

Entwicklung von Vakuumbeschichtungsprozessen für die Entspiegelung von Polymethylmethacrylat

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Peter Munzert
geb. am 09.12.1971 in Coburg

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. habil. A. Langner

Gutachterin / Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. G. Leps
2. Prof. Dr.-Ing. H. Roggendorf
3. Prof. Dr. H.-K. Pulker

Halle (Saale), 16.11.2004

urn:nbn:de:gbv:3-000007579

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000007579>]

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen, Formelzeichen, Symbole

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Kunststoffe für optische Anwendungen	1
1.2	Motivation für die Beschichtung optischer Komponenten aus Kunststoff	1
1.3	Problemstellung dieser Arbeit	2
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Optische Interferenzschichtsysteme	4
2.1.1	Entspiegelung	6
2.1.2	Spiegel / Filter / Strahlteiler	9
2.2	Stand der Technik zur Vakuumbeschichtung von Kunststoffen	11
2.2.1	Vakuumbedampfung	11
2.2.2	Dampfabscheidungsverfahren für die Kunststoffbeschichtung	12
2.2.3	Spezielle Problematik der Kunststoffbeschichtung	14
2.2.4	Vorbehandlungen und Prozesse zur Beschichtung von PMMA	15
2.3	Wechselwirkungen eines Niederdruckplasmas mit Kunststoffoberflächen	17
2.3.1	Oberflächenmodifizierung durch Plasmabehandlung	17
2.3.2	Einfluss energiereicher Strahlung aus einem Plasma	18
2.3.3	Einfluss des Ionenbeschusses aus einem Plasma	20
2.4	Photochemische Degradation und Oxidation von Polymeren	21
2.4.1	Auswirkungen von UV-Global- und Laserstrahlung	21
2.4.2	Auswirkungen von ionisierender Strahlung und Vakuum UV	23
2.5	Adhäsion	25
2.5.1	Allgemeine Adhäsionstheorien	25
2.5.2	Adsorptionsmodell	26
2.5.3	Thermodynamische Beschreibung der Vorgänge an Phasengrenzen	28
2.5.4	Haftmechanismen für Beschichtungen auf Kunststoffsubstraten	30
3	Experimenteller Teil	33
3.1	Probekörper für Beschichtungs- und Behandlungsversuche	33
3.1.1	Untersuchte Substratmaterialien	33
3.1.2	Herstellung der Probekörper	35
3.2	Schichtherstellung	36
3.2.1	Komponenten der Beschichtungsanlage	36
3.2.2	Schichtmaterialien	38
3.2.3	Variation der Prozessparameter	38
3.3	Beschichtungsrelevante Behandlungen	39
3.3.1	Niederdruckplasmabehandlung	39
3.3.2	Einwirkung von Emissionen der Elektronenstrahlverdampfer	40
3.4	Verfahren zur Charakterisierung der Kunststoffoberfläche	41
3.4.1	Bestimmung der Oberflächenenergie durch Randwinkelmessung	42
3.4.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	43
3.4.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	44

3.4.4	Infrarotspektroskopie	47
3.5	Verfahren zur Schichtcharakterisierung	50
3.5.1	UV/VIS-Spektralphotometrie	50
3.5.2	Ermittlung der Schichtspannungen	51
3.6	Verfahren zur Beurteilung der Haftfestigkeit von Beschichtungen	52
3.7	Designrechnung für Interferenzschichtsysteme	55
4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Einfluss der Beschichtungsbedingungen auf die Haftfestigkeit	57
4.1.1	Ausgangsproblem	57
4.1.2	Schichtabscheidung durch Widerstandsverdampfung ohne Ionenstützung	58
4.1.3	Einfluss von Ionenbeschuss und Strahlung eines Plasmas	60
4.1.4	Einfluss der VUV-Emissionen bei der Elektronenstrahlverdampfung	63
4.2	Eigenschaften der Substratoberflächen nach beschichtungsrelevanten Behandlungen	66
4.2.1	Einfluss der Behandlungen auf die Oberflächenenergie	66
4.2.2	Chemische Zusammensetzung der Substratoberfläche	69
4.2.2.1	Nachweis durch Infrarotspektroskopie	69
4.2.2.2	Nachweis durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	70
4.2.3	Auswirkungen auf die Oberflächentopographie	76
4.2.4	Änderung der optischen Eigenschaften	79
4.3	Entwicklung von Schichtdesigns und Prozessen zur haftfesten Beschichtung von Polymethylmethacrylat	82
4.3.1	Lösungsidee VUV-Schutzschicht	82
4.3.2	Materialauswahl für eine VUV-Schutzschicht	83
4.3.3	Experimentelle Ermittlung der notwendigen Dicke der Schutzschicht	84
4.3.4	Bestimmung der maximal erlaubten transmittierten Restintensität für VUV-Schutzschichten	86
4.3.5	Entwicklung eines 10-Schicht AR-Systems nach dem ARhard [®] -Design	88
4.3.6	Entwicklung eines 4-Schicht AR-Systems	90
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	94
6	Conclusion	97
7	Literatur	100

Anhang

Abkürzungen, Formelzeichen, Symbole

Abkürzungen

APS	Plasmaionenquelle der Fa. Leybold Optics (engl. Advanced Plasma Source)
AR	Entspiegelung (engl. Anti Reflection)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. Attenuated Total Reflection)
BBAR	Breitbandentspiegelung
BIAS	Spannung zwischen Substratposition und Kathode (engl. für Vorspannung)
COC	Cyclo Olefin Copolymer
COP	Cyclo Olefin Polymer
DC	Gleichstrom (engl. Direct Current)
DLC	diamantartige Kohlenstoffschicht (engl. Diamond Like Carbon)
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
ESV	Elektronenstrahlverdampfung
FE	Flächeneinheit
FTIR	FT-Infrarotspektroskopie (engl. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GKW	Gitterschnittkennwert
H4 [®]	Markenname der Fa. Merck für Lanthan(III)titanat (Verdampfungssubstanz)
HR	Verspiegelung (engl. High Reflection)
IAD	Ionen gestützte Abscheidung (engl. Ion Assisted Deposition)
IOF	Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik Jena
LIM	Lichtmikroskop
MW	Mikrowellenanregung (des Plasmas)
NIR	Naher Infrarotbereich
PA	Polyamid
PBT	Polybuthylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PIAD	Plasma-Ionen gestützte Bedampfung (engl. Plasma Ion Assisted Deposition)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physikalische Dampfphasenabscheidung (engl. Physical Vapor Deposition)
QUV	Quick UV Test
QWOT	$\lambda/4$ -Dicke (engl. Quarterwave Optical Thickness)
RF	Radiofrequenzanregung (des Plasmas)
SIMS	Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie
UV/VIS	Spektrometrie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
VIS	sichtbarer Spektralbereich (engl. Visible)
VUV	Vakuum-UV
WV	Widerstandsverdampfung
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Lateinische Buchstaben

A	Absorption
A_g	geometrische Fläche
A_V	Fläche der Verdampfungsquelle
A_w	wahre Oberfläche (Bruchfläche)
BW	Bandbreite einer Entspiegelung (engl. Band Width)
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
d_p	Eindringtiefe der Strahlung in die Probe
d_{st}	Stempeldurchmesser
E_b	Bindungsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
f	Frequenz
F_a	äußere Kraft
F_i	innere Kraft
f_{reso}	Eigenfrequenz (Resonanzfrequenz)
F_z	Abreisskraft
h	Planck'sche Konstante
$h \cdot \nu$	Photonenenergie
k	Absorptionsindex
k_B	Boltzmann-Konstante
I	transmittierte Intensität
I_0	eingestrahlte Intensität
I_{em}	Emissionsgrad
M	Molare Masse
N	Anzahl der Atome
n	Brechzahl, Brechungsindex
$n \cdot d$	optische Dicke
n_C	Brechzahl bei 656 nm Wellenlänge
n_D	Brechzahl bei 589 nm Wellenlänge
n_F	Brechzahl bei 486 nm Wellenlänge
n_{IRE}	Brechzahl des ATR-Kristalls (engl. Internal Reflection Element)
n_s	Brechzahl des Substrats
p_D	Sättigungsdampfdruck
p^*	Druck
r	Reflektivität
R	Reflexion
scm	Standard-Kubikzentimeter (Einheit für Volumenstrom)
S	Streuung
T	Transmission
T_s	Schmelztemperatur
W_A	Adhäsionsarbeit
z	Abstand von der Grenzfläche ATR-Kristall - Probe

Griechische Buchstaben

α	Absorptionskoeffizient
α_v	Verdampfungskonstante
δ	Phasenverschiebung / Gangunterschied
ε	Emissionskoeffizient
ρ	Dichte
λ	Wellenlänge
λ_0	Zentrumswellenlänge
μ	reduzierte Masse
θ	Kontaktwinkel
Θ	Einfallswinkel der IR-Strahlung
ν	Abbesche Zahl
ν	Wellenzahl
σ^d	dispersiver Anteil der Oberflächenenergie
σ_f	Schichtspannung
σ_H	Haftfestigkeit
σ_l	Oberflächenenergie der Flüssigkeit (engl. liquid)
σ^p	polarer Anteil der Oberflächenenergie
σ_s	Oberflächenenergie des Festkörpers (engl. solid)
σ_{sl}	Grenzflächenenergie Festkörper - Flüssigkeit
σ_V	Verbundfestigkeit
σ_z	Abreissfestigkeit

Chemische Symbole

Al_2O_3	Aluminium(III)oxid
ITO	Indium-Zinn-Oxid
La_3TiO	Lanthan(III)-Titanat
MgF_2	Magnesium(II)-fluorid
Nb_2O_5	Niob(V)-oxid
SiO_2	Siliziumdioxid
Ta_2O_5	Tantal(V)-oxid
TiO_2	Titandioxid

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Kunststoffe für optische Anwendungen

Hochtransparente Polymere gewinnen in vielen Gebieten der Optik und der Optoelektronik aber auch der Medizintechnik sowie in vielen anderen Industriebereichen zunehmend an Bedeutung. Die Substitution von Glas als traditionellem Werkstoff für optische Anwendungen erfolgt vor allem aus Gründen der Gewichtsersparnis und der Bruchsicherheit. Am Markt durchgesetzt haben sich z.B. Brillengläser aus Kunststoff, bei denen besonders die genannten Vorteile bereits zu einem Vorsprung gegenüber den Silicatgläsern geführt haben. Die in diesem Bereich hauptsächlich verwendeten Polymermaterialien sind das Diethylenglycolbisallylcarbonat, besser bekannt unter dem Handelsnamen CR39[®] sowie spezielle hochbrechende Polymere auf Polyurethanbasis (MR6[®]), die aber nach wie vor alle im Gießverfahren mit anschließender Aushärtung verarbeitet werden müssen.

Für Präzisionsoptiken (Objektive, Linsen, usw.) aus Kunststoff ist besonders die relativ einfache Herstellung kompliziert geformter Teile wie Asphären oder Fresnel-Strukturen von herausragender Bedeutung [1]. Die Serienfertigung sehr großer Stückzahlen im Spritzgießverfahren ist durch den Einsatz hochtransparenter thermoplastischer Kunststoffe wie Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polycarbonat (PC) bereits etabliert. Unter diesen rein amorphen Polymeren zeichnet sich das PMMA durch seine sehr guten optischen Eigenschaften, eine relativ hohe Oberflächenhärte sowie eine niedrige Schmelzeviskosität aus, während PC durch seine hohe Schlagzähigkeit vor allem im Automobilbereich und als Werkstoff für optische Datenspeicher (Compact Disc) breiten Einzug gefunden hat [2]. Seit etwa 15 Jahren auf dem Weltmarkt ist die Klasse der amorphen Cycloolefinpolymere und -copolymere (Zeonex[®], COC), deren ausgezeichnete optischen Eigenschaften bei gleichzeitig hoher Wärmeformbeständigkeit und einer sehr geringen Wasseraufnahme [3] zu einer raschen Verbreitung dieser Kunststoffe für präzisionsoptische Anwendungen geführt hat. Relativ neue Entwicklungen auf dem Gebiet der transparenten Thermoplaste stellen die mikrokristallinen Polyamide (Trogamid[®], Grilamid[®]) dar, bei denen die Vorteile teilkristalliner Polymere, wie die hohe Spannungsrissbeständigkeit mit einer, eigentlich für amorphe Kunststoffe typischen, hohen Transparenz kombiniert werden.

1.2 Motivation für die Beschichtung optischer Komponenten aus Kunststoff

Viele Komponenten der Optik und Optoelektronik erfüllen ihre Funktion erst nach dem Aufbringen von dünnen optischen Schichten oder Interferenzschichtsystemen [4]. Strahlteiler in Kameras und Spektrometern, Schmalbandfilter für die Telekommunikation, hochreflektierende Schichten auf optischen Datenträgern oder reflexmindernde Beschichtungen auf Brillengläsern oder in strahlformenden Linsensystemen sind Beispiele für die Unverzichtbarkeit von optisch funktionellen Beschichtungen. Zusätzlich zu einer optischen Funktion können Beschichtungen auch die elektrischen oder chemischen Eigenschaften einer Oberfläche verändern. Elektrische Leitfähigkeit von Glas- oder Kunststoffoberflächen kann durch eine Beschichtung mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) bei gleichzeitigem Erhalt der Transparenz geschaffen werden [5]. Der ‚Topcoat‘ bei der

Brillenglasbeschichtung vermittelt der Oberfläche eine wasserabweisende Wirkung: ein Beispiel für eine chemische Funktionalisierung durch Beschichtung.

Einer weiteren Verbreitung von polymeren Werkstoffen in oben genannten Anwendungsfeldern stehen auch die, im Vergleich zu Glas, ungenügenden Oberflächeneigenschaften bezüglich Kratzfestigkeit und chemischer Beständigkeit entgegen, ebenso ist die Neigung zu Feuchte- und Gasadsorption vieler Kunststoffmaterialien ein Hindernis für viele Einsatzbereiche. Diese kunststoffspezifischen Nachteile können durch entsprechende Beschichtungen mit anorganischen Materialien gemindert werden. Eine mehrere Mikrometer dicke SiO_2 -Schicht verleiht einer Kunststoffoberfläche glasartige Härte während Aluminiumoxid-Schichten als Feuchte- und Gasbarriere dienen und somit Lebensdauer und Effektivität eines optischen Bauteils aus Kunststoff deutlich erhöhen können [6].

1.3 Problemstellung dieser Arbeit

Während die Herstellung optischer Schichten auf Glassubstraten durch Anwendung von PVD- und CVD-Verfahren heute Stand der Technik ist [7,8], kommen Kunststoffoptiken noch meist unbeschichtet zum Einsatz. Dies ist nicht nur mit den, im Vergleich zur Herstellung eines Kunststoffteils, relativ hohen Kosten eines Vakuumbeschichtungsprozesses verbunden. Ein Haupthindernis ist, dass Prozesse zur Glasbeschichtung nicht einfach auf Kunststoffsubstrate übertragbar sind, sondern jeder Beschichtungsprozess und teilweise auch das Schichtdesign kunststoffspezifisch dem Substrat angepasst werden muss [9]. Geringe Haftung der Schicht auf dem Substrat, Rissbildung in der Schicht oder die Stabilität der Beschichtung unter Klima- und Umwelteinflüssen sind die häufigsten in der Praxis auftretenden Probleme bei beschichteten Kunststoffoptiken. Besonders die deutlichen Unterschiede in der Haftfestigkeit von Schichten auf verschiedenen Kunststoffen sind ohne wissenschaftliche Grundlagenuntersuchungen und ohne polymerspezifische Kenntnisse nicht zu erklären.

Polymethylmethacrylat (PMMA) ist einer der für optische Anwendungen am häufigsten eingesetzten Thermoplaste. Eine Beschichtung dieses Materials mittels PVD- oder CVD-Verfahren scheitert jedoch meist an der extrem geringen Haftfestigkeit der abgeschiedenen Schichten. Eine Verbesserung der Schichtadhäsion auf PMMA ist bisher nur mit speziellen Vorbehandlungen der Oberfläche des Kunststoffs oder dem Einsatz von Haftvermittlerschichten zu erreichen. Vielfach wurden diese Methoden zur Haftverbesserung durch rein phänomenologische Erkenntnisse entwickelt, eine wissenschaftliche Grundlage bezüglich der Ursache des Haftversagens lag in den meisten Fällen nicht vor. In früheren Arbeiten der Gruppe Kunststoffbeschichtung am Fraunhofer IOF Jena [10] wurde ein Plasmavorbehandlungsverfahren zur Haftverbesserung von ionengestützt aufgedampften Beschichtungen (IAD) auf PMMA entwickelt und patentiert [11]. Dabei lag zwar eine Erklärung für einige aufgetretene Haftphänomene vor, ein Modell, das generell die schlechte Beschichtbarkeit von PMMA erklärt, jedoch nicht.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen ist das Ziel dieser Arbeit, die das Haftverhalten aufgedampfter anorganischer Schichten auf PMMA dominierenden Faktoren zu ermitteln und daraus ein wissenschaftlich unterlegtes Modell für die Haftung im IAD-Verfahren abgeschiedener Schichten auf PMMA aufzuzeigen. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse sollen dann Beschichtungsprozesse sowie Schichtdesigns entwickelt werden, die eine haftfeste Abscheidung optischer Interferenzschichtsysteme ohne Vorbehandlung ermöglichen. Hierbei soll der Schwerpunkt auf das Design von Beschichtungen zur Entspiegelung im sichtbaren Wellenlängenbereich gelegt werden, da dies eine der Hauptanforderungen an die Beschichtung von Kunststoffoptiken darstellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Optische Interferenzschichtsysteme

Unter dem Begriff der ‚optischen‘ oder auch ‚dünnen‘ Schicht versteht man Beläge, deren physikalische Dicke im Bereich der Lichtwellenlänge liegt, d.h. für sichtbares Licht in der Größenordnung einiger hundert Nanometer [4]. An solchen Schichten kann es zur Interferenz elektromagnetischer Strahlung der entsprechenden Wellenlänge kommen. Voraussetzung dafür ist jedoch eine Änderung der Brechzahl an den Grenzflächen der Schicht, damit ein Teil des Lichtes reflektiert wird. Die Reflektivität r bzw. die reflektierte Lichtintensität R (Amplitude) an einer Grenzfläche berechnet sich nach dem *Fresnel'schen Reflexionsgesetz* als

$$r = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad R = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (\text{Gleichung 1})$$

wobei n_0 und n_1 die unterschiedlichen Brechzahlen der angrenzenden Medien sind und sowohl senkrechter Lichteinfall als auch absorptionsfreie Medien vorausgesetzt werden. In Abb. 1 ist schematisch die Reflexion an den Grenzflächen einer dünnen Schicht dargestellt. An jeder Grenzfläche wird ein Teil des einfallenden Lichtes transmittiert und ein Teil wird reflektiert. Die außerdem innerhalb der Schicht auftretenden Mehrfachreflexionen werden hierbei vernachlässigt.

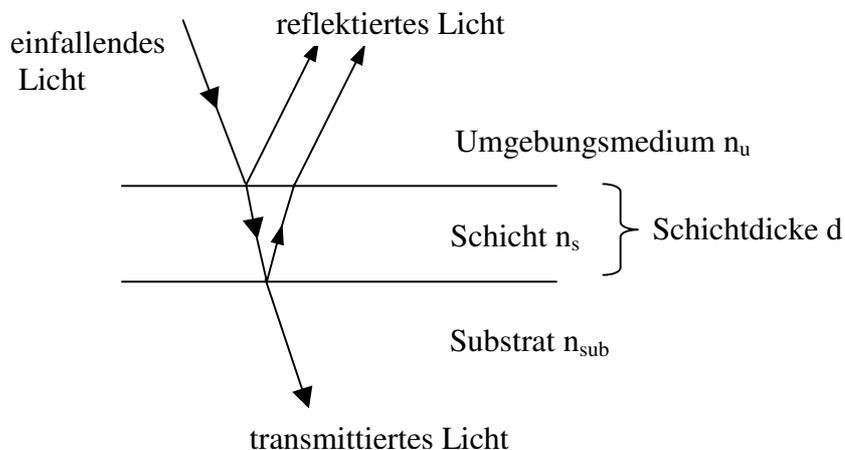


Abb. 1: Schematische Darstellung der Reflexion des Lichts an den Grenzflächen einer dünnen Schicht

In Abhängigkeit von der optischen Dicke ($n_s \cdot d$) der Schicht und der Richtung des Brechzahlübergangs zum Substrat ($n_s < n_{sub}$, $n_s > n_{sub}$) können sich diese Teilreflektionen nun verstärken oder auslöschen. Die Abhängigkeit der Phasenlage der Teilstrahlen von der Lichtwellenlänge sowie der optischen Dicke der Schicht wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_s d \quad (\text{Gleichung 2})$$

δ	...	Gangunterschied des Lichts nach Durchqueren der Schicht
λ	...	Lichtwellenlänge
n_s	...	Brechzahl der Schicht
d	...	geometrische Dicke der Schicht

Beträgt die optische Dicke einer Schicht ein Viertel der Lichtwellenlänge ($\lambda/4$) bzw. ein ungeradzahliges Vielfaches von $\lambda/4$, so ist der Gangunterschied der reflektierten Teilstrahlen π bzw. ungeradzahliges Vielfache von π , da die Schicht bei der Reflexion zweimal durchquert wird. Eine Phasenverschiebung um π bewirkt eine maximale Auslöschung oder Verstärkung der Amplitude, d.h. die Reflexion bei der Wellenlänge λ ändert sich durch Aufbringen einer $\lambda/4$ -Schicht maximal. Diese Quarterwave Optical Thickness (QWOT) einer Einzelschicht stellt die Basis für das Design der meisten Interferenzschichtsysteme dar [8]. Durch Anordnung mehrerer Schichten mit alternierenden Brechzahlen können Schichtsysteme aufgebaut werden, die je nach Dicke der Einzelschichten eine bestimmte spektrale Charakteristik erfüllen.

Die Berechnung der reflektierten Lichtintensität eines Mehrschichtsystems kann wiederum mittels der Fresnel'schen Formel (Gleichung 1) erfolgen. Bei der Erweiterung auf mehrere Grenzflächen muss allerdings die Phasenlage der jeweils reflektierten Teilstrahlen (Gleichung 2) berücksichtigt werden. Die reflektierte Lichtintensität R für eine dünne Schicht auf einem Substrat (siehe Abb. 1, zwei Grenzflächen) ergibt sich dann zu:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta} \quad (\text{Gleichung 3})$$

r_1	...	Reflektivität an der ersten Grenzfläche
r_2	...	Reflektivität an der zweiten Grenzfläche
δ	...	Gangunterschied

Diese Gleichung lässt sich für beliebig viele Grenzflächen erweitern. Eine Berechnung der dann resultierenden Reflexion ohne das Hilfsmittel eines Computers ist für mehr als zwei Grenzflächen aufgrund der Komplexität allerdings fast nicht mehr möglich.

Wie aus Gleichung 1 hervorgeht, ist für eine hohe Reflexion des Lichts an einem Brechzahlübergang eine möglichst große Differenz der Brechzahlen notwendig. Die für Interferenzschichtsysteme verwendeten Schichtmaterialien müssen daher möglichst große Brechzahlunterschiede im entsprechenden Spektralbereich aufweisen. In den meisten Fällen sind auch Substanzen, mit denen weitgehend absorptionsfreie Schichten hergestellt werden können, gewünscht. Da die optischen Eigenschaften aller Schichtmaterialien sehr stark von der Wellenlänge des Lichts abhängen, werden Schichtsubstanzen üblicherweise für Anwendungen in bestimmten Spektralbereichen eingeteilt. Für Interferenzschichten im sichtbaren und im NIR- Bereich sind Metalloxide aufgrund ihrer guten optischen und mechanischen Eigenschaften allgemein üblich. Als niedrigbrechendes Schichtmaterial ist hier Siliziumdioxid (SiO_2) ohne Alternative, wogegen die Auswahl an hochbrechenden

Oxiden sich vom früher üblichen Titandioxid (TiO_2) auf das sehr absorptionsarme Tantal (V)-oxid (Ta_2O_5) sowie das Niob(V)-oxid (Nb_2O_5) erweitert hat. Als mittelbrechende Substanz bietet sich Aluminiumoxid (Al_2O_3) an. Für Einfachschicht-Entspiegelungen sind auch nach wie vor, aufgrund ihrer sehr niedrigen Brechzahlen im VIS, Fluoride (z.B. MgF_2) gebräuchlich, deren mechanische Eigenschaften allerdings hinter denen der Oxide deutlich zurückbleiben [1].

Im Folgenden sollen verschiedene Anwendungen optischer Interferenzschichtsysteme vorgestellt werden, von denen die Entspiegelung, aufgrund der Zielstellung dieser Arbeit, vorrangig behandelt wird. Da sich Interferenzschichtsysteme mit unterschiedlicher optischer Wirkung oft nur in geänderten Dicken der Einzelschichten unterscheiden, sollten die Ergebnisse bei der Entwicklung von Beschichtungsprozessen für Entspiegelungen durchaus auch auf andere Schichtsysteme wie dielektrische Spiegel, Filter oder Strahlteiler übertragbar sein.

2.1.1 Entspiegelung

Für das Design von Antireflexschichtsystemen ist es notwendig, das an den Grenzflächen der Schichten reflektierte Licht so weit wie möglich auszulöschen. Die einfachste Art der Entspiegelung einer Glasoberfläche ($n_{\text{sub}} = 1,52$) ist das Aufbringen einer Einfachschicht mit der optischen Dicke $\lambda/4$, wobei für eine vollkommene Auslöschung der Reflexion bei der Wellenlänge λ eine Brechzahl der Schicht, die das geometrische Mittel der Brechzahlen der beiden angrenzenden Medien ist, notwendig wäre. Für den Fall einer Glasoberfläche an Luft wäre das eine Schicht mit $n \approx 1,23$. Da es kein Schichtmaterial mit dieser Brechzahl gibt, wird für eine Entspiegelung mit einer Einfachschicht meist eine Magnesiumfluoridschicht ($n=1,38$) verwendet, was *Smakula* schon 1935 zur industriellen Anwendung brachte [4].

Eine effektivere Reduzierung der Reflexion bei einer Wellenlänge wird durch eine Zweischicht-Entspiegelung (Quarter-Quarter-Design) erreicht. Nach Aufbringen einer mittelbrechenden $\lambda/4$ -Schicht ($n_s > n_{\text{sub}}$) als erste Schicht auf dem Substrat ist es möglich, durch eine $\lambda/4$ -Schicht mit niedriger Brechzahl (z.B. MgF_2) eine sehr geringe Reflexion bei der Designwellenlänge zu erreichen. Da die Reflexion nur bei der Zentrumswellenlänge auf ein Minimum reduziert wird, bei benachbarten Wellenlängen jedoch wieder ansteigt, spricht man aufgrund der Form der spektralen Reflexionskurve von einer V-Entspiegelung oder auch V-Coat (siehe Abb. 2).

Um eine Antireflexwirkung über einen breiteren Wellenlängenbereich zu erhalten, wurden Entspiegelungen mit drei Schichten (Quarter-Half-Quarter Designs) entwickelt. Durch das Einbringen einer hochbrechenden $\lambda/2$ -Schicht in die Zweischichtentspiegelung kann die Reflexion an zwei Wellenlängen theoretisch auf Null reduziert werden, weshalb dieses Design auch W-Coat genannt wird [12]. Abb. 2 zeigt die theoretisch berechneten Reflexionsverläufe einiger AR-Beläge, die für die Entspiegelung von Glas- oder Kunststoffoberflächen gebräuchlich sind.

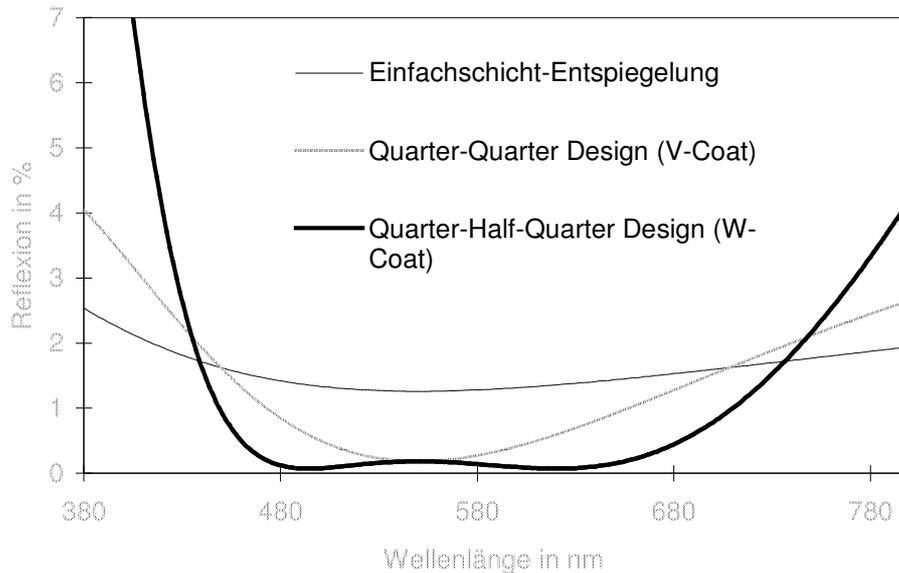


Abb. 2: Theoretisch berechnete spektrale Reflexion der Entspiegelung einer Grenzfläche ($n_{\text{sub}}=1,52$, Designwellenlänge 550 nm, L...MgF₂, M...Al₂O₃, H...TiO₂, Angaben in optischen Dicken, 1QWOT=1)

Einfachschicht-Entspiegelung:	Substrat 1L Luft
Quarter-Quarter Design:	Substrat 1M 1L Luft
Quarter-Half-Quarter Design:	Substrat 1M 2H 1L Luft

Da es im Beschichtungsprozess vorteilhaft ist, eine möglichst geringe Anzahl an Schichtmaterialien verwenden zu müssen, kann die mittlere Brechzahl der ersten Schicht des Quarter-Half-Quarter Designs auch durch ‚äquivalente‘ hoch- und niedrigbrechende Schichten ersetzt werden [13]. Abb. 3 zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Vier-Schicht-AR Belags, der aus nur zwei Schichtmaterialien aufgebaut ist. Die angegebenen optischen Dicken der Einzelschichten stellen dabei nur eine von mehreren Möglichkeiten des Designs einer Breitbandentspiegelung im sichtbaren Wellenlängenbereich dar.

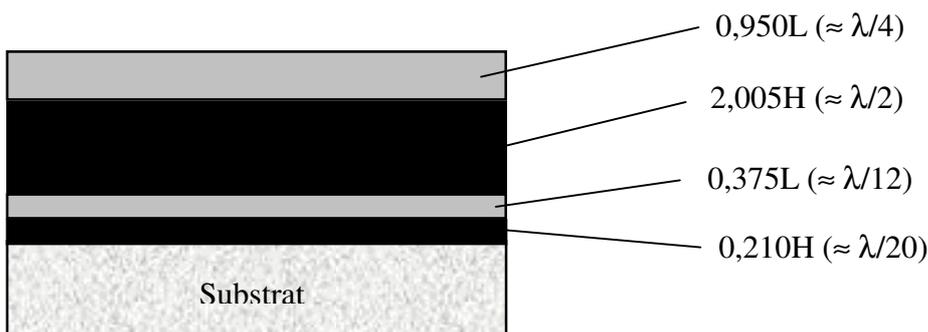


Abb. 3: Beispiel für ein Vier-Schicht BBAR-Design ($n_{\text{sub}}=1,52$, Designwellenlänge 550 nm, L...SiO₂, H...TiO₂, Angaben in optischen Dicken, 1QWOT = 1)

Eine neue Art der Entspiegelung bietet das AR-hard[®] Design [14]. Diese nach dem Step-Down-Prinzip aufgebauten Antireflexschichtsysteme können als Aufeinanderfolge von symmetrischen Schichtfolgen aus je drei Schichten beschrieben werden, wobei in jeder dieser „Perioden“ eine sehr dünne hochbrechende Schicht ($d \ll \lambda/4$) von zwei wesentlich dickeren niedrigbrechenden Schichten ($d > \lambda/2$) umgeben ist. In dem in Abb. 4 gezeigten

schematischen Aufbau sind aus Gründen der Darstellung die Dicken der hochbrechenden Schichten stark überzeichnet. Die Einzelschichtdicken in den Perioden müssen jeweils so gewählt werden, dass eine mathematische Äquivalenz zu Einfachschichten mit zur Luftseite hin abfallenden Brechzahlen gegeben ist. Die Entspiegelungswirkung wird dann durch diesen stufenweisen Abfall („Step-Down“) der Brechzahlen bewirkt. Eine Voraussetzung für das Erreichen sehr kleiner äquivalenter Brechzahlen ist, dass die optische Dicke einer solchen Periode mindestens das Dreifache der optischen $\lambda/4$ -Dicke (3 QWOT) bei der Schwerpunktswellenlänge der Entspiegelung beträgt [15]. AR-hard[®] Designs bestehen aus mindestens fünf Schichten (zwei Perioden) wobei die Anzahl der Schichten je nach gewünschter Dicke des Gesamtsystems ungeradzahlig erhöht werden kann. Abb. 4 zeigt ein AR-hard[®] System mit neun Schichten (vier Perioden), es sind aber auch Systeme mit 27 und mehr Schichten möglich.

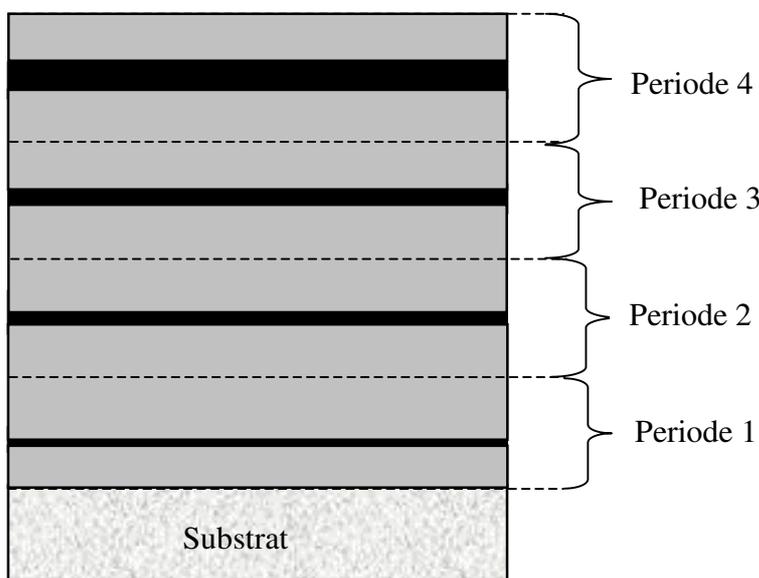


Abb. 4: Schematische Darstellung eines AR-hard[®] Schichtsystems zur Entspiegelung (dunkel: hochbrechende Schichten, hell: niedrigbrechende Schichten)

Die Vorteile einer solchen Antireflexbeschichtung, im Vergleich zu den konventionellen Quarter-Half-Quarter Designs, sind neben der in einem großen Bereich einstellbaren Bandbreite der Entspiegelungswirkung (siehe Abb. 5) eine farbneutral erreichbare, sehr geringe Restreflektion sowie die variable Gesamtschichtdicke. Gerade bei der Kunststoffbeschichtung werden häufig multifunktionale Beschichtungen, die z.B. neben einer Reflexminderung auch die Oberfläche vor Verkratzen schützen sollen, gefordert. Für einen effektiven Kratzschutz sind bei einer Beschichtung von Kunststoffoptiken mit SiO₂ Schichtdicken von mehreren Mikrometern erforderlich, wofür ein Schichtaufbau nach dem AR-hard[®] System hervorragend geeignet ist. Das AR-hard[®] Schichtdesign wurde im Fraunhofer IOF Jena entwickelt und patentiert [16]. Abb. 5 zeigt mit dieser Art der Entspiegelung theoretisch erreichbare Restreflexionen für unterschiedliche Bandbreiten, wobei die Bandbreite BW einer Entspiegelung folgendermaßen definiert ist:

$$BW = \frac{\text{Wellenlänge am langwelligen Ende der Entspiegelung}}{\text{Wellenlänge am kurzwelligen Ende der Entspiegelung}} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Die mit einem AR-hard[®] Design erreichbare Entspiegelungsbreite kann durch eine Variation der Periodendicke, d.h. die Anzahl der für eine Periode verwendeten Einzelschichten gezielt verändert werden.

