



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 32 853 T2 2005.04.28**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 771 469 B1**

(51) Int Cl.7: **H01J 37/32**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 32 853.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB95/01628**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 924 446.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/002934**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.07.1995**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.02.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.05.1997**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.04.2005**

(30) Unionspriorität:
9414561 19.07.1994 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
EA Technology Ltd., Capenhurst, Chester, GB

(72) Erfinder:
DUAN, Xiaoming, South Wirral L66 2GY, GB

(74) Vertreter:
Weickmann & Weickmann, 81679 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR MIKROWELLEN-PLASMAERZEUGUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Plasmas im Wesentlichen bei oder über atmosphärischem Druck unter Benutzung von Mikrowellenenergie.

[0002] Die Benutzung von durch Mikrowellen generiertem Plasma hat ein breites Anwendungsfeld in der Synthese neuer Materialien und in der Material-Oberflächentechnik gefunden. Beispielsweise offenbaren die US-A-4897285, US-A-4664937 und US-A-4893584 Verfahren zum Abscheiden von Schichten oder Beschichtungen auf ein Substrat unter Benutzung eines durch Mikrowellen generierten Plasmas. Allerdings wird das durch Mikrowellen generierte Plasma im Stand der Technik mittels komplizierter Apparaturen erzeugt, die ein Mikrowellenfeld hoher Intensität und eine Umgebung niedrigen Drucks für das Plasma benötigen. Die Notwendigkeit für eine derartig komplizierte Apparatur und das Erfordernis der Benutzung von Vakuumtechniken haben zu hohen Investitionskosten bei Mikrowellenverfahren geführt.

[0003] Eine Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung ist in EP-A-0435591 offenbart, bei der ein Methangas zur Umwandlung in Acetylen, Ethylen und Wasserstoff in einem Mikrowellenfeld aufgenommen ist. Elektrisch leitende längliche Partikel sind im Feld platziert und verbleiben dort, um als Plasma-Initiatoren und Katalysatoren für die Reaktion zu fungieren. Diese Anordnung hat den Nachteil, dass die Initiatoren während der Reaktion verschmutzt werden und, wie in EP-A-0436363 offenbart, eine Regeneration benötigen.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine einfachere und kostengünstigere Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung und ein Verfahren zum Erzeugen eines Plasmas unter Benutzung von Mikrowellenenergie bereitzustellen, das keine Aufrechterhaltung eines niedrigen Drucks im Behälter und keine Benutzung derartiger Katalysatoren benötigt, um ein Plasma im Wesentlichen bei oder über atmosphärischem Druck zu erhalten.

[0005] EP-A-0325227 offenbart ein Verfahren zum Erwärmen einer Quarzglasröhre unter Benutzung von Mikrowellen. Die Röhre wird durch einen Mikrowellen-Bestrahlungsbereich geführt. Um die Röhre auf eine Temperatur zu bringen, bei der die Röhre selbst gut Mikrowellen absorbiert, wird ein Plasma gezündet und bei atmosphärischem Druck innerhalb der Röhre in dem Mikrowellen-Bestrahlungsbereich aufrecht erhalten. Diese Anordnung hat nicht zur Aufgabe, ein großes Plasmavolumen zu erhalten. Im Plasma erhitztes Gas kann sich frei entlang der Länge der Röhre ausbreiten, aber der Plasmabereich selbst ist auf den Bereich hoher Mikrowellenenergie beschränkt, durch die von der Mikrowellen-Bestrahlungsquelle, die entweder eine Quelle für stehende Wellen oder ein Hohlraum-Resonator ist, erzeugte stehende Welle. Bei Benutzung dieser Quellen ist das generierte Plasma ortsfest durch die stehende Welle, durch die es generiert wird.

[0006] US-A-5205912 offenbart die Umwandlung von Methan unter Benutzung von gepulster Mikrowellenstrahlung in einem aus einem Wellenleiter hergestellten Reaktor. Plasma-Initiatoren sind im Wellenleiter vorgesehen, um das Plasma während der Mikrowellenstrahlungs-Pulse zu zünden und aufrecht zu erhalten, aber die gepulste Mikrowellenquelle zündet das Plasma für jeden Puls erneut am Initiator, wodurch die Bildung und Aufrechterhaltung eines Plasmas, das vom Initiator getrennt werden kann, und damit frei schwebt, verhindert wird. Während der Plasma-Initiator durch Gasströmung in Bewegung sein kann, kann er jedoch nicht aus der Mikrowellen-Bestrahlung entfernt werden, und daher kann das Plasma nicht vom Initiator abgetrennt werden.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt eine Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung zum Erzeugen eines Plasmas bei oder über atmosphärischem Druck bereit, umfassend einen Behälter zum Aufnehmen von Gas bei oder über atmosphärischem Druck und zum Aufnehmen eines Plasmas, sobald es in dem Gas gezündet ist, eine Einrichtung zum Strahlen von Mikrowellenenergie in den Behälter, um darin ein Plasma zu erzeugen, und eine Einrichtung zum Zünden des Plasmas;

dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter derart geformt ist, dass die Wände des Behälters das Material des Plasmas körperlich begrenzen, damit es in einem sich oben im Behälter befindenden, von der Zündeinrichtung freien Volumen schwebt, sobald es gezündet ist, und dass die Einrichtung zum Strahlen von Mikrowellenenergie eine Leistungs-Steuer/Regeleinrichtung zum Steuern/Regeln des Leistungspegels der Mikrowellenenergie enthält, damit diese ausreicht, das Plasmavolumen, sobald es gezündet ist, durch direkte Absorption von Mikrowellenenergie durch das im Volumen begrenzte Plasma, zu erhalten.

