare Oberfläche bzw. eine geringe Oberflächenenergie, d.h. die eben genannten Anwendungen wären ohne eine vorherige Modifikation der Oberfläche nicht

möglich. Die Oberfläche wird in den meisten Fällen mittels Plasmabehandlung modifiziert, da bei ihr tatsächlich nur die Oberfläche verändert wird und die positiven Basiseigenschaften erhalten bleiben. Des Weiteren fallen kaum giftige Abfallstoffe an im Vergleich mit den chemischen Behandlungsmethoden, wo der Ausgangsstoff z.B. Chromschwefelsäure [152] schon sehr giftig ist, und die Oberfläche wird nicht so stark strapaziert wie bei der Beflammung oder bei mechanischen Methoden.

Folgende Typen von Polyethylen existieren:

- HDPE (high density polyethylene): hohe Dichte ($0,939 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ - $0,965 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) aufgrund schwach verzweigter Polymerketten [142, 153]
- LDPE (low density polyethylene): geringe Dichte ($0,914 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ - $0,928 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) aufgrund stark verzweigter Polymerketten [142, 154]
- LLDPE (linear low density polyethylene): lineares PE mit niedrigerer Dichte ($0,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) und nur kurzen Verzweigungen [155, 156]
- HMWPE (high molecular weight polyethylene): hochmolekulares PE mit längeren Polymerketten als bei HDPE, LDPE oder LLDPE und einer Dichte von $0,94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ - $0,95 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [157]
- UHMWPE (ultra high molecular weight polyethylene): ultrahochmolekulares PE mit einer Dichte von $0,93 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [158]

In den hier vorgestellten Plasmamodifizierungen wurde LDPE-Pulver verwendet mit einer Partikelgröße von $320 \mu\text{m} \pm 180 \mu\text{m}$. Abbildung 4.4 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des in den hier vorgestellten Experimenten verwendeten LDPE-Pulvers. Die Aufnahme wurde am Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. in Greifswald erstellt.

Für die Alterungsmessungen wurde LDPE-Folie verwendet. LDPE besitzt folgende Eigenschaften [142]:

- maximale Gebrauchstemperatur $60 \text{ }^\circ\text{C}$, kurzzeitig $80 \text{ }^\circ\text{C}$ - $100 \text{ }^\circ\text{C}$
- Schmelztemperatur $105 \text{ }^\circ\text{C}$ - $118 \text{ }^\circ\text{C}$
- unbeständig gegen: Benzin, aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe
- beständig gegen: Salzlösungen, Säuren, Basen

4.3 Hexamethyldisiloxan

Hexamethyldisiloxan (HMDSO) (Abbildung 4.5 a) wird für die plasmagestützte Gasphasenabscheidung (PECVD) zur Deposition der verschiedensten Filme verwendet und besteht aus Silizium, Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff ($\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$) mit einer Dichte von $0,76 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Es

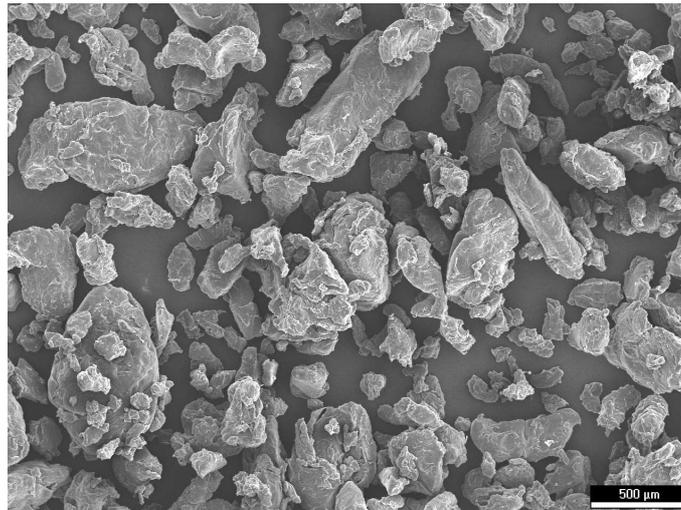
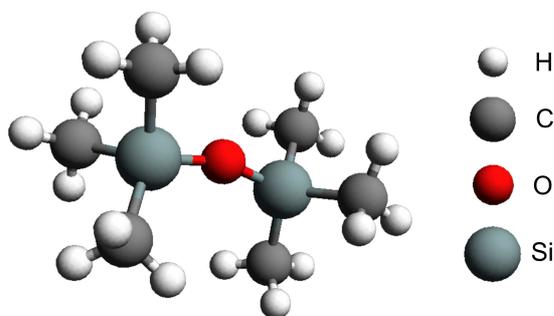


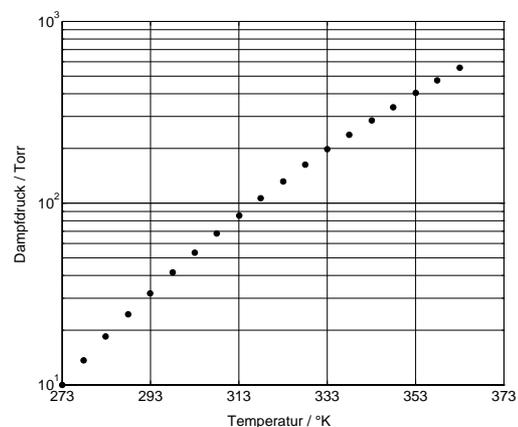
Abbildung 4.4: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von LDPE-Pulver.

hat ein Molekulargewicht von $162,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und liegt bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase vor. Die Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur beträgt $-67 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Dampfdruck ist ca. 7332 Pa bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zugehörige Dampfdruckkurve ist in Abbildung 4.5 b dargestellt. Aufgrund des hohen Dampfdruckes muss das flüssige HMDSO nicht stark erhitzt werden, um in der gasförmigen Phase in den Rezipienten gelangen zu können. Die Temperatur des Verdampfers wird auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt, so dass ein ausreichender Vorrat an HMDSO-Dampf im Sammelbehälter sichergestellt ist.

Der Verdampfer (Abbildung 4.6) besteht aus einem Vorratsbehälter mit Heizspirale an der Außenwand für das flüssige HMDSO, der mit dem Sammelbehälter für das gasförmige HMDSO verbunden ist. An dem Sammelbehälter befindet sich zwischen der Verbindung zum Wendelförderer



(a) Schematische Darstellung von Hexamethyldisiloxan ($\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$) nach [159].



(b) Dampfdruckkurve von Hexamethyldisiloxan aus [160].

Abbildung 4.5: Hexamethyldisiloxan

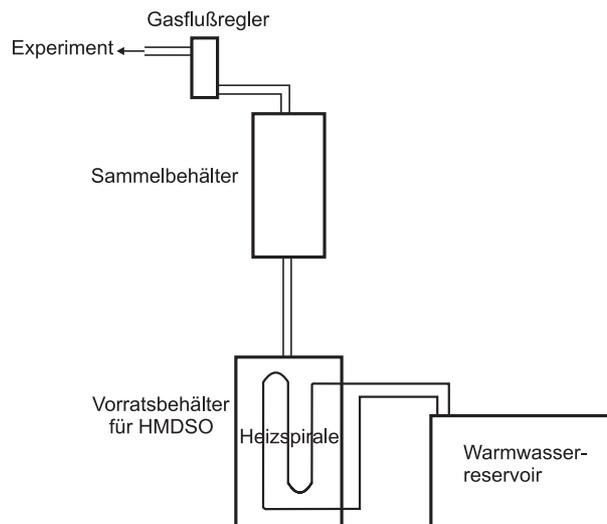


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau des Hexamethyldisiloxan-Verdampfers.

ein Gasflussregler für die Einstellung des HMDSO-Flusses. Die Heizspirale des Vorratsbehälters ist mit einem Warmwasserreservoir verbunden.

Zum Einstellen der verschiedenen Prozessgaszusammensetzungen wird bei einem festen Gesamtdruck zuerst der entsprechende Argondruck mit Hilfe des Gasflussreglers eingestellt. Anschließend wird das HMDSO langsam zugeführt, bis der Gesamtdruck erreicht ist. Dieses Verfahren ist unkritisch, da bei diesem Experiment eine Scrollpumpe und keine Turbomolekularpumpe, welche die verschiedenen Gasarten abhängig von der Atom- bzw. Molekülmasse unterschiedlich abpumpt, verwendet wird.

4.4 Präparation des LDPE-Pulvers für die Analysen

Das LDPE-Pulver wird nach der Plasmabehandlung aus dem Wendelförderer entnommen und mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband auf Objektträgern für die Kontaktwinkelmessungen befestigt. Das überschüssige Pulver wird mit Druckluft entfernt. Die Kontaktwinkelmessungen werden nach der Sessile Drop-Methode (Kapitel 3.2.2) mit einer CCD-Kamera durchgeführt und einem entsprechendem Bildverarbeitungsprogramm ausgewertet.

Für die XPS-Messungen wird das LDPE-Pulver auf dem Objektträger mit elektrisch leitenden, doppelseitig klebenden „Leit Tab“ aufgebracht, um den elektrischen Kontakt zwischen Probe und Probenhalter bzw. Spektrometer herzustellen (Kapitel 3.2.1), und mit einem Spektrometer (Al K_{α} -Quelle, 1486,6 eV) analysiert. Die Energieskala des Spektrometers wird in Bezug auf die Kohlenstoff 1s-Komponente auf 285 eV kalibriert [126]. Die Spektren werden mittels einer XPS-Software (CasaXPS [161]) analysiert.

Die XPS-Messungen sind im Institut für Materialwissenschaften - Materialverbunde an der Technischen Fakultät der Universität Kiel durchgeführt worden.

5 Auswertung und Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die plasmadiagnostischen Ergebnisse der Hohlkathodenentladung und die oberflächenanalytischen Ergebnisse der PE-Pulvermodifikation vorgestellt und in Zusammenhang gebracht, wobei mit den plasmadiagnostischen Untersuchungen geeignete Randbedingungen für die Oberflächenmodifikation mittels Wendelförderer und Hohlkathodenglimmentladung aufgezeigt werden sollen.

Zur Charakterisierung der Hohlkathodenglimmentladung bzw. der im Experiment herrschenden Randbedingungen werden zunächst Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Die Elektronendichte und -temperatur wird mittels Langmuir-Sonde und der Energieeintrag vom Plasma auf das Substrat mittels Thermosonde untersucht. Beispielsweise kann eine hohe Elektronendichte die Wahrscheinlichkeit einer Oberflächenmodifikation des PE-Pulvers im Plasma beeinflussen. Eine höhere Elektronendichte führt zu einer höheren Stoßrate, d.h. eine erhöhte Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit, und somit auch eine erhöhte Zahl an Reaktionen (Dissoziation, Ionisation etc.). Dadurch können mehr HMDSO-Moleküle dissoziiert werden und dessen Dissoziationsprodukte können mit den Radikalen auf der PE-Oberfläche reagieren und diese modifizieren (Kapitel 2.1). Die aktiven Spezies, die sich im Plasma bilden, werden mit der optischen Emissionsspektroskopie bestimmt, um die bei der Dissoziation des HMDSO gebildeten Moleküle zu untersuchen.

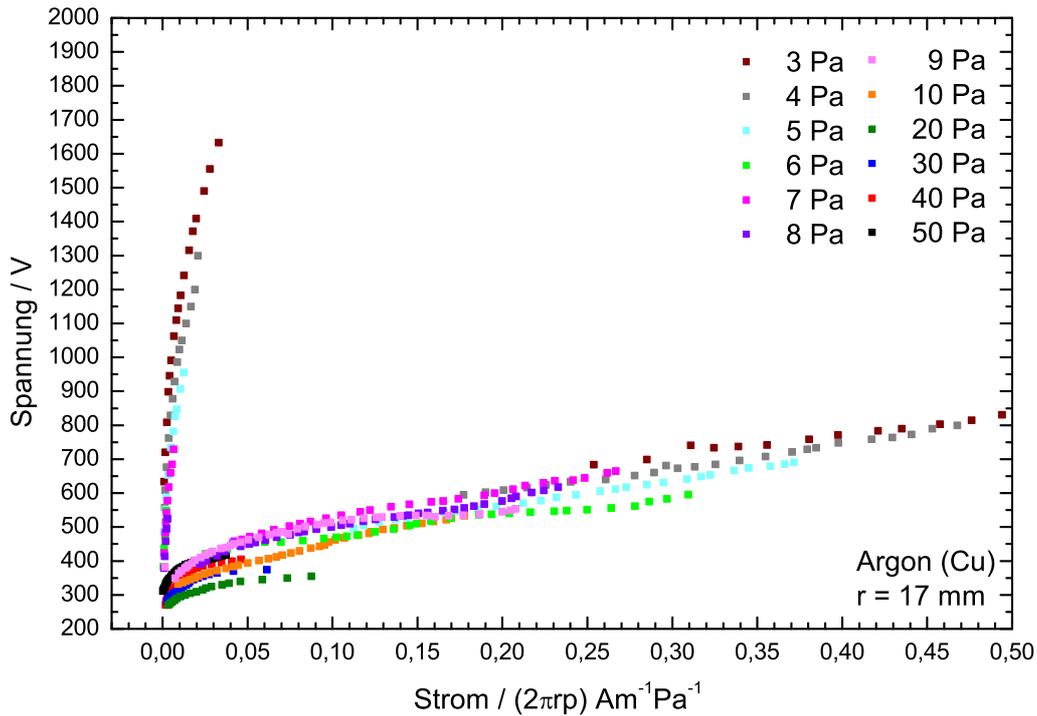
Alle plasmadiagnostischen Messungen werden in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Druck, Leistung, Prozessgas, Hohlkathodenmaterial) durchgeführt.

Die Änderungen nach der Modifikation des PE-Pulvers mit Ar/HMDSO-Plasma werden in Abhängigkeit von dem HMDSO-Anteil im Prozessgas im oberflächendiagnostischen Teil untersucht. Dabei können die auf der Oberfläche neu gebildeten funktionellen Gruppen mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie identifiziert werden. Die aus der Bildung dieser Gruppen resultierende Änderung in der Benetzbarkeit der modifizierten PE-Pulveroberfläche wird mit Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen und daraus die Oberflächenenergie berechnet. Ebenfalls wird die Langzeitstabilität der modifizierten PE-Oberfläche untersucht.

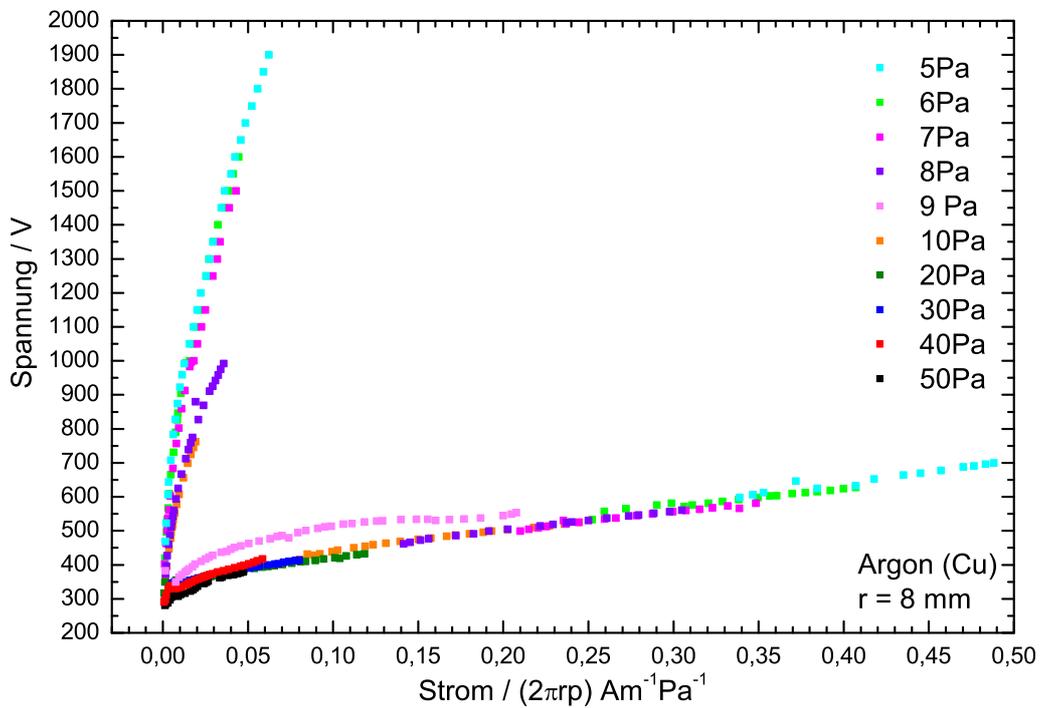
5.1 Ergebnisse der plasmadiagnostischen Messungen

5.1.1 Entladungscharakteristiken

Die Entladungscharakteristik zur Untersuchung der verschiedenen Entladungsbereiche (Kapitel 2.3.2) für eine Kupferhohlkathode mit Argon als Prozessgas ist in Abbildung 5.1 a dargestellt, wobei der Entladungsstrom auf den Kathodenradius r und Druck p reduziert ist ($I/(2\pi rp)$). Der reduzierte Entladungsstrom lässt einen Vergleich der verschiedenen Entladungen zu, da diese durch ein Ähnlichkeitsgesetz beschrieben werden können (Kapitel 2.3.1). Für $p < 10$ Pa befindet sich die Entladung anfangs noch im Bereich der Dunkel- oder Townsend-Entladung (steil ansteigender Ast im vorderen Bereich) und geht bei ausreichend hoher Zündspannung in die Glimmentladung über (vergl. Abbildung 2.8). Bei Drücken von $p \geq 10$ Pa kann gleich zu Beginn



(a) Hohlkathodenradius 17 mm.



(b) Hohlkathodenradius 8 mm.

Abbildung 5.1: Entladungscharakteristiken zweier Kupferhohlkathoden mit Radien von 17 mm bzw. 8 mm, Längen von 200 mm und Argon als Prozessgas. Entladungsstrom auf Kathodenradius und Druck reduziert.

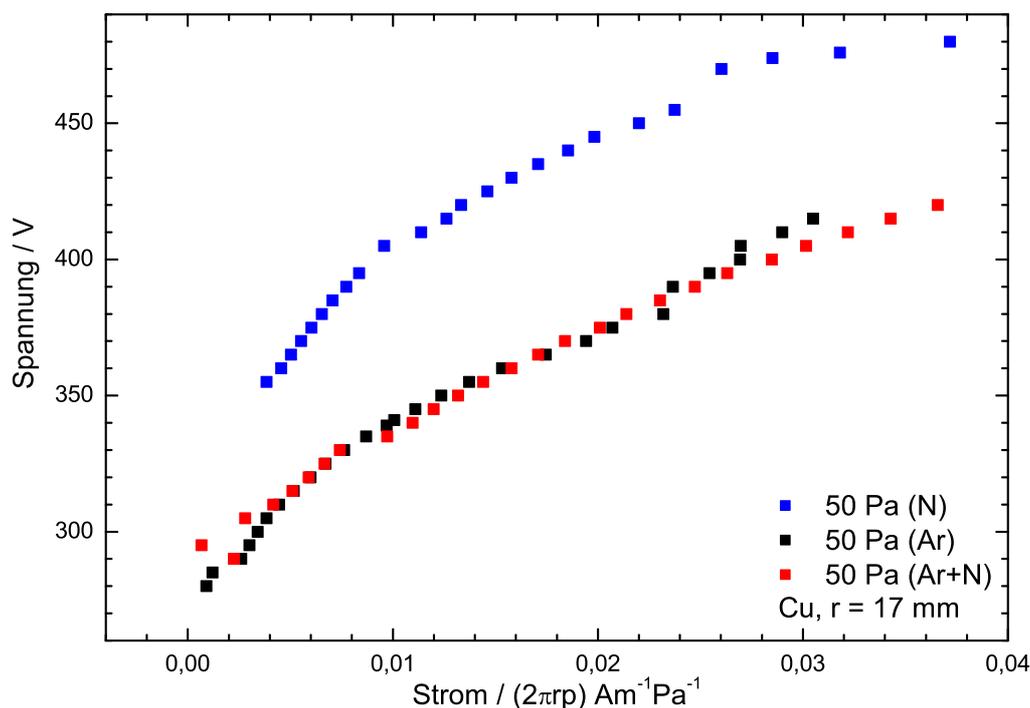


Abbildung 5.2: Entladungscharakteristik für verschiedene Prozessgase (Argon, Stickstoff, Argon/Stickstoff) bei einem Druck von 50 Pa.

die Glimmentladung beobachtet werden, da zum Einstellen der Strom- und Spannungsparameter einer Townsend-Entladung das Hochspannungsnetzgerät nicht sensitiv genug ist und die Zündspannung für die Glimmentladung schon bei relativ niedriger Spannung erreicht ist.

Der abflachende/sättigende Verlauf der Entladungscharakteristik lässt sich damit erklären, dass die Kathodenoberfläche vollständig von der Entladung bedeckt ist und sich ein Anstieg des Stromes nur noch in einem Spannungsanstieg äußert (Übergang in die anomale Glimmentladung, Kapitel 2.3.2). Zu Beginn der Glimmentladung ist die Kathodenoberfläche noch nicht vollständig von dieser bedeckt, was auch mit bloßem Auge sichtbar ist, und ein Stromanstieg bewirkt neben einem Anstieg in der Spannung auch die weitere Bedeckung der Kathodenoberfläche mit der Entladung; der Kurvenverlauf ist anfangs steiler.

Für eine Hohlkathode mit einem Radius von 8 mm zeigt sich ein ähnlicher Verlauf (Abbildung 5.1 b), wenn der Entladungsstrom ebenfalls auf den Kathodenradius und den Druck reduziert wird (Ähnlichkeit, Kapitel 2.3.1).

In Abbildung 5.3 sind die Hohlkathodenglimmentladungen für verschiedene Entladungsparameter fotografisch dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einem kleinen, reduzierten Entladungsstrom das negative Glimmlicht anfangs noch nicht so stark ausgeprägt ist und mit steigendem Strom beginnt, sich in der Hohlkatode auszubreiten.

In Bezug auf das Auftreten des Hohlkathodeneffektes (Kapitel 2.3.2) werden die Hohlkathoden mit Durchmesser $d_1 = 0,034 \text{ mm}$ und $d_2 = 0,016 \text{ mm}$ mit den Prozessgasdrücken p entsprechend



Abbildung 5.3: Fotografische Darstellungen der Hohlkathodenglimmentladung bei verschiedenen reduzierten Entladungsströmen und den entsprechenden Spannungen bei einem Druck von 50 Pa .

Gleichung 2.30 in Zusammenhang gebracht. Für die Hohlkathode mit d_1 tritt der HKE ab einem Prozessgasdruck von $p > 30 \text{ Pa}$ auf ($pd > 1 \text{ Pa m}$). Bei einem Durchmesser von d_2 ist ein deutlich höherer Druck von $p > 70 \text{ Pa}$ notwendig. Für die Oberflächenmodifikation des PE-Pulvers (Kapitel 5.2) ist ein Prozessgasdruck von 50 Pa gewählt worden. D.h. der HKE tritt bei diesem Druck auf und hat eine erhöhte Ladungsträgerdichte aufgrund der erhöhten Stromdichte als Folge. Somit kann die Wahrscheinlichkeit einer Oberflächenmodifikation erhöht werden.

