

electronic  
**diener**  
Plasma-Surface-Technology

# PLASMA- TECHNIK

**Plasmatechnik**  
**1. Auflage, 2007**

**Herausgeber:**

**Diener electronic GmbH + Co. KG**  
**Talstr. 5**  
**72202 Nagold**  
**Deutschland**

**<http://www.plasma.de>**

**© Diener electronic GmbH + Co. KG**

**Alle Rechte vorbehalten. Diese Broschüre darf mit  
Genehmigung des Herausgebers und Quellenangabe  
vervielfältigt und verbreitet werden.**

**Technische Änderungen vorbehalten**

**Anregungen und Bemerkungen zu dieser  
Broschüre bitte – möglichst per**

**E-Mail an: [info@plasma.de](mailto:info@plasma.de)**

**Ausgabe: 06.09.2007**

# Inhalt

<b>1. Einführung in die Niederdruckplasmatechnik .....</b>	<b>7</b>
1.1. Wie funktioniert eine Niederdruckplasmaanlage?.....	7
1.2. Was ist Plasma? .....	10
<b>2. Niederdruckplasmatechnik .....</b>	<b>13</b>
2.1. Anwendungen .....	13
2.1.1. Reinigen .....	13
2.1.2. Aktivieren.....	15
2.1.3. Ätzen .....	21
2.1.4. Beschichten mittels Plasmapolymerisation .....	22
2.1.5. Sonderprozesse .....	24
2.2. Plasmaanlagen .....	37
2.2.1. Standardanlagen - Überblick .....	37
2.2.2. Groß- und Sonderanlagen.....	37
2.3. Steuerungen.....	47
2.3.1. Prozessablauf.....	47
2.3.2. Halbautomatische (manuelle) Steuerung .....	47
2.3.3. Vollautomatische Steuerung .....	48
2.3.4. PC-Steuerung.....	49
2.4. Welche Frequenz ist die beste Frequenz? .....	52
2.5. Laufende Kosten einer Plasmaanlage.....	54
2.6. Vakuumpumpen .....	56
2.6.1. Drehschieberpumpen.....	56
2.6.2. Trockenlaufende Pumpen.....	56
2.6.3. Wälzkolbenpumpen (Rootspumpen).....	59
2.7. Lieferbare Optionen.....	62
2.7.1. Drehtrommel.....	62
2.7.2. Ersatzteilpaket.....	63
2.7.3. Zusätzliche Gaskanäle .....	63
2.7.4. Polymerisationszubehör .....	64
2.7.5. Biasspannungsmessung .....	64
2.7.6. Automatische Tür .....	65

2.7.7. Sonderflansche / zusätzliche Flansche .....	65
2.7.8. Sicherheitsventil .....	66
2.7.9. Netzwerkanbindung .....	66
2.7.10. Wartungsservice.....	66
2.7.11. Heizplatten .....	66
2.7.12. Druckminderer.....	66
2.7.13. Kundenspezifische Warenträger / Elektroden .....	67
2.7.14. RIE-Elektrode .....	70
2.7.15. Ionenstrommesssensor .....	71
2.7.16. Testtinten .....	71
2.7.17. Butterfly-Ventil (Schmetterlingsventil).....	72
2.7.18. Aktivkohlefilter .....	72
2.7.19. Etikettendrucker .....	73
2.7.20. Ansaugfilter für Vakuum .....	73
2.7.21. Barcodeleser .....	74
2.7.22. Temperaturmessung mit Thermoelement .....	74
2.7.23. Quarzglaskammer .....	74
2.7.24. Quarzglasboot.....	75
2.7.25. Generatoren für LF, RF, MW .....	75
2.7.26. Zubehörteile für Betrieb mit Sondergasen .....	75
<b>3. Prozesstechnik im Atmosphärendruckplasma.....</b>	<b>76</b>
3.1. Anwendungen .....	76
3.2. Aufbau- und Funktionsprinzip .....	78
3.3. Teilebezeichnung eines atmosphärischen Plasmasystems .....	81
3.4. Prozessgase .....	83
3.5. Abgase .....	83
3.6. Technische Daten eines Standard-Systems .....	85

# 1. Einführung in die Niederdruckplasmatechnik

## 1.1. Wie funktioniert eine Niederdruckplasmaanlage?

Die wichtigsten Anlagenkomponenten sind die **Vakuummkammer**, die **Vakuumpumpe** und ein **Hochfrequenzgenerator** zur Erzeugung des Plasmas.

Das Funktionsprinzip einer Niederdruckplasmaanlage kann anhand der Abbildungen 1 und 2 am einfachsten erklärt werden.

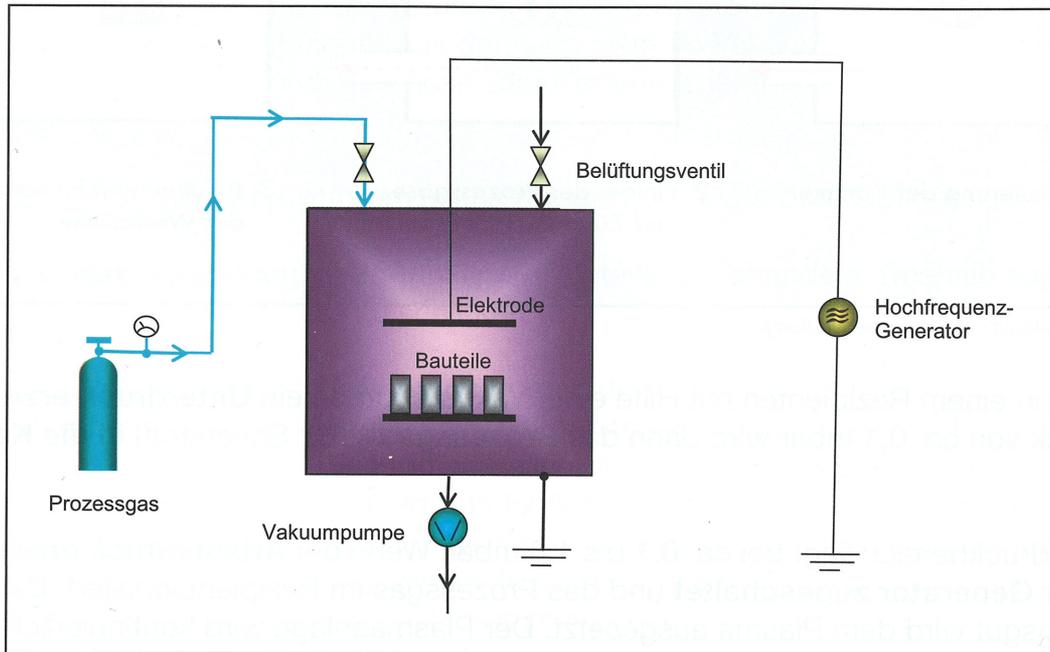


Abb. 1: Prinzipieller Aufbau von kHz- und MHz- Plasmaanlagen

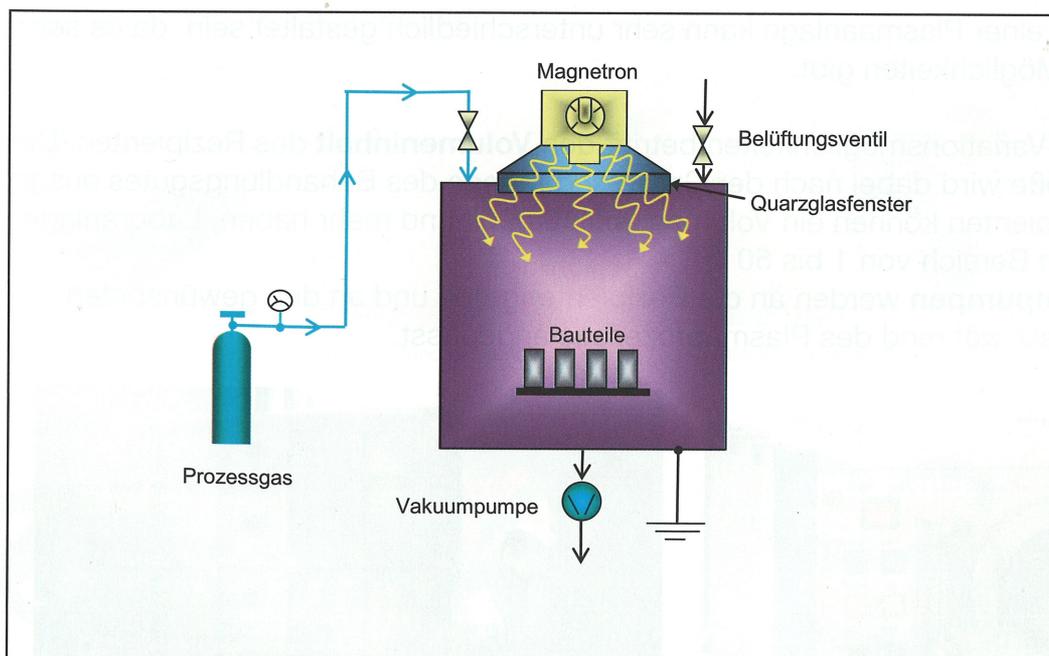


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau einer Mikrowellen-Plasmaanlage (2,45 GHz)

Bei einem Plasmaprozess ergibt sich folgender Ablauf (Abb. 3)

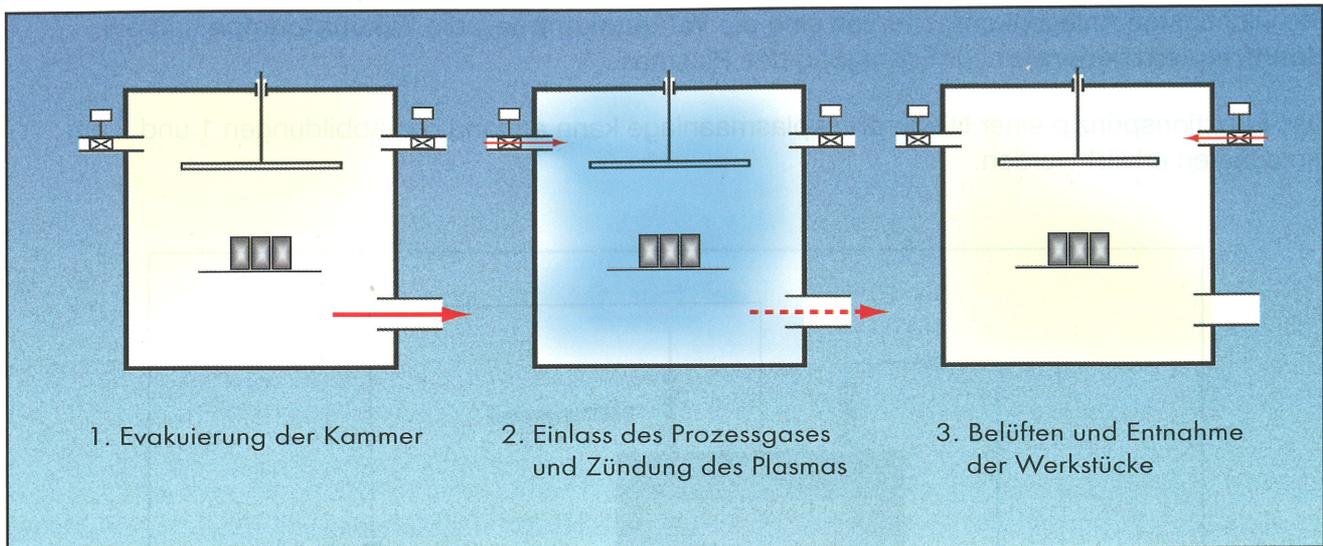


Abb. 3: Prozessablauf der Plasmabehandlung

Zuerst wird in einem Rezipienten mit Hilfe einer Vakuumpumpe ein **Unterdruck erzeugt**. Bei einem Druck von ca. 0,1 mbar wird dann das **Prozessgas** (z.B.: Sauerstoff) **in die Kammer** eingeleitet.

Der Arbeitsdruckbereich liegt bei ca. 0,1 bis 1,0 mbar. Wenn der **Arbeitsdruck erreicht** ist, wird der **Generator zugeschaltet** und das Prozessgas im Rezipient ionisiert. Das Behandlungsgut wird dem Plasma ausgesetzt. Der Plasmaanlage wird kontinuierlich frisches Gas zugeführt während verunreinigtes Gas abgesaugt wird.

Der Aufbau einer Plasmaanlage kann sehr unterschiedlich gestaltet sein, da es sehr vielseitige Möglichkeiten gibt.

Eine dieser Variationsmöglichkeiten betrifft den **Volumeninhalt** des Rezipienten. Die Kammergröße wird dabei nach der Größe und Menge des Behandlungsgutes ausgelegt. Große Rezipienten können ein Volumen von 10.000 l und mehr haben. Laboranlagen haben Volumina im Bereich von 1 bis 50 l.

Die **Vakuumpumpen** werden an die Rezipientengröße und an den gewünschten Gasdurchsatz während des Plasmaprozesses angepasst.