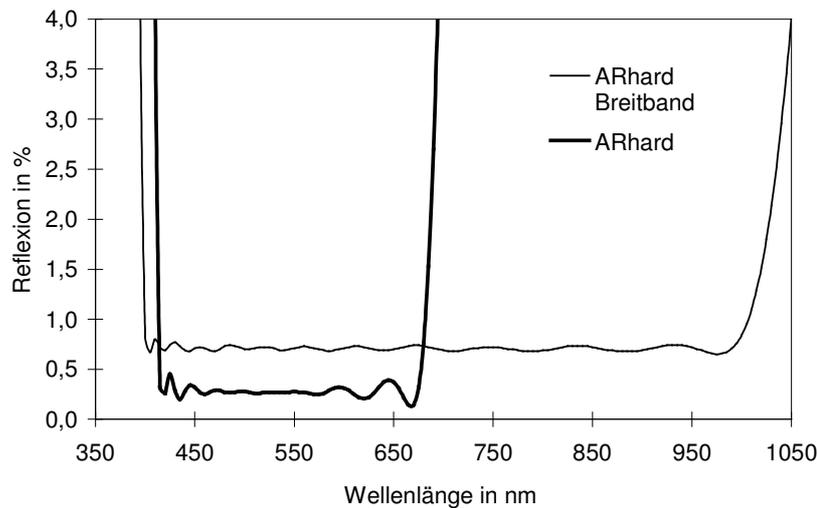


Abb. 5: Theoretisch berechnete spektrale Reflexion eines ARhard[®]-Systems für den Wellenlängenbereich 415 nm – 675 nm (BW 1,6) und einer ARhard[®]-Breitband-Entspiegelung für 400-1000 nm (BW 2,5);
 $n_{\text{sub}} = 1,52$, beidseitige Entspiegelung, Schichtmaterialien SiO_2 und TiO_2

2.1.2 Spiegel / Filter / Strahlteiler

Viele Anwendungsmöglichkeiten optischer Interferenzschichtsysteme beruhen auf konstruktiver Interferenzwirkung, d.h. einer Verstärkung des reflektierten Lichtes. Dazu muss ein Brechzahlübergang von niedrig- zu hochbrechend vorliegen und die optische Dicke der Schichten, um eine maximale Reflexionserhöhung zu erreichen, ein Viertel der Zielwellenlänge betragen. Dielektrische Spiegel (HR-Systeme) sind gewöhnlich aus mehreren $\lambda/4$ -Stacks, d.h. Stapeln aus hoch- und niedrigbrechenden Schichten, wobei jede Schicht die optische Dicke von 1 QWOT aufweist, aufgebaut. Mit solchen Spiegeln lassen sich Reflektivitäten von über 99,5 % im sichtbaren Spektralbereich erreichen, was z.B. mit einem einfachen Aluminiumspiegel nicht möglich ist [12]. Außerdem kann der Wellenlängenbereich hoher und niedriger Reflexion durch das Schichtdesign genau festgelegt werden. Das in Abb. 6 gezeigte Spektrum erhält man bei der Berechnung der Reflexion eines Wechselschichtsystems mit zehn $\lambda/4$ -Stacks.

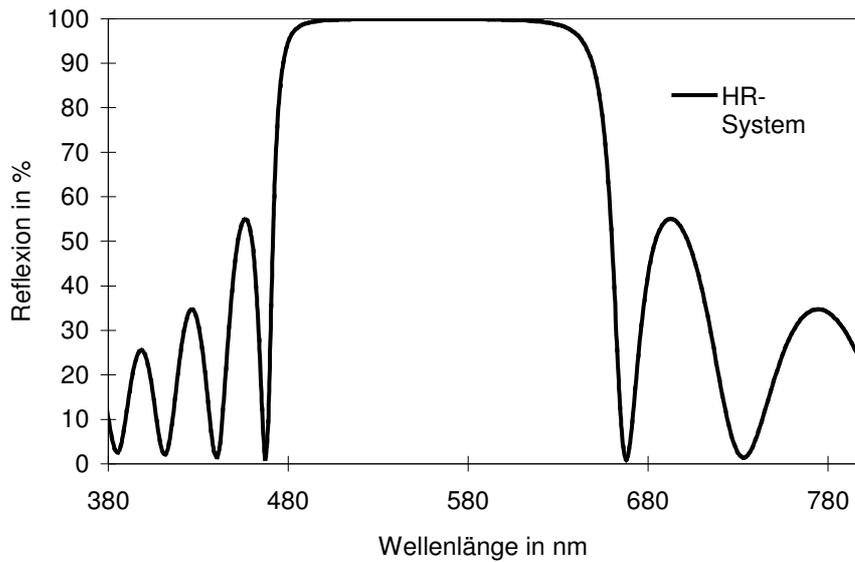


Abb. 6: Theoretisch berechnete spektrale Reflexion eines dielektrischen Spiegels für $\lambda_0=550$ nm, zehn QWOT-stacks (H L), Schichtmaterialien TiO_2 und SiO_2

Durch Kombination mehrerer Spiegelsysteme mit unterschiedlichen Bereichen hoher und niedriger Reflexion ist es möglich, Kurz-, Lang- oder Bandpassfilter zu entwerfen. Ein bekanntes Beispiel für die Anwendung von, auf dem System der $\lambda/4$ -Stacks basierenden, Schmalbandfiltern sind ‚multiple cavity‘-Filter für die Telekommunikation [13].

Allgemein fallen unter den Begriff Strahlteiler alle optischen Elemente, die den einfallenden Lichtstrahl in einen transmittierten und den reflektierten Anteil zerlegen. In der praktischen Anwendung versteht man darunter allerdings nur Systeme, bei denen beide Teilintensitäten auch ausgenutzt werden, weswegen reflexmindernde Beschichtungen, Spiegel oder Filter nicht zu den Strahlteilern gezählt werden [4]. Anschauliche Beispiele für die Anwendung von Strahlteilern, die unter 45° Einfallswinkel den einfallenden Lichtstrahl in zwei Teilstrahlen mit gleicher Intensität zerlegen, sind Interferometer oder das Prinzip der Auflichtbeleuchtung eines Mikroskops.

2.2 Stand der Technik zur Vakuumbeschichtung von Kunststoffen

In diesem Abschnitt werden Beschichtungsverfahren vorgestellt, die eine Bedeutung für die Abscheidung optischer Schichten auf polymeren Substraten erlangt haben. Hierbei geht es vor allem um Beschichtungen, die eine wirkliche optische Funktion haben (Entspiegelung, Verspiegelung, Filter,...). Der Bereich der Metallisierung von Kunststoffen zur elektrischen Funktionalisierung der Oberfläche bzw. für dekorative Zwecke hat zwar eine andere Zielrichtung, da aber zum Teil dieselben Beschichtungsverfahren verwendet werden, fließen auch Erkenntnisse aus dieser Disziplin mit ein. Der Stand der Technik zur Beschichtung von Kunststoffen soll aber weitgehend auf die Polymerarten beschränkt bleiben, die auch für optische Anwendungen Relevanz besitzen. Aufgrund der besonderen Schwierigkeiten bei der Beschichtung von PMMA, was zur Motivation für diese Arbeit führte, werden Beschichtungs- und Vorbehandlungstechniken für diesen Kunststoff explizit erläutert.

2.2.1 Vakuumbedampfung

Bei der Bedampfung im Vakuum wird die zu verdampfende Substanz durch Energiezufuhr auf die zur Verdampfung notwendige Temperatur erwärmt. Dies kann sowohl durch Widerstands- oder Hochfrequenzheizung als auch durch Elektronen- oder Laserstrahlen erfolgen. Dieser Prozess findet üblicherweise im Hochvakuum ($p < 10^{-5}$ mbar) statt, da eine geradlinige Ausbreitung der Dampfteilchen nur bei einer entsprechend geringen Anzahl an Restgasteilchen gegeben ist [12]. Die thermisch freigesetzten Atome oder Moleküle kondensieren auf den Substraten bzw. auf den Wänden der Beschichtungsanlage und führen zum Aufwachsen einer Schicht.

Die Geschwindigkeit des Aufwachsens der Schicht wird als Aufdampfrate bezeichnet und ist abhängig von der Verdampfungsgeschwindigkeit der Schichtsubstanz im Vakuum. Diese wird vorrangig vom Sättigungsdampfdruck der jeweiligen Substanz bei einer bestimmten Temperatur beeinflusst und kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\frac{dN}{A_v dt} = \alpha_v \frac{p_D - p^*}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \quad (\text{Gleichung 5})$$

$dN/dt...$	Anzahl der „verdampfenden“ Atome pro Zeiteinheit
$A_v...$	Fläche der Verdampfungsquelle
$\alpha_v...$	Verdampfungskoeffizient
$p_D...$	Sättigungsdampfdruck des Verdampfungsgutes
p^*	Druck im Vakuumbehälter
$M...$	Molare Masse
$k_B...$	Boltzmann-Konstante
$T...$	Temperatur

Der Sättigungsdampfdruck einer Schichtsubstanz ist dabei exponentiell abhängig von der Temperatur der Substanz bei der Verdampfung, wie in Gleichung 6 dargestellt.

$$p_D = A_K e^{-\frac{B}{T}} \quad (\text{Gleichung 6})$$

$B...$	Verdampfungskonstante
$A_K...$	Integrationskonstante

Die Dampfdrücke der meisten Beschichtungsmaterialien können aus Tabellen oder Dampfdruckkurven abgelesen werden. In der Praxis sind beim Aufdampfen im Hochvakuum Dampfdrücke in einer Größenordnung von etwa 10^{-2} mbar üblich, womit eine Aufdampfrate von $\sim 1\text{nm/s}$ erreicht wird [17].

Aufgrund der bei der Vakuumbedampfung erreichbaren Schichtdickengenauigkeiten und –homogenitäten ist dieses Verfahren für die Abscheidung optischer Interferenzschichtsysteme besonders geeignet [18]. Die, im Vergleich zum Sputtern, hohen erzielbaren Beschichtungsraten sowie die große Flexibilität bei der Auswahl der Schichtsubstanzen förderten die großserienmäßige Anwendung dieser Technologie in der optischen Industrie.

Die Eigenschaften dünner aufgedampfter Schichten können stark von den jeweiligen Abscheidebedingungen abhängen. Sowohl die optischen Eigenschaften (Brechungs- und Absorptionsindex) als auch die Wasseraufnahme, die mechanische Festigkeit und die inneren Spannungen werden in den meisten Fällen von der Packungsdichte, der Schichtstruktur sowie der Stöchiometrie der Schicht beeinflusst [19].

2.2.2 Dampfabscheidungsverfahren für die Kunststoffbeschichtung

Bei der ‚konventionellen‘ Vakuumbedampfung ist für die Abscheidung dichter Oxidschichten ein Heizen der Substrate auf über 200°C notwendig. Da diese Temperatur jedoch die Wärmeformbeständigkeit fast aller für die Optik einsetzbaren transparenten Kunststoffe überschreiten würde, müssen für die Kunststoffbeschichtung Niedertemperaturverfahren zum Einsatz kommen [20].

Ionengestützte Aufdampfverfahren (IAD = Ion assisted deposition) haben, außer der Möglichkeit einer Abscheidung optischer Schichten bei niedrigen Temperaturen, den Vorteil einer großen Variationsbreite der Abscheidebedingungen. Im Vergleich zu konventionell aufgedampften Schichten lassen sich durch IAD-Verfahren Beschichtungen mit sehr hoher Packungsdichte sowie glatten Grenzflächen erzeugen [21,22,23].

Optische Schichten, wie z.B. Siliziumdioxidschichten neigen bei geringer Packungsdichte zur Wasseraufnahme, was eine Zunahme der physikalischen Schichtdicke zur Folge hat. Dieser Effekt tritt vor allem beim Belüften der Vakuumanlage sowie bei Lagerung der Proben im Raumklima auf [24,25,26]. Bei Interferenzschichtsystemen kann dies zu einer unerwünschten spektralen Verschiebung (‚shift‘) der optischen Charakteristik, wie z.B. der Verschiebung der Kanten eines Bandfilters führen.

Bei der von der Firma Leybold Optics vor etwa 15 Jahren zur Industriereife entwickelten APS (Advanced Plasma Source)-Technologie wird den kondensierenden Schichtatomen Energie über den Beschuss mit Argon-Ionen aus einem Niederdruckplasma zugeführt und so eine Abscheidung dichter Schichten mit stabilen optischen und mechanischen Eigenschaften ohne Substratheizung ermöglicht [27]. Dieses, mittlerweile zum Stand der Technik gewordene, Vakuumaufdampfverfahren führte auch bei der Beschichtung von Kunststoffoptiken zu einem technologischen Durchbruch. In Abb. 7 ist eine Vakuumaufdampfanlage mit der Leybold-APS-Technologie schematisch dargestellt. Die zu beschichtenden Substrate befinden sich hierbei auf einem drehbar gelagerten Halter, der Kalotte genannt wird. Zentrisch darunter sitzt die Ionenquelle, während die Verdampferquellen auf einem Kreisbogen um die Plasmaquelle angeordnet sind.

Über einen separaten Gaseinlass können die für einen reaktiven Prozess benötigten Gase eingelassen werden. Durch die Verwendung von Elektronenstrahlverdampfern können eine Vielzahl von Schichtsubstanzen zur Verdampfung gebracht werden.

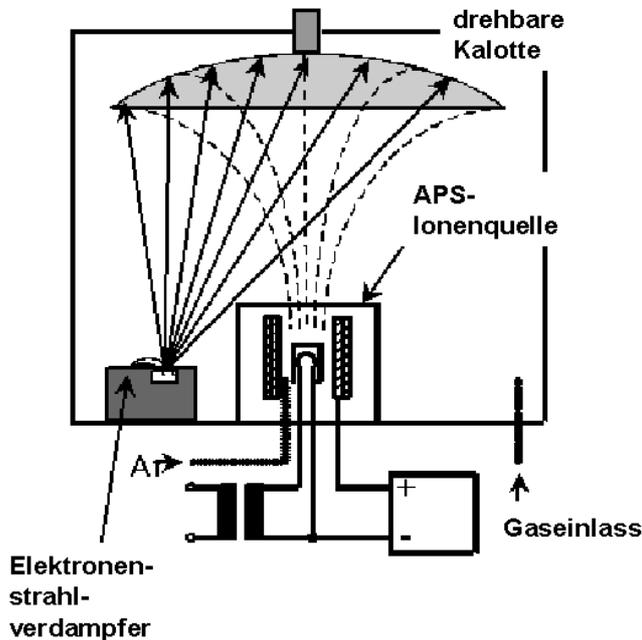


Abb. 7: Schematische Darstellung einer Vakuumaufdampfanlage mit APS-Technologie (Leybold Optics GmbH)

Sowohl die Aufdampftrate als auch die Energie der Ionen bei der Ionenstützung haben starken Einfluss auf die Packungsdichte einer abgeschiedenen Schicht. Hohe Aufdampfraten und niedrige Ionenstützung führen zu gering verdichteten Schichten mit niedrigen Brechzahlen, hoher Wasseraufnahme, geringer mechanischer Festigkeit, aber moderaten Schichtspannungen. Bei der Anwendung hoher Ionenenergien und niedriger Raten erhält man dagegen sehr dichte Schichten, die zwar bezüglich optischer und mechanischer Eigenschaften vorteilhaft sind, deren hohe innere Spannungen aber gerade für die Kunststoffbeschichtung ungünstig sind, da hier eine thermisch induzierte Spannungskomponente die Kraft auf die Grenzfläche noch verstärken kann. Die meisten Oxidschichten verlieren während des Verdampfungsprozesses Sauerstoff (Sublimation), d.h. sie müssen reaktiv gedampft werden, um ihre Stöchiometrie wieder herzustellen. Über die Menge des bei der Verdampfung eingelassenen Sauerstoffs sowie die Aufdampftrate kann der Oxidationsgrad der Schichten und damit ihr Absorptionskoeffizient beeinflusst werden [28].

Konkurrenzverfahren wie das Gleichstrom-, Hochfrequenz- oder Magnetronspütern bleiben bei Kunststoffsubstraten meist beschränkt auf die Abscheidung von Metallschichten (Al, Cu, Au,...), da gesputterte dielektrische Beschichtungen meist einen zu hohen Wärmeeintrag in das Substrat mit sich bringen. Etabliert hat sich die Sputtertechnik bei der Beschichtung von Kunststofffolien im Durchlaufverfahren; hier werden allerdings meist nur relativ dünne Einzelschichten zu Barrierezwecken abgeschieden [29].

Moderne Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) wie das mit Plasmaunterstützung arbeitende PECVD-Verfahren sind zwar aufgrund ihrer geringen

Wärmeentwicklung und der Möglichkeit teilorganische Schichten abzuscheiden günstig für die Anwendung zur Kunststoffbeschichtung, jedoch kann die Qualität der Schichten bezüglich Dickengenauigkeit und –homogenität noch nicht mit, in PVD-Verfahren hergestellten, Schichten konkurrieren [30]. Zudem ist die Auswahl abscheidbarer Schichtmaterialien durch die Verfügbarkeit monomerer Precursor begrenzt und die Handhabung dieser, im Vergleich zu festen Schichtsubstanzen, ungleich schwieriger.

2.2.3 Spezielle Problematik der Kunststoffbeschichtung

Die Beschichtung von Substraten aus polymeren Werkstoffen mittels Vakuumprozessen ist seit längerer Zeit schon Gegenstand des Interesses. Treibende Kraft bei der Entwicklung von Entspiegelungen für Kunststoffoptiken war die ophthalmische Industrie. Durch die zunehmende Verbreitung von Kunststoffbrillengläsern wuchs auch die Nachfrage nach großserienmäßig anwendbarer Beschichtungstechnik [31]. Durch Einführung der im letzten Abschnitt erläuterten IAD-Technik für die Kunststoffbeschichtung wurde es zwar möglich, sehr dichte und homogene Schichten abzuscheiden, die Gesamtperformance des beschichteten Teils bezüglich Schichthaftung und Rissbildung war aber teilweise noch ungenügend. Da bei der Beschichtung von Kunststoffen, anders als bei der Glasbeschichtung, die Substrateigenschaften einen ganz erheblichen Einfluss auf die Qualität der Beschichtung ausüben, muss das Verhalten der Polymersubstrate unter den jeweiligen Beschichtungsbedingungen bekannt sein. Dies erfordert eine interdisziplinäre Zusammenführung von Kenntnissen aus den Bereichen der Polymerchemie, der Physik sowie der Oberflächen- und Beschichtungstechnik.

Veröffentlichungen, die sich mit den bei der Beschichtung von Kunststoffsubstraten auftretenden Problemen beschäftigen, sind in den meisten Fällen nicht von wissenschaftlichen Forschergruppen, sondern von ‚Praktikern‘ aus Firmen, die industriell Beschichtungstechnik anwenden. Da diese traditionell eher aus dem Bereich der Glasbeschichtung kommen, sind in vielen Fällen kunststoffspezifische Kenntnisse nur begrenzt vorhanden und somit eine Lokalisierung des Problems schwer möglich. Der Inhalt vieler Publikationen ist somit eher eine phänomenologische Schilderung der auftretenden Effekte. Als Hauptproblem bei der Beschichtung von Kunststoffen wird das geringe Haftvermögen der Schicht auf dem organischen Substrat genannt, was auf verschiedene Ursachen zurückgeführt wird. Die für Kunststoffe typische niedrige Oberflächenenergie als auch die hohe Feuchtigkeitsaufnahme werden hier genauso erwähnt wie der große Unterschied in den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Polymersubstrat und anorganischer Schicht, der zu einer hohen Belastung der Grenzfläche führt [6, 32, 33]. Als besonders problematisch erweist sich hierbei, dass verschiedene Kunststoffarten unter identischen Beschichtungsbedingungen sehr unterschiedliche Schichthaftung zeigen und dieser Unterschied nicht eindeutig einem polymerspezifischen Merkmal (wie Oberflächenenergie, Wasseraufnahme,...) zugeordnet werden kann. Während sich die Haftfestigkeit der meisten, in PVD-Verfahren abgeschiedenen, Beschichtungen auf Polycycloolefin-Polymeren wie Zeonex[®] als sehr hoch erweist, sind viele anorganischen oder metallischen Schichten auf Polycarbonat- und vor allem auf PMMA-Substraten sehr wenig haftfest. Zudem bewirken Vorbehandlungen, die typischerweise zu einer Verbesserung der Schichthaftung auf Kunststoffen eingesetzt werden, bei manchen Polymerarten das Gegenteil. Viele Plasmavorbehandlungen erhöhen zwar die Schichthaftung auf Polyolefinen, das Haftvermögen einer PMMA-Oberfläche nimmt

dagegen in den meisten Fällen drastisch ab [34].

Ein weiteres typisches Problem bei der Kunststoffbeschichtung ist die Anfälligkeit anorganischer Beschichtungen für Rissbildung, bedingt durch den Unterschied in der Wärmeausdehnung. Dieser Effekt kann schon während des Beschichtungsprozesses auftreten, da auch Niedertemperaturverfahren nicht wirklich bei Raumtemperatur arbeiten. Sowohl ‚kalte‘ Niederdruckplasmen als auch Verdampferquellen tragen zu einem Temperatureintrag in das Substrat bei, es kann zu Rissen in den meist recht spröden Schichten kommen. Ein in der Praxis noch ungelöstes Problem ist auch die Reinigung von Kunststoffoptiken vor einer Beschichtung, da konventionelle Methoden der Glasreinigung aufgrund der weichen Oberfläche der Polymere meist zu einem Verkratzen führen.

2.2.4 Vorbehandlungen und Prozesse zur Beschichtung von PMMA

Für eine Beschichtung von PMMA wird schon seit einiger Zeit versucht, das Problem der geringen Schichthaftung durch die Entwicklung spezieller Substratvorbehandlungen bzw. modifizierter Beschichtungsprozesse zu lösen. Nasschemische Vorbehandlungsverfahren wie das Ätzen mit aggressiven Chemikalien können zwar die Haftung einer nachfolgend aufgetragenen Beschichtung auf PMMA erhöhen [35], erfordern aber zusätzliche Verfahrensschritte, sind umweltbelastend und können die Qualität optischer Oberflächen beeinträchtigen. Der Stand der Technik soll daher auf Verfahren beschränkt werden, die in einen Vakuumbeschichtungsprozess direkt integriert werden können.

Als sogenannte ‚Haftvermittlerschichten‘ patentiert sind radikalisch polymerisierende organische Verbindungen [36, 37], sowie Silizium-Suboxide [38, 39, 40] und dünne Metallschichten [41]. Von diesen Schichten wird angenommen, dass sie aufgrund günstigerer Bindungsverhältnisse zum Substrat sowie zur Beschichtung eine erhöhte Festigkeit des Gesamtverbundes bewirken. Aufgrund der im sichtbaren Spektralbereich meist sehr hohen Absorptionskoeffizienten der Haftvermittlerschichten werden diese im Allgemeinen nur sehr dünn aufgebracht. Weitere Patente gibt es auf spezielle Plasmavorbehandlungen. Haftfest gesputterte Metallisierungen konnten z.B. durch Vorbehandlung mit einem Methan-Argon-Plasma erreicht werden [42]. Ein im IOF Jena entwickelte Vorbehandlungsprozess benutzt eine DC-Glimmentladung mit H₂O-N₂-Gasgemischen zur Verbesserung der Haftung, durch Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedener, optischer Schichtsysteme auf PMMA [11]. Ähnliche Effekte der Haftverbesserung konnten auch durch Vorbehandlung der Polymeroberfläche mittels Ionenstrahlen erzielt werden [43]. Die Autoren einiger Patente erkannten, dass das beim Sputtern verwendete Plasma für die geringe Haftfestigkeit von Beschichtungen auf PMMA verantwortlich ist. Sowohl über eine geänderte Kathoden-Anoden-Anordnung [44] als auch über Änderungen der Zusammensetzung des zur Kathodenzerstäubung verwendeten Plasmagases [45, 46] konnten Schichten mit hoher Haftfestigkeit auf Polymethylmethacrylat-Substraten abgeschieden werden.

Wissenschaftliche Untersuchungen gehen von unterschiedlichen Ursachen für das Haftversagen auf PMMA aus und können die gefundenen, haftverbessernden Effekte meist nicht vollständig belegen. *Guo* und *Chau-Nan Hong* [47] nahmen an, dass die geringe Haftung von DLC-Schichten auf die hohen inneren Spannungen der Schicht, bedingt durch den Ionenbeschuss des verwendeten Plasmas, zurückzuführen sind. Vermieden sie den Ionenbeschuss durch ein geerdetes Gitter über dem Substrat, erhöhte sich die Haftfestigkeit der Beschichtung deutlich. Die hohe Wasseraufnahme von PMMA und PC sowie das

geringe Bindungsvermögen gegenüber SiO_2 und TiO_2 sehen *Lee et al.* [48] als die Gründe für die geringe Haftung optischer Schichten an. Die von ihnen gefundene haftvermittelnde Wirkung unterstöchiometrischer Metalloxide führen sie auf das erhöhte Vermögen dieser Schichten zurück, chemische Bindungen mit dem Kunststoff einzugehen. Auch *Lian et al.* [49] erreichten die höchste Haftfestigkeit von SiO_2 -Schichten auf PMMA mittels einer Chrom-Zwischenschicht. Sie stellten fest, dass eine Ar-Plasma-Vorbehandlung die Haftung verringert, während die mittels einer Glimmeinrichtung (Plasmagas: Luft) vorbehandelten Proben haftfest beschichtbar waren. Haftfeste Aluminiumoxidschichten auf PMMA erzielten *Duchatelard et al.* [50] mit einer CO_2 -Plasmavorbehandlung und nachfolgender Abscheidung durch RF Magnetronspütern. *Schissel et al.* [51] konnten die Haftung gesputterter Silberschichten auf PMMA mit Hilfe oxidischer Zwischenschichten verbessern, wobei SiO_2 und Cr_2O_3 als effektivste Haftvermittler wirkten.

Kuhr, Bauer, Rothhaar und Wolff [52] erkannten, dass PMMA-Oberflächen unter dem Plasmaeinfluss eines CVD-Prozesses zur Bildung eines ‚weak boundary layers‘ an der Grenzfläche neigen und entwickelten eine spezielle PECVD-Technik, bei der eine teilorganische Haftvermittlerschicht ohne Beeinträchtigung der Grenzfläche aufgebracht wird. Der schon erwähnte, im Fraunhofer IOF Jena entwickelte, Glimmentladungsprozess basiert auf Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Plasmabehandlungen auf Polymethylmethacrylat [10].

Bei diesem DC-Beglimmungsprozess, der eine haftfeste Anbindung nachfolgend im IAD-Verfahren aufgedampfter Schichten ermöglicht, wird die molekulare Struktur des PMMA-Oberflächenbereiches umgestaltet. Durch einen fast vollständigen Abbau der Methylestergruppen bekommt die Oberfläche eine eher polyolefinähnliche chemische Struktur, deren intrinsische Festigkeit durch nachträgliche Plasmaeinwirkung, im Gegensatz zur PMMA-Molekülstruktur, nicht verringert wird. Ungünstig wirkte sich jedoch Feuchtigkeit auf die Festigkeit dieser modifizierten Grenzschicht aus. Die anfänglich hohe Verbundfestigkeit einer nach Vorbehandlung beschichteten PMMA-Probe wurde durch feucht-warme Lagerung stark verringert.

Insgesamt erschliesst sich die Beschichtung polymerer Substrate als eine sehr vielschichtige Problematik, bei der die wirkliche Ursache mangelnder Beschichtungsqualität oft nicht lokalisiert werden kann. Eines der dominierenden Probleme ist jedoch die meist sehr geringe Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substrat, weswegen sich diese Arbeit auch ausschließlich mit der Untersuchung der Ursachen des Haftversagens sowie der Entwicklung von Beschichtungsprozessen und Schichtsystemen zur haftfesten Beschichtung beschäftigt. Da das PMMA diesbezüglich die meisten Probleme aufwirft, wurden die Untersuchungen auf diesen Kunststoff konzentriert.

2.3 Wechselwirkungen eines Niederdruckplasmas mit Kunststoffoberflächen

2.3.1 Oberflächenmodifizierung durch Plasmabehandlung

Unter Plasmen, die für die Behandlung von polymeren Materialien verwendet werden, versteht man im Allgemeinen Gasentladungen bei niedrigen Drücken [53, 54]. Im Unterschied zu einem Plasma bei Atmosphärendruck (thermisches Plasma), „brennt“ ein Niederdruckplasma annähernd bei Raumtemperatur und ist daher für die Modifizierung von Kunststoffoberflächen geeignet [55]. Die durch eine Plasmabehandlung auf der Polymeroberfläche erzeugten Reaktionen sind auf die hohen Energien der Elektronen, Ionen und Neutralteilchen zurückzuführen. Die Temperatur (und damit die kinetische Energie) der Elektronen kann bei einer Niedertemperaturentladung durchaus einige 10000 K erreichen [56]. Nach *Liston et al.* [57] kann die Einwirkung eines Plasmas auf eine Polymeroberfläche folgende Effekte haben:

- **Reinigung**
Entfernen organischer Verunreinigungen (Fette, Öle) von der Oberfläche.
- **Abtragen / Ätzen**
Aufrauen der Oberflächenstruktur, Entfernen lose gebundener Oberflächenschichten (weak boundary layers).
- **Vernetzen**
Chemische Vernetzung einer breiten Oberflächenschicht, was die intrinsische Festigkeit (Kohäsion) in diesem Bereich erhöht. Eine Anbindung neuer funktioneller Gruppen an die Polymerketten findet nicht statt.
- **Modifizieren der chemischen Struktur**
Veränderung der atomaren und molekularen Zusammensetzung einer dünnen Oberflächenschicht; meist werden atomare Bestandteile aus dem Plasma angebunden.

Welcher dieser Effekte bei der Plasmabehandlung eines Polymers auftritt bzw. überwiegt, ist in erster Linie vom molekularen Aufbau des Kunststoffes, weiterhin von der Art des Plasmas, d.h. der Plasmaanregungsfrequenz (DC, RF, MW) sowie von der Zusammensetzung des Entladungsgases abhängig. In vielen Fällen treten jedoch kunststoffspezifische Effekte stark in den Vordergrund, was es für eine gezielte Oberflächenmodifizierung notwendig macht, für jeden Polymertyp einen speziellen Plasmabehandlungsprozess zu entwickeln [58].

Die Oberflächenmodifizierung von Polyolefinen durch Plasmabehandlung wurde schon frühzeitig durch *Clark* und *Dilks* grundlegend untersucht [59]. Mittels der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie fanden sie heraus, dass es bei einer Sauerstoff-Plasmabehandlung von Polyethylen und Polypropylen schon nach wenigen Sekunden zu einer vollständigen Oxidation der Oberfläche, weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung des verwendeten Plasmagases, kommt. Durch Tiefenprofilmessungen zeigten sie, dass diese Oxidation nur die äußerste Atomlage des Polymers betrifft und die Sauerstofffunktionalitäten durch Vernetzungsmechanismen an der Oberfläche der Polyolefine angebunden werden. In noch früheren Untersuchungen [60] stellten sie die

Vernetzung der Grenzfläche als eine Folge direkten Energieeintrags über, aus dem Plasma emittierte, Ionen dar. Bestätigung fand das Oxidationsverhalten der Polyolefine auch durch SIMS-Analysen plasmabehandelter PP-Oberflächen [61], allerdings lässt sich mit dieser Analyseverfahren ein veränderter Vernetzungsgrad an der Oberfläche nicht nachweisen. Arbeiten der Gruppe um *Friedrich et al.* [62, 63] hatten zum Ziel, durch Plasmabehandlung OH-, COOH- oder NH₂-Funktionalitäten für die Ankopplung von Biomolekülen auf Polyolefinoberflächen zu erzeugen. Dabei wurde sehr detailliert der Einfluss der Zusammensetzung des Plasmagases auf die angebotenen funktionellen Gruppen gezeigt. *Gerenser* [64] führt die hohe Reaktivität von Polyolefinoberflächen bezüglich der Anbindung funktioneller Gruppen bei einer Plasmabehandlung auf die große verfügbare Anzahl „primär bindungsfähiger“ Kohlenstoffatome zurück, wobei er damit C-Atome, die im Makromolekül nur an Kohlenstoff oder Wasserstoff gebunden sind, definiert. Polymere, die in ihrer Molekülstruktur Kohlenstoff-Sauerstoff- oder Kohlenstoff-Stickstoff-Funktionalitäten aufweisen, haben demzufolge ein erheblich geringeres Bestreben, aktivierte Spezies aus einem Plasma anzubinden.

Einer Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch Plasmabehandlung widmeten sich *Hook* und *Gardella* [65] sowie *Vargo* [66]. Ausgehend von dem Ziel, die Benetzbarkeit der PMMA-Oberfläche zu erhöhen, fanden sie, dass eine zusätzliche Anbindung sauerstoffhaltiger Gruppen bei diesem Polymer immer über eine Abspaltung der Methylestergruppe oder Hauptkettenbrüche verläuft. In Abhängigkeit von den verwendeten Plasmagasen kann es dann unter bestimmten Bedingungen zu einer Vernetzung der Kettenbruchstücke im Oberflächenbereich kommen, was die intrinsische Festigkeit der Grenzflächenschicht wieder erhöht. In den meisten Fällen ist aber nach einer Plasmabehandlung von PMMA mit dem Auftreten eines „weak boundary layers“, d.h. eines Bereiches schwach gebundener Kettenbruchstücke an der Oberfläche des Polymers zu rechnen. An eine solchen Grenzfläche können zwar Atome oder Moleküle einer nachfolgend aufgetragenen Schicht kovalent angebotnen werden, eine Festigkeit des Verbundes ist jedoch nicht gegeben, da es unweigerlich zum Kohäsionsversagen im Polymer kommt. Auch *Gröning* [67] kam zu dem Schluss, dass Techniken zur Schichtabscheidung, bei denen energiereiche Ionen auf eine PMMA-Oberfläche einwirken können (wie z.B. Sputtern), eine im Vergleich zu thermischen Aufdampfverfahren veränderte Grenzfläche erzeugen.