[0008] Der hier benutzte Ausdruck „bei oder über atmosphärischem Druck“ soll dabei so verstanden werden, dass er Drücke einschließt, die im Wesentlichen bei oder hinreichend nahe an atmosphärischem Druck sind, so dass es für den Fachmann eindeutig ist, dass derartige Drücke das gewünschte Ergebnis erreichen würden.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Plasmas im Wesentlichen bei oder über atmosphärischem Druck unter Verwendung von Mikrowellenenergie bereit, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, dass Mikrowellenenergie in einen Behälter, der ein Gas enthält, gestrahlt wird, um ein Plasma darin zu zünden; dass die Wände des Behälters dazu verwendet werden, das Material des Plasmas körperlich zu begrenzen, damit es in einem sich im oberen Teil des Behälters befindlichen Volumen schwebt, sobald das Plasma gezündet ist; dass weitere Mikrowellenenergie in den Behälter gestrahlt wird, um das Plasma zu erhalten, wobei die Strahlung der weiteren Mikrowellenenergie gesteuert/geregelt wird zum Steuern/Regeln des Leistungspegels der Mikrowellenenergie, damit diese ausreicht, das Plasmavolumen, sobald es gezündet ist, durch direkte Absorption von Mikrowellenenergie durch das im Volumen begrenzte Plasma, zu erhalten.

[0010] Die vorliegende Erfindung ist dadurch in der Lage, ein Plasma bei oder über atmosphärischem Druck zu erhalten, nachdem es gezündet wurde, indem das Plasma in einem Volumen begrenzt wird und die Zufuhr von Mikrowellenenergie zum Plasma gesteuert/geregelt wird. Um das Plasma zu erhalten, ist es erforderlich, die Mikrowellenenergiedichte hoch genug zu halten, damit das Plasma aufrecht erhalten wird. Deshalb kann die Mikrowellenenergie nicht auf eine solche Art gepulst sein, bei der die Mikrowellenenergie lang genug ausgeschaltet ist, so dass das Plasma erlöscht, weil dies die erneute Zündung des Plasmas notwendig machen würde. Das Plasma wird daher vorzugsweise durch die kontinuierliche Zufuhr von Mikrowellenenergie erhalten, obwohl die zugeführte Mikrowellenenergie auch gepulst sein kann, solange der ausgeschaltete Anteil des Arbeitszyklus nicht zu lang ist.

[0011] Um eine Anordnung zur kontinuierlichen Einleitung von Gas in das Mikrowellenplasma bereitzustellen, umfasst die Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung vorzugsweise eine Einlasseinrichtung zum Einführen des Gases in den Behälter und eine Auslasseinrichtung zum Entfernen von Abgas aus dem Behälter.

[0012] Der Behälter ist vorzugsweise im Wesentlichen kugelförmig und aus einem feuerfesten Material gebildet. Das Material ist zweckmäßigerweise ein dielektrisches nicht-leitendes Material. Zweckmäßigerweise kann der Behälter aus Quarz gebildet sein.

[0013] Bei einer Ausführungsform kann der Behälter in einem Mikrowellenresonator oder -wellenleiter enthalten sein. Bei einer alternativen Ausführungsform kann der Behälter aus den Wänden eines Mikrowellenresonators oder -wellenleiters gebildet sein.

[0014] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Zündung des Plasmas durch eine elektrisch leitende, im Behälter vorgesehene Elektrodeneinrichtung erreicht werden, die zum Konzentrieren des Mikrowellenfelds geeignet ist, um eine ausreichende Mikrowellenfeldstärke zum Zünden eines Plasmas bereitzustellen. Die Elektrodeneinrichtung ist dafür eingerichtet, dass sie vom Plasma getrennt werden kann, sobald das Plasma gezündet worden ist.

[0015] Vorzugsweise ist die Elektrodeneinrichtung dafür eingerichtet, dass sie aus dem Behälter entfernt werden kann, sobald ein Plasma gezündet worden ist. Dadurch wird der Initiator aus dem Mikrowellenfeld entfernt und interferiert nicht mit dem Plasma, das ohne die Anwesenheit des Initiators erhalten wird. Die Entfernung der Elektrodeneinrichtung ist wünschenswert, da dies eine Verzerrung des Mikrowellenfelds verhindert und so ein stabileres Plasma erzeugt wird.