Abb. 4: Laboranlage „Femto“



Abb. 5: Großanlage „Tetra-12600“

Weitere Variationsmöglichkeiten betreffen die **Art der Plasmaerzeugung**. Die zur Plasmaerzeugung notwendige Energie kann auf unterschiedliche Weise in die Kammer eingekoppelt werden.

Bei **kHz-** (40kHz) und **MHz-Maschinen** (13,56 MHz) befindet sich eine Elektrode meist innerhalb der Plasmakammer (Abbildung 1).

Bei **Mikrowellenmaschinen** (2,45 GHz) befindet sich eine Antenne fest eingebaut am Magnetron. Das Magnetron ist ein Elektronenröhrenoszillator, der auf einer festen Frequenz schwingt. Die Antenne des Magnetrons darf sich nicht im Vakuum befinden. Deshalb muss die Mikrowellenstrahlung durch ein Glas- oder Keramikfenster in die Kammer eingeleitet werden (Abb. 2).

Zudem gibt es viele **Zusatzoptionen** (siehe Kapitel 2.7. „Lieferbare Optionen“).

Für die **Prozessentwicklung** ist es wichtig, Probeteile zu behandeln. Deshalb sollten Sie nicht zögern, uns Ihre Probeteile zu schicken.

Standardapplikationen werden **kostenlos** durchgeführt. Falls die Probearbeiten aber den üblichen Rahmen sprengen sollten, können wir Ihnen ein Angebot für eine Prozessentwicklung erstellen. Dies trifft vor allem für Plasmapolymersationsprozesse zu. Oft ist es auch nötig, Versuche vor Ort durchzuführen, da die Lagerzeit je nach Aktivierungszeit und Material zwischen wenigen Minuten und mehreren Wochen variiert (siehe auch Kapitel 2.1. „Anwendungen im Niederdruckplasma“ und 2.1.2. „Aktivieren“). Hierfür ist es praktisch, Plasmaanlagen zu mieten.

Beispiele für Probeteile / Produktgruppen:



Abb. 6: Automotive Zubehör



Abb. 7: Medizintechnik

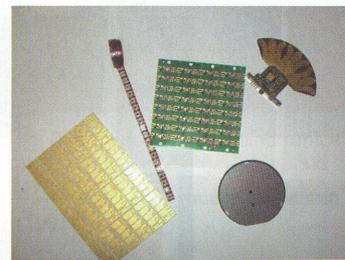


Abb. 8: Halbleiterindustrie / Elektronik



Abb. 9: Dichtungsringe/Elastomere



Abb. 10: Alle Arten von Kunststoffen



Abb. 11: z.B. Skibrillen



Abb. 12: Sensoren / Detektoren



Abb. 13: Metalle

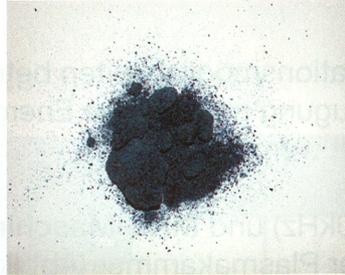


Abb. 14: Pulver

## 1.2. Was ist Plasma?

Wird einer Materie kontinuierlich Energie zugeführt, erhöht sich ihre Temperatur und sie geht vom festen über den flüssigen in den gasförmigen Zustand über. Wird die Energiezufuhr weiter fortgesetzt, wird die bestehende Atomhülle aufgebrochen und es entstehen geladene Teilchen (negativ geladene Elektronen und positiv geladene Ionen). Dieses Gemisch wird als Plasma oder der „vierte Aggregatzustand“ bezeichnet.

Kurz: Änderung des Aggregatzustands unter Energiezufuhr:  
fest → flüssig → gasförmig → Plasma

In der Natur kommt Plasma z.B. in Blitzen, Polarlichtern, Flammen und der Sonne vor. Künstlich erzeugte Plasmen kennt man unter anderem durch die Neonröhre, vom Schweißen und von Blitzlichtern.

Aufbau einer Plasmakammer:

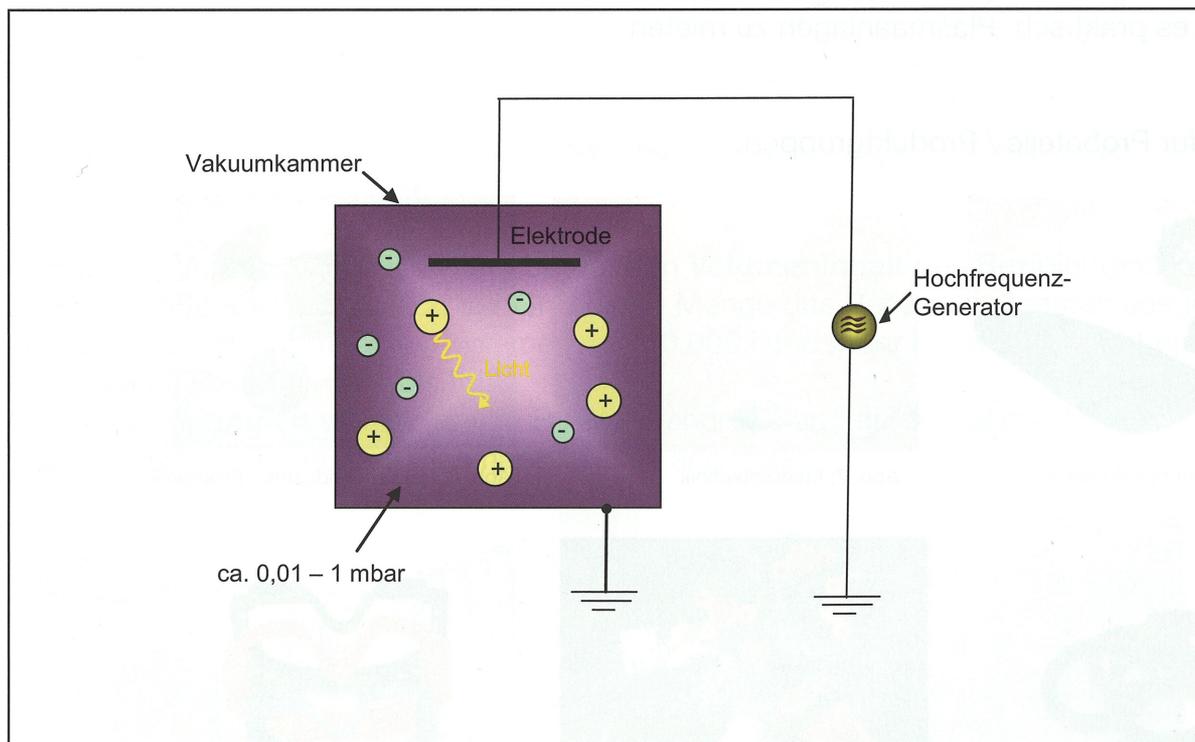


Abb. 15: Aufbau einer Plasmakammer

Die Ionisation beginnt mit dem Zusammenstoß eines Elektrons (negativ geladenes Teilchen) mit einem Molekül des Restgases. Ein weiteres Elektron wird aus dem Molekül geschossen. Das Molekül wird zum positiv geladenen Ion und geht zur Kathode. Das Elektron geht zur Anode und trifft auf weitere Moleküle. Die beschleunigten Kationen setzen aus der Kathode zahlreiche Elektronen frei. Dieser Vorgang setzt sich lawinenartig fort, bis das Gas vollständig ionisiert ist. Verschiedene Stoßprozesse führen zur Lichtemission. Diese elektrische Gasentladung bleibt solange bestehen, wie die Energiezufuhr erhalten wird.

**Wechselspannungsquellen** werden mit unterschiedlichen Frequenzen eingesetzt. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Anregungsfrequenzen werden in dem Kapitel 2.4., „Welche Frequenz ist die beste Frequenz“ beschrieben.

Plasmen im Niederdruckbereich erwärmen die Behandlungsgüter nur leicht. Bei einer Kunststoffaktivierung von z.B. Polypropylen ist die Erwärmung kaum messbar. Beim Entfetten kann es sein, dass sich die Behandlungsgüter bis auf 150° C erwärmen. Bei wärmeempfindlichen Teilen kann man die Temperatur mittels Kühlung oder geringerer Leistung regulieren.

Die bekannteste Anwendung von Plasma ist die **Neonröhre**. Bei Plasmaprozessen entsteht sichtbare und unsichtbare **Strahlung**. Der Bereich der erzeugten Strahlung reicht von infrarot bis zu ultraviolett. Die Infrarotstrahlung hat für den Plasmaprozess nur eine relativ geringe Bedeutung, sie bewirkt lediglich eine Erwärmung der Behandlungsgüter. Die **sichtbare Strahlung** dient vor allem der **Prozessbeobachtung**. Anhand der Farbe und Intensität können Parameter wie Druck, Gasart und Generatorleistung kontrolliert werden. Die **UV-Strahlung** hat eine starke **Auswirkung auf den Prozess**, denn sie bewirkt chemische und physikalische Reaktionen auf den Behandlungsgütern.

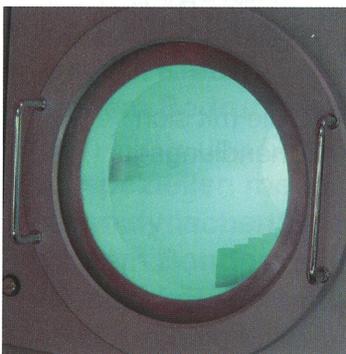


Abb. 16: Heliumplasma

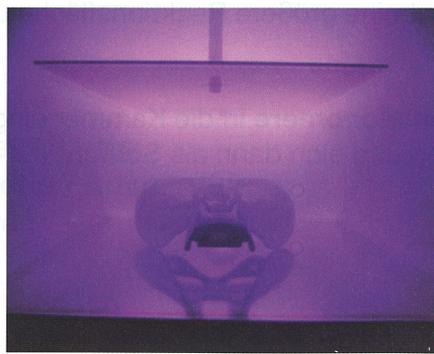


Abb. 17: Sauerstoffplasma, hoher Druck

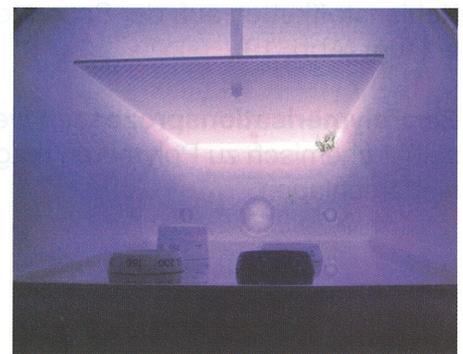


Abb. 18 : Sauerstoffplasma, niedriger Druck

Im Plasmaprozess werden verschiedene Effekte ausgenutzt.

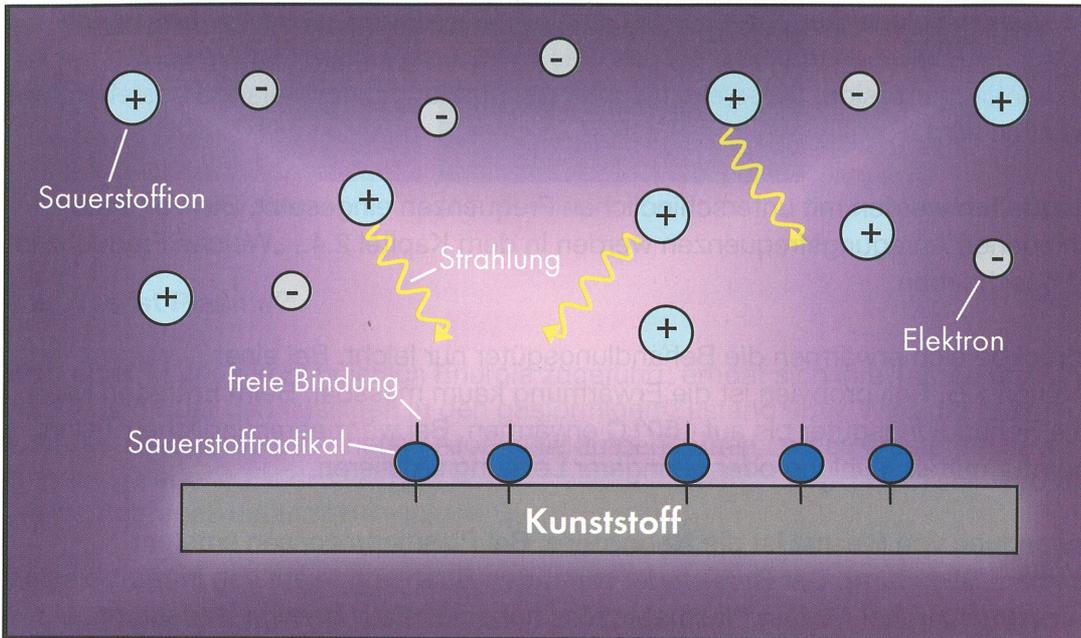


Abb. 19: Effekte im Plasmaprozess

Zum Teil wird die Oberfläche der Behandlungsgüter von den energiereichen Gasen nur **mechanisch** „mikrosandgestrahlt“ (z.B. Edelgasplasma). Das entstehende Plasma reagiert **chemisch** mit dem Behandlungsgut (z.B. Sauerstoffplasma). Der IR/UV-Strahlungsanteil im Plasma bricht Kohlenstoffketten auf, der Sauerstoff hat eine größere Reaktionsfläche und es werden Radikalstellen erzeugt (Abb. 19).