2.3.2 Einfluss energiereicher Strahlung aus einem Plasma

Aufgrund von Rekombinationsprozessen, thermischer Strahlung der Ionen sowie der Abbremsung schneller Elektronen kann ein Niederdruckplasma sehr energiereiche elektromagnetische Strahlung emittieren. Die optischen Emissionen eines Plasmas sind vor allem von der Energie der Plasmaanregung als auch vom Plasmagas und dem Partialdruck abhängig und können sich bis in den Vakuum-UV Bereich ($\lambda < 180$ nm) erstrecken [53]. Strahlungsemissionen von durch Mikrowellen angeregten H₂-Plasmen wurden bis unter 120 nm bereits nachgewiesen [73]. Eine Begrenzung des messbaren Spektralbereichs hin zu noch kürzeren Wellenlängen ist durch die Absorptionskanten der Fenstermaterialien (in der Regel Fluoridgläser) bedingt.

Als „energiereich“ wird Strahlung < 350 nm Wellenlänge, d.h. einer Energie größer 3,5 eV angesehen, da diese im Bereich der Bindungsenergien organischer Bindungen liegt und somit photochemische Reaktionen hervorrufen kann. Tab. 1 zeigt die Energie von

Strahlung mit Wellenlängen im UV-Bereich ($\lambda < 380$ nm) im Vergleich zu den Bindungsenergien typischer Kunststoffbindungen. Hierbei ist die Energie E der Strahlung nach dem *Planck'schen Strahlungsgesetz*

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Gleichung 7})$$

wobei die angegebenen Energien auf ein Mol ($= 6,022 \cdot 10^{23}$) Photonen bezogen sind. Diese „Stoffmenge“ an Photonen wird ein ‚Einstein‘ genannt [78].

Strahlungs- wellenlänge in nm	Energie der Strahlung		Bindungstyp im Polymer	Bindungsenergie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	eV	$\text{kJ} \cdot \text{Einstein}^{-1}$		
180	6,9	665	C=C	650 bis 680
290	4,3	419	C-H	380 bis 420
300	4,1	398	C-C	340 bis 350
320	3,9	375	C-O	320 bis 380
350	3,5	339	C-Cl	300 bis 340

Tab. 1: Energie von UV-Strahlung und Bindungsenergien typischer Polymerbindungen nach [80]

Aus dieser theoretischen Betrachtung geht hervor, dass Licht mit Wellenlängen < 300 nm energetisch in der Lage wäre, die meisten in einem Polymer vorkommenden Bindungen (auch C-C Hauptketten) zu spalten. Das Photochemische Gesetz von *Grotthus-Draper* besagt allerdings, dass nur derjenige Teil einfallender Lichtstrahlung, dessen Wellenlängen vom Polymer auch absorbiert werden, zu Veränderungen der chemischen Struktur führt. Strahlung muss also, um Bindungen in Kunststoffen zu spalten, genug Energie besitzen und gleichzeitig auch von der entsprechenden Bindung (oder Bindungen in der Umgebung) absorbiert werden. Diese selektive Absorption ist der Grund für die spezifischen Reaktionen bei der Photodegradation von Kunststoffen im Vergleich zu thermischen Degradationsvorgängen. C-C - und C-H - Bindungen, typisch für die meisten Polymere, haben ihr Absorptionsmaximum bei ~ 160 nm bzw. ~ 80 nm [68], die Carbonylgruppe des PMMA beginnt dagegen schon bei Wellenlängen < 200 nm zu absorbieren [73]. Eine für die Auswirkungen der Bestrahlung wichtige Größe ist die Eindringtiefe der Strahlung in das Volumenmaterial des Kunststoffs. Die Eindringtiefe ist abhängig vom Absorptionskoeffizient α des Polymers in den entsprechenden Wellenlängenbereichen und kann von wenigen Nanometern bis zu einigen Millimetern betragen. Aus dem *Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz*

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad \text{mit } \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{Gleichung 8})$$

geht zudem die Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Wellenlänge λ der Strahlung hervor, d.h. kürzerwellige Strahlung wird bei gleichem Absorptionsindex $k(\lambda)$ in einer geringeren Dicke d absorbiert. Die Eindringtiefe der Strahlung ist hierbei als Schichtdicke d definiert, nach der die Intensität I auf 10 % ihres ursprünglichen Wertes I_0 abgefallen ist [74]. Strahlung im Vakuum-UV Bereich ($\lambda < 180$ nm) hat nach *Holländer et al.* [68],

aufgrund der sehr hohen Absorptionskoeffizienten der meisten polymeren Werkstoffe in diesem Spektralbereich, eine Eindringtiefe von weniger als 100 nm und kann durch die hohe Energieaufnahme dieses sehr dünnen absorbierenden Oberflächenbereichs Grenzflächenreaktionen wie Kettenspaltung, Vernetzung oder Oxidation verursachen. Je nach Höhe der Absorptionskoeffizienten bei den entsprechenden Wellenlängen kann also energiereiche Strahlung bei Kunststoffen sowohl zu Grenzflächenreaktionen ohne Beeinträchtigung der Volumeneigenschaften als auch zu Veränderungen im Bulkpolymer ohne Beeinflussung der Grenzfläche führen [69].

Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Oberflächenmodifizierung durch kurzwellige Strahlung aus Niederdruckplasmen stammen von *Hudis et al.* [70, 71], der Polyethylenproben mit und ohne Abdeckung durch ein LiF-Fenster (Absorptionskante ~ 110 nm) einem Plasma aussetzte und danach den Vernetzungsgrad an der jeweiligen Oberfläche bestimmte. Hierbei zeigte sich, dass die Vernetzung einer Polyethylenoberfläche durch Plasma-behandlung zum überwiegenden Teil von der aus dem Plasma emittierten VUV-Strahlung bewirkt wird. Auch Untersuchungen von *Holländer et al.* gehen davon aus, dass VUV-Strahlung bis zu 80 % aller bei einer Plasmabehandlung auftretenden Reaktionen auf Kunststoffoberflächen auslösen kann [72]. *Fozza et al.* [73] ermittelten die Absorptionskoeffizienten verschiedener Kunststoffe im VUV-Bereich und verglichen diese mit den unter VUV-Bestrahlung erzielten Ätzraten. Dabei fanden sie eine Korrelation zwischen der Eindringtiefe der Strahlung in das Polymer und dem erzielten Abtrag.

Industrielle Anwendung findet die Modifizierung bzw. das Ätzen von Polymeroberflächen durch Vakuum-UV-Strahlung bereits in der Halbleiterindustrie [69, 74].

2.3.3 Einfluss des Ionenbeschusses aus einem Plasma

Der Einfluss hochenergetischer Teilchen ist bei der Plasmabehandlung von Polymeren kaum von den Effekten, die durch energiereiche Strahlung ausgelöst werden, zu trennen. Zur Untersuchung der Auswirkungen energiereicher Ionen eines Plasmas müssen daher Erkenntnisse, die mit anderen Behandlungsverfahren gewonnen wurden, hinzugezogen werden.

Zu den verschiedenen Verfahren der Lithographie zählt auch das Strukturieren mittels Ionenstrahl [17]. Der Polymerresist wird hierbei mit hochenergetischen Ionen beschossen, die, falls es sich um einen positiven Resist handelt, zu einem räumlich begrenzten Materialabtrag führen. *Gröning et al.* [67] zeigten in Vergleichsuntersuchungen zwischen einer Niederdruckplasma- und einer Ionenstrahlbehandlung von PMMA, dass die Abspaltung der Estergruppe den dominierenden Degradationseffekt darstellt und quantitativ auf die Wirkung niederenergetischer Ionen (< 10 eV) zurückzuführen ist.

Licciardello et al. [75] fanden heraus, dass es beim Ionenbeschuss einer PMMA-Oberfläche mit einem Helium- bzw. Argonionenstrahl, abhängig von der Ionenfluenz (pro Fläche auftreffende Ionen), zu unterschiedlichen Effekten kommen kann. Während bei einer kleinen Fluenzen das PMMA-typische Verhalten zur Kettenspaltung überwiegt, dreht sich dieser Effekt bei höheren Ionendichten ins Gegenteil um, d.h. es kommt zu einer Vernetzung der Oberflächenschicht. Aus dem ursprünglich positiven wird ein negatives Resistmaterial, was mit dem vollständigen Verlust der Esterfunktionalitäten und somit einem polyolefin-ähnlichen Verhalten der Oberflächenschicht begründet wurde [76]. Dieses Phänomen wird als ausschlaggebend für die zu einer Haftverbesserung von Beschichtungen auf PMMA angewendeten Plasmavorbehandlungen angesehen [10, 77].

Der von *Schulz et al.* [11] entwickelte Beglimmungsprozess funktioniert, bei gleicher Gaszusammensetzung, nur in einer DC-Entladung, da dort die Energien der auf das Substrat auftreffenden Ionen erheblich höher sind als in einem durch Mikrowellen angeregten Plasma.

2.4 Photochemische Degradation und Oxidation von Polymeren

In diesem Kapitel werden aus der Literatur bekannte Abbau- (Degradation) und Oxidationsreaktionen für verschiedener Kunststoffe erläutert. Die Untersuchungen dazu stammen teilweise aus anderen Fachgebieten wie der Polymersynthese, der Raumfahrt oder der Kernenergienutzung. Für viele in dieser Arbeit gezogenen Schlussfolgerungen war es notwendig, disziplinübergreifend aus der Literatur gesammelte Erkenntnisse zum typischen Verhalten bestimmter Kunststoffe auf die Beschichtungstechnik zu übertragen.

2.4.1 Auswirkungen von UV-Global- und Laserstrahlung

Viele Untersuchungen bezüglich des Degradations- und Oxidationsverhaltens von Kunststoffen unter dem Einfluss energiereicher Strahlung wurden vor allem aus Gründen der Umweltstabilität von Polymerwerkstoffen durchgeführt [78, 79]. Hierbei geht es überwiegend um die Beständigkeit unter UV-A und UV-B Bestrahlung ($\lambda > 290$ nm), da dieser Anteil auch im natürlichen Sonnenlicht vorhanden ist. Ein frühzeitig erkanntes Problem war die Neigung von Polyolefinen zu Photooxidationsreaktionen [80], was zum Einsatz von Licht- und Oxidationsschutzadditiven bei dieser Kunststoffklasse führte. Untersuchungen an transparenten Kunststoffen betreffen vor allem Polycarbonate, die aufgrund ihres Molekulaufbaus vergilbungsanfällig sind [81, 82, 83], Polymethylacrylate wie das PMMA gelten dagegen als äußerst UV-stabil [84, 92].

Allgemein funktioniert der Photoabbau wie im *Jablonski*-Diagramm in Abb. 8 dargestellt. Nach der Absorption von Photonen werden die Bindungselektronen auf ein höheres Energieniveau K^1 gebracht (Singulettzustand), von dem sie entweder durch sofortige oder verzögerte (über den Triplettzustand K^3) Energieabgabe wieder in den Grundzustand zurückfallen können. Angeregte Zustände der Elektronen können allerdings, je nach Bindungs- und Photonenenergie, auch zur Spaltung der Bindung führen.

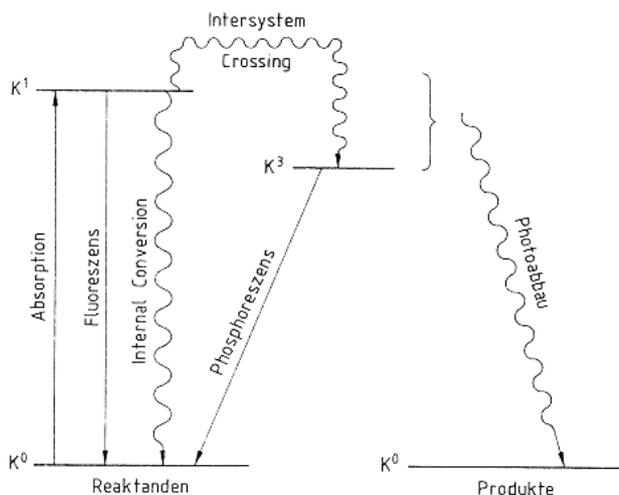


Abb. 8: *Jablonski*-Diagramm der optischen Übergänge nach [80]

Der photochemische Abbau und die Oxidation in polymeren Materialien läuft je nach Struktur des Makromoleküls nach unterschiedlichen Mechanismen ab. Für die oxidativ sehr anfälligen Polyolefine ist ein Schlüsselmechanismus die Entstehung von Hydroperoxiden und die nachfolgende Carbonylbildung [78].

Abb. 9 zeigt allgemein den Mechanismus der Photooxidation durch peroxidische Zwischenstrukturen. Nach Abspaltung von Wasserstoffatomen einer Polymerkette durch UV-Bestrahlung entstehen Alkyldradikale, die das Vermögen besitzen, Sauerstoff anzubinden. Die dabei entstandenen Alkylperoxiradikale sind wiederum in der Lage, C-H-Bindungen zu spalten und durch Wasserstoffanlagerung zu Hydroperoxiden zu werden. Hydroperoxide sind energetisch instabil und absorbieren im gesamten UV-Bereich. Sie zerfallen daher bei Bestrahlung sehr leicht unter Bildung von Radikalen, die weitere Sauerstoffmoleküle anbinden, Wasserstoff von Polymerketten abstrahieren oder zu Carbonylgruppen werden können. Carbonylgruppen stellen im Oxidationsprozess von Homopolymeren das Endprodukt dar, können bis in den kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich Licht absorbieren und tragen somit zum Vergilbungsprozess eines Kunststoffes bei.

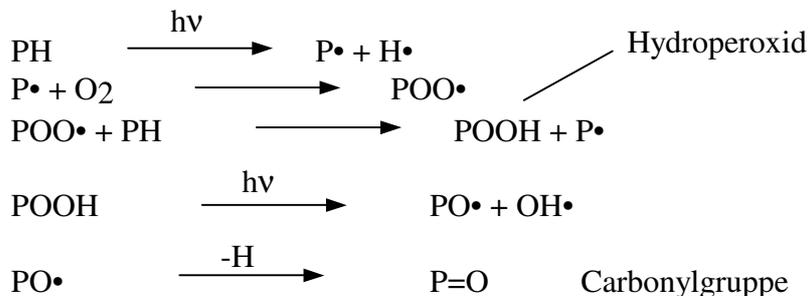


Abb. 9: Allgemeiner Mechanismus der Photooxidation bei Polyolefinen
(P steht für Polymer d.h. Makromoleküle mit C-C und C-H Bindungen)

Während Homokettenpolymere wie die Polyolefine Global-UV-Strahlung nur durch die Existenz von Chromophoren (Katalysatorreste, nicht polymerisierte Doppelbindungen, thermische Vorschädigungen, usw.) überhaupt absorbieren, können Polymere mit Heteroatomen (O, N, S) in der Molekülstruktur teilweise starke Absorption bis in den kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Mechanismen der Photodegradation und -oxidation für diese Heterokettenpolymere wie z.B. das Bisphenol-A Polycarbonat, die thermoplastischen Polyester (PET, PBT) oder die Polyamide umfassen Photo-Fries-Umlagerungen, Norrish-Typ I + II- Reaktionen sowie noch weitere, für jeden Polymertyp spezielle, Abbau- und Oxidationsreaktionen [78].

Die hervorragende Lichtbeständigkeit des Polymethylmethacrylat ist in der sehr geringen Absorption aktinischer Globalstrahlung, bedingt durch den hohen Reinheitsgrad, d.h. dem sehr geringen Gehalt an Chromophoren, begründet [93]. Eine Oxidationsreaktion unter Bestrahlung, wie es bei den Polyolefinen der Fall ist, findet nicht statt.

Aufgrund der Eignung des PMMA als Resistmaterial gibt es zahlreiche Untersuchungen bezüglich der Degradation des Polymers unter Strukturierungsbedingungen wie z.B. 248 nm oder 193 nm Laserstrahlung. Ziel dieser Versuche war immer, das Ablationsverhalten des Kunststoffes zu optimieren. *Küper, Modaressi und Stuke* [85] fanden

dabei heraus, dass Kettenabbaumechanismen unter dem Einfluss von Excimer-Laserstrahlung oben genannter Wellenlängen bevorzugt über eine Abspaltung der Methylester-Seitenkette initiiert werden. Die an der Hauptkette verbleibenden Radikale bilden zum Teil ungesättigte Bindungen, was die Quantenausbeute bezüglich einer Spaltung der Polymerhauptkette erhöht. Diese Methode der Ablationserhöhung über die Erzeugung von „Inkubationsstellen“ wird für eine Strukturierung mit Lasern längerer Wellenlängen, bei denen PMMA quasi transparent wäre, verwendet [86]. Zu dem Ergebnis einer Abspaltung der Estergruppen bei der Einwirkung eines Nd:YAG-Lasers ($\lambda = 216 \text{ nm}$) unter Vakuumbedingungen kommt auch Bituryin [87], die höhere Ätzrate an Luft schreibt er einer zusätzlichen photochemischen Aufspaltung der Oxidationsprodukte zu. Weitere Untersuchungen der Photodegradation von Polymethylmethacrylat unter der Einwirkung von UV-Lasern [88, 89, 90] beschreiben noch eine Zerlegung der abgespaltenen Estergruppe in niedermolekulare bzw. gasförmige Substanzen.

2.4.2 Auswirkungen von ionisierender Strahlung und Vakuum UV

Ab einer Energie von $\sim 10 \text{ eV}$ hat elektromagnetische Strahlung genug Energie um die meisten chemischen Bindungen zu spalten, Elektronen aus dem Valenzband zu entfernen und somit positiv geladene Atomrümpfe (Ionen) zu erzeugen.

Das Verhalten von Kunststoffen unter dem Einfluss dieser ionisierenden Strahlung wurde zu Zwecken der Raumfahrt, der Medizin sowie der Kernenergie gründlich untersucht [69].

Im Bereich dieser sehr hohen Quantenenergien hängt das Degradationsverhalten der Kunststoffe nicht mehr von den Dissoziationsenergien der Bindungen oder der genauen Wellenlänge der Strahlung ab, sondern vor allem von den Absorptionskoeffizienten der Polymere im entsprechenden Wellenlängenbereich [92]. Die Quantenausbeute beschreibt die Empfindlichkeit eines Polymers gegenüber der Einwirkung von ionisierender Strahlung, wobei es dabei zu Vernetzungs- und Kettenspaltungsreaktionen sowie der Freisetzung niedermolekularer Verbindungen durch Abspaltung von Atomen am Makromolekül kommen kann (siehe Tab. 2). Der Wert für die Quantenausbeute G ist dabei die Anzahl der durch die Absorption von 100 eV erzeugten molekularen Reaktionen [69]. Aus den Werten in Tab. 2 lässt sich ableiten, dass z.B. eine PE-Oberfläche unter dem Einfluss ionisierender Strahlung vernetzt wird, während bei PMMA Kettenspaltung zu erwarten ist. Beide Vorgänge sind, aufgrund der hohen Quantenausbeuten, für das jeweilige Polymer die absolut dominierenden Oberflächenreaktionen. Das im Vergleich zum Polyethylen deutlich unterschiedliche Verhalten des Polypropylen ist mit der Existenz tertiärer Kohlenstoffatome, die bevorzugte Angriffstellen für Kettenspaltung darstellen, zu erklären. Die sehr geringen Quantenausbeuten bei Bestrahlung des Polystyrol (PS) sind auf die stabilisierende Wirkung der Aromaten zurückzuführen. Durch aromatische Strukturen in Polymeren können Elektronen hoher kinetischer Energien gebremst werden, ohne das sich Bindungen spalten [92].

Kunststoff	G (Vernetzung)	G (Kettenspaltung)	G (Wasserstofffreisetzung)
PE	2	0	4
PP	0,26	0,29	2,6
PS	0,04	0,01	0,02
PMMA	0	1,2	-
Natural rubber	3,5	0,5	0,6

Tab. 2: Quantenausbeute G verschiedener Polymere unter dem Einfluss ionisierender Strahlung nach [91]

Nach *Franck* [92] ist eine Strahlenvernetzungsreaktion nur bei Polymeren zu erwarten, die an benachbarten C-Atomen mindestens ein Wasserstoffatom gebunden enthalten. Dies gilt für die meisten Thermoplaste wie PE, PP, PS, PVC, PA, PET während PMMA, PIB (Polyisobutylen), PVDC (Polyvinylidenchlorid), sowie besonders die wasserstofffreien Polymere PTFE (Polytetrafluorethylen) und PCTFE (Polychlorotrifluorethylen) strahlenchemisch abgebaut werden.

Beim PMMA werden Kettenspaltungsreaktionen durch das Auftreten quartärer Kohlenstoffatome besonders begünstigt (siehe Tab. 2), eine Vernetzung dagegen durch die α -ständigen Methylgruppen vollständig verhindert [93].

VUV-Strahlung mit $\lambda < 140$ nm wird in ihrer Wirkungsweise auf polymere Materialien ionisierender Strahlung (wie z.B. Gamma-Strahlung aus Co^{60}) immer ähnlicher. Das Verhalten einzelner Polymere unter dem Einfluss ionisierender Strahlung kann Anhaltspunkte bezüglich der Auswirkung von VUV-Strahlung aus einem Plasma geben. Grundlegende Effekte wie die Tendenz zur Kettenspaltung bei PMMA oder der Vernetzung bei PE, können daher aus der Strahlenchemie übernommen werden [69].

Beim Übergang von dem Bereich ionisierender Strahlung in das VUV und UV wird an den Polymerreaktionen wieder zunehmend die Wellenlänge selektivität von Photodegradationsmechanismen deutlich. An Polyethylen zeigten Dorofeev und Skurat [94], dass es unter VUV-Bestrahlung mit einer Xenon-Lampe ($\lambda = 147$ nm) vor allem zur Wasserstoffabstraktion und zur Doppelbindungsbildung kommt, unter einer Krypton-Lampe ($\lambda = 123$ nm) dagegen hauptsächlich bestehende Doppelbindungen ionisiert werden, was zur Radikalbildung und zur Vernetzung des PE führt. Auch *Fozza et al.* [95] kommen zu dem Schluss, dass viele Degradationsmechanismen als Teilreaktionen, die von Photonen unterschiedlicher Energiebereiche angeregt werden, ablaufen. Wie bereits in 2.4.1 erläutert, wird im Bereich der Laser-UV-Wellenlängen dieses Phänomen über die Erzeugung von Inkubationsstellen für das Ätzen von PMMA ausgenutzt.

Auch das Polymethylmethacrylat zeigt ein Degradationsverhalten, das stark von der Bestrahlungswellenlänge abhängt. Während Photonen mit einer Energie $< 8,5$ eV (> 145 nm) eine Abspaltung der Methylesterseitenketten bewirken, hat noch kurzwelligere Strahlung vor allem Hauptkettenbrüche zur Folge [78, 96]. *Choi et al.* [97] verglichen das Reaktionsverhalten von PMMA unter VUV-, Röntgen-, Elektronen- und Protonenbestrahlung. Dominierende Effekte waren auch hier die Abspaltung der Estergruppe unter Bildung von Doppelbindungen sowie die Spaltung der Polymerhauptkette.

2.5 Adhäsion

Haftung oder Adhäsion beschreibt einen komplexen Vorgang an den Phasengrenzen der beteiligten Partner, wobei die Haftfestigkeit als Widerstand gegenüber einer trennenden Beanspruchung des Verbundes definiert ist [98]. Quantitativ ist die Haftfestigkeit σ_H der Quotient aus der in der Grenzfläche zur Überwindung der Haftung erforderlichen inneren Kraft F_i und der beim Bruch gebildeten wahren Oberfläche A_w .

$$\sigma_H = \frac{F_i}{A_w} \quad (\text{Gleichung 9})$$

Da die innere Kraft F_i experimentell nicht zugänglich ist und gemessene Kräfte immer eine Summe mechanischer Festigkeiten widerspiegeln (Adhäsion + Kohäsion), wird eine Verbundfestigkeit σ_V definiert, die der Quotient aus der äußeren (messbaren) Kraft und der bestimmbar geometrischen Fläche ist.

$$\sigma_V = \frac{F_a}{A_g} \quad (\text{Gleichung 10})$$

Da aus dem Wert für die Verbundfestigkeit die Art des Versagens (Adhäsionsbruch, Kohäsionsbruch, Mischbruch) nicht hervorgeht, ist die mechanische Prüfung immer mit der Bruchcharakteristik zu kombinieren.

2.5.1 Allgemeine Adhäsionstheorien

Nach *Bischof und Possart* [98] wird zwischen mechanischer und spezifischer Adhäsion unterschieden. Unter dem Modell der mechanischen Adhäsion versteht man ein „Verhaken“ der Oberflächen (siehe Abb. 10 links) aufgrund der Rauigkeiten eines oder beider Kontaktpartner. Diese Theorie spielt vor allem bei Klebeverbindungen, bei denen der Klebstoff in Oberflächenporen (die auch durch Aufrauen geschaffen werden können) eindringen kann, eine große Rolle. Bei der Beschichtung von Kunststoffoptiken mit anorganischen Schichten wird aufgrund der extrem glatten Oberflächen der Beitrag der mechanischen Adhäsion zur Haftfestigkeit als gering eingeschätzt. Eine weitere Theorie, die *Bischof* bereits zur spezifischen Adhäsion zählt, ist die Interdiffusionstheorie. Zu einer Haftung durch Interdiffusion von Makromolekülketten kann es allerdings nur an Polymer-Polymer-Grenzflächen kommen; diese Theorie ist daher für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ebenfalls nicht relevant.

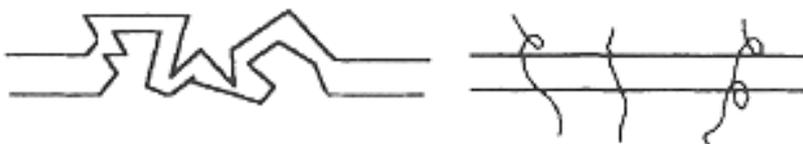


Abb. 10: Beispiel für mechanische Adhäsion durch Verhaken (links) und Adhäsion durch Interdiffusion von Molekülketten (rechts) nach [99]

Unter (stoff)spezifischer Adhäsion werden alle Wechselwirkungen von Atomen oder Molekülen der Grenzflächen der haftenden Partner verstanden. Hierzu zählen die Theorien

der Interdiffusion, die elektrostatische Theorie sowie die thermodynamische Theorie. Bei dem thermodynamischen oder auch Adsorptionstheorie genannten Modell unterscheidet man zwischen chemischen und physikalischen Wechselwirkungen, wobei zu den letztgenannten alle nebervalenten sowie die Donator-Akzeptor Bindungen (siehe Tab. 3) gehören. Chemische Wechselwirkungen dagegen verändern die Elektronenhülle der beiden Kontaktpartner und bilden somit Hauptvalenzbindungen aus. Eine Erklärung des Adhäsionsverhaltens von Beschichtungen (wie z.B. Metallisierungen) wird heutzutage meistens über das Adsorptionsmodell vorgenommen [100].

Die Theorie der elektrostatischen Wechselwirkungen von *Derjaguin* [101] geht davon aus, dass die Haftung zwischen zwei Festkörpern durch das Modell einer elektrischen Doppelschicht gegeben ist, deren Trennung zu einer Potentialdifferenz führt. Die Adhäsionsfestigkeit soll aus elektrostatischen Kräften entlang dieser Doppelschicht resultieren. Donator-Akzeptor-Bindungen zählen zwar zu den physikalischen Bindungsarten, jedoch ist deren Wirkungsweise der der elektrostatischen Wechselwirkungen ähnlich. Abb. 11 zeigt schematisch einige Beispiele für Wechselwirkungen, die unter spezifischer Adhäsion einzuordnen sind.

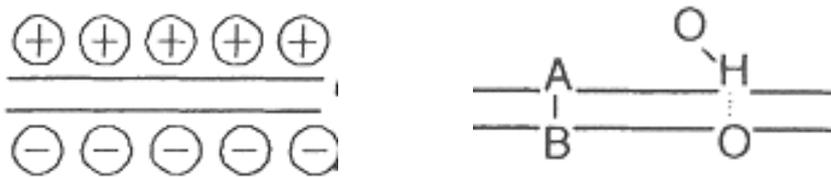


Abb. 11: Beispiele für spezifische Adhäsion (links elektrostatische Wechselwirkungen, rechts physikalische und chemische Bindung) nach [99]

2.5.2 Adsorptionsmodell

Aufgrund der Wichtigkeit dieser Adhäsionstheorie für die Beschichtungstechnik soll im Folgenden das Adsorptionsmodell sowie dessen Anwendung in verschiedenen Untersuchungen aus der Literatur erläutert werden.

Die Theorie besagt, dass sich die Kontaktpartner mittels interatomarer oder intermolekularer Kräfte haftfest miteinander verbinden. Eine wichtige Voraussetzung für das Ausbilden fester Bindungen zwischen zwei Grenzflächen ist dabei deren enger Kontakt [100]. In Abb. 12 sind die Bindungsenergien einiger Haupt- und Nebervalenzbindungen in Abhängigkeit vom zwischenmolekularen Abstand dargestellt. Die sehr hohen Bindungsenergien kovalenter Bindungen setzen Abstände von weniger als 2 Å (0,2 nm) voraus, während mit abnehmender Energie der Bindung die zwischenmolekularen Abstände in der Regel zunehmen.

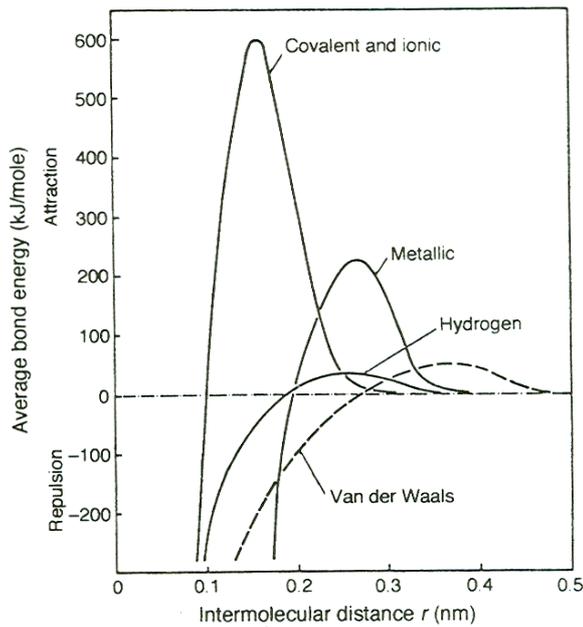


Abb. 12: Bindungsstärken und Bereiche typischer zwischenmolekularer und zwischenatomarer Kräfte nach Lee [102]

Wie in 2.5.1 schon erwähnt, unterscheidet man bei der Adsorptionstheorie zwischen chemischen und physikalischen Wechselwirkungen, die hier als Primär- und Sekundärbindungen bezeichnet werden. Donator-Akzeptor-Bindungen werden dabei mit zu den physikalischen Wechselwirkungen gezählt. Bereiche typischer Energien dieser einzelnen Bindungsarten sind in Tab. 3 gezeigt.

Bindungstyp		Energie in kJ/mol	
Primärbindung (Hauptvalenzbindung)	kovalent	60-700	
	ionisch	500-1000	
	metallisch	100-350	
Sekundärbindung (Nebervalenzbindung)	Wasserstoffbrückenbindung		15-60
	<i>van der Waalsche Kräfte</i>	<i>Keesom</i> -Wechselwirkungen (Dipol-Dipol)	bis zu 40
		<i>Debye</i> -Wechselwirkungen (Dipol-induzierter Dipol)	bis zu 2
		<i>London</i> -Wechselwirkungen (unpolar)	20
Donator-Akzeptor-Bindungen	Broenstedt-Säure-Base-Wechselwirkungen	1000	
	Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen	80	

Tab. 3: Interatomare oder -molekulare Bindungstypen und deren Bindungsenergien nach [103]

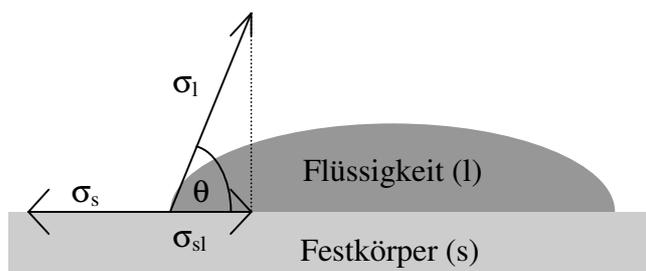
Nach einer Theorie von Bolger [104] kann zwar die Festigkeit der Wechselwirkungen zwischen organischen und anorganischen Materialien (z.B. Polymer/Metalloxid) berechnet

werden, jedoch werden hierbei nur Dispersionskräfte sowie Säure-Base-Wechselwirkungen berücksichtigt. Nach *Bischof* [98] liegen die theoretisch erzielbaren Festigkeiten zwischen 60 MPa bei Dispersionskräften und 500 MPa bei Wasserstoff-Brückenbindungen. Gegenüber chemischen Bindungen sind diese Werte vergleichsweise klein, nach *Bischof* werden für kovalente Bindungen Festigkeiten von bis zu 17000 MPa erreicht, jedoch sind alle diese angegebenen Werte rein theoretischer Natur, gemessene Verbundfestigkeiten liegen normalerweise nur bei einigen Prozent der theoretischen Werte.

2.5.3 Thermodynamische Beschreibung der Vorgänge an Phasengrenzen

Die thermodynamische Interpretation der Adsorptionstheorie wird auch als Benetzungstheorie bezeichnet, da sie für die Ausbildung interatomarer oder –molekularer Wechselwirkungen einen sehr engen Kontakt der Bindungspartner voraussetzt.

Nach der thermodynamischen Theorie ist die Höhe der Oberflächenenergien der beiden Kontaktpartner, d. h. die Grenzflächenspannung, entscheidend für deren Kontakt [98]. Die Begriffe Oberflächenenergie und Oberflächenspannung sind dabei gleichbedeutend, letzterer wird üblicherweise für Flüssigkeiten benutzt. Die Oberflächenenergie eines Festkörpers σ_s kann durch den Rand- oder Kontaktwinkel θ , den eine Flüssigkeit mit der Festkörperoberfläche bildet, ermittelt werden. *Young* definierte die Oberflächenspannung σ_l einer Flüssigkeit als die aufzubringende mechanische Arbeit pro Einheitsfläche, die zur Oberflächenvergrößerung der Flüssigkeit um genau diese Einheitsfläche benötigt wird [105]. Kennt man die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, so kann man aus dem Gleichgewichtswinkel θ , den sie auf einer festen Oberfläche bildet, Rückschlüsse auf deren Oberflächenenergie ziehen. Dieser Gleichgewichtswinkel entsteht an einem statischen Tropfen, nachdem sich zwischen der flüssigen, festen und gasförmigen Phase an der Dreiphasenlinie ein Gleichgewicht frei eingestellt hat (Abb. 13). Als gasförmige Phase wird hier die Atmosphäre definiert, die Oberflächenspannungen des Festkörpers und der Flüssigkeit sind also jeweils Grenzflächenspannungen gegen das Umgebungsmedium.



