
LARGE – großflächige Atmosphärendruck-Plasmabehandlung

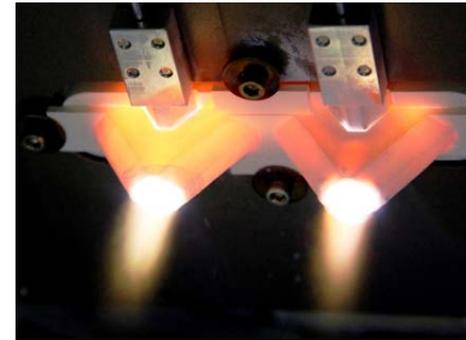
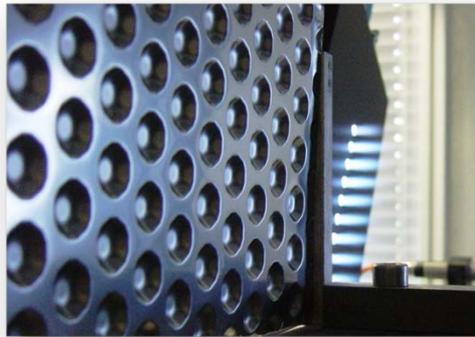
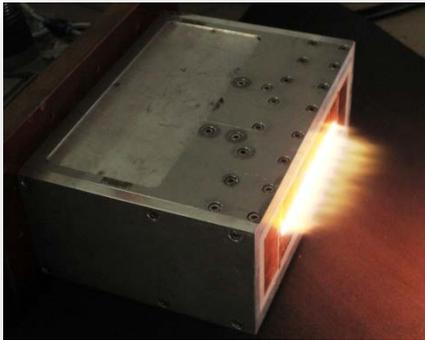
Dipl.-Ing. Liliana Kotte,

Dr. Gerrit Mäder, Dipl.-Ing. Julius Roch, Dipl.-Chem. Beate Leupolt,

Prof. Dr. Stefan Kaskel

Inhalt

1. Motivation
2. LARGE-Plasmaquelle, Funktionsprinzip, Charakteristik
3. Einsatzbeispiele der LARGE-Plasmaquelle
 - Vorbehandlung von CFK
 - Ölentfernung auf Aluminium
 - SiO_2 -Beschichtung von Metallen
4. Mobiler LARGE
5. Zusammenfassung



Motivation

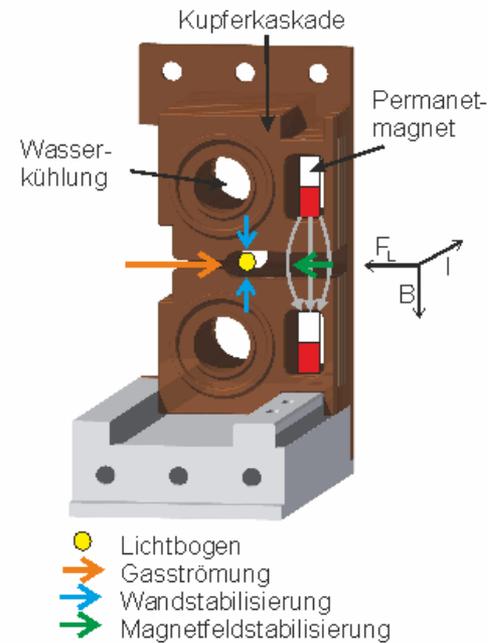
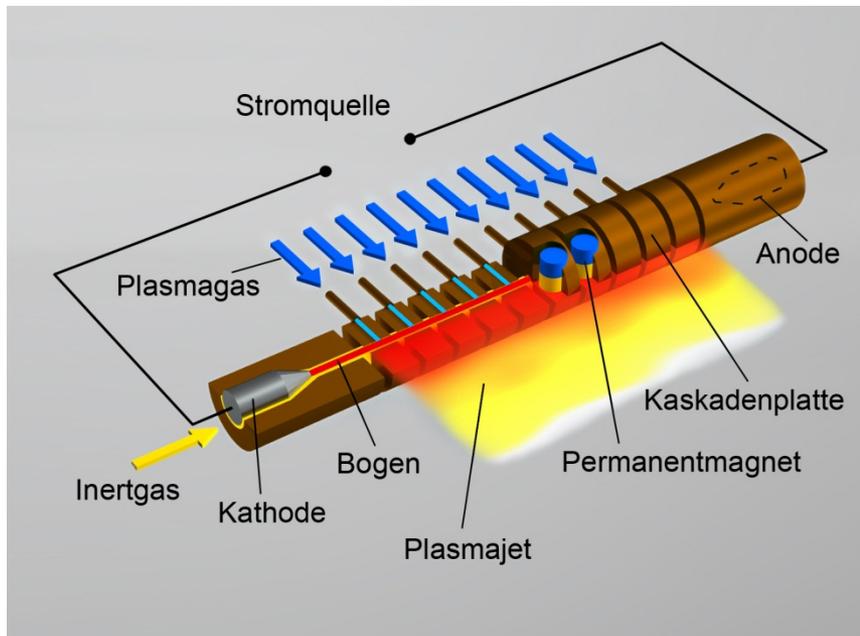
Ansprüche an die LARGE-Plasmaquelle:

- Behandlung großer Flächen
- Betrieb bei Atmosphärendruck
→ keine Schleusensysteme
- Variabler Arbeitsabstand für die Bearbeitung von 3-D-Bauteilen
- Integrierbarkeit in die Prozesskette
(z. B. durch Roboterhandling)
- Große Vielfalt an Plasmagasgemischen:
Druckluft, N_2 und Mischungen aus $Ar + O_2$, H_2 , CO_2 , NH_3
- Adaption eines Remotegassystems
→ Schichtabscheidung ohne Kontamination der Plasmaquelle



LARGE-Plasmaquelle

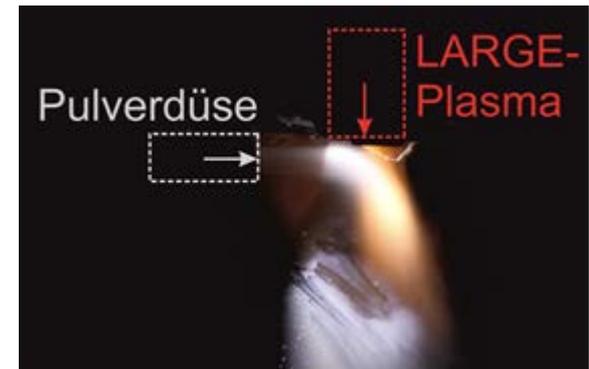
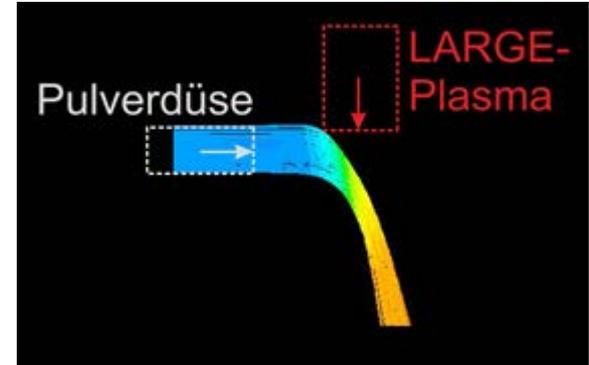
- Gleichspannungsbogenentladung (thermisches Plasma)
 - Magnetfeldstabilisierter Lichtbogen
 - Kaskadierte Zündung
- ⇒ Skalierbare lineare Plasmaquelle, bisher realisierte Maximallänge: 350 mm



Strömungssimulation

FLUENT-Berechnungen zur Strömungssimulation
→ Zugeschnitten auf den zu untersuchenden Prozess werden Simulationsmodelle zum einfachen und sicheren rechen-technischen Bestimmen der Strömungsvorgänge entwickelt.