Bei **Polymerisationsprozessen** werden **Monomere** in die Kammer eingeleitet, die mit sich selbst chemisch zu Polymeren reagieren und sich dann als **Schicht** auf dem Behandlungsgut niederschlagen.

## 2. Niederdruckplasmatechnik

### 2.1. Anwendungen

#### 2.1.1. Reinigen

##### 2.1.1.1. Reinigen von Metallen

Manche Behandlungsgüter sind mit **Fetten, Ölen, Wachsen** und anderen **organischen** und **anorganischen** Verunreinigungen (auch Oxidschichten) bedeckt.



Abb. 20: Vor der Plasmabehandlung

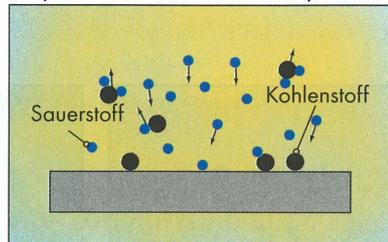


Abb. 21: Plasmabehandlung

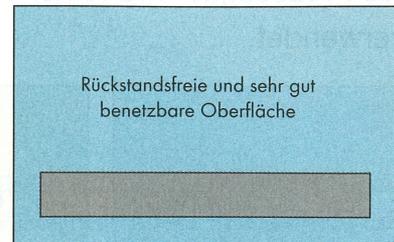


Abb. 22: Nach der Plasmabehandlung

Für bestimmte Anwendungen kann es erforderlich sein, absolut saubere und oxidfreie Oberflächen zu erzielen z.B.

- vor dem **Sputtern**
- vor dem **Lackieren**
- vor dem **Kleben**
- vor dem **Bedrucken**
- beim **PVD-** und **CVD-Beschichten**
- bei **speziellen medizinischen Anwendungen**
- bei **analytischen Sensoren**
- vor dem **Bonden**
- vor dem **Löten von Leiterplatten**
- bei **Schaltern** usw..

Das Plasma wirkt hier auf zwei verschiedene Arten:

#### A. Es entfernt organische Schichten:

- Diese werden z.B. von **Sauerstoff** oder Luft **chemisch** angegriffen (Abb. 20-22).
- Durch den Unterdruck und die oberflächliche Aufheizung **verdampfen** die Verunreinigungen zum Teil.
- Durch die energiereichen Teilchen im Plasma werden die Verunreinigungen in kleinere Moleküle **aufgebrochen** und lassen sich dadurch absaugen.
- Auch die **UV-Strahlung** kann die Verunreinigungen zerstören.

Die Verunreinigungen dürfen nur **wenige Mikrometer** dick sein, da das Plasma nur in der Lage ist, wenige nm/s abzutragen.

Fette enthalten z.B. Lithiumverbindungen. Von ihnen können nur die **organischen Bestandteile** entfernt werden. Das gleiche gilt für **Fingerabdrücke**.

### B. Reduktion von Oxiden:

- Das Metalloxid reagiert **chemisch** mit dem Prozessgas (Abb. 23 - 25). Als Prozessgas wird reiner Wasserstoff oder eine Mischung mit Argon oder Stickstoff verwendet.

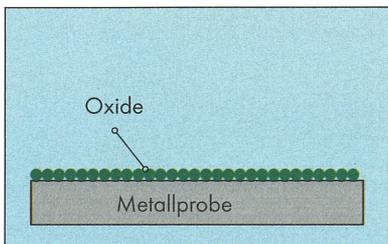


Abb. 23: Vor der Plasmabehandlung

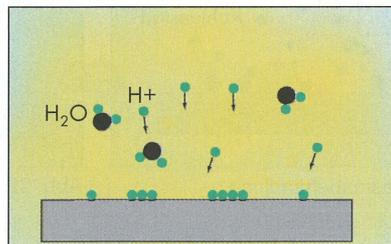


Abb. 24: Plasmabehandlung

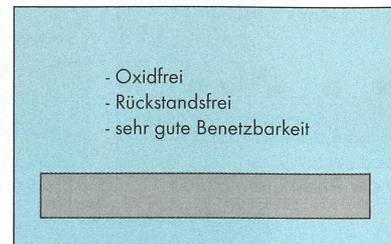


Abb. 25: Nach der Plasmabehandlung

Es ist auch möglich, die Prozesse **zweistufig** zu fahren. Zum Beispiel werden die Behandlungsgüter erst 5 Min. mit Sauerstoff oxidiert (Abb. 20 - 22); anschließend werden sie 5 Minuten mit Argon-Wasserstoff (z.B. Gemisch aus 90 % Argon und 10 % Wasserstoff) reduziert (Abb. 23 - 25).

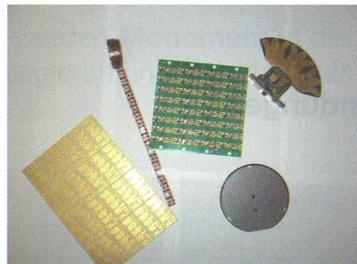


Abb. 26, 27, 28 : Anwendungsbeispiele für die Reinigung von Metallen

#### 2.1.1.2. Reinigen von Kunststoffen

Die Reinigung von Kunststoffen ist immer auch einhergehend mit der Aktivierung des Kunststoffes. Soll ein Kunststoff wirklich nur gereinigt und nicht aktiviert werden, so müssen die Prozessparameter einfach so lange herabgesetzt werden, bis der gewünschte Effekt erreicht ist. Wobei zu überlegen ist, ob die bloße Reinigung eines Werkstückes für die nachfolgenden Prozesse ausreicht (siehe auch Kapitel 2.1.2.2 „Aktivieren von Kunststoffen“).

Als Prozessgas wird üblicherweise technischer **Sauerstoff** verwendet, oft reicht aber schon Raumluft aus. Die Plasmabehandlung kann wiederholt werden und es entstehen **keine giftigen Abgase**.

Das Prinzip entspricht der Reinigung von Metallen (siehe Abb. 20 - 22)

### 2.1.1.3. Reinigen von Gläsern und Keramiken

Das Reinigen von Gläsern und Keramiken erfolgt auf die gleiche Weise wie das Reinigen von Metallen (siehe Kapitel 2.1.1.1 „Reinigen von Metallen“). Als Prozessgas für die Reinigung von Gläsern empfiehlt sich z.B. Argon oder Sauerstoff.

Allgemein kann gesagt werden, dass eine Reinigung meist mit Sauerstoffplasma durchgeführt wird. Die anderen Parameter (Druck, Leistung, Gasfluss, Dauer der Behandlung) hängen von der Empfindlichkeit der zu behandelnden Werkstücke ab.

## 2.1.2. Aktivieren

### 2.1.2.1. Aktivieren von Metallen

Das Aktivieren von Metallen ist zwar prinzipiell möglich, jedoch ist die Aktivierung auf Metall sehr instabil und daher nur von kurzer Dauer. Wird Metall aktiviert, muss es innerhalb weniger Minuten oder Stunden weiterverarbeitet (verklebt, lackiert...) werden, da sich die angelagerten Radikale und Ionen schnell mit den Teilchen aus der Umgebungsluft verbinden.

Es kann jedoch jederzeit eine Plasmaanlage gemietet oder gekauft werden um diese Anwendung **vor Ort** durchzuführen.

Sinnvoll ist eine Metallaktivierung vor Prozessen wie Löten oder Bonden.

#### Löten:

Als Lötvorbehandlung sind folgende Prozesse möglich:

a) Löten unter Vakuum: bei besonderen Anwendungen ist Löten unter Vakuum möglich. Hierzu werden keine Flussmittel benötigt.

b) Überlagerte elektronische Bauelemente, die im Laufe der Zeit oxidiert sind. Die Oxidation kann unter Wasserstoffplasma beseitigt werden.

#### Bonden:

Oft stören beim Bonden **organische Verschmutzungen** wie z.B. Rückstände aus der Galvanik, Klebstoffreste, Flussmittelreste usw. Diese können mit Plasma entfernt werden. Ebenso können auch **Oxidschichten** den Bondprozess verschlechtern. Diese können mit einem Wasserstoffplasma reduziert werden.

### 2.1.2.2. Aktivieren von Kunststoffen

Kunststoffe wie z.B. Polypropylen oder PTFE sind von sich aus **unpolar** aufgebaut. Das bedeutet, dass diese Kunststoffe **vor dem Bedrucken, Lackieren und Verkleben** vorbehandelt werden müssen. Ähnliches gilt für Glas und Keramik. Als Prozessgas wird üblicherweise technischer **Sauerstoff** verwendet. Viele Aktivierungen können aber auch mit

Raumluft durchgeführt werden.

Die Teile bleiben **wenige Minuten bis einige Monate aktiv**. Polypropylen kann noch mehrere Wochen nach der Behandlung weiterverarbeitet werden. Trotzdem empfiehlt es sich, diese Teile nicht offen zu lagern, da sie Staub und Luftfeuchtigkeit anziehen.

Vorteile:

- Eine Plasmabehandlung kann im Gegensatz zur Beflammung wiederholt werden.
- Im Vergleich zur Beflammung und zur Koronabehandlung ist die **Gleichmäßigkeit** bedeutend höher. Es entstehen keine giftigen Abgase.
- Die Auswahl an Prozessgasen ist sehr viel größer. Auch **Spalte** und **Hohlkörper** können von innen behandelt werden.
- **Primer** müssen nicht mehr verwendet werden, selbst bei PTFE.
- Die Plasmabehandlung kommt für alle **Kunststoffe** in Frage.
- Das Verfahren ist **sehr umweltfreundlich**.
- Die verbrauchten **Gasmengen** sind minimal (ca. 10 cm<sup>3</sup>/min - 1.000 cm<sup>3</sup>/min).
- Niederdruckplasmaanlagen sind im Vergleich zu vielen Konkurrenzverfahren sehr **kostengünstig**; siehe Kapitel 2.4, „Welche Frequenz ist die beste Frequenz?“ und Kapitel 2.5, „Laufende Kosten einer Plasmaanlage“.

Beispiele für die Anwendungsvielfalt von Plasmaaktivierung auf Kunststoffoberflächen:



Abb. 29: Kontaktlinsen



Abb. 30: Katheter



Abb. 31: Telefonhörer



Abb. 32: Prothese



Abb. 33: Automotivekomponenten



Abb. 34: Skibrillen



Abb. 35: Fahrradsattel

Die Aktivierung kann sehr eindrucksvoll demonstriert werden, indem man ein behandeltes und ein unbehandeltes Teil in Wasser taucht. Auf dem unbehandelten Teil bilden sich wie gewohnt Tropfen. Das behandelte Teil wird vollständig mit Wasser benetzt.

Die **Stärke** der **Aktivierung** kann schnell und einfach mit zwei verschiedenen Verfahren getestet werden:

#### Kontaktwinkel-Messung:

Bei diesem Verfahren wird der **Randwinkel** (Abb. 36) eines Wassertropfens zur aktivierten Oberfläche gemessen. Je besser die Aktivierung ist, desto flacher liegt der Wassertropfen auf der Oberfläche. Dieses Verfahren wird allerdings selten angewandt, da das Messgerät relativ teuer ist und im Allgemeinen nicht sofort vor Ort gemessen werden kann.