In Abbildung 5.2 sind die Strom-Spannungs-Charakteristiken für die verfügbaren Prozessgase Argon und Stickstoff als Vertreter der Edel- bzw. Molekulargase und eine Mischung aus beiden mit einem Verhältnis von $3/2$ (Argon/Stickstoff) für einen festen Druck von 50 Pa dargestellt. Dieser Druck ist als Betriebsdruck ausgewählt worden, da hier zum einen ein stabiler Entladungsbereich vorherrscht und zum anderen mit Hilfe von Langmuir-Sondenmessungen die höchste Elektronendichte, die für die späteren Modifizierungsexperimente vorteilhaft ist, gemessen worden ist (Kapitel 5.1.2). Für Argon und Argon/Stickstoff zeigt sich ein sehr ähnlicher Verlauf. Bei reinem Stickstoff ist die Entladungscharakteristik zu höheren Spannungen verschoben. Stickstoff besitzt einen deutlich kleineren Atomradius als Argon und somit auch einen kleineren Stoßquerschnitt bzgl. der Elektronenstöße. Daher benötigt Stickstoff eine höhere Leistung, die eine höhere Elektronendichte bewirkt (Kapitel 5.1.2, Abbildung 5.5 a), um eine für den Entladungsprozess ausreichende mittlere Anzahl an Stößen zu erreichen. Der sehr ähnliche Verlauf der Argon- und Argon/Stickstoff-Charakteristik kann damit erklärt werden, dass in beiden Prozessgasen ausschließlich bzw. in größeren Teilen Argon vorhanden ist.

5.1.2 Bestimmung der Plasmaparameter

Aus den mit der Langmuir-Sonde aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien können die Plasmaparameter Elektronendichte n_e und Elektronentemperatur T_e bestimmt werden. Die Kennlinien wurden jeweils immer axial in der Mitte der Hohlkathode aufgenommen (Position

10 cm, vergl. Kapitel 5.1.3). Als Sonde wird ein 3 mm langer Wolframdraht mit einem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ verwendet (Zylindersonde, s. Kapitel 3.1.1). Mit Argon als Prozessgas werden Sondenkennlinien für verschiedene Drücke, eingespeiste Leistungen und Hohlkathodenmaterialien (Cu: Kupfer, Al: Aluminium, ES: Edelstahl) aufgenommen, um Korrelationen, die für die Plasmamodifikation vorteilhaft sein können, zu finden. Die Sondenkennlinien werden zur Bestimmung von n_e und T_e mit dem Verfahren der Elektronenstromauswertung unter Einbeziehung der Elektronenenergieverteilungsfunktion ausgewertet (Kapitel 3.1.1).

In Abbildung 5.4 sind n_e und T_e in Abhängigkeit vom Argon-Druck (10 Pa... 100 Pa) bei einer Leistung von 45 W dargestellt. Die Elektronendichte bei einer Kupfer-Hohlkathode nimmt aufgrund der mit der Druckerhöhung zusammenhängenden steigenden Anzahl der Ladungsträger mit steigendem Druck anfangs zu. Bei einem Druck von 50 Pa erreicht n_e ein Maximum von $1,26 \times 10^{16}\ \text{m}^{-3}$ und sinkt dann wegen der vermehrten Anzahl an Stoßprozessen zu hohen Drücken wieder auf $6,47 \times 10^{15}\ \text{m}^{-3}$ ab.

Bei einer Edelhohlkathode erhält man sehr ähnliche Werte wie bei einer Kupfer-Kathode. Wird jedoch Aluminium als Kathodenmaterial verwendet, so ist die Elektronendichte im Mittel 40 % größer. Dieses Verhalten kann auf die unterschiedlichen Austrittsarbeiten des Hohlkathodenmaterials zurückgeführt werden. Die Austrittsarbeit von Aluminium ist mit 4,3 eV niedriger als die von Kupfer mit 4,65 eV [162], d.h. es werden bei Aluminium eher bzw. mehr Elektronen emittiert als bei Kupfer und die Elektronendichte ist dementsprechend größer.

Bei der Elektronentemperatur ist keine eindeutige Druckabhängigkeit zu beobachten. Die Streuung der Datenwerte ist gerade bei Aluminium als Hohlkathodenmaterial relativ groß und es kann keine explizite Aussage gemacht werden, jedoch ist die Elektronentemperatur im Mittel höher. Es ist so ebenfalls die Abhängigkeit vom Kathodenmaterial quantifizierbar.

Für Kupfer und Edelstahl als Kathodenmaterial liegt T_e im Mittel bei 0,7 eV bzw. 0,8 eV; für Aluminium ist die Elektronentemperatur deutlich höher bei 1,1 eV. Es ist also ein ähnliches Verhalten wie bei der Elektronendichte zu beobachten.

Die Werte für T_e erscheinen auf den ersten Blick relativ niedrig zu sein, da die Elektronentemperatur bei vielen Niederdruckplasmen zwischen 2 eV und 5 eV liegt. Da in einer Hohlkathodenentladung aber nach Toader et al. [86] (Kapitel 2.3.2) verschiedene Gruppen von Elektronen auftreten, müssten die gemessenen Elektronen der Gruppe der dominanten kalten Elektronen zugehörig sein, die u.a. auch für die Plasmadichte verantwortlich sind. Toader et al. [86] haben bei einer Niederdruckentladung Elektronentemperaturen von ca. 0,8 eV und Elektronendichten von ca. $10^{16}\ \text{m}^{-3}$ gemessen, in deren Bereichen auch die in dieser Arbeit gemessenen Werte liegen.

Die Abhängigkeit der Elektronendichte und Elektronentemperatur von der Leistung ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Mit steigender Leistung nimmt auch die Elektronendichte zu. Eine erhöhte eingespeiste Leistung wird durch eine erhöhte angelegte Spannung verursacht. Mit steigender Spannung, steigt auch die elektrische Feldstärke an. Die Elektronen werden stärker beschleunigt und erhalten somit höhere Energien, um nicht nur die erste Ionisierungsenergie des Argons zu

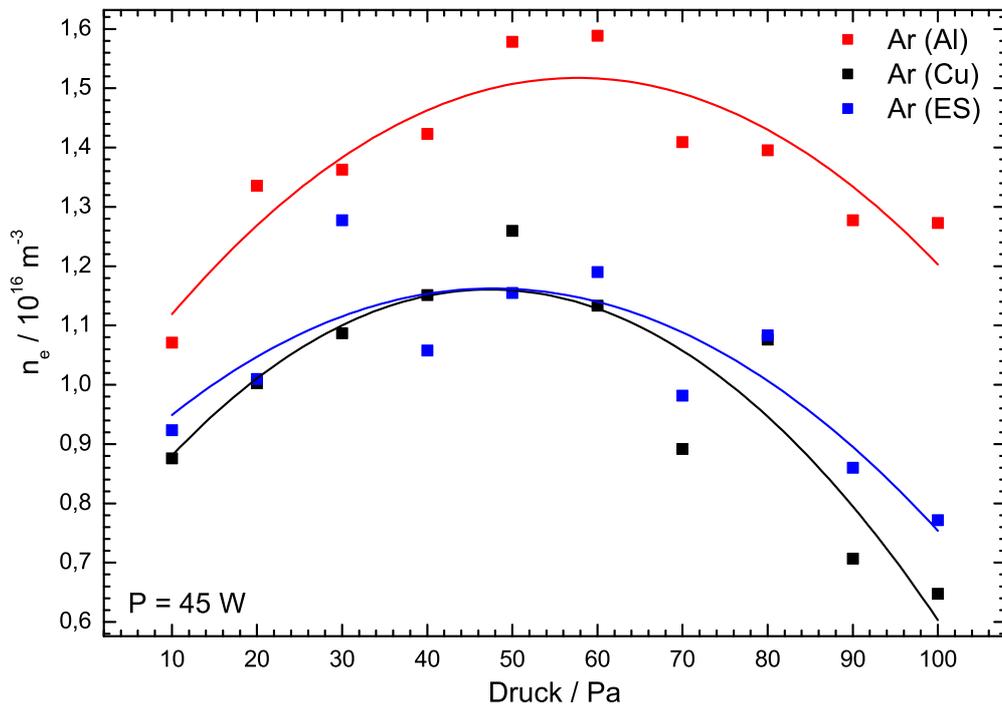
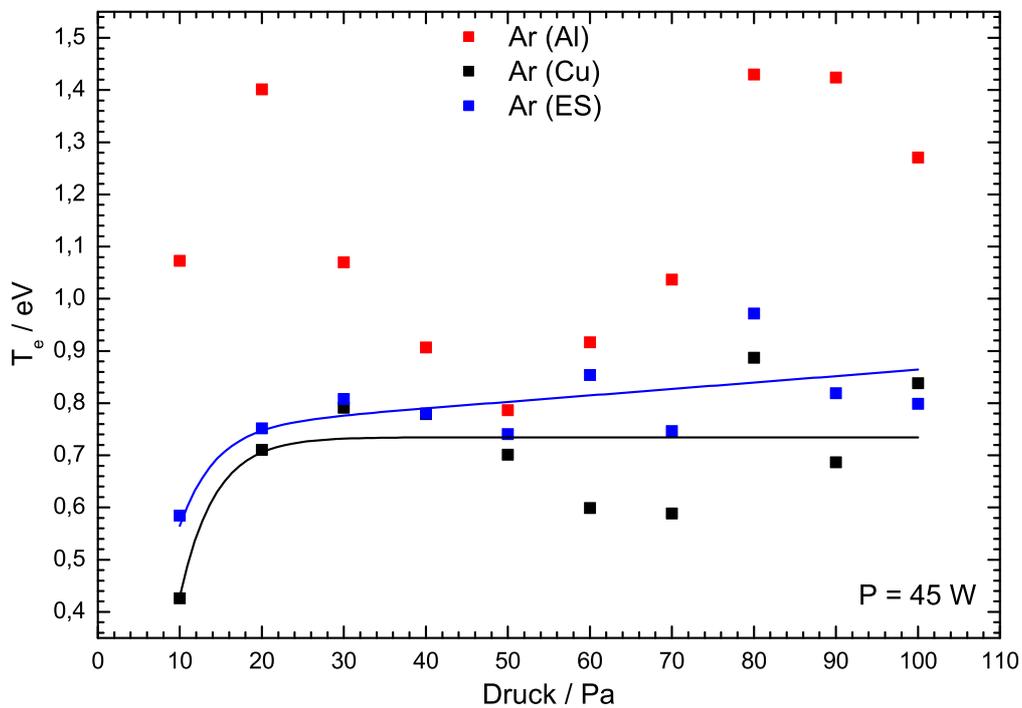
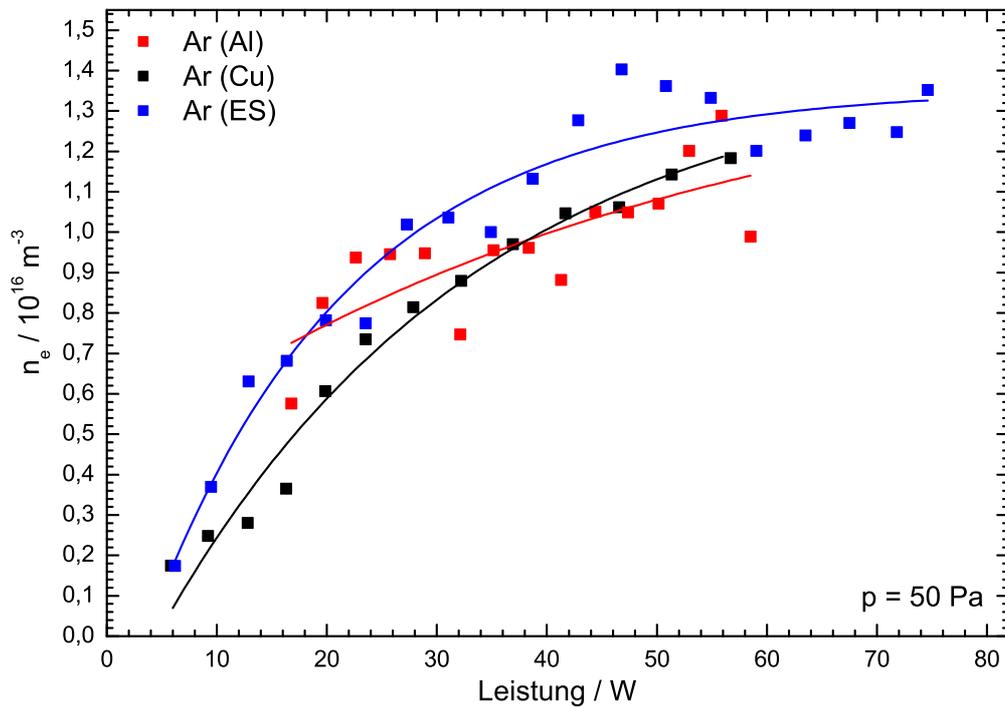
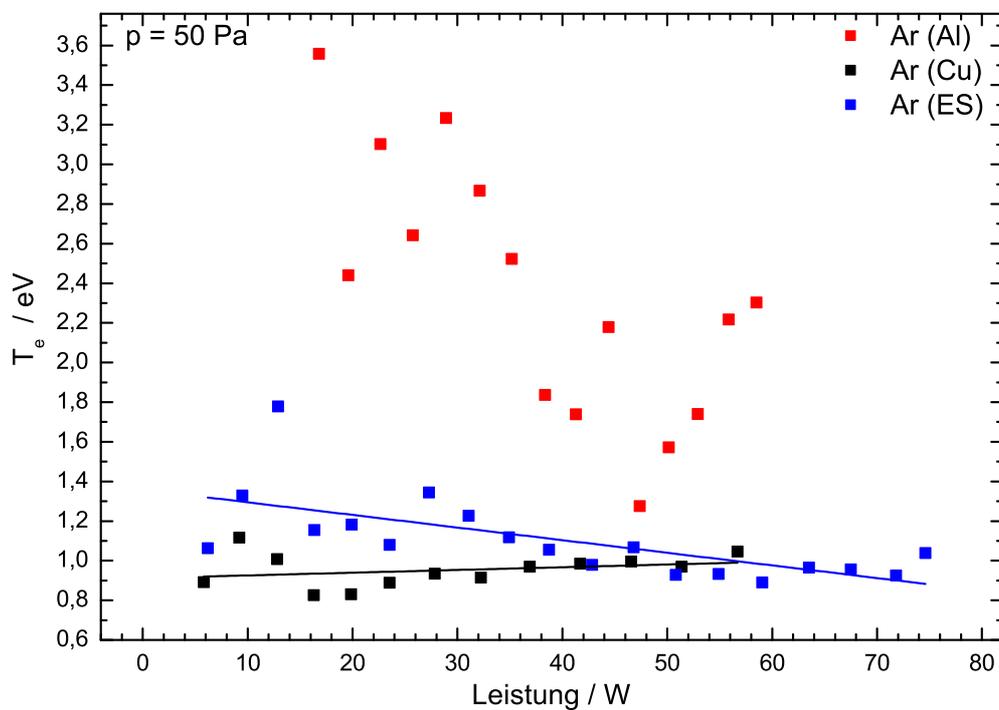
(a) Druckabhängigkeit der Elektronendichte n_e .(b) Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur T_e .

Abbildung 5.4: Elektronendichte n_e und -temperatur T_e in Abhängigkeit vom Prozessgasdruck bei verschiedenen Hohlkathodenmaterialien.

(a) Leistungsabhängigkeit der Elektronendichte n_e .(b) Leistungsabhängigkeit der Elektronentemperatur T_e .Abbildung 5.5: Elektronendichte n_e und -temperatur T_e in Abhängigkeit von der Leistung bei verschiedenen Hohlkathodenmaterialien.

überwinden, sondern evtl. auch noch die zweite und höhere. Zusätzlich kann die höhere Energie der Elektronen ausreichen, um erfolgreich Sekundärstöße durchzuführen. Diese Effekte führen zu einer vermehrten Elektronenerzeugung und daher auch zu einer höheren Elektronendichte bei höherer Leistung. Eine Abhängigkeit vom Hohlkathodenmaterial kann aufgrund der Streuung der Messwerte nicht beobachtet werden.

Die Elektronentemperatur zeigt besonders bei Kupfer und Edelstahl als Kathodenmaterial keine Leistungsabhängigkeit. Hier liegen die Werte im Mittel wie schon bei den druckabhängigen Messungen in einem ähnlichen Bereich mit im Mittel 1,0 eV für Kupfer bzw. 1,1 eV für Edelstahl. Bei einer Aluminiumkathode ist wiederum eine höhere Elektronentemperatur zu beobachten ($\approx 2,3$ eV), aber auch mit einer größeren Streuung der Werte.

Von der Elektronentemperatur kann in der Regel nur gesprochen werden, wenn auch eine Maxwell-Verteilung (Kapitel 3.1.1) vorliegt. Das ist in dem hier betrachteten nichtthermischen Plasma nicht der Fall, sondern es wird eine Druyvesteyn-Verteilung angenommen. Daher sollte anstatt der Elektronentemperatur von der mittleren Energie der Elektronen gesprochen werden.

Für die Plasmamodifikation von PE-Pulver sollte im Experiment eine möglichst hohe Elektronendichte und Elektronentemperatur vorhanden sein. Die Druckabhängigkeit von der Elektronendichte aus den Langmuir-Sondenmessungen zeigen bei 50 Pa die höchste Elektronendichte. Die Streuung der Messwerte für die druckabhängigen Messungen der Elektronentemperatur lässt keine explizite Abhängigkeit erkennen.

5.1.3 Energieeintrag des Plasmas auf ein Substrat

Elementare Prozesse wie chemische Reaktionen, Adsorption oder Desorption werden durch die thermischen Bedingungen auf der Substratoberfläche beeinflusst. Daher ist die Bestimmung der Substrattemperatur wichtig für eine Vielzahl von Anwendungen wie auch für die Oberflächenmodifikation. Die Oberflächentemperatur des Substrats ist aber nicht nur abhängig von Wärmeflüssen über die Substrathalterung, sondern auch von Wärmestrahlung, chemischen Reaktionen und des Energieeintrags auf die Substratoberfläche. Ein hoher Energieeintrag vom Plasma auf die zu behandelnde Oberfläche erhöht die Wahrscheinlichkeit der für die Modifikation zuständigen Reaktionen.

Die Substrattemperatur auf der Oberfläche kann zum einen die Geschwindigkeit der Reaktionen und zum anderen auch die Struktur der abgeschiedenen Schicht beeinflussen. Die Temperatur, z.B. des Substrats, steht durch die Arrhenius-Gleichung $k = A \exp \{-E_A/(RT)\}$ in qualitativem Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k . E_A ist die Aktivierungsenergie, die zum Ermöglichen chemischer Prozesse erforderlich ist, R die allgemeine Gaskonstante und A ein präexponentieller Faktor. k ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. mit zunehmender Substrattemperatur ändert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit und chemische Reaktionen auf der Substratoberfläche können schneller ablaufen. Einen weiteren Einfluss der Substrattemperatur auf die abgeschiedene, metallische Schicht haben

Movchan und Demchishin [163] entdeckt. Der Quotient von Substrattemperatur T_S (in K) und Schmelzpunktemperatur T_m (in K) (T_S/T_m) kann die morphologische Struktur der Schicht beeinflussen. Movchan und Demchishin unterschieden entsprechend des Quotienten T_S/T_m die Schichtstrukturen in drei Zonen: Zone 1 ($T_S/T_m < 0,25$ für Metalle und $T_S/T_m < 0,3$ für Verbindungen): poröse Schichten mit geringer Dichte und kolumnare Kristallite, Zone 2 ($0,25 < T_S/T_m < 0,45$): große Oberflächenbeweglichkeit, stängelförmige und kolumnare Struktur, Zone 3 ($T_S/T_m > 0,45$): Volumendiffusion und eine rekristallisierte glatte Oberfläche. Thornton [101] erweiterte das Modell, indem er den Druck des Prozessgases (Argon: 0,1 Pa - 3 Pa) mit einbezog. Er fügte zwischen Zone 1 und Zone 2 eine Übergangszone ein: Zone T ($T_S/T_m < 0,5$) mit dichter faserförmiger Struktur und glatter Oberfläche. Die Zonengrenzen verschieben sich mit steigendem Prozessgasdruck zu höheren Temperaturen, da die adsorbierten Argon-Atome die Oberflächenbeweglichkeit der schon auf der Oberfläche befindlichen adsorbierten Atome begrenzen und somit der Struktur in Zone 1 ermöglichen, auch bei höheren T_S/T_m -Werten zu bestehen.

Der Energieeintrag des Plasmas auf eine Thermosonde, die als Testsubstrat dient, wird hier für folgende Parametereinstellungen untersucht: Die Messungen können mit floatender oder geerdeter Sonde (Testsubstrat) durchgeführt werden. Die floatende bzw. stromfreie Sonde nimmt das Floatingpotential des Plasmas an. Das für die Oberflächenmodifikation durch die Hohlkathodenglimmentladung fallende PE-Pulver kann mit einer floatenden Sonde verglichen werden, da dieses sich auch auf das Floatingpotential des Plasmas auflädt. Die geerdete Sonde kann beliebig vorgespannt werden, wodurch die Änderung des Energieeintrags auf ein Substrat untersucht werden kann.

Die Thermosonde wird, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wie eine Art Stempel von oben in die Hohlkathode geführt. Die Sondenposition bezieht sich dabei immer auf den oberen Rand der Hohlkathode (Position 0 cm). Bei positiven Werten befindet sich die Thermosonde innerhalb der Hohlkathode bis einschließlich Position 20 cm, bei negativen Werten außerhalb (oberhalb); d.h. Position 10 cm ist die vertikale Mitte in der Hohlkathode.

Der Energieeintrag pro Fläche auf die Thermosonde wird in willkürlichen Einheiten angegeben. Die verwendete Thermosonde ist zum Erhalten der spezifischen Wärmekapazität C_S an Luft kalibriert worden (Kapitel 3.1.2). Nachfolgende, explizite Untersuchungen von Stahl [164] haben aber gezeigt, dass der Energieeintrag auf eine an Luft kalibrierte Sonde im Vakuum um bis zu 25 % von dem einer im Vakuum kalibrierten Sonde abweichen kann. Bei einer an Atmosphäre kalibrierten Sonde wird der Energieeintrag durch die Kühlung durch das Umgebungsgas beeinflusst. Wird diese Sonde für Messungen im Vakuum verwendet, wo die Kühlung durch die umgebende Atmosphäre entfällt, ist der Energieeintrag auf das Testsubstrat 25 % höher verglichen mit einer Messung bei Atmosphärendruck. Daher werden die folgenden Ergebnisse relativ zueinander in willkürlichen Einheiten dargestellt. Eine im Vakuum kalibrierte Thermosonde ergäbe einen Energieeintrag in der Größenordnung von mW/m^2 .

Als Parameter für die Thermosondenmessungen werden ein Druck von 50 Pa und eine Leistung

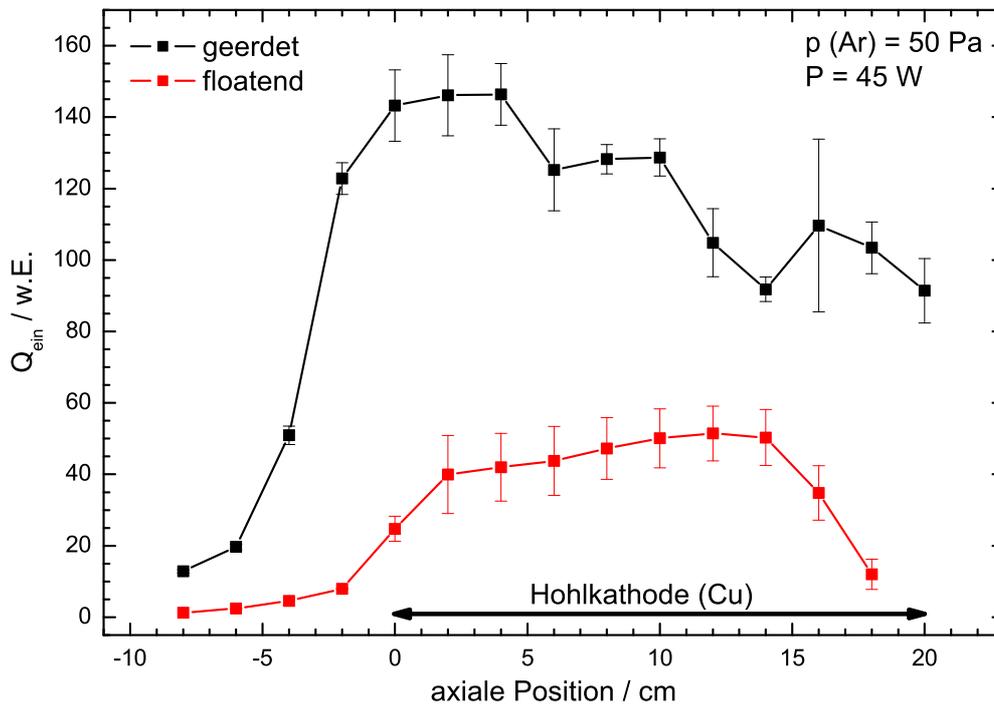


Abbildung 5.6: Energieeintrag Q_{ein} einer floatenden und einer geerdeten Thermosonde abhängig von der axialen Position.

von 45 W gewählt. In Abbildung 5.6 ist nun der Verlauf des Energieeintrages Q_{ein} in Abhängigkeit von der axialen Sondenposition für eine geerdete und eine floatende Sonde dargestellt. Bei einer floatenden Sonde ist der Energieeintrag minimal (Abbildung 5.9), da sich Elektronen- und Ionenstrom auf die Sonde ausgleichen. Wird die Sonde geerdet, dominiert der Anteil der Elektronen zum Energieeintrag. Der Elektronenstrom auf die Sonde steigt an und auch der Energieeintrag, der somit größer als bei einer floatenden Sonde ist.