[0016] Bei einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Elektrodeneinrichtung in einem unteren Teil des Behälters angeordnet, und der Behälter ist derart geformt, dass, sobald das Plasma gezündet ist, es nach oben weg von der Elektrodeneinrichtung schwebt. Dadurch wechselwirkt die Elektrodeneinrichtung nicht mit dem Plasma während der Aufrechterhaltung des Plasmas nach der Zündung und daher wird die Elektrodeneinrichtung nicht für längere Zeit der aggressiven Umgebung des Plasmas ausgesetzt.

[0017] Die Elektrodeneinrichtung umfasst vorzugsweise ein längliches Bauteil, das eine sich in den Behälter erstreckende scharfe Spitze aufweist.

[0018] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Elektrodeneinrichtung dafür geeignet sein, dass sie durch das Plasma während der Zündung des Plasmas verdampft wird, wodurch während der Aufrechterhaltung des Plasmas kein Initiator im Behälter zurückbleibt.

[0019] Die Elektrodeneinrichtung kann zweckmäßigerweise aus irgendeinem elektrisch leitenden Material wie Kohlenstoff, Kohlenstoffasern oder einem Metall gebildet sein. Die Benutzung von Kohlenstoff als einem

Material für die Elektrodeneinrichtung ist vorteilhaft, da die Verdampfung der Kohlenstoff-Elektrode durch das Plasma während der Zündung Kohlendioxid erzeugt, im Gegensatz zu einer Metall-Elektrode, die beim Verdampfen eine Metallbeschichtung im Behälter erzeugen würde. Diese besondere Beschichtung kann unerwünscht sein, da sie mit dem Mikrowellenfeld im Behälter interferiert.

[0020] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Zündung des Plasmas unter Benutzung einer Vakuumeinrichtung erreicht werden, um den Druck im Behälter zu senken, bis ein Druck im Behälter erreicht ist, bei dem ein Plasma durch die Strahlung von Mikrowellenenergie in den Behälter spontan gezündet werden kann. Sobald das Plasma gezündet ist, erhöht eine Druckbeaufschlagungsvorrichtung den Druck im Behälter graduell, bis der Druck im Behälter bei oder über atmosphärischem Druck ist. Während des graduellen Erhöhens des Drucks im Behälter wird das Plasma in einen oberen Bereich des Behälters komprimiert. Der Behälter begrenzt das Plasma und es wird durch diese Begrenzung und durch die Steuerung/Regelung des Leistungspegels der Mikrowellenenergie aufrecht erhalten.

[0021] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, wobei:

[0022] Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist; und

[0023] Fig. 2 eine schematische Darstellung einer Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist.

[0024] In Fig. 1 umfasst die Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung eine Mikrowellenquelle **1**, die durch einen Wellenleiter **2** mit einem Mikrowellenresonator **3** gekoppelt ist. Innerhalb des Mikrowellenresonators **3** ist ein Quarzbehälter **4** vorgesehen. Der Quarzbehälter **4** ist mit einem Gaseinlass **7** versehen, durch den Gas in den Quarzbehälter **4** eingebracht wird. Der Quarzbehälter **4** ist ferner mit einem Abgasanschluss **5** zum Entfernen der Abgase aus dem Quarzbehälter **4** versehen. Der Quarzbehälter **4** ist weiterhin mit einem Zündungsanschluss **8** versehen, durch den eine Elektrode **9** eingeführt und entfernt werden kann.

[0025] Die Elektrode **9** ist ein längliches Bauteil, das eine Spitze aufweist, die ein scharfes Ende bildet. Die Elektrode **9** ist aus einem elektrisch leitenden Material gebildet. Kohlenstoff in der Form von Kohlenstofffasern hat sich als ein geeignetes Elektrodenmaterial erwiesen, da, sobald ein Plasma in dem Behälter gezündet worden ist, eine Verdampfung der Kohlenstoffelektrode zu einer Erzeugung von Kohlendioxid führt, welches das Mikrowellenfeld im Quarzbehälter **4** nicht beeinflusst.

[0026] Im Folgenden wird der Betrieb der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung beschrieben.

[0027] Das Gas, welches das Medium für das Plasma bilden soll, wird durch den Gaseinlass **7** in den Quarzbehälter **4** eingebracht. Die Elektrode **9** wird in den Quarzbehälter **4** eingeführt und die Mikrowellenquelle **1** wird eingeschaltet, um ein Mikrowellenfeld im Quarzbehälter **4** zu erzeugen. Das Vorhandensein der Elektrode **9** im Quarzbehälter **4** führt zu einer erhöhten Mikrowellenfeldstärke an einem an die Spitze der Elektrode **9** angrenzenden Ort. Sobald die Mikrowellenfeldstärke in diesem Bereich ausreichend hoch ist, beginnt eine Entladung, die umgebende Atmosphäre zu ionisieren. Dann wird eine Plasmakugel **6** gebildet und schwebt in den oberen Bereich des Quarzbehälters **4**. Nachdem sie das Plasma gezündet hat, kann die Elektrode **9** dann aus dem Quarzbehälter **4** entfernt werden. Die Größe der Plasmaumgebung **6** im Quarzbehälter **4** kann durch Steuerung/Regelung des Leistungspegels der Mikrowellenquelle **1** gesteuert/geregelt werden.