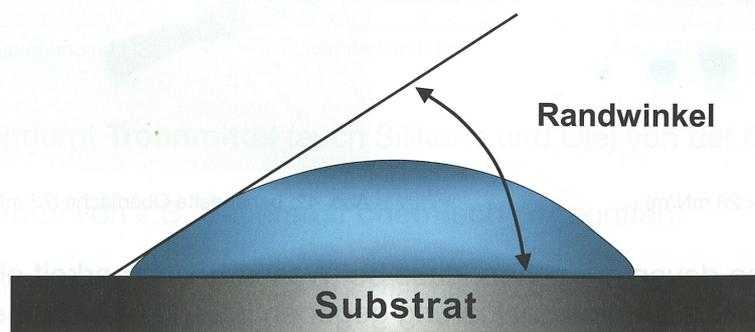


Abb. 36: Kontaktwinkel

Beispielfotos (aufgenommen unter dem Mikroskop):

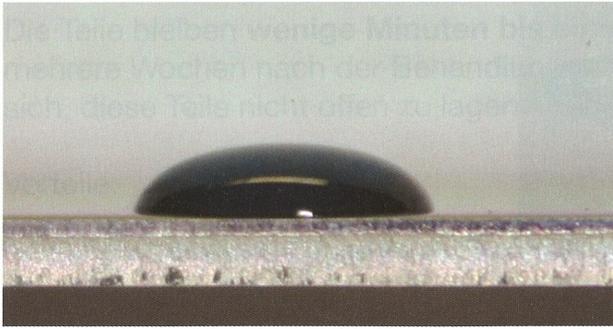


Abb. 37: unbehandelte Oberfläche

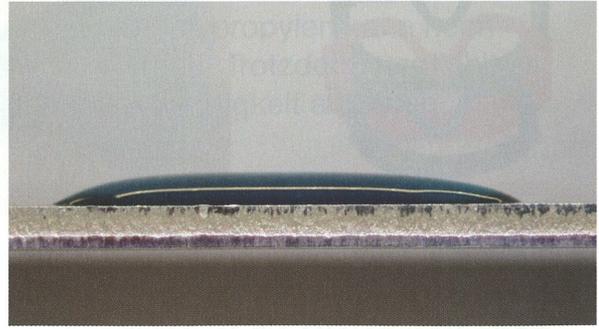


Abb. 38: aktivierte Oberfläche

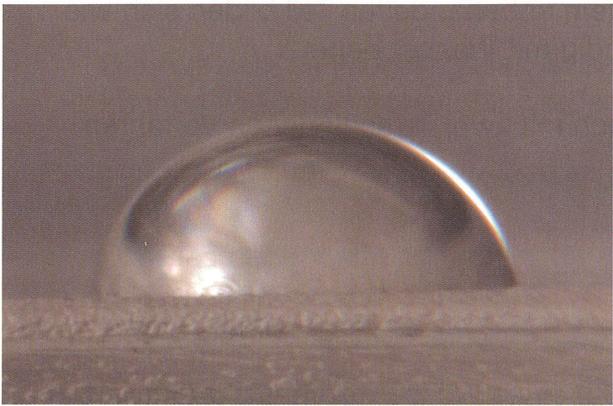


Abb. 39: unbehandelte Oberfläche

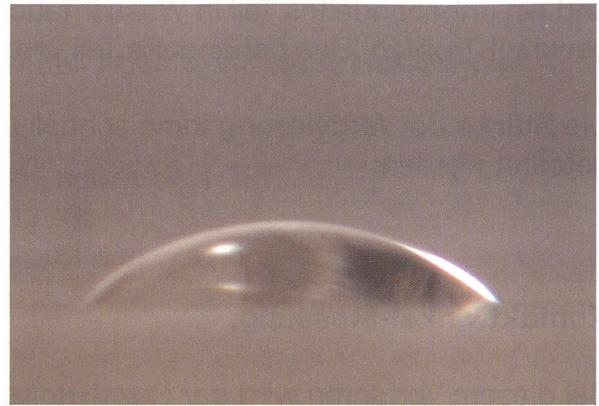


Abb. 40: aktivierte Oberfläche

Das andere Verfahren arbeitet mit verschiedenen **Testtinten**. Je nachdem, wie diese Testtinten verlaufen, kann den Behandlungsgütern eine bestimmte **Oberflächenenergie** zugeordnet werden. Die Einheit ist  $\text{mN/m}$  [früher:  $\text{dyn/cm}$ ].

Wasser besitzt eine Oberflächenenergie von  $72,6 \text{ mN/m}$ . Die Testtinten sind erhältlich von  $28 \text{ mN/m}$  –  $105 \text{ mN/m}$  in 10 Schritten.

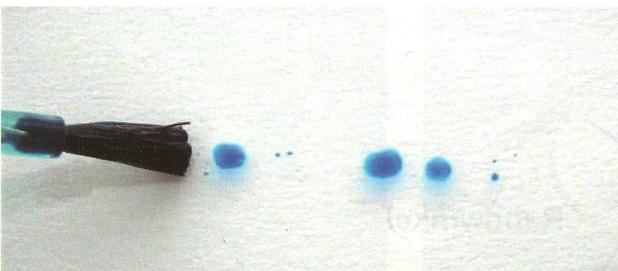


Abb. 41: unbehandelte Oberfläche ( $< 28 \text{ mN/m}$ )

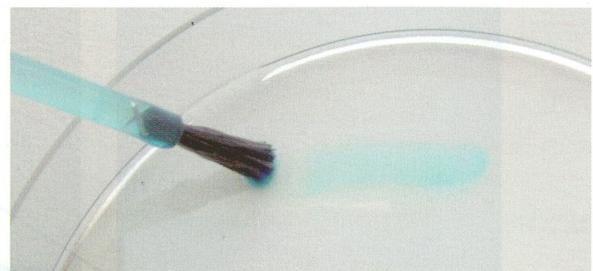


Abb. 42: behandelte Oberfläche ( $72 \text{ mN/m}$ )

Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass bei Wasserbenetzbarkeit eine ausreichende Vorbehandlung für eine Lackierung gegeben ist. Die Oberflächenenergie von  $72 \text{ mN/m}$  ist notwendig, um eine gute Haftung zu erreichen. Sie ist jedoch nicht in allen Fällen ausreichend.

Aktivierte Oberflächen sind **mechanisch empfindlich**. Reiben mit einem Lappen entfernt die aktivierte Schicht. Die behandelten Teile dürfen nur mit Handschuhen angefasst werden.

Bei langen Prozesszeiten (> ca. 15 Min.) werden die Oberflächen nicht nur aktiviert, sondern angeätzt. Die Oberflächen werden dabei matt. Mit angeätzten Oberflächen werden die höchsten Haftkräfte erreicht. Lackierungen werden normalerweise mit dem so genannten **Gitterschnitt-Test** (Normen: DIN EN ISO 2409 und ASTM D3369-02) geprüft. Dazu wird der Kunststoff lackiert und anschließend gitterförmig (kreuzweise) mit einem Gitterschnittprüfgerät eingeschnitten. Anschließend wird ein in den Normen spezifiziertes Klebeband aufgeklebt und abgezogen. Bleiben Lackstücke an dem Klebeband hängen, so ist die Lackierung mangelhaft. Die einzelnen Abstufungen sind in den Normen beschrieben.

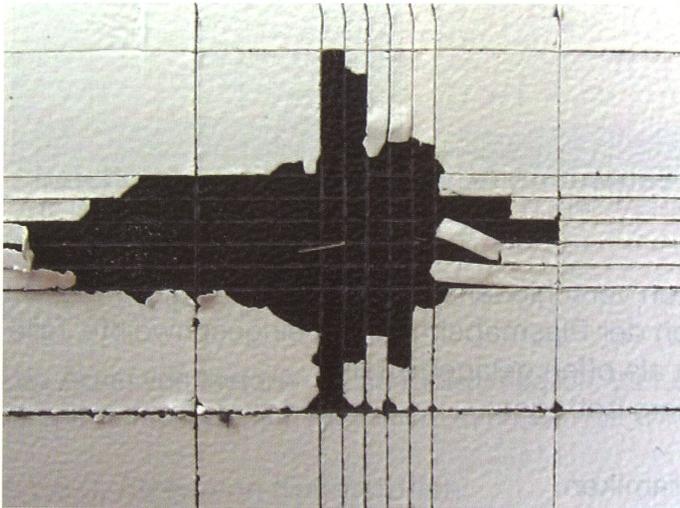


Abb. 43: Gitterschnitt-Test, unbehandelt

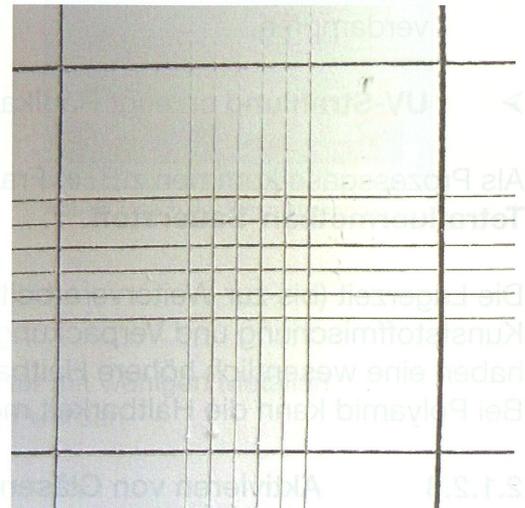


Abb. 44: Gitterschnitt-Test, behandelt

Plasma wirkt bei der **Kunststoffaktivierung** wie in den Abbildungen 45 - 47 dargestellt (für die Glas- und Keramikaktivierung gilt ähnliches):

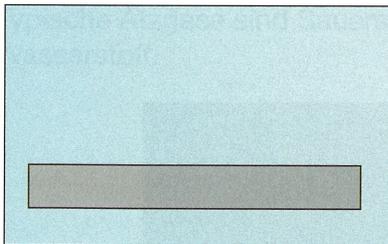


Abb. 45: Vor der Plasmabehandlung

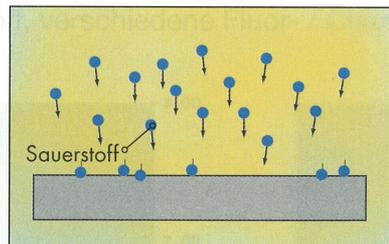


Abb. 46: Plasmabehandlung

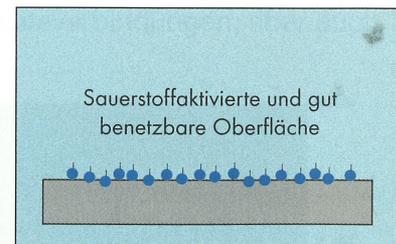


Abb. 47: Nach der Plasmabehandlung

- A.** Plasma entfernt **Trennmittel** (auch Silikone und Öle) von der Oberfläche.
- Diese werden von z.B. Sauerstoff **chemisch** angegriffen.
  - Durch den Unterdruck und die oberflächliche Aufheizung **verdampfen** die Trennmittel zum Teil.
  - Durch die energiereichen Teilchen im Plasma werden die Trennmittelmoleküle in kleinere Molekülfragmente **aufgebrochen** und lassen sich dadurch absaugen. Es entsteht ein „**Mikrosandstrahleffekt**“.
  - **UV - Strahlung** kann Trennmittel aufbrechen.

**B.** Plasma reagiert mit der **Kunststoffoberfläche** (Abb. 45 - 47)

- Das Prozessgas **reagiert** mit der Kunststoffoberfläche und lagert sich ein. Wird Sauerstoff verwendet, so erhält man polare bindungsfreudige **Radikalstellen** in der Oberfläche.
- Das Prozessgas „**sandstrahl**“ die Oberfläche und erzeugt auch damit Radikalstellen. Bsp.: Aktivierung von POM mit Argon
- **Weichmacher** und andere unerwünschte **Füllstoffe** werden zersetzt oder verdampfen.
- **UV-Strahlung** erzeugt Radikale.

Als Prozessgase kommen z.B. in Frage: **Luft, Sauerstoff, Argon, Argon-Wasserstoff und Tetrafluormethan-Sauerstoff.**

Die Lagerzeit (bis zur Weiterverarbeitung) ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z.B.: Kunststoffmischung und Verpackungsart. Nach der Plasmabehandlung eingeschweißte Teile haben eine wesentlich höhere Haltbarkeitszeit als offen gelagerte Teile. Bei Polyamid kann die Haltbarkeit mehrere Jahre betragen.

### 2.1.2.3 Aktivieren von Gläsern und Keramiken

Gläser und Keramiken verhalten sich ähnlich wie Metalle (siehe Kapitel 2.1.2.1., „Aktivieren von Metallen“) und können durch die Beschaffenheit ihrer Oberfläche nicht gut aktiviert, wohl aber geätzt werden (siehe Kapitel 2.1.3.3., „Ätzen von Gläsern und Keramiken“).

### 2.1.3. Ätzen

Beim Plasmaätzen werden Prozessgase verwendet, die das zu ätzende Material in die Gasphase umsetzen können (Bsp.: Ätzen von Silizium mit fluorhaltigen Gasen, Abb. 48 - 50). Das mit dem Grundmaterial angereicherte Gas wird abgesaugt, Frischgas wird zugeführt. Somit wird ein kontinuierlicher Abtrag erreicht. Durch eine gegen das verwendete Prozessgas resistente Ätzmaske (z.B.: Chrom) können Bereiche geschützt werden. Eine Oberfläche kann so gezielt strukturiert werden. Diese Strukturierungen befinden sich im Nanometerbereich.

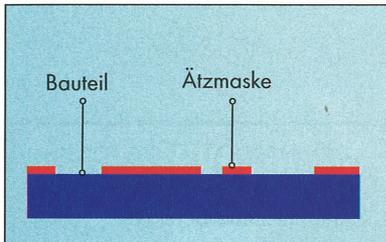


Abb. 48: Bauteil mit Ätzmaske vor der Plasmabehandlung

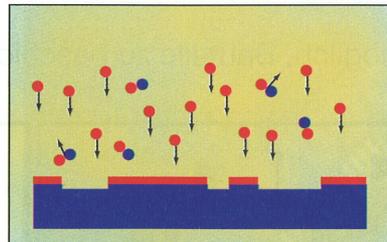


Abb. 49: Plasmabehandlung



Abb. 50: Nach der Plasmabehandlung

#### 2.1.3.1. Ätzen von Metallen

Das Ätzen von Metallen ist prinzipiell möglich. Es funktioniert nur mit wenigen Metallen.

**Anwendungsbeispiel:** Aluminium kann z.B. mit Chlor angeätzt werden.

#### 2.1.3.2. Ätzen von Kunststoffen

Vor allem Kunststoffoberflächen werden mit diesen Prozessen angeätzt. Die Ätzung ist bei schwer lackier- und verklebbaren Kunststoffen wie POM oder PTFE sehr wichtig. Durch die vergrößerte Oberfläche wird eine bessere Klebehaftung erreicht.

