

# Über die Behandlung von Oberflächen mit dielektrisch behinderten Entladungen bei Atmosphärendruck

**Stefan Meiners**

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Salge

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Georg Wahl

Der Einsatz von dielektrisch behinderten Entladungen bei Atmosphärendruck (Barrierentladungen) ist heute neben der großen Anzahl von Unterdruckplasmaverfahren eine etablierte Methode zur Modifikation von Oberflächen unterschiedlichster Materialien. In der Praxis hat sich der Begriff "Koronabehandlung" zur Bezeichnung dieser Oberflächenbehandlungsmethode durchgesetzt.

Barrierentladungen existieren bei Atmosphärendruck in einer homogenen und in einer filamentierten Form. Die homogene Form hat den Vorteil, daß die Oberfläche des zu behandelnden Materials gleichmäßig von der Entladung erfaßt wird. Zur Zeit wird die technische Einsatzfähigkeit dieses Entladungstyps geprüft.

Bis heute arbeiten alle industriell eingesetzten Verfahren mit filamentierten Barrierentladungen. Ein großes Einsatzgebiet ist die Behandlung von Kunststoffen mit Barrierentladungen in Luft, um z. B. eine Bedruckung oder Verklebung zu ermöglichen. Eine Behandlung in Luft, die eine Aktivierung der Substrate bewirkt, ist jedoch nicht für alle Materialien zufriedenstellend. Teilweise ist der Behandlungseffekt unzureichend, und/oder es treten nicht tolerierbare Materialschädigungen auf.

Am Institut für Hochspannungstechnik und Elektrische Energieanlagen der TU Braunschweig wird seit mehreren Jahren die Behandlung von Oberflächen in anderen Arbeitsgasen als Luft untersucht. Mehrere Arbeiten befassen sich mit der Schichtabscheidung aus Acetylen. Für die Bedruckung und Verklebung, bei denen Farben und Kleber mit Wasser als Lösungsmittel eingesetzt werden, wird angestrebt, daß die abgeschiedenen Schichten einen hydrophilen Charakter besitzen. Die Untersuchungen zu diesem Themenkreis wurden im Rahmen dieser Dissertation weitergeführt.

Da eine Kernfrage für die erfolgreiche Anwendung von Barrierentladungen die statistisch gleichmäßige Verteilung der Mikroentladungen über die Substratoberfläche ist, wurden hierzu umfassende Untersuchungen durchgeführt. Gestützt auf Experimente zur zeitlichen und räumlichen Entladungsentwicklung wurde eine Vorstellung über die Vorgänge auf den Barrieren und im Gasspalt während der ersten Entladungsphasen erarbeitet. Ein Ergebnis ist, daß nicht - wie bisher angenommen - die auf den Oberflächen deponierten Ladungen die Verteilung der Mikroentladungen maßgeblich beeinflussen. Die Orte, an denen Mikroentladungen zünden, werden vielmehr vorrangig durch den Grad der Wiederverfestigung verloschener Entladungskanäle bestimmt. Betrachtungen zur Ladungs- und Feldverteilung in der Barrierenanordnung führen zu dem Schluß, daß die Ladungen nicht in lokal begrenzten Gebieten auf den Barrieren deponiert werden und es so zu stark inhomogenen elektrischen Feldern kommt, sondern daß die Ladungen durch

Gleitentladungen und die Aufweitung der Entladungskanäle über die gesamte Barriere verteilt werden.

Beobachtungen der Fußpunkte von Mikroentladungen mit CCD-Kameras zeigen, daß die Entladungen bei ungenügender Wiederverfestigung der Kanäle verloschener Entladungen immer wieder die gleichen Kanäle benutzen.

Der Wiederverfestigungsgrad verloschener Kanäle zum Zeitpunkt der Zündung neuer Entladungen - und somit auch die Verteilung der Mikroentladungen - kann sowohl mit Hilfe einer Gasströmung im Spalt der Barrierenanordnung als auch durch Verwendung einer gepulsten Spannung beeinflusst werden. Eine Gasströmung sorgt für eine Vermischung des noch teilweise ionisierten Gases im Bereich verloschener Kanäle mit frischem Gas und den Transport der teilionisierten Bereiche an andere Orte der Barrierenanordnung. Die Leitfähigkeitsverhältnisse im Spalt werden vergleichmäßigt. Durch die Anwendung einer gepulsten Spannungsversorgung wird den Entladungskanälen in den Zeiten ohne Spannungsbelastung die Möglichkeit gegeben, sich so weit wiederzuverfestigen, daß die Entladungsverteilung nicht mehr maßgeblich beeinträchtigt wird.

Untersuchungen zur Oberflächenbehandlung geben über die Möglichkeiten einer Modifikation von bewegten Kunststoffolien in Richtung hoher Oberflächenspannung und guter Haftung zu einem Kleber auf Wasserbasis Aufschluß. Exemplarisch wurden die Versuche mit biaxial orientiertem Polypropylen durchgeführt. Zehn Zentimeter breite Folien wurden in einem Folienwickelgefäß (siehe Bild 1) im batch-Betrieb mit einer Geschwindigkeit von bis zu 11 m/min behandelt. Dabei wird die Spannung in Form und Höhe verändert. Mit den Gasen Argon, Stickstoff und Luft wird eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften erreicht, die sich in einer Erhöhung der Oberflächenspannung auf Werte von bis zu 72 mN/m widerspiegelt. Auch kann auf diesem Wege die Haftung zu einem Kleber mit polarem Lösungsmittel bis auf Werte von 8 N/cm<sup>2</sup> im senkrechten Abzugstest erhöht werden. Bei allen Versuchen fällt die erreichte Oberflächenspannung im Bereich von Tagen bis Wochen wieder ab. Die zeitliche Stabilität der Behandlung ist nicht gegeben.