[0028] Wenn die Leistung der Mikrowellenquelle **1** erhöht wird, nimmt die Größe der Plasmaumgebung **6** zu. Wenn die Leistung der Mikrowellenquelle **1** verringert wird, nimmt die Größe der Plasmaumgebung **6** ab und wenn sie zu weit abnimmt, wird das Plasma verlöschen, sobald die aus den Mikrowellen absorbierte Energiedichte zu niedrig ist.

[0029] Das durch den Gaseinlass **7** in den Quarzbehälter **4** eingebrachte Gas wird bei oder über atmosphärischem Druck bereitgestellt und dies treibt die Plasmaumgebung **6** an. Gase, die im Plasma reagiert haben, werden dann vom Quarzbehälter **4** über den Abgasanschluss **5** entfernt.

[0030] Die zur Erzeugung der Plasmaumgebung **6** üblicherweise benötigte Mikrowellenleistung beträgt 600 W bis 2 kW. Die Plasmatemperatur kann mehrere hundert Grad Celsius betragen.

[0031] In Anbetracht der hohen Temperaturen, die vom Plasma im Behälter erreicht werden, sind die Wände des Behälters aus einem feuerfesten Material hergestellt, das in der dargestellten Ausführungsform Quarz ist.

[0032] Die Bereitstellung des Quarzbehälters **4** innerhalb des Mikrowellenresonators **3** ist die bevorzugte Ausführungsform, da dies die Plasmaumgebung **6** innerhalb des zentralen Teils des Mikrowellenresonators **3** bereitstellt.

[0033] Bei einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung könnte der Mikrowellenresonator **3** den Behälter, der die Plasmaumgebung **6** enthält, umfassen. Bei einer derartigen Anordnung müssen die Wände des Mikrowellenresonators aus einem feuerfesten Material gebildet sein.

[0034] Die vorliegende Erfindung kann einfach zur Behandlung von großen Volumen gasförmiger Emissionen, die niedrige Anteile von schädlichen Stoffen enthalten, angewandt werden. Zum Beispiel:

- 1) Flüchtige organische Verbindungen, die Gase enthalten, können behandelt werden. Dies sind Abfallmaterialien aus der chemischen Industrie, der Abfallverwertung, aus Gießereien, von Farbzerstäubungen und von der Lösungsmittel verwendenden industriellen Reinigung.
- 2) Verbrennungsgasemissionen, die NO_x und SO_x enthalten, können behandelt werden.
- 3) Gase können behandelt werden, um unangenehme Gerüche zu entfernen.
- 4) Reinigung von Oberflächen.
- 5) Beschichtung von Oberflächen.
- 6) Erzeugung von Ozon.

[0035] Konventionelle Verbrennungstechnologien zerstören niedrige Konzentrationen schädlicher Stoffe nicht wirksam in einem großen Gasvolumen, da selbsterhaltende Verbrennung schwierig ist. Die zusätzlichen Treibstoffkosten, um dies zu erreichen, können unerschwinglich teuer sein.

[0036] Zerstörung von schädlichen Stoffen kann bewirkt werden, wenn diese gasförmigen Emissionen vor der endgültigen Abgabe durch die oben beschriebene Plasmaumgebung geleitet werden. Weil die Einrichtung bei atmosphärischem Druck betrieben werden kann, können ausreichende Gasdurchsätze erreicht werden.

1. Behandlung von flüchtigen organischen Verbindungen („Volatile Organic Compounds“, VOC)

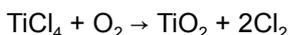
a) Ein Toluol-Luft-Gemisch wurde durch den Quarzbehälter **4** aus **Fig. 1** mit einer Durchflussrate von 1 l/min geleitet. Die zugeführte Mikrowellenleistung war 1,3 kW. Die gemessene Toluolkonzentration im Einlass **7** war 1000 ppm. Messungen des Toluols im Abgas aus dem Auslass **5** konnten keinen Toluolgehalt detektieren.

b) Aceton-Luft-Mischungen wurden durch den Quarzbehälter **4** aus **Fig. 1** mit einer Durchflussrate von 2 l/min geleitet. Die zugeführte Mikrowellenleistung war 1,3 kW. Die gemessene Acetonkonzentration im Einlass **7** war 200 ppm. Messungen des Acetons im Abgas aus dem Auslass **7** konnten keinen Acetongehalt detektieren.

