

## 1 Einleitung, Motivation und Zielsetzung

Nicht thermische Plasmaprozesse sind in zahlreichen Anwendungsbereichen voll etabliert [ELIASSON 91]. Dazu gehören z. B. die Abgasnachbehandlung [PENETRANTE 93], die Oberflächenbehandlung von Materialien [LIEBERMAN 94] oder aber Anwendungen aus dem Bereich der Beleuchtungstechnik [JANZEN 92, Kap. 4.2]. Grundlage dieser plasmatechnischen Anwendungen ist die nicht thermische Erzeugung energiereicher Teilchen (Radikale, Ionen, angeregte Atome) als reaktives Medium in einer „kalten“ Umgebung. In solchen plasmaphysikalischen und plasmachemischen Zuständen weitab vom thermischen Gleichgewicht (Nichtgleichgewichtsplasmen) besitzen die Elektronen kinetische Energien äquivalent zu einigen 10.000 K, während das neutrale Gas die Umgebungstemperatur (z. B. Raumtemperatur) beibehält. Die Erzeugung von nicht thermischen Plasmen ist auf verschiedene Art und Weise möglich, beispielsweise durch Teilchenstrahlen (Elektronen, Ionen) oder durch Laser-, Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlung (strahlerzeugte Plasmen). Die technisch bedeutendste Methode zur Plasmaerzeugung ist jedoch die mittels äußerer elektrischer Felder, d. h. mittels elektrischer Gasentladungen (stromerzeugte Plasmen). Die Plasmaanregung kann dabei durch Gleichspannung, Wechselspannung oder hochfrequente elektromagnetische Felder bis in den Gigahertzbereich (Mikrowellen) erfolgen, wobei jeweils auch ein gepulster Betrieb möglich ist.

Den grundlegenden Prozess bei der Erzeugung einer elektrischen Gasentladung stellt die Elektronenstoßionisierung dar, d. h., Elektronen mit der Elementarladung  $e$  müssen durch das angelegte elektrische Feld  $E$  in der zur Verfügung stehenden mittleren freien Weglänge  $\lambda$  beschleunigt werden, um eine minimale kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = e \cdot E \cdot \lambda > E_{\text{ex}} \quad (1.1)$$

zu gewinnen, wobei  $E_{\text{ex}}$  diejenige Energie darstellt, die für eine elektronische Anregung, die Ionisierung, Fragmentierung oder Dissoziation des Gases benötigt wird. Nimmt man für  $E_{\text{ex}}$  einen konstanten Wert im Bereich einiger Elektronenvolt ( $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) an, so erfordert die Anregung von elektrischen Gasentladungen mit abnehmender freier Weglänge  $\lambda$ , d. h. mit steigendem Druck, eine zunehmend höhere elektrische Feldstärke  $E$  und damit (bei konstantem Elektrodenabstand) einen erhöhten Energieaufwand.

Ein niedriger Gasdruck dagegen bedeutet zwar eine große freie Weglänge und damit einen geringeren Energiebedarf, erfordert aber andererseits den Einsatz von Vakuumanlagen, wodurch die Anwendung der Plasmatechnik bzw. deren Integration in andere Prozessschritte im (groß)industriellen Maßstab oftmals sehr komplex und mit enormen Investitionskosten verbunden ist. Ein Beispiel hierfür stellt die bei kontinuierlich zu fahrenden Prozessen benötigte aufwändige Schleusentechnik dar. Darüber hinaus ist mit einem niedrigen Gasdruck immer auch ein geringer Stoffumsatz verbunden. Aus wirtschaftlicher Sicht ist es deshalb von großem Vorteil, wenn die Plasmen bei Atmosphärendruck erzeugt werden können. Hierbei tritt dann jedoch ein anderer ungünstiger Umstand zu Tage: Wenn ein Elektron bei Atmosphärendruck ( $\lambda \approx 10^{-5}$  cm) eine mittlere kinetische Energie von 10 eV aufnehmen soll (dies ist die Größenordnung, die zur Initiierung plasmachemischer Prozesse in etwa benötigt wird), muss das Feld  $E$   $10^6$  V/cm überschreiten. Nachdem sich der Abstand zwischen den Elektroden  $d$  in konventionellen Entladungsanordnungen in der Regel im Millimeter- bzw. Zentimeterbereich bewegt (z. B. bei Barrieren- oder Koronaentladungen), werden hier gemäß der Gleichung