Typische Ätzgase sind Sauerstoff, verschiedene Fluor- / Chlor-Gasverbindungen, aber auch Wasserstoff.

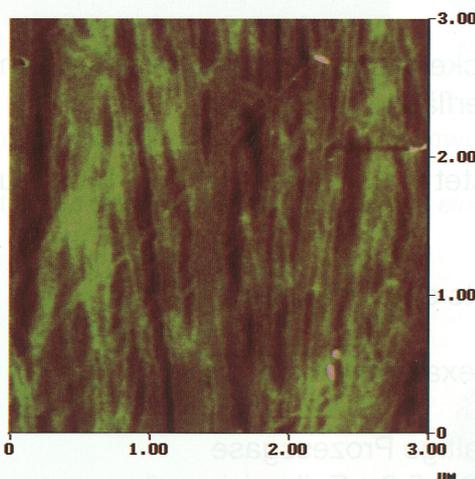


Abb. 51: AFM-Aufnahme einer unbehandelten PC-Oberfläche

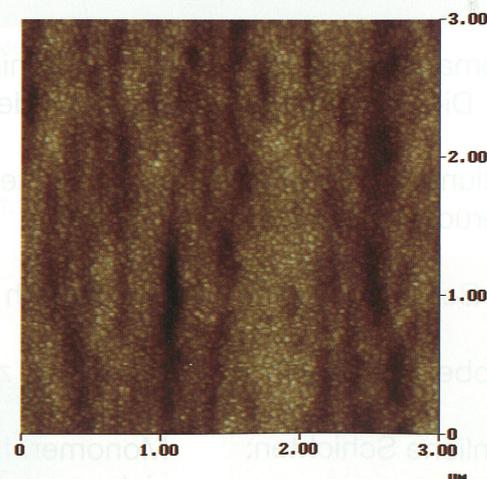


Abb. 52: AFM-Aufnahme einer O<sub>2</sub>-plasmabehandelten PC-Oberfläche

Bilder mit freundlicher Genehmigung von Dr. Ing. Adreas Hegenbarth, IKV Aachen

Beispiel für die Veränderung der Oberflächenmikrostruktur durch Plasmaätzen: Der Ätzangriff erfolgte durch ein mikrowellenangeregtes Sauerstoffplasma, Substratmaterial ist Polycarbonat. Das auf dem rechten Bild erkennbare feinglobulare Gefüge entsteht durch die Wechselwirkung zwischen Kunststoffoberfläche und Plasma.

### 2.1.3.3. Ätzen von Gläsern und Keramiken

Das Plasmaätzen von **Gläsern** im Vakuum ist zeitaufwändig und teuer. Das Glas wird von den ionisierten Gasteilchen nur langsam abgebaut. Glas besteht zum größten Teil aus  $\text{SiO}_2$  und kann daher prinzipiell mit fluorierten Kohlenwasserstoffen (unter Zugabe von Sauerstoff) geätzt werden. Die niedrige Abtragsrate und die damit verbundene lange Prozesszeit verteuern die Kosten für diese Prozesse.

### 2.1.4. Beschichten mittels Plasmapolymerisation

Mit Niederdruckplasma ist es auch möglich, Bauteile zu beschichten (Abb. 51 - 53).

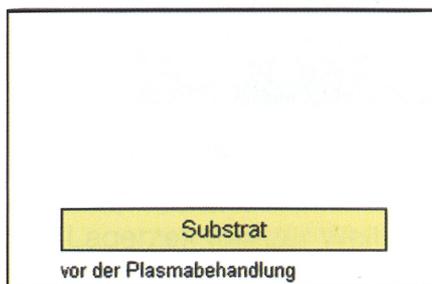


Abb. 51: Vor der Plasmabehandlung

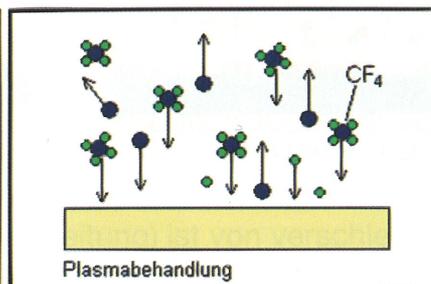


Abb. 52: Plasmabehandlung

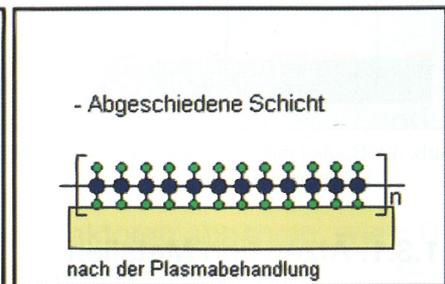


Abb. 53: Nach der Plasmabehandlung

In den Rezipienten werden dazu Monomere eingeleitet, die dann unter dem Einfluss des Plasmas polymerisieren.

Die Prozesstechnik ist wesentlich aufwändiger als beim Aktivieren und Entfetten.

Beispiele für Anwendungen sind:

- Barrierschichten in Kraftstofftanks
- kratzfeste Schichten auf Scheinwerfern und CDs
- PTFE-ähnliche Schichten
- hydrophobe Schichten usw.

Die mit Plasmapolymerisation erreichten Schichtdicken liegen im Bereich von einem Mikrometer. Die Haftung der Schichten auf der Oberfläche ist sehr gut.

Die Entwicklung kundenspezifischer Schichten kostet in der Regel viel Zeit. Dies muss finanziell berücksichtigt werden.

Es gibt drei Beschichtungsverfahren, die sich bereits etabliert haben:

1. Hydrophobe Schichten: Monomer: z.B. Hexamethyldisiloxan
2. PTFE-ähnliche Schichten: Monomer: fluorhaltige Prozessgase  
siehe auch Kap. 2.1.5.6. „Epilaminieren“.
3. Hydrophile Schichten: Vinylacetat

**Beispielfotos für Beschichtungen:**

**Kratzfestbeschichtung auf Polycarbonat**

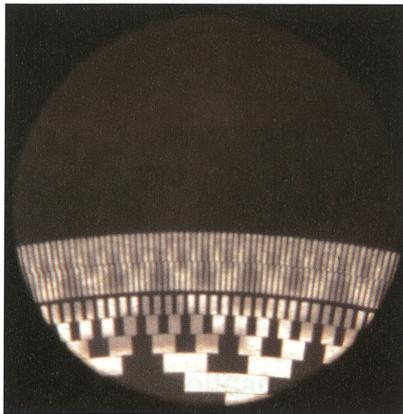


Abb. 54: Originalzustand

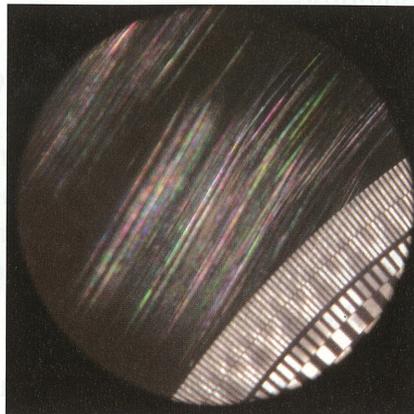


Abb. 55: Kratztest (unbehandelt)

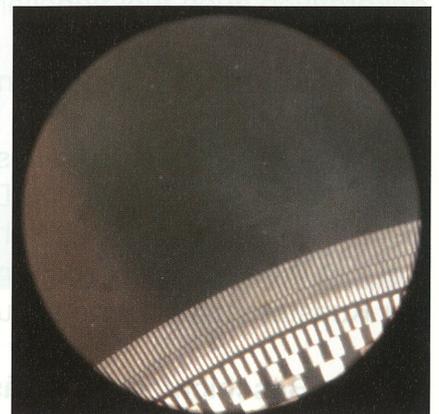


Abb. 56: Kratztest (behandelt)

**Hydrophilbeschichtung auf Metall:**

*Der Wassertropfen ist zur besseren Sichtbarkeit eingefärbt.*

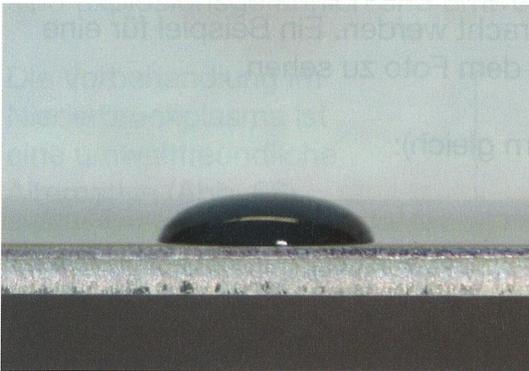


Abb. 57: Metalloberfläche unbehandelt



Abb. 58: Metalloberfläche behandelt

**Hydrophobbeschichtung auf Textilien (Baumwolle):**

*Der Wassertropfen ist zur besseren Sichtbarkeit eingefärbt.*

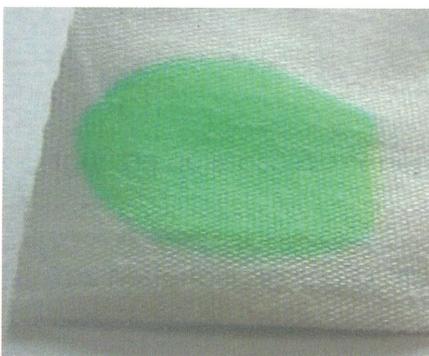


Abb. 59: unbehandelte Baumwolle (Wasser)



Abb. 60: behandelte Baumwolle (Wasser)  
hydrophob



Abb. 61: behandelte Baumwolle  
(Isopropanol)

### 2.1.4.1. Beschichten von Metallen mittels Plasmapolymerisation

Das Beschichten von Metallen mittels Plasmapolymerisation erlaubt verschiedene Effekte, z.B. eine bis zu mehreren Wochen anhaltende Aktivierung und neben dem Aufbringen von dekorativen auch funktionellen Schichten.

### 2.1.4.2. Beschichten von Kunststoffen mittels Plasmapolymerisation

Kunststoffe lassen sich weitestgehend unkompliziert per Plasmapolymerisation beschichten. So lassen sich z.B. CDs und DVDs kratzfest beschichten, ohne dass deren Qualität darunter leidet. Es lassen sich PTFE-ähnliche Schichten aufbringen, um die Gleitfähigkeit der Behandlungsgüter zu erhöhen. Des Weiteren ist es möglich, gezielt funktionelle Gruppen an der Kunststoffoberfläche anzubringen (z.B. Aminogruppen für Bioanalytikanwendungen).

### 2.1.4.3. Beschichten von Gläsern und Keramiken mittels Plasmapolymerisation

Die einzige Schwierigkeit, Gläser und Keramiken zu beschichten, besteht darin, die Oberfläche dementsprechend vorzubereiten (siehe Kapitel 2.1.2.3. und 2.1.3.3.). Sobald diese Schwierigkeit überwunden ist, steht der Anwendungsvielfalt von Beschichtungen nichts mehr im Wege. Die jeweilige Haftfestigkeit der Beschichtung muss im Einzelfall geprüft werden. Bei „Unverträglichkeit“ zwischen Schicht und Substratmaterial müssen eventuell Zwischenschichten als Haftvermittlung aufgebracht werden. Ein Beispiel für eine erfolgreiche hydro- und oleophobe Beschichtung ist auf dem Foto zu sehen.

Bezeichnung der Tropfen (Reihenfolge bei beiden Gläsern gleich):

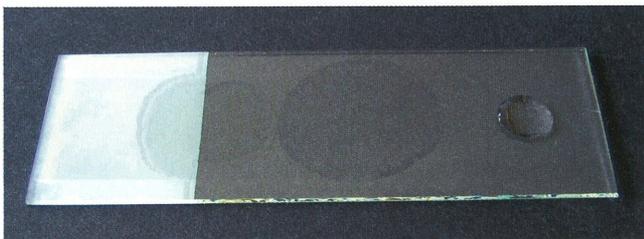


Abb. 62: un behandelter Glasobjektträger  
links: Leinöl / mitte: Isopropanol / rechts: destilliertes Wasser



Abb. 63: behandelter Glasobjektträger  
links: Leinöl / mitte: Isopropanol / rechts: destilliertes Wasser

## 2.1.5. Sonderprozesse

### 2.1.5.1. Halogenieren:

- Es können z.B. Permeationssperrschichten mit fluorhaltigen Prozessgasen erzeugt werden.

**Anwendung: Kraftstofftanks**

- Scheibenwischblätter können chloriert werden, um bessere Gleiteigenschaften zu erhalten.

### 2.1.5.2. Sterilisieren:

Mit Plasma können trockene Teile sterilisiert werden. Als Prozessgas wird Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid verwendet.