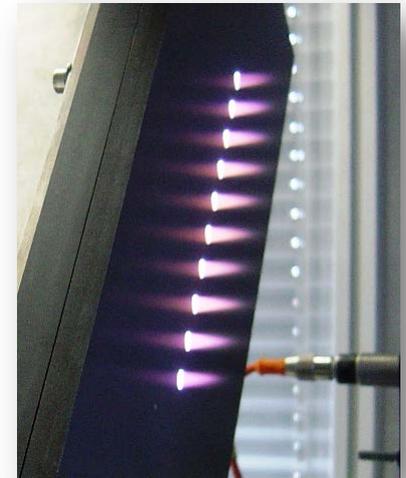
- Gasströmungen
- Wechselwirkung von Partikeln innerhalb einer Gasströmung
- Simulation von Gasströmungen und Schichtabscheidungen (inkl. Modellbildung) innerhalb von Reaktoren
- Wärmeübertragung
- Gasströmungen in Volumenplasmaquellen



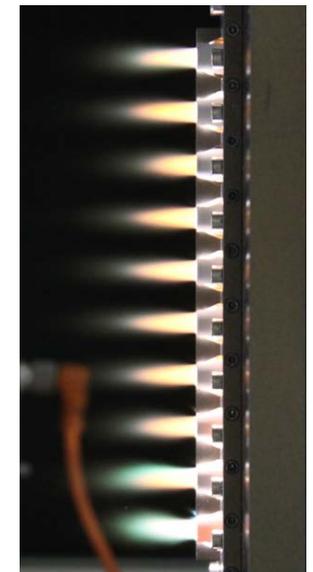
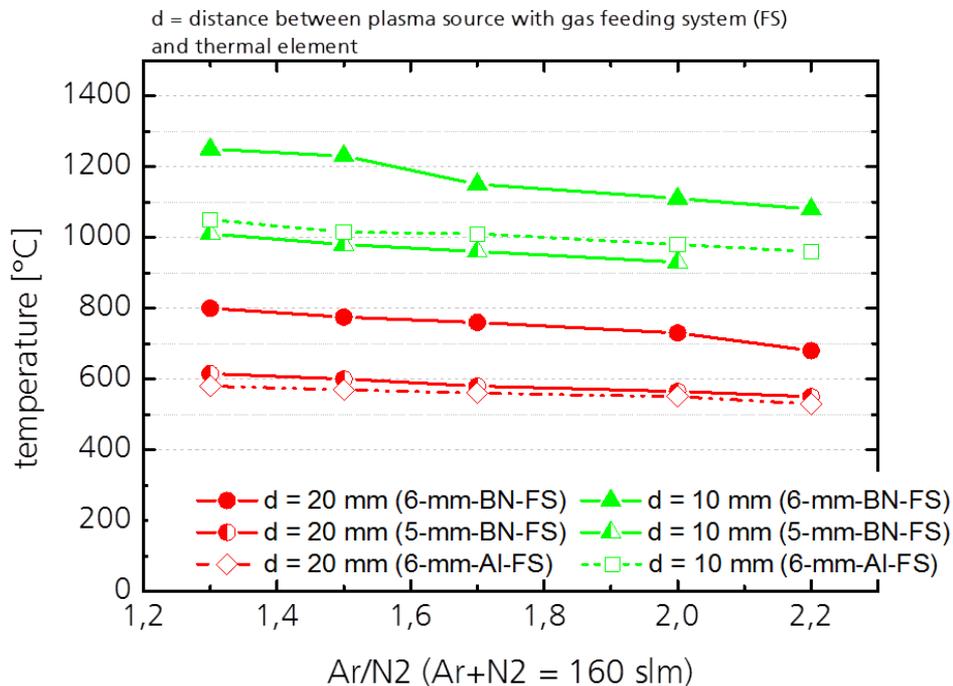
Oben: Simulation der Flugbahn und des Aufschmelzverhaltens von 25 μm Partikeln
Unten: Foto mit ca. 25 μm Partikeln

LARGE – Remotegassystem

- Zugabe von Precursoren und schichtbildenden Substanzen ohne direkten Kontakt mit der Plasmaquelle (Langzeitstabilität)
- Anwendung der Strömungssimulation für das Design der Flansches
- Design und Material beeinflussen maßgeblich Umsetzung, Auftrag und Verteilung der Substanzen



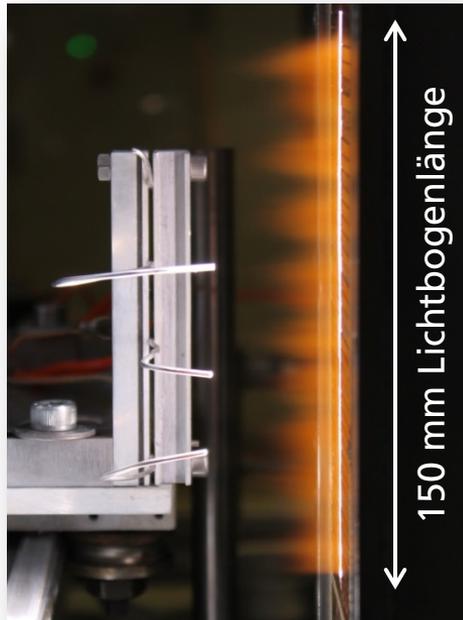
LARGE-150-Plasmaquelle mit anodisierten AlMgSi₁-Flansch



LARGE-150-Plasmaquelle mit BN-Flansch

LARGE-Plasmaquellen Charakterisierung

- Temperaturbestimmung des Afterglow-Plasmas mittels Thermoelement
 - Untersuchte Plasmagasmischungen: DL, N₂, Ar + N₂ / O₂ / CO₂ etc.
- Temperatur des Afterglow-Plasma abhängig von der Natur und Zusammensetzung des Plasmagases:



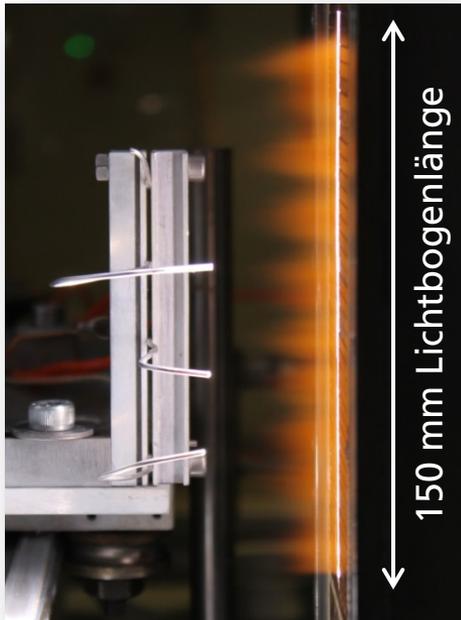
Temperaturbestimmung mit S-Typ Thermoelemente (TE)

| Plasmagas | Gasmenge [slm] | Temperatur [°C] |
|---------------------|----------------|-----------------|
| Ar + N ₂ | 140 | 580 |
| Druckluft | 140 | 1010 |
| N ₂ | 140 | 1290 |

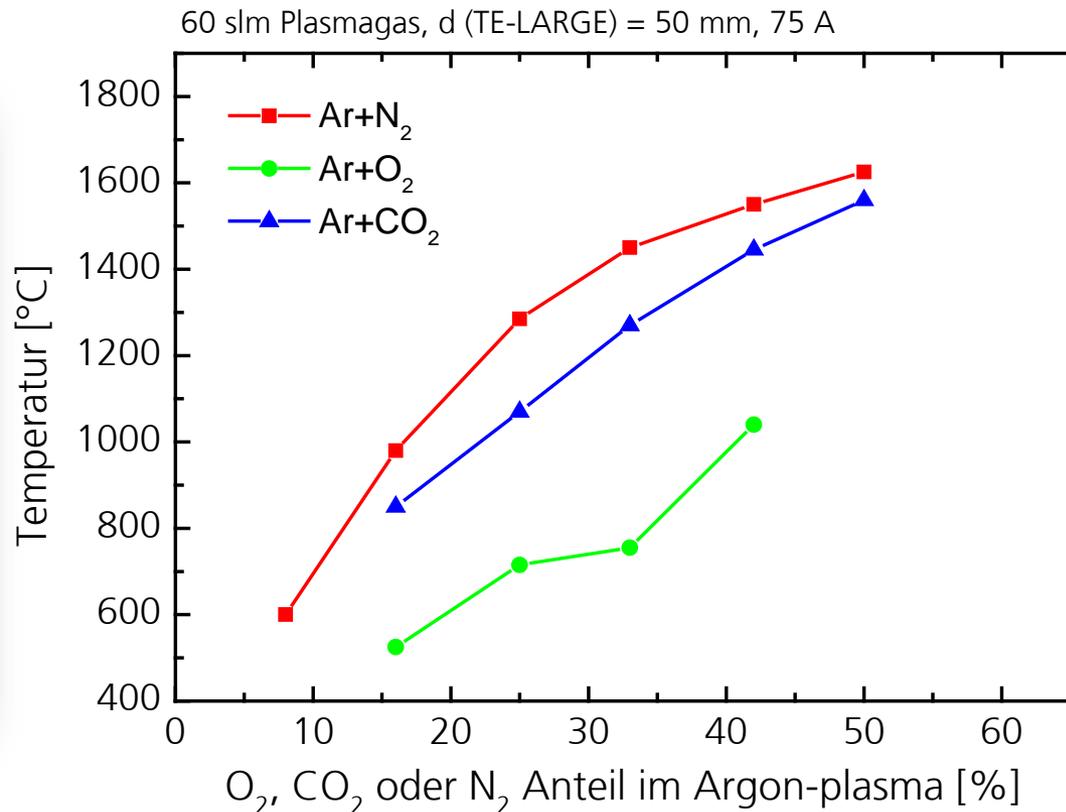
Gemessen in der Plasmaflamme im Abstand von 8 cm

LARGE-Plasmaquellen Charakterisierung

- Untersuchte Plasmagasmischungen: DL, N₂, Ar + N₂ / O₂ / CO₂ etc.
- Temperatur des Afterglow-Plasma abhängig von der Natur und Zusammensetzung des Plasmagases:

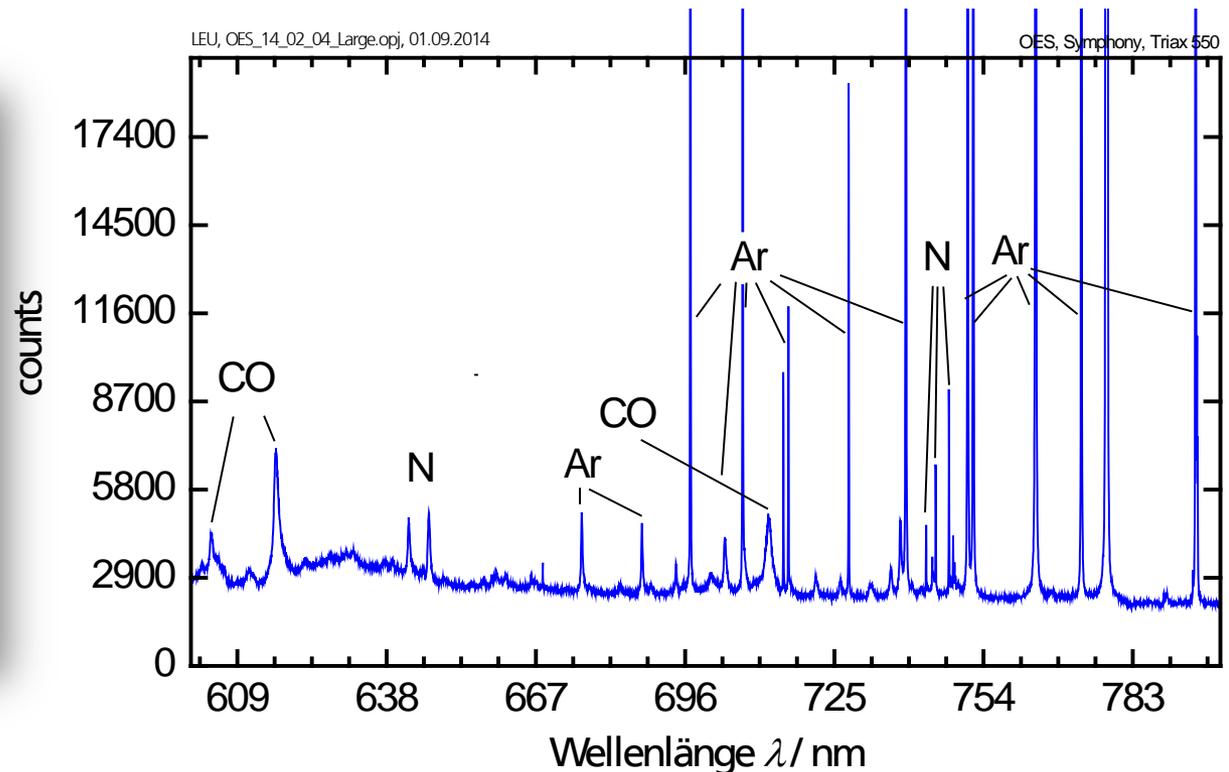


Temperaturbestimmung mit S-Typ Thermoelemente (TE)