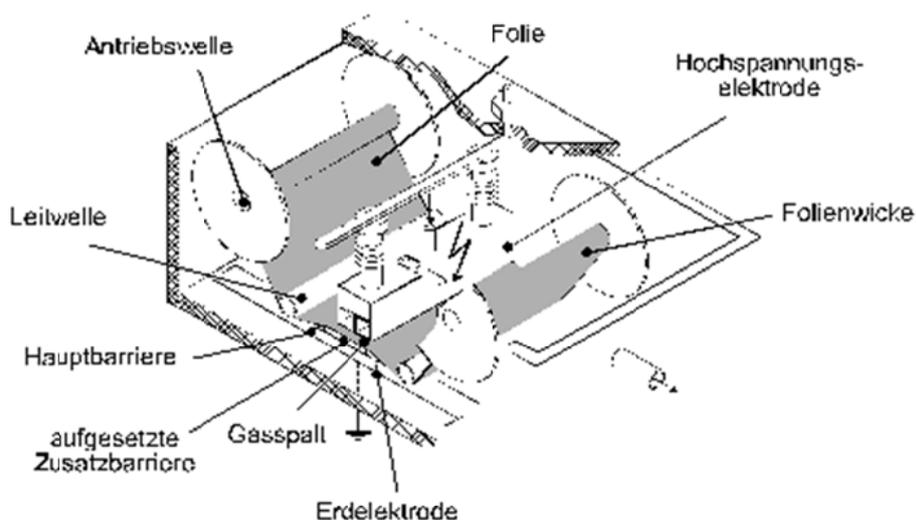
Wird als Arbeitsgas reines Acetylen verwendet, so kommt es auf den bewegten BOPP-Folien zur Abscheidung von Schichten. Die von /Reitz/ und /Schwarz/ an ruhenden Substraten erzielten Beschichtungsergebnisse sind auch auf bewegte Substrate übertragbar. Eine Schichtabscheidung mit einer Dicke im Bereich von ca. 10-20 nm reicht aus, um eine Funktionalisierung in Richtung hoher Oberflächenspannung und Haftung zu erlangen. Zeitstabile Oberflächenspannungen von 72 mN/m und Haftungen von bis zu 55 N/cm<sup>2</sup> werden erreicht.

Für die Schichtabscheidungen aus stark verdünntem Acetylen werden die Gase Argon und Stickstoff verwendet. Auch aus diesen Gasgemischen können polymere Schichten abgeschieden werden. Die Haftungswerte liegen mit 57 N/cm<sup>2</sup> bei einem Acetylen-Argon-Gemisch und 70 N/cm<sup>2</sup> bei einem Acetylen-Stickstoff-Gemisch noch über den Werten, die mit reinem Acetylen erzielt werden. Die Versuche an einer Technikumsanlage führen bei einem Acetylen-Stickstoff-Gemisch zu so guten Haftungen zu einem polaren Kleber, daß sich beim Haftungstest (Peeling-Test) nicht die Klebefläche löst, sondern die Folie

delaminiert, d. h. in ihrem Gefüge versagt (Folienbreite 50 cm, Behandlungsgeschwindigkeiten 40 m/min).

Analysen der aus Acetylen abgeschiedenen Schichten zeigen, daß nachträglich in die Schichten eingebauter Sauerstoff bei der Funktionalisierung in Richtung auf hohe Oberflächenspannung und gute Haftung zu einem polaren Kleber eine große Rolle spielt. Gleichzeitig mit der Sauerstoffeinlagerung findet eine Vernetzung der Schichten statt. In Analysen mit der Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie ist die Vernetzung durch eine Erhöhung des Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnisses zu erkennen.

Um den positiven Einfluß von Sauerstoff, der in die Schichten eingebaut ist, zu nutzen, werden Versuche mit dem flüssigen Precursor Propargylalkohol durchgeführt. Der Alkohol wird der Barrierenanordnung zugeführt, indem Stickstoff in einer Gaswaschflasche mit Propargylalkohol beladen wird. Beim Haftungstest an Propargylalkoholschichten, die in der Versuchsanordnung für 10 cm breite Folien abgeschieden wurden, werden flächenbezogene Abzugskräfte von bis zu  $160 \text{ N/cm}^2$  gemessen. Dies bedeutet eine Steigerung um den Faktor 2 im Verhältnis zu vergleichbaren Versuchen mit Acetylen.



*Bild 1: Folienwickelgefäß*

Ein Vergleich der Tiefenprofile von Schichten im Dickenbereich von einigen Hundert Nanometern mit dünneren Funktionalisierungsschichten zeigt, daß die dünnen Schichten in ihrer Zusammensetzung stark vom Substrat und der umgebenden Atmosphäre beeinflusst sind. Anhand von Schichten mit einer Dicke von einigen Zehn bis Hundert Nanometern wird mit Hilfe von REM- und AFM-Aufnahmen die Oberflächentopographie untersucht. Der starke Einfluß eines Pulsbetriebs auf die Gleichmäßigkeit der Schichten wird deutlich. Durch eine

Veränderung des Pulsbetriebs kann z. B. die Zahl der Vorzugspunkte (Punkte erhöhter Schichtdicke), die durch mehrmaliges Zünden von Mikroentladungen an der gleichen Stelle entstanden sind, auf einer Fläche von 20 x 20 µm von ca. 300 auf lediglich vier verringert werden. Durch die Wahl eines geeigneten Pulsbetriebs kann eine so gleichmäßige Verteilung der Mikroentladungen über die Substratoberfläche erreicht werden, daß es zur Abscheidung von glatten Schichten kommt, die eine Rauigkeit lediglich im Bereich weniger Nanometer haben.