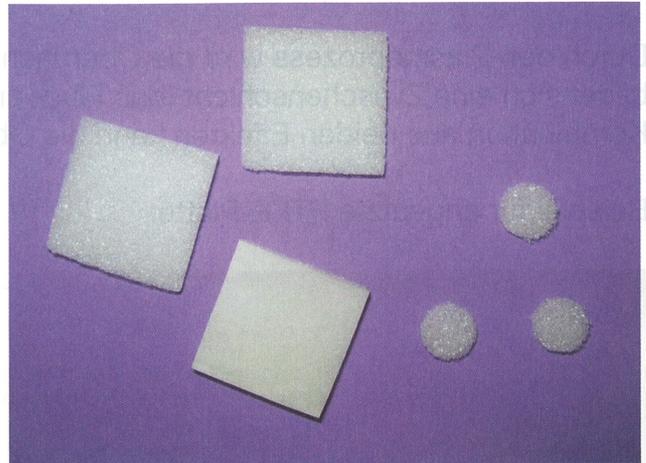
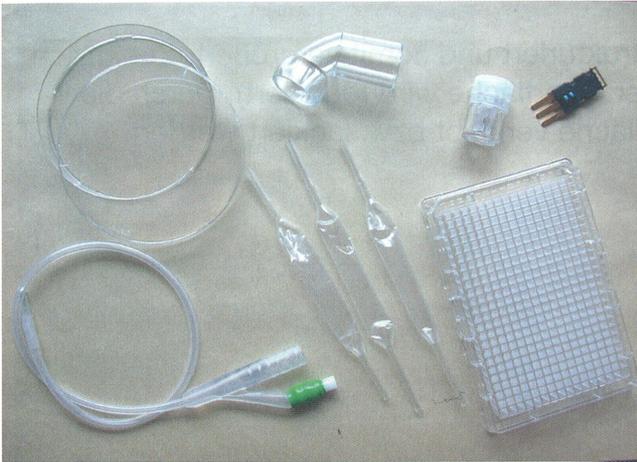
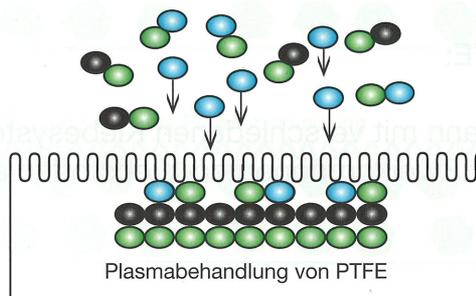
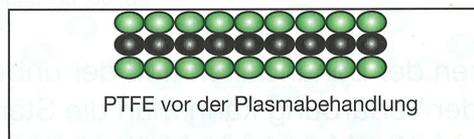


Abb. 64 u. 65: Anwendungsbeispiele: medizinische Geräte, Korken für Weinflaschen

### 2.1.5.3. Ätzen von PTFE:

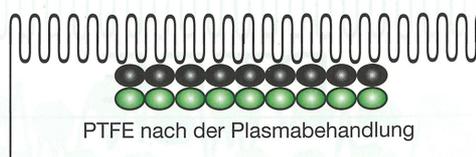
PTFE lässt sich ohne Vorbehandlung nicht verkleben oder bedrucken. Bei den nasschemischen Verfahren zur Oberflächenbehandlung wird das PTFE mit aggressiven Alkalimetalllösungen angeätzt. Dabei bildet sich eine klebefähige braune Schicht an der Oberfläche. Das Verfahren ist jedoch nicht einfach zu handhaben. Chemische Lösungen sind explosionsgefährlich und umwelttechnisch sehr bedenklich.

Die Vorbehandlung im Niederdruckplasma ist eine umweltfreundliche Alternative (Abb. 66)



Effekte im Plasma:

- Aufbrechen der Polymerketten
- Strukturierung der Oberfläche
- Ausbildung der Zwischenschicht



- Wasserstoff
- Kohlenstoff
- Fluor

Abb. 66: Vorbehandlung in Niederdruckplasma

Durch den Plasmaprozess wird die Oberfläche strukturiert und somit vergrößert. Zusätzlich bildet sich eine Zwischenschicht (das Fluor an der Oberfläche wird reduziert). Durch die Kombination aus beiden Effekten kann die Oberfläche verklebt bzw. lackiert werden.

Beispiel für angeätzte PTFE-Platte:

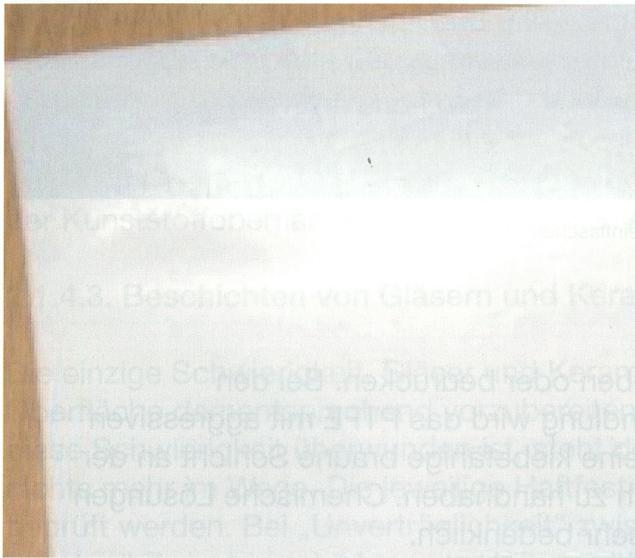


Abb. 67: unbehandelte PTFE-Platte

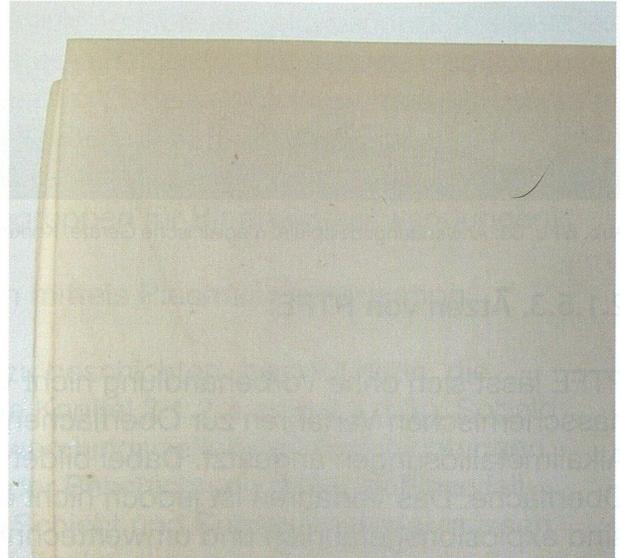


Abb. 68: behandelte PTFE-Platte

Der Farbunterschied zwischen der behandelten und der unbehandelten Oberfläche ist deutlich zu sehen. Anhand der Verfärbung kann man die Stärke der Ätzung sehen. Allerdings muss man darauf achten, dass das Material nicht überbehandelt wird, da dadurch der gegenteilige Effekt erreicht wird.

#### 2.1.5.4. Verkleben von PTFE:

Die Verklebung von PTFE kann mit verschiedenen Klebesystemen erfolgen (Abb. 69). Sehr gute Ergebnisse wurden mit Zweikomponenten-Klebstoffen auf Epoxidbasis erzielt.

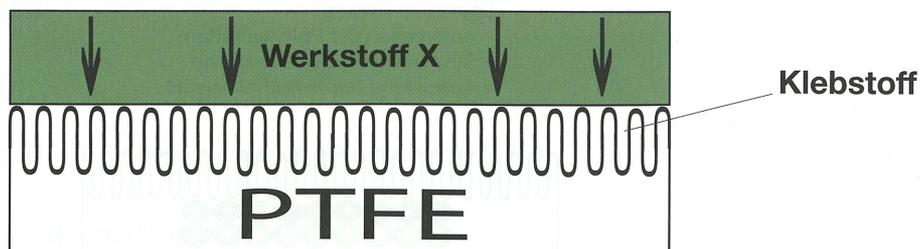


Abb. 69: Verklebung von PTFE



Abb. 70: Anwendungsbeispiel für eine Verklebung mit PTFE. Hier wird das behandelte PTFE mit einem Vitonring (Dichtung) verklebt.

### 2.1.5.5. Ätzen von PTFE-Compounds:

Bei der Plasmaätzung von PTFE-Compounds darf die Oberfläche nicht zu stark geätzt werden, da der Füllstoff freigelegt und dadurch die Haftung herabgesetzt wird (Abb. 71).

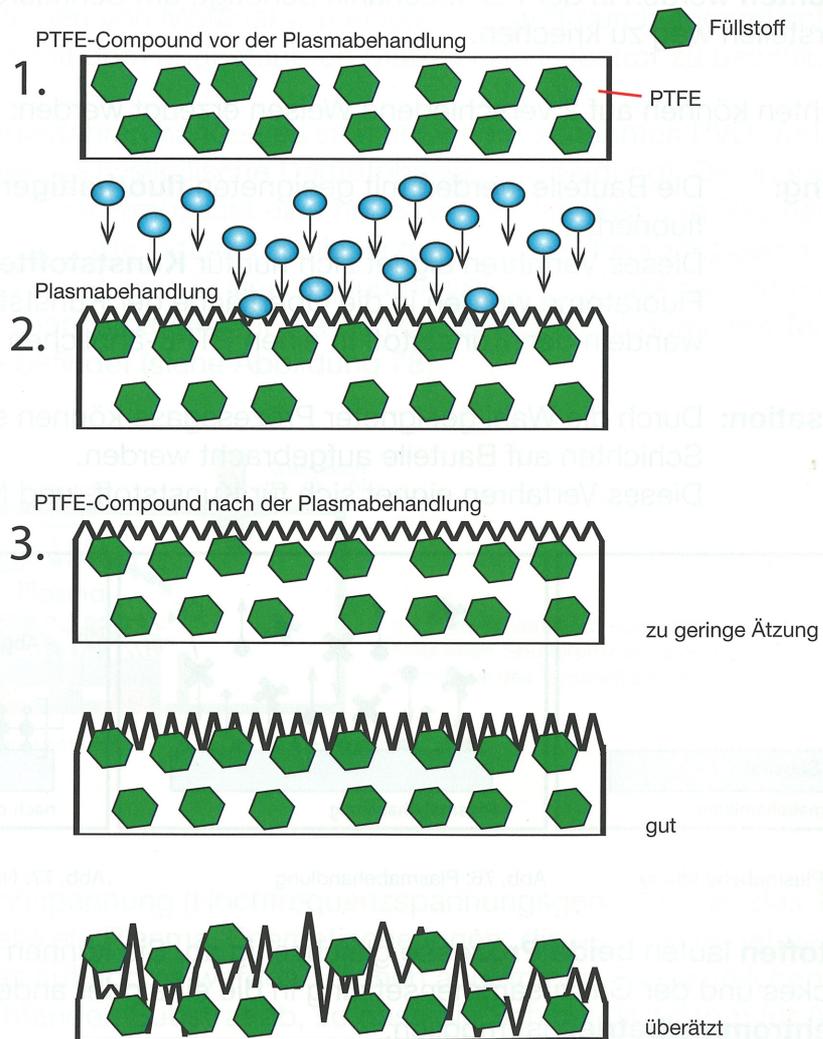


Abb. 71: Plasmaätzung PTFE-Compounds

Beispiele für PTFE-Compounds:

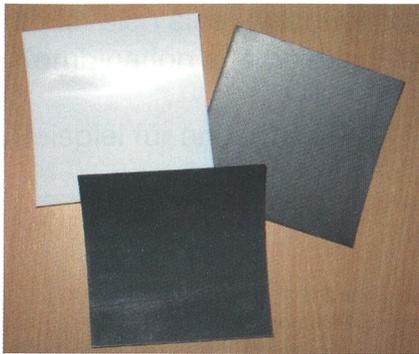


Abb. 72, 73: Beispiele für PTFE-Compounds ohne Struktur

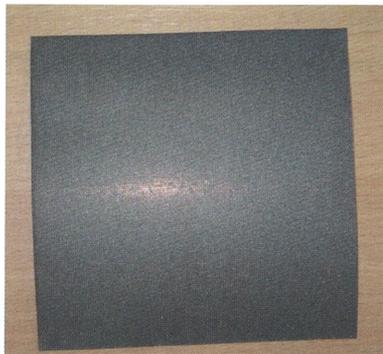


Abb. 74: strukturiert mit Netz

### 2.1.5.6. Epilamisieren (Beschichten mit PTFE)

**Epilamschichten** werden in der Feinmechanik benötigt, um Schmieröl daran zu hindern, von Schmierstellen weg zu kriechen.

Epilamschichten können auf 2 verschiedene Weisen erzeugt werden:

- 1. Fluorierung:** Die Bauteile werden mit geeigneten **fluorhaltigen** Prozessgasen fluoriert.  
Dieses Verfahren eignet sich nur für **Kunststoffteile**.  
Fluoratome werden in die Oberfläche der Kunststoffe eingelagert und wandeln den Kunststoff in einen PTFE-ähnlichen Kunststoff um.
- 2. Polymerisation:** Durch die Wahl geeigneter Prozessgase können sehr dünne PTFE-Schichten auf Bauteile aufgebracht werden.  
Dieses Verfahren eignet sich für Kunststoff- und Metallteile.