Außerhalb der Hohlkathode (Position < 0 cm) können nur noch wenige der Plasmaspezies die Substratoberfläche erreichen und ein geringer Energieeintrag ist messbar, der mit abnehmendem Abstand zu Hohlkathode zunimmt. In der Hohlkathode erreicht der Energieeintrag sein Maximum und wäre im axialen Verlauf als annähernd konstant zu erwarten. Da aber die Thermosonde verglichen mit dem Hohlkathodeninnendurchmesser von 34 mm mit 20 mm Testsubstratdurchmesser relativ groß ist, stört sie das Plasma nicht unerheblich und der axiale Verlauf in der Hohlkathode in Abbildung 5.6 ist nicht ausschließlich konstant. Außerhalb der Hohlkathode (Position > 20 cm) sinkt der Energieeintrag wieder ab.

Wird die Thermosonde vorgespannt, sieht der Energieeintrag wie in Abbildung 5.7 dargestellt aus. In dem Bereich, wo die Substratspannung U_S kleiner als das Floatingpotential U_{float} ist, sinkt der Energieeintrag mit steigender Sondenvorspannung und erreicht ein Minimum bei $U_S = U_{float}$, bevor er mit der angelegten Spannung wieder ansteigt (Bereich $U_S > U_{float}$). Für genügend negative Vorspannungen ($U_S < U_{float}$) ist der Ionensättigungsstrom nahezu

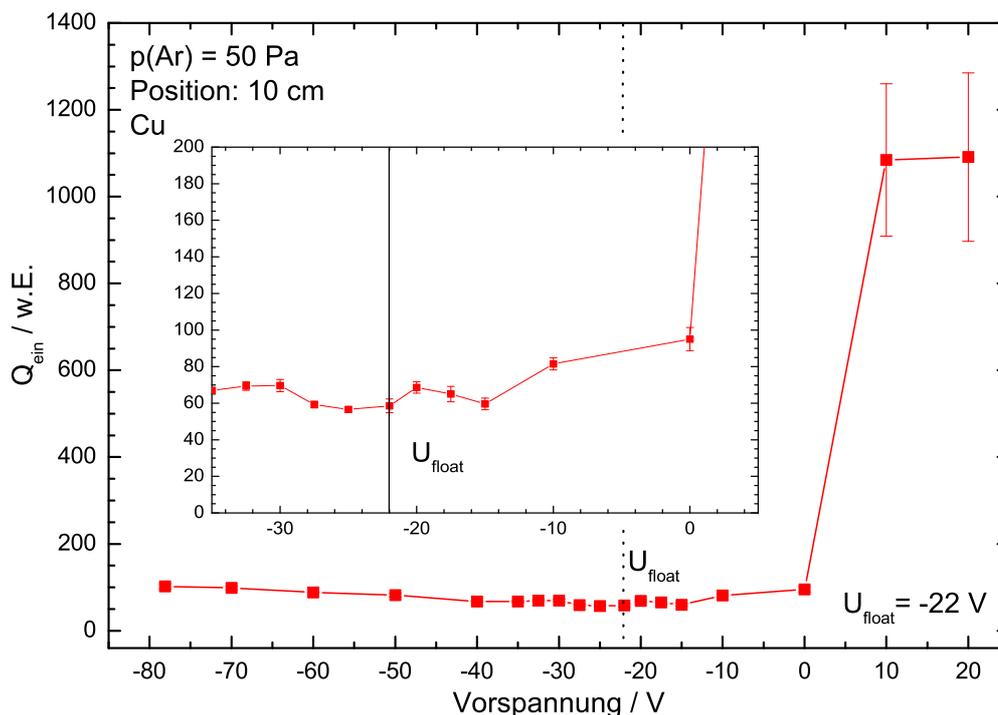
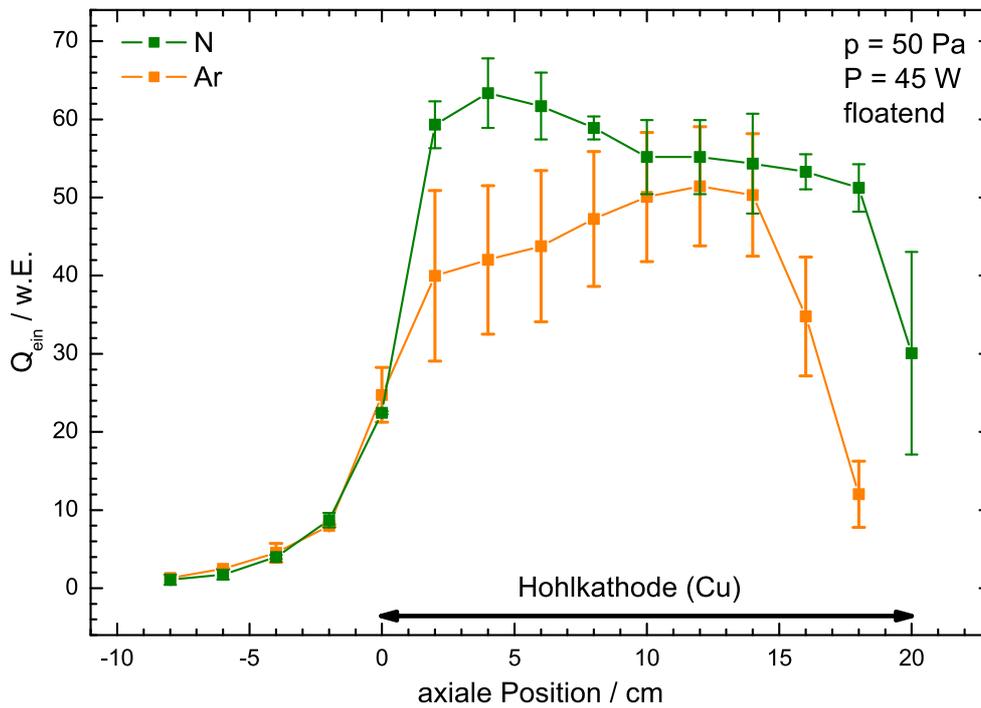


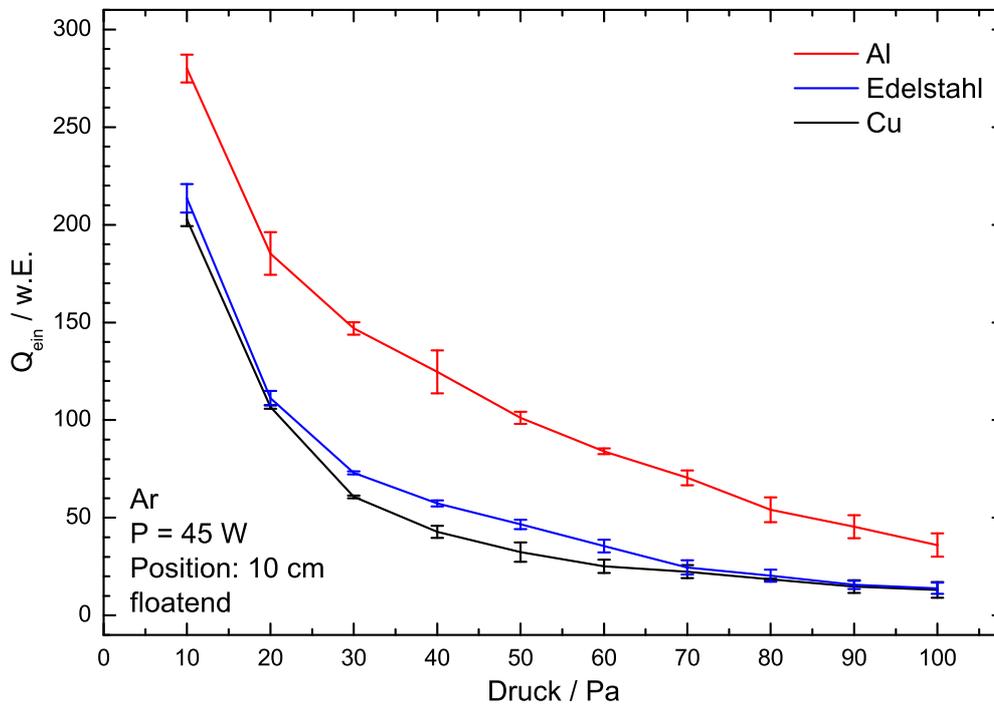
Abbildung 5.7: Energieeintrag Q_{ein} in Abhängigkeit von der Sondenvorspannung mit U_{float} : Floating-potential.

konstant auf das Substrat und der Energieeintrag hängt nur von der Ionenenergie ab, die durch die Differenz von Plasma- und Substratpotential gegeben ist. Wird diese Differenz geringer durch Zunahme des Substratpotentials, nimmt der Energieeintrag ab und erreicht beim Floatingpotential ein Minimum. Nach Durchlaufen des Minimums steigt der Energieeintrag wieder an. Der Anteil der Ionen am Energieeintrag wird immer geringer und der Anteil der Elektronen nimmt mit steigendem Substratpotential zu. Geht die Sondenvorspannung in den positiven Bereich über ($U_S > 0 \text{ V}$), steigt der Energieeintrag durch den erhöhten Elektronenfluss auf die Sonde stark an und ist ab dem Plasmapotential nur noch abhängig vom Elektronensättigungsstrom. Da die Thermosonde eine ebene Geometrie hat, ist der sich andeutende lineare Verlauf des Energieeintrages ab einer Vorspannung von ca. 10 V zu erwarten. In diesem Bereich ist Q_{ein} nur noch abhängig vom Elektronensättigungsstrom, der bei einer ebenen Sonde nach dem Plasmapotential in einen linearen Verlauf übergeht (Abbildung 3.1).

Der Energieeintrag in Abhängigkeit von der Art des Prozessgases wie auch vom Druck und dem Hohlkathodenmaterial ist in Abbildung 5.8 für eine floatende Sonde dargestellt. Stickstoff als Prozessgas liefert einen höheren Energieeintrag als Argon (Abbildung 5.8 a). Bei Stickstoff finden auf der Substratoberfläche noch Rekombinationsprozesse statt, da atomarer Stickstoff bestrebt ist, molekularen Stickstoff N_2 durch eine stark exotherme Reaktion zu bilden, wodurch sich der Energieeintrag erhöht. Der Energieeintrag ist auch vom Gasdruck abhängig, wie in Abbildung 5.8 b für eine floatende Sonde gezeigt wird. Für niedrige Argondrücke ist er relativ



(a) Energieeintrag Q_{ein} , abhängig von der Gasart für floatende Testsubstrate.



(b) Energieeintrag Q_{ein} , abhängig vom Argongasdruck.

Abbildung 5.8: Energieeintrag Q_{ein} auf ein Testsubstrat gemessen mit der Thermosonde in Abhängigkeit von Art und Druck des Prozessgases.

hoch, da noch sehr viele der Plasmaspezies (Elektronen, Ionen, Neutrale und Metastabile) die Sondenoberfläche ungehindert erreichen können. Bei steigendem Druck nehmen die Wechselwirkungen dieser Plasmaspezies untereinander im Plasma zu und der Energieeintrag auf das Testsubstrat wird geringer. Die Sonde befindet sich auf Floatingpotential, wo der Beitrag der Ladungsträger zum Energieeintrag minimal ist (Abbildung 5.7). Daher kann die Abnahme des Energieeintrages mit steigendem Druck auf den Einfluss der Metastabilen und Neutralen zurückgeführt werden, deren Anteil mit zunehmendem Druck aufgrund der Wechselwirkungen im Plasma geringer wird.

Neben der Druckabhängigkeit kann Abbildung 5.8 b auch die Abhängigkeit vom verwendeten Hohlkathodenmaterial entnommen werden. Die zu erkennenden Unterschiede können, wie bei den Langmuir-Sondenmessungen (Kapitel 5.1.2), auf die verschiedenen Austrittsarbeiten der einzelnen Materialien zurückgeführt werden.

Die Leistungsabhängigkeit des Energieeintrages wird in Abbildung 5.9 gezeigt mit Stickstoff als Prozessgas. Es ist, wie erwartet, ein steigender Energieeintrag mit ansteigender Leistung zu erkennen. Mit steigender eingespeister Leistung erhöht sich auch die Elektronendichte (Kapitel 5.1.2, Abbildung 5.5 a). Da Q_{ein} proportional zu n_e ist [112], nimmt mit erhöhter Leistung auch der Energieeintrag zu.

Theoretisch wäre nach den Ergebnissen der Thermosondenmessungen ein geerdetes, evtl. auch vorgespanntes Substrat, in unserem Fall PE-Pulver, und eine hohe eingespeiste Leistung für die Modifikation am effektivsten, da dort der Energieeintrag auf das PE-Pulver am größten wäre. Allerdings ist es technisch unmöglich, das durch die Hohlkathode fallende PE-Pulver zu erden bzw. vorzuspannen. Eine zu hohe in das Plasma eingespeiste Leistung ist ebenfalls nicht vorteilhaft, da das PE-Pulver als Polymer hitzeempfindlich ist und zu schmelzen anfängt. Daher wird der Betriebsdruck von 50 Pa für die Plasmamodifikation des PE-Pulvers weiter beibehalten, da bei diesem Druck die höchste Elektronendichte vorliegt und der Energieeintrag noch einigermaßen hoch ist.

Nach Karches et al. [165] ist die lokale Partikeltemperatur T_S in Abhängigkeit von den anwesenden Teilchen, der Aufenthaltsdauer im Plasma t_r , der lokalen Leistungsdichte P/V (P : Leistung, V : Volumen) und der Partikelkonzentration c in dem passierenden Gebiet

$$T_S = T_{out} \frac{1}{\rho_p c_p} \int_0^{t_r} \frac{P}{V} \frac{1}{c} dt \quad (5.1)$$

mit T_{out} : Temperatur der mitgerissenen Teilchen außerhalb der Entladung, ρ_p : Partikeldichte und c_p : Wärmekapazität der Partikel. Sind die entsprechenden Parameter bekannt, kann mit Gleichung 5.1 die Partikeltemperatur bestimmt werden. Ist weiterhin die Schmelztemperatur des Schichtmaterials bekannt, kann nach dem Zonenmodell von Movchan und Demshishin bzw. Thornton auf die Struktur der abgeschiedenen Schicht geschlossen werden.

Für die hier vorgestellten Untersuchungen können folgende Werte berechnet bzw. angenommen werden: eine mittlere Partikeldichte für LDPE von $0,921 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, eine mittlere Wärmekapazität der

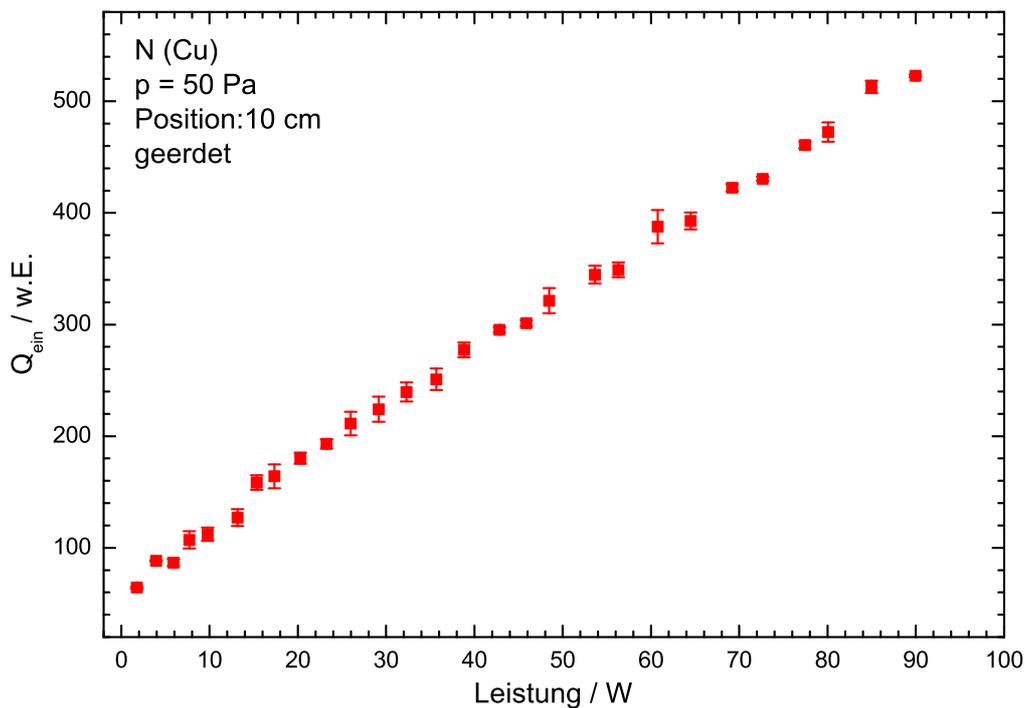


Abbildung 5.9: Leistungsabhängiger Energieeintrag Q_{ein} auf ein Testsubstrat.

Partikel von $2,4 \text{ J}/(\text{g K})$, eine Leistung von 45 W , ein Volumen innerhalb der Hohlkathode von $181,6 \text{ cm}^3$ und eine Aufenthaltsdauer von $0,2 \text{ s}$ (Kapitel 4.1). Für T_{out} wird nach [165] eine Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ angenommen, die realistisch erscheint, da die obere Anwendungstemperatur von LDPE bei ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt [142]. Des Weiteren wird analog zu Karches et al. eine Partikelkonzentration von 1% im Plasmavolumen angenommen. Als Partikeltemperatur T_S ergibt sich daraufhin ca. $38 \text{ }^\circ\text{C}$. Da mit HMDSO als Prekursor SiO_x -haltige Schichten abgeschieden werden sollen, kann als Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials grob $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_m von SiO_2) angenommen werden. Das würde ein Verhältnis von T_S/T_m zu $0,16$ ergeben. Nach dem Zonenmodell von Movchan und Demshishin entspräche das einer porösen Schichtstruktur geringer Dichte mit kolumnaren Kristalliten (Zone 1).

5.1.4 Aktive Spezies im Plasma

Mit der optischen Emissionsspektroskopie (Kapitel 3.1.3) werden die aktiven Spezies in Plasmen mit verschiedenen Gaszusammensetzungen von Argon und HMDSO untersucht. Dabei werden die Moleküle, die sich nach der Dissoziation des HMDSO im Plasma befinden und zur Oberflächenmodifikation des PE-Pulvers beitragen können, identifiziert. Die Intensitätsänderungen relativ zueinander werden ebenfalls untersucht. Als eingespeiste Leistung wird wieder 45 W gewählt und als Betriebsdruck 50 Pa , da sich hier bei den Langmuir-Sondenmessungen die höchste, für Plasmamodifikationen vorteilhafte, Elektronendichte herausgestellt hat (Kapitel

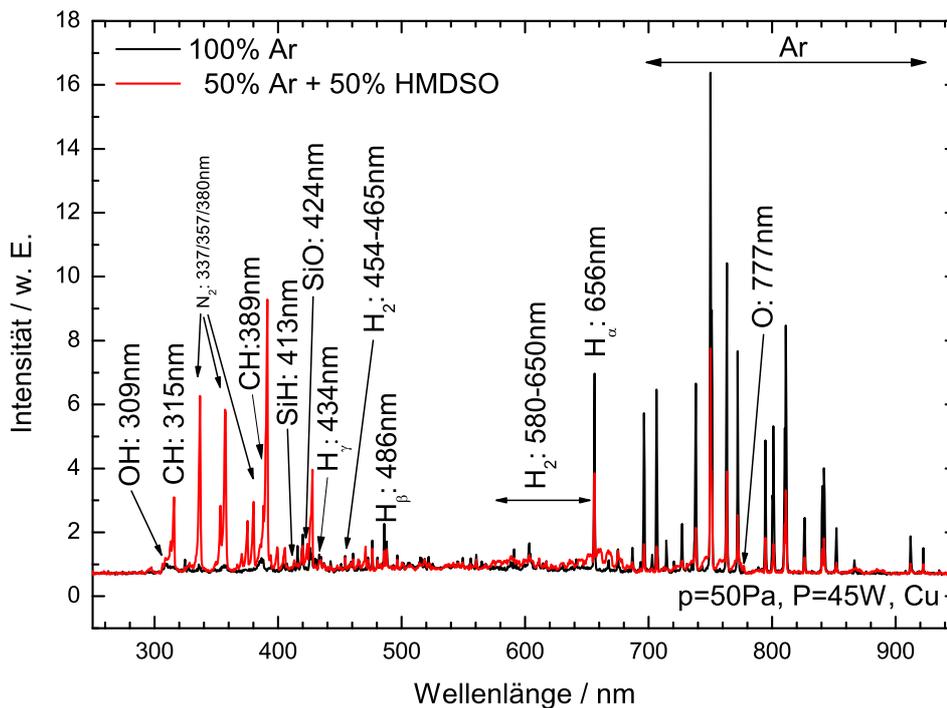


Abbildung 5.10: Emissionsspektrum eines Argon- und Argon/HMDSO-Plasmas im Vergleich bei einem Druck von 50 Pa und einer Leistung von 45 W mit einer Kupferhohlkathode.

5.1.2). Als Hohlkathodenmaterial ist Kupfer verwendet worden. Für die OES Messungen wird zuerst der gewünschte Argon-Partialdruck mittels Gasflussregler eingestellt und danach langsam das HMDSO zugeführt, bis der Gesamtdruck von 50 Pa erreicht ist. Dieser wird bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen von Argon und HMDSO konstant gehalten.

Bei einem reinem Argon-Plasma können, wie im schwarz gezeichneten Spektrum in Abbildung 5.10 zu sehen ist, Argon, Wasserstoff und auch Sauerstoff detektiert werden. Die typischen Argon-Linien befinden sich in einem Wellenlängenbereich von 700 nm - 930 nm (Übergang $4p \rightarrow 4s$). Der ebenfalls detektierte Wasserstoff stammt von Wasserrückständen an der Rezipientinnenwand. Es können hierbei neben H_2 (454 nm - 465 nm und 580 nm - 650 nm) auch die Balmer-Linien H_α (656 nm), H_β (486 nm) und H_γ (434 nm) und OH (309 nm) identifiziert werden. Auch Rest-Umgebungssauerstoff bzw. Dissoziationsreste der Wasserrückstände befinden sich im Plasma (O bei 777 nm, Übergang $3p \rightarrow 3s$). Die Sauerstofflinie besteht aus einem Triplet mit den Wellenlängen 777,2 nm, 777,4 nm und 777,5 nm [166]. Die Wellenlängendifferenzen liegen aber deutlich unterhalb des Auflösungsvermögens des Spektrometers und können daher nicht mehr aufgelöst werden.