- σ_s ... Oberflächenenergie des Festkörpers (solid)
- σ_l ... Oberflächenspannung der Flüssigkeit (liquid)
- σ_{sl} ... Grenzflächenspannung Festkörper-Flüssigkeit
- θ ... Kontaktwinkel (Gleichgewichtswinkel nach *Young*)

Abb. 13: Oberflächenspannungen und Kontaktwinkel an der Phasengrenze eines liegenden Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper

Für diesen im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche gilt die Gleichung von *Young-Dupré* [105]:

$$\sigma_s - \sigma_{sl} = \sigma_l \cdot \cos \theta \quad (\text{Gleichung 11})$$

Der Kontaktwinkel θ zeigt somit das Benetzungsverhalten einer Oberfläche für eine bestimmte Flüssigkeit. Als unvollständige Benetzung bezeichnet man Kontaktwinkel von $\theta < 90^\circ$, vollständige Benetzung (Spreiten) ist charakterisiert durch $\theta = 0^\circ$ und Nichtbenetzung liegt vor bei $\theta > 90^\circ$.

Fox und *Zisman* [106] gingen davon aus, dass die Oberflächenenergie eines Festkörpers gleich der höchsten Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist, die gerade auf der Oberfläche spreitet. Durch Verwendung von Testflüssigkeiten mit verschiedenen Oberflächenspannungen kann somit eine kritische Oberflächenspannung σ_c ermittelt werden, die die Benetzbarkeit eines Festkörpers charakterisiert.

Bei der Ausbildung der Dreiphasenlinie wirken an der Kontaktfläche hauptsächlich van-der-Waal'sche-Kräfte. Sie beschreiben drei Arten von Interaktionen zwischen Molekülen:

- μ - μ -Interaktion (polare *Keesom*-Wechselwirkung)
- μ - α -Interaktion (*Debye*-Wechselwirkung zwischen polaren und unpolaren Molekülen)
- α - α -Interaktion (unpolare *London*-Dispersionswechselwirkung)

Um diese Wechselwirkungen in der Grenzfläche quantitativ beschreiben zu können, nutzt man den Begriff der Adhäsionsarbeit, die gleichbedeutend mit der Grenzflächenenergie σ_{sl} ist. *Good* und *Girifalco* [107] entwickelten 1957 den Ansatz, dass für die Adhäsionsarbeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper gilt:

$$W_A = 2\Phi \cdot (\sigma_s \sigma_l)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gleichung 12})$$

σ_s ... Oberflächenenergie des Festkörpers

σ_l ... Oberflächenspannung der Flüssigkeit

W_A ... Adhäsionsarbeit

Φ ist hierbei dimensionslos und stellt eine Funktion der molekularen Eigenschaften von Flüssigkeit und Festkörper dar. Diese Größe spiegelt die van der Waal'schen Wechselwirkungen wieder, ohne jedoch ihre Komponenten bezüglich der Polarität einzeln zu betrachten.

Die Aufspaltung der Oberflächenenergie σ_{ls} einer Flüssigkeit bzw. eines Festkörpers in einen dispersiven σ^d und einen polaren Anteil σ^p laut

$$\sigma_{l/s} = \sigma_{l/s}^d + \sigma_{l/s}^p \quad (\text{Gleichung 13})$$

lässt dagegen qualitative Aussagen über die wechselwirkenden Kräfte zu. Bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung nach *Wu* [108] geht man davon aus, dass die Adhäsionsarbeit das harmonische Mittel der beteiligten Oberflächenspannungen ist.

Die Methode nach *Owens*, *Wendt*, *Rabel* und *Kaelble* [132] behandelt die Adhäsionsarbeit dagegen als geometrisches Mittel der beteiligten Oberflächenspannungen:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} - 2\sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \quad (\text{Gleichung 14})$$

σ_{sl} ... Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase

σ_s ... Oberflächenenergie (gesamt) des Festkörpers

σ_l ... Oberflächenspannung (gesamt) der Flüssigkeit

$\sigma_{l/s}^d$... dispersiver Anteil der Oberflächenenergie

$\sigma_{l/s}^p$... polarer Anteil der Oberflächenenergie

Da die Entstehung der thermodynamischen Interpretation sehr eng mit der Entwicklung von Adhäsiven (Klebstoffen) verknüpft war, wurde sie vor allem auf die Beschreibung der Adhäsion einer flüssigen und einer festen Phase ausgerichtet. Zudem betrachtet die thermodynamische Beschreibung nur van der Waal'sche Kräfte, was für Klebeverbindungen im weitesten Sinne zutreffen mag. Inwieweit diese Theorie auch für die Adhäsion einer durch Kondensation abgeschiedenen festen Schicht auf einem Festkörper (z.B. Metalloxidschicht auf Kunststoffsubstrat) zutrifft, ist nicht vollständig belegt. Die thermodynamische Theorie ist jedoch für die Charakterisierung von Polymeroberflächen bezüglich deren freien Oberflächenenergien (siehe 3.4.1) unerlässlich und wurde daher hier aufgeführt.

2.5.4 Haftmechanismen für Beschichtungen auf Kunststoffsubstraten

Wie schon in der Motivation zu dieser Arbeit erwähnt, ist das Hauptproblem bei der Beschichtung von Kunststoffen die geringe Haftfestigkeit der Schicht auf dem organischen Substrat. In vielen Veröffentlichungen über die Wechselwirkungen zwischen Polyethylen- oder Polypropylenoberflächen und Klebstoffen wie z.B. Epoxidharz wurde das Adsorptionsmodell als Grundlage für die Haftfestigkeit genommen. *Chew und Brewis* [109] fanden die fehlenden funktionellen Gruppen einer PE-Oberfläche als die Ursache der geringen Haftfestigkeit. Durch verschiedene chemische Vorbehandlungen (z.B. Bromierung) konnten sie gezielt funktionelle Gruppen auf PE erzeugen und zeigen, dass Carbonylgruppen einen im Vergleich zu Hydroxylgruppen ungleich höheren Beitrag zur Haftvermittlung liefern. Die Haftung von Cyanoacrylatklebern auf Polypropylen untersuchten *Mühlhan et al.* [110]. Sie fanden heraus, dass der Ort des Haftversagens eines Verbundes nach einer chemischen Vorbehandlung und einer Plasmavorbehandlung der Polypropylenoberfläche verschieden ist, was sie der unterschiedlichen Ausbildung chemischer bzw. physikalischer Bindungen zuschrieben.

Die Suche nach Techniken zur haftfesten Metallisierung von Kunststoffen führte zu zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen der Haftmechanismen. Besonders die sehr niederenergetischen Oberflächen der Polyolefine können meist nicht haftfest mit Metallen oder Metalloxiden beschichtet werden, weswegen sich die meisten Untersuchungen mit der Haftung auf PE oder PP beschäftigen [180]. *Cueff et al.* [111] untersuchten die Bindungszustände in der Grenzfläche sehr dünner, gesputterter Aluminiumoxidschichten auf PET mittels der Photoelektronenspektroskopie. Sie verglichen die erreichten Haftfestigkeiten mit den jeweiligen Grenzflächenbindungen und stellten fest, dass sehr haftfeste Schichten kovalent über C-O-Al an das Substrat gebunden waren. Auch *Bichler et al.* [112] konnte an verschiedenen, mit Aluminium beschichteten Polymeren die

Ausbildung kovalenter C-O-Al - und C-Al - Bindungen in der Grenzfläche als das die Haftfestigkeit dominierende Merkmal nachweisen, während Wasserstoffbrückenbindungen weniger bedeutend für die Adhäsion waren. Neben der Charakterisierung von Polymer/Aluminium-Grenzflächen führten *Friedrich et al.* Untersuchungen über die Anbindung von Chromschichten auf verschiedenen Kunststoffen (PC, PS, PET) durch [113, 178]. Hier konnte eine chemische Anbindung des Chroms an die Polymeroberfläche durch Cr-O-C -, Cr-C - oder Cr-aromatischer Ringkomplex - Bindungen nachgewiesen werden. Der Reaktionsablauf der Bildung chemischer Grenzflächenbindungen wurde allgemeinen Redoxreaktionen, die je nach Redoxpotential des Metalls in unterschiedlicher Intensität ablaufen, zugeschrieben. *Burkstrand* [114] konnte zeigen, dass es an der Grenzfläche von sauerstoffhaltigen Polymeren und Metallschichten zu der Ausbildung von Metall-O-C - Komplexbindungen kommen kann und die Ausbildung dieser chemischen Bindungen mit der Haftfestigkeit des Verbundes korreliert [115]. Bei diesen Untersuchungen fand er den Effekt, dass Metallschichten, deren Atome bei der Abscheidung hohe kinetische Energien besaßen (z.B. durch Kathodenzerstäubung), eher zur Bildung dieser kovalenten Bindungen tendierten als thermisch verdampfte und damit weniger energiereiche Schichtatome [116].

Schissel, Kennedy und Goggin [51] verwendeten das Modell der Säure-Base-Wechselwirkungen, um die Adhäsion von Silber bzw. SiO₂ auf PMMA zu erklären, nachdem Berechnungen der theoretischen Bindungskräfte unter Annahme *van der Waal'scher* Kräfte eine deutliche Diskrepanz zu den experimentell ermittelten Werten aufwiesen.

Die Eigenschaften einiger anorganischer Schichten wie Al₂O₃, TiO₂ oder SiO₂ als Gas- und Feuchtebarriere werden für die Beschichtung von Kunststofffolien gezielt ausgenutzt. Da ein entscheidendes Kriterium für diese, meist gesputterten, Barrierschichten die Haftfestigkeit ist, wurden Untersuchungen der Bindungszustände in der Grenzfläche durchgeführt. Sowohl die Gruppe um *Ben Amor* und *Bodino* [117, 118, 164] als auch *Benmalek* und *Dunlop* [30] sowie *Leterrier* [119] nennen die Bindung der Schicht über Hauptvalenzen an Kunststoffe wie PMMA, PET oder biaxial gestrecktes PP als das die Adhäsion dominierende Merkmal. *Duchatelard et al.* [50] fanden mit abnehmender Rauigkeit des Substrats eine Zunahme der Haftung von Al₂O₃-Schichten auf PMMA, womit sie mechanische Adhäsion als Einflussgröße auf die Haftfestigkeit ausschliessen konnten.

Im Bereich der für diese Arbeit relevanten optisch funktionellen Beschichtungen gibt es relativ wenige Publikationen bezüglich einer wissenschaftlichen Untersuchung der Haftmechanismen. Die in 2.2.3 bereits aufgeführten Veröffentlichungen stellen eher eine phänomenologische Beschreibung der auftretenden Probleme dar. Ausnahmen sind hier Arbeiten der Gruppe um *Martinu, Klemberg-Sapieha* und *Vallon* [120, 121, 122, 123], die die Haftung durch PECVD-Technik abgeschiedener optischer Schichtsysteme vorrangig auf PC behandelten. Neben dem Auftreten kovalenter Bindungen über aus dem Plasmagas eingebrachten Stickstoff (C-N-Si) zeigten sie die Existenz einer ‚Grenzflächenschicht‘, die aus vernetztem Polymermaterial und darauf kovalent angebondenen Schichtatomen besteht. Sowohl *Lee et al.* [48] als auch *Lian et al.* [124] charakterisierten die Grenzflächen dünner optischer Schichten (wie z.B. SiO₂, TiO₂) mit Polymethylmethacrylat. Eine hohe Haftfestigkeit dieser aufgedampften Beschichtungen fanden sie nur bei Verwendungen einer Haftvermittlerschicht wie Cr oder SiO, deren Sauerstoffdefizit für die Ausbildung

chemischer Bindungen mit der Polymeroberfläche verantwortlich gemacht wurde. Die in 2.4 beschriebenen Degradationsmechanismen von PMMA-Oberflächen unter Bedingungen wie sie auch bei der Vakuumbeschichtung auftreten wurden zwar von manchen Autoren erwähnt, ein direkter Zusammenhang zur Haftfestigkeit von Beschichtungen auf PMMA wurde aber in keiner Literaturquelle nachgewiesen.

In den meisten der aufgeführten Beispiele aus der Literatur zeigt sich die Dominanz des Adsorptionsmodells zur Erklärung der Haftung von Beschichtungen auf polymeren Werkstoffen. Besonders der Ausbildung kovalenter Bindungen in der Grenzfläche wird großer Einfluss auf eine hohe Haftfestigkeit zugeschrieben. Auf die Angabe von experimentell ermittelten Haftfestigkeitswerten aus der Literatur wurde verzichtet, da diese stark von den jeweiligen Prüfverfahren abhängen und nicht untereinander verglichen werden können. Zudem konnte keine Veröffentlichung gefunden werden, in der, bei Anwendung des Adsorptionsmodells, theoretisch berechnete und experimentell ermittelte Werte annähernd übereinstimmen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Probekörper für Beschichtungs- und Behandlungsversuche

3.1.1 Untersuchte Substratmaterialien

Für den im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Kunststoff Polymethylmethacrylat wurde der Typ ‚Plexiglas[®] 7N‘ ausgewählt. Dieses thermoplastische Material ist aufgrund seiner sehr hohen Lichttransmission sowie der geringen Dispersion für (präzisions)optische Anwendungen wie optische Linsen, Fasern oder Displayabdeckungen hervorragend geeignet. Der amorphe, glasartige Charakter der Polyacrylate ist durch die große Anzahl sperriger Methylestergruppen in der Molekülstruktur erklärbar. Abb. 14 zeigt eine Struktureinheit im Makromolekül des PMMA.

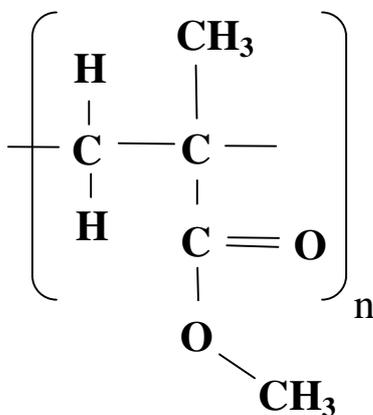


Abb. 14: Struktureinheit des PMMA

Durch die geringe Neigung zu thermischen Degradations- und Oxidationsvorgängen müssen diesem Polymer nur geringe Mengen an Additiven zugesetzt werden, was, zusammen mit einem sehr hohen Polymerisationsgrad bzw. dem Fehlen absorbierender Funktionalitäten, die Absorption sichtbaren Lichts vernachlässigbar klein macht. Selbst bei sehr dickem Plattenmaterial kommt es bei PMMA nicht zu einem Farbeindruck und einer hohen Transmission [84]. Weiterhin bemerkenswert ist die außerordentliche Transparenz für UVB-Strahlung ($\lambda > 290 \text{ nm}$), was den Grund für die hervorragende Witterungsbeständigkeit dieses Kunststoffs darstellt. Bei der Verarbeitung des thermoplastischen Polymethylmethacrylats im Spritzgussverfahren kann aufgrund der niedrigen erreichbaren Schmelzeviskosität eine optische Anisotropie (Doppelbrechung) des spritzgegossenen Teils weitgehend vermieden werden. Außerdem ist die Abformung optischer Oberflächen sehr gut möglich.

Das zu Vergleichszwecken parallel untersuchte Zeonex[®] E48R ist ein sogenanntes Cycloolefin-Polymer (COP). Seit Anfang der fünfziger Jahre ist es möglich, Cycloolefine katalytisch zu polymerisieren [125]. Bahnbrechend für die Entwicklung hochreiner Polymere aus cycloolefinischen Monomeren war allerdings die Einführung spezieller Metallocen-Katalysatoren, die erst seit Anfang der 90er Jahre kommerziell erhältlich sind [126]. Die hervorragende Transparenz dieser Kunststoffe ergibt sich aus den sperrigen, cyclo-

aliphatischen Strukturen (Abb. 15), die eine Kristallisation weitgehend unterdrücken und auch die Wärmeformbeständigkeit, im Vergleich zu linearen Polyolefinen, deutlich erhöhen.

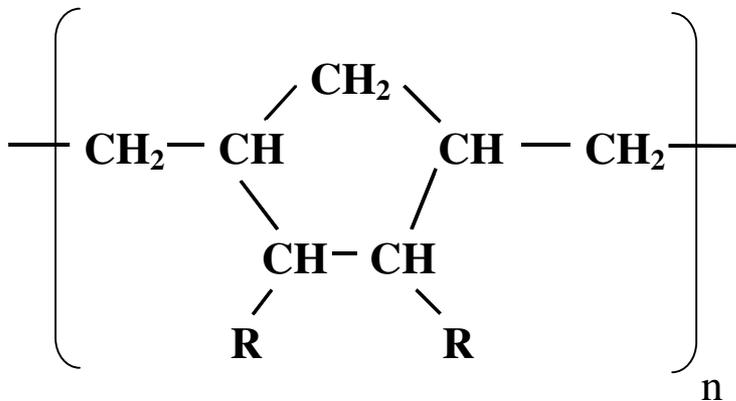


Abb. 15: Struktureinheit des Polycycloolefins Zeonex[®], R bezeichnet nach Angaben des Herstellers rein aliphatische Seitenketten

Das Fehlen funktioneller Gruppen macht sich in einer hohen UV-Transparenz bemerkbar, Untersuchungen bezüglich des Verhaltens unter Beschichtungsbedingungen [127] ergaben allerdings eine starke Neigung zur Photooxidation unter UV-Bestrahlung. Ein Vergleich der in Tab. 4 aufgeführten Eigenschaften der beiden Polymere mit einem anorganischen optischen Glas zeigt deutliche Unterschiede in der Dichte, der Wärmeformbeständigkeit und in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, während die optischen Eigenschaften der transparenten Kunststoffe mit denen des Glases durchaus gleichwertig sind. Die Abbesche Zahl ν ist hierbei definiert als

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (\text{Gleichung 15})$$

und somit der Kehrwert der relativen Dispersion wobei n_D die Brechzahl bei $\lambda = 589 \text{ nm}$, n_F die Brechzahl bei $\lambda = 486 \text{ nm}$ und n_C die Brechzahl bei $\lambda = 656 \text{ nm}$ ist. Eine möglichst hohe Abbezahl eines Materials ist für optische Anwendungen günstig, da dann die Änderung der Brechzahl über der Wellenlänge, d.h. die Dispersion gering ist. Die große Verbreitung des PMMA als Werkstoff für optische Linsen verdankt es vor allem seiner sehr hohen Abbezahl, die fast den Wert eines optischen Glases erreicht. An den Eigenschaften des Zeonex[®] ist vor allem die sehr geringe Wasseraufnahme bei einer gleichzeitig niedrigen Dichte hervorzuheben.

Polymerbezeichnung	Polymethylmethacrylat PMMA	Cycloolefin Polymer COP	Optisches Glas
Handelsname	Plexiglas [®] 7N	Zeonex [®] E48R	BK7
Hersteller	Röhm GmbH	Zeon Nippon Ltd.	Schott
Dichte [g/cm ³]	1,18	1,01	2,53
Wasseraufnahme [%]	2	< 0,01	-
Wärmeformbeständigkeit unter 1,8 MPa (nach DIN ISO 75) [°C]	95	122	450
Thermischer Ausdehnungskoeff. [K ⁻¹]	7×10^{-5}	6×10^{-5}	$0,4 \times 10^{-5}$
Transmission @ 589nm (Dicke 3mm) [%]	93	92	92
Brechungsindex n_D (@589nm)	1,49	1,53	1,52
Abbezahl v	61,4	55,8	64,4

Tab. 4: Eigenschaften der untersuchten Kunststoffsubstrate im Vergleich mit einem gebräuchlichen optischen Glas nach Angaben der Hersteller

3.1.2 Herstellung der Probekörper

Das Spritzgießen von thermoplastischen Kunststoffen ist eine für die industrielle Massenfertigung von Kunststoffoptiken unverzichtbare Technik geworden. Neben den erreichbaren Formgenauigkeiten, die für optische Teile oft bei weniger als einem Viertel der Lichtwellenlänge liegen, ist vor allem die sehr leichte Reproduzierbarkeit komplizierter Geometrien, wie asphärischer Linsen oder Fresnelstrukturen der große Vorteil des Spritzgießverfahrens [128]. Mit modernen Methoden des Mehr-Komponenten-Spritzgusses können auch komplette optische Systeme, wie z.B. Linse mit Fassung, in einem Arbeitsgang aus unterschiedlichen Kunststoffen hergestellt werden.

Die für Beschichtungs- und Vorbehandlungsversuche im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kunststoffproben wurden ausnahmslos im Spritzgussverfahren hergestellt.

Geometrie der verwendeten Probekörper:

- Scheibe
- Durchmesser 55 mm
- Dicke 1 mm

Die Oberflächen aller Probekörper entsprachen optischer Qualität, d.h. die auftretenden Rauigkeiten bewegten sich im Bereich < 1 nm, was Streulichtverluste an den Grenzflächen

ausschließt. Alle verwendeten Proben wurden mit demselben Werkzeug abgeformt, um einen Einfluss unterschiedlicher Oberflächentopographie so gering wie möglich zu halten. Beim Spritzgießprozess wurde darauf geachtet, Proben mit möglichst geringen inneren Spannungen herzustellen. Innere Spannungen eines Kunststoffteils entstehen durch eine (Parallel-)Orientierung der Molekülketten während des Durchfließens von Engstellen, wie z.B. des Anschnitts einer Spritzgussform. Diese Molekülorientierungen im Formteil führen zu einer Anisotropie vieler Eigenschaften, darunter auch der Wärmedehnung. Während die Kontraktion in Verstreckungsrichtung beim Abkühlen weniger stark ausgeprägt ist, schwindet der Kunststoff senkrecht dazu umso mehr, es resultieren Zugspannungen senkrecht zu der Orientierungsrichtung [129]. Einen großen Einfluss hat eine anisotrope Molekülorientierung auch auf die Polarisation des transmittierten und reflektierten Lichts. In der in Abb. 16 gezeigten Aufnahme einer Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren sind die nicht polarisierenden Bereiche dunkel, polarisierende hell. Deutlich zu erkennen ist die starke Orientierung im Angussbereich (oben), während die Probenmitte und der angussferne Bereich eine relativ isotrope Richtungsverteilung der Makromoleküle aufweisen.

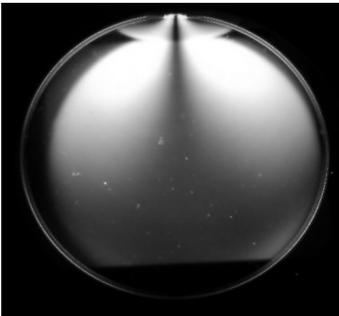


Abb. 16: Aufnahme einer Zeonex[®]-Probe im Durchlicht zwischen gekreuzten Polarisatoren

Folglich wurde für alle Messungen, die an den Proben vorgenommen wurden, der angussnahe Bereich vermieden, um die Ergebnisse nicht durch laterale, herstellungsbedingte Eigenschaftsunterschiede des Probekörpers zu verfälschen.

3.2 Schichtherstellung

3.2.1 Komponenten der Beschichtungsanlage

Alle Beschichtungen wurden mittels ionengestützter Vakuumbedampfung auf die Substrate aufgebracht. Dazu wurde eine Vakuumaufdampfanlage APS 904 (Abb. 17) der Firma ‚Leybold Optics GmbH‘ verwendet, die mit wassergekühlten Blechen für die Auskleidung des Rezipienten ausgestattet ist. Mittels dieser gekühlten Bleche kann die bei der Verdampfung entstehende Wärme abgeführt werden, was bei der Beschichtung von Kunststoffsubstraten unabdingbar ist. Diese Anlage besitzt ein Kammervolumen von 700 l, einen Kalottendurchmesser von 800 mm und einen Abstand zwischen den Verdampferquellen und der Kalotte von ~ 800 mm. Die Erzeugung des Vakuums erfolgt mit einer Öldiffusionspumpe, wobei ein Basisdruck von $\sim 1 \times 10^{-7}$ mbar erreicht werden kann.



Abb. 17: Vakuumbdampfungsanlage APS 904 (Leybold Optics GmbH)

Abb. 18 zeigt die Innenansicht bei geöffneter Rezipiententür. Um die APS-Plasmaionenquelle (4), die zentral unter der Kalotte angeordnet ist, gruppieren sich auf einem Kreisbogen zwei Elektronenstrahlverdampfer (1) (2) sowie ein Widerstandsverdampfer (3). Technische Einzelheiten über die Plasmaquelle finden sich in Absatz 3.3.1, über die Elektronenstrahlverdampfer in 3.3.2. Der Widerstandsverdampfer (3) stellt ein dünnes stromdurchflossenes Wolframschiffchen dar, das sich aufgrund seines hohen elektrischen Widerstandes stark aufheizt und somit zu einer Verdampfung der sich im Schiffchen befindlichen Schichtsubstanz führt. Alle Verdampferquellen sowie die Ionenquelle besitzen einzeln ansteuerbare Blenden (in Abb. 18 sind alle geöffnet), mit denen der Beginn bzw. das Ende der Dampfabscheidung exakt gesteuert werden kann.

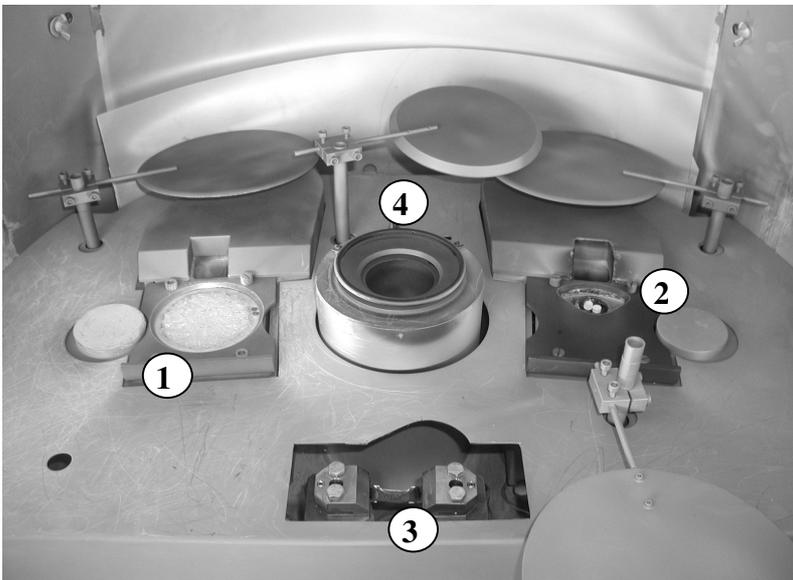


Abb. 18: Innenansicht der Vakuumbdampfungsanlage APS 904

- 1: Elektronenstrahlverdampfer mit Drehtiegel
- 2: Elektronenstrahlverdampfer mit Vier-Napf-Tiegel
- 3: Widerstandsverdampfer mit Schiffchen
- 4: Plasmaionenquelle (APS) mit Ringdusche zum Gaseinlass

Die Monitorierung der abgeschiedenen Schichtdicken erfolgte über ein Schwingquarzmesssystem. Dabei wird die Abnahme der Schwingungsfrequenz eines oszillierenden Quarzes, bedingt durch die zunehmende Massenbelegung beim Aufwachsen der Schicht, gemessen. Da die Frequenzänderung des Quarzes mit der abgeschiedenen Masse direkt proportional ist, kann unter Berücksichtigung der Dichte der abgeschiedenen Schicht auf deren geometrische Dicke geschlossen werden.

3.2.2 Schichtmaterialien

Für die durchgeführten Beschichtungsversuche wurden die in Tab. 5 gezeigten oxidischen Schichtsubstanzen eingesetzt. Bezogen wurden diese von der Firma ‚Merck KGaA‘ entweder als Granulat oder zu Tabletten gepresst. In der Tabelle sind die im IAD-Aufdampfverfahren erreichbaren Brechzahlen der verwendeten Schichtmaterialien sowie deren Absorptionsindices bei der Wellenlänge $\lambda_D = 589$ nm aufgeführt. Bei der Substanz H4[®] handelt es sich um ein Lanthantitanat der ‚Merck KGaA‘, das aufgrund seiner guten Verdampfbarkeit durch Widerstandsheizung und des dabei erreichbaren geringen Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Spektralbereich Anwendung fand. Die angegebenen, möglichen Verdampfungsquellen beziehen sich auf die verwendete Beschichtungsanlage; die eingeschränkte Verdampfbarkeit von Ta₂O₅ mittels WV zeigt sich in einer sehr geringen erreichbaren Aufdampfrate (siehe 4.3.2, Tab. 27). Die Substanzen SiO₂ und Al₂O₃ wären allerdings auch bei geänderter Ausführung des Widerstandsverdampfers nicht aus einem geheizten Schiffchen verdampfbar.

Schichtsubstanz	max. erreichbare Brechzahl n_D	min. erreichbarer Absorptionindex k_D	mögliche Verdampfungsquelle
SiO ₂	1,46	$\sim 10^{-5}$	ESV
Al ₂ O ₃	1,63	$\sim 10^{-4}$	ESV
TiO ₂	2,3	$\sim 10^{-3}$	ESV, WV
Ta ₂ O ₅	2,1	$\sim 10^{-4}$	ESV, (WV)
H4 [®] (LaTiO ₃)	1,9 - 2	$\sim 10^{-4}$	ESV, WV

Tab. 5: Erreichbare Eigenschaften und mögliche Verdampfungsquellen der verwendeten Oxidschichten im IAD-Aufdampfverfahren

3.2.3 Variation der Prozessparameter

Bei der Abscheidung der für diese Arbeit verwendeten Oxidschichten wurden die in Tab. 6 aufgeführten Prozessparameter in den angegebenen Bereichen verändert.

Prozessparameter	Art / Bereich
Verdampfungsart	Elektronenstrahl- / Widerstandsverdampfung
Aufdampfrate	0,05 – 1,2 nm/s
Ionenenergien	80 – 120V BIAS (80 – 120 eV)
Gaseinlass	0 – 40 sccm O ₂

Tab. 6: Verwendete Variation von Prozessparametern bei der Abscheidung von Oxidschichten durch ionengestützten Vakuumbedampfung

3.3 Beschichtungsrelevante Behandlungen

Um die während einer IAD-Beschichtung auftretenden Reaktionen der Polymeroberfläche charakterisieren zu können, wurden die Kunststoffsubstrate Behandlungen unterzogen, die die Bedingungen in einem solchen Beschichtungsprozess simulieren, ohne dass dabei eine Schicht abgeschieden wird. Es wurde einmal der Einfluss des zur Ionenstützung verwendeten Plasmas auf die Polymersubstrate untersucht, als auch die Emissionen eines laufenden Elektronenstrahlverdampfers.

3.3.1 Niederdruckplasmabehandlung

Bei dem zur Ionenstützung verwendeten Plasma handelt es sich um ein DC-Gleichstromplasma, das zwischen einer zentral angeordneten Kathode und einem, die Kathode umschliessenden, Anodenrohr brennt, wobei als Plasmagas Argon verwendet wird. Um das ionisierte Gas und damit die Bewegung der Ionen in die Richtung der sich auf Wandpotential befindlichen Kalotte zu ermöglichen, wird das Plasma mittels eines magnetischen Feldes aus dem Anodenrohr herausgelenkt.

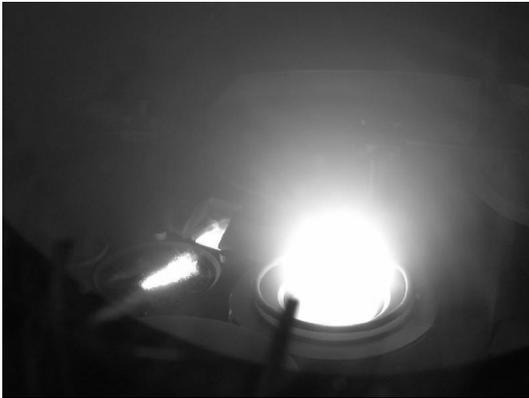


Abb. 19: Aufnahme des APS-Plasmas während einer Vorbehandlung

Das Ziel, einen Beschuss der gesamten Kalottenfläche mit Ionen genau definierter Energien, wird dadurch erreicht, dass die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Masse auf einen einstellbaren Wert („BIAS“-Spannung) konstant gehalten wird. Als Regelparameter werden dazu die Stärke des Magnetfeldes sowie die Entladespannung des Plasmas verwendet. Eine detaillierte Untersuchung [130] der Charakteristik dieser Leybold-Plasmaionenquelle zeigte, dass die maximalen auf der Kalotte auftreffenden Energien der Argonionen (in eV) in etwa dem Wert der eingestellten ‚BIAS‘-Spannung (in V) entsprechen. Bei der hier verwendeten Plasmaquelle können Argon-Plasmen mit ‚BIAS‘-Spannungen von 70 V bis 150 V gezündet werden. Für reaktive Aufdampfprozesse kann über eine Ringdusche, die oberhalb des Anodenrohrs angebracht ist, Sauerstoff oder Stickstoff eingelassen werden. Bei Einleitung reaktiver Gase in das Plasma verändert sich jedoch dessen Charakteristik bezüglich der Ionenenergien und des Entladungsstroms. Der zur Gasentladung dieses APS-Plasmas notwendige Druck liegt im Bereich von 10^{-4} mbar und ist damit um einiges niedriger als bei Mikrowellen- oder RF-angeregten Plasmen.

Dieses Plasma wird in einem IAD-Beschichtungsprozess üblicherweise auch für eine Vorbehandlung der Substrate eingesetzt. Sowohl das für Gläser vor der Schichtabscheidung notwendige Entfernen der Wasserhaut als auch die Aktivierung niederenergetischer Kunststoffoberflächen werden standardmäßig durch eine Plasmabehandlung von wenigen Minuten bei mittleren Ionenenergien ($\sim 80 - 120$ eV) durchgeführt. Auch zu Beginn einer

Schichtabscheidung sind die Substratoberflächen kurz dem Einfluss des Plasmas ausgesetzt, bis die aufwachsende Schicht für eine Abschirmung sorgt. Aus diesem Grund wurden für eine Simulation des Plasmaeinflusses während des Beschichtungsprozesses die Kunststoffsubstrate verschiedenen langen Plasmabehandlungen unterzogen. In den in Tab. 7 aufgeführten Parametern sind auch die während der Beschichtung bzw. Vorbehandlung verschiedenen Energien der Ionenstützung sowie die unterschiedliche Zusammensetzung des Plasmagases berücksichtigt.

Simulation	Behandlungszeit	eingestellte ‚BIAS‘-Spannung	Plasmagas	Druck
Vorbehandlung	5 s /60 s /300 s	80 V	Argon	1×10^{-4} mbar
Beginn der Schichtabscheidung	5 s	120 V	Argon/Sauerstoff	4×10^{-4} mbar
während der Schichtabscheidung	300 s	120 V	Argon/Sauerstoff	4×10^{-4} mbar

Tab. 7: Parameter unterschiedlicher Plasmavorbehandlungen zur Simulation verschiedener IAD-Beschichtungsbedingungen

3.3.2 Einwirkung von Emissionen der Elektronenstrahlverdampfer

Die in der Beschichtungsanlage APS 904 verwendeten Transvers-Elektronenstrahlverdampfer arbeiten mit einer heizbaren Wolframspiralkathode und einer Lochanode, zwischen denen die von der Kathode emittierten Elektronen mittels einer angelegten Spannung von ~ 8 kV beschleunigt werden. Der Emissionsstrom und damit die Leistung des Verdampfers kann über die Kathodenheizung geregelt werden. Bei einem maximalen Strom von ~ 1 A beträgt die 100 %-Leistung des Verdampfers ~ 8 kW. Nach dem Durchtreten des Anodenfensters werden die Elektronen durch Magnetfelder abgelenkt und fokussiert. Dieser gebündelte Elektronenstrahl wird nun auf einen Tiegel mit der Schichtsubstanz gelenkt (siehe Abb. 20) und führt aufgrund der sehr hohen lokalen Energiedichte zu einer Verdampfung derselben.