LARGE-Plasmaquellen Charakterisierung

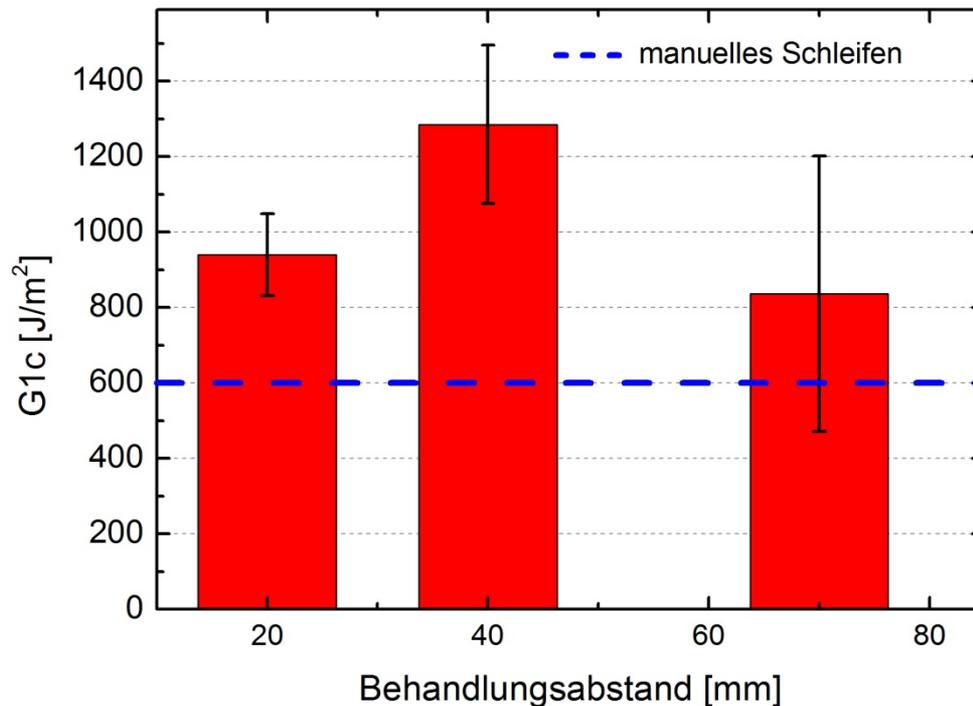
- Untersuchung mit optischer Emissionsspektroskopie (OES)
→ freie Radikale, atomare und molekulare Spezies



— Plasmaquellenversuchsstand, Ar-CO₂, 0,5s (13), Korrektur nicht möglich, 1200er Gitter

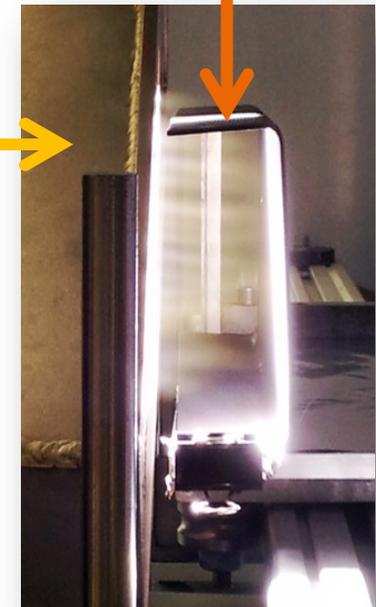
Plasmabehandlung von CFK

- Entfernung von Trennmittelrückständen mit einem Ar+O₂-Plasma
 - Plasmaaktivierung im Abstand von 20, 40 und 70 mm
- besten Ergebnisse beim Abstand von 40 mm



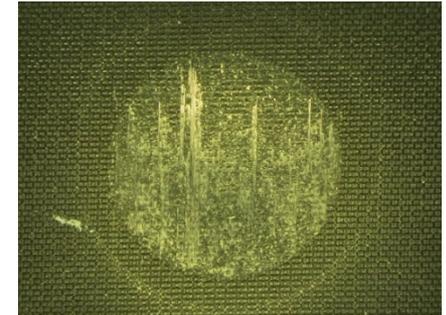
LARGE –
Plasmaquelle
(150 mm)
40° geneigt,
Ar+O₂-Plasma

CFK, U-Profil

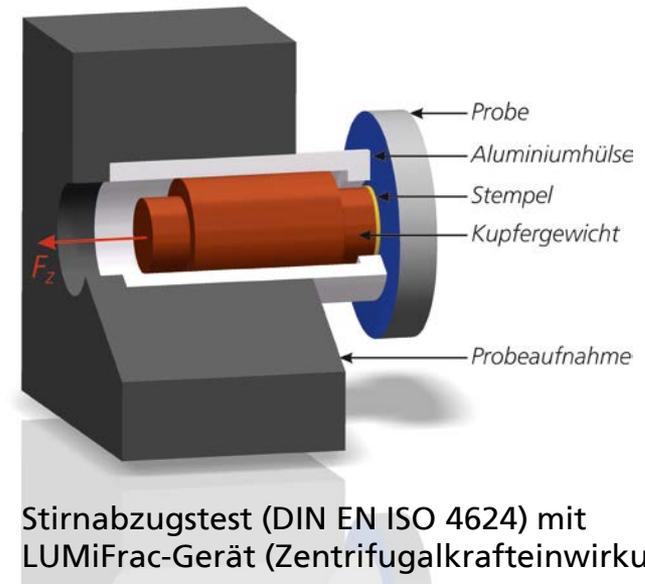
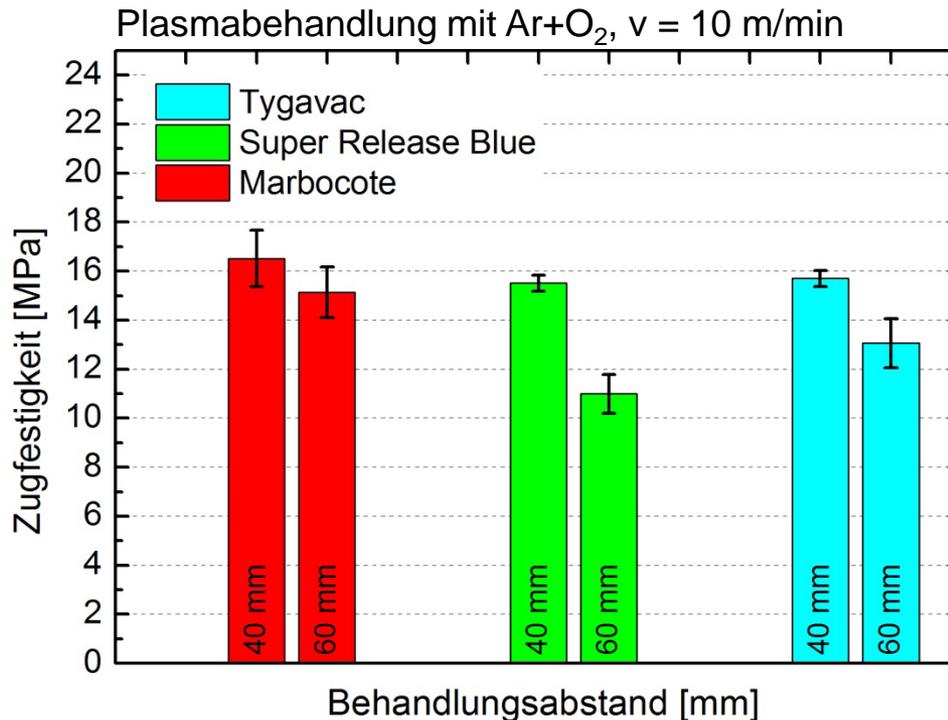