Wird dem Argon-Plasma HMDSO zugefügt, treten, wie im roten Spektrum in Abbildung 5.10 gezeigt, weitere Emissionslinien auf. Neben den bereits diskutierten typischen Argon-Linien, deren Intensität hier deutlich abnimmt, besteht das Spektrum des Ar/HMDSO-Plasmas aus Emissionslinien von CH, OH, SiH und SiO. Auffällig ist dabei, dass die Wasserstoff-Linien der

Spezies	Wellenlänge / nm	
OH	309	[20]
CH	315,389	[167]
N ₂	337, 357, 380	[166]
SiH	413	[168]
SiO	424	[168]
H ₂	454-465	[168]
H _α , H _β , H _γ	656, 486, 434	[167]
O	777	[166]
Ar	700-930	[166]

Tabelle 5.1: Emissionslinien der Spezies in einem Ar/HMDSO-Plasma.

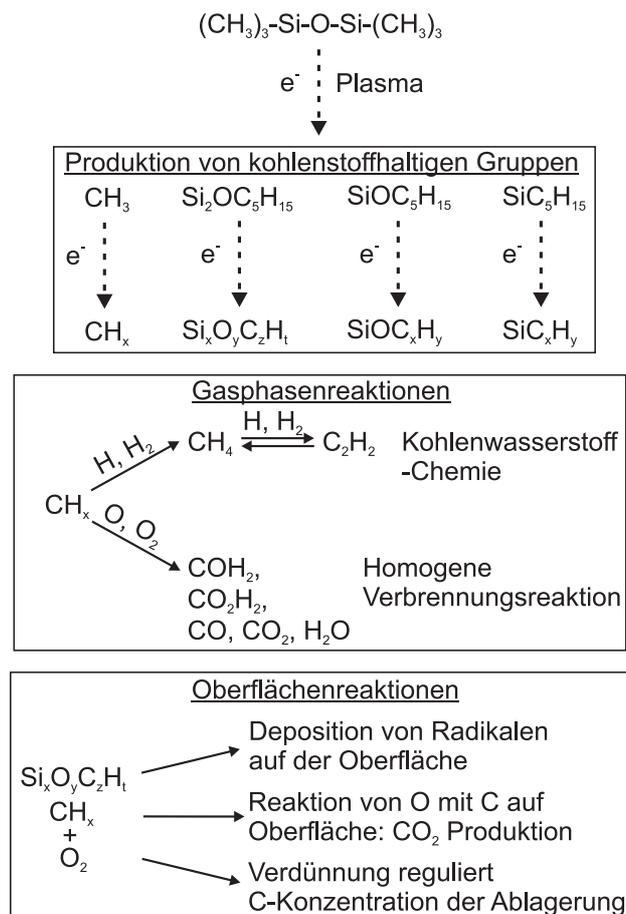


Abbildung 5.11: Mögliche Dissoziationsreaktionen in einem mit Sauerstoff verdünnten HMDSO-Plasma nach [169].

Balmer-Serie trotz des zusätzlichen Wasserstoffs, welcher aufgrund der leichten Abspaltung vom HMDSO-Molekül erwartet wird, abnehmen. Allerdings ist Wasserstoff sehr reaktiv und reagiert möglicherweise schneller mit anderen Gasspezies wie CH_x unter Bildung von Kohlenwasserstoffen (Abbildung 5.11) als es vom Spektrometer detektiert werden kann. OH-Gruppen mit einer Emissionslinie von 309 nm können durch die Reaktion von angeregtem Sauerstoff (Restsauerstoff im Reaktor) mit Wasserdampf ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}^* \rightarrow 2\text{OH}$) oder Dissoziation aufgrund von Elektronenstoß ($\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H} + \text{OH} + e$) gebildet werden [170]. Des Weiteren können bei 337 nm, 357 nm und 380 nm noch Stickstoff-Linien beobachtet werden, die auf atmosphärische Reste im Rezipienten und dem HMDSO-Verdampfer schließen lassen.

Die Strukturformel von HMDSO ist $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$ (Kapitel 4.3). Die Bindungsenergie von Si-O ist mit 8,3 eV höher als die von Si-C mit 4,6 eV und C-H mit 3,5 eV, so dass Si-C- und C-H-Bindungen leichter aufgebrochen werden als Si-O-Bindungen, was deren höhere Intensität im Spektrum erklärt. Der beobachtete Anteil von CH im Plasma ist eine Folge der Dissoziation von CH_3 -Gruppen. Nachdem die Si-H-Bindung aufgebrochen worden ist, muss nur noch eine der starken Si-O-Bindungen im Si-O-Si aufgebrochen werden, um SiO zu erhalten. Die Emissionslinien von SiH und SiO bei Wellenlängen von 413 nm und 424 nm sind ein Nachweis für die Dissoziation von Si-O-Si. [168] Die identifizierten Emissionslinien mit den zugehörigen Wellenlängen sind zur Übersicht in Tabelle 5.1 dargestellt.

Die Dissoziation des HMDSO-Moleküls kann nach Magni et al. [169] in einem mit Sauerstoff verdünnten HMDSO-Plasma mit den in Abbildung 5.11 dargestellten Reaktionen beschrieben werden. Dabei werden nach der Produktion der kohlenstoffhaltigen Gruppen, die durch Reaktionen des HMDSO-Moleküls mit den Elektronen im Plasma gebildet werden (Dissoziation), die auftretenden Reaktionen in Gasphasenreaktionen und Oberflächenreaktionen getrennt. Die dargestellte Produktion von kohlenstoffhaltigen Gruppen durch die Dissoziation der HMDSO-Moleküle treten in dem für diese Arbeit verwendeten Ar/HMDSO-Plasma ebenfalls auf. Bei den Gasphasenreaktionen sind die Kohlenwasserstoffreaktionen ebenfalls wahrscheinlich, bei denen das vom HMDSO-Molekül abgespaltene CH_x mit dem ebenfalls abgespaltenem Wasserstoff reagiert. Die Gasphasenreaktionen der Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) können dabei nach [171] wie in Tabelle 5.2 dargestellt beschrieben werden, bei denen Methyl (CH_3), Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6) und Acetylen (C_2H_2) gebildet oder auch entfernt werden können. Die Verbrennungsreaktionen unter Einwirkung von Sauerstoff sind im Ar/HMDSO-Plasma wegen des geringen Sauerstoffanteils eher unwahrscheinlich. Der vorhandene Restsauerstoff reagiert vermutlich mit dem vorhandenen Wasserstoff unter Bildung von OH. Bei den Oberflächenreaktionen tritt auf jeden Fall die Deposition von Radikalen auf. Eine CO_2 -Produktion und die Regulierung der Kohlenstoffkonzentration sind eher nicht anzunehmen.

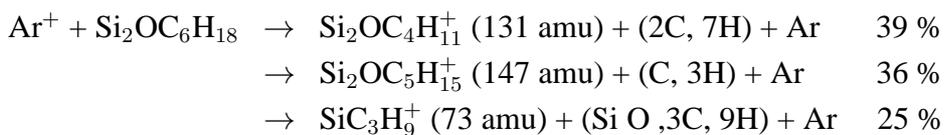
Hundt [172] hat die Konzentration von Methan (CH_4) und Acetylen (C_2H_2) in einem Ar/HMDSO-Plasma untersucht. Dabei überwiegt die Methan-Konzentration deutlich über die Acetylen-Konzentration. CH_4 kann einfach durch die Reaktion der abgespaltenen Methyl-Gruppen (CH_3), die bei der Dissoziation von HMDSO entstehen, mit Wasserstoff gebildet

Bildungsreaktionen	Abbaureaktion
$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3 + e$ $= (\text{CH}_3)_x\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_y + z\text{CH}_3 + e$ $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	CH_3 (Methyl) $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$ $\text{CH}_3 + e = \text{CH}_2 + e$ $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} = \text{CH}_4 + \text{M}$ $\text{CH}_3 + \text{CH}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$
$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} = \text{CH}_4 + \text{M}$ $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$	CH_4 (Methan) $\text{CH}_4 + e = \text{CH}_3 + \text{H} + e$ $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{CH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$ $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$	C_2H_6 (Ethan) $\text{C}_2\text{H}_6 + e = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + e$ $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$
$\text{C}_2\text{H}_4 + e = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + e$ $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	C_2H_2 (Acetylen) $\text{C}_2\text{H}_2 + e = \text{C}_2\text{H} + \text{H} + e$

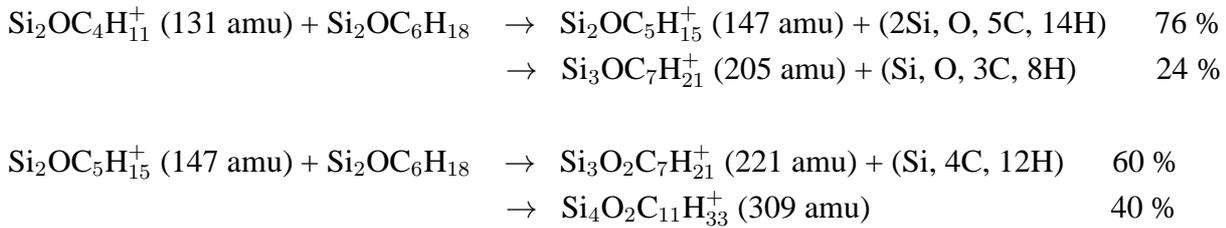
Tabelle 5.2: Reaktionen zur Bildung und Entfernung von Kohlenwasserstoffen, die in einem HMDSO-Plasma erzeugt worden sind nach [171].

werden. Die Bildung von Acetylen benötigt einen wesentlich längeren Reaktionspfad (Tabelle 5.2); einschließlich der Reaktion zwischen zwei Kohlenstoffatomen, um die benötigte Dreifachbindung im C_2H_2 zu erzeugen. Somit ist die C_2H_2 -Konzentration in einem Ar/HMDSO-Plasma deutlich geringer als die CH_4 -Konzentration.

Die in einem Ar/HMDSO-Plasma auftretenden Ionen-Molekül-Reaktionen können nach Jiao et al. [173] wie im folgendem dargestellt beschrieben werden. Das im Plasma durch Reaktion mit einem Elektron entstehende Ar^+ ($\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$) kann durch Ladungstransfer mit HMDSO HMDSO^+ -Ionen erzeugen gefolgt von dissoziativen Rekombinationen, die für die Erzeugung von Methylradikalen (CH_3) in der Gasphase verantwortlich sein können.



Bei der Dissoziation von HMDSO werden bei allen drei Reaktionen Kohlenwasserstoffe gebildet, deren Reaktionen wie in Tabelle 5.2 dargestellt ablaufen können. Die erzeugten Ionen können weitere Reaktionen mit HMDSO eingehen:



Die Prozentangaben geben die Wahrscheinlichkeit für die entsprechende Reaktion an. Die Ionen, $\text{Si}_3\text{OC}_7\text{H}_{21}^+$ (205 amu), $\text{Si}_3\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{21}^+$ (221 amu) und $\text{Si}_4\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{33}^+$ (309 amu), werden als unreaktiv mit HMDSO angesehen, wenn sie durch Stöße mit dem Argongas vor der Reaktion mit HMDSO thermalisiert werden, d.h. durch Stöße in ein thermische Gleichgewicht gebracht werden und dabei Energie verlieren. Wenn die Ionen nicht thermalisiert werden, geht nur $\text{Si}_3\text{OC}_7\text{H}_{21}^+$ (205 amu) eine weitere Reaktion ein, bei welcher infolge einer Reaktion mit HMDSO als Hauptprodukt $\text{Si}_5\text{O}_2\text{C}_{13}\text{H}_{39}^+$ (367 amu) und als Nebenprodukte $\text{Si}_3\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{21}^+$ (221 amu) und $\text{Si}_4\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{15}^+$ (297 amu) gebildet werden. Die daraus resultierenden Ionen $\text{Si}_5\text{O}_2\text{C}_{13}\text{H}_{39}^+$ (367 amu) und $\text{Si}_4\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{15}^+$ (297 amu) reagieren nicht weiter mit HMDSO, weder mit noch ohne vorherige Thermalisierung.

Bei den Dissoziationsreaktionen von HMDSO im Plasma werden immer $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{H}_t$ -Moleküle gebildet, d.h. dass eine reine SiO_x -haltige Schicht abgeschieden wird, ist sehr unwahrscheinlich. Sie wird immer noch gewisse Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Diese Kohlenwasserstoffe werden trotz der Oberflächenmodifikation einen negativen Einfluss auf die Verbesserung der Benetzbarkeit haben. Ohne die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe wäre zu vermuten, dass die Benetzbarkeit nach der Plasmabehandlung deutlich besser geworden wäre.

In Abbildung 5.12 sind die Emissionsspektren von Plasmen mit verschiedenen Ar/HMDSO-Zusammensetzungen (HMDSO-Anteil 10 %...80 % und 100 %) dargestellt. Bei dem reinen Argon-Plasma kann man, wie oben bereits erwähnt, die typischen Argon-Linien und Teile vom Wasser (H und O) erkennen. Wird HMDSO dem Argon zugemischt, bei gleichbleibendem konstanten Druck, nimmt die Intensität der Argon-Linien bei 700 nm - 850 nm ab und weitere Linien zwischen 300 nm - 450 nm bilden sich aus. Diese zusätzlichen Emissionslinien können SiO , SiH , CH und OH zugewiesen werden und ihre Intensität nimmt mit steigendem HMDSO-Anteil zu.

Mit der optischen Emissionsspektroskopie konnten die verschiedensten Moleküle nach der Dissoziation von HMDSO abhängig vom prozentualen Anteil im Plasma nachgewiesen werden (aktive Spezies). Dabei wurden u.a. siliziumhaltige Gruppen wie SiH oder auch SiO identifiziert, die für die Abscheidung dünner siliziumhaltiger, speziell auch SiO_x -haltiger Schichten benötigt werden. Dabei ist deren Menge vom HMDSO-Anteil abhängig; je höher dieser ist, desto mehr HMDSO-typische aktive Spezies konnten detektiert werden.

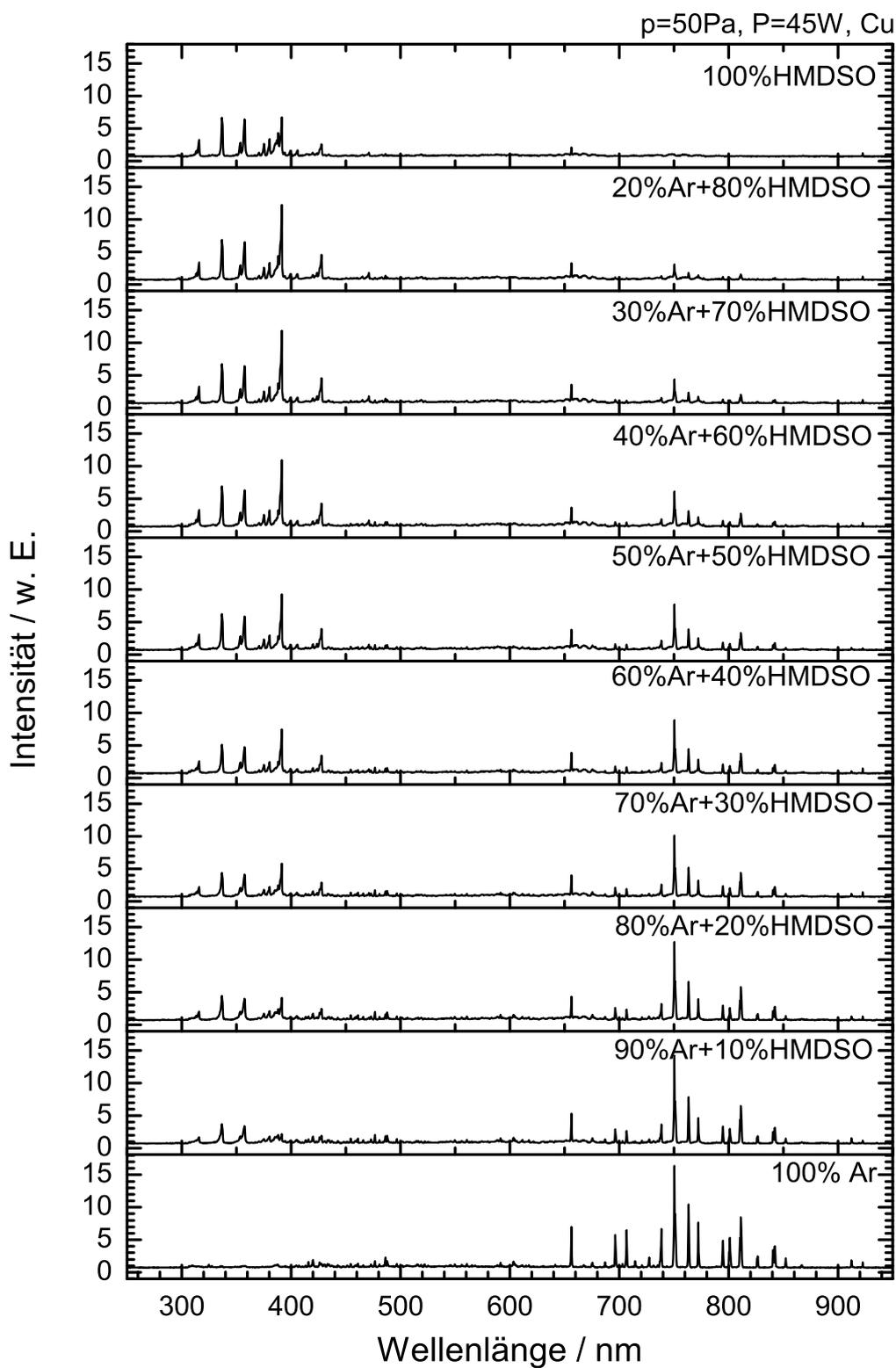


Abbildung 5.12: Emissionsspektren von verschiedenen Zusammensetzungen eines Argon/HMDSO-Plasmas bei einem Druck von 50 Pa und einer Leistung von 45 W in einer Kupferhohlkathode.

5.2 Ergebnisse der oberflächendiagnostischen Messungen

5.2.1 Chemische Zusammensetzung

Wie bereits einleitend erwähnt, sollen mittels Plasmabehandlung siliziumoxidhaltige Schichten auf die PE-Pulveroberfläche abgeschieden und die Benetzbarkeit der Oberfläche verändert werden. Daher wird die chemische Zusammensetzung der unbehandelten und von ausgewählten plasmabehandelten PE-Pulveroberflächen mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. So kann geklärt werden, welche funktionellen Gruppen sich auf der Pulveroberfläche nach der Plasmamodifikation gebildet haben. Für die Oberflächenmodifikationen sind ein Prozessgasdruck von 50 Pa, eine eingespeiste Leistung von 45 W, eine effektive Behandlungsdauer von 1 s und Kupfer als Hohlkathodenmaterial gewählt worden.

Zu Beginn der XPS-Messungen wird von dem entsprechenden PE-Pulver ein Übersichtsspektrum aufgenommen, aus dem die chemischen Elemente auf der Oberfläche identifiziert werden. Diese werden anschließend in hochaufgelösten Spektren noch einmal einzeln untersucht und ausgewertet zur Bestimmung der vorhandenen oder neu gebildeten Gruppen. Dabei wird zunächst eine Shirley-Untergrundkorrektur durchgeführt (Kapitel 3.2.1, [125]) und danach den Literaturwerten entsprechend die den (funktionellen) Gruppen zugehörigen Peaks mit Hilfe einer Marquard-Peak-Fitting-Prozedur unter Verwendung einer Faltung von Gauß-Lorenz-Kurven gefittet. Die Bindungsenergieachse der hochaufgelösten Spektren wird nach allgemeiner Konvention auf 285 eV bzgl. der Kohlenstoff 1s-Komponente kalibriert [126].

In Abbildung 5.13 sind die Übersichtsspektren von reinem und modifiziertem PE-Pulver in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Prozessgases von 90 % Ar/10 % HMDSO und 50 % Ar/50 % HMDSO als Beispiele für niedrigen und hohen HMDSO-Anteil dargestellt. Beim reinem PE-Pulver ist wie erwartet nur der typische Kohlenstoff 1s-Peak (C 1s-Peak) bei einer Bindungsenergie von 285 eV zu beobachten. Nach der Behandlung mit Ar/HMDSO-Plasma ist eine Intensitätsabnahme des C 1s-Peaks und das Wachstum von neuen Peaks bei Bindungsenergien von 105 eV, 155 eV und 535 eV zu beobachten. Diese können den Rumpfniveaus von Silizium (2s und 2p) und Sauerstoff zugeordnet werden. Mit steigendem HMDSO-Anteil im Plasma von 10 % auf 50 % nimmt die Intensität der Silizium- und des Sauerstoffpeaks deutlich zu. Die Deposition von silizium- und sauerstoffhaltigen HMDSO-Fragmenten bzw. SiO_x -haltigen Schichten auf der plasmamodifizierten PE-Pulveroberfläche kann somit bestätigt werden. In den Übersichtsspektren der plasmabehandelten PE-Pulver ist kein Kupfer zu erkennen. Ein auftretender Sputtereffekt während der Oberflächenmodifikation kann daher ausgeschlossen werden.

Die hochaufgelösten gefitteten Spektren der identifizierten Peaks des Kohlenstoff- und Siliziumrumpfniveaus (C 1s und Si 2p) werden in den Abbildungen 5.14, 5.15 und 5.16 gezeigt; von Sauerstoff ist kein hochaufgelöstes Spektrum aufgenommen worden. Bei unbehandeltem PE-Pulver ist ein deutlich ausgeprägter C 1s-Peak zu erkennen bei einer Bindungsenergie von 285 eV, dessen Intensität nach der Ar/HMDSO-Plasmabehandlung erkennbar abnimmt, d.h. die polymere Substratstruktur wird aufgrund der auf der Oberfläche abgeschiedenen dünnen Schichten unterdrückt.