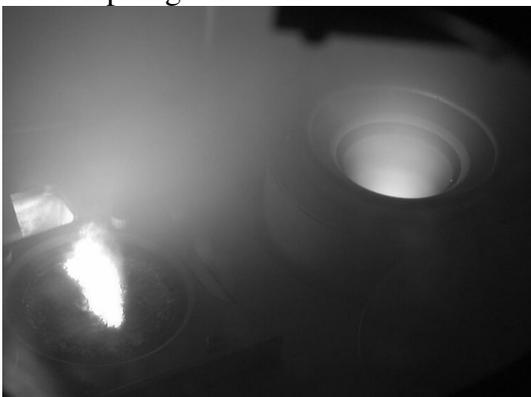


Abb. 20: Elektronenstrahlverdampfer im Betrieb; links im Bild der Drehtiegel während der SiO_2 -Verdampfung

Da die Emissionen beim Betrieb des Verdampfers immer mit einem Verdampfen von Schichtsubstanz (und damit einem Aufwachsen der Schicht auf den Substraten) verbunden sind, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Schichtabscheidung so weit wie möglich zu verhindern. Dazu wurde die Schichtsubstanz Ta_2O_5 , die eine relativ hohe Verdampferleistung benötigt, in den Tiegel gefüllt und die Leistung des Verdampfers soweit reduziert, dass es laut Schwingquarzmessung nicht zu einer Schichtabscheidung kam (Tab. 8 obere Zeile). Da angenommen wurde, dass die Strahlungsemissionen bei reduzierter Verdampferleistung deutliche Unterschiede zur ‚normalen‘ Verdampfung aufweisen würden, wurden auf vorbeschichtete oder mit Gläsern abgedeckte Kunststoffproben, mit den in Tab. 8 (untere Zeile) angegebenen Parametern Schichten abgeschieden. Durch die Verwendung unterschiedlicher Schichtsubstanzen sollte untersucht werden, ob die Emissionen bei der Elektronenstrahlverdampfung durch die Substanz beeinflusst werden. Die hoch- und mittelbrechenden Oxide TiO_2 , Ta_2O_5 und Al_2O_3 werden gewöhnlich aus einem relativ kleinen Kupfertiegel verdampft, wobei diese Substanzen vollständig einschmelzen. Die angegebenen Verdampferleistungen waren notwendig, um jeweils eine Aufdampfrate von 0,33 nm/s zu erreichen, allerdings ist die Verdampferleistung stark von der Fokussierung und Ablenkung des Elektronenstrahls abhängig und nur bei konstanter Strahleinstellung vergleichbar. Die Verdampfung von SiO_2 erfolgt aus einem großen Drehtiegel, da Quarz auch durch einen Elektronenstrahl nur oberflächlich angeschmolzen werden kann. Die erforderlichen Verdampferleistungen sind daher nicht mit dem 4-Napf-Tiegel-Verdampfer vergleichbar.

Simulation	Behandlungszeit	Verdampfungs-substanz	Tiegel	Verdampferleistung
Emissionen ohne Verdampfung	60s/300 s	Ta_2O_5	4-Napf-Tiegel	~20 %
Emissionen bei der Verdampfung	~300 s	SiO_2 TiO_2 Ta_2O_5 Al_2O_3	Drehtiegel 4-Napf-Tiegel 4-Napf-Tiegel 4-Napf-Tiegel	nicht vergleichbar ~50 % ~65 % ~60 %

Tab. 8: Versuchparameter zur Einwirkung der Emissionen eines Elektronenstrahlverdampfers (100 % Verdampferleistung \approx 8 kW)

3.4 Verfahren zur Charakterisierung der Kunststoffoberfläche

Ein Ziel dieser Arbeit ist, die das Haftverhalten dominierenden Faktoren von Beschichtungen auf Polymethylmethacrylat zu ermitteln. Dazu wäre es notwendig, die Grenzfläche Substrat-Schicht zu untersuchen. Da diese Grenzfläche am beschichteten Teil nur sehr schwer zugänglich ist und außerdem angenommen wird, dass die Eigenschaften (und die Eigenschaftsänderungen) der Kunststoffoberfläche das Haftverhalten dominieren, wurde eine Charakterisierung der Substratoberflächen unter Bedingungen, die in einem IAD-Beschichtungsprozess auftreten (siehe 3.3) vorgenommen.

Oberflächen- und Grenzflächenreaktionen auf Kunststoffoberflächen betreffen oft nur die obersten Atomlagen. Der Nachweis von molekularen Veränderungen in einer maximal

10-20 nm dicken Oberflächenschicht ist sehr schwierig und erfordert Analysemethoden, die sehr zeit- und kostenintensiv sind. Aufgrund der Vielzahl und der Ergebnisorientierung der hier durchgeführten Untersuchungen sollten relativ einfach und schnell durchzuführende Methoden zur Analyse einer Oberflächendegradation oder anderer Grenzflächenreaktionen herangezogen werden. Bei der Verwendung weniger sensitiver Verfahren wie der UV/VIS- oder FTIR-Spektrometrie sind die gemessenen Änderungen dann sehr gering. Deshalb wurden Aussagen z.B. über die Änderung der Reflexion einer Oberfläche nach Plasmabehandlung nur durch den Vergleich identisch behandelter Proben aus unterschiedlichen Kunststoffen, sowie mehreren Wiederholungsmessungen möglich.

3.4.1 Bestimmung der Oberflächenenergie durch Randwinkelmessung

Ein entscheidendes Kriterium für die Adhäsion ist nach der thermodynamischen Interpretation der Adsorptionstheorie (siehe 2.5.3) die Höhe der Oberflächenenergie des Adhärens, in diesem Fall des Kunststoffsubstrats. Zur Ermittlung der Oberflächenenergie wurden die Randwinkel, die verschiedene Flüssigkeiten mit der Festkörperoberfläche bildeten, gemessen. Aufgrund der Polarität des Kunststoffs war eine Bestimmung der Oberflächenenergien aus den gemessenen Randwinkeln mittels einer Theorie, die eine Aufteilung in disperse und polare Anteile der Oberflächenenergie ermöglicht, sinnvoll [131]. Verwendet wurde die Methode nach *Owens, Wendt, Rabel* und *Kaelble* [132], die auch kurz OWRK-Methode genannt wird.

Aus Gleichung 14 in 2.5.3, die das geometrische Mittel zur Bestimmung der Oberflächenenergieanteile verwendet, kann durch Umformen eine Geradengleichung erhalten werden:

$$\underbrace{\frac{1 + \cos \theta}{2}}_y \cdot \underbrace{\frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}}}_m = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^p}}_x \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_l - \sigma_l^d}{\sigma_l^d}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^d}}_b \quad (\text{Gleichung 16})$$

Durch Einsetzen der gemessenen Kontaktwinkel für Flüssigkeiten mit verschiedenen polaren Oberflächenenergieanteilen und den bekannten Stoffkonstanten für diese Flüssigkeiten ergeben sich Datenpunkte (x, y) in einem zweidimensionalen Koordinatensystem. In die Schar der für die verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Datenpunkte legt man eine Regressionsgerade, bei der die Steigung m der Geraden den polaren Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers $\sqrt{\sigma_s^p}$, also die μ - μ - und μ - α Interaktionen repräsentiert. Der extrapolierte Schnittpunkt b mit der Ordinate hingegen steht für den dispersiven Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers $\sqrt{\sigma_s^d}$, d.h. für die α - α -Interaktionen. Es wurden 5 Flüssigkeiten (Dijodmethan, Ethylenglykol, Ethylenglykol 50%, Glycerol, destilliertes Wasser) mit unterschiedlichen polaren Anteilen der Oberflächenspannung zur Bestimmung der Oberflächenenergieanteile der unbehandelten Kunststoffproben verwendet. Da bei Plasmabehandlungen erfahrungsgemäß nur der polare Anteil Veränderungen erfährt, der disperse jedoch gleich bleibt [133], konnte die Methode bei behandelten Proben auf die Messung mit nur einer Flüssigkeit hoher polarer Oberflächenenergie vereinfacht werden. Gewählt wurde hierfür aufgrund der guten Handhabbarkeit Glycerol. Bei jeder Messung wurden vier Tropfen der Testflüssigkeit auf die Probe aufgebracht und die sich einstellende

Tropfenform im Bild festgehalten. Die Auswertung des linken und des rechten Kontaktwinkels der Flüssigkeit mit der Oberfläche ergab 8 Winkelwerte, von denen das Paar mit der augenscheinlich größten Abweichung vom Mittelwert verworfen wurde. Es blieben 6 Messwerte, von denen nun der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung berechnet wurde. Die im Ergebnisteil angegebenen Abweichungen der Oberflächenenergiewerte entsprechen den umgerechneten Standardabweichungen der Winkelwerte.

3.4.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rastersondenmikroskope haben sich in letzter Zeit zu überaus wichtigen Instrumenten zur Untersuchung von Oberflächen entwickelt. Im Jahre 1982 wurde das Rastertunnelmikroskop (RTM) von *Binnig* und *Rohrer* [134] entwickelt. Mit dem RTM lassen sich allerdings ausschließlich elektrisch leitfähige Oberflächen untersuchen. Um auch dielektrische Oberflächen mit höchster lateraler Auflösung untersuchen zu können entwickelten *Binnig et al.* [135] kurze Zeit später das Rasterkraftmikroskop (AFM).

Im Gegensatz zur klassischen Mikroskopie, in der die zu untersuchenden Proben elektromagnetischen Wellen oder Materiewellen ausgesetzt werden, nutzt das Rasterkraftmikroskop zur Abbildung Kräfte, die zwischen der Substratoberfläche und der Spitze einer Messsonde wirken. Bei diesen Kräften handelt es sich um Wechselwirkungen, die, je nach Messmodus, in einem Bereich von 10^{-7} N bis 10^{-12} N liegen [136].

Das allgemeine Messprinzip ist in Abb. 21 dargestellt. Es beruht auf der Abrasterung der Probenoberfläche mit einer sehr dünnen Messspitze, die am freien Ende eines Federbalkens befestigt ist, der auch ‚Cantilever‘ genannt wird. Die Auslenkung des Cantilevers in der z-Achse entsprechend der Topographie der Probenoberfläche dient als Messsignal und wird optisch erfasst. Ein Laserstrahl wird auf das freie Ende des Cantilever gelenkt und der reflektierte Strahl wird über eine Vierfeld-Differenzphotodiode ortsauflösend detektiert. Die Cantileverauslenkung und damit das Potential an der Photodiode werden konstant gehalten, indem die z-Koordinate der Probe über eine Rückkopplungsschleife entsprechend der gemessenen Topographie nachgeführt wird. Durch Darstellung des Messsignals als Funktion der x-y-Position der Rasterbewegung wird ein dreidimensionales Bild erzeugt. Das laterale Auflösungsvermögen des AFM beträgt, abhängig vom Spitzenradius und dem verwendeten Messmodus, $\sim 5\text{-}10$ nm, die vertikale Auflösung bis zu 0,1 nm.

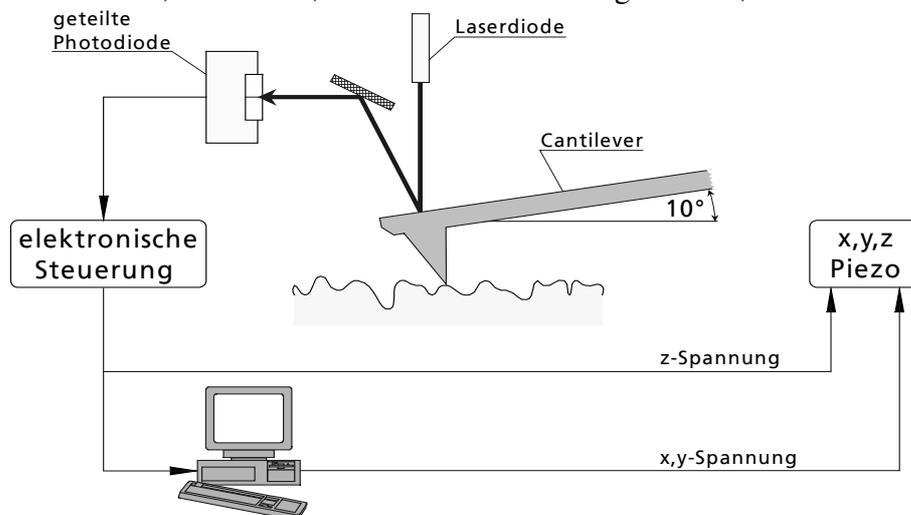


Abb. 21: Schematische Darstellung des AFM-Prinzips

Bei der Messung im Kontakt-Modus (Contact Mode) befindet sich die Nadel in direktem Kontakt mit der Probe, also im repulsiven Bereich des Wechselwirkungspotentials (Lenard-Jones-Potential). Dieser Modus ermöglicht außer einer Ermittlung der Oberflächentopographie den Zugang zu weiteren Informationen wie Elastizität, Plastizität sowie dem Reibungsverhalten der Probenoberfläche. Untersuchungen im Kontakt-Modus können jedoch zu einer Beschädigung der Probenoberfläche und zur Abnutzung der Messspitze führen, was ein vermindertes Auflösungsvermögen zur Folge hat [137].

Im Nicht-Kontakt-Modus (Non-Contact Mode) wird die Nadel berührungslos, in einem Abstand von $\sim 10 - 100$ nm über die Probe geführt, wobei der Cantilever, angeregt durch einen piezoelektrischen Wandler, nahe seiner Resonanzfrequenz oszilliert. Die in diesem Entfernungsbereich relativ schwachen van der Waal'schen Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche führen zu einer Frequenz- und Amplitudenänderung. Wird die Schwingungsamplitude über eine Rückkopplungselektronik konstant gehalten, kann ein Höhenprofil der Probe aufgenommen werden [138]. Zusätzlich können in diesem Betriebsmodus Informationen über die elektrischen oder magnetischen Eigenschaften der Probenoberfläche erhalten werden. Die Ortsauflösung im Nicht-Kontakt-Modus ist jedoch beim Einsatz unter Atmosphärenbedingungen durch den, die Topographie-Informationen verfälschenden Einfluss von Adsorbatschichten auf die Schwingungsdämpfung der Spitze, meist sehr begrenzt. Daher wird in der Praxis meist der intermittierende Modus (Tapping-ModeTM), bei dem die Messspitze mit einer so großen Amplitude schwingt, dass sie jedesmal leicht auf der Probenoberfläche aufsetzt, verwendet. Mit diesem Verfahren können mechanisch empfindliche Proben beschädigungsfrei und mit der maximal möglichen lateralen Auflösung vermessen werden [139].

Aus der mittels AFM aufgenommenen Oberflächentopographie können verschiedene Rauheitswerte ermittelt werden. Gebräuchlich ist sowohl die Angabe des maximal auftretenden Höhenunterschiedes (peak to valley-Wert) der aus einem Querschnittsprofil abgelesen werden kann, sowie der quadratische Mittenrauwert, auch rms-Rauheit (root mean square) genannt. Es ist zu beachten, dass rms-Rauheitswerte nur von Aufnahmen der gleichen Messgebietsgröße, d.h. im selben Ortsfrequenzbereich, miteinander vergleichbar sind.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden ein Gerät der Fa. Digital Instruments „Dimension 3100“ im Tapping-ModeTM verwendet. Mit der dafür benutzten Messspitze ist bei einer Scangröße von $1 \times 1 \mu\text{m}$ die kleinste auflösbare Strukturweite ~ 6 nm.

Bei den Untersuchungen ging es um einen Vergleich der Oberflächentopographie verschiedener Kunststoffproben vor und nach beschichtungsrelevanten Behandlungen.

Da bei dem dabei vorrangig untersuchten Polymethylmethacrylat für eine Plasmabehandlung eine Aufrauung im Nanometerbereich zu erwarten war [140], wurden der Scanbereich auf $1 \times 1 \mu\text{m}$ beschränkt, um die maximal mögliche laterale Auflösung zu erhalten. Die durch größere Scangebiete in anderen Ortsfrequenzbereichen zugänglichen Rauigkeiten würden keine zusätzlichen Informationen über eine Veränderung der Oberflächentopographie durch Plasmabehandlung beinhalten.

3.4.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Der Entwicklung der Photoelektronenspektroskopie liegt die Deutung des photoelektrischen Effekts durch Einstein im Jahre 1905 zugrunde [141]. Demnach wird die Energie eines

anregenden Photons auf ein gebundenes Elektron in einem Atom, Molekül oder Festkörper übertragen, wodurch das Elektron in einen angeregten Zustand übergeht. Ist die Energie des absorbierten Photons größer als die Bindungsenergie des Elektrons, so nimmt das Elektron genügend Energie auf, um die Austrittsarbeit zu überwinden und den Festkörper zu verlassen. Dies kann mit Hilfe eines Elektronenspektrometers nachgewiesen und die kinetische Energie des Elektrons gemessen werden [142]. Zu den photoelektronenspektroskopischen Verfahren zählen die Ultraviolett-Photoelektronen Spektroskopie (UPS) sowie die Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (XPS). Bei der XPS werden durch Anregung mit weicher Röntgenstrahlung Elektronen aus inneren Schalen der Atome ausgelöst, wobei nur Elektronen aus den obersten Atomlagen die Probe ohne Energieverlust verlassen können. Diese begrenzte Ausdringtiefe der Elektronen macht die XPS-Messung zu einer sehr oberflächensensitiven Messmethode. Die kinetische Energie E_{kin} der ausgelösten Elektronen hängt von der Bindungsenergie E_b der jeweiligen Schale ab und ist somit charakteristisch für das emittierende Atom.

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_b \quad (\text{Gleichung 17})$$

Da die Energie $h \cdot \nu$ der Röntgenstrahlung als bekannt vorausgesetzt wird und E_{kin} die Messgröße darstellt, kann die Bindungsenergie des Elektrons bestimmt und somit auf das chemische Element geschlossen werden. Bindungsenergien von Elektronen der gleichen Atomsorte unterscheiden sich allerdings durch die chemische Umgebung, also durch den Bindungszustand des Atoms. Diese Energieänderung wird als chemische Verschiebung (chemical shift) bezeichnet und erlaubt Rückschlüsse auf den strukturellen Aufbau der Probe, d.h. über die Art der chemischen Bindungen an der Oberfläche. Der Nachweis von Elementen ist erst ab einer Kernladungszahl ≥ 3 möglich, d.h. Wasserstoff und Helium sowie Bindungen mit Wasserstoffatomen können mittels der XPS nicht detektiert werden. Die Nachweisgrenze für alle übrigen Elemente (Lithium-Uran) beträgt zwischen 0,1 und 0,5 at%, die maximal erreichbare laterale Auflösung liegt etwa im Bereich von 100 μm . Die mittlere freie Weglänge der austretenden Photoelektronen ist weitgehend unabhängig vom zu untersuchenden Material, wird aber stark von der übertragenen Photonenenergie beeinflusst. Durch Variation der Energie der Röntgenstrahlung kann somit die Oberflächensensitivität der Messmethode auf verschiedene Tiefen variiert werden. Niedrigere Röntgenenergien verkürzen die mittlere freie Weglänge und es werden eher oberflächennahe Elektronen detektiert, bei höheren Energien werden zusätzlich Elektronen aus dem Inneren der Probe erfasst. Die am häufigsten verwendeten Materialien für die Röntgenemission sind, aufgrund der geringen Halbwertsbreite der Strahlung, Magnesium und Aluminium mit Quantenenergien von $\text{Mg } K\alpha = 1253,6 \text{ eV}$ und $\text{Al } K\alpha = 1486,6 \text{ eV}$ [143].

Neben den emittierten Photoelektronen treten auch die sogenannten Auger-Elektronen als Folge der Einwirkung von Strahlungsenergien zwischen 1keV und 5keV auf. Der Prozess der Erzeugung von Auger-Elektronen beruht auf einer primären Ionisation der inneren Elektronenschale, gefolgt von einer Relaxation, bei der die Energie auf ein drittes Elektron, das sogenannte Auger-Elektron übertragen wird. Dieses Elektron verlässt das Atom mit einer für das jeweilige Element charakteristischen Energie, die um einiges niedriger als die der Photoelektronen ist. Für die Spektroskopie dieser Auger-Elektronen in Kombination mit der Photoelektronenspektroskopie wird auch häufig der Begriff der Elektronenspektroskopie für die Chemische Analyse (ESCA) verwendet [144].

Bei der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) wird jedoch im Gegensatz zur XPS ein Elektronenstrahl zur Anregung verwendet, wodurch die Ortsauflösung bis auf ~ 100 nm erhöht werden kann. Anwendungsmöglichkeiten der Auger-Elektronenspektroskopie bestehen z.B. in der Untersuchung der Wachstumsmechanismen dünner metallischer Schichten, da die Intensitätsverhältnisse stark vom Aufwuchsverhalten (Inselwachstum - geschlossene Schicht) abhängen.

Für die XPS-Spektrenanalyse werden die durch die Röntgen-Photoelektronenanregung erhaltenen Intensitäten der emittierten Elektronen über der jeweiligen, ihrer kinetischen Energie entsprechenden, Bindungsenergie aufgetragen. Um quantitative Aussagen zu ermöglichen, muss die Anzahl der in einer bestimmten Zeiteinheit detektierten Elektronen angegeben werden. Die Linien (Peaks) des Photoelektronenspektrums werden dabei üblicherweise mit den Quantenzahlen des jeweiligen Elements bezeichnet (z.B. C1s oder O1s). Unter Einbeziehung der jeweiligen Wirkungsquerschnitte der Photoionisation sowie den mittleren Austrittstiefen der Photoelektronen kann die atomare Oberflächenkonzentration eines Elementes oder einer Bindungsart berechnet werden [145]. Anhand eines Übersichtsspektrums müssen jedoch zuerst die Energiebereiche für die Einzelspektren festgelegt werden. Tab. 9 zeigt Bindungsenergien, die typisch für die angegebenen Elemente in einem Übersichtsspektrum sind.

chem. Element	Bindungsenergie in eV
C	285
O	532
N	400
S	164

Tab. 9: Energiebereiche der Photoelektronenemission einiger in Polymeren vorkommender Elemente nach [146]

Energetisch höher aufgelöste Spektren mit längerer Integrationszeit eignen sich dann sowohl für die quantitative Analyse als auch zur Bestimmung der chemischen Verschiebung, welche Rückschlüsse über den Bindungszustand der detektierten Signale zulässt. Für die XPS-Spektrenanalyse von Kunststoffoberflächen sind vor allem die unterschiedlichen Bindungszustände des Kohlenstoffs von Bedeutung, d.h. hochaufgelöste Spektren im Energiebereich von ~ 280 – 290 eV. Die dort erhaltenen Intensitätssignale können allerdings in den meisten Fällen nicht direkt einer funktionellen Gruppe zugeordnet werden, da sich die Bindungsenergien teilweise überlagern. Somit muss für die Zuordnung dieser Unterpeaks mit bereits bekannten Spektren für die einzelnen funktionellen Gruppen (wie z.B. C-O-C oder C=O) „gefittet“ werden. Die Aussagekraft der XPS ist daher auf eine Analyse der Anzahl von Bindungen begrenzt. Es kann nur die Bindungsanzahl, die z.B. der Kohlenstoff mit Sauerstoff eingeht (einfach, doppelt, dreifach) detektiert werden, woraus auf die Art der Funktionalität (Carbonyl-, Carboxyl-, Ester-, Ethergruppe usw.) geschlossen werden muss (siehe Tab. 10). Ohne vorherige Kenntnis der Molekülstruktur ist eine Fittung somit nicht möglich.

Verschiebung der Bindungsenergie in eV	Bindungszustand des Kohlenstoffs zum Sauerstoff	mögliche funktionelle Gruppe
285,0 + 1,5	einfach	Ether-, Hydroxylgruppe
285,0 + 2,9	doppelt	Carbonylgruppe
285,0 + 4,2	dreifach	Ester-, Carboxylgruppe

Tab. 10: Zuordnung der chemischen Verschiebung der Bindungsenergie des Kohlenstoffs zu dessen Bindungszustand zu Sauerstoff sowie die daraus resultierenden möglichen funktionellen Gruppen nach [147]

Die in dieser Arbeit verwendeten XPS-Analysen wurden von der Jenoptik L.O.S. (Jena) als Dienstleistung gemessen und ausgewertet. Die Analysetiefe für diese Messungen betrug ~ 5 nm, die Anregung der Proben erfolgte mit Mg $K\alpha$ -Strahlung und es wurden Spektren im Energiebereich von 600 – 1254 eV aufgenommen. Die Messung hochaufgelöster Spektren erfolgte für die C1s- und O1s-Peaks. Zur Fittung der C1s-Unterpeaks der PMMA-Proben wurden die von *Gross et. al.* [179] angegebenen Bindungsenergien innerhalb einer Struktureinheit des Polymethylmethacrylat benutzt.

3.4.4 Infrarotspektroskopie

Das Prinzip der Infrarotspektroskopie besteht in der Analyse der von elektromagnetischer Strahlung mit Wellenlängen im Infrarotbereich angeregten molekularen Schwingungszuständen. Durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums werden in einem Molekül unterschiedliche Schwingungen von Atomen und von funktionellen Gruppen angeregt. Die aufzuwendende Energie hängt dabei von der Masse der beteiligten Atome und den zwischen ihnen wirkenden Bindungskräften ab. Daher absorbieren unterschiedliche Moleküle beziehungsweise Molekülteile oder -strukturen bei verschiedenen bekannten Frequenzen, so dass aus dem resultierenden Spektrum auf die molekulare Zusammensetzung einer Substanz geschlossen werden kann. Die Absorption infraroter Strahlung geschieht bei der Eigenfrequenz (Resonanzfrequenz) eines Moleküls, wobei dazu die Existenz eines von Null verschiedenen Dipolmomentes der schwingenden Struktur vorausgesetzt wird (IR-Aktivität). Einzelne, stark polare Gruppen in einem Molekül ergeben besonders intensive Absorptionen (z.B. Carbonylgruppen, Nitrogruppen und Hydroxygruppen). IR-spektroskopisch inaktiv sind diese jedoch bei symmetrischer Anordnung, wie sie in symmetrisch substituierten Olefinen (z.B. PTFE) oder Azoverbindungen vorliegen. Zur Analyse solcher Verbindungen sind Methoden wie die Ramanspektroskopie erforderlich [148].

Der Wellenlängenbereich infraroter Strahlung umfasst:

- Nahes Infrarot (NIR) 0,8 – 2,5 μm
- Mittleres Infrarot (MIR) 2,5 – 50 μm
- Fernes Infrarot (FIR) 50 – 1000 μm

Für die Untersuchung polymerer Materialien durch IR-Spektroskopie wird der mittlere Infrarotbereich genutzt, da die Resonanzfrequenzen aller organischen Verbindungen in diesem Wellenlängenbereich liegen. Die Frequenz der Eigenschwingung eines Moleküls ist indirekt proportional zu seiner reduzierten Masse und ergibt sich allgemein aus:

$$f_{reso} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\mu}} \quad (\text{Gleichung 18})$$

f_{reso}	...	Eigenfrequenz (Resonanzfrequenz)
μ	...	reduzierte Masse des Moleküls

Es ist zu beachten, dass mit dieser Formel nur näherungsweise auf die spektrale Lage der Absorption eines Moleküls geschlossen werden kann, da sie nur die Masse und nicht die Umgebung der Atome (d.h. die Bindungszustände) berücksichtigt. Bei der Infrarotspektroskopie ist es üblich, die spektrale Lage der Absorptionsbanden nicht als Frequenz f in Hz, sondern als reziproke Wellenlänge (Wellenzahl ν) in cm^{-1} anzugeben, wobei die beiden Größen in folgender Beziehung stehen:

$$\nu = \frac{f}{c} \quad (\text{Gleichung 19})$$

f	...	Frequenz
ν	...	Wellenzahl
c	...	Lichtgeschwindigkeit

Die molekularen Grundschwingungen unterteilt man in Valenzschwingungen (Streckschwingung) und verschiedene Arten von Deformationsschwingungen. Bei der Valenzschwingung ändern sich die Abstände der Atome in Bindungsrichtung; die Schwingung erfolgt in der Kernverbindungsline. Bei den verschiedenen Deformationsschwingungen beruht die Schwingung auf einer Änderung des Bindungswinkels. Da bei vergleichbaren Massen der schwingenden Atome die Anregungsenergien für Bindungswinkeldeformationen wesentlich kleiner sind als für Abstandsänderung in Bindungsrichtung, liegen Valenzschwingungen im allgemeinen bei höheren Frequenzen als Deformationsschwingungen [149].

In der klassischen Infrarotspektroskopie war lange Zeit die Messung von flüssigen Proben in Transmission vorherrschend. Die Reflexionsspektroskopie an sehr kleinen Schichtdicken gehört zu den anspruchsvolleren Techniken, die erst durch die Fourier-Transform-IR-Technik (FTIR) einen erheblichen Aufschwung erfahren hat. Im Gegensatz zu dispersiven Spektrometern, die eine Zerlegung des Lichts über Prismen oder Gitter realisieren, arbeitet das Fourier-Transformationsspektrometer nach dem Prinzip des Interferometers. Da mit dieser Methode die Möglichkeit besteht, alle Wellenlängen gleichzeitig zu messen und über viele Messungen zu integrieren, kommt man zu einem deutlich höheren Signal-Rausch-Verhältnis [150, 151].

Für die Untersuchung von Oberflächenreaktionen an Polymeroberflächen, wie es Gegenstand dieser Arbeit ist, war es notwendig, ein oberflächensensitives Verfahren der FTIR-Spektroskopie anzuwenden. Eine heute verbreitete Reflexionsmethode mit hoher Oberflächensensitivität stellt die Messung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) dar. Bei dieser Technik wird der Effekt ausgenutzt, dass Strahlung in einem optisch dichteren

Medium (Internal Reflection Element, IRE) beim schrägen Einfall auf ein Medium mit niedrigerer Brechzahl nahezu vollständig reflektiert wird, wenn der Einfallswinkel den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt. Die Strahlung dringt bei der Reflexion etwas in das optisch dünnere Medium, das die zu untersuchende Probe darstellt, ein. Die Amplitude E_0 dieser evaneszenten Welle nimmt, wie Gleichung 20 zeigt, mit zunehmendem Abstand z von der Grenzfläche exponentiell ab; die sich dadurch ergebende Absorptionszunahme kann spektral aufgelöst dargestellt werden [152].

$$E = E_0 e^{-\frac{z}{d_p}} \quad (\text{Gleichung 20})$$

E	...	Amplitude des in die Probe eindringenden elektrischen Feldes
E_0	...	Ausgangsamplitude des elektrischen Feldes
d_p	...	Eindringtiefe der Strahlung in die Probe
z	...	Abstand von der Grenzfläche IRE-Probe

Zu beachten ist bei der ATR-Methode, dass die Eindringtiefe sowohl von den Brechzahlen beider Materialien und dem Einfallswinkel der Strahlung als auch von der jeweiligen Strahlungswellenlänge abhängig ist (siehe Gleichung 21). Die Eindringtiefe ist somit über dem Wellenlängenspektrum nicht gleich, sondern bei niedrigen Wellenzahlen hoch und bei hohen Wellenzahlen niedrig. Folglich können die, durch die ATR-Methode erhaltenen, Absorbanzspektren hinsichtlich ihrer Intensitätsverhältnisse nicht mit Absorbanzspektren aus Transmissionsmessungen verglichen bzw. subtrahiert werden.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \Theta - (n_{IRE} / n_s)^2}} \quad (\text{Gleichung 21})$$

d_p	...	Eindringtiefe der Strahlung in die Probe
Θ	...	Einfallswinkel der Strahlung
n_{IRE}	...	Brechzahl des ATR-Kristalls (IRE)
n_s	...	Brechzahl der Probe
λ	...	Wellenlänge der Strahlung

Die ATR-Methode ist prädestiniert für die Untersuchung von Grenzflächen- und Adsorptionseffekten sowie für die Charakterisierung dünner Schichten und oberflächennaher Bereiche massiver Proben [153]. Sie wurde daher für die Charakterisierung der behandelten Polymeroberflächen verwendet.

Verwendete Geräte bzw. Parameter:

FTIR-Spektrometer	FTS 175 (Hersteller Fa. BIO-RAD)
Detektor	DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate)
Wellenzahlbereich	5000 – 500 cm^{-1}
Auflösung	4 cm^{-1}
Integrierte Scananzahl	100
ATR-IRE	Germaniumkristall ($n = 4,0$)
Einfallswinkel auf IRE	45°

Die damit erreichte Messtiefe (sampling depth) in eine PMMA-Probe ist deutlich größer als die berechnete Eindringtiefe und wurde experimentell ermittelt [10]. Sie beträgt ~ 390 nm bei 1700 cm^{-1} und ~ 230 nm bei 2900 cm^{-1} , womit unter Berücksichtigung des Untergrundrauschens Modifizierungstiefen von etwa einem Zehntel der Messtiefe noch detektierbar sind.

3.5 Verfahren zur Schichtcharakterisierung

3.5.1 UV/VIS-Spektralphotometrie

Eine Einsatzmöglichkeit der UV/VIS-Spektralphotometrie ist die quantitative Messung des Reflexions- und Transmissionsgrads. Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von dünnen optischen Schichten sowie von Substraten müssen die spektrale Reflexion (R) und Transmission (T) der Probe sehr genau ermittelt werden, um daraus den Brechungs- sowie den Absorptionsindex berechnen zu können. Auch die optische Wirkung von Interferenzschichtsystemen, wie zum Beispiel Entspiegelungen, wird über eine Messung der Reflexion bzw. der Transmission charakterisiert. Bei Spektralphotometern für das UV/VIS handelt es sich in den meisten Fällen um dispersive Geräte, bei denen das weiße Licht über ein optisches Gitter (Monochromator) spektral zerlegt wird. Je nach Stellung des Gitters kann dabei nur eine ganz bestimmte Wellenlänge des Lichts auf den Austrittsspalt fallen [154].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die UV/VIS-Spektrometrie ausschließlich zur quantitativen Reflexions-/Transmissionsmessung eingesetzt, wobei mit einem Lambda 900 (Hersteller Fa. Perkin Elmer) UV/VIS-Zweistrahl-Spektralphotometer gearbeitet wurde. Der Vergleichsstrahl (siehe Anhang, Abb. A1, Nr. 4) wird dabei als Referenzsignal (100 % Transmission) berücksichtigt, womit ein thermischer Shift der Strahlintensität ausgeglichen werden kann. Die Messung der Transmission und der Reflexion einer Probe ohne Veränderung der Probenposition war mittels eines ‚VN-Einsatz‘ (Eigenkonstruktion des IOF Jena) möglich. Der Wechsel zwischen Transmissions- und Reflexionsmessung erfolgt hier durch Veränderung der Position zweier Umlenkspiegel (Nr. 2 in Abb. A1). Der Name ‚VN-Einsatz‘ ergibt sich aus der Form des Strahlenganges in der Draufsicht bei der Transmissions- (‚V‘, Abb. A1 oben) bzw. Reflexionsmessung (‚N‘, Abb. A1 unten).