Plasmabehandlung von CFK

- Versagen der Haftung im CFK selbst
- Haftung stark abhängig vom Behandlungsabstand
- Haftung unabhängig vom CFK-Trennmittel



Bruchbild: li. Stempel, re. CFK
kohäsives Versagen des Klebstoffes



Plasmabehandlung von CFK

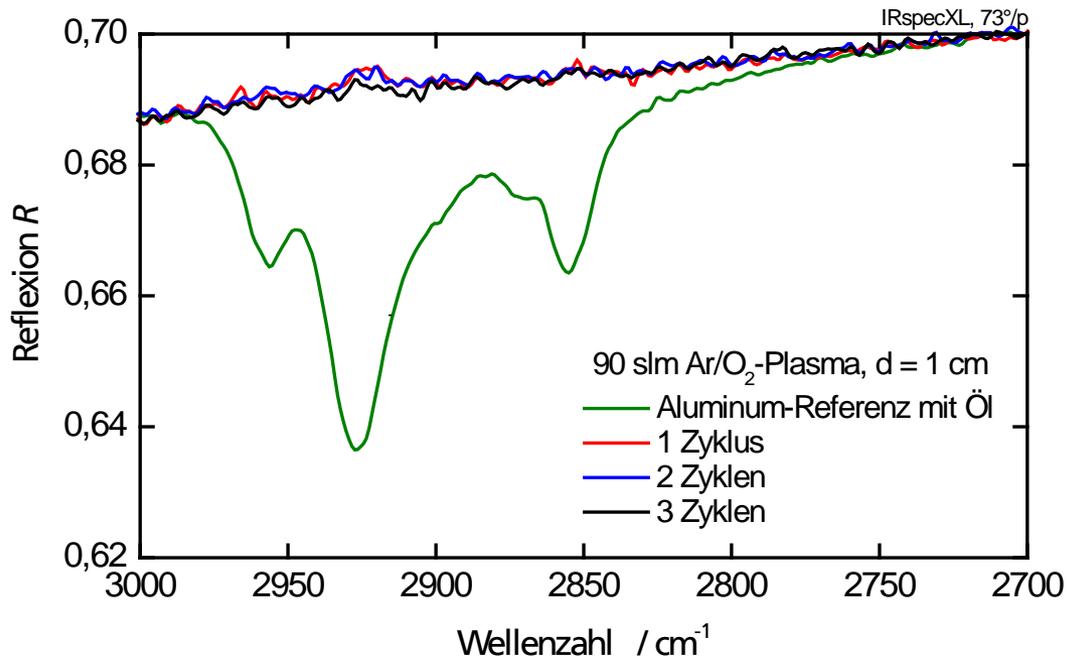
- XPS Analyse der CFK Oberfläche nach einer Ar+O₂ Plasmabehandlung
- Umwandlung des Silikons vom Trennmittel in Silikat → Verstärkung der Haftfestigkeit

| Elements | | C | N | O | Si | S | Silicate | Silicone |
|---------------|---------|------|------|------|-----|-----|----------|----------|
| SRB 4cm | [At.-%] | 48.7 | 4.3 | 38.1 | 6.7 | 1.6 | 96.0 | 4.0 |
| SRB 6cm | [At.-%] | 61.5 | 3.3 | 27.3 | 6.9 | 0.9 | 13.5 | 86.5 |
| Tyg 4cm | [At.-%] | 50.6 | 5.3 | 36.3 | 3.8 | 2.4 | 86.5 | 13.5 |
| Tyg 6cm | [At.-%] | 64.7 | 26.3 | - | 3.8 | 0.8 | 9.5 | 89.5 |
| Marbocoat 4cm | [At.-%] | 55.6 | 5.7 | 32.9 | 1.4 | 1.6 | 100 | - |
| Marbocoat 6cm | [At.-%] | 66.9 | 2.7 | 26.2 | 2.7 | 0.4 | 52 | 48 |

XPS-Analyse von Ar+O₂ plasmabehandelten CFK, mit 10 m/min im Abstand von 4 und 6 cm

LARGE-Plasmaquelle zur Ölentfernung auf Aluminium

- Entfernung eines 0,05 – 0,1 mg/cm² Ölfilmes im Plasmafächer
- Bestimmung des Masseverlustes sowie C-H Bande mittels FTIR
 - Berechnung der Bandenfläche zwischen 2700 cm⁻¹ – 3000 cm⁻¹



LARGE-Plasmaquelle zur Ölentfernung auf Aluminium

- Effektivität des Abbaus abhängig vom verwendeten Plasmagas:

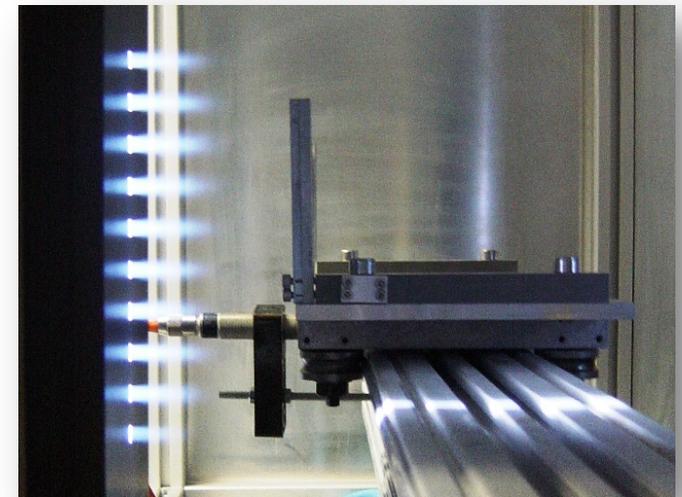
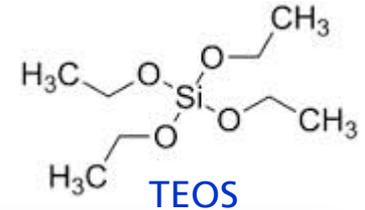
$Ar+N_2 > Ar+O_2 > Ar+N_2+O_2 > Ar+CO_2$ -Plasma