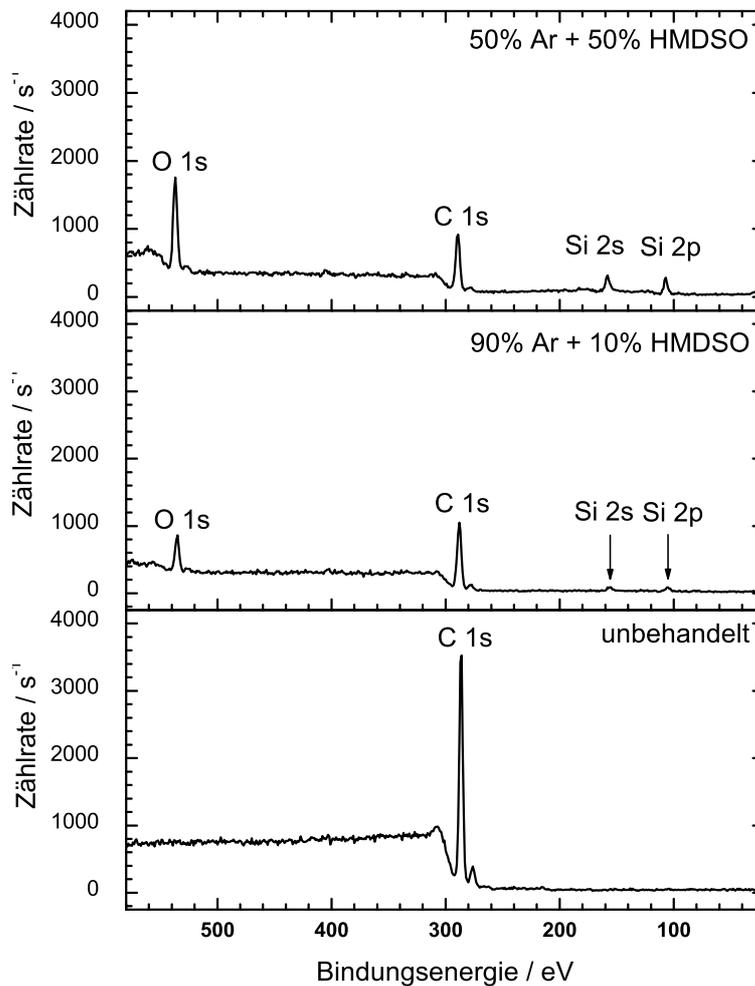
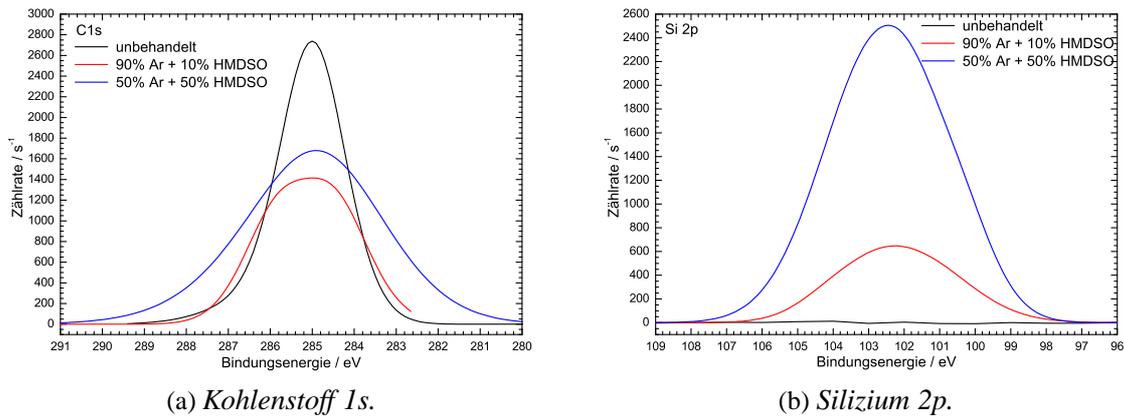


Abbildung 5.13: Übersichtsspektren von unbehandeltem und plasmabehandeltem Polyethylen-Pulver für verschiedene Ar/HMDSO-Zusammensetzungen.

Diesem ausgeprägten C 1s-Peak können bei unbehandeltem PE-Pulver die typischen CC-/CH-Bindungen des Polyethylens zugeordnet werden. Bei einem schon relativ geringem HMDSO-Anteil von 10 % im Prozessgas ist nach der Modifikation eine Intensitätsabnahme des Peaks um ca. 50 % von einer Zählrate/s von ≈ 2700 auf ≈ 1400 zu beobachten. Die Verbreiterung des Peaks deutet auf die Ausbildung neuer funktioneller Gruppen auf der PE-Pulveroberfläche hin. Zwei Komponentenpeaks (Unterpeaks) können angefitet werden bei 284,5 eV und 285,9 eV. Diese entsprechen den CC-/CH- und SiC-Bindungen (Si-CH₃ und/oder Si-CH₂-CH₂) bzw. bei höherer Bindungsenergie den Ether (-C-O-C-), Hydroxylgruppen (-O-H) oder Epoxid-Kohlenstoff Funktionalitäten (funktionelle Gruppen) [174] (Abbildung 5.15 a).

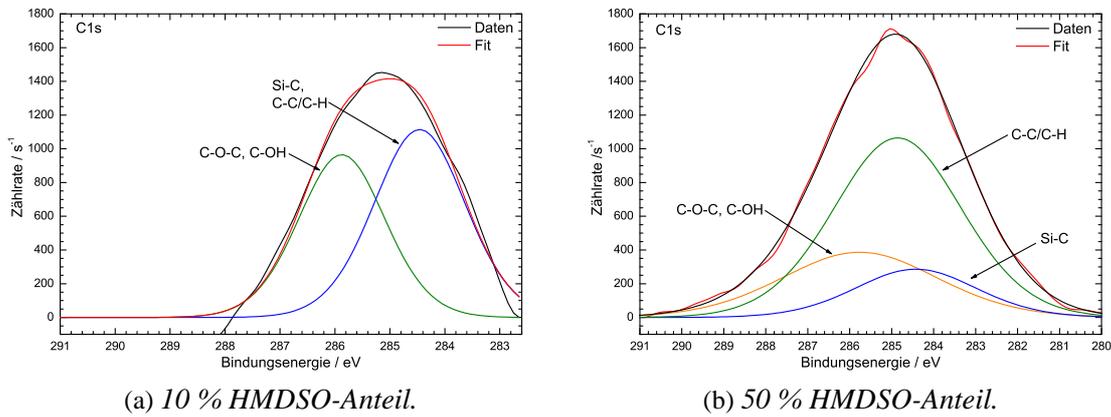
Wird der HMDSO-Anteil im Prozessgas auf 50 % erhöht, nimmt die Intensität des C 1s-Peaks wieder zu auf eine Zählrate/s von ≈ 1700 . Normalerweise wäre hier eine Intensitätsabnahme zu erwarten, da bei erhöhtem HMDSO-Anteil auch mehr siliziumhaltige Gruppen auf die Oberfläche abgeschieden bzw. auf der Oberfläche gebildet werden sollten und so die Substratstruktur



(a) Kohlenstoff 1s.

(b) Silizium 2p.

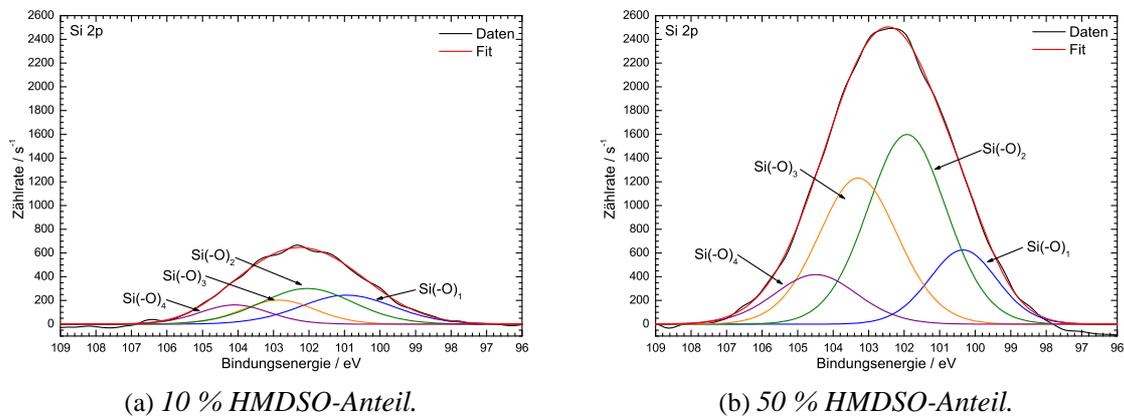
Abbildung 5.14: Hochaufgelöste Spektren des Kohlenstoff 1s- und Silizium 2p-Rumpfniveaus von unbehandeltem und plasmabehandeltem Polyethylen-Pulver im Vergleich.



(a) 10 % HMDSO-Anteil.

(b) 50 % HMDSO-Anteil.

Abbildung 5.15: Hochaufgelöste gefittete Spektren des Kohlenstoff 1s-Rumpfniveaus von plasmabehandeltem Polyethylen-Pulver für verschiedene HMDSO-Anteile im Argon-Plasma (10 % und 50 %).



(a) 10 % HMDSO-Anteil.

(b) 50 % HMDSO-Anteil.

Abbildung 5.16: Hochaufgelöste gefittete Spektren des Silizium 2p-Rumpfniveaus von plasmabehandeltem Polyethylen-Pulver für verschiedene HMDSO-Anteile im Argon-Plasma (10 % und 50 %).

des PE unterdrücken. HMDSO enthält neben Silizium aber auch CH_x und eine Zunahme in der Intensität trotz erhöhtem HMDSO-Anteil lässt auf eine Deposition von CH_x -Gruppen auf der Oberfläche schließen. Es scheint also eine optimale Zusammensetzung des Prozessgases mit einem HMDSO-Anteil kleiner als 50 % zu geben, die einen minimalen Kohlenstoffgehalt auf der Oberfläche bewirkt. Diese Zusammensetzung müsste wegen des geringsten Kohlenstoffanteils eine am besten benetzbare Oberfläche mit kleinem Kontaktwinkel und hoher Oberflächenenergie zur Folge haben.

Bei dem Si 2p-Rumpfniveau ist bei unbehandeltem PE-Pulver kein Silizium auf der Oberfläche detektierbar. Erst nach der Modifikation mit Ar/HMDSO-Plasma ist die Ausbildung des Si 2p-Peaks zu beobachten, dessen Intensität mit steigendem HMDSO-Anteil von einer Zählrate/s von ≈ 650 auf ≈ 2500 deutlich zunimmt; Silizium bzw. eine siliziumhaltige Schicht hat sich auf der Oberfläche angelagert.

Es wird angenommen, dass alle Siliziumatome in der abgeschiedenen Schicht eine Valenz (Wertigkeit) von vier haben, so dass der Fokus auf der Bestimmung der Anzahl der Sauerstoffatome, die an ein Siliziumatom gebunden sind, liegt [174]. Dabei entspricht nach Grunthaler et al. [175, 176] und Hollinger et al. [177, 178] eine Verschiebung in der Bindungsenergie um ca. 1 eV einer Silizium-Sauerstoff-Bindung. Diese Verschiebung ist zum Teil eine Folge der chemischen Verschiebung aufgrund von Ladungstransfer. Ein weiterer Effekt auf die Bindungsenergie des Si 2p-Peaks sind die verschiedenen Kombinationen von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen wie -H, $-\text{CH}_2-$, $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2-\text{O}-$ [174]. Das würde in einer geringen Verschiebung der Bindungsenergie des Si 2p-Peaks resultieren, der aber als zu klein angenommen werden kann verglichen mit der durch Sauerstoff verursachten Verschiebung. Es wird angenommen, dass alle Siliziumatome eine vierwertige Valenz besitzen, daher werden vier Komponentenpeaks (Suboxide) innerhalb des Si 2p-Peaks angefitet: $\text{Si}(-\text{O})_1$, $\text{Si}(-\text{O})_2$, $\text{Si}(-\text{O})_3$ und $\text{Si}(-\text{O})_4$ angefitet [174]. Dabei entspricht $\text{Si}(-\text{O})_2$ Siliziumoxid und $\text{Si}(-\text{O})_4$ Quarz (SiO_2).

Bell und Ley [179] haben ein einfaches Verfahren entwickelt, um den stöchiometrischen Wert x von SiO_x zu bestimmen. Dafür werden die relativen Intensitäten I_n der einzelnen Suboxide innerhalb des Si 2p-Peaks summiert:

$$x(\text{Si}2p) = \frac{1}{2} \frac{\sum_n I_n n}{\sum_n I_n}. \quad (5.2)$$

Der Faktor 1/2 berücksichtigt dabei, dass jedes Sauerstoffatom mit zwei Siliziumatomen in Verbindung steht. Die relativen Intensitäten für die beiden verwendeten Ar/HMDSO-Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Damit wird für eine Ar/HMDSO-Zusammensetzung von 90 %/10 % ein x -Wert für SiO_x von 1,1 und für eine Zusammensetzung von 50 %/50 % ein Wert von 1,2 erhalten. Kleinere Werte von x geben einen geringeren Vernetzungsgrad der SiO_x -Schicht an [180]. D.h. bei einem HMDSO-Anteil von 10 % im Argon-Plasma wäre der Vernetzungsgrad geringer verglichen mit einem HMDSO-Anteil von 50 %. Allerdings stellt sich bei den nachfolgenden Kontaktwinkelmessungen (Kapitel 5.2.2) heraus, dass sich bei einem geringen HMDSO-Anteil eine quarzähnliche Schicht ausbildet, die einen höheren Ver-

Ar/HMDSO	Si(-O) ₁ / %	Si(-O) ₂ / %	Si(-O) ₃ / %	Si(-O) ₄ / %	x aus SiO _{x}
90 %/10 %	29,8	36,2	19,3	14,7	1,1
50 %/50 %	14,1	41,9	32,5	11,5	1,2

Tabelle 5.3: Relative Intensitäten der Suboxide innerhalb des Silizium 2p-Peaks und die daraus erhaltenen stöchiometrischen x -Werte für verschiedene Ar/HMDSO-Zusammensetzungen des Prozessgases.

netzungsgrad besitzen müsste als die polymerähnliche Schicht bei 50 % HMDSO. Diese Abweichungen könnten entstehen, da sich bei einem HMDSO-Anteil von 10 % die abgeschiedene Schicht gerade in einer Art Übergangsphase zwischen der quarzähnlichen vernetzten und der polymerähnlichen weniger vernetzten Struktur befindet (Abbildung 5.17 a).

Der Si 2p-Rumpfniveaueak ist in Abbildung 5.16 für zwei verschiedene Ar/HMDSO-Zusammensetzungen dargestellt. Bei einem HMDSO-Anteil von 10 % (Abbildung 5.16 a) liegen die vier Komponenten bei Bindungsenergien von 100,9 eV (Si(-O)₁), 102,0 eV (Si(-O)₂), 102,9 eV (Si(-O)₃) und 104,1 eV (Si(-O)₄). Wird der HMDSO-Anteil auf 50 % erhöht, nimmt die Intensität des Si 2p-Peaks und somit auch die der einzelnen Komponentenpeaks weiter zu, d.h. der Anteil der siliziumhaltigen Gruppen auf der PE-Pulveroberfläche konnte weiter erhöht werden.

Die Konzentrationen der einzelnen Elemente (Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff) auf der PE-Pulveroberfläche sind, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, bestimmt worden und in Tabelle 5.4 dargestellt. Die Konzentration des Kohlenstoffs nimmt von 100 % auf einer unbehandelten PE-Pulveroberfläche nach der Plasmabehandlung mit steigendem HMDSO-Anteil deutlich ab. Die Konzentrationen von Silizium und Sauerstoff liegen bei einer unbehandelten PE-Pulver bei 0 %. Nach der Plasmabehandlung steigt die Siliziumkonzentration mit steigendem HMDSO-Anteil auf bis zu 11 % an (bei 50 % HMDSO-Anteil). Bei der Sauerstoffkonzentration ist ebenfalls eine deutliche Zunahme zu beobachten. In den hochaufgelösten Spektren des C 1s-Peaks (Abbildung 5.14 a) ist nach der Erhöhung des HMDSO-Anteil von 10 % auf 50 % ein leichter Anstieg in der Intensität zu beobachten. Da aber sowohl der Silizium- als auch der Sauerstoffanteil auf der Oberfläche bei steigendem HMDSO-Anteil deutlich zunimmt (Abbildung 5.14 b), ist bei der Konzentration des C 1s trotzdem eine Abnahme zu beobachten.

Ar/HMDSO	C / %	Si / %	O / %
0 %/0 %	100	0	0
90 %/10 %	79,6	5,1	15,3
50 %/50 %	52,7	11,2	36,1

Tabelle 5.4: Konzentrationen der Elemente auf der PE-Pulveroberfläche für verschiedene Ar/HMDSO-Zusammensetzungen des Prozessgases.

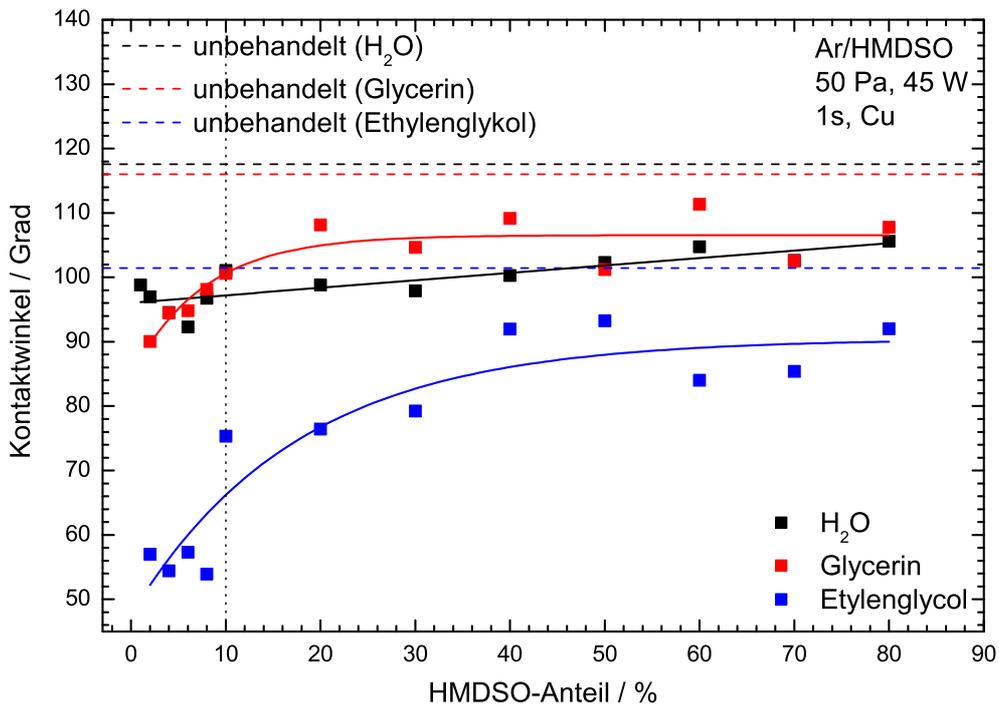
Nachdem mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie die Bildung neuer funktioneller sauerstoffhaltiger Gruppen auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnte, die zu einer Verkapselung des PE-Pulvers führen können, kann eine Änderung in der Benetzbarkeit der PE-Pulveroberfläche angenommen werden. Diese soll im folgenden Abschnitt mit den Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden.

5.2.2 Änderungen in der Benetzbarkeit und Oberflächenenergie

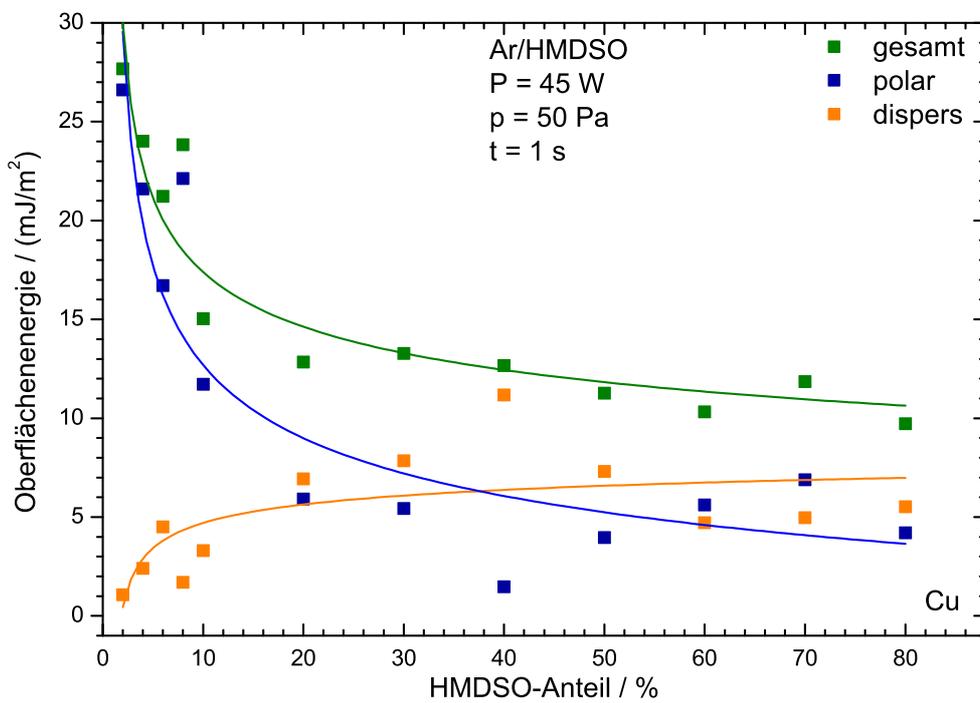
Die Veränderungen in der Benetzbarkeit und somit auch in der Oberflächenenergie des plasma-modifizierten PE-Pulvers werden mittels Kontaktwinkelmessungen für verschiedene HMDSO-Anteile (0 % - 80 %) im Prozessgas Argon untersucht. Die Kontaktwinkelmessungen sind nach der Sessile Drop II-Methode durchgeführt worden (Kapitel 3.2.2), da mit diesem Verfahren im Gegensatz zur Washburn-Methode, die auch bei Pulversubstraten verbreitet ist, Kontaktwinkel über 90° gemessen werden können. Die typischen Behandlungsparameter für alle Messungen sind Druck 50 Pa, Leistung 45 W und Behandlungsdauer 1 s. Die drei verfügbaren Testflüssigkeiten für die Kontaktwinkelmessungen mit unterschiedlichen polaren und dispersen Anteilen sind destilliertes Wasser, Glycerin und Ethylenglykol (Kapitel 3.2.2). Mit Hilfe der daraus resultierenden unterschiedlichen Kontaktwinkel wird die Oberflächenenergie nach dem Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (Kapitel 3.2.2) bestimmt.

In Abbildung 5.17 a sind die Kontaktwinkel der modifizierten PE-Pulveroberfläche mit den drei Testflüssigkeiten in Abhängigkeit vom HMDSO-Anteil dargestellt. Die Kontaktwinkel von unbehandeltem PE-Pulver für die drei Testflüssigkeiten sind mit horizontalen Linien markiert und liegen bei 117° (Wasser), 115° (Glycerin) bzw. 101° (Ethylenglykol); d.h. das PE-Pulver besitzt vor der Plasmabehandlung eine hydrophobe Oberfläche, da der Kontaktwinkel für Wasser deutlich über 90° liegt. Nach der Oberflächenmodifikation mit Ar/HMDSO-Plasmen ist für geringe HMDSO-Anteile von 2 % - 8 % ein deutlicher Abfall des Kontaktwinkels für alle drei Testflüssigkeiten zu beobachten (5.17 a). Ab einer Erhöhung des HMDSO-Anteils um 10 % ist wieder eine Zunahme des Kontaktwinkels zu beobachten, d.h. die Hydrophilie nimmt wieder ab bzw. die Hydrophobie zu. Für HMDSO-Anteile von 10 % - 80 % erreicht der Kontaktwinkel für alle drei Testflüssigkeiten jeweils ein Plateau, dessen Wert ähnlich dem nach der Modifikation mit reinem Argon-Plasma ist, und befindet sich in der Sättigung. Diese Werte liegen aber mit $\approx 102^\circ$, 106° bzw. 85° unter denen des unbehandelten PE-Pulvers. In diesem Fall hat nicht nur eine Oberflächenmodifikation, sondern auch eine Verkapselung der PE-Pulveroberfläche (Umschließen des PE-Pulvers mit einer Polymermatrix) stattgefunden, welche den Kontaktwinkel wieder leicht ansteigen lässt.

Nach Hegemann et al. [13] erhält man bei einem geringen HMDSO-Anteil im Prozessgas quarzähnliche SiO_x -Filme auf der modifizierten Oberfläche mit hohem Sauerstoff- und niedrigem Kohlenstoffgehalt. Dieser hohe Sauerstoffgehalt verursacht die deutliche Verbesserung in der Benetzbarkeit der Oberfläche, wie auch in Abbildung 5.17 a deutlich wird. Bei einem hohen HMDSO-Anteil werden polymerähnliche SiO_x -Filme auf der Oberfläche gebildet, welche wiederum eine



(a) Kontaktwinkel, abhängig vom HMDSO-Anteil.



(b) Oberflächenenergie und ihre polaren und dispersen Anteile, abhängig vom HMDSO-Anteil.

Abbildung 5.17: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie von plasmabehandelten PE-Pulver in Abhängigkeit vom HMDSO-Anteil im Argon-Plasma.