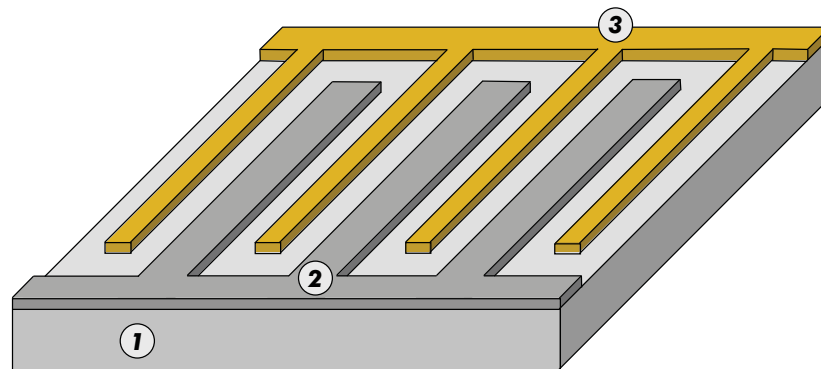
$$E = U / d \tag{1.2}$$

sehr hohe Spannungen  $U$  (bis zu einigen 10 kV) benötigt, um die notwendigen hohen Feldstärken zu realisieren. Dies kann für einige Anwendungen (z. B. Autoabgasnachbehandlung) aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen von Nachteil sein, da zum einen zunächst entsprechende Hochspannungsquellen zur Verfügung stehen müssen und zum anderen die Erzeugung von hohen Spannungen mit einem hohen Energieaufwand einhergeht.

Demnach stellen die für die Anwendung von nicht thermischen Plasmen üblicherweise benötigten Vakuumbedingungen und/oder sehr hohen Spannungen relativ ungünstige Voraussetzungen dar, so dass die Suche nach Möglichkeiten zur Erzeugung von Gasentladungen ohne die Einschränkung durch Vakuumbedingungen und unter Verwendung von moderaten Spannungen von großem Interesse in der Plasmatechnik ist. Die Lösung für die geschilderte Problematik ist aus plasmatechnischer Sicht recht simpel: die Verringerung des Elektrodenabstandes  $d$  gemäß Gl. (1.2). Allerdings werden bei der Realisierung extrem kleiner Elektrodenabstände entsprechend hohe Ansprüche an die Fertigungstechnik gestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges Verfahren zur Erzeugung von homogenen und flächigen Plasmen innerhalb eines weiten Druckbereichs, insbesondere aber bei Atmosphärendruck, erforscht. Die Basis dazu bilden Mikroelektroden-Arrays (MEA), bei denen zwischen den einzelnen Elektrodenelementen Abstände im Mikrometerbereich realisiert sind, und zu deren Herstellung mit den modernen Methoden der Mikrostrukturtechnik eine relativ neue, aber inzwischen auch routinemäßig einsetzbare Möglichkeit zur Realisierung kleiner Elektrodenabstände genutzt wird. Der Ursprung der MEA liegt in der Kern- bzw. Teilchenphysik [OED 88], wo sie in Form von so genannten Mikrostreifen-Gasdetektoren (*engl.* microstrip gas chamber, MSGC) als ortsempfindliche Proportionalzähler Anwendung finden. Beim Detektorbetrieb kommt es jedoch immer wieder durch vereinzelt auftretende elektrische Entladungen zu chemischen Reaktionen im Gas. Diese, dort unerwünscht ablaufende Plasma-chemie stellt den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit dar, in der nun erstmals systematisch untersucht wurde, inwieweit MEA für plasmatechnische Anwendungen genutzt werden können bzw. inwiefern eine Optimierung für eine solche Nutzung notwendig ist.

Die untersuchten MEA bestehen aus einigen zehn bis zu einigen hundert parallel angeordneten Metallstreifen mit einer Breite zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 2000  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 5–30 mm, die auf einem Dielektrikum als Träger aufgebracht sind. Die für die Herstellung des elektrischen Kontaktes zur Spannungsquelle verwendeten Flächen verbinden die einzelnen Streifenelektroden so miteinander, dass schließlich zwei ineinander greifende Kammstrukturen resultieren. Abbildung 1-1 zeigt die Geometrie der Arrays schematisch. Der Elektrodenabstand bewegt sich typischerweise zwischen einigen zehn und wenigen hundert Mikrometern, so dass die zur Initiierung des elektrischen Durchbruchs benötigte Feldstärke bereits beim Anlegen von relativ moderaten Spannungen im Bereich von wenigen 100 V an die Arrays erreicht bzw. überschritten wird. Zwischen den Mikroelektroden wird im oberflächennahen Bereich problemlos eine Feldstärke von  $10^5$  V/cm realisiert, während an den Elektrodenkanten bzw. -enden Werte von  $10^6$  V/cm und höher erreicht werden. Auf diese Weise kann eine großflächige und homogene elektrische Gasentladung, deren Dicke weniger als 0,5 mm bis einige Millimeter beträgt, ohne zusätzliche externe Elektronenquellen, wie z. B.  $\alpha$ -Strahler, in einem weiten Druckbereich von unter einem Millibar bis hin zum Atmosphärendruck gezündet und aufrechterhalten werden. Insofern eröffnen MEA einen Zugang zu einem weiten Bereich plasmatechnischer Anwendungen unter moderaten Betriebsbedingungen.