- Bei 0,05 – 0,1 mg/cm² Öl reicht 1 Zyklus zur vollständigen Ölentfernung aus

| Plasma | ΣGas [slm] | Ar/xx | v [m/min] | Zyklen | Massendifferenz Δm [g] | nach Plasmabehdl. [μg/cm ²] | FTIR (Bandenfläche) | Ölentfernung |
|--|------------|-------|-----------|--------|------------------------|---|---------------------|---------------------|
| Referenz Aluminium mit Ölfilm | | | | | | | -3,59 | |
| Ölbeseitigung im Ofen bei 200°C, 30 min | | | | | | 0,007 | 0,11 | 0,20 |
| Ar/N2 | 100 | 1,5 | 20 | 1 | 0,0033 | 0,05 | 0,03 | Öl entfernt |
| Ar/N2 | 100 | 1,5 | 30 | 1 | 0,0055 | 0,09 | 0,05 | |
| | | | | 2 | 0,0079 | 0,13 | 0,09 | |
| | | | | 3 | 0,0086 | 0,14 | 0,16 | |
| Ar/N2 | 100 | 1,5 | 50 | 1 | 0,0014 | 0,02 | 0,17 | |
| | | | | 2 | 0,0026 | 0,04 | -0,12 | |
| | | | | 3 | 0,0064 | 0,10 | 0,10 | |
| Ar/O2 | 90 | 3,5 | 30 | 1 | 0,0017 | 0,03 | 0,16 | |
| | | | | 2 | 0,0020 | 0,03 | 0,13 | |
| | | | | 3 | 0,0030 | 0,05 | 0,15 | |
| Ar/N2/O2 | 100 | 1,5 | 30 | 1 | 0,0038 | 0,06 | -0,32 | Öl-Spuren |
| | | | | 2 | 0,004 | 0,07 | -0,46 | Öl vorhanden |
| | | | | 3 | 0,0055 | 0,09 | -0,04 | |
| Ar/CO2 | 80 | 1,7 | 30 | 1 | 0,0011 | 0,02 | 0,21 | |
| | | | | 2 | 0,0026 | 0,04 | -0,09 | |
| | | | | 3 | 0,0035 | 0,06 | 0,13 | |

SiO₂-Beschichtung von Metallen

- Plasmagas: 90 – 180 slm Ar+N₂ / N₂ / DL
- Precursor:
 - HMDSO ⇒ SiO_xC_y Schicht
 - TEOS ⇒ SiO₂
- Abscheidegeschwindigkeit bis 15 m/min; lineares Bewegungssystem
- Abstand Quelle – Substrat bis 40 mm
- Substratgröße beschränkt durch die Lichtbogenlänge (hier 150 mm)



⇒ Filmmorphologie ist abhängig vom gewählten Precursor, Substratmaterial, Arbeitsabstand, Plasmagasmix und Prozessgeschwindigkeit

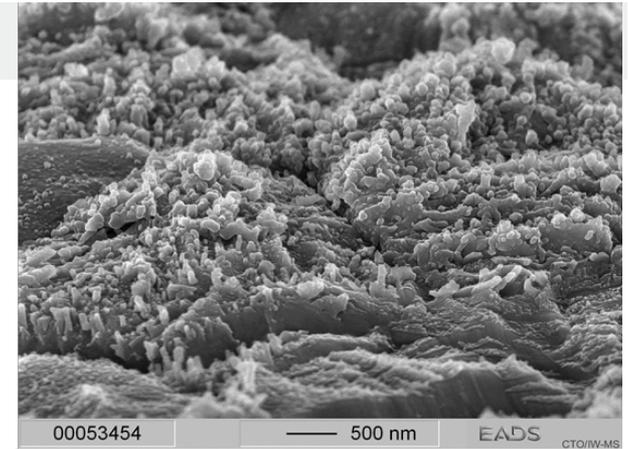
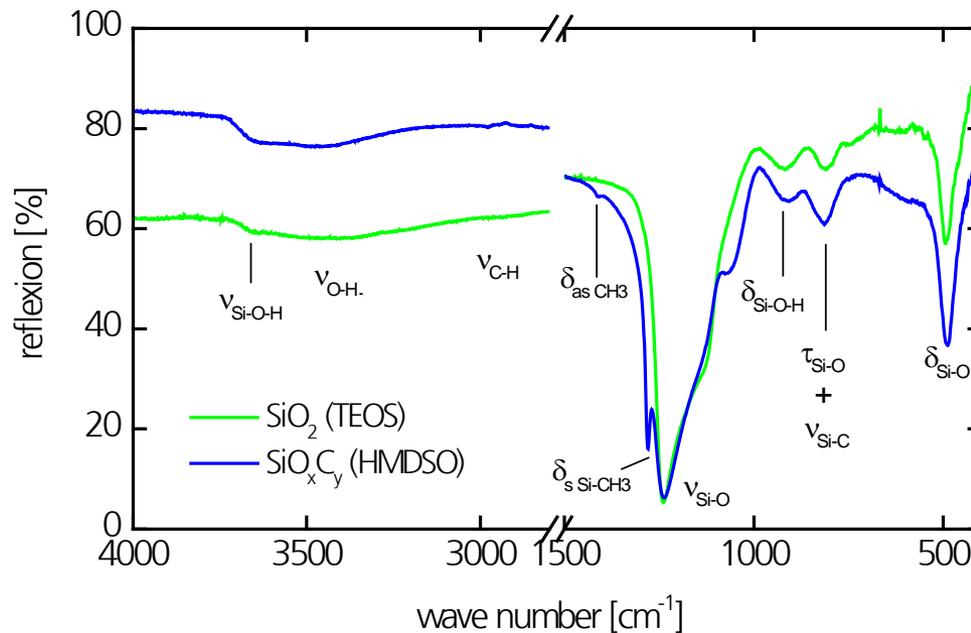
SiO₂-Beschichtung von Metallen

Precursor bestimmt:

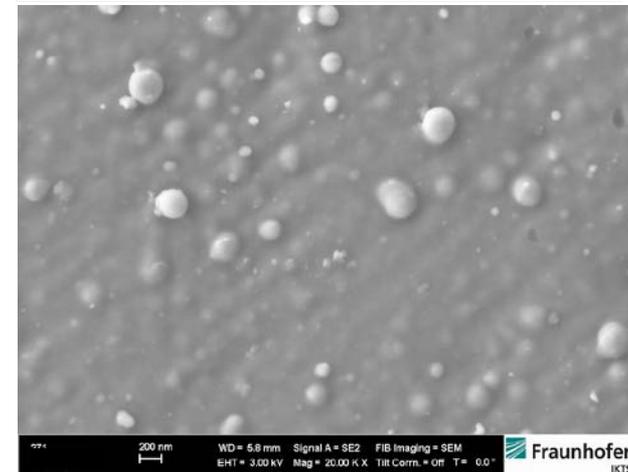
■ Schichtzusammensetzung

■ HMDSO ⇒ SiO_{2-x}C_y Schicht, ca. 3-5 at.% C

■ TEOS ⇒ SiO₂



SiO₂ (HMDSO) auf Ti₆Al₄V, d = 0,5 mm



SiO₂ auf Edelstahl 1.4301 (3d), d = 10 mm

SiO₂-Beschichtung von Metallen

Precursor bestimmt:

- Benetzbarkeit
 - HMDSO ⇒ hydrophobe Schicht
 - TEOS ⇒ hydrophile Schicht



Tab. 2: Probentabelle mit ausgewählten Prozessparametern und Schichteigenschaften abgeschieden mit 150 mm LARGE Plasmaquelle im offenem System; d_{Quelle} - Abstand Plasmaquelle - Substrat, T_s - Starttemperatur des Substrates, d_{SiO_x} - Dicke der Beschichtung, KW_{H_2O} - Wasserkontaktwinkel, E_{OF} - Oberflächenenergie bestimmt nach Owens und Wendt, E_{polar} - polarer Anteil der Oberflächenenergie

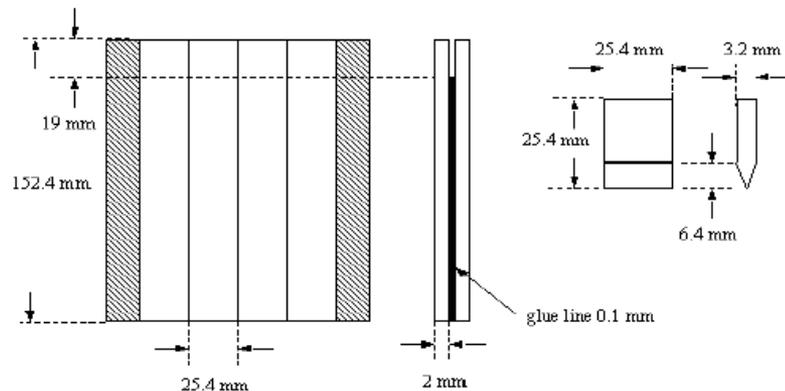
| Probe | Precursor | FTIR | d_{Quelle} (mm) | T_s (°C) | d_{SiO_x} (nm) | KW_{H_2O} (°) | E_{OF} [mN/m] | E_{polar} (mN/m) |
|-------|-----------|---------------------------------|-------------------|------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| P332 | HMDSO | SiO _x C _y | 10 | RT | 302 | 88 ± 3 | 26 | 6 |
| P331 | HMDSO | SiO _x C _y | 20 | RT | 203 | 87 ± 2 | 28 | 5 |
| P333 | HMDSO | SiO _x C _y | 20 | RT | 257 | 86 ± 2 | 28 | 6 |
| P334 | TEOS | SiO _x | 10 | 200 | 172 | 24 ± 3 | 70 | 35 |
| P336 | TEOS | SiO _x | 10 | 200 | 139 | 32 ± 2 | 65 | 31 |
| P337 | TEOS | SiO _x | 20 | 200 | 117 | 37 ± 2 | 62 | 29 |

Quelle: L. Kotte, Jahrbuch der Oberflächentechnik Bd.68, Leuze Verlag, 2012

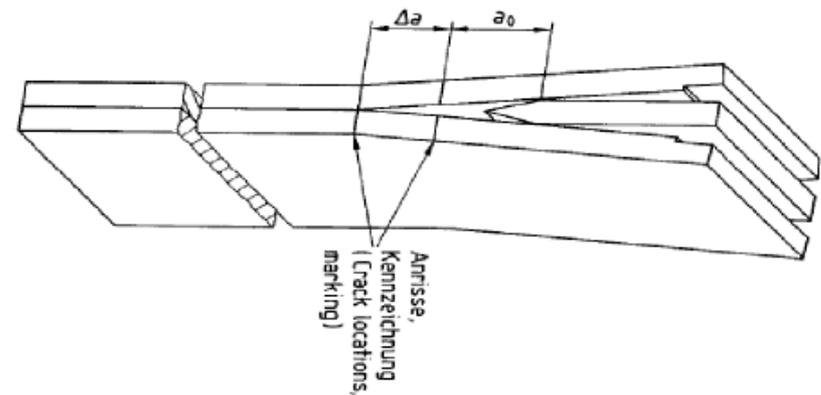
Beispiel: Verkleben von Ti_6Al_4V mit SiO_2 -Schichten

Keiltest (DIN 65448) für strukturelle Klebstoffe in der Luft- und Raumfahrt durchgeführt vom Projektpartner Airbus

- Verklebung von Ti_6Al_4V -Bleichen mit 100 nm SiO_2 (TEOS)- bzw. SiO_xC_y (HMDSO)-Schicht
- Kleber: FM73 (Epoxid basiert)
- Referenz: NaTESi (Anodisierung), Turco 5578 (NaOH basiertes Ätzbad)



50 °C, 95 % relative Feuchte

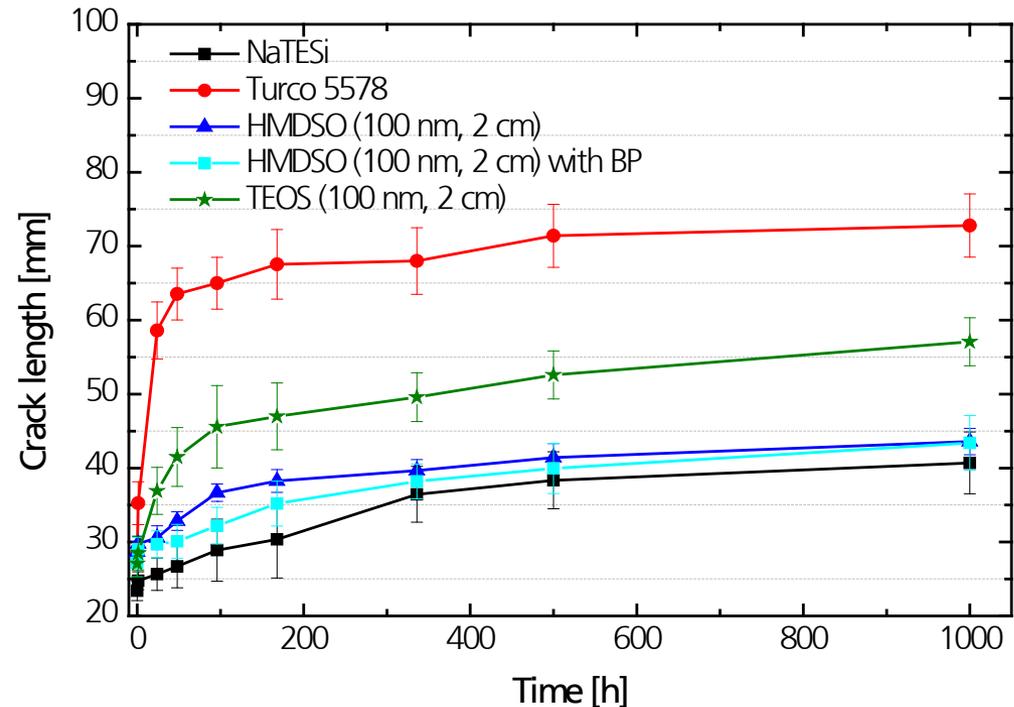


Haftfestigkeit von SiO_2 -Schichten auf $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$