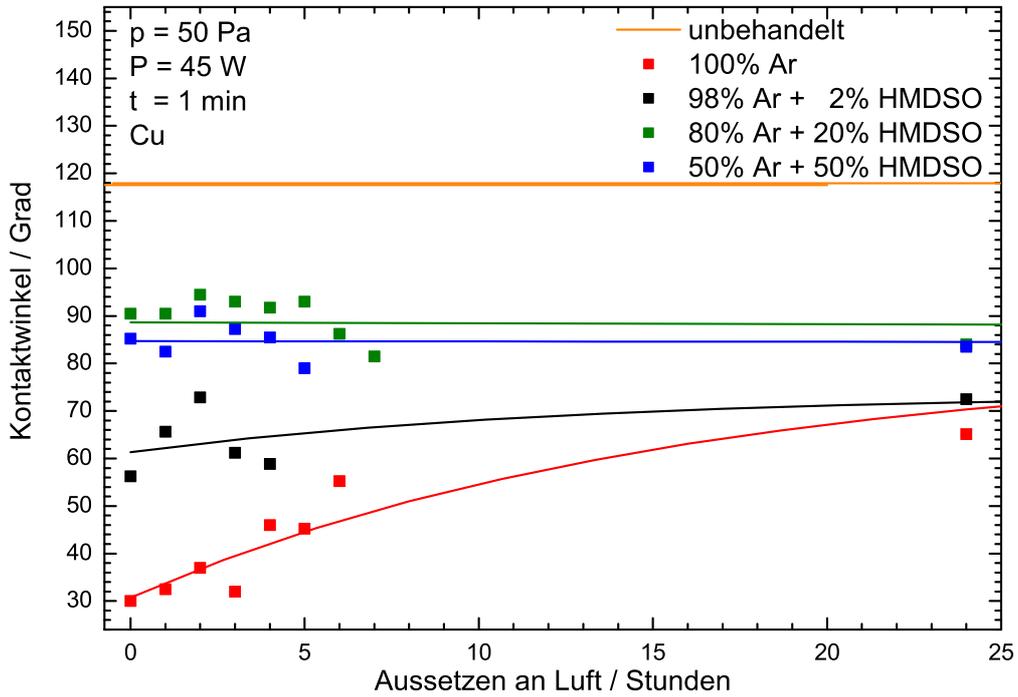
schlechtere Benetzbarkeit der Oberfläche bedeuten.

In Abbildung 5.17 b ist ein analoger Verlauf der Oberflächenenergie (Kapitel 3.2.2) des plasma-behandelten PE-Pulvers zu 5.17 a zu beobachten, wobei sich Kontaktwinkel und Oberflächenenergie gegenläufig verhalten. Für geringe HMDSO-Anteile (2 % - 8 %) können relativ hohe Oberflächenenergien von bis zu $\approx 28 \text{ mJ/m}^2$ erreicht werden, die mit steigendem HMDSO-Anteil abnehmen. Neben der totalen Oberflächenenergie sind auch die einzelnen dispersen und polaren Anteile dargestellt. Bei geringen HMDSO-Anteilen im Prozessgas ist der polare Anteil der Oberflächenenergie deutlich höher als der disperse, wodurch die bessere Benetzbarkeit des PE-Pulvers in diesem Bereich bestätigt wird. Der polare Anteil nimmt mit zunehmendem HMDSO-Anteil ab. Der disperse Anteil der Oberflächenenergie ist anfangs gering, nimmt mit steigendem HMDSO-Anteil zu und verursacht so die wiederkehrende Hydrophobierung.

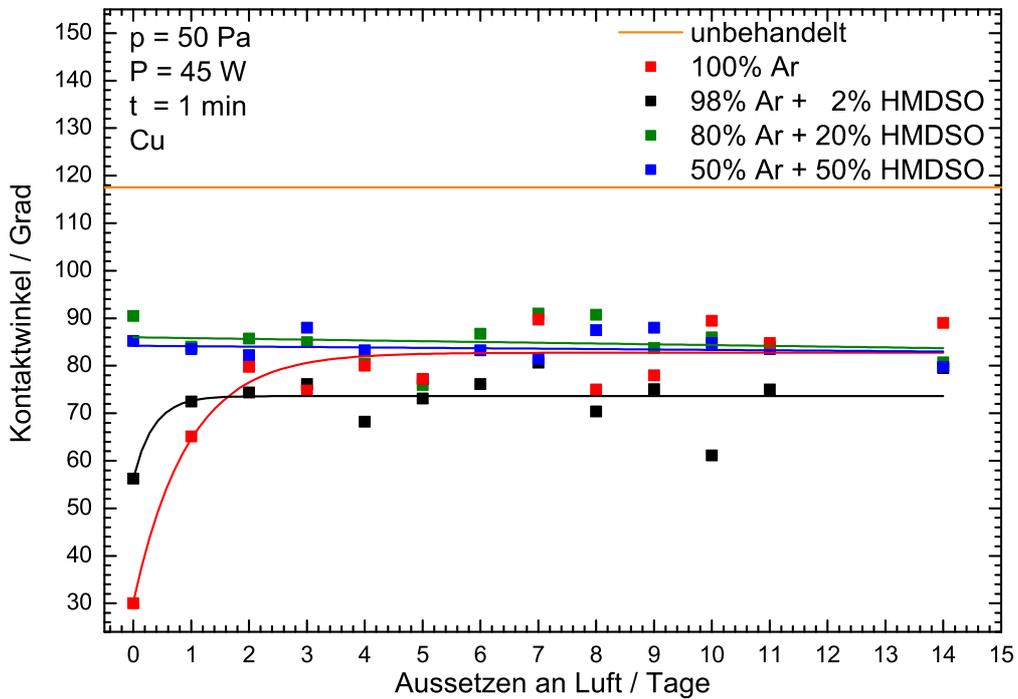
Die **Langzeitstabilität (Alterung)** der Ar/HMDSO-Plasmamodifikation wird mit Kontaktwinkelmessungen an PE-Folien untersucht. Die PE-Folie wird für die Plasmabehandlung mit Hilfe eines entsprechenden Halters von oben in die Hohlkathode gehängt. Nach der Modifikation mit Plasmen verschiedener Prozessgaszusammensetzungen (HMDSO-Anteile 0 %, 2 %, 20 % und 50 %) wird die PE-Folie der Umgebungsluft ausgesetzt. Die jeweiligen Kontaktwinkel werden direkt nach der Plasmabehandlung gemessen und danach erst stündlich in vier bis sieben Zeitintervallen, später dann täglich. Als Testflüssigkeit für die Kontaktwinkelmessungen wird nur das destillierte Wasser verwendet, da mit dieser eine direkte Aussage zur Hydrophilie der Oberfläche gemacht werden kann und verschiedene Testflüssigkeiten auf einer einzigen Substratoberfläche diese kontaminieren könnten.

Direkt nach der Plasmabehandlung ist der Kontaktwinkel mit 30° für reines Argon-Plasma am geringsten. Nach der Beimischung von HMDSO zum Argon steigt der Kontaktwinkel wie oben beschrieben wieder an.

Werden die modifizierten PE-Folien der Umgebungsluft ausgesetzt, kann eine Veränderung im Kontaktwinkel beobachtet werden. Je länger die Proben der Umgebung ausgesetzt sind, desto größer wird der Kontaktwinkel und die Benetzbarkeit der PE-Pulveroberfläche nimmt wieder ab. Für reines Argon-Plasma und sehr geringe HMDSO-Beimischungen ist ein starker Anstieg des Kontaktwinkels innerhalb der ersten 24 Stunden zu beobachten (Abbildung 5.18 a). Nach Chatelier et al. [181] diffundieren die auf der Oberfläche während und nach der Plasmabehandlung gebildeten funktionellen Gruppen nach dem Aussetzen der PE-Folie an Luft von der Oberfläche weg ins Innere und es bildet sich eine heterogene Mischung aus polaren und unpolaren Gruppen an der Oberfläche als Konsequenz von Rotations- und Translationsbewegungen. Werden größere HMDSO-Anteile von 20 % oder 50 % dem Argon-Plasma beigemischt, kann ein solcher Alterungseffekt in Form von einer Zunahme des Kontaktwinkels nicht beobachtet werden (Abbildung 5.18 b); der Kontaktwinkel bleibt in einem Zeitraum von 14 Tagen nahezu konstant. D.h. je größer der HMDSO-Anteil, desto geringer ist der Alterungseffekt bzw. tritt gar nicht auf. Dieses Verhalten kann auf die auftretende Verkapselung der PE-Oberfläche bei einem HMDSO-Anteil größer als 10 % zurückgeführt werden.



(a) Änderung des Kontaktwinkels innerhalb der ersten 24 Stunden.



(b) Änderung des Kontaktwinkels innerhalb von 14 Tagen.

Abbildung 5.18: Kontaktwinkel der plasmamodifizierten PE-Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit, der die PE-Oberfläche an Luft ausgesetzt war.

6 Diskussion und Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist eine neuartige Kombination aus **Wendelförderer mit Hohlkathodenglimmentladung** als Plasmaquelle (Kapitel 4.1) für die Modifikation bzw. das Abscheiden dünner funktioneller Schichten auf Pulveroberflächen, was zu einer **Verkapselung** führen kann, am Beispiel von Polyethylen (PE) untersucht worden. Dafür ist die Hohlkathodenglimmentladung diagnostisch zur Bestimmung typischer Plasmaparameter in Abhängigkeit von Druck, Leistung, Prozessgaszusammensetzung und Hohlkathodenmaterial (Kupfer, Aluminium und Edelstahl) untersucht worden, um geeignete Parameter für entsprechende Oberflächenmodifikationen zu erhalten.

Die Elektronendichte und Elektronentemperatur wurden mittels Langmuir-Sonde (Kapitel 5.1.2), der Energieeintrag vom Plasma auf eine Substratoberfläche mittels Thermosonde (Kapitel 5.1.3) und die aktiven Spezies im Plasma (angeregte Moleküle und Atome) mit der optischen Emissionsspektroskopie (Kapitel 5.1.4) untersucht.

Eine hohe Elektronendichte und Elektronentemperatur sind von Vorteil für die Plasmamodifikation, da so eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation des HMDSO-Moleküls im Plasma auftritt. Diese Dissoziationsprodukte können wiederum mit der Pulveroberfläche unter Bildung SiO_x -haltiger Schichten interagieren.

Die Langmuir-Sondenmessungen (Kapitel 5.1.3) haben gezeigt, dass die höchste Elektronendichte im Bereich der untersuchten Drücke von 10 Pa bis 100 Pa von ca. $1,6 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ bei einem Druck von 50 Pa erhalten werden kann. Würde der Druck weiter erhöht werden, können nicht mehr alle Elektronen wegen der nun vermehrt auftretenden Stöße innerhalb des Plasmabulks die Sonde erreichen und die Elektronendichte nimmt wieder ab.

Die leistungsabhängigen Messungen zeigen den erwarteten Anstieg der Elektronendichte mit zunehmender eingespeister Leistung, da dort mehr Elektronen durch die Wechselwirkungen der Plasmaspezies erzeugt werden. Jedoch ist bei zu hoher Leistung das Schmelzen des PE-Pulvers zu beobachten, so dass für die Plasmamodifikation zwar eine hohe eingespeiste Leistung gewählt werden sollte, da dort eine höhere Elektronendichte vorliegt, allerdings sollte sie unter dem für das Schmelzen des PE-Pulvers kritischen Bereich liegen.

Die Elektronentemperatur zeigt aufgrund zu großer Streuung der Messwerte keine eindeutige Abhängigkeit von Druck und eingespeister Leistung. Zusammenfassend betrachtet liegen die gemessenen Mittelwerte der Elektronentemperaturen mit ca. 0,8 eV (Kupfer), 1,0 eV (Edelstahl) und 1,7 eV (Aluminium) unter den typischen Werten für Niederdruckplasmen von 2 eV bis 5 eV. Da in einer Hohlkathodenentladung aber verschiedene Gruppen von Elektronen vorkommen (Kapitel 2.3.2), wird angenommen, dass die gemessenen Elektronen der Gruppe der dominanten, kalten Elektronen zugehörig sind, die u.a. auch für die Elektronendichte im Plasma verantwortlich sind.

Der Energieeintrag pro Fläche, der vom Plasma auf ein Substrat abfällt, wurde mittels einer

als Testsubstrat fungierenden Thermosonde untersucht (Kapitel 5.1.3). Er basiert auf der Differenzbestimmung zwischen der Änderung der Substrattemperatur beim Aufheizprozess (Plasma an) und Abkühlprozess (Plasma aus). Die Temperatur bzw. die thermischen Bedingungen auf der Oberfläche können die elementaren Prozesse wie chemische Reaktionen oder Adsorption und Desorption beeinflussen. Innerhalb der Hohlkathode kann der Energieeintrag axial auf der gesamten Länge als annähernd konstant angenommen werden. Zwar zeigen die Messkurven eine leichte Abnahme, je tiefer sich die Thermosonde in der Hohlkathode befindet, dieses Verhalten ist aber auf die Größe der Thermosonde und die dadurch hervorgerufene Störungen des Plasmas zurückzuführen.

Der höchste Energieeintrag hat sich für eine geerdete Sonde verglichen mit einer stromfreien (sich auf Floatingpotential befindenden) Sonde gezeigt. Da sich Elektronen- und Ionenstrom auf die Sonde ausgleichen, wird der Energieeintrag hauptsächlich durch Neutrale, Metastabile und Strahlung bewirkt; der Einfluss der Ladungsträger wie auch ihr Energieeintrag ist hier minimal. Bei einer geerdeten Sonde zieht diese Elektronen aus dem Plasma, welche zu einem erhöhten Energieeintrag verglichen mit einer floatenden Sonde führen.

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit einer floatenden Sonde, die dem durch die Hohlkathodenglimmentladung fallendem PE-Pulver entspricht, zeigte, dass bei kleinen Drücken der Energieeintrag am höchsten ist, da noch ausreichend Neutrale und Metastabile die Sondenoberfläche erreichen können. Mit steigendem Druck finden vermehrt Stoßprozesse im Plasma statt und der Energieeintrag nimmt aufgrund der abnehmenden Anzahl der die Sonde erreichenden Plasmaspezies ab.

Da mit einem Ar/HMDSO-Plasma versucht werden sollte, dünne siliziumoxidhaltige Schichten auf eine PE-Pulveroberfläche abzuscheiden, ist das Plasma mit der optischen Emissionsspektroskopie (OES) untersucht worden, um die bei der Dissoziation von HMDSO entstehenden Moleküle, die sich dann auf der Oberfläche ablagern, zu bestimmen (Kapitel 5.1.4). Als Gesamtdruck für die emissionsspektroskopischen Messungen ist nach den vorausgegangenen Untersuchungen 50 Pa gewählt worden, da hier die Elektronendichte maximal und auch der Energieeintrag noch ausreichend hoch war. Die eingespeiste Leistung betrug 45 W.

In einem reinen Argon-Plasma können die typischen Argon-Linien zwischen 700 nm und 950 nm, aber auch die von Wasserstoff und Sauerstoff mit der OES identifiziert werden. Der ebenfalls detektierte Wasserstoff stammt von Wasserrückständen an der Rezipienteninnenwand. Es können hierbei neben H_2 (454 nm - 465 nm und 580 - 650 nm) auch die Balmer-Linien H_α (656 nm), H_β (486 nm) und H_γ (434 nm) identifiziert werden. Ebenfalls befinden sich Rest-Umgebungssauerstoff bzw. Dissoziationsreste der Wasserrückstände im Plasma (O bei 777 nm).

Beim sukzessiven Erhöhen des HMDSO-Anteils und dadurch auch Verringern des Argon-Anteils im Plasma bilden sich die HMDSO-typischen Emissionslinien von CH, OH, SiH und SiO aus, deren Intensität mit steigendem HMDSO-Anteil zunimmt, wohingegen die der Argon-Linien abnimmt. Auffällig ist dabei, dass die Wasserstoff-Linien der Balmer-Serie trotz des zusätzlichen

Wasserstoffs, welcher aufgrund der leichten Abspaltung vom HMDSO-Molekül erwartet wird, an Intensität abnehmen. Allerdings ist Wasserstoff sehr reaktiv und reagiert möglicherweise schneller mit anderen Gasspezies als es vom Spektrometer detektiert werden kann. Des Weiteren können bei 337 nm, 357 nm und 380 nm noch Stickstoff-Linien beobachtet werden, die auf atmosphärische Reste im Rezipienten und dem HMDSO-Verdampfer schließen lassen.

Die deutlich ausgeprägteren Emissionslinien von CH, verglichen mit denen von SiO, lassen sich auf die zum Aufbrechen der Bindungen benötigten geringeren Energien von 3,5 eV statt 8,3 eV für die SiO-Bindung zurückführen [168].

Nachdem mit den plasmadiagnostischen Methoden geeignete Bedingungen für die Modifikation der PE-Pulveroberfläche mittels Ar/HMDSO-Plasma geschaffen worden waren, wurde das PE-Pulver mit Plasmen verschiedener Ar/HMDSO-Mischungsverhältnisse modifiziert. Die chemische Zusammensetzung der plasmabehandelten Oberfläche ist mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) (Kapitel 5.2.1) und die Änderung der Benetzbarkeit bzw. Oberflächenenergie mit Kontaktwinkelmessungen untersucht (Kapitel 5.2.2) worden.

Mit den XPS-Messungen ist die chemische Oberflächenzusammensetzung für unbehandeltes PE-Pulver und ausgewählte plasmamodifizierte PE-Pulver mit HMDSO-Anteilen von 90 %/10 % bzw. 50 %/50 % im Ar/HMDSO-Plasma (Kapitel 5.2.1) untersucht worden. Zuerst wurden XPS-Übersichtsspektren zur Bestimmung der elementaren Oberflächenzusammensetzung erstellt und danach wurden die identifizierten Elemente-Peaks nochmals hochaufgelöst aufgenommen, um die verschiedenen funktionellen Gruppen zu bestimmen, die bei der Plasmamodifikation auf der PE-Pulveroberfläche entstanden sind. Bei dem unbehandelten PE-Pulver war wie zu erwarten nur Kohlenstoff auf der Oberfläche detektierbar. Nach der Plasmamodifikation mit einem Verhältnis von 90 %/10 % Ar/HMDSO konnten zunächst Silizium und Sauerstoff detektiert werden und der Kohlenstoffanteil hatte abgenommen. D.h. die Substratstruktur wurde unterdrückt und verschiedene funktionelle Gruppen wie C-O, C=O, SiC und SiO_x haben sich an der Oberfläche angelagert. Eine genauere Analyse des hochaufgelösten Silizium-Peaks lieferte zusätzlich die Identifikation der folgenden SiO_x-Gruppen: Si(-O)₁, Si(-O)₂, Si(-O)₃ und Si(-O)₄. Si(-O)₂ entspricht Siliziumoxid und Si(-O)₄ dem Quarz wegen der vier- bzw. zweiwertigen Valenz von Silizium bzw. Sauerstoff.

Bei einer Erhöhung des HMDSO-Anteils auf 50 % nehmen der Silizium- und Sauerstoffanteil ebenso wie der Kohlenstoffanteil weiter zu. Der Kohlenstoffanteil sollte eigentlich bei der weiteren Deposition SiO_x-haltiger Gruppen abnehmen, da die Substratstruktur weiter unterdrückt werden sollte. HMDSO enthält neben Silizium aber auch CH_x und eine Zunahme des Kohlenstoffanteils trotz erhöhtem HMDSO-Anteil lässt auf eine Deposition von CH_x-Gruppen auf der Oberfläche schließen. Es scheint eine optimale Zusammensetzung des Prozessgases mit einem HMDSO-Anteil kleiner als 50 % zu geben, die einen minimalen Kohlenstoffgehalt auf der Oberfläche bewirkt.

Die erfolgreiche Deposition von silizium- und sauerstoffhaltigen Gruppen konnte mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie klar nachgewiesen werden. Die auf der PE-Pulveroberfläche

gebildeten verschiedenen funktionellen Gruppen sollten eine Änderung, in diesem Fall eine Verbesserung der Benetzbarkeit, der Oberfläche bewirken. Dieses konnte mittels Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden.

Um auch die Oberflächenenergie nach der Plasmamodifikation bestimmen zu können, wurden für die Kontaktwinkelmessungen drei verschiedene Testflüssigkeiten verwendet (Wasser, Glycerin und Ethylenglykol) (Kapitel 5.2.2). Die Änderungen in der Benetzbarkeit der modifizierten PE-Pulveroberfläche wurden in Abhängigkeit vom HMDSO-Anteil im Argon-Plasma bestimmt. Bei Verwendung eines Ar/HMDSO-Plasmas mit einem HMDSO-Anteil von 2 % konnte ein wesentlich geringerer Kontaktwinkel entsprechend einer besseren Benetzbarkeit zwischen Oberfläche und Testflüssigkeit als bei unbehandeltem PE-Pulver gemessen werden. Dieser ist nach weiterer Zugabe von HMDSO zum Argon ab einem Anteil von ca. 10 % wieder angestiegen und gelangte in einen Sättigungsbereich, welcher aber noch unter dem Wert des unbehandeltem PE-Pulvers lag. D.h. bei geringem HMDSO-Anteil ($< 10\%$) kann eine gut benetzbare bzw. hydrophile Oberfläche nach der Plasmamodifikation erhalten werden. Dieses Verhalten korreliert auch mit den Ergebnissen aus der Oberflächenenergieberechnung. Die gesamte Oberflächenenergie ist bei geringen HMDSO-Anteilen im Plasma von $< 10\%$ noch hoch und nimmt mit steigendem HMDSO-Anteil ab. Dieser Verlauf war auch bei dem polaren Anteil der Oberflächenenergie zu beobachten und bestätigt die zuvor dargestellte Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom HMDSO-Anteil, da Kontaktwinkel und Oberflächenenergie sich gegenläufig zueinander verhalten. Der disperse Anteil war bei geringem HMDSO-Anteil am kleinsten und nahm mit steigendem HMDSO-Anteil zu, wobei der Wert des dispersen Anteils ab ca. 20 % HMDSO annähernd dem des polaren war. Für geringe HMDSO-Anteile erhält man quarzähnliche SiO_x -haltige Filme, die viel Sauerstoff und wenig Kohlenstoff enthalten, wohingegen man bei hohen HMDSO-Anteilen im Prozessgas eine Verkapselung mit polymerähnlichen SiO_x -haltigen Filmen erhält [13]. Dieses Verhalten kann mit den niedrigen Kontaktwinkeln bzw. höheren Oberflächenenergien des PE-Pulver bei HMDSO-Anteilen kleiner 10 % und hohen Kontaktwinkeln bzw. niedrigen Oberflächenenergien bei HMDSO-Anteilen größer 10 % erklärt werden. Im ersten Fall erhält man sauerstoffhaltige und somit polarere und hydrophilere Schichten und im anderen Fall aufgrund der Polymerähnlichkeit der Schichten auch die für diese typischen unpolaren, hydrophoben Eigenschaften, welche zu einer Verkapselung des PE-Pulvers führen.

Die Behandlung von Pulvern in einem Ar/HMDSO-Plasma kann nicht nur zu einer Veränderung des Kontaktwinkels und der Oberflächenenergie führen, sondern auch die Fließfähigkeit verbessern [25, 182]. Die auf der PE-Pulveroberfläche abgeschiedenen SiO_x -haltigen Schichten erhöhen den Abstand der Partikel untereinander und reduzieren die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Partikeln, so dass eine erhöhte Fließfähigkeit des Pulvers erhalten werden kann. Das Pulver kann dann besser vermischt, gefördert oder dosiert werden und verhindert so das Blockieren, Verstopfen oder Behindern von industriellen Prozessen. Pulver neigen aufgrund ihrer schlechten Fließfähigkeit dazu, bei Lagerung zu verbacken (verkleben) und können somit

zu Problemen bei der Produktion oder auch zu Qualitätsschwankungen beim Endprodukt führen. Beim Plasmaspritzen (thermisches Beschichtungsverfahren zur Oberflächenbehandlung) wird Pulver in einen Plasmajet eingedüst und auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Besitzt das verwendete Pulver eine schlechte Fließfähigkeit, kann es die Düse des Plasmajets verstopfen und die Oberflächenbehandlung misslingt.