Ein Vorteil dieses Aufbaus ist die Möglichkeit der absoluten Messung von Reflexionswerten, da hierfür kein zusätzlich in den Strahlengang eingebrachter Spiegel notwendig ist. Außerdem wird durch die identische Position der Probe bei der R- und T-Messung eine Verfälschung der Signale durch laterale Unterschiede oder Verkippen der Probe vermieden.

Mit dem verwendeten Gerät Lambda 900 können Spektren im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 3300 nm bei einer maximalen spektralen Auflösung von 0,2 nm aufgenommen werden. Die mit dem beschriebenen Messeinsatz erreichbaren Messgenauigkeiten für die Reflexions- bzw. Transmissionsmessung wurden experimentell ermittelt. Sie betragen im sichtbaren Wellenlängenspektrum und für die Bereiche der gemessenen Reflexions-/ Transmissionswerte $\pm 0,05\%$ bis $\pm 0,1\%$.

Außer für die Charakterisierung von Eigenschaften der aufgetragenen Beschichtungen wurde die UV/VIS-Spektrometrie auch zur Untersuchung einer Modifizierung von Kunststoffoberflächen durch Plasmabehandlung verwendet. Dazu eignet sich eine Messung

der spektralen Reflexion der Probe, da eine Änderung der Oberflächenbrechzahl eine Reflexionsänderung zur Folge hat, die abhängig von der Dicke der modifizierten Schicht ist. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Transmission und Reflexion beschichteter Proben im VUV-Spektralbereich ($\lambda < 190\text{nm}$) wurde ein Spektralphotometer verwendet, das unter Vakuumbedingungen arbeitet. [155].

3.5.2 Ermittlung der Schichtspannungen

Dünne, durch Vakuumverfahren aufgebraute Schichten können intrinsische Spannungen besitzen, welche durch die Art des Schichtwachstums sowie den Abscheidungsprozess beeinflusst werden [156]. Mechanische Schichtspannungen entwickeln sich hierbei erst durch eine starre Verbindung der Schicht mit der Substratoberfläche. Durch Schichtspannungen bedingt, treten Kräfte zwischen einzelnen Schichten bzw. in der Grenzfläche zum Substrat auf, die zu einer Deformation des beschichteten Teils oder zur Schichtablösung führen können.

Wie in Abb. 22 veranschaulicht, entstehen Druckspannungen durch das Bestreben der Schicht sich auszudehnen, Zugspannungen durch eine Kontraktion der Schicht gegenüber dem Substrat.

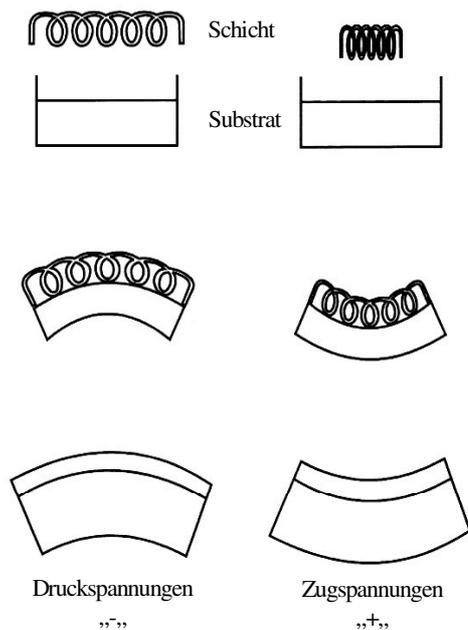


Abb. 22: Schematische Darstellung mechanische Spannungen in dünnen Schichten nach [156]

Bei der Beschichtung von Kunststoffsubstraten mit anorganischen Schichtmaterialien ist die Komponente der thermischen Spannung ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Auch Niedertemperaturverfahren ohne Substrateheizung wie das in dieser Arbeit verwendete IAD-Verfahren arbeiten nicht bei Raumtemperatur. Die Verdampfer sowie die Plasmaionenquelle können in einem etwa einstündigen Prozess die Temperatur der Substrate, abhängig von den Prozessparametern und den abzuschiedenden Schichtsubstanzen, um bis zu 100 K erhöhen. Bedingt durch den großen Unterschied in den Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schicht treten auf Kunststoffen somit in den meisten Fällen starke

Druckspannungen der Schicht auf [157].

Die daraus resultierenden Kräfte auf die Grenzfläche Substrat-Schicht führen häufig zu Schichtdefekten und –ablösungen. Die Ermittlung dieser Kräfte kann durch die Messung der Durchbiegung einer dünnen Scheibe nach der Beschichtung geschehen. Benutzt wurde dazu ein Deformationsmessgerät FLX 2320 der Firma Tencor. Hierbei wird der Ablenkwinkel eines auf der Probenoberfläche reflektierten Laserstrahls entlang einer Linie über die Probe bestimmt. Mit Hilfe der *Stoney*-Gleichung [158] kann von der Probendurchbiegung auf die Schichtspannung geschlossen werden.

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6 t_f} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (\text{Gleichung 22})$$

σ_f	...	Schichtspannung
E_s	...	biaxialer Modul des Substrates
t_s	...	Dicke des Substrates
t_f	...	Dicke der Schicht
r_f	...	Durchbiegungsradius des beschichteten Substrates
r_0	...	Durchbiegungsradius des Substrates

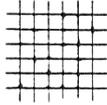
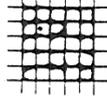
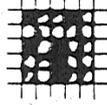
Üblich für die Messung der Durchbiegung sind dünne Siliziumwafer. Diese geben jedoch die thermischen Spannungen, die bei der Beschichtung von Kunststoffsubstraten mit anorganischen Schichten auftreten, nicht wieder. Aus diesem Grund wurden Kunststoffscheiben (Zeonex E48R) mitbeschichtet und die Durchbiegung vor und nach der Beschichtung gemessen. Da es meist nicht zu einer isotropen Verbiegung der Substrate kommt, wurde diese in zwei verschiedenen Richtungen (0° und 90°) auf der Probe bestimmt und der Mittelwert der Durchbiegungen gebildet.

3.6 Verfahren zur Beurteilung der Haftfestigkeit von Beschichtungen

Das in dieser Arbeit wichtigste und am häufigsten verwendete Charakterisierungsverfahren ist die Beurteilung der Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substrat. Wie schon im theoretischen Teil zur Adhäsion (2.5) angesprochen, ist die Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat eine nicht zugängliche Größe, messbar ist immer nur die Verbundfestigkeit. Die Prüfmethode für die Ermittlung der Festigkeit eines Verbundes sind durchweg zerstörende Verfahren, die nach *Nitzsche* [159] in relative und absolute Verfahren eingeteilt werden. Bei den absoluten Verfahren wie dem Stirnabreissversuch (DIN EN 24624), dem Zugscher- oder dem Schälversuch können physikalische Größen, wie die erforderliche Kraft bezogen auf die geprüfte Fläche, ermittelt werden. Allerdings ist auch bei diesen Verfahren zu beachten, dass durch unterschiedliche Prüfmethode erhaltene Größen nicht direkt miteinander verglichen werden können. Relative Verfahren wie der Klebebandtest, das Gitterschnittverfahren oder der Biegetest unterliegen subjektiven Durchführungs- und Auswertekriterien. In der Praxis haben sie jedoch zur Prüfung der Verbundfestigkeit von Lackierungen, Beschichtungen und Anstrichen als sogenannte Gebrauchswertprüfungen weite Verbreitung gefunden. Relativen Verfahren liegen zwar keine physikalisch eindeutigen Prinzipien zugrunde, sie sind aber einfach und schnell durchzuführen und liefern weitgehend reproduzierbare Messergebnisse [160].

Die in dieser Arbeit verwendete Charakterisierungsmethode sollte solch eine Gebrauchswertprüfung darstellen, gleichzeitig war aber eine Quantifizierbarkeit der Haftungsergebnisse erforderlich, da für die Untersuchung der Einflüsse des Beschichtungsprozesses auf die Haftung (siehe 4.1) eine Verringerung oder Erhöhung der Haftfestigkeit quantitativ erfassbar sein musste.

In der DIN 58196-6 wird die Prüfung der Haftfestigkeit „dünner Schichten für die Optik“ mit einem Klebeband beschrieben. Das hierfür zu verwendende Klebeband muss eine Klebkraft von $(9,8 \pm 0,5)$ N bezogen auf eine Bandbreite von 25 mm besitzen. Die Beanspruchung wird dabei in langsames (2-3 s) sowie ruckartiges ($\ll 1$ s) Abziehen des Klebebandes unterteilt und eine eventuelle Ablösung der Schicht visuell mit ja/nein beurteilt. Da diese Norm keine quantitative Einteilung der Haftfestigkeit vorsieht, wurde für die Beurteilung der Schichthaftung in dieser Arbeit der Klebeband-Test mit der Gitterschnittprüfung DIN ISO 2409 „Allgemeine Prüfverfahren für Beschichtungsstoffe und Beschichtungen“ kombiniert. Diese schreibt ein transparentes Selbstklebeband mit einer Klebkraft von (10 ± 1) N/25 mm vor, das von einem durch die Schicht eingeritzten Gitter innerhalb von 0,5s bis 1s abgezogen wird. Je mehr von der Schicht dabei mit abgelöst wird, umso höher ist der Gitterschnittkennwert (GKW). Die Einstufung des GKW erfolgt anhand von Vergleichsmustern nach Tab. 11.

Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Aussehen der Oberfläche im Bereich des Gitterschnittes, an der Abplatzen aufgetreten ist (Beispiel für je 6 parallele Schnitte)
0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt.	—
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche nicht wesentlich größer als 5% der Gitterschnittfläche.	
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche deutlich größer als 5%, aber nicht wesentlich größer als 15% der Gitterschnittfläche.	
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Eine Gitterschnittfläche, die deutlich größer als 15%, aber nicht wesentlich größer als 35% ist, ist betroffen.	
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Eine Gitterschnittfläche, die deutlich größer als 35%, aber nicht wesentlich größer als 65% ist, ist betroffen.	
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	

Tab. 11: Einstufung der Prüfergebnisse der Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409

Bei der hier angewendeten, kombinierten Methode wurde mit einem Tesafilm[®] 4130 (Klebkraft von 9,5 N/25 mm) der Abzugstest nach DIN 58196-6 (langsam/ruckartig) auf einem eingeritzten Gitter durchgeführt und nach der DIN ISO 2409 ausgewertet.

Beispiele für dabei erhaltene Ergebnisse:

GKW (0/0)	keine Schichtablösung bei langsamen und ruckartigem Abzug
GKW (1/4)	< 5 % Schichtablösung bei langsamen und zwischen 35 und 65 % Ablösung bei ruckartigem Abzug
GKW (5/5)	vollständige Schichtablösung bei langsamen und ruckartigem Abzug

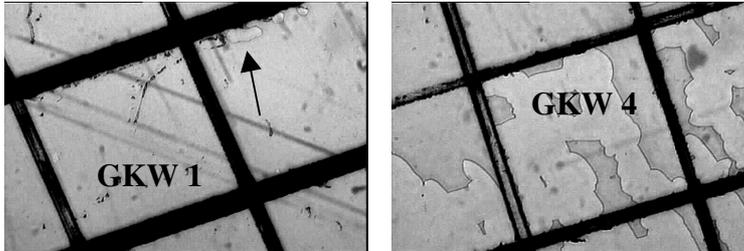


Abb. 23: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer beschichteten Probe nach dem Klebebandtest am Gitterschnitt (links langsamer Abzug, rechts ruckartiger Abzug), die Einstufung dieser Probe war GKW(1/4); hellere Bereiche markieren Schichtablösungen

Da die Ergebnisse dieses Tests immer auch vom subjektiven Empfinden der prüfenden Person beeinflusst werden, können die angegebenen Gitterschnittkennwerte nur als grobes Maß für eine Beurteilung der Haftfestigkeit dienen. Eine Unterscheidung zwischen hoher Haftfestigkeit GKW(0/0), mittlerer Haftfestigkeit z.B. GKW(1/4) oder (0/5) und geringer Haftfestigkeit GKW(5/5) war aber reproduzierbar möglich und konnte auch durch verschiedene Testpersonen bestätigt werden.

Die Ergebnisse dieses relativen Testverfahrens sollten durch eine Gegenüberstellung mit den gemessenen Werten eines absoluten Verfahrens einem Größenordnungsbereich der ‚Haftfestigkeit‘ zugeordnet werden. Dazu wurde der Abreißversuch nach DIN EN 24624 (Stirnabreißversuch) gewählt, bei dem das Prüfergebnis die zur Trennung des Verbundes notwendige, minimale Zugspannung ist. Aus diesen Werten kann die Abreißfestigkeit σ_z nach Gleichung 23 berechnet werden.

$$\sigma_z = \frac{4F_z}{\pi d_{st}^2} \quad (\text{Gleichung 23})$$

σ_z	...	Abreißfestigkeit
F_z	...	Abreißkraft
d_{st}	...	Durchmesser des Prüfstempels

Die Abreißversuche wurden mit einer Lack- und Farbenprüfmaschine „Modell 202“ am ‚Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Halle‘ durchgeführt. Dabei wurden Verbunde aus den in Tab. 12 angegebenen Kunststoffsubstraten mit TiO_2 -Schichten (Dicke jeweils ~ 100 nm) mittels einer Ein-Stempel-Anordnung geprüft. Der Stempel wurde hierbei mit einem Cyanoacrylatklebstoff auf der Schicht angeklebt, die Abzugsgeschwindigkeit betrug 4 mm/min. In Tab. 12 werden in diesem Test ermittelte Abreißfestigkeiten den

jeweiligen Gitterschnittkennwerten identisch beschichteter Proben zugeordnet. Die Versagensart gibt an, ob der Bruch an der Grenzfläche Substrat – Schicht (adhäsiv) oder im Substratwerkstoff (kohesiv) erfolgte. Bei sehr hohen Haftfestigkeiten (z.B. TiO_2 auf Zeonex) wurde kohesives Versagen festgestellt, d.h. die Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat ist hier höher als die gemessene Abreißfestigkeit des Verbundes.

relativer Test	absoluter Test		
Gitterschnittkennwert	Abreißfestigkeit in N/mm^2	Versagensart im Abreißversuch	Substrat
0/0	~ 9-10	kohäsiv	Zeonex
0/5	~ 3-4	adhäsiv	PMMA
5/5	< 1	adhäsiv	PMMA

Tab. 12: Zuordnung von Gitterschnittkennwerten aus dem hier verwendeten relativen Testverfahren zu Abreißfestigkeiten aus dem Stirnabreißversuch nach DIN EN 24624

3.7 Designrechnung für Interferenzschichtsysteme

Eine unerlässliche Methode für die Entwicklung optischer Interferenzschichtsysteme ist die Designrechnung. Ausgehend von einer gewünschten spektralen Charakteristik, dem sogenannten Target (z.B. möglichst niedrige oder hohe Reflexion in einem bestimmten Wellenlängenbereich) können durch eine Optimierungsrechnung die einzelnen, dazu notwendigen Dicken eines Wechselschichtsystems ermittelt werden.

Durch Zugrundelegen der Energiegleichung

$$T + R + A + S = 1 \quad (\text{Gleichung 24})$$

T	...	Transmission
R	...	Reflexion
A	...	Absorption
S	...	Streuung

kann unter der Annahme, dass für optische Schichten die Streuung vernachlässigbar klein ist, bei bekannter Reflexion die Transmission einer absorptionsfreien Schicht berechnet werden und umgekehrt. Übliche Berechnungsalgorithmen für die Analyse optischer Dünnschichtsysteme sind die Rekursions- sowie die Matrix-Methode [161].

Der für die Berechnung eines Schichtdesigns erforderliche umgekehrte Weg (vorgegebene Reflexion / Transmission, gesuchte Schichtdicken) wird ‚Refinement‘ genannt und erfordert zusätzliche Optimierungsalgorithmen, da es für das Erreichen eines festgelegten Targets immer eine Vielzahl von Lösungsmöglichkeiten gibt. Die heutzutage gängige Methode der Optimierung eines Schichtdesigns ist die schon 1958 von *Baumeister* [162] eingeführte Suche nach einem lokalen Minimum der ‚merit-Funktion‘, welche den Unterschied zwischen der spektralen Charakteristik des berechneten Designs und des Targets als Zahlenwert beschreibt.

Auch die Bestimmung der für Designrechnungen notwendigen, optischen Konstanten der Schicht- und Substratmaterialien kann mit Hilfe dieser Optimierungsalgorithmen durchgeführt werden. Dazu wird die Transmission und Reflexion einer hergestellten Beschichtung spektral vermessen und diese als Optimierungstarget für die Ermittlung der Brechzahl genommen. Bei bekannter Dicke der Schicht kann über das *Lambert-Beer'sche* Absorptionsgesetz und die Energiegleichung (Gleichung 24) auch der Absorptionsindex des Schicht- oder Substratmaterials berechnet werden.

Für die in dieser Arbeit berechneten Schichtdesigns wurde die Dünnschichtsoftware „Film Wizard[®]“ der ‚Fa. Scientific Computing International (SCI)‘ verwendet. Die dabei für die meisten Optimierungsrechnungen benutzte Refinement-Methode war der Algorithmus nach Levenberg-Marquardt [163].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss der Beschichtungsbedingungen auf die Haftfestigkeit

4.1.1 Ausgangsproblem

Die haftfeste Beschichtung von Polymethylmethacrylat mittels Vakuumaufdampfverfahren ist bekanntermaßen problematisch [10, 48, 49]. Diese Erfahrung wurde auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungen mit der Plasma-IAD gemacht. Die haftfeste Abscheidung von Interferenzschichtsystemen war auf PMMA unter „IAD-üblichen“ Bedingungen in keinem Falle möglich. Unabhängig vom Schichtmaterial und der Dicke lösten sich, durch Elektronenstrahlverdampfung und mit Plasmaionenstützung abgeschiedene Einzelschichten beim Klebebandabzug vom PMMA-Substrat vollständig ab. Tab. 13 zeigt die sehr geringe Haftung einer 1 µm dicken SiO₂- sowie 100 nm dicker TiO₂- bzw. Ta₂O₅-Schichten auf PMMA und die gleichzeitig sehr hohe Haftfestigkeit dieser Schichten auf einem Zeonex-Substrat. Dies lässt auf PMMA-typische Grenzflächenreaktionen als Ursache für das Haftversagen schließen.

	GKW auf PMMA	GKW auf Zeonex
SiO ₂ -Schicht, 1 µm Dicke, ESV, Ionenstützung	5/5	0/0
TiO ₂ -Schicht, 100 nm Dicke, ESV, Ionenstützung	5/5	0/0
Ta ₂ O ₅ -Schicht, 100 nm Dicke, ESV, Ionenstützung	5/5	0/0

Tab. 13: Gitterschnittkennwerte elektronenstrahlverdampfter und plasmaionengestützter Schichten auf PMMA und Zeonex („IAD-übliche“ Bedingungen)

Über die Ursachen der geringen Schichthaftung auf PMMA gibt es in der Literatur vielfältige Erklärungsversuche, aber kein eindeutig nachgewiesenes Modell. Die für Kunststoffe typische niedrige Oberflächenenergie, als auch die hohe Feuchtigkeitsaufnahme [6, 48, 49, 164] wird genauso genannt, wie der große Unterschied in den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Kunststoffsubstrat und anorganischer Schicht [33]. Veröffentlichungen, die sich mit der Oberflächenmodifizierung von Kunststoffen durch Plasmabehandlung beschäftigen, kommen unter anderem zu dem Schluss, dass PMMA unter der Einwirkung von Plasma zum Kettenabbau im Oberflächenbereich neigt [57, 66, 165]. Über den Zusammenhang zwischen Plasmabedingungen in Beschichtungsanlagen und der erreichbaren Haftfestigkeit, unter diesen Bedingungen aufgebrachtener Schichten liegen bisher nur wenige Erkenntnisse vor [10, 67].

Die folgenden Untersuchungen zeigen detailliert den Einfluss der in einem plasmagestützten Vakuumbdampfungsprozess auf das Substrat einwirkenden hochenergetischen Emissionen auf die Haftung dieser aufgedampften Schichten.

4.1.2 Schichtabscheidung durch Widerstandsverdampfung ohne Ionenstützung

Ansatzpunkt für alle weiteren in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen hafter Schichtsysteme auf PMMA war die Tatsache der Beeinflussbarkeit der Schichthaftung durch die Abscheidebedingungen im IAD-Aufdampfprozess. Aus den Ergebnissen in Tab. 14 kann geschlossen werden, dass die sehr geringe Haftfestigkeit einer durch Elektronenstrahlverdampfung und mit Plasmaionenstützung aufgetragenen Beschichtung auf PMMA kein schichtmaterialbedingtes Problem darstellt. Bei Verzicht auf die Ionenstützung tritt gegenüber den „IAD-üblichen“ Beschichtungen (Tab. 13) keine Haftverbesserung ein. Wird das Titandioxid statt durch Elektronenstrahlverdampfung (ESV) aber mittels Widerstandsheizung aus einem Schiffchen zur Verdampfung gebracht (WV) und auf Ionenstützung verzichtet, ist die Haftung einer solchen Schicht auch auf einem PMMA-Substrat hervorragend.

	GKW auf PMMA	GKW auf Zeonex
TiO ₂ -Schicht, 100 nm Dicke, ESV, keine Ionenstützung	5/5	0/0
TiO ₂ -Schicht, 100 nm Dicke, WV, keine Ionenstützung	0/0	0/0

Tab. 14: Gitterschnittkennwerte von 100 nm dicken TiO₂-Schichten unter Variation der Abscheidebedingungen auf PMMA und Zeonex

Die gute Haftfestigkeit von widerstandsgedampften Schichten auf PMMA ist phänomenologisch bekannt und wird für Haftvermittlerschichten eingesetzt. Hierbei werden vor allem Suboxide wie SiO und Metalle wie z.B. Cr zu einer Verbesserung der Substrathaftung als erste Schicht abgeschieden [48, 166]. Die gute Haftung dieser Schichten auf Kunststoffsubstraten wird vor allem dem erhöhten Bindungsvermögen dieser Schichtmaterialien zugeschrieben (siehe 2.2), ein Einfluss der Verdampfungsart blieb unberücksichtigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche widerlegen diese Annahme bezüglich der hauptsächlichen Wirkung von Haftvermittlerschichten auf Polymethylmethacrylat. Die hierbei angewandte Verdampfung von stöchiometrischen Metalloxiden wie z.B. TiO₂ oder Ta₂O₅ mittels Widerstandsheizung findet in der Literatur keine Erwähnung und ist, aufgrund der meist sehr hohen Temperaturen, die benötigt werden um einen ausreichenden Dampfdruck (mind. 10⁻²mbar) im Vakuum zu erreichen, in der Beschichtungstechnik unüblich. Anfänglich nicht erklärbar war in diesem Zusammenhang die sehr hohe Haftfestigkeit derart aufgetragener Titandioxid-Schichten auf den Kunststoffsubstraten (siehe Tab. 14), obwohl deren Oberflächen vor der Bedampfung nicht durch Plasma aktiviert wurde. Besonders niederenergetische Polymeroberflächen ohne funktionelle Gruppen, zu denen auch das Polycycloolefin Zeonex gehört, können meist nicht haftfest mit Metallen oder Metalloxiden beschichtet werden, weswegen sich zahlreiche Untersuchungen mit einer Oberflächenaktivierung von Polyolefinen zur Haftverbesserung beschäftigen [30, 57, 167, 178, 180]. Ohne Plasmavorbehandlung konnte auf Polyolefinen in keinem Fall eine zufriedenstellende Haftfestigkeit erreicht werden, was einerseits auf mangelnde Benetzbarkeit bedingt durch die niedrige Oberflächenenergie der Polyolefine zurückgeführt wird, andererseits auf fehlende radikalische Anknüpfungspunkte für feste

Bindungen mit der Polymeroberfläche.

Eine Korrelation der Haftfestigkeit von Beschichtungen mit der Oberflächenenergie des Substrates wurde zwar in vielen Untersuchungen bestätigt, jedoch wird auch darauf hingewiesen, dass eine hohe Oberflächenenergie eine notwendige, aber noch keine hinreichende Bedingung für gute Haftung sei [180]. Eine hohe freie Energie der Oberfläche verbessert die Benetzbarkeit mit Flüssigkeiten, was den zur Ausbildung fester Bindungen nötigen, engen Kontakt der Bindungspartner sicherstellt (siehe 2.5). Dass das Verhalten eines kondensierenden Dampfes (wie es bei der Vakuumbedampfung der Fall ist) nicht mit der Benetzung durch Flüssigkeiten gleichgesetzt werden kann, ist schon allein durch die hohen Energien der auftreffenden Dampfteilchen begründet, während die kinetische Energie von Molekülen in einer Flüssigkeit sehr gering ist. Es ist daher nicht anzunehmen, dass eine Ermittlung der polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenenergie durch Kontaktwinkelmessung mit Flüssigkeiten eine Aussage über die Haftfestigkeit einer im Vakuum aufgedampften Schicht zulässt. Nach *Schultz* und *Nardin* [100, 168] gibt der disperse Anteil der Oberflächenenergie die Dispersionskräfte (*London-Wechselwirkungen*), der polare Anteil alle Nichtdispersionskräfte, wie z.B. die *Keesom-* und *Debye-Wechselwirkungen* oder auch die *Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen* wider. Da es sich hierbei durchweg um Sekundärbindungen bzw. Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen handelt (siehe Tab. 3 in 2.5.2), kann die Ausbildung von Primärbindungen (z.B. kovalente Bindungen) nicht mit der Oberflächenenergie korreliert werden. Wie in vielen Untersuchungen von Beschichtungen auf Polymeren nachgewiesen wird (siehe 2.5.4) steht eine hohe Schichthaftung meist aber in Zusammenhang mit der Ausbildung chemischer Bindungen in der Grenzfläche. Die Benetzbarkeit mag generell für die Ausbildung fester Bindungen zwischen Flüssigkeit und Festkörper (wie z.B. Klebeverbindungen) von entscheidender Bedeutung sein, für die Kondensation eines Dampfes auf einer Festkörperoberfläche sind die Randbedingungen für das Aufwuchsverhalten aber nach wie vor nur zum Teil geklärt [12, 169].

Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die sehr haftfeste Anbindung einer aufgedampften Schicht durch kovalente Bindungen theoretisch auch auf einem Substrat mit geringer Oberflächenenergie möglich ist. Die in Tab. 14 gezeigten Versuche zur Abscheidung hafter Oxidschichten auf nicht vorbehandelten Polymeroberflächen bestätigen diese Vermutung. Wie schon erwähnt, müssen für die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Schicht und Substrat radikalische Angriffsstellen auf der Substratoberfläche vorhanden sein [57]. Es ist anzunehmen, dass Schichtatome, denen durch hohe Verdampfungstemperaturen (siehe Tab. 15) viel kinetische Energie zugeführt wurde (wie z.B. bei der Verdampfung von Metalloxiden), das Vermögen besitzen, beim Auftreffen auf das Kunststoffsubstrat Bindungen in den Makromolekülen zu spalten und Hauptvalenzbindungen mit dem Polymer einzugehen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass Schichten aus reinen Metallen wie z.B. Al oder Cu, die sehr niedrige Schmelz- und Verdampfungstemperaturen besitzen (Tab. 15), auf unvorbehandelten Kunststoffsubstraten nur geringe Haftfestigkeiten aufweisen [170]. *Burkstrand* konnte zeigen, dass Metallschichten, deren Atomen bei der Verdampfung hohe kinetische Energien zugeführt wurden (z.B. durch Sputtern), mehr zur Bildung kovalenter Bindungen tendierten als thermisch verdampfte und damit weniger energiereiche Schichtatome [116].

Schichtsubstanz	Schmelzpunkt in °C	Temperatur in °C bei Dampfdruck 10^{-2} mbar
Al	660	1140
Cu	1083	1240
SiO ₂	1713	2000
TiO ₂	1775	2000
Ta ₂ O ₅	1880	2000

Tab. 15: Schmelzpunkte und Verdampfungstemperaturen verschiedener Schichtsubstanzen nach [171]

Wie aus den in 2.5.4 aufgeführten Untersuchungen zu entnehmen, ist die kovalente Anbindung von Schichtatomen oder -molekülen an ein Kunststoffsubstrat sowohl durch Bindungen über den, in Oxidschichten oder in der Polymerstruktur vorhandenen Sauerstoff, als auch direkt an Kohlenstoffatome der Polymerkette möglich. Bei den haftfesten, in Tab. 14 gezeigten, Titandioxidschichten auf PMMA kann angenommen werden, dass es zur Ausbildung von C-O-Ti - oder C-Ti - Bindungen an der Grenzfläche kommt. Die Anbindung der Schichtatome auf den unpolaren Zeonex-Substraten kann über, durch Aktivierung der Oberfläche eingebrachte, Sauerstofffunktionalitäten (Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxylgruppen) oder wiederum direkt an die Kohlenstoffkette erfolgen.

4.1.3 Einfluss von Ionenbeschuss und Strahlung eines Plasmas

Wurde vor dem Aufdampfen der haftfesten TiO₂-Schicht eine Plasmavorbereitung mit der zur Ionenstützung verwendeten APS-Quelle angewendet, verringerte sich die Haftung dieser Schicht auf PMMA schon nach kurzer Behandlungszeit (Tab. 16). Nach einigen Minuten Plasmaeinwirkung ließ sich eine danach aufgedampfte Schicht sogar vollständig vom PMMA-Substrat ablösen. Der Vergleich mit der unverändert hohen Haftfestigkeit auf Zeonex belegt erneut den Einfluss PMMA-typischer Grenzflächenreaktionen auf die Haftung.

	GKW auf PMMA	GKW auf Zeonex
ohne Vorbehandlung	0/0	0/0
Ar-Plasma 5 s	0/5	0/0
Ar-Plasma 300 s	5/5	0/0

Tab. 16: Gitterschnittkennwerte von 100 nm dicken TiO₂-Schichten (WV, keine Ionenstützung) nach Ar-Plasmavorbereitung mit der APS-Ionenquelle

Da das hier verwendete APS-Plasma als Niederdruckplasma sowohl kurzwellige Strahlung als auch energiereiche Ionen emittiert (siehe 2.3), stellt sich die Frage, welche dieser Emissionen für die gezeigte Verringerung der Schichthaftung verantwortlich ist. Es ist anzunehmen, dass der in Tab. 16 gezeigte Effekt der Haftverminderung durch bereits wenige Sekunden Plasmabehandlung überwiegend auf die Wirkung hochenergetischer Ionen, die auf

die PMMA-Oberfläche auftreffen, zurückzuführen ist. Für eine Schädigung durch kurzwellige Strahlung ist eine Behandlungszeit von nur 5 s zu kurz, wie aus Tab. 17 (letzter Versuch) hervorgeht. *Gröning* [67] ist der Meinung, dass der Einfluss der Ionen aus einem Ar-Plasma für eine Oberflächenmodifizierung von PMMA der dominierende Faktor ist. Untersuchungen von *Holländer* [68] kamen dagegen zu dem Ergebnis, dass bei Plasmabehandlungen von Polymeren bis zu 80 % der Oberflächenreaktionen von VUV-Strahlung ausgelöst werden. *Fozza et al.* [73] fanden hohe Ätzraten für PMMA unter dem Einfluss von Vakuum-UV-Bestrahlung.

In der nächsten Versuchsreihe wurde daher der Einfluss vom Plasma emittierter Strahlung auf die Oberflächendegradation und damit auf die Haftfestigkeit einer nachfolgend aufgedampften Schicht untersucht. Dazu wurden die Kunststoffproben bei der Plasmavorbehandlung mit „Gläsern“, die unterschiedliche Absorptionskanten im VUV-Bereich aufweisen, abgedeckt. In Abb. 24 sind die Transmissionsspektren einer Calciumfluorid (CaF_2)-Scheibe sowie eines Quarzglas im Spektralbereich von 120 nm – 220 nm dargestellt.

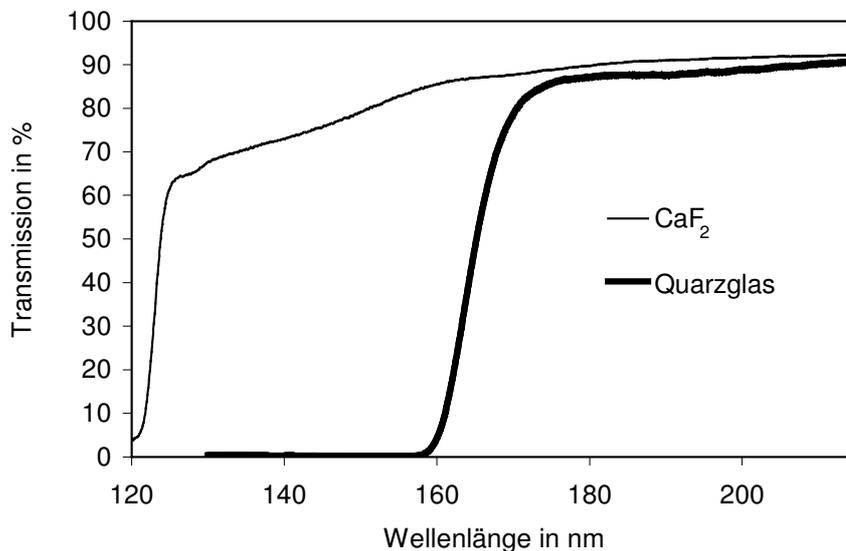


Abb. 24: VUV-Transmission von CaF_2 und Quarzglas (Dicke jeweils 1 mm)

In Tab. 17 ist der Einfluss des transmittierten Wellenlängenbereichs der Strahlung auf die Haftfestigkeit einer danach aufgedampften TiO_2 -Schicht gezeigt. Wird die PMMA-Probe während der Plasmavorbehandlung mit einem Quarzglas (Absorptionskante ~ 165 nm) abgedeckt, kommt es nicht zu einer Schädigung der Acrylatoberfläche. Proben, die mit einer CaF_2 -Scheibe (Absorptionskante ~ 125 nm) abgedeckt waren, zeigten dagegen eine deutliche Verringerung des Haftvermögens für die nachfolgend abgeschiedene Schicht. Die Verwendung von Ar/O_2 als Plasmagas simuliert hierbei die Bedingungen, wie sie bei einer ‚realen‘ Schichtabscheidung auftreten.

Es lässt sich schlussfolgern, dass kurzwellige Strahlung mit Wellenlängen < 165 nm zu Modifikationen auf PMMA-Oberflächen führt, die sich haftvermindernd auswirken. Durch das aus der Literatur bekannte Verhalten als „positiver Resist“ unter dem Einfluss energiereicher Strahlung (siehe 2.4.2) kann angenommen werden, dass es auf der PMMA-Oberfläche zu Kettenabbaureaktionen kommt.