Keiltest (DIN 65448) für strukturelle Klebstoffe in der Luft- und Raumfahrt

Vergleich der Haftfestigkeit
zwischen:

- NaTESi - anodisiert
- Turco 5578 - alkalisches Ätzen
- IWS Plasma-CVD TEOS-Schicht (SiO_2)
- IWS Plasma-CVD HMDSO-Schicht (SiO_xC_y)

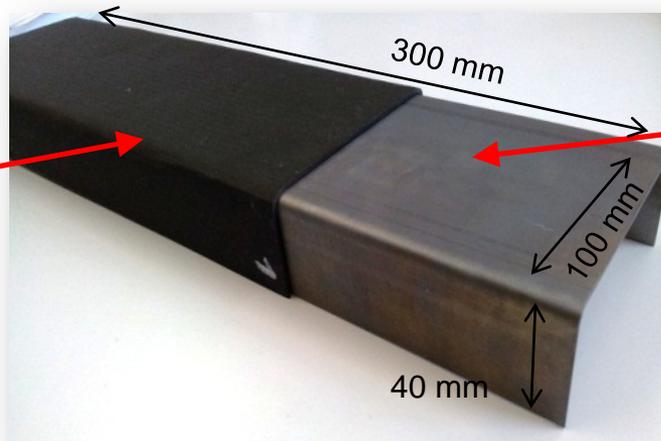


- ➔ Haftfestigkeit von „IWS-HMDSO-Schichten“ vergleichbar mit NaTESi Referenz (diese muss ersetzt werden)
- ➔ SiO_2 -Schicht weist notwendige Makro- und Mikrostruktur für eine gute Haftvermittlung auf

„Aircraft demonstrator“ für Hybridstrukturen

- Kleben von U-förmigen Komponenten Ti (Innenseite) mit CFK (Außenseite)
- Demonstrator für realitätsnahe Verbundkomponenten mit Titan im Inneren und CFK als Ummantelung

CFK vorbehandelt mit
Ar/O₂-Plasma
(Aktivierung bei ≤ 5 cm
Abstand und 50 m/min)



Ti₆Al₄V mit 100 nm SiO₂
-Haftvermitler
(Beschichtung in 2 cm
Abstand mit 10 m/min)

Luftfahrt-Demonstrator © Airbus

Mobiler LARGE

Komponenten:

- 150-mm-LARGE Plasmaquelle
- Gleichstromnetzgerät TopCon Quadro (Firma Regatron)
- SPS-Steuerschrank
- User Interface über Touchscreen
- Wärmetauscher bei Bedarf



Mobile 150-mm-LARGE-Plasmaquelle

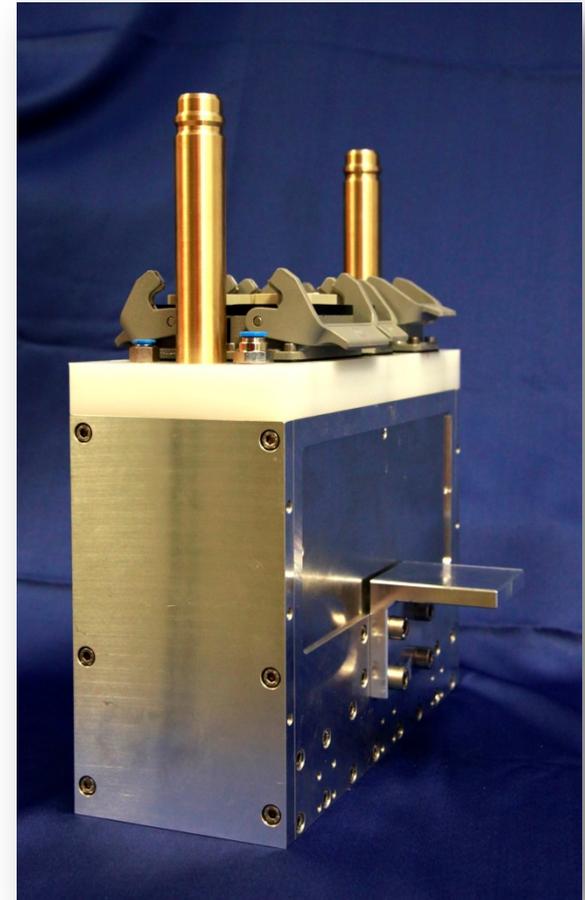
Mobiler LARGE

Einsatzmöglichkeiten:

- Plasmaaktivierung und Reinigung von Metallen, CFK und Polymeren vor Ort beim Kunden
- Installation am Roboterarm möglich
- Einfache Integration in Bandanlagen
- Arbeiten an offener Atmosphäre

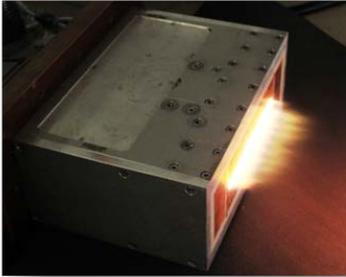
Vom Kunden zu stellen:

- Prozessgas Druckluft u./o. O_2 , CO_2 , N_2 , H_2 ...
- Kühlwasser
- Absaugung abhängig vom Prozess



150-mm-LARGE-Plasmaquelle

Zusammenfassung



- LARGE = skalierbare und linienförmige Plasmaquelle
- Charakterisierung des thermischen Plasmas:
 - Temp. abhängig von Plasmagasmix und Aufbau
 - Im Plasma: freie Radikale, atomare und molekulare Spezies
- Plasmamodifikation von:
 - CFK ⇒ Beseitigung von diversen Trennmitteln
 - Aluminium ⇒ Entfernung von Ölfilmen ($< 0,1 \text{ mg/cm}^2$)
 - Metallen (Bsp. $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$) ⇒ Abscheidung von SiO_2 und SiO_xC_y -Haftvermittlerschichten; Schichtmorphologie, -aufbau und optische wie mechanische Eigenschaften gezielt einstellbar
- Mobiler LARGE jetzt verfügbar

Teile der präsentierten Ergebnisse entstanden im Rahmen des EU-Förderprojektes Process Line Implementation for Applied Surface Nanotechnologies (PLIANT), www.pliant.eu

23