Die Langzeitstabilität der Plasmamodifikation ist an PE-Folienoberflächen für HMDSO-Anteile von 0 %, 2 %, 20 % und 50 % im Argon-Plasma untersucht worden. Für 0 % und 2 % HMDSO-Anteil war innerhalb der ersten sechs bzw. vier Stunden eine Verschlechterung der Benetzbarkeit (Zunahme des Kontaktwinkels) verglichen mit der direkt nach der Plasmabehandlung erhaltenen zu beobachten, bevor der Kontaktwinkel in einen Sättigungsbereich übergang, der für die untersuchten 14 Tage annähernd konstant blieb. D.h. die plasmamodifizierte PE-Folienoberfläche ist gealtert. Chatelier et al. [181] haben den Alterungsprozess einer modifizierten Oberfläche wie folgt erklärt: Die auf der Oberfläche während und nach der Plasmabehandlung gebildeten funktionellen Gruppen diffundieren nach dem Aussetzen an Luft von der Oberfläche ins Innere und es bildet sich eine heterogene Mischung aus polaren und unpolaren Gruppen an der Oberfläche als Konsequenz von Rotations- und Translationsbewegungen. D.h. da die gealterte Oberfläche eine Mischung aus polaren und unpolaren Gruppen ist, ist somit der Kontaktwinkel kleiner und die Benetzbarkeit der Oberfläche besser als bei einer unbehandelten, wo sich (fast) ausschließlich unpolare Gruppen auf der Oberfläche befinden. Bei einem hohen HMDSO-Anteil von 20 % bzw. 50 % konnte keine Änderung des Kontaktwinkels mit der Zeit nach dem Aussetzen an Luft beobachtet werden, da hier eine Verkapselung des PE aufgetreten ist, die eine netzartige Struktur aufgrund der Polymerähnlichkeit beinhaltet, wodurch das Diffundieren der polaren Gruppen ins Innere erschwert wird. Je höher also der HMDSO-Anteil im Plasma, desto geringer ist zwar die Verbesserung in der Benetzbarkeit bzw. die Oberflächenenergie der modifizierten PE-Folie, aber desto geringer ist auch der auftretende Alterungseffekt bzw. er ist gar nicht mehr vorhanden.

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit mit plasmadiagnostischen Messmethoden wie Langmuir-Sonde, Thermosonde und optischer Emissionsspektroskopie Parameterbereiche für Druck und Leistung für verschiedene Prozessgaszusammensetzungen untersucht werden und damit geeignete Randbedingungen für ein neuartiges Wendelförderer-Experiment zur Plasmamodifikation von PE-Pulver bestimmt werden. Dabei haben sich ein Druck von 50 Pa, eine möglichst hohe eingespeiste Leistung und ein hoher HMDSO-Anteil im Argon-Plasma als im untersuchten Bereich optimal herausgestellt. Hier konnten die höchste Elektronendichte sowie ein hoher Energieeintrag beobachtet werden, welche für die Modifikation förderlich sind. Für die eingespeiste Leistung ist ein Wert von 45 W gewählt worden, da hier der Energieeintrag schon relativ hoch ist und das PE-Pulver noch nicht thermisch zersetzt wird. Die Höhe des prozentualen HMDSO-Anteils ist abhängig von der gewünschten Schicht, die abgeschieden werden soll. Ein niedriger Anteil (< 10 %) bewirkt eine quarzähnliche Schicht, ein hoher Anteil (> 10 %) eine polymerähnliche Schicht. Die Untersuchungen ergaben so günstige Parameter

für die PE-Oberflächenmodifikation hinsichtlich Effektivität und Langzeitstabilität mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau.

Die im Plasma modifizierte Oberfläche des PE-Pulvers ist mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Kontaktwinkelmessungen untersucht worden. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnten verschiedene funktionelle Gruppen auf der modifizierten PE-Pulveroberfläche nachgewiesen werden, welche die Oberflächeneigenschaften wie Benetzbarkeit und somit auch die Oberflächenenergie positiv verändern können. Dies konnte durch Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden. Ein für technologische Anwendungen sehr wichtiger Aspekt, die Langzeitstabilität bzw. Alterung der plasmamodifizierten Oberflächen, konnte am Beispiel einer mit Ar/HMDSO-Plasma behandelten PE-Folie untersucht werden, wobei ein Alterungseffekt bei genügend hohem HMDSO-Anteil im Argon-Plasma aufgrund der auftretenden Verkapselung der Oberfläche nicht mehr zu beobachten war.

Für die Zukunft wäre es interessant, andere siliziumorganische Verbindungen wie Tetraethoxysilan (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$) zu verwenden und die auftretenden Effekte zu vergleichen. Außerdem sollte untersucht werden, ob bei Verwendung von Sauerstoff an Stelle von Argon im Ar/HMDSO-Plasma bei hohem HMDSO-Anteil ebenfalls kein erkennbarer Alterungseffekt mehr auftritt und der Kontaktwinkel auf einem geringeren Niveau gehalten werden kann, wie es bei Sauerstoff als Prozessgas verglichen mit Argon allgemein der Fall ist. Ebenso wäre es empfehlenswert mit einem Massenspektrometer die einzelnen Moleküle, die bei der Dissoziation von HMDSO im Argon-Plasma entstehen, zu identifizieren. Die modifizierten PE-Pulveroberflächen sollten für verschiedene HMDSO-Anteile mittels sondenmikroskopischer Methoden auf Unterschiede der Oberflächenstruktur untersucht werden, da die abgeschiedene Schicht sowohl organischen als auch anorganischen Charakter besitzen kann.

Abkürzungsverzeichnis

ASF	atomarer Sensitivitätsfaktor
Al	Aluminium
Ar	Argon
C	Kohlenstoff
CH ₃	Methyl
C ₂ H ₂	Acetylen
C ₂ H ₆	Ethan
C _x H _y	Kohlenwasserstoffe
CASING	engl. cross-linking by activated species of inert gas
(CH ₂) _n	Polyethylen
CH ₄	Methan
CO	Carbonylgruppe
CO ₂	Kohlendioxid
COC	Ether
COOH	Carboxylgruppe
Cu	Kupfer
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DC-HKGE	Gleichstrom-Hohlkathodenglimmentladung
EEDF	Elektronenenergieverteilungsfunktion
ES	Edelstahl
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HDPE	Polyethylene hoher Dichte
HKGE	Hohlkathodenglimmentladung
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
LDPE	Polyethylene geringer Dichte
N	Stickstoff
O / O ₂	Sauerstoff
OES	optische Emissionsspektroskopie
OFE	Oberflächenenergie
OH	Hydroxylgruppe
OML	engl. Orbital Motion Limited
PE	Polyethylen
PECVD	plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung

PTFE	Polytetrafluorethylen
Si	Silizium
SiH ₄	Silan
SiO _x	Siliziumoxid
SiO ₂	Siliziumdioxid
TEOS	Tetraethoxysilan
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	au	Wigner-Seitz-Radius
A		Konstante
A_p	m^2	Langmuir-Sondenfläche
A_s	m^2	Randschicht um Langmuir-Sonde
A_S	m^2	Substratoberfläche
b	m	Aufprallparameter
b_c	m	kritischer Aufprallparameter
B		Konstante
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit
c_p	J/kgK	Wärmekapazität der Partikel
C_S	J/K	Wärmekapazität des Substrats
d	m	Abstand/Durchmesser
dV	m^3	Volumenelement
e	C	Elementarladung
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
E_B	eV	Bindungsenergie
E_e	eV	Elektronenenergie
E_F	eV	Fermie-Energie
E_k	eV	kinetische Energie
$E_{k,l}$	eV	Energieniveau
E_p	eV	potentielle Energie
E_{th}	eV	thermische Energie
E	V/m	elektrisches Feld
F	N/m	Kraft
$f(v)$		Geschwindigkeitsverteilung
$F(U)$		Elektronenenergieverteilungsfunktion
g		statistisches Gewicht / Entartungsgrad
\hbar	Js	Plancksches Wirkungsquantum
H	kJ	Enthalpie des Substrats
i	eV	Ionenladung
I	A	Strom
I_e	A	Elektronenstrom
$I_{e,sat}$	A	Elektronensättigungsstrom
I_i	A	Ionenstrom

$I_{i,sat}$	A	Ionensättigungsstrom
J_{ads}	J/(sm ²)	Adsorptions-/Kondensationsenergiestromdichte
J_e	J/(sm ²)	Elektronenenergiestromdichte
J_{ein}	J/(sm ²)	Energiestromdichte
J_{ext}	J/(sm ²)	externe Energiestromdichte
J_i	J/(sm ²)	Ionenenergiestromdichte
J_n	J/(sm ²)	Neutralteilchenenergiestromdichte
J_{rad}	J/(sm ²)	Wärmestrahlungsenergiestromdichte
J_{react}	J/(sm ²)	Reaktionsenergiestromdichte
k	l/mols	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante
l	m	Länge
L	m	Systemgröße
m_{0e}	kg	Ruhemasse eines Elektrons
m_i	kg	Ionenmasse
n_e	m ⁻³	Elektronendichte
n_i	m ⁻³	Ionendichte
N	m ⁻³	Gesamtdichte
N_D		Plasmaparameter
N_ν	W/(m ² Hzsr)	Frequenzverteilungsfunktion
p	Pa	Druck
\dot{Q}_{aus}	W/m ²	Wärmeverlust
\dot{Q}_{ein}	W/m ²	Energieeintrag
r	m	Radius
R	J/(Kmol)	allgemeine Gaskonstante
r_p	m	Sondenradius
r_s	m	Schichtradius
t	s	Zeit
T	K oder °C	Temperatur
T_e	eV	Elektronentemperatur
T_i	eV	Ionentemperatur
T_m	K	Schmelzpunkttemperatur
T_n	eV	Neutralteilchentemperatur
T_{out}	°C	Temperatur der mitgerissenen Teilchen außerhalb der Entladung
T_S	K oder °C	Temperatur der Substratoberfläche
u	W/(m ³ sr)	Volumenstrahlungsdichte
u_ν	W/(m ² Hz sr)	spektrale Strahlungsdichte

U	V	Spannung, „Energie“ in der EEDF
U_{float}	V	Floatingpotential
U_p	V	Sondenpotential
U_S	V	Substratspannung
U_z	V	Zündspannung
v	m/s	Geschwindigkeit
V	V	Schichtpotential
W	J	Arbeit
x	m	Länge
z		Ionisationsstufe
Z		Ionenladung/Ordnungszahl

Griechische Buchstaben

α		1. Townsend-Koeffizient
β		Townsend-Koeffizient
χ_z	eV	Ionisierungsenergie im Zustand z
ϵ_0	F/m	Dielektrizitätskonstante
γ		2. Townsend-Koeffizient
Γ		Kopplungsparameter
λ	m	Wellenlänge
λ_D	m	Debye-Länge
ν	s ⁻¹	Frequenz
ω_p	s ⁻¹	Plasmafrequenz
Γ		Kopplungsparameter
π		Kreiszahl
ϕ	V	Potential
ϕ_{float}	V	Floatingpotential
ϕ_P	V	Plasmapotential
$\phi(r)$		Potentialverteilung
Φ_P	eV	Austrittsarbeit aus der Probe
Φ_{Spek}	eV	Austrittsarbeit aus dem Spektrometer
ρ	Ω/m	spezifischer Widerstand
ρ_p	kg/m ⁻³	Partikeldichte
σ	W / (m ² K ⁴)	Stefan-Boltzmann-Konstante
σ	mJ/m ²	Oberflächenspannung/-energie
σ_{ls}	mJ/m ²	Oberflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit

σ_s	mJ/m ²	Oberflächenenergie eines Festkörpers
σ^d	mJ/m ²	disperser Anteil der Oberflächenspannung/-energie
σ^p	mJ/m ²	polarer Anteil der Oberflächenspannung/-energie
τ	s	Stoßzeit
θ	°	Kontaktwinkel

Literatur

- [1] interpack - Processes and Packaging: Kunststoff - Eine Erfolgsstory, http://www.interpack.de/cipp/md_interpack/custom/pub/content,lang,1/oid,10341/ticket,g_u_e_s_t/local_lang,1/~Kunststoff._Eine_Erfolgsstory.html (02/2010).
- [2] Plastics Europe: Kunststoff - Werkstoff des 21. Jahrhunderts, http://www.kunststoffland-nrw.de/modules/kln_infomaterial/files/1972206dc70263b.pdf (02/2010).
- [3] C. Arpagaus: *Plasma Surface modification of polymer powders in a downer reactor*. Doktorarbeit, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (2005).
- [4] K.S. Chen, N. Inagaki, K. Katsuura: *Preliminary experiment of surface hardening of polymers by glow discharge polymerization*. J. Appl. Poly. Sci. **27**, 4655 (1982).
- [5] N. Schwarzer: *Coating design due to analytical modelling of mechanical contact problems on multilayer systems*. Surf. Coat. Technol. **133**, 397 (2000).
- [6] T.S. Ramu, M.R. Wertheimer, J.E. Klemberg-sapieha: *Dielectric-properties of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films: 1. complex permittivity*. Ieee Transactions on Electrical Insulation **21**, 549 (1986).
- [7] A.S. Grüniger: *Deposition of SiO_x diffusion barriers on flexible packaging materials by plasma enhanced chemical vapor deposition*. Doktorarbeit, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (2004).
- [8] G. Kienel (Ed.): *Vakuumbeschichtung 4: Anwendungen Teil 1 : Vergleich der verwendeten Verfahren - elektrische Widerstandsschichten - supraleitende Schichten - dünne Schichten für Optik, Mikroelektronik, Optoelektronik, Mikromechanik - Solarzellen*. VDI-Verlag, Düsseldorf (1993).
- [9] L. Martinu, J.E. Klemberg-Saohieha, M.R. Wertheimer: *Dual-mode microwave/radio frequency plasma deposition of dielectric thin films*. Appl. Phys. Lett. **54**, 2645 (1989).
- [10] S.M. Han, E.S. Aydil: *Study of surface reactions during plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ from SiH₄, O₂ and Ar plasma*. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 2062 (1996).
- [11] C.P. Chang, C.S. Pai, J.J. Hsieh: *Ion and chemical radical effects on the step coverage of plasma enhanced chemical vapor deposition tetraethylorthosilicate films*. J. Appl. Phys. **67**, 2119 (1990).
- [12] K. Inomata, H. Ha, K.A. Chaudhary, H. Koinuma: *Open air deposition of SiO₂ film from a cold plasma torch of tetramethoxysilane-H₂-Ar system*. Appl. Phys. Lett. **64**, 46 (1994).

- [13] D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel: *Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas*. Surf. Coat. Technol. **116**, 1033 (1999).
- [14] N. Inagaki, S. Tasaka, H. Abe: *Surface modification of polyethylene powder using plasma reactor with fluidized bed*. J. Appl. Polym. Sci. **46**, 595 (1992).
- [15] C. Vivien, C. Wartelle, B. Mutel, J. Grimblot: *Surface property modification of a polyethylene powder by coupling fluidized bed and far cold remote nitrogen plasma technologies*. Surf. Interf. Analys. **34**, 575 (2002).
- [16] S.H. Park, S.D. Kim: *Plasma surface treatment of HDPE powder in a fluidized bed reactor*. Polymer Bulletin **33**, 249 (1994).
- [17] B. Mutel, M. Bigan, H. Vezin: *Remote nitrogen plasma treatment of a polyethylene powder - optimisation of the process by composite experimental designs*. Appl. Surf. Sci. **239**, 25 (2004).
- [18] F. Bretagnol, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, G. Lorang, J. Amouroux: *Surface modification of polyethylene powder by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor*. Reactive & Functional Polym. **61**, 221 (2004).
- [19] G. Chen, S. Chen, M. Zhou, W. Feng, W. Gu, S. Yang: *Application of a novel atmospheric pressure plasma fluidized bed in the powder surface modification*. J. Phys. A: Appl. Phys. **39**, 5211 (2006).
- [20] G. Chen, S. Chen, W. Feng, W. Chen, S. Yang: *Surface modification of the nanoparticles by an atmospheric room-temperature plasma fluidized bed*. Appl. Surf. Sci. **254**, 3915 (2008).
- [21] M. Kogoma, S. Hashimoto, K. Tanaka: *Surface modification of polyethylene powder by atmospheric pressure glow plasma*. J. Photopolym. Sci. Technol. **19**, 231 (2006).
- [22] K. Rieß, P. Luhe, S. Marinow: *Strukturmodifizierung von Polyethylen durch plasmagepfropfte Acrylsäuregruppen*. Matwiss. u. Werkstofftech. **28**, 7741 (1997).
- [23] S.P. Godfrey, E.J. Kinmond, J.P.S. Badyal: *Plasmachemical functionalization of porous polystyrene beads*. Chem. Mater. **13**, 513 (2001).
- [24] C. Arpagus, A. Rossi, P. Rudolf von Rohr: *Short-time plasma surface modification of HDPE powder in a plasma downer-reactor process, wettability improvement and ageing effects*. Appl. Surf. Sci. **252**, 1581 (2005).
- [25] A. Sonnenfeld, A. Spillmann, C. Arpagus, P. Rudolf von Rohr: *Application of plasma surface treatment to solid-state microscopic particulates*. Plasma Process. Polym. **6**, 170 (2009).

- [26] M. Rasche: *Erweiterte Anwendung von Polymeren durch Oberflächenbehandlung*. Dünne Schichten **1/2**, 26 (1990).
- [27] N. Sullivan, M.C. Branch, M. Strobel, J. Park, M. Ulsh, B. Leys: *The effects of an impingement surface and quenching on the structure of laminar premixed flames*. Combust. Sci. and Tech. **158**, 115 (2000).
- [28] L.S. Penn, H. Wang: *Chemical modification of polymer surfaces: A review*. Poly. for Adv. Technol. **5**, 809 (1994).
- [29] M. Gebauer, K. Bühler: *Maßgeschneiderte Polyolefine*. Kunststoffe **82**, 1 (1992).
- [30] K.E. Geckeler, R. Gebhardt, H. Grünwald: *Surface modification of polyethylene by plasma grafting with styrene for enhanced biocompatibility*. Naturwissenschaften **84**, 150 (1997).
- [31] Ch. Gruner, B. Rapp, H.-J. Zimmermann: *Problemlösungen beim Lackieren von Polypropylen-Blends*. Poly. for Adv. Technol. **9**, 802 (1992).
- [32] C.-M. Chan, T.-M. Ko, H. Hiraoka: *Polymer surface modification by plasmas and photons*. Surface Science Reports **24**, 1 (1996).
- [33] K.L. Tan, L.L. Woon, H.K. Wong, E.T. Kang, K.G. Neoh: *Surface modification of plasma-pretreated poly(tetrafluoroethylene) films by graft copolymerization*. Macromolecules **26**, 2832 (1993).
- [34] F. Hochart, J. Levalois-Mitjaville, R. De Jaeger, L. Gengembre, J. Grimblot: *Plasma surface treatment of polyacrylonitrile films by fluorocarbon compounds*. Appl. Surf. Sci. **142**, 547 (1999).
- [35] G. Borcia, N.M.D. Brown: *Hydrophobic coatings on selected polymers in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1927 (2007).
- [36] S.M. Mukhopadhyay, P. Joshi, S. Datta, J.G. Zhao P. France: *Plasma assisted hydrophobic coatings on porous materials: influence of plasma parameters*. J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 1927 (2002).
- [37] J.-W. Kim, Y.-S. Kim, H.-S. Choi: *Thermal characteristics of surface-crosslinked high density polyethylene beads as a thermal energy storage material*. Korean J. Chem. Eng. **19**, 623 (2002).
- [38] G.K. Wolf: *Modification of chemical properties of materials by ion beam mixing and ion beam assisted deposition*. J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1757 (1992).
- [39] R.K.Y. Fu, I.T.L. Cheung, Y.F. Mei, C.H. Shek, G.G. Siu, P.K. Chu, W.M. Yang, Y.X. Leng, Y.X. Huang, X.B. Tian, S.Q. Yang: *Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation*. Nucl. Instrum. Meth. B **237**, 417 (2005).

- [40] W. Zhang, P.K. Chu, J. Ji, Y. Zhang, R.K.Y. Fu, Q. Yan: *Antibacterial properties of plasma-modified and triclosan or bronopol coated polyethylene*. *Polymer* **47**, 931 (2006).
- [41] E.M. Liston: *Plasma treatment for improved bonding: a review*. *J. Adhesion* **30**, 199 (1989).
- [42] J. Friedrich, I. Loeschcke, J. Gahde, K. Richte: *Untersuchung zur Plasmaätzung von Polymeren*. *Acta Polymerica* **32**, 337 (1981).
- [43] M.R. Wertheimer, A.C. Fozza, A. Holländer: *Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation*. *Nucl. Instrum. Meth. B* **151**, 65 (1999).
- [44] H.K. Yasuda, Y.S. Yeh, S. Fusselman: *A growth mechanism for the vacuum deposition of polymeric materials*. *Pure Appl. Chem.* **63**, 1689 (1990).
- [45] R. d'Agostino, P. Favia, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato, F. Arefi-Khonsari (Eds.): *Advanced Plasma Technology*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2008).
- [46] R.H. Hansen, H. Schonhorn: *A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding*. *Polymer Letters* **4**, 203 (1966).
- [47] H. Schonhorn, R.H. Hansen: *Surface treatment of polymers for adhesive bonding*. *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1461 (1967).
- [48] P.J.C. Chappell, J.R. Brown, G.A. George, H.A. Willis: *Surface modification of extended chain polyethylene fibres to improve adhesion to epoxy and unsaturated polyester resins*. *Surf. Interface Analys.* **17**, 143 (1991).
- [49] K.L. Tan, L.L. Woon, H.K. Wong, E.T. Kang, K.G. Neoh: *Surface modification of plasma-pretreated poly(tetrafluoroethylene) films by graft copolymerization*. *Macromolecules* **26**, 2832 (1993).
- [50] R.R. Deshmukh, N.V. Bhat: *The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films*. *Mater. Res. Innovat.* **7**, 283 (2003).
- [51] M. Mona, E. Occhiello, F. Garbassi: *Surface characterization of plasma-treated PTFE*. *Surf. Interface Analys.* **16**, 412 (1990).
- [52] S. O'Kell, T. Henshaw, G. Farrow, M. Aindow, C. Jones: *Effects of low-power plasma treatment on polyethylene surfaces*. *Surf. Interface Analys.* **23**, 319 (1995).
- [53] B.V.Tkachuk, V.V. Bushin, V.M. Kolotyrykin, N.P. Smetankina: *Polymerization of organo-silicon compounds on a metal surface using a glow discharge*. *Poly. Sci. USSR* **9**, 2281 (1967).