2. Oberflächenbeschichtung eines Polymerisolators

[0037] Titandioxid stellt eine gute Sperrbeschichtung bereit, die eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Angriffen bietet, während sie ebenfalls gute Isolationseigenschaften aufweist. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wurde daher entwickelt, um Titanoxid zum Beschichten von Polymerisolatoren zu nutzen, um deren Wetterbeständigkeit zu erhöhen.

[0038] Titandioxid wird konventionell durch Oxidation des einfach erhältlichen Reagenz Titanetrachlorid hergestellt, in der folgenden Reaktion:



[0039] Diese Reaktion kann durch thermische Energie erreicht werden, aber der Vorteil der Benutzung der Plasmatechnik gemäß der vorliegenden Erfindung ist, dass die Reaktionstemperatur reduziert wird auf einen Wert, der mit dem Polymersubstratmaterial kompatibel ist.

[0040] Die für die Titanbeschichtung eines Polymersubstrats benutzte Anordnung ist in **Fig. 2** dargestellt. In **Fig. 2** sind die gleichen Bezugszeichen für die gleichen Komponenten, die in der schematischen Anordnung von **Fig. 1** dargestellt sind, benutzt worden.

[0041] In **Fig. 2** umfasst der Abgasanschluss **5** eine vertikale Röhre mit 15 mm Innendurchmesser, die das obere Ende des Resonators **3** durchdringt, um die natürliche Tendenz der heißen Gase, nach oben zu steigen, vorteilhaft auszunutzen. Ein Loch dieser Größe stellt kein Strahlenrisiko dar, da es als Drossel für die Mikrowellensignale der Standardfrequenz von 2450 MHz fungiert. Eine runde Polymerprobe **10**, mit Durchmesser 8 mm, ist vorübergehend an dem Ende einer Keramikstange **11** befestigt, die durch eine Abdichtung **12** am oberen Ende des Auslassanschlusses **5** geführt wird, wodurch die relative Höhe der Probe **10** auf eine Position entweder innerhalb oder außerhalb des Resonators **3** eingestellt werden kann. Weil diese Anordnung das Ende des Auslassanschlusses **5** blockiert, ist ein Weg für den Austritt von Abgasen in einem mit einem Ventil versehenen Seitenarm **13** stromabwärts (und daher über) der Probe **10** vorgesehen.

[0042] Es sind zwei Seiteneintritte zu der Quarzkammer vorgesehen. Der obere umfasst den Einlassanschluss **7** zum Einbringen der Edukte. Der Einlassanschluss **7** enthält einen nach unten gerichteten Abschnitt **7a** um zu verhindern, dass das Plasma sich durch thermische Effekte zurück entlang der Einlassröhre **7** ausbreitet. Der untere Anschluss **8** ist zum Einführen und Entfernen der Elektrode **9** vorgesehen, die zum Zünden des Plasmas benutzt wird. Wenn die Elektrode **9** im Kolben verbleiben darf, besteht ein Risiko, dass die Verdampfung der Elektrode das Plasma kontaminieren könnte und es besteht ebenfalls ein Risiko der Überhitzung.

[0043] Der Einlassanschluss **7** wird von zwei getrennten Gasleitungen **14** und **15** beschickt, von denen jede jeweils einen Vorrat von Gas (Argon oder Sauerstoff) und eine Massendurchfluss-Steuerung/-Regelung **14a** und **15a** umfasst. Dies ermöglicht die Zuleitung eines einzelnen Gases oder einer Mischung von Gasen bei vorbestimmten Durchflussraten.

[0044] Das Titan-tetrachlorid-Reagenz, das genutzt werden soll, ist eine feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von **9 Torr** (1,1997kP) bei 20°C. Es wird unter Benutzung der Spritzenanordnung **16** in den einlaufenden Gasstrom im Einlassanschluss **7** gespritzt. Das Titan-tetrachlorid-Reagenz wird sowohl als Dampf als auch als Tröpfchen in das Plasma transportiert, wo die Reaktion ausgelöst wird. Der Einlassanschluss **7** kann am Einspritzort erwärmt werden, um den Dampfdruck des Titan-tetrachlorids, und damit dessen Durchsatz bei der Zuleitung zum Plasma, zu erhöhen.

[0045] Weil Titan-tetrachlorid gefährlich sein kann, wenn es eingeatmet wird, ist die Vorrichtung in eine Plexiglaszelle eingeschlossen, die kontinuierlich abgesaugt wird.

[0046] Obwohl das Plasma bei atmosphärischem Druck betrieben wird, ist ferner ein Unterdruckanschluss **17** vorgesehen, der mit dem Boden der Quarzkammer **4** und mit einem zwischenliegenden Volumen **18**, das mit einem Druckwandler ausgestattet ist, verbunden ist. Die andere Seite des zwischenliegenden Volumens **18** ist über ein Ventil **21** mit einer Vakuumpumpe **20** verbunden. Dies ermöglicht das Abpumpen der Quarzkammer **4** und stellt ein alternatives Mittel zur Plasmaerzeugung bereit, das im Folgenden beschrieben werden wird. Ein Grobvakuum ist für diese Zwecke ausreichend und wird von einer zweistufigen Kreiselpumpe **20** erzeugt. Der Druck im Behälter **4** kann durch das Druckmessgerät **19** überwacht werden.