		GKW auf PMMA	GKW auf Zeonex
ohne Vorbehandlung		0/0	0/0
300 s Ar/O ₂ - Plasma- vorbehandlung	nicht abgedeckt	5/5	0/0
	mit Quarzglas abgedeckt	0/0	0/0
	mit CaF ₂ -Scheibe abgedeckt	0/5	0/0
5 s Ar-Plasma- vorbehandlung	mit CaF ₂ -Scheibe abgedeckt	0/0	0/0

Tab. 17: Gitterschnittkennwerte von 100 nm dicken TiO₂-Schichten (WV, keine Ionenstützung) nach Plasmavorbehandlungen, bei denen die Proben mit unterschiedlichen Gläsern abgedeckt waren

Dabei ist jedoch anzumerken, dass es sich hier nur um die Wirkung der während des Beschichtungsprozesses von der Plasmaionenquelle emittierten Strahlung handelt. Selbstverständlich kann Kettenspaltung und Ablation bei Polymethylmethacrylat auch durch intensives Laserlicht längerer Wellenlängen (z.B. 248 nm) hervorgerufen werden, eine Methode, die zur Strukturierung dieser Kunststoffe weit verbreitet ist [86, 87]. Die Quantenausbeute für Kettenspaltung ist in diesem Wellenlängenbereich aber laut *Fozza et al.* [172] um Größenordnungen niedriger als im VUV. Degradation und Ablation sind deshalb nur mit sehr hohen Intensitäten über die Erzeugung von ‚Incubation Sites‘, d.h. einer Vorschädigung möglich. Die verschiedenen Emissionen eines Niederdruckplasmas (kurzwellige Strahlung und energiereiche Teilchen) können unterschiedliche Auswirkungen in einem plasmagestützten Bedampfungsprozess haben. Hochenergetische Teilchen können schon durch eine nur wenige Nanometer dünne Schicht wirkungsvoll von der Substratoberfläche abgeblockt werden [1]. In diesem Falle wäre ein verzögertes Einsetzen der Plasmaionenquelle beim Aufdampfen der ersten Schicht ausreichend, um eine Schädigung, die zum Haftversagen führt, zu vermeiden. Mit dieser Maßnahme ist aber eine vollständige Absorption kurzwelliger Strahlung, aufgrund der geringen Schichtdicke und der relativ geringen Absorptionskoeffizienten der hier verwendeten oxidischen Schichtsubstanzen in diesem Wellenlängenbereich, nicht möglich (siehe Modell Abb. 25). Energiereiche Strahlung durchdringt die Schicht und führt bei einem PMMA-Substrat zum Kettenabbau im Grenzflächenbereich, wodurch die Haftfestigkeit der aufgetragenen Schicht verringert wird.

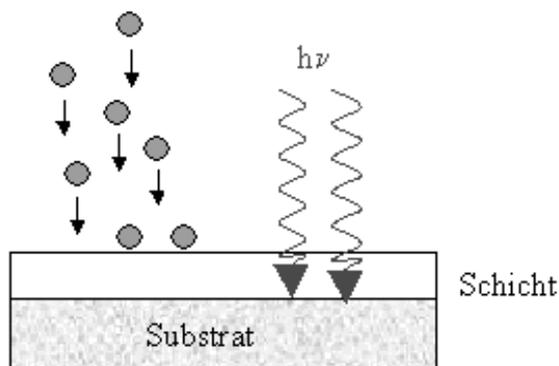


Abb. 25: Modell der unterschiedlichen Wirkungsweisen von Ionenbeschuss (links) und UV-Strahlung (rechts) auf ein Substrat mit einer dünnen aufgedampften Oxidschicht

Die Tatsache, dass ein zur Ionenstützung im Beschichtungsprozess benutztes Plasma nicht nur durch den Teilchenbeschuss, sondern auch durch emittierte Strahlung kurzer Wellenlängen das Haftvermögen einer PMMA-Oberfläche stark verringern kann, fand bisher in der Literatur wenig Beachtung. Nur die Untersuchungen von Fozza [172] zeigen den kettenabbauenden Einfluss von VUV-Strahlung auf einer PMMA-Oberfläche deutlich auf. Seine Schlussfolgerung, dass VUV-Strahlung während plasmagestützten Beschichtungsprozessen zur Ausbildung einer Grenzflächenschicht führen kann, ist allerdings sehr allgemein.

4.1.4 Einfluss der VUV-Emissionen bei der Elektronenstrahlverdampfung

Ein noch schwerwiegenderes Problem für eine haftfeste PMMA-Beschichtung stellt der Einfluss der Emissionen der Elektronenstrahlverdampfer auf das Substrat dar. Es ist bekannt, dass es beim Einsatz eines Elektronenstrahls zur Verdampfung des Schichtmaterials unter anderem zur Emission sehr hochenergetischer Strahlung bis in den Röntgenbereich kommen kann. Aufdampfanlagen mit Elektronenstrahlverdampfern sind daher so ausgestattet, dass das Bedienpersonal gegen derartige Strahlung während des Betriebs der Anlage abgeschirmt wird [173]. Dass diese energiereichen Emissionen Grenzflächenreaktionen auf den zu beschichtenden Kunststoffsubstraten auslösen können, fand bisher in der Literatur keine Beachtung. In 4.1.3 wurde gezeigt, dass die Einwirkung eines zur Ionenstützung verwendetes Plasmas die haftfeste Anbindung einer Schicht auf PMMA verhindert. Wäre das Plasma die einzige Einflussgröße, müsste eine ungestützt aufgedampfte Schicht gut auf PMMA haften. Tab. 18 zeigt die nach wie vor ungenügende Haftfestigkeit von Oxidschichten, die mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden wurden, selbst bei Verzicht auf Plasmaionenstützung.

	GKW auf PMMA	GKW auf Zeonex
SiO ₂ -Schicht, 1 µm Dicke, ESV, keine Ionenstützung	5/5	0/0
TiO ₂ -Schicht, 100 nm Dicke, ESV, keine Ionenstützung	5/5	0/0

Tab. 18: Gitterschnittkennwerte elektronenstrahlverdampfter Schichten ohne Plasmaionenstützung auf PMMA und Zeonex

Bei Beschichtungsversuchen nach Vorbehandlung mit den Emissionen eines laufenden Elektronenstrahlverdampfers auf Tantalpentoxid zeigte sich, dass auch bei der geringen eingestellten Leistung und relativ kurzer Behandlungszeit die Emissionen des Verdampfers ausreichen, um eine Verringerung der Schichthaftung einer nachfolgend durch Widerstandsverdampfung auf PMMA aufgetragenen TiO₂-Schicht herbeizuführen (Tab. 19). Nach einer Vorbehandlungszeit von 300 s kommt es sogar zur völligen Schichtablösung. Der Vergleich mit der sehr guten Schichthaftung einer identisch behandelten Zeonex-Probe bestätigt, dass die Ursache für das Haftversagen eine für PMMA typische Grenzflächenreaktion sein muss.

	GKW auf PMMA	GKW auf Zeonex
ohne Vorbehandlung	0/0	0/0
nach ESV 60 s	0/3	0/0
nach ESV 300 s	5/5	0/0

Tab. 19: Gitterschnittkennwerte von 100 nm dicken TiO₂-Schichten (WV, keine Ionenstützung) nach Einwirkung der Emissionen eines ESV

Die genaue Art der Emissionen eines Elektronenstrahlverdampfers sind nicht vollständig untersucht. Es ist anzunehmen, dass sowohl schnelle Elektronen als auch Ionen sowie kurzwellige Strahlung emittiert werden [174]. Eine Versuchsreihe zur Untersuchung der Strahlungsemission bei der Verdampfung zeigt Tab. 20. Dazu wurden auf widerstandsverdampfte TiO₂-Schichten durch Elektronenstrahlverdampfung Schichten aus unterschiedlichen Substanzen abgeschieden. Die TiO₂-Unterschicht soll dabei gleiche Bedingungen für die Bindungen in der Grenzfläche Substrat - Schicht herstellen, gleichzeitig wird dadurch ein Einfluss während der Verdampfung emittierter Teilchen auf das Substrat ausgeschlossen. Bei der Abscheidung der ESV-Schichten (SiO₂, TiO₂, Ta₂O₅, Al₂O₃) wurde durch gleiche Beschichtungsraten eine Übereinstimmung der Einwirkdauer, der während der Verdampfung dieser Schicht emittierten Strahlung, auf die Substrate realisiert. Die auf die ESV-Schicht wiederum durch Widerstandsverdampfung aufgebrachte TiO₂-Deckschicht soll eine einheitliche Oberfläche für den Klebebandabzugstest gewährleisten, da die Schichthaftung im Abreissversuch auch immer von der Haftung des Klebebandes auf der Schichtoberfläche abhängt. Zusätzlich zu den Haftfestigkeiten wurden die Spannungen der einzelnen Schichtpakete ermittelt, um einen Einfluss der in der Grenzfläche Schicht-Substrat wirkenden Scherkräfte auf die Schichthaftung ausschließen zu können. Die Ergebnisse in Tab. 20 zeigen, dass die Art der elektronenstrahlverdampften Schichtsubstanz einen Einfluss auf die Haftfestigkeit des gesamten Schichtsystems auf einem PMMA-Substrat haben muss. Während die Verdampfung von Ta₂O₅ eine deutliche Verringerung der Haftung des Schichtpakets nach sich zog, war bei Al₂O₃ als ESV-Schicht die Haftung, trotz höherer Schichtspannungen, sehr gut. Sowohl SiO₂ als auch elektronenstrahlverdampftes TiO₂ führten zu geringen Ablösungserscheinungen der Beschichtungen vom PMMA-Substrat (siehe auch Abb. A2 im Anhang). Wie schon in den vorangegangenen Versuchen wurden Zeonex-Proben in allen Chargen mitbeschichtet. Die sehr hohen Verbundfestigkeiten aller aufgetragenen Systeme auf diesem Substrat sind ein Beleg dafür, dass das Haftversagen auf den PMMA-Substraten nicht durch mangelnde intrinsische Festigkeit der Schichtsysteme verursacht sein kann.

Substanz WV Substanz ESV Substanz WV	40 nm TiO ₂ 100 nm SiO ₂ 40 nm TiO ₂	40 nm TiO ₂ 100 nm TiO ₂ 40 nm TiO ₂	40 nm TiO ₂ 100 nm Ta ₂ O ₅ 40 nm TiO ₂	40 nm TiO ₂ 100 nm Al ₂ O ₃ 40 nm TiO ₂
Schichtspannung gem. auf Kunststoff in MPa	125 ± 20 (Zug)	169 ± 2 (Zug)	67 ± 10 (Zug)	133 ± 20 (Zug)
Haftung auf PMMA	0/2	0/3	0/5	0/0
Haftung auf Zeonex	0/0	0/0	0/0	0/0

Tab. 20: Gitterschnittkennwerte und Schichtspannung verschiedener WV-ESV-WV Schichtsysteme

Aus den Ergebnissen in Tab. 20 kann gefolgert werden, dass es bei der Elektronenstrahlverdampfung anscheinend zu stark unterschiedlichen Emissionen kurzweiliger Strahlung in Abhängigkeit von der Schichtsubstanz kommt. In Anbetracht der Tatsache, dass Aluminiumoxid (Al₂O₃) eine höhere Verdampfungstemperatur als Ta₂O₅ besitzt, muss nach dem *Stefan-Boltzmann-Gesetz* von einer höheren Gesamtstrahlungsleistung ($P \sim T^4$) des Al₂O₃ im Vergleich zum Ta₂O₅ ausgegangen werden. Betrachtet man nun die, durch Einwirkung der Strahlungsemissionen bei der ESV der Substanzen, hervorgerufenen Degradationseffekte an einer PMMA-Oberfläche (siehe Tab. 20), kommt man zu dem Schluss, dass eine hohe Gesamtstrahlungsemission nicht unbedingt hohe Strahlungsintensitäten im VUV-Bereich zur Folge haben muss. Vielmehr ist zu vermuten, dass Substanzen, die als Schicht abgeschieden geringe Absorption in einem bestimmten Wellenlängenbereich zeigen, bei der ESV in genau diesem Wellenlängenbereich nur wenig Strahlung emittieren. Diese Schlussfolgerung wird auch durch das *Kirchhoffsche Strahlungsgesetz*, das besagt, dass das Verhältnis aus Emission und Absorption bei derselben Wellenlänge gleich ist, bestätigt.

$$\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} = I_{em}(\lambda) \quad (\text{Gleichung 25})$$

Demzufolge müsste die Elektronenstrahlverdampfung von Fluoriden, die meist sehr geringe Absorptionskoeffizienten im VUV-Bereich besitzen, weitgehend ohne die Emission kurzweiliger Strahlung möglich sein. In einer Versuchsreihe konnten sowohl Magnesiumfluorid als auch Lanthanfluorid in Schichtdicken von über 200 nm durch ESV haftfest auf PMMA abgeschieden werden. Wie in 4.3.2 detaillierter ausgeführt, sind ungestützt und kalt aufgedampfte Fluoridschichten aber mechanisch instabil und daher zum Einbau in Schichtsysteme nicht geeignet.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten zu dem Schluss, dass eine haftfeste Anbindung bestimmter elektronenstrahlverdampfter Oxidschichten auf PMMA durch die bei der Verdampfung emittierte Strahlung und die dadurch bewirkte Oberflächendegradation des Substrats unmöglich gemacht wird. Dieser Effekt tritt vor allem zu Beginn der Abscheidung auf, da die aufgewachsene Schicht zu diesem Zeitpunkt noch nicht die zu einer weitgehenden Absorption der Strahlung notwendige Dicke besitzt.

4.2 Eigenschaften der Substratoberflächen nach beschichtungsrelevanten Behandlungen

4.2.1 Einfluss der Behandlungen auf die Oberflächenenergie

In Tab. 21 sind die Oberflächenenergien der verwendeten Kunststoffsubstrate im unbehandelten Zustand gegenübergestellt. Diese wurden aus Kontaktwinkelmessungen nach der OWRK-Methode ermittelt. Es zeigte sich, dass der polare Anteil der Oberflächenenergie für PMMA deutlich höher als der des Zeonex ist, was die Polarität der funktionellen Gruppen (C=O, C-O-C) des Polyacrylats widerspiegelt. Die Gesamtoberflächenenergie des Polycycloolefins Zeonex liegt mit 31 mN/m in dem für Polyolefine (wie z.B. PP) üblichen Bereich. Die Schwankungsbreite dieser Werte unterliegt der durch die Auswertung mittels der Regressionsgeraden bedingten Fehlerfortpflanzung, übersteigt aber nach [175] 10 % des Wertes nicht. Die in der Tabelle angegebenen Schwankungsbreiten sind die berechneten maximalen Abweichungen.

	PMMA	Zeonex
Oberflächenenergie in mN/m	42 ± 2	$31 \pm 1,5$
polarer Anteil in mN/m	$12 \pm 0,5$	$2 \pm 0,1$
dispersiver Anteil in mN/m	$30 \pm 1,5$	$29 \pm 1,4$

Tab. 21: Oberflächenenergie unbehandelter PMMA- und Zeonex-Proben, ermittelt aus Kontaktwinkelmessungen nach der OWRK-Methode

Für Kunststoffoberflächen ist nach einer Plasmabehandlung erfahrungsgemäß [133] eine Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie zu erwarten, während der dispersive annähernd gleich bleibt. Es wurde das zur Vorbehandlung der Substrate verwendete Argon-Plasma mit Ionenenergien von ~ 80 eV unter Variation der Behandlungszeit auf PMMA und Zeonex angewendet. Mit den, durch Aufbringen von Glyceroltropfen ermittelten Kontaktwinkeln konnten unter Verwendung der als konstant angesehenen dispersiven Anteile aus Tab. 21 die polaren Oberflächenenergieanteile berechnet werden. In Abb. 26 sind die polaren Anteile nach verschiedenen Plasmabehandlungszeiten mit der APS-Ionenquelle aufgetragen. Für Zeonex stieg die Oberflächenenergie schon nach 5 s Behandlungszeit stark an, während die Energie einer PMMA-Oberfläche erst bei längerer Plasmaeinwirkung deutlich erhöht werden konnte. Insgesamt war aber der Oberflächenenergiewert des PMMA nach 300 s Behandlungszeit genauso hoch wie der des Zeonex, da dieser auch bei verlängerter Plasmabehandlung annähernd konstant blieb. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen von jeweils sechs Winkelmesswerten, umgerechnet auf Oberflächenenergien, wieder.

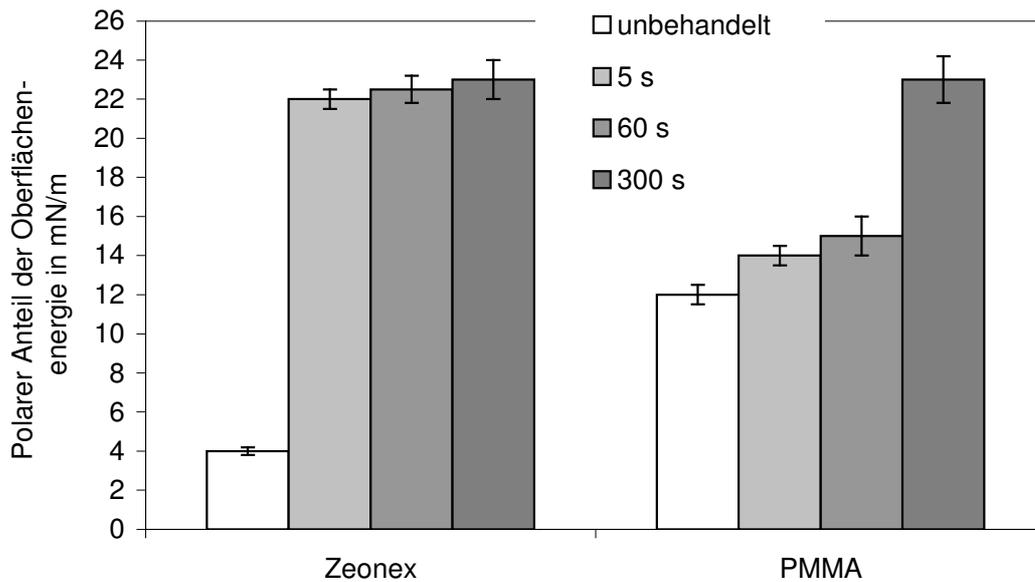


Abb. 26: Polarer Anteil der Oberflächenenergie nach unterschiedlich langen Vorbehandlungen mit einer APS-Ionenquelle (Ar-Ionen, max. Ionenergie ≈ 80 eV)

Die schnellere Aktivierbarkeit der Zeonex- im Vergleich zur PMMA-Oberfläche findet Bestätigung in Untersuchungen von *Gerenser* [64], der die Anbindung funktioneller Gruppen an unterschiedliche Kunststoffe bei einer Plasmabehandlung untersuchte. Er zeigte, dass die Gesamtmenge aus einem Plasma angebundener Spezies bei Polyolefinen > PC > PMMA ist und diese mit dem polaren Anteil der Oberflächenenergie korrelierte.

Im Gegensatz zu verschiedenen Niederdruck-Plasmabehandlungen fand der Einfluss der Emissionen eines Elektronenstrahlverdampfers auf Polymersubstrate in der Literatur bisher keine Beachtung. Aus Abb. 27 wird die Änderung der polaren Anteile der Oberflächenenergie nach Einwirkung der Emissionen eines Elektronenstrahlverdampfers deutlich. Da hier, wie bei der Plasmabehandlung, die dispersiven Anteile der Oberflächenenergie gleich blieben und sich nur der polare Anteil änderte, ist die Zunahme des polaren Anteils gleich der Zunahme der Gesamtoberflächenenergie. Wie bei den Plasmabehandlungen (Abb. 26) nahm die Energie der Zeonex-Oberfläche deutlich zu, während sich für PMMA nur eine geringfügige Änderung ergab. Durch XPS-Untersuchungen dieser Oberflächen (siehe 4.2.2) wurde allerdings eine geringe Belegung mit Ta_2O_5 , nachgewiesen, die für eine erhöhte Energie der Oberfläche mit verantwortlich sein dürfte. Da die Oberflächenbedeckung mit Ta_2O_5 bei allen Proben gleich war, der Unterschied in der Zunahme der Oberflächenenergie sich jedoch deutlich unterschied, wurde der Einfluss des abgeschiedenen Oxides zwar als Fehlerquelle eingeschätzt, eine Aktivierung der Zeonex-Oberfläche durch energiereiche Emissionen der Elektronenstrahlverdampfer aber nicht ausgeschlossen.

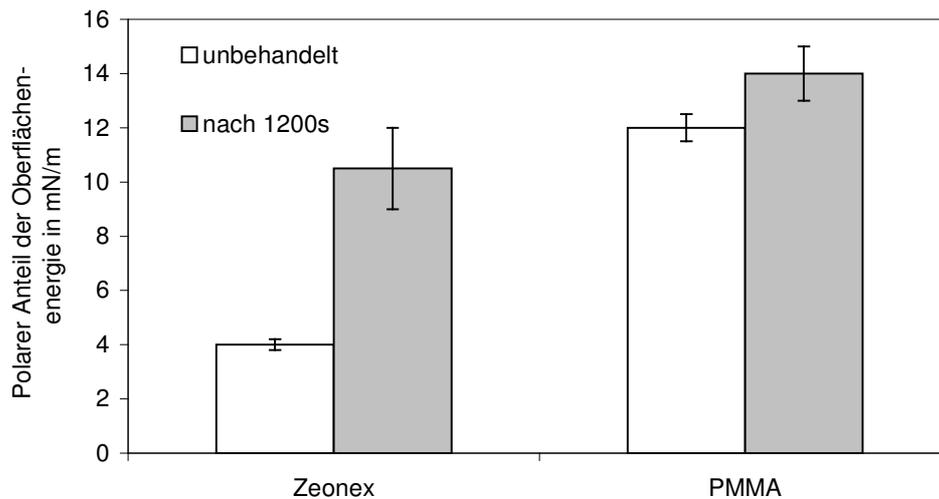


Abb. 27: Polarer Anteil der Oberflächenenergie vor und nach 1200s Einwirkung der Emissionen eines laufenden Elektronenstrahlverdampfers

Anhand der, unter beschichtungsrelevanten Behandlungen erreichten Änderungen der Oberflächenenergie lässt sich keine Aussage über ein eventuelles Kettenabbau- oder Vernetzungsverhalten und damit über die mechanische Festigkeit der Polymergrenzfläche treffen. Es wird aber deutlich, dass in einem Beschichtungsprozess sowohl das zur Ionenstützung verwendete Plasma als auch die Emissionen der Elektronenstrahlverdampfer einen aktivierenden Einfluss auf die Substrate besitzen können. Aus Untersuchungen von *Holländer et al.* ist z.B. bekannt, dass VUV-Strahlung aus einem Niederdruckplasma eine Oxidation der Oberfläche bei Polyolefinen bewirken kann [68].

Einen Einfluss der VUV-Strahlung aus dem hier verwendeten Plasma auf die Oberflächenenergie konnte aber nicht nachgewiesen werden. Bei den mit einer CaF_2 -Scheibe während der Plasmavorbehandlung abgedeckten Proben wurde keine Änderung des Kontaktwinkels festgestellt. Die Emission kurzwelliger Strahlung aus den Elektronenstrahlverdampfern kann aber, zumindest im Falle des Zeonex, eine Aktivierung der Oberfläche durch Plasmavorbehandlung überflüssig machen. Bei einer ionengestützten Bedampfung kann außerdem der ‚direkte‘ Plasmakontakt zu Beginn der Abscheidung eine Polycycloolefinoberfläche schon fast genauso stark aktivieren, wie durch eine minutenlange Vorbehandlung.

In der Literatur ist belegt, dass für die Schichthaftung auf anderen Kunststoffen (z.B. PE, PP) eine hohe Oberflächenenergie der Substrate eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung ist [57, 176]. Betrachtet man die freie Oberflächenenergie der hier verwendeten Polymersubstrate nach längerer Plasmabehandlung (Abb. 26), müsste man zu dem Schluss kommen, dass eine PMMA-Oberfläche genauso gute Hafteigenschaften für nachfolgend aufgebraute Beschichtungen wie Zeonex aufweist. Wie in Tab. 16 (siehe 4.1.3) aber gezeigt wurde, nimmt die Haftfestigkeit einer Titandioxidschicht auf PMMA mit zunehmender Vorbehandlungszeit stark ab, während die Oberflächenenergie zunimmt. Die Höhe der Oberflächenenergie ist somit für eine Beurteilung der erreichbaren Haftfestigkeit von, durch IAD aufgedampfte, Schichten auf PMMA nicht aussagekräftig. Es ist zu vermuten, dass durch die Vorbehandlungen ein „weak boundary layer“ an der Oberfläche des PMMA erzeugt wird, was zwar zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie führt, die Schichthaftung aber negativ beeinflusst.

4.2.2 Chemische Zusammensetzung der Substratoberfläche

4.2.2.1 Nachweis durch Infrarotspektroskopie

Für die hier untersuchten Proben wurde die ATR-Methode verwendet. Das Entstehen neuer Absorptionsbanden bzw. eine Bandenverschiebung nach 300 s Ar-Plasmabehandlung konnte nicht festgestellt werden. Auch im Absorptionsbereich adsorbierter oder gebundener OH-Gruppen (3200 cm^{-1} - 3500 cm^{-1}) wurden keine Veränderungen beobachtet. Die in Abb. 28 dargestellten Subtraktionsspektren vor und nach der Plasmabehandlung zeigen jedoch eine deutliche Abnahme der Intensitäten aller Absorptionsbanden einer PMMA-Probe. Bei einer identisch behandelten Zeonex-Probe waren die Änderungen dagegen nur sehr gering.

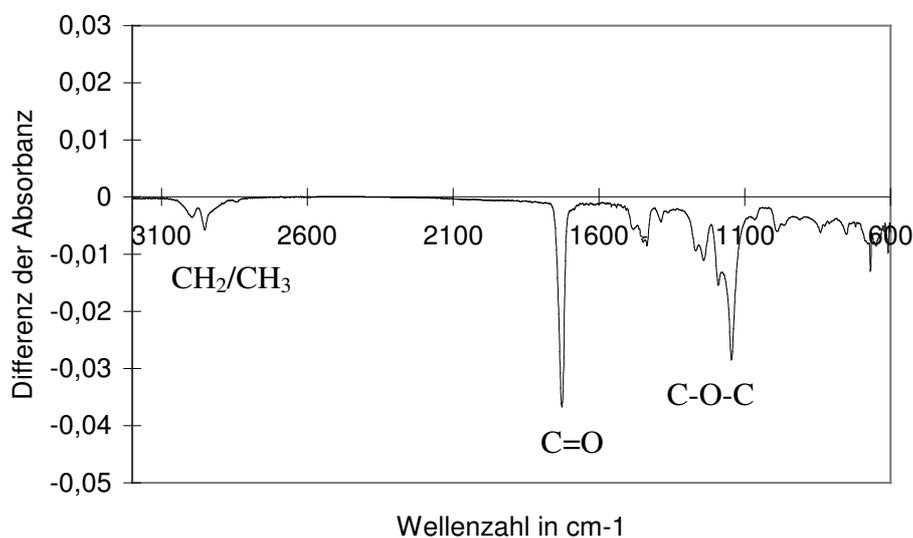


Abb. 28: FTIR-ATR Differenzspektrum einer PMMA-Probe vor und nach 300 s Ar-Plasmabehandlung

Eine mögliche Erklärung für eine Abnahme der Absorptionsbanden bei Messungen mit der ATR-Methode ist eine Dichteverringerng im Oberflächenbereich der Probe. Die Dichteverringerng bzw. die Tiefe einer verringerten Materialdichte ist dabei proportional zu der Abnahme des Absorbanzsignals. Die Abnahme muss jedoch auf die Absorbanzintensität des Gesamtspektrums der jeweiligen Kunststoffprobe bezogen sein. Tab. 22 zeigt einen Vergleich der integrierten Flächen unter den jeweiligen Ausschnitten der Absorbanzspektren vor und nach der Behandlung mit dem Ar-Plasma der APS-Quelle. Daraus geht hervor, dass der Anteil der durch die Plasmabehandlung bewirkten Flächenänderung von 6 % der Absorbanz des Spektrums beim Zeonex allein durch die Abnahme der CH₂-Bandenintensität bewirkt wurde. Beim PMMA dagegen ist die Abnahme von 29 % der Absorbanz nur zu 2 % der Abnahme der CH₂/CH₃-Bandenintensitäten zuzuschreiben, während der überwiegende Teil durch eine Intensitätsabnahme der Carbonyl- und Etherbanden bewirkt wird. Es kann auf eine, gegenüber der Zeonex-Probe, deutlich verringerten Dichte des PMMA-Oberflächenbereiches nach Plasmabehandlung geschlossen werden. Eine Aussage über eine verstärkte Kettenabbaureaktion des PMMA kann aber aus diesem Ergebnis nicht getroffen werden.

Integrierte Fläche in FE	PMMA		Zeonex	
	600 cm ⁻¹ – 3200 cm ⁻¹	2500 cm ⁻¹ – 3200 cm ⁻¹	600 cm ⁻¹ – 3200 cm ⁻¹	2500 cm ⁻¹ – 3200 cm ⁻¹
unbehandelt	12,9	0,7	3,3	2,4
nach 300 s APS- Plasmabehandlung	9,1	0,4	3,1	2,2
Änderung der integrierten Fläche	- 3,8 (29 %)	- 0,3 (2 %)	- 0,2 (6 %)	- 0,2 (6 %)

Tab. 22: Integrierte Fläche der ATR-Infrarotspektren vor und nach 300 s Ar-Plasmabehandlung über alle Banden von 600 cm⁻¹– 3200 cm⁻¹ und über den Absorptionsbereich der CH₂/CH₃-Valenzschwingungen (2500 cm⁻¹ – 3200 cm⁻¹)

Sowohl nach Einwirkung der Emissionen eines Elektronenstrahlverdampfers als auch nach Plasmabehandlung von, durch CaF₂-Scheiben abgedeckte Proben, konnten keine Veränderungen in den ATR-Spektren der beiden Polymere festgestellt werden.

Ein Nachweis von Veränderungen der molekularen PMMA-Struktur nach einer Plasmabehandlung wurde von *Duchatelard et al.* sowie von *Vargo et al.* mit der ATR-FTIR-Spektrometrie versucht [50, 66]. Die Änderungen der Absorbanz waren aber sehr gering und ein Entstehen neuer Absorptionsbanden konnte mit Ausnahme einer Wasserbande nicht beobachtet werden, was die hier gefundenen Ergebnisse bestätigt. Im Gegensatz dazu konnte *Schulz* [10] mit einer speziellen DC-Plasmabehandlung die Molekülstruktur des PMMA in einem breiten Oberflächenbereich so verändern, dass deutliche Bandenverschiebungen in einem FTIR-ATR-Spektrum sichtbar wurden.

Insgesamt ist die FTIR-Spektrometrie, auch bei Verwendung oberflächensensitiver Verfahren wie der ATR-Methode nicht geeignet, die unter den hier verwendeten beschichtungsrelevanten Behandlungen erzeugten chemischen Veränderungen der Polymeroberflächen zu analysieren. Aus einer Betrachtung der Messtiefe und des Signal-Rausch-Verhältnisses [77] läßt sich folgern, dass der chemisch modifizierte Oberflächenbereich eine Tiefe von 10-30 nm nicht überschreitet. Strukturelle Änderungen der Polymeroberflächen waren anhand einer Dichteabnahme nach Plasmabehandlung auszumachen, ein Einfluss kurzweiliger Strahlung aus dem Plasma bzw. dem ESV konnte durch Infrarotspektroskopie jedoch nicht nachgewiesen werden.

4.2.2.2 Nachweis durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) hat eine Analysetiefe von etwa 5 bis 10 nm und ist daher für die Untersuchung von Oberflächenreaktionen um ein Vielfaches sensitiver als die FTIR-Spektrometrie. Aus diesem Grund wurde versucht, chemische Änderungen an den Kunststoffoberflächen nach verschiedenen beschichtungsrelevanten Behandlungen durch XPS-Analysen nachzuweisen. Die Elementzusammensetzung im Oberflächenbereich der Kunststoffproben vor und nach verschiedenen Behandlungen wurde durch die Aufnahme von Übersichtspektren im Energiebereich von 150 eV – 1283 eV untersucht. Aus diesen Spektren konnte durch Integration der elementspezifischen Intensitäten die in Tab. 23 angegebenen

Zusammensetzungen ermittelt werden. Im unbehandelten Zustand erreichten die gemessene Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile der untersuchten Polymere die aus der theoretischen Molekülstruktur berechneten Werte bis auf ± 1 at%. Der sehr geringe Sauerstoffanteil des Polycycloolefins Zeonex spiegelte hier das für Polyolefine typische Fehlen funktioneller Gruppen wider. Schon nach kurzer Plasmavorbehandlung stieg der Sauerstoffanteil der Zeonexoberfläche stark an (von 1 auf 15 at%), die weitere Zunahme (von 15 auf 19 at%) bei längerer Behandlungszeit war dagegen eher gering. Anders das Polyacrylat, hier nahm der Sauerstoffanteil nach 5 s Plasmabehandlung kaum zu, eine deutliche Erhöhung war erst bei längerer Behandlungszeit zu verzeichnen. Nach der Einwirkung der Emissionen des ESV wurde der Sauerstoffanteil beider Oberflächen mehr als nach den Plasmabehandlungen erhöht. Dieses Ergebnis wurde allerdings durch das Abscheiden geringer Mengen Ta_2O_5 während der Vorbehandlung beeinflusst, wie der Nachweis von Tantal-Anteile nach der ESV-Einwirkung belegt. Die Auswertung der hochaufgelösten Messung nach dieser Behandlung wurde daher verworfen.

	PMMA			Zeonex		
	C	O	Ta	C	O	Ta
theoretisch	71	29	-	100	0	-
unbehandelt	72	28	-	99	1	-
nach 5 s APS-Ar-Plasma	71	29	-	85	15	-
nach 300 s APS-Ar-Plasma	66	34	-	81	19	-
nach 1200 s ESV	59	38	3	77	20	3

Tab. 23: Chemische Zusammensetzung der PMMA- und Zeonexoberfläche vor und nach verschiedenen Behandlungen (Angaben in at%)

Diese Ergebnisse stehen weitgehend in Einklang mit den Werten für die Oberflächenenergie vor und nach den verschiedenen Behandlungen (siehe 4.2.1). Die starke Zunahme des Sauerstoffanteils der Zeonex-Oberfläche schon nach kurzer Plasmabehandlung korreliert mit einer deutlichen Erhöhung des polaren Anteils der freien Oberflächenenergie (Abb. 26). Bei PMMA nahmen sowohl der Sauerstoffgehalt als auch die Oberflächenenergie erst bei längerer Plasmabehandlung deutlich zu. Dies deckt sich weitgehend mit Untersuchungen von *Liston* [57] und *Dayss* [177] für Polyolefine, als auch mit *Vargo et al.* [66] für PMMA. Für den Kunststoff Zeonex sollten die Oberflächenreaktionen während einer APS-Plasmavorbehandlung genauer untersucht werden, um Rückschlüsse auf die notwendige Dauer einer Vorbehandlung ziehen zu können. Die Fittung der C1s- bzw. O1s-Unterpeaks aus den hochaufgelösten Messungen am Polycycloolefin Zeonex erfolgte mit drei Gausspeaks variabler Halbwertsbreite, deren energetische Lagen in Tab. 24 angegeben sind. Die Anpassungsrechnung der O1s-Signale erfolgte mit zwei Peaks.