- [54] S.Y. Park, N. Kim: *Mechanism and kinetics of organosilicon plasma polymerization*. J. Appl. Polym. Sci.: Poly. Symp. **46**, 91 (1990).
- [55] A. Shoji, T. Adachi, M. Tsuchiya, M. Fujishima, D.S. Kumar, Y. Yoshida: *Halogen plasma treatment of polyethylene surfaces*. J. Photopolym. Sci. Technol. **2**, 251 (2005).
- [56] D.D. Pappas, A.A. Bujanda, J.A. Orlicki, R.E. Jensen: *Chemical and morphological modification of polymers under a helium oxygen dielectric barrier discharge*. Surf. Coat. Technol. **203**, 830 (2008).
- [57] C.-S. Ren, K. Wang, Q.-Y. Nie, D.-Z. Wang, S.-H. Guo: *Surface modification of PE film by DBD plasma in air*. Appl. Surf. Sci. **255**, 3421 (2008).
- [58] R. Foerch, N.S. McIntyre, R.N.S. Sodhi, D.H. Hunter: *Nitrogen plasma treatment of polyethylene and polystyrene in a remote plasma reactor*. J. Appl. Polym. Sci. **40**, 1903 (1990).
- [59] R. Foerch, D. Johnson: *XPS and SSIMS analysis of polymers: the effect of remote nitrogen plasma treatment on polyethylene, poly(ethylene vinyl alcohol) and poly(ethylene terephthalate)*. Surf. Interface Analys. **17**, 847 (1991).
- [60] R. Foerch, D.H. Hunter: *Remote nitrogen plasma treatment of polymers: polyethylene, nylon 6,6, poly(ethylene vinyl alcohol), and poly(ethylene terephthalate)*. J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem. **30**, 279 (1992).
- [61] U. Plawky, M. Londschien, W. Michaeli: *Surface modification of polyethylene fibers treated in an oxygen microwave plasma*. Acta Polymer. **47**, 112 (1996).
- [62] S. Guruvenket, G.M. Rao, M. Komath, A.M. Raichur: *Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene*. Appl. Surf. Sci. **236**, 287 (2004).
- [63] J. Behnisch, A. Holländer, H. Zimmermann: *Surface modification of polyethylene by remote dc discharge plasma treatment*. J. Appl. Polym. Sci. **49**, 117 (1993).
- [64] M. Pascual, R. Sanchis, L. Sánchez, D. García, R. Balart: *Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film using corona discharge plasma for technological applications*. J. Adhes. Sci. Technol. **22**, 1425 (2008).
- [65] K.S. Kim, C.M. Ryu, C.S. Park, G.S. Sur, C.E. Park: *Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy*. Polymer **44**, 6287 (2003).
- [66] M.L. Lehocky, H. Drnovska, B. Lapcikova, A.M. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, L. Lapcik, Jr: *Plasma surface modification of polyethylene*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **222**, 125 (2003).

- [67] S.K. Øiseth, A. Krozer, B. Kasemo, J. Lausma: *Surface modification of spin-coated high-density polyethylene films by argon and oxygen glow discharge plasma treatments*. Appl. Surf. Sci. **202**, 92 (2002).
- [68] L.-S. Shi, L.-Y. Wang, Y.-N. Wang: *The investigation of argon plasma surface modification to polyethylene: Quantitative ATR-FTIR spectroscopic analysis*. European Polym. J. **42**, 1625 (2006).
- [69] J.G.A. Terlingen, H.F.C. Gerritsen, A.S. Hoffman, J. Feijen: *Introduction of functional groups on polyethylene surfaces by a carbon dioxide plasma treatment*. J. Appl. Polym. Sci. **57**, 969 (1995).
- [70] C. Bayer, M. Karches, A. Matthews, P. Rudolf von Rohr: *Plasma enhanced chemical vapor deposition on powders in a low temperature plasma fluidized bed*. Chem. Eng. Technol. **21**, 427 (1998).
- [71] J. Kodaman, R. Foerch, N.S. McIntyre, G.S.P. Castle: *Effect of plasma treatment on the triboelectric properties of polymer powders*. J. Appl. Phys. **74**, 4026 (1993).
- [72] H. Kersten, P. Schmetz, G.M.W. Kroesen: *Surface modification of powder particles by plasma deposition of thin metallic films*. Surf. Coat. Technol. **108-109**, 507 (1998).
- [73] A. Dinklage, T. Klinger, G. Marx, L. Schweikhard (Eds.): *Plasma physics: Confinement transport and collective effects*. Springer Verlag, Berlin (2005).
- [74] R. Seeliger: *Einführung in die Physik der Gasentladungen*. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig (1934).
- [75] Y.P. Raizer: *Gas discharge physics*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1991).
- [76] F. Paschen: *Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz*. Annalen der Physik **273**, 69 (1889).
- [77] G. Hertz, R. Rompe: *Einführung in die Plasmaphysik und ihre technischen Anwendungen*. Akademie-Verlag, Berlin (1968).
- [78] K. Wojaczek: *Über die kontrahierte Entladungssäule in Edelgasen bei mittleren Drücken*. Beitr. Plasmaphys. **6**, 211 (1966).
- [79] D. Venzke, E. Hayess, K. Wojaczek: *Ähnlichkeitsbeziehungen für Entladungssäulen in Edelgasen bei mittleren Drücken*. Beitr. Plasmaphys. **6**, 365 (1966).
- [80] D. Venzke, E. Hayess, K. Wojaczek: *Das Ähnlichkeitsgesetz für quasineutrale, anisotherme Entladungssäulen*. Beitr. Plasmaphys. **9**, 333 (1969).

- [81] Z. Hubička: *Hollow cathodes and plasma jets for thin film deposition*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2008).
- [82] J.H. Lee, K.J. Jeong: *Measurements of plasma characteristics of the hollow cathode discharge*. J. Phy. Soc. Japn. **72**, 2530 (2003).
- [83] D.M. Goebel, A.T Forrester: *Plasma studies on a hollow cathode, magnetic multipole ion source for neutral beam injection*. Rev. Sci. Instr. **53**, 810 (1982).
- [84] G. Rohrbach, A. Lunk: *Characterization of plasma conditions in a hollow cathode arc evaporation device*. Surf. COat. Technol. **123**, 231 (2000).
- [85] L. Bárdoš, H. Baránková, Y.A. Lebedev: *Performance of radio frequency hollow cathodes at low gas pressures*. Surf. COat. Technol. **163**, 654 (2003).
- [86] E.I. Toader, W.G. Graham, C.M. Mahony, P.G. Steen: *Characterization of a high-density, direct-current reflex discharge plasma source operating in Ar and N₂*. Rev. Sci. Instr. **73**, 2974 (2002).
- [87] A. Piel: *Einführung in die Plasmaphysik - Vorlesungsskript*. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1999).
- [88] H.M. Mott-Smith, I. Langmuir: *The theory of collectors in gaseous discharges*. Phys. Rev. **28**, 727 (1926).
- [89] M. Hirt: *Messung der Ionenreibungskraft an frei fallenden Partikeln in einem Plasma*. Doktorarbeit, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2003).
- [90] F.F. Chen: *Introduction to plasma physics and controlled fusion*. Plenum Press, New York (1984).
- [91] L. Schott: *Plasma diagnostics*. AIP Press, New York (1995).
- [92] A. Grill: *Cold plasmas in materials and fabrication - from fundamentals to applications*. IEEE Press, New York (1993).
- [93] M.J. Druyvesteyn: *Der Niedervoltbogen*. Z. Phys. **64**, 781 (1930).
- [94] M. Klindtworth: *Fundamentals and applications of langmuir probe diagnostics in complex plasmas*. Doktorarbeit, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2004).
- [95] J.E. Allen: *Probe Theory - The orbital motion approach*. Physica Scripta **45**, 497 (1992).

- [96] J.E. Allen, R.L.F. Boyd, P. Reynolds: *The collection of positive ions by a probe immersed in a plasma*. Proc. Phys. Soc. **70**, 297 (1956).
- [97] L. Tonks, I. Langmuir: *A general theory of the plasma of an arc*. Phys. Rev. **34**, 876 (1929).
- [98] D. Bohm, E.H.S. Burhop, H.S.W. Massey: *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*. McGraw-Hill, New York (1949).
- [99] I.H. Hutchinson: *Principles of plasma diagnostics*. Cambridge University Press, New York (2002).
- [100] T. Trottenberg: *Diagnostik mit Resonanzkegeln, Partikeleinschluss und staubakustische Wellen in magnetisierten komplexen Plasmen*. Doktorarbeit, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2006).
- [101] J.A. Thronton: *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure conditions and topography of thick sputtered coatings*. J. Vac. Sci. Technol. **1**, 666 (1974).
- [102] H.Deutsch, H. Kersten, A. Rutscher: *Basic mechanisms in plasma etching*. Contri. Plasma Phys. **29**, 263 (1989).
- [103] H.Deutsch, H. Kersten, S. Klagge, A. Rutscher: *On the temperature-dependence of plasma polymerisation*. Contri. Plasma Phys. **28**, 149 (1989).
- [104] S.D. Bernstein T.Y: Wong, R.W. Tustison: *Effects of substrate-temperature and angular position on the properties of ion-beam sputter-deposited Fe films on (100) GaAs substrates*. J. Vac .Sci. Technol. B **12**, 1605 (1995).
- [105] H. Brune, H. Roder, K. Bromann, K. Kern: *Kinetic processes in metal epitaxy studied with variable-temperature STM - Ag/Pt(111)*. Thin Solid Films **264**, 230 (1995).
- [106] K.H. Müller: *Modeling ion-assited deposition of CeO₂ films*. Appl. Phys. A **40**, 209 (1986).
- [107] H. Windischmann: *An intrinsic stress scaling law for Polychristalline thin-films prepared by ion-beam sputtering*. J. Appl. Phys. **62**, 1800 (1987).
- [108] R. Piejak, V. Godyak, B. Alexandrovich, N. Tishchenko: *Surface temperature and thermal balance of probes immersed in high density plasma*. Plasma Sourc. Sci. Technol. **7**, 590 (1998).
- [109] M. Andritschky, F. Guimaraes, V. Teixeira: *Energy deposition and substrate heating dureng magnetron sputtering*. Vacuum **44**, 809 (1993).
- [110] I. Hussla, K. Enke, H. Grünwald, G. Lorenz, H. Stoll: *Insitu silicon-wafer temperature-measurements durig rf argon-ion plasma-etching via fluoroptic thermometry*. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 889 (1987).

- [111] H. Kersten, H. Steffen, D. Vender, H.E. Wagner: *On the ion energy-transfer to the substrate during titanium deoision in a hollow cathode arc-discharge*. Vacuum **46**, 305 (1995).
- [112] H. Kersten, E. Stoffels, W.W. Stoffels, M. Otte, C. Csambal, H. Deutsch, R. Hippler: *Energy influx from a rf plasma to a substrate during plasma processing*. J. Appl. Phys. **87**, 3637 (2000).
- [113] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G.M.W. Kroesen, R. Hippler: *The energy balance at substrat surfaces during plasma processing*. Vacuum **63**, 385 (2001).
- [114] H. Kersten, D. Rhode, J. Bernst, H. Deutsch, R. Hippler: *Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe*. Thin Solid Films **377-378**, 585 (2000).
- [115] M. Stahl, T. Trottenberg, H. Kersten: *A calorimetric probe for plasma diagnostics*. Rev. Sci. Instrum. **81**, 023504 (2010).
- [116] M. Stahl: *Energiestrommessungen in Prozessplasmen*. Diplomarbeit, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik (Universität Kiel) (2009).
- [117] H. Frey (Ed.): *Vakuumbeschichtung 1: Plasmaphysik - Plasmadiagnostik - Analytik*. VDI-Verlag, Düsseldorf (1995).
- [118] G. Kirchhoff, R. Bunsen: *Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen: Erste Abhandlung*. Annalen der Physik und Chemie **186**, 161 (1860).
- [119] G. Kirchhoff, R. Bunsen: *Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen: Zweite Abhandlung*. Annalen der Physik und Chemie **189**, 337 (1861).
- [120] G. Kirchhoff: *Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht*. Annalen der Physik und Chemie **185**, 275 (1860).
- [121] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Effekt*. Ann. Physik **17**, 132 (1905).
- [122] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Physical Electronics)*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, USA (1992).
- [123] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg: *ESCA - Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*. Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis **20**, Ser. IV (1967).

- [124] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johanson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer: *ESCA Applied to Free Molecules*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1969).
- [125] D.A. Shirley: *High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*. *Phy. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [126] G. Beamson, D. Briggs: *High resolution XPS of organic polymers - The Scienta ESCA300 Database*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1992).
- [127] T. Young: *An essay on the cohesion of fluids*. *Philos. Trans. R. Soc. London* **95**, 65 (1805).
- [128] F.M. Fowkes: *Attractive forces at interfaces*. *Ind. Eng. Chem.* **56**, 40 (1964).
- [129] D.K. Owens, R.C. Wendt: *Estimation of the surface free energy of polymers*. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).
- [130] W. Rabel: *Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren*. *Farbe und Lacke* **77**, 997 (1971).
- [131] W.A. Zisman: *Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution*. *Adv. Chem. Ser.* **43**, 1 (1964).
- [132] S. Wu: *Polar and nonpolar interaction in adhesion*. *J. Adhesion* **5**, 39 (1973).
- [133] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.-B. Donnet: *Determination of the dispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and n-alkanes*. *J. Colloid. Interf. Sci.* **59**, 272 (1977).
- [134] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.-B. Donnet: *Determination of the nondispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to polar liquids*. *J. Colloid. Interf. Sci.* **59**, 277 (1977).
- [135] C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good: *Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems*. *Chem. Rev.* **88**, 927 (1988).
- [136] IMETER - MSB Breitwieser: *Oberflächenspannung/Grenzflächenspannung*, http://www.unimeter.net/interim/4_OberflSpannung_A.htm (02/2010).
- [137] ETH Zürich: *Tensiometrie*, <http://www.pci.unizh.ch/d/documents/Tensiometrie.pdf> (02/2010).
- [138] Universität Ulm: *Grundpraktikum „Makromolekulare Chemie“ Polymere Grenzflächen*, <http://www.uni-ulm.de/oc3/v28.pdf> (02/2010).

- [139] Universität Stuttgart: Vorlesungsversuche „Kapillarwirkung“, <http://www.pi1.uni-stuttgart.de/teaching/Vorlesungsversuche/V312.html> (02/2010).
- [140] E.W. Washburn: *The dynamics of capillary flow*. *Phy. Rev. Ser. 2* **17**, 273 (1921).
- [141] J.W. Dove, G. Buckton, C. Doherty: *A comparison of two contact angle measurement methodes and inverse gas chromatography to assess the surface energies of theophylline and caffeine*. *Int. J. Pharm.* **138**, 199 (1996).
- [142] B. Carlowitz: *Kunststoff-Tabellen*. Carl Hanser Verlag, München (1986).
- [143] HUG® Industrietechnik und Arbeitssicherheit GmbH: Polyethylen, <http://www.hug-technik.com/inhalt/fb/polyethylen.htm> (02/2010).
- [144] Logo-Plastic AG: Polyethylen, <http://www.logoplastic.ch/pdf/polyethylen.pdf> (02/2010).
- [145] Ohst Medical Technology, <http://www.ohst.de/mueller-pe-pfannen.php> (02/2010).
- [146] PatentDe: Kautschukzusammensetzung für Reifen und Luftreifen, bei dem die Zusammensetzung verwendet wird, <http://www.patent-de.com/20061214/DE602004001008T2.html> (02/2010).
- [147] Solid Composites GmbH: Beschichtungspulver, <http://www.solidcomposites.de/kunststoffpulver.html> (02/2010).
- [148] World intellectual property organization: Sprayable powder composition for use as underbody protection or sealent, <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?amp%3BDISPLAY=DESC&IA=EP1999005623&DISPLAY=DESC> (02/2010).
- [149] B. Müller, W. Rath: *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*. Vincentz Network (2004).
- [150] Konstruktionspraxis.de: Ultrahochmolekulares Polyethylen mit Vitamin E für orthopädische Implantate, http://www.konstruktionspraxis.vogel.de/themen/werkstoffe/kunststoff/articles/172490/?i_cmp=aut-artikel-artikel-50 (02/2010).
- [151] Heebag AG: Vorzüge PE und PP, http://www.heebag.ch/download/technik_sicherheit/Bestaendigungsliste.-pdf (02/2010).
- [152] AppliChem: Datenblatt Chromschwefelsäure, http://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/a2767_de.pdf (02/2010).

- [153] CS Plastik GmbH: Datenblatt High Density Polyethylen,
<http://www.cs-plastik.de/download/HDPE%20Regenerat.pdf> (02/2010).
- [154] Handelsvertretung Schwan: Datenblatt Low Density Polyethylen,
<http://www.schwanhandelsvertretung.de/downloads/datenblattldpe.pdf> (02/2010).
- [155] Plastverarbeiter 52. Jahrg. (2001) Nr. 1: Hoher Glanz und Festigkeit,
<http://www.plastverarbeiter.de/ai/resources/43da15ccc90.pdf> (02/2010).
- [156] Seton: Datenblatt Linear Low Density Polyethylen,
http://www.seton.de/OnlineKatalog/Datenblaetter/Seton_TDS_154801_Handstretchfolien.pdf (02/2010).
- [157] Jurima GmbH: Datenblatt Polyethylen,
<http://www.jurima-gmbh.de/downloads/pehmwdatenblatt.pdf> (02/2010).
- [158] Ticona: Datenblatt Ultra High Molecular Weight Polyethylen,
http://195.145.244.211/html_ger/bilder/h07/download/Normung-D_DRUCK.pdf
(02/2010).
- [159] Avogadro 1.0.0,
http://avogadro.openmolecules.net/wiki/Main_Page (02/2010).
- [160] Air Liquide: Datenblatt HMDSO,
<http://www.airliquide.de/inc/dokument.php/standard/477/HMDSO.pdf> (02/2010).
- [161] CASA XPS,
<http://www.casaxps.com/> (02/2010).
- [162] D.R. Lide (Ed.): *Handbook of chemistry and physics - 76th Edition 1995-1996*. CRC/Craton Press, New York (1995).
- [163] B.A. Movchan, A.V. Demchishin: *Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium oxid.* Phys. Met. Metallor. **28**, 83 (1969).
- [164] Marc Stahl, Persönliche Mitteilungen.
- [165] M. Karches, P.R. von Rohr: *Microwave plasma characteristics of a circulating fluidized bed-plasma reactor for coating of powders.* Surf. Coat. Technol. **142**, 28 (2001).
- [166] NIST Atomic spectra database,
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html> (02/2010).
- [167] M. Shimozuma, G. Tochtani, H. Tagashira: *Optical emission diagnostics of H₂ + CH₄ 50-Hz-13.56-MHz plasmas for chemical vapor deposition.* J. Appl. Phys. **70**, 645 (1991).

- [168] Y. Wang, J. Zhang, X. Shen: *Surface structures tailoring of hexamethyldisiloxane films by pulse rf plasma polymerization*. Mater. Chem. Phys. **96**, 498 (2006).
- [169] D. Magni, Ch. Deschenaux, Ch. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet: *Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry*. J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 87 (2001).
- [170] V. L veill , S. Coulombe: *Design and preliminary characterization of a miniature pulsed RF APGD torch with downstream injection of the source of reactive species*. Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 467 (2005).
- [171] J. R pke, G. Revalde, M. Osiac, K. Li, J. Meichsner: *Thermal characteristics of surface-crosslinked high density polyethylene beads as a thermal energy storage material*. Plasma Chem. Plasma Process. **22**, 137 (2002).
- [172] M. Hundt: *Spektroskopische Diagnostik an Prozessplasmen*. Diplomarbeit, Institut f r Experimentelle und Angewandte Physik (Universit t Kiel) (2009).
- [173] C.Q. Jiao, C.A. DeJoseph, Jr. Garscadden, A. Garscadden: *Ion chemistries in hexamethyldisiloxane*. J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 1295 (2005).
- [174] M.R. Alexander, R.D. Short, F.R. Jones, W. Michaeli, C.J. Blomfield: *A study of HMD-SO/O₂ plasma deposits using a high-sensitivity and -energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si 2p core level*. Appl. Surf. Sci. **137**, 179 (1999).
- [175] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian: *High resolution photoelectron spectroscopy as a probe of local atomic structure: application to amorphous SiO₂ and Si-SiO₂ interface*. Phys. Rev. Lett. **43**, 1683 (1979).
- [176] P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, N.M. Johnson: *The localization and chry-stallographic dependence of Si suboxide species at the SiO₂/Si interface*. J. Appl. Phys. **61**, 629 (1987).
- [177] G. Hollinger, F.J. Himpsel: *Multiple-bonding configurations for oxygen on silicon surfaces*. Phys. Rev. B **28**, 3651 (1983).
- [178] G. Hollinger, F.J. Himpsel: *Probing the transition layer at the SiO₂/Si interface using core level photoemission*. Appl. Phys. Lett. **44**, 93 (1984).
- [179] F.G. Bell, L. Ley: *Photoemission study of SiO_x (x ≤ 2) alloys*. Phys. Rev. B **37**, 8383 (1988).
- [180] M. H hnel, V. Br user, H. Kersten: *Diagnostics of SiO_x-containing layers deposited on powder particles by dielectric barrier discharge*. Plasma Proc. Polym. **4**, 629 (2007).

- [181] R.C. Chatelier, X. Xie, T.R. Gengenbach, H.J. Griesser: *Quantitative analysis of polymer surface restructuring*. Langmuir **11**, 2576 (1995).
- [182] A. Spillmann, A. Sonnenfeld, P. Rudolf von Rohr: *Effect of surface free energy on the flowability of lactose powder treated by PECVD*. Plasma Process. Polym. **5**, 753 (2008).

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Holger Kersten für das interessante Thema, seine großartige Betreuung und stete Unterstützung, ohne welche die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Prof. Dr. Franz Faupel von der Technischen Fakultät zum einen für die Übernahme des Korreferats und zum anderen die Möglichkeit zum Durchführen der XPS-Messungen in seiner Arbeitsgruppe. Diesbezüglich gilt auch noch mein besonderer Dank Dr. Vladimir Zaporojtchenko.

Dr. Matthias Wolter für das geduldige Beantworten meiner zahlreichen Fragen im Laufe der Jahre, die experimentelle Hilfe und das nette Büroklima.

Dr. Thomas Trottenberg, der mir besonders in der letzten Phase meiner Promotion mit interessanten Diskussionen hilfreich zur Seite stand.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe Plasmatechnologie für das angenehme und kreative Arbeitsklima, besonders bei Viktor Schneider auch für die computer- und kaffeetechnische Unterstützung und Taalke Ockenga für die Frauenpower in der Arbeitsgruppe.

Michael Poser, Volker Rohwer und Mario Knüppel für die beständige Unterstützung bei technischen Fragen und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Brix und der gesamten Zentralen Werkstatt sowie auch Herrn Holz und Wilfried Krüger für die zeitnahe und exakte Herstellung zahlreicher experimenteller Bauteile.

Steffi Thiedemann, Monika Seeger und Linda Sommer für die verwaltungstechnische Unterstützung.

Meiner besten Freundin Mareike Ströh für ihre jahrelange Freundschaft und dass sie immer an mich geglaubt hat.

Meinen Eltern Carola und Rüdiger Quitzau und meiner Schwester Dina, ohne deren Unterstützung mein Studium und die Promotion nicht möglich gewesen wären.

Und ganz besonders Dennis Wilken, der ebenfalls immer an mich geglaubt hat und mit seinen immer wieder motivierenden Worten einen großen Anteil am erfolgreichen Abschluß meiner Promotion hat. Du bist mein Leben.

ERKLÄRUNG

Diese Dissertation ist von mir in Inhalt und Form unter Anleitung meiner akademischen Lehrer und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt worden. Diese Arbeit hat weder in gleicher, noch in ähnlicher Form hier oder an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen.

Kiel, den

(Meike Quitzau)

Lebenslauf

Meike Quitzau

Geboren am: 29.05.1981 in Neumünster

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

SCHULBILDUNG

1991-2000 Besuch des Gymnasiums Alexander-von-Hunboldt-Schule
in Neumünster

07/2000 Allgemeine Hochschulreife

STUDIUM

ab 10/2000 *Christian Albrechts Universität zu Kiel:*
Studium der Physik (Dipl.)
Nebenfach: Anorganische Chemie(Grundstudium),
Materialwissenschaften (Hauptstudium)

03/2003 Physik-Vordiplom

12/2004 Diplomarbeit:
*Untersuchung von Phenylazobenzolsäure auf HfS₂
mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie*

04/2006 Physikdiplom

ab 06/2006 *Christian Albrechts Universität zu Kiel:*
Promotionsstudium
am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
Abteilung Plasmatechnologie