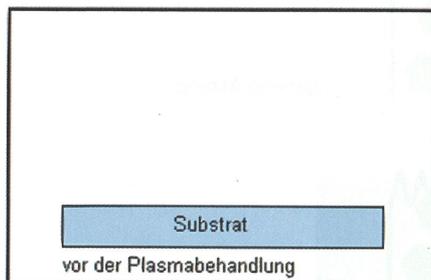


Abb. 75: Vor der Plasmabehandlung

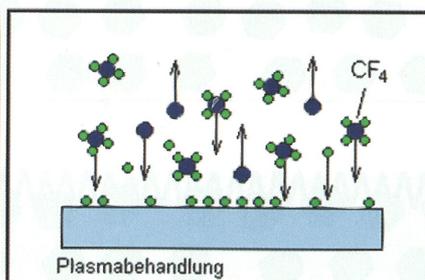


Abb. 76: Plasmabehandlung

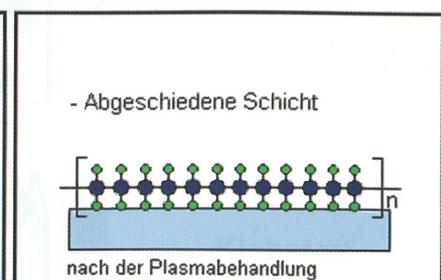


Abb. 77: Nach der Plasmabehandlung

Bei **Kunststoffen** laufen **beide Prozesse** gleichzeitig ab. Sie können durch die Wahl des Prozessdruckes und der Gaszusammensetzung in die eine oder andere Richtung gesteuert werden. **Drehtrommelbetrieb** ist möglich.

Die **Prozesszeiten** liegen zwischen ca. 30 Sekunden und 10 Minuten.  
Alle drei Standardfrequenzen (40 kHz, 13,56 MHz, 2,45 GHz, siehe Kapitel 2.4.) kommen in Frage.

#### Vorteile:

- Es müssen **keine Lösungsmittel** verwendet werden.
- Es ist **kein Ex-Schutz** erforderlich.
- Die Mitarbeiter sind keinen giftigen Chemikalien ausgesetzt.
- Die Bauteile müssen nicht getrocknet werden.
- Die **laufenden Kosten** der Maschine sind sehr **niedrig**.
- Die Bauteile können **einschließlich Warenträger** behandelt werden.

#### 2.1.5.7. Beschichten mittels Sputterverfahren

Sputtern („Sputter-Beschichtung“), auch Kathodenzerstäubung genannt, bedeutet das Abtragen bzw. Abstäuben von Material von einem Feststoff durch energetisches Ionenbombardement, um mit dem abgestäubten Material ein Substrat zu beschichten.

Beim Magnetron-Sputterverfahren handelt es sich um ein so genanntes PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition – Physikalische Dampfphasenabscheidung). Der stabile Vakuumbeschichtungsprozess ermöglicht eine hohe Gleichmäßigkeit und Reinheit der Schicht. Die Beschichtungsquelle (Sputterquelle) erzeugt ein Niederdruckplasma aus einem Edelgas (typischerweise Argon), was in einer Vakuumkammer im Druckbereich von  $10^{-3}$  –  $10^{-2}$  mbar geschieht. Als Ausgangsmaterial für die Schicht dient das so genannte Target, das sich in der Sputterquelle befindet (siehe Abbildung 78).

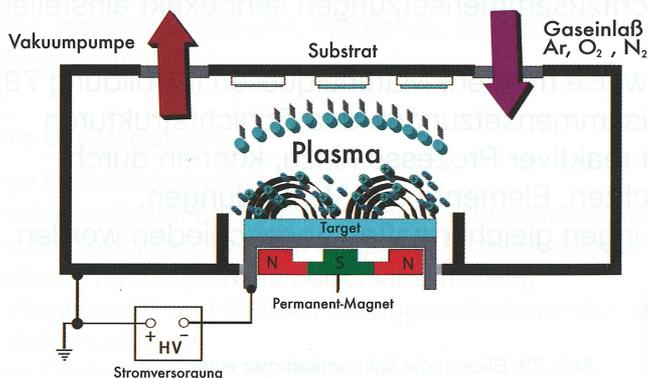


Abb. 78: Schematische Darstellung einer Magnetron-Sputterprozesses mit runder Geometrie des Targets (bottom-up Anordnung).

Durch Anlegen einer Hochspannung (Hochfrequenzspannungsgenerator) an das Target zündet in der Sputterquelle ein Plasma. Energetische Ionen, die auf das Target beschleunigt werden, treffen auf dieses auf und es werden Teilchen abgetragen. Diese Teilchen setzen sich auf dem zu beschichtenden Substrat ab, so dass die Schicht dort Atom für Atom aufwächst. Werden zusätzlich noch reaktive Gase in das Plasma eingelassen, verbinden sich diese Teilchen mit den vom Target abgetragenen Teilchen und die Schicht wächst als Verbindungsschicht auf (reaktives Sputtern). Beispielsweise dient reines Titan als Targetmaterial und Sauerstoff als Reaktivgas um Titandioxid zu erzeugen.

Zur Verstärkung des Ionisationsgrades und damit der Beschichtungsrate werden hinter den Targets Magnetfelder angebracht (Magnetron-Sputtern, siehe Abbildung 1). Weitere Magnetfelder können überlagert werden, um die Ausdehnung des Plasmas zu steuern und das Schichtwachstum zu beeinflussen (balanced/ unbalanced mode).

Die hohe kinetische Energie der abgestäubten Atome sorgt für eine sehr gute Schichtadhäsion. Die resultierende Beschichtung besitzt eine hohe Homogenität. Es entstehen sehr glatte, dichte und defektfreie Schichten. Zusätzlich kann das Abscheiden durch das Anlegen einer negativen Bias-Spannung am Substrat optimiert werden. Durch das Anziehen positiver Ionen führt die Spannung zu einer noch besseren Haftung, einer höheren Dichte und einer größeren Härte der Schicht.

Die thermische Belastung der Substrate beträgt weniger als ( $T < 200^{\circ}\text{C}$ ), was die Sputtertechnik zu einem Niedertemperaturverfahren macht und damit die Beschichtung einer Vielzahl von Materialien ermöglicht (Metalle, Legierungen, Polymere). Natürlich können auch weniger temperatursensible Materialien (Keramiken, Gläser) mittels Sputterverfahren beschichtet werden.

Mit der Sputteringtechnologie können alle leitfähigen sowie auch hochschmelzenden Materialien aufgebracht werden: Al, Cr, Au, Ag, Ti, SS, Cu sind nur einige dieser Materialien. Auch isolierende Materialien lassen sich zerstäuben und können als Targetmaterial Verwendung finden.

Durch Variation der Beschichtungsparameter sind beim Magnetron-Sputterverfahren die Plasmabedingungen und damit auch die Eigenschaften der Schicht in weiten Grenzen einstellbar.

Die Dicke der Beschichtung kann präzise gesteuert werden. Dies sorgt für eine größere Reproduzierbarkeit der Prozesse. Die flexiblen Prozessfenster erlauben darüber hinaus eine hohe Prozess-Stabilität. Die typische Schichtdicke reicht dabei von 1 nm bis mehreren  $\mu\text{m}$ . Außerdem lassen sich verschiedenste Schichtzusammensetzungen sehr exakt einstellen.

Moderne PVD-Anlagen enthalten typischerweise mehrere Materialquellen (Abbildung 79), sodass sich auch sehr komplexe Schichtzusammensetzungen und Schichtstrukturen erzeugen lassen. Zieht man die Möglichkeit reaktiver Prozesse hinzu, können durch Sputterbeschichtung also metallische Schichten, Elemente und Verbindungen, Mehrlagenschichten (Mutilayer) und Legierungen gleichermaßen abgeschieden werden.

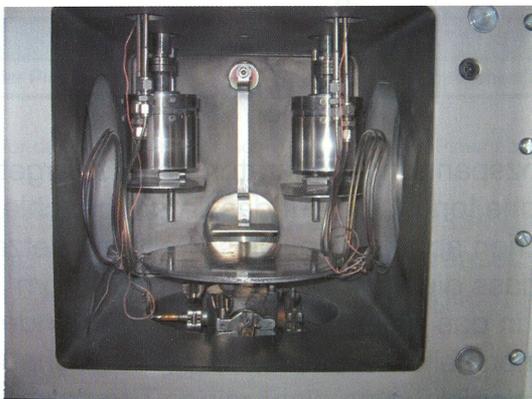


Abb. 79: Blick in die Vakuumkammer einer Sputter-Beschichtungsanlage. Es sind zwei Sputterquellen zylindrischer Geometrie zu erkennen. Während des Beschichtungsprozesses befinden sich die Substrate unter den Quellen auf dem (drehbaren) Teller (top-down Anordnung). Für die in-situ Kontrolle der Beschichtungsrate und Schichtdicke sind zwei unabhängig arbeitende Meßsysteme installiert (im Vordergrund).

Die Verwendung von festen Materialquellen macht die PVD-Verfahren zu Sichtlinienprozessen. Zu beschichtende dreidimensionale Teile müssen daher in der Anlage bewegt werden, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erreichen. Die Targetgeometrie der Sputterquellen reicht dabei von kleinen Rundquellen bis hin zu mehreren Metern langen Rechteckquellen.

Weil bei der Zerstäubung keine schmelzflüssige Phase auftritt, können die Materialquellen frei im Raum angeordnet werden, d.h. die Sputterbeschichtung lässt sich in jeder beliebigen Orientierung (bottom-up, top-down und side-to-side) bewerkstelligen.

Das Sputterverfahren hat gegenüber herkömmlichen Prozessen, wie dem Galvanisieren oder auch dem Aufdampfen im Vakuum, deutliche Vorteile. Beispielhaft im Vergleich zur Galvanik sei hier die saubere Technologie erwähnt, die gänzlich auf den Einsatz umweltbelastender Chemikalien verzichtet. Damit entfallen die hohen Betriebs- und Entsorgungskosten und es ergibt sich für die funktionelle Oberflächenveredelung eine saubere Produktionsalternative.

Die Sputter-Verfahrenstechnik befindet sich technisch auf einem sehr hohen Niveau und eignet sich auch als Fertigungsprozess für eine Massenproduktion.

**Zusammenfassung:**

Beschichtungen	Substratmaterialien
Hartstoffschichten Verschleißschutzschichten Dekorative Schichten Korrosionsschutzschichten Optische Schichten Funktionelle Schichtsysteme (leitfähig, isolierend, hydrophil, hydrophob, biokompatibel, easy-to-clean, Barrierschichten)	Metalle Legierungen Keramik Glas Halbleitermaterialien Polymere

Vorteile des Verfahrens
niedrige Beschichtungstemperatur sehr hohe Flexibilität bezüglich möglicher Schichtmaterialien sehr hohe Flexibilität bezüglich möglicher Prozessvarianten kontrollierte, reproduzierbare Schichtabscheidung hohe Homogenität und Reinheit der abgeschiedenen Schicht hohe Schichtadhäsion gezielte Einstellung der Schichteigenschaften freie Anordnung der Beschichtungsquelle umweltfreundlicher Prozess

### 2.1.5.8. Beschichten mit Kohlenstoffschichten

Kohlenstoffschichten können Reibung und Verschleiß drastisch senken. Damit lassen sich die Gebrauchseigenschaften vieler Bauteile oder Werkzeuge erheblich verbessern. In vielen Bereichen des Maschinenbaus werden Teile benötigt, deren Oberflächen einerseits sehr reibarm und andererseits extrem hart und mechanisch belastbar sind. Typische Beispiele sind Gleit- und Wälzlager, Umform- und Bearbeitungswerkzeuge oder Motorkomponenten.

Auf der Basis amorpher Kohlenstoffverbindungen (DLC - Diamond Like Carbon) können Schutz- und Funktionsschichten hergestellt werden, welche diese Eigenschaften in sich vereinigen. Sie wirken extrem reibungsmindernd, sind sehr hart und obendrein äußerst verschleißbeständig und chemisch inert. Als „Diamond Like Carbon“ (DLC) im engeren Sinn wird tetraedrischer amorpher Kohlenstoff (ta-C) bezeichnet. Es ist allerdings auch üblich, die wasserstoffhaltigen Abwandlungen unter diesem Namen mit einzubeziehen.

Kohlenstoffschichten setzen sich hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen zusammen. Die DLC-Schichten werden in wasserstoffhaltige und wasserstofffreie unterschieden. Zudem können in die DLC-Schichten noch metallische oder nichtmetallische Elemente eingebaut werden.

Der Einbau von Metallen erhöht die Haftung am Substrat und steigert die Zähigkeit, jedoch verschlechtert sich der Reibwert und die Härte sinkt. Nichtmetallische Zusatzstoffe verringern die Oberflächenenergie und reduzieren damit die Haftungs- bzw. Benetzungsneigung, jedoch bei deutlich geringerer Härte und schlechteren tribologischen Eigenschaften. Die Klassifikation von Kohlenstoffschichten ist in der VDI-Richtlinie 2840 festgelegt, Tabelle 1 zeigt einen Ausschnitt.