**Abbildung 1-1.** Schematische Darstellung der Mikroelektroden-Arrays (MEA). – Auf einem dielektrischen Träger 1 sind Metallstreifen mit Abmessungen im Mikrometerbereich in paralleler Anordnung aufgebracht. Die Streifenelektroden sind so miteinander verbunden, dass zwei ineinander greifende Kammstrukturen resultieren, wobei beim Betrieb mit Gleichspannung die breiteren Elektroden 2 als Kathoden fungieren, die schmaleren als Anoden 3. Bei Systemen für den Betrieb mit hochfrequenter Wechselspannung sind alle Elektroden von gleicher Breite.

Die potenziellen Anwendungsmöglichkeiten der MEA sind sehr vielfältig. So ist eine Nutzung auf dem weitläufigen Gebiet der Oberflächentechnologie (Reinigen, Beschichten, Modifizieren, Ätzen) wie auch im Bereich der Lichterzeugung (z. B. als Spektrallampen) möglich. Ferner ist ein Einsatz auf dem breit gefächerten Sektor der Abgasnachbehandlung denkbar. Neben der Reduzierung der Emission umweltgefährdender bzw. umweltschädigender Verbindungen, wie sie z. B. Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), organische Lösungsmittel (Chlorkohlenwasserstoffe, BTX-Aromaten usw.) oder auch die u. a. in Halbleiterprozessen eingesetzten klimarelevanten Perfluoralkane ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  usw.) darstellen, ist dabei auch der Abbau von in erster Linie geruchsbelästigenden Abgaskomponenten, wie beispielsweise Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) oder Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), von Interesse. Jedoch bestehen für MEA-Plasmen nicht nur Nutzungsmöglichkeiten im Bereich der Abbaureaktionen, auch ein Einsatz in der plasmachemischen Synthese ist vorstellbar, was bereits in einigen Voruntersuchungen gezeigt werden konnte. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen wie Ethylen ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) und Acetylen ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) aus Methan ( $\text{CH}_4$ ).

Die Mikroelektroden-Arrays werden mit Hilfe photolithographischer Techniken aus planaren Substraten (z. B. Glas) hergestellt, auf die zuvor Metallschichten aus z. B. Kupfer aufgebracht

wurden. Die fertig strukturierten Systeme können nachfolgend in einem galvanotechnischen Prozess verstärkt werden, wodurch es zum einen möglich ist, Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Elektroden zu nehmen, und sich zum anderen zugleich auch die Standzeiten der Arrays verbessern lassen – ein für industrielle Anwendungen wesentlicher Aspekt. Zu diesem Zweck können MEA beim Betrieb mit Wechselspannung zusätzlich noch mit einer dielektrischen Schicht aus z. B. Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ausgestattet werden, welche die Metallelektroden vor einem chemischen Angriff durch korrosive Gase schützt und darüber hinaus eine Abtragung durch Sputterprozesse verhindert.

Die wesentliche Zielsetzung der durchgeführten Untersuchungen war es, erste Erkenntnisse zur möglichen Nutzung von MEA als Plasmaquelle zu gewinnen, d. h. eine grundlegende Charakterisierung der damit in verschiedenen Gasen (v. a. Helium, Argon und Stickstoff) erzeugten Entladungen vorzunehmen. Entsprechend dieser Vorgabe wurden die relevanten geometrischen und elektrischen Parameter systematisch variiert. In puncto Geometrie sind hier der Elektrodenabstand (10–400  $\mu\text{m}$ ), die Elektrodenbreite (10–2000  $\mu\text{m}$ ) und die Elektrodenform (z. B. glatte oder gewellte Kanten) zu nennen. In Bezug auf die verwendeten Materialien war die Frage zu klären, inwiefern deren elektrische Eigenschaften einen Einfluss auf die Entladung ausüben, so dass unterschiedliche Träger- (Glas, Keramik, Silizium) und Elektrodenmaterialien (Chrom, Gold, Kupfer) eingehenden Tests unterzogen wurden, wobei im Fall der Elektrodenmaterialien zusätzlich der Einfluss der Schichtdicke (0,1–100  $\mu\text{m}$ ) zu untersuchen war. Eine andere Fragestellung war die nach den Steuerungsmöglichkeiten der Entladung durch die äußeren elektrischen Parameter (z. B. Spannung, Strom, Frequenz), da dann die Möglichkeit besteht, durch individuell angepasste Betriebsbedingungen die Selektivität plasmachemischer Prozesse zu erhöhen und somit eine effizientere Nutzung der in das Plasma eingespeisten Energie zu erzielen. Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Spannungsquellen für den Betrieb der MEA zum Einsatz gebracht: Gleichspannung sowie hochfrequente Wechselspannung (HF) mit einer Frequenz von 13,56 MHz. Die grundlegenden Untersuchungen liefern schließlich Parameterfelder, denen zunächst entnommen werden kann, mit welcher Array-Geometrie unter Verwendung welcher Spannungsquelle bei einem bestimmten Druck in einem bestimmten Gas eine Plasma erzeugt werden kann. Abbildung 1-2 fasst die variierten Parameter sowie die potenziellen Anwendungen für MEA noch einmal zusammen.