[0047] Bei Standard-Mikrowellen-Heizsystemen wird die tatsächliche Leistung gesteuert/geregelt, indem die Magnetfeldröhre bei voller Leistung periodisch unterbrochen wird: der durchschnittliche effektive Leistungspegel wird durch die relativen Zeitspannen, für die die Magnetfeldröhre entweder an oder aus ist, bestimmt. Da dies auf einer Zeitskala durchgeführt ist, die verglichen mit Plasmaerzeugungs-Parametern sehr lang ist, löscht das Plasma, wenn die Magnetfeldröhren auch nur sehr kurz ausgeschaltet werden. Daher wurde die Energieversorgung der Magnetfeldröhren abgeändert, um Regeltransformatoren zur Steuerung/Regelung der Amplitude der Leistungszufuhr zu den Magnetfeldröhren einzubeziehen. Dies brachte zusätzliche Änderungen in der Elektronik mit sich, um das Auslösen diverser eingebauter Schalter zu verhindern, jedoch wurden die Sicherheitseinrichtungen nicht beeinträchtigt.

[0048] Die experimentellen Parameter in der Anordnung aus **Fig. 2** sind unten gezeigt:

Probengröße:	5 mm quadratische Siliziumwafer 8 mm Durchmesser Polymerbeton
--------------	--

Probenposition:	25 mm bis 120 mm von Abgasanschluss 5
Sauerstoffdurchflussrate:	0,5 bis 5 Standard Liter/Minute
Argondurchflussrate:	0 bis 0,1 Standard Liter/Minute
TiCl ₄ Zufuhrrate:	Spurenmengen bis 1 cc/Minute
Leistungspegel:	50% bis 100% von voller Leistung

[0049] Bei diesen Bedingungen wurden Beschichtungen in einer Dicke von 0,5 Mikrometern bis 3 Mikrometern auf den Polymerbetonsubstraten abgelagert. Die mittlere Oberflächenrauigkeit der gemessenen Beschichtungen war etwa 0,3 Mikrometer, was eine deutliche Verbesserung gegenüber dem unbehandelten Isolator zeigt, der einen Wert von 0,6 Mikrometer aufweist.

[0050] Der genaue Anzeiger der funktionellen Eigenschaften der Beschichtungen war der Wassertröpfchentest. Die Einheitlichkeit der Tröpfchenoberfläche zeigt die Qualität der Beschichtung, während große Kontaktwinkel gute hydrophobe Eigenschaften anzeigen und eine niedrige Porosität implizieren. Für ein 10-Mikroliter-Tröpfchen wurden Werte bis zu 138° erreicht. Dies ist vorteilhaft verglichen mit dem unbehandelten Material, das einen Winkel von etwa 60° ergab.

Alternatives Verfahren zum Zünden des Plasmas

[0051] Ein Plasma bei oder über atmosphärischem Druck kann bei einer alternativen Ausführungsform gezündet werden, indem der Druck im Behälter **4** bis zu einem ausreichend niedrigen Druck verringert wird, wobei Bestrahlung des unter niedrigem Druck stehenden Gases im Behälter die spontane Erzeugung des Plasmas bewirkt. In der in **Fig. 2** gezeigten Anordnung kann die Vakuumpumpe **20** genutzt werden, um den Druck im Behälter **4** zu verringern und eine Steuerung/Regelung wird vom Ventil **21** bereitgestellt. Bei dieser Ausführungsform wird die Elektrode **9** nicht benötigt.

[0052] Sobald das Plasma im Behälter **4** gezündet ist, wird der Druck im Behälter **4** graduell erhöht, indem Gas durch Gasleitungen **14** oder **15** eingelassen wird, bis der Druck im Behälter bei dem benötigten Druck ist, der bei oder über atmosphärischem Druck ist.

[0053] Während der Druck im Behälter graduell erhöht wird, wird das Plasmavolumen graduell auf den oberen Teil des Behälters verringert. Das Plasma wird daher durch die Begrenzung des Plasmas im Behälter und durch die Steuerung/Regelung der Zufuhr von Mikrowellenenergie aufrecht erhalten.

Patentansprüche

1. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung zum Erzeugen eines Plasmas bei oder über atmosphärischem Druck, umfassend einen Behälter (**4**) zum Aufnehmen von Gas bei oder über atmosphärischem Druck und zum Aufnehmen eines Plasmas (**6**), sobald es in dem Gas gezündet ist, eine Einrichtung (**1,2**) zum Strahlen von Mikrowellenenergie in den Behälter (**4**), um darin ein Plasma zu erzeugen, und eine Einrichtung (**8,9**) zum Zünden des Plasmas;

dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter (**4**) derart geformt ist, dass die Wände des Behälters das Material des Plasmas körperlich begrenzen, damit es in einem sich oben im Behälter befindenden, von der Zündeinrichtung freien Volumen (**6**) schwebt, sobald es gezündet ist, und dass die Einrichtung (**1,2**) zum Strahlen von Mikrowellenenergie eine Leistungs-Steuer/Regeleinrichtung zum Steuern/Regeln des Leistungspegels der Mikrowellenenergie enthält, damit diese ausreicht, das Plasmavolumen, sobald es gezündet ist, durch direkte Absorption von Mikrowellenenergie durch das im Volumen begrenzte Plasma, zu erhalten.

2. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach Anspruch 1, die eine Einlaßeinrichtung (**7**) zum Einführen des Gases in den Behälter (**4**), und eine Auslaßeinrichtung (**5**) zum Entfernen von Abgas aus dem Behälter (**4**) enthält.

3. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die Leistungs-Steuer/Regeleinrichtung (**1,2**) dafür eingerichtet ist, Mikrowellenenergie kontinuierlich zuzuführen, um das Plasma zu erhalten.

4. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der der Behälter (**4**) aus einem feuerfesten Material gebildet ist.

5. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach Anspruch 4, bei der der Behälter (**4**) aus Wänden eines Mikrowellenresonators gebildet ist.

6. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach Anspruch 4, bei der der Behälter (4) aus einem elektrisch nichtleitenden Material gebildet und in einem Mikrowellenresonator (3) oder -wellenleiter enthalten ist.
7. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, bei der der Behälter (4) aus Quarz gebildet ist.
8. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Zündeinrichtung eine elektrisch leitende, im Behälter (4) vorgesehene Elektrodeneinrichtung (9) umfasst, die zum Konzentrieren des Mikrowellenfelds geeignet ist, um eine ausreichende Mikrowellenfeldstärke zum Zünden eines Plasmas bereitzustellen, wobei die Elektrodeneinrichtung (9) dafür eingerichtet ist, dass sie vom Plasma getrennt werden kann, sobald das Plasma gezündet worden ist.
9. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach Anspruch 8, bei der die Elektrodeneinrichtung (9) dafür eingerichtet ist, dass sie aus dem Behälter (4) entfernt werden kann, sobald ein Plasma gezündet worden ist.
10. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach Anspruch 8, bei der die Elektrodeneinrichtung (9) in einem unteren Teil des Behälters (4) angeordnet ist, und der Behälter (4) derart geformt ist, dass, sobald das Plasma gezündet ist, es nach oben weg von der Elektrodeneinrichtung (9) schwebt.
11. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei der die Elektrodeneinrichtung (9) ein längliches Bauteil umfasst, das eine sich in den Behälter (4) erstreckende Spitze aufweist.
12. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach Anspruch 8, bei der die Elektrodeneinrichtung (9) dafür geeignet ist, dass sie durch das Plasma während der Zündung des Plasmas verdampft wird.
13. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, bei der die Elektrodeneinrichtung (9) aus Kohlenstoff gebildet ist.
14. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, bei der die Elektrodeneinrichtung (9) aus einer oder mehreren Kohlenstofffasern gebildet ist.
15. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, bei der die Elektrodeneinrichtung aus einem Metall gebildet ist.
16. Mikrowellen-Plasma-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Zündeinrichtung eine Vakuumeinrichtung (20) umfasst, um den Druck im Behälter (4) zu senken, bis ein Druck im Behälter erreicht ist, bei dem ein Plasma durch die Strahlung von Mikrowellenenergie in den Behälter (4) gezündet wird; und eine Druckbeaufschlagungsvorrichtung (21), um den Druck im Behälter (4) graduell zu erhöhen, sobald das Plasma gezündet worden ist, bis der Druck im Behälter (4) im Wesentlichen bei oder über atmosphärischem Druck ist.
17. Verfahren zur Herstellung eines Plasmas im Wesentlichen bei oder über atmosphärischem Druck unter Verwendung von Mikrowellenenergie, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, dass Mikrowellenenergie in einen Behälter, der ein Gas enthält, gestrahlt wird, um ein Plasma darin zu zünden; dass die Wände des Behälters dazu verwendet werden, das Material des Plasmas körperlich zu begrenzen, damit es in einem sich im oberen Teil des Behälters befindlichen Volumen schwebt, sobald das Plasma gezündet ist; dass weitere Mikrowellenenergie in den Behälter gestrahlt wird, um das Plasma zu erhalten, wobei die Strahlung der weiteren Mikrowellenenergie gesteuert/geregelt wird zum Steuern/Regeln des Leistungspegels der Mikrowellenenergie, damit diese ausreicht, das Plasmavolumen, sobald es gezündet ist, durch direkte Absorption von Mikrowellenenergie durch das im Volumen begrenzte Plasma, zu erhalten.
18. Verfahren nach Anspruch 17, das die Schritte des Einführens von Gas in den Behälter und des Entfernens von Abgas aus dem Behälter enthält.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, bei dem die Mikrowellenenergie kontinuierlich zugeführt wird, um das Plasma zu erhalten.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, das die Schritte des Bereitstellens einer elektrisch leitenden Elektrodeneinrichtung im Behälter während der Strahlung von Mikrowellenenergie in den Behälter zum Zünden eines Plasmas, und des Trennens der Elektrodeneinrichtung vom Plasma, sobald das Plasma gezün-

det worden ist, enthält.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem der Schritt des Trennens das Entfernen der Elektrodeneinrichtung aus dem Behälter, sobald das Plasma gezündet worden ist, umfasst.

22. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem der Schritt des Trennens den Schritt des Verdampfens der Elektrodeneinrichtung umfasst.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, bei dem die Elektrodeneinrichtung in einem unteren Teil des Behälters angeordnet ist, und bei dem das Plasma, sobald es gezündet ist, von der Elektrodeneinrichtung weg schwebt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, das die Schritte enthält, dass der Druck im Behälter vor dem Strahlen von Mikrowellenenergie in den Behälter gesenkt wird, bis ein Druck im Behälter erreicht ist, bei dem ein Plasma spontan durch die Anwendung von Mikrowellenenergie gezündet werden kann, wobei das Plasma dann durch den Schritt der Strahlung von Mikrowellenenergie in den Behälter gezündet wird; und dass der Druck im Behälter dann graduell erhöht wird, sobald das Plasma gezündet worden ist, bis der Druck im Behälter bei oder über atmosphärischem Druck ist (wie obenstehend definiert).

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1.

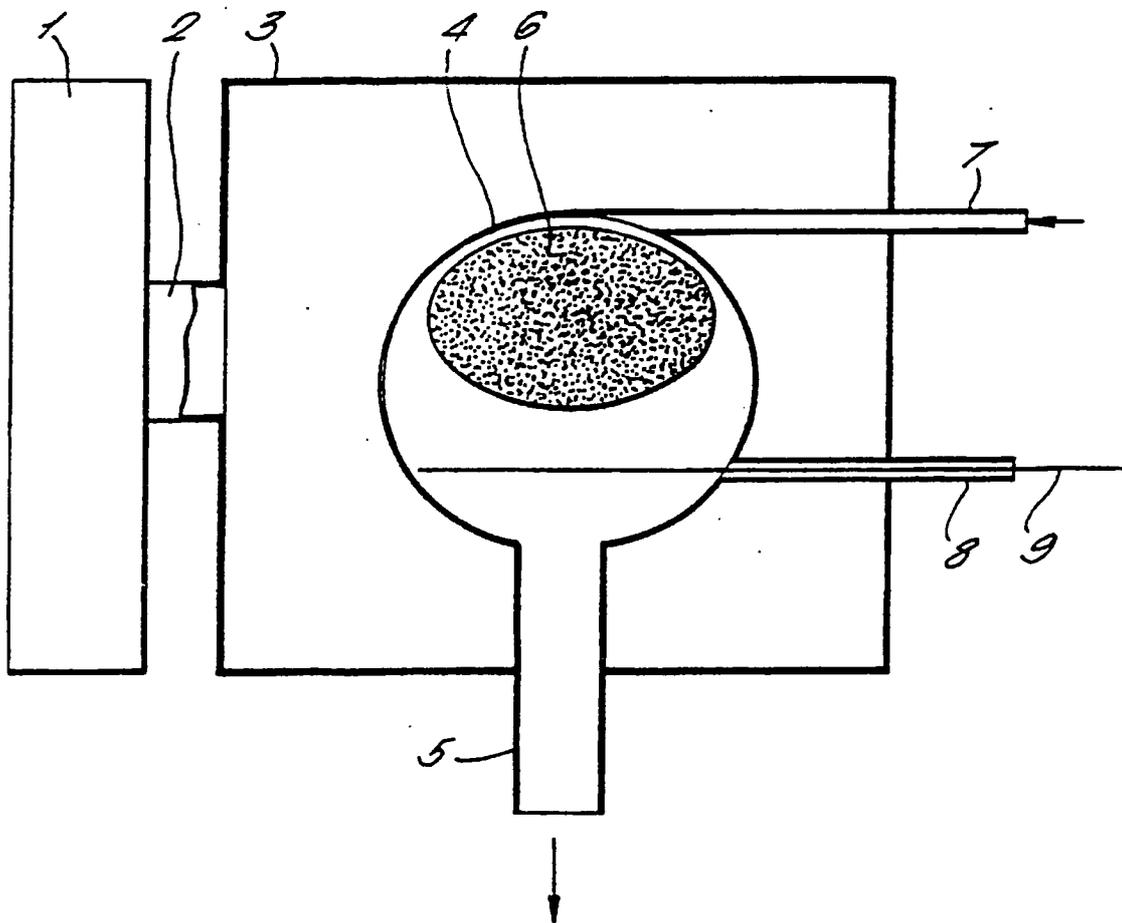


FIG. 2.