Maßgebend für Art und Beschaffenheit der Kohlenstoffschicht ist das Verhältnis von  $sp^3$ - und  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen sowie der Wasserstoffanteil. Hartes DLC hat einen Wasserstoffanteil von weniger als 10 % im Material. Mit Zunahme des  $sp^3$ -Anteils nehmen auch die Härte und der Elastizitätsmodul der Schicht zu. Wegen seiner amorphen Struktur wird DLC unter anderem als a-C:H (amorphous carbon) bezeichnet und wegen der Mitwirkung von Ionen bei der Schichtbildung als i-C (ion carbon). Sie sind besonders geeignet für tribologische Anwendungen, als Beschichtung für optische Komponenten, als Schutzschicht gegen Diffusion oder chemischen Angriff und zur Erhöhung der Verträglichkeit (Biokompatibilität) von medizinischen Implantaten. Es ist auch möglich amorphe Kohlenstoffschichten mit sehr hohen Anteilen an  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff zu erzeugen. Sie eignen sich hervorragend als Gleitschichten.

Tabelle 1: Kohlenstoffschichten im Überblick (nach VDI Richtlinie 2840)

Kohlenstoffschichten								
Bezeichnung	Plasma-polymer-schichten	Amorphe Kohlenstoffschichten (DLC)						
Dotierung/ Zusatzstoffe		wasserstofffrei			wasserstoffhaltig			
				modifiziert mit Metall		modifiziert		
						mit Metall	mit Nichtmetall	
überwiegende C-C-Bindungsart	$sp^3$ / $sp^2$ / $sp^1$	$sp^2$	$sp^3$	$sp^2$	$sp^2$ / $sp^3$	$sp^3$	$sp^2$	$sp^2$
Abscheidungsverfahren	Plasma-polymeri-sation	PVD	PVD	PVD	PA-CVD	PVD PA-CVD	PVD PA-CVD	PVD PA-CVD
empfohlene Abkürzung		a-C	ta-C	a-C:Me	a-C:H	ta-C:H	a-C:H:Me	a-C:H:X

Abkürzungen: Me=W, Ti, ... (Metalle); X=Si, O, N, F, B, ... (Nichtmetalle)

Die Herstellung von DLC-Schichten erfolgt gewöhnlich durch Vakuumbeschichtungsverfahren. Diese Niederdruckbeschichtungsverfahren werden im allgemeinen in PVD- (Physical Vapor Deposition, physikalische Gasphasenabscheidung) und CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition, chemische Gasphasenabscheidung) eingeteilt. Bei den PVD-Verfahren liegt das Schichtausgangsmaterial in fester Form vor und wird durch physikalische Vorgänge in die Gasphase überführt (z.B. durch Sputtern, siehe Kapitel x.x). bei den CVD-Verfahren liegen die Ausgangsstoffe ausschließlich gasförmig vor.

Zur Abscheidung von Kohlenstoff-Plasmapolymerschichten dient das PECVD-Verfahren (plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung). Für die Beschichtung mit DLC-Schichten kommen sowohl das PECVD-Verfahren als auch PVD-Verfahren (z.B. Sputtern mit Graphit-Target, Kapitel 2.1.5.7.) in Frage. Auch eine Kombination beider Verfahren ist möglich, beispielsweise für die Abscheidung von metallhaltigen a-C:H:Me-Schichten.

Beim PECVD-Verfahren werden durch ein nicht-thermisches Plasma chemische Reaktionen ausgelöst, die zur Schichtabscheidung führen. Amorphe Kohlenstoffschichten werden mittels PECVD-Verfahren plasmaunterstützt aus einer Kohlenwasserstoffatmosphäre heraus abgeschieden. Eine der Elektroden dient hierbei als Halter für das zu beschichtende Substrat.

Aus diesem Niederdruckplasma heraus werden die für die Schichtbildung notwendigen Ionen auf das Substrat beschleunigt und dort abgeschieden. Dem Prozess kommt der physikalische Effekt zu gute, dass sich die angeregte Elektrode mit einem negativen Potential auflädt (Self-Bias) und so die Ionen im Plasma von ihr angezogen werden. Je nach den Reaktionsbedingungen scheiden sich wasserstoffreiche Polymere bis zu sehr harten Schichten mit relativ geringen Wasserstoffgehalten ab.

DLC-Schichten stehen naturgemäß unter sehr hohen Druckeigenspannungen, die aus dem energiereichen, fortlaufenden Ionenbeschuss während des Schichtwachstums resultieren. Diese Eigenspannungen sind notwendig, um die Schicht in sich selbst zu stabilisieren. Andererseits begrenzen sie die Haftung und die Schichtdicke. Abhängig vom Substrat-

material kann das Haftungsproblem dadurch gelöst werden, dass man Haftschichten aufbringt (haftvermittelnde PVD-Zwischenschichten) oder im Fall von DLC-Monoschichten (ohne Zwischenschicht) eine Optimierung der Prozessparameter hinsichtlich der Eigenspannungen vornimmt.

Gegenwärtig werden amorphe diamantähnliche Kohlenstoffschichten (DLC) hauptsächlich dazu verwendet, um den Verschleiß und die Reibung zu reduzieren. Die Benetzbarkeit durch Schmiermittel kann in beschränktem Maß durch den Einbau netzwerkmodifizierender Elemente verändert werden. Dadurch werden aber auch andere wichtige Eigenschaften der DLC-Schichten wie Härte, E-Modul, Zugfestigkeit und Reibwert beeinflusst. Daher ist die Verwendung netzwerkmodifizierender Elemente für DLC-Schichten in tribologischen Anwendungen und das Optimierungspotenzial der Schichten eingeschränkt. Weiterhin ist das Zusammenwirken von DLC-Schichten mit Schmierstoffen nahezu unerforscht. In der Regel werden diejenigen Schmierstoffe verwendet, die sich in vergleichbaren unbeschichteten Systemen bewährt haben. Untersuchungen zur gezielten Steuerung der Benetzbarkeit von DLC-Schichten durch Beeinflussung der Topographie sind nur vereinzelt bekannt geworden. So konnte gezeigt werden, dass durch die Strukturierung der Oberfläche mit gleichzeitiger chemischer Modifizierung die Anhaftung von Schmierstoffen gezielt beeinflusst werden kann. Allerdings erfolgte die Strukturierung mit Hilfe unterschiedlicher Techniken und nicht direkt aus dem Prozess heraus. Versuche an DLC-Schichten, die Struktur mit Hilfe von Lasern, Elektronenstrahlen und lithographischen Techniken nachträglich einzubringen, haben sich aber nicht bewährt. Diese teuren Techniken sind auch nicht in der Lage, Strukturen im nanoskopischen Bereich zu erzeugen oder schädigen die Schicht oder das Substrat.

Aufgrund der Vielzahl von Maschinenelementen und deren geometrischer Komplexitäten ist das Anfertigen von Werkzeugen und Aufnahmen, welche die Funktionsflächen mit an die Einsatzbedingungen angepassten Strukturen versehen, nicht praktikabel, meistens sogar unmöglich.

Jüngste Untersuchungen haben gezeigt, dass bei tribologischer Beanspruchung im Mischreibungsgebiet solche „rauen“ Oberflächen oft günstigere Eigenschaften aufweisen als glatte. In einer Untersuchung konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen der Topographie von DLC Schichten und ihrem Verhalten unter geschmierter Wälzbeanspruchung existiert. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass bei entsprechender Schichtherstellung die Oberflächenstruktur dauerhaft erhalten bleibt. Eine zuverlässige Nutzung dieser Besonderheiten strukturierter DLC-Schichten und eine drastische Ausweitung der tribologischen Vorteile ist nur über eine gezielte Steuerung der Strukturierung und die damit verbundene Weiterentwicklung der Beschichtungsprozesse möglich.

Zu diesem Zweck konnten PECVD-Techniken entwickelt werden, die wesentliche Problematiken dieser Technologie ausschließt und die gezielte Strukturierung von DLC-Schichten direkt aus dem Prozess heraus ermöglicht (insitu-Strukturierung).

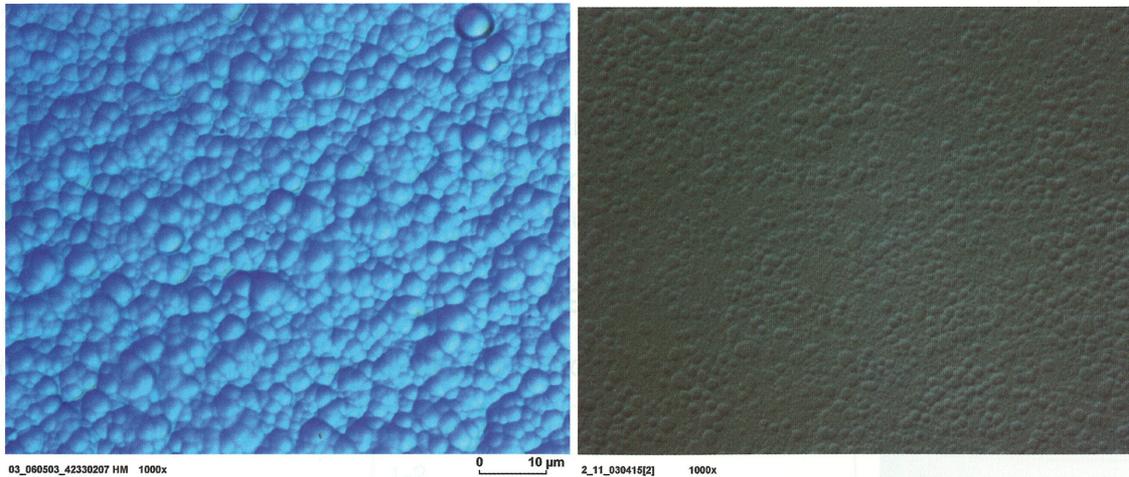


Abb. 80: DLC-Schichten mit mikroskaliger insitu-Struktur

Gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass bei entsprechender Schichtherstellung die Oberflächenstruktur dauerhaft erhalten bleibt. Je nach Anwendung können DLC-Schichten aber auch mit nanoskopischer Struktur oder extrem glatt hergestellt werden. Auch anisotropes Schichtwachstum ist realisierbar.

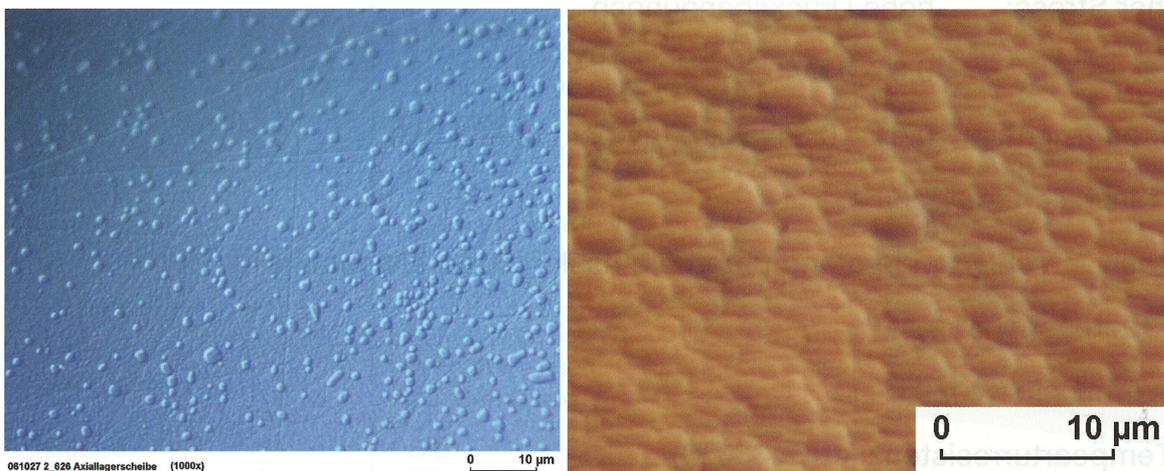


Abb. 81: DLC-Schicht mit nanoskopiger insitu-Struktur

Abb. 82: DLC-Schicht mit anisotroper, mikroskaliger nanoskopiger insitu-Struktur („Haifisch-Haut“)

Um diese mikro- und nanoskaligen DLC-Schichten charakterisieren zu können, werden sie mit AFM vermessen.

Typische Merkmale von Kohlenstoffschichten sind:

- **Schichtdicke:** einige nm - 10  $\mu\text{m}$
- **Härte:** liegt zwischen 1 und 90 GPa
- **Zusammensetzung:** bis zu 50 at.% Wasserstoff, 0-35 at% Me (Fe, W, Ta, Ti, Si, Cr, ...)
- **Mikrostruktur:** amorph
- **Bindungen:**  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^1$ , in veränderlichen Verhältnissen
- **Stabilität:** metastabil
- **Elektrische Leitfähigkeit:** Isolator
- **Dichte:** 1.8-2.8  $\text{g}/\text{cm}^3$
- **Intrinsischer Stress:** hohe Druckspannungen
- **Bandlücke:** 0.8 – 3 eV
- **Reibungskoeffizient:** 0.01 – 0.3 (variiert mit der Luftfeuchte)
- Geringes Elastizitätsmodul
- Guter Abrasivverschleißwiderstand unterhalb risskritischer Belastung
- Niedrige Oberflächenrauheit
- Geringe Wärmeleitfähigkeit
- Geringe Temperaturresistenz (etwa 350°C)
- Geringe Adhäsionsneigung gegenüber den meisten Metallen
- Chemisch resistent
- Biokompatibel