Kohlenstoffbindung	Bindungsenergie in eV
C-C / C-H	285,0
C-O	286,5
C=O	287,9
Sauerstoffbindung	
O-C	533,6
O=C	532,4

Tab. 24: Zuordnung von Bindungsenergien für verschiedene Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome zur Fittung der hochaufgelösten Messung einer plasmabehandelten Zeonex-Probe

Die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen sind im Anhang in Tab. A1 und A2 aufgelistet. Abb. 29 zeigt die prozentualen Änderungen der ermittelten Anteile der hochaufgelösten C1s- und O1s - Subpeaks nach 5 s und 300 s Plasmabehandlung. Schon nach kurzer Behandlungszeit kommt es zu einer weitgehenden Absättigung der Probenoberfläche mit einfach gebundenem Sauerstoff. Bei längerer Behandlungszeit nimmt der Anteil doppelt gebundenen Sauerstoffs in etwa dem Maße zu, wie der einfach gebundene Sauerstoff abnimmt, was auf eine Umwandlung der angebondenen Sauerstofffunktionalitäten schließen lässt, während die Anbindung weiterer Sauerstoffgruppen eher gering ist. Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass bei der Plasmabehandlung des Polycycloolefins Zeonex ähnliche Reaktionen ablaufen, wie sie in den Untersuchungen von *Friedrich* [178], *Liston* [57], *Clark* [59] und *Crimann* [180] für Polyolefine festgestellt wurden. Diese fanden bei der Behandlung von Polyethylen bzw. Polypropylen in einem Mikrowellen- bzw. HF-Plasma ein Sättigungsverhalten bezüglich der Anbindung von Sauerstofffunktionalitäten schon nach 2 - 10 s Plasmaeinwirkung.

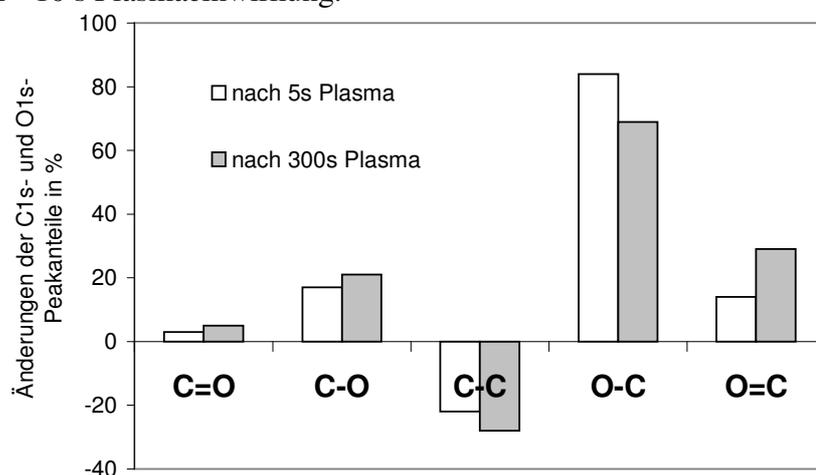


Abb. 29: Änderungen der gefitteten Anteile der C1s- und O1s-Einzelpeaks einer Zeonex-Probe vor und nach Ar-Plasmabehandlung mit der APS-Ionenquelle

Die XPS-Analyse plasmavorbehandelter Zeonex-Substrate zeigt, dass für eine Anbindung sauerstoffhaltiger Gruppen vor der Schichtabscheidung eine lange Plasmavorbehandlung überflüssig ist. Bei einer Bedampfung mit Ionenstützung kann schon die Plasmaeinwirkung zu Beginn des Aufwachsens der Schicht die Polycycloolefinoberfläche weitgehend mit Sauerstofffunktionalitäten absättigen.

Die Degradationsreaktionen einer PMMA-Oberfläche unter ‚direkter‘ Plasmaeinwirkung sind weitestgehend bekannt (siehe 2.3.1). Aufgrund der in 4.1 nachgewiesenen, besonderen Relevanz des Einflusses von VUV-Strahlung auf die Haftfestigkeit von Beschichtungen auf PMMA, sollte für diesen Kunststoff ein Nachweis der chemischen Modifizierung der Oberfläche unter der Strahlungseinwirkung eines Plasmas durchgeführt werden. Da die hochaufgelösten Messungen nach Einwirkung der ESV-Emissionen aufgrund dabei abgeschiedener Schichtsubstanz verworfen werden mussten, wurden Proben, die während einer Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Gläsern abgedeckt waren (siehe Tab. 17 in 4.1.3), charakterisiert. Dabei wurde das Plasma der APS-Ionenquelle benutzt, als Plasmagase wurden Argon und Sauerstoff zugelassen, da die Bedingungen während des Abscheidvorgangs simuliert werden sollten.

Die Auswertung der Übersichtsspektren dieser Proben zeigte, dass die Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte der während der Plasmabehandlung abgedeckten PMMA-Oberflächen nur geringe Änderungen erfuhren. Für die Fittung der C1s-Unterpeaks des PMMA aus den hochaufgelösten Messungen wurden in der Literatur [179] angegebene Bindungsenergien für verschiedene Kohlenstoffatome in der Struktureinheit des Polymethylmethacrylat benutzt. Abb. 30 zeigt die Zuordnung der im Makromolekül vorkommenden Kohlenstoff-Bindungszustände zu den, für die Anpassungsrechnung benutzten C1s Unterpeaks, Tab. 25 die dazugehörigen Bindungsenergien.

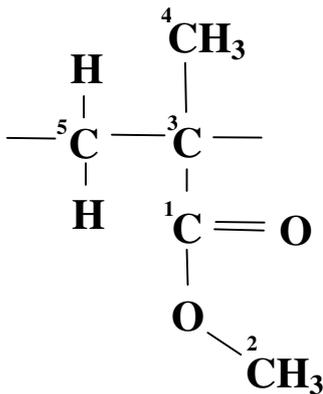


Abb. 30: Molekulare Struktureinheit des PMMA mit Bezeichnung der Kohlenstoffatome für die C1s-Einzelpeaks C 1 bis C 5 nach [179]

Bezeichnung des C1s-Subpeaks	Kohlenstoffbindung	Bindungsenergie in eV
C 1	- <u>C</u> OOCH ₃	288,9
C 2	-COO <u>C</u> H ₃	286,7
C 3	- <u>C</u> (CH ₃)(COOCH ₃)	285,5
C 4/5	- <u>C</u> H ₂ / <u>C</u> H ₃	284,8

Tab. 25: Für die Anpassungsrechnung benutzte Zuordnung von Bindungsenergien verschiedener Kohlenstoffatome innerhalb einer Struktureinheit des PMMA nach [179]

In Abb. 31 sind die gemessenen C1s-Signale der hochaufgelösten Messungen einer unbehandelten Probe im Vergleich mit den, bei unterschiedlicher Abdeckung

plasmabehandelten, Proben dargestellt. Die in der Anpassungsrechnung verwendeten Bindungsenergien sind mit der Bezeichnung des jeweiligen C1s-Subpeaks eingezeichnet. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit sind die einzelnen Spektren höhenversetzt dargestellt.

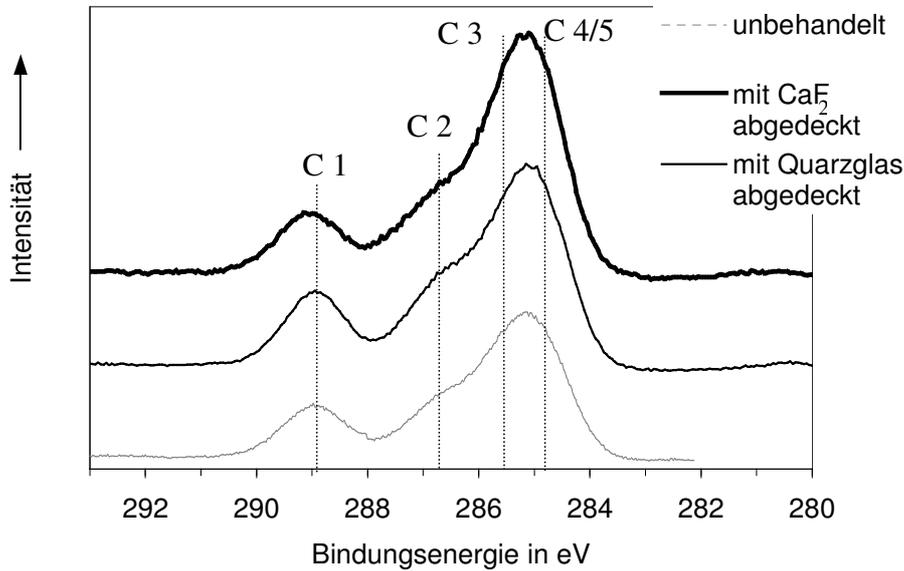


Abb. 31: C1s-Signale der hochaufgelösten Messung einer unbehandelten PMMA-Probe im Vergleich mit 300 s Ar/O₂-plasmabehandelten Proben bei Abdeckung mit einer CaF₂-Scheibe sowie einem Quarzglas

Für den Energiebereich des O1s-Signals wurde mittels hochaufgelöster Messungen die in Abb. 32 dargestellten Spektren erhalten. Die hier für den Fit benutzten Bindungsenergien von einfach bzw. doppelt gebundenem Sauerstoff sind aus Tab. 24 ersichtlich.

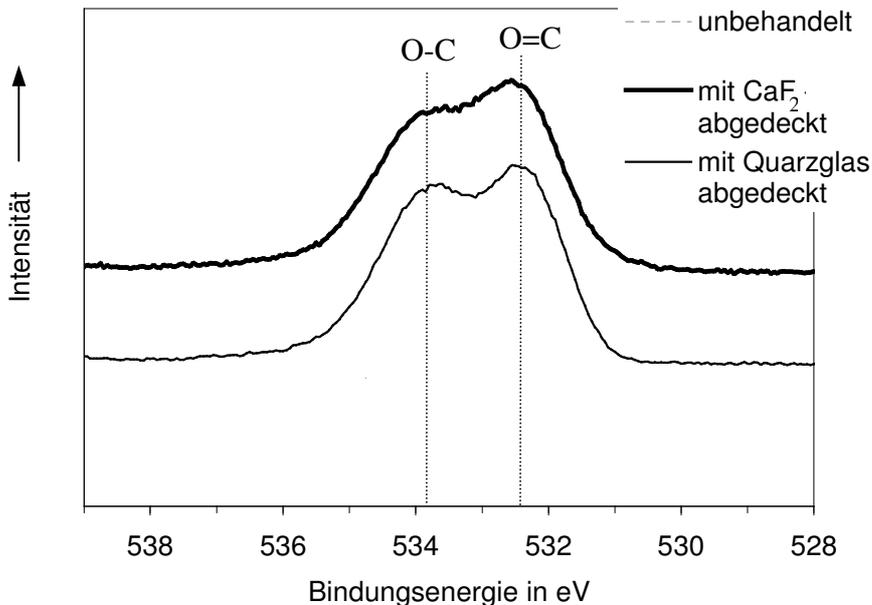


Abb. 32: O1s-Signale der hochaufgelösten Messung einer unbehandelten PMMA-Probe im Vergleich mit 300 s Ar/O₂-plasmabehandelten Proben bei Abdeckung mit einer CaF₂-Scheibe sowie einem Quarzglas

Die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen befinden sich im Anhang in Tab. A3 und A4. Abb. 33 zeigt die prozentualen Änderungen der ermittelten Anteile der hochaufgelösten C1s- und O1s-Einzelpeaks. Die Änderungen aller Bindungsanteile bei der mit einem Quarzglas abgedeckten Probe sind nach der Plasmaeinwirkung sehr gering ($\leq 1\%$), was darauf schließen lässt, dass die von dem Glas transmittierte Strahlung mit $\lambda > 165$ nm so gut wie keine Oberflächenreaktionen auslöst. Bei Abdeckung mit einer CaF₂-Scheibe (Absorptionskante 125nm) zeigten sich dagegen deutliche Änderungen nach der Plasmabehandlung. Es kam zu einem Rückgang der Kohlenstoffanteile der Methylestergruppe (C 1 bis C 3), während der Anteil der an der Hauptkette befindlichen Ethylen- bzw. Methylenbindungen (C 4/5) deutlich stieg. Der Anteil einfach gebundenen Sauerstoffs (O-C) nahm in etwa dem Maße ab, wie der doppelt gebundene Sauerstoffanteil (O=C) zunahm. Diese Änderungen wurden durch die Einwirkung von Strahlung im Wellenlängenbereich von 125 nm bis 165 nm bewirkt und belegen die chemische Modifizierung einer PMMA-Oberfläche durch den Einfluss von VUV-Bestrahlung.

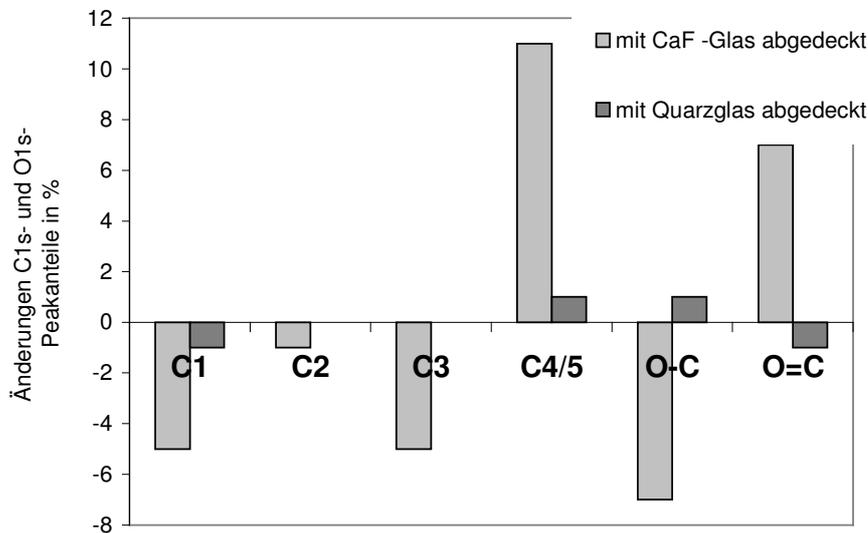


Abb. 33: Änderungen der gefitteten Anteile der C1s- und O1s-Einzelpeaks einer PMMA-Probe nach 300 s Ar/O₂-Plasmabehandlung bei Abdeckung mit einer CaF₂-Scheibe sowie einem Quarzglas

Aus diesen Ergebnissen kann auf eine mögliche Degradation im Oberflächenbereich des Polymethylmethacrylat unter VUV-Bestrahlung geschlossen werden. Die Abnahme aller Kohlenstoffbindungsanteile der Methylester-Seitenkette sowie der Rückgang des einfach gebundenen O1s-Anteils spricht für einen Bindungsbruch am quartären C-Atom und eine Abspaltung der Methacrylatgruppe. Die gleichzeitige Zunahme des zweifach gebundenen Sauerstoffs könnte durch eine Anbindung von Carbonyl (C=O)- oder Epoxygruppen (C-O-C) an den entstandenen, freien Kohlenstoffbindungen erklärt werden.

Eine Abspaltung der Methylestergruppe des PMMA als Reaktion auf die Einwirkung energiereicher Emissionen wurde in verschiedenen Veröffentlichungen bestätigt. *Choi et al.* [97] fanden unter VUV-Bestrahlung Seitenkettenabspaltung bei einer gleichzeitigen Zunahme doppelbindungshaltiger Anteile. Sowohl *Vargo* [66] als auch *Sabbatini* [61], *Gröning* [67] und *Hook* [65] konnten anhand von XPS-Untersuchungen zeigen, dass es unter unterschiedlichen Plasmabedingungen bei PMMA stets zu einer Abspaltung der

Methylestergruppe kommt, was ein abnehmendes O/C-Verhältnis zur Folge hatte. Eine Spaltung der Hauptkette bzw. die Absättigung der entstandenen freien Bindungsarme war dabei jedoch stark von der Zusammensetzung des Plasmagases abhängig. Vargo führte z.B. die Zunahme des einfach gebundenen Sauerstoffanteils nach einer O₂/H₂O-Plasma-Behandlung auf die Anbindung von Hydroxylgruppen (C-O-H) aus dem Plasma zurück.

Mittels der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie war es möglich, die chemische Modifizierung einer PMMA-Oberfläche unter VUV-Bestrahlung nachzuweisen. Ein Vergleich der unter diesen Bedingungen (siehe 4.1.3) erreichten Haftfestigkeiten nachträglich aufgebrachtter Schichten mit der, durch XPS herausgefundenen, chemischen Modifizierung führte zu der Schlussfolgerung, dass es unter VUV-Bestrahlung zu einem Abbau der Seitenketten des Polymers und zur Bildung eines schwach gebundenen Oberflächenbereichs kommt. Eine feste Anbindung der Schicht an die oberste Moleküllage des Polymers ist damit zwar gegeben, das Versagen findet aber im Grenzflächenbereich innerhalb des PMMA-Substrats statt.

4.2.3 Auswirkungen auf die Oberflächentopographie

Aus Untersuchungen von Crimmann [180] an Polypropylen ist bekannt, dass die Rauigkeit der Oberfläche eines Substrates durch eine Plasmabehandlung zunehmen kann. Zudem kann die Haftfestigkeit einer aufgetragenen Beschichtung durch Aufrauung des Substrats erhöht werden. Im Falle der hier durchgeführten beschichtungsrelevanten Behandlungen von PMMA wurde nicht erwartet, dass die Schichthaftung durch eine Erhöhung der Substratrauigkeit verbessert werden kann, da die in 4.2.2.2 erwähnten Kettenabbauprozesse vermutlich das Haftverhalten dominieren. Vielmehr sollte untersucht werden, ob mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) Degradationseffekte der Kunststoffoberfläche analysiert werden können. Dazu wurden Aufnahmen identisch behandelte PMMA- und Zeonex-Oberflächen miteinander verglichen, da aufgrund der Ergebnisse zur Schichthaftung (siehe 4.1) davon ausgegangen wurde, dass es nur bei PMMA zu einem Kettenabbau durch die Behandlung kommt.

Um eine möglichst hohe laterale Auflösung zu erhalten, wurde die Größe des Scanbereiches auf $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ eingeschränkt. Eine Auswertung der Aufnahmen durch Angabe der gemittelten Rauhtiefen erschien nicht sinnvoll, da diese von größeren Unebenheiten der Probenoberfläche dominiert wurde (siehe Aufnahmen der unbehandelten Proben im Anhang Abb. A4 und A5). Das unterschiedliche Auftreten dieser Unebenheiten in den Aufnahmen liegt an der Messposition, die einen zufällig gewählten Ausschnitt der Oberfläche repräsentiert. Als aussagekräftiger wurde daher erachtet, aus Querschnittsaufnahmen die durchschnittlichen Strukturgrößen (Tiefe, Breite) abzulesen.

Ein Einfluss von VUV-Bestrahlung auf die Oberflächentopographie war mittels AFM nicht nachzuweisen. Nach Einwirkung der Emissionen eines ESV, sowie nach Plasma-Behandlungen bei denen die Proben mit unterschiedlichen Gläsern abgedeckt waren (siehe 4.1.3), konnten keinerlei Veränderungen der Oberflächentopographie in den Querschnittsanalysen festgestellt werden. In weiteren Versuchen wurden die Proben 300 s langen APS-Plasmabehandlungen unter Variation der Zusammensetzung des Plasmagases ausgesetzt. Die Ionenenergien wurden dabei durch Einstellung einer ‚BIAS‘-Spannung von 80 V konstant gehalten.

Abb. 34 zeigt Querschnitte von AFM-Aufnahmen einer unbehandelten Zeonex-Probe im Vergleich mit zwei plasmabehandelten Proben (siehe auch Anhang Abb. A4). Hierbei wird deutlich, dass selbst bei einer 300 s langen Plasmabehandlung mit Argon als Plasmagas nur eine sehr geringe Veränderung der Oberflächenstruktur auftritt. Wie in Tab. 26 aufgelistet, kommt es zu einer leichten Vergrößerung der Strukturbreiten, die Tiefe nimmt minimal zu. Deutliche Unterschiede traten jedoch nach einer Behandlung mit einem Ar/O₂-Plasma auf. Bei derselben Behandlungszeit wurden 20-mal größere Strukturturen gemessen.

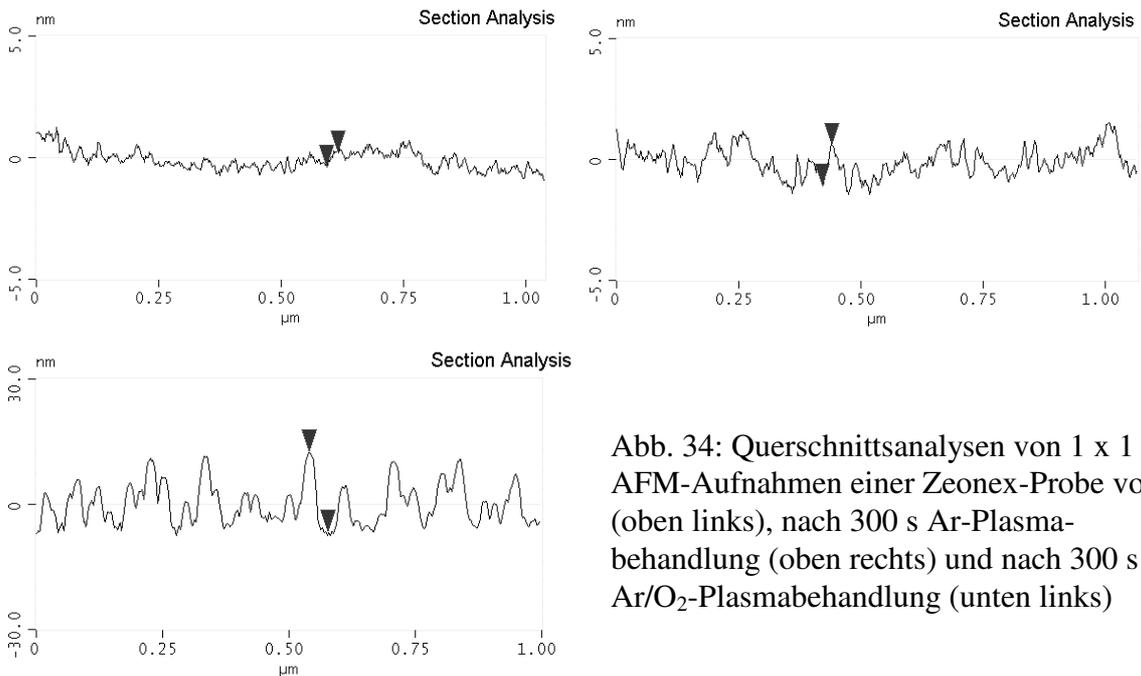


Abb. 34: Querschnittsanalysen von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahmen einer Zeonex-Probe vor (oben links), nach 300 s Ar-Plasmabehandlung (oben rechts) und nach 300 s Ar/O₂-Plasmabehandlung (unten links)

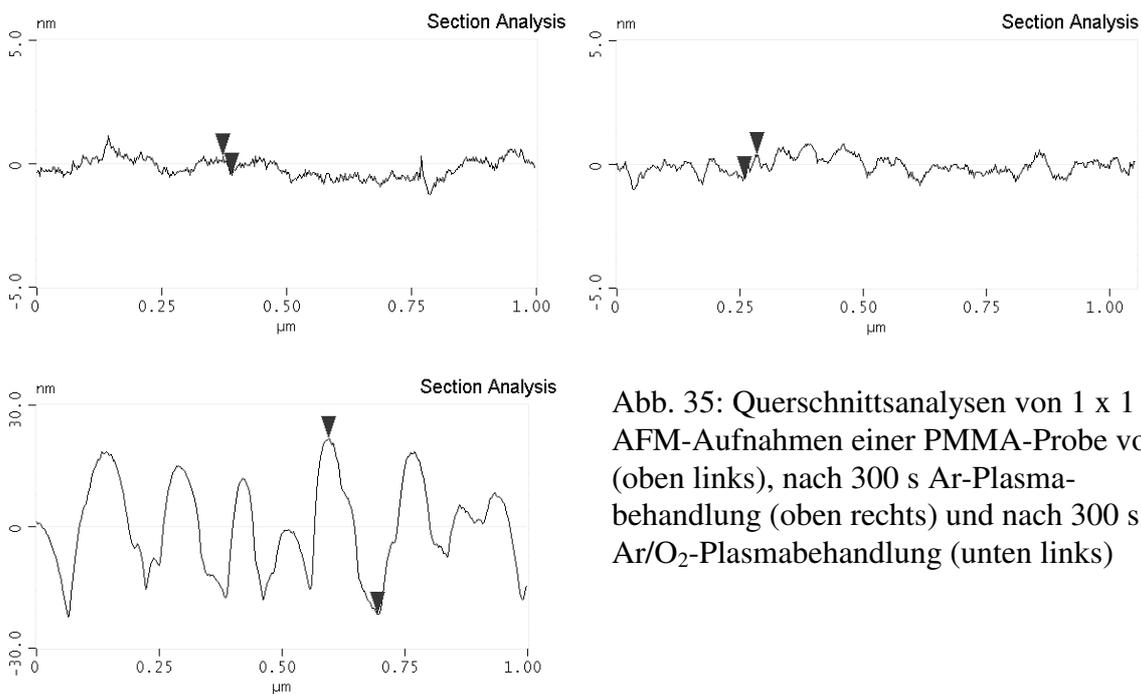


Abb. 35: Querschnittsanalysen von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahmen einer PMMA-Probe vor (oben links), nach 300 s Ar-Plasmabehandlung (oben rechts) und nach 300 s Ar/O₂-Plasmabehandlung (unten links)

Die AFM-Aufnahmen einer unbehandelten, sowie der zwei plasmabehandelten PMMA-Proben sind im Anhang in Abb. A5 aufgeführt. Die Auswertung der Querschnitte aus Abb. 35 zeigt auch bei diesem Kunststoff den nur geringen Einfluss eines Ar-Plasmas auf die Oberflächentopographie. Noch deutlicher als beim Zeonex sind jedoch die Veränderungen der Oberflächenstrukturen nach Ar/O₂-Plasmabehandlung. Wie aus Tab. 26 ersichtlich, werden Strukturen mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 200 nm und einer Tiefe von 90 nm erzeugt. Bemerkenswert sind hierbei die Unterschiede zu der identisch behandelten Zeonex-Probe; die auf PMMA erzeugten Strukturen sind hier etwa 3 - 4 mal größer.

		durchschnittliche Strukturtiefe in nm	durchschnittliche Strukturbreite in nm
Zeonex	unbehandelt	0,6	45
	nach 300 s Ar-Plasma	1,7	50
	nach 300 s Ar/O ₂ -Plasma	20	70
PMMA	unbehandelt	0,8	35
	nach 300 s Ar-Plasma	1	50
	nach 300 s Ar/O ₂ -Plasma	90	200

Tab. 26: Aus AFM-Querschnittsanalysen ermittelte durchschnittliche Geometrie der Oberflächenstrukturen von PMMA- und Zeonex-Proben vor und nach verschiedenen APS-Plasmabehandlungen

Die höhere Ätzrate bei der Behandlung von Polymeren mit einem sauerstoffhaltigen Plasma im Vergleich zu einem Edelgasplasma ist aus der Literatur bekannt [57] und erklärt den unterschiedlichen Einfluss des Ar- und des Ar/O₂-Plasmas auf die Oberflächentopographie. Auch die bei PMMA erreichten, hohen Ätzraten im Vergleich zu anderen Kunststoffen wurden unter verschiedenen Plasmabedingungen bereits dokumentiert [73, 140] und bestätigen die hier gefundenen Ergebnisse.

Aufgrund des unterschiedlichen Aufrauungsverhaltens der mit einem Ar/O₂-Plasma behandelten PMMA- und Zeonex-Proben ist eine veränderte strukturelle Modifizierung der Oberflächenbereiche wahrscheinlich. Da aber auch bei der nur sehr wenig aufgerauten Ar-plasmabehandelten PMMA-Probe (Abb. 35 oben rechts) die Schichthaftung sehr gering war (siehe Tab. 16 in 4.1.3), die Haftfestigkeit auf einer stark aufgerauten Zeonex-Probe (Abb. 34 unten links) jedoch unverändert hoch, kann nicht von der durch AFM ermittelten Oberflächentopographie auf einen Kettenabbau im Oberflächenbereich geschlossen werden.

4.2.4 Änderung der optischen Eigenschaften

Es wurden Messungen der spektralen Reflexion von PMMA- und Zeonex-Proben vor und nach den verschiedenen beschichtungsrelevanten Behandlungen durchgeführt. Die Aufnahme von Reflexionswerten erfolgte dabei im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 1100 nm. Wie nach den Ergebnissen aller bisher durchgeführten Charakterisierungen zu erwarten war, blieben die optischen Eigenschaften der Proben nach Einwirkung der Emissionen eines ESV sowie nach Plasmabehandlung unter Abdeckung der Proben mit unterschiedlichen Gläsern unbeeinflusst.

Deutliche Unterschiede der Reflexion von PMMA- und Zeonex-Proben ergaben sich, wie schon bei den Untersuchungen zur Oberflächentopographie (4.2.3), nach 300 s langen Plasmabehandlungen mit unterschiedlichen Plasmagasen. In Abb. 36 sind die Änderungen der spektralen Reflexion der beiden Kunststoffe nach 300 s langen Behandlungen mit einem Argon- sowie mit einem Ar/O₂-Plasma dargestellt. Nach der Ar-Plasmabehandlung erhöhte sich die Reflexion beider Proben im kurzwelligen Spektralbereich um 0,2 – 0,4 %. Unter Berücksichtigung der, durch die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie eingegrenzten, maximalen Dicke einer modifizierten Schicht von 10 – 30 nm (siehe 4.2.2.1), konnte der Brechwert dieser Schicht berechnet werden. Bei Annahme eines zur Grenzfläche hin zunehmenden, linearen Brechzahlgradienten mit einer Dicke von 20 nm ergibt sich eine um $\Delta n \approx 0,1$ erhöhte Oberflächenbrechzahl. Die Brechzahlerhöhung könnte auf die durch die Plasmabehandlung angebotenen Sauerstofffunktionalitäten an der Oberfläche (siehe 4.2.2.2) zurückzuführen sein. *Poitras* und *Martini* [123] fanden eine erhöhte Brechzahl im Grenzflächenbereich eines Polycarbonat-Substrates nach einer plasmagestützten Beschichtung und schlossen auf eine Vernetzung der Oberflächenschicht durch die Plasmaeinwirkung. *Schulz* konnte zeigen, dass mit einem H₂O/N₂-DC-Plasma modifiziertes PMMA eine von $n = 1,49$ auf $n = 1,6$ erhöhte Oberflächenbrechzahl aufwies [181], was auf die geänderte chemische Struktur des Oberflächenbereiches zurückgeführt wurde. Aufgrund der Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen (siehe 4.2.2.1), wo eine Dichteabnahme der Oberflächenbereiche festgestellt wurde, ist bei den hier untersuchten Proben eine Vernetzungsreaktion eher unwahrscheinlich.

Ein stark unterschiedliches Verhalten der Reflexionsänderung ergab sich für Ar/O₂-plasmabehandeltes PMMA und Zeonex. Während die Reflektivität der Polycycloolefin-Probe keinerlei Änderung erfuhr, verringerte sich die Grenzflächenreflexion des PMMA um bis zu 3 % (siehe Abb. 36, Kurve b). Berücksichtigt man die Oberflächentopographie dieser Proben (siehe Tab. 26 in 4.2.3), ist anzunehmen, dass beim PMMA dieser Effekt auf einem zum Umgebungsmedium hin abfallenden, optisch wirksamen, Brechzahlgradienten beruht. Für die Simulation der gemessenen spektralen Reflexion mittels einer Gradientenschicht ist allerdings eine Dicke des Brechzahlgradienten von mindestens 150 nm erforderlich. Es ist daher anzunehmen, dass die Aufnahmen mittels Rasterkraftmikroskopie, aufgrund der Begrenzung des Auflösungsvermögens durch die Spitzengeometrie, nicht die wirkliche Tiefe der Strukturen wiedergeben. Beim Zeonex scheint die sehr kleine Periode der erzeugten Struktur einen Entspiegelungseffekt zu unterdrücken. Kurve d in Abb. 36 zeigt keine Änderung der Reflexion dieser Probe nach Ar/O₂-Plasmabehandlung.

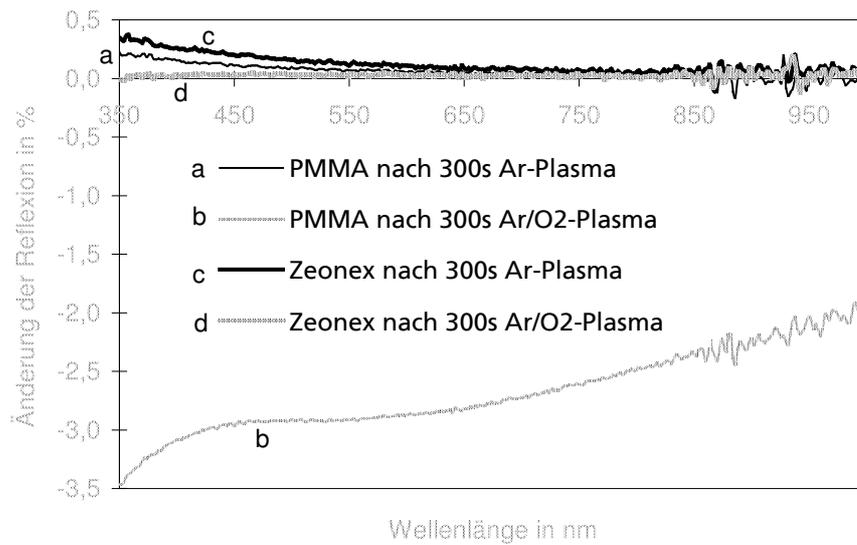


Abb. 36: Änderung der Reflexion von PMMA und Zeonex-Proben nach 300 s langen Plasmabehandlungen mit Ar bzw. Ar/O₂ als Plasmagasen

Der Effekt der Reduzierung der Grenzflächenreflexion von PMMA durch Plasmabehandlung wurde als eine Möglichkeit der Entspiegelung von Kunststoffsubstraten weiterentwickelt. Durch Erhöhung der Energie der aus dem Plasma emittierten Ionen mittels der „BIAS“-Spannung konnte die Entspiegelungswirkung im Vergleich zu Abb. 36 noch verbessert werden. Abb. 37 zeigt die spektrale Transmission einer beidseitig mit einem Ar/O₂-Plasma bei entsprechenden Ionenenergien behandelten PMMA-Scheibe. Verglichen mit einer, durch Beschichtung mit Antireflexschichtsystemen, entspiegelten Probe (Punktlinie in Abb. 37) ist durch diese Plasmabehandlung eine Reflexminderung mit einer erheblich größeren Bandbreite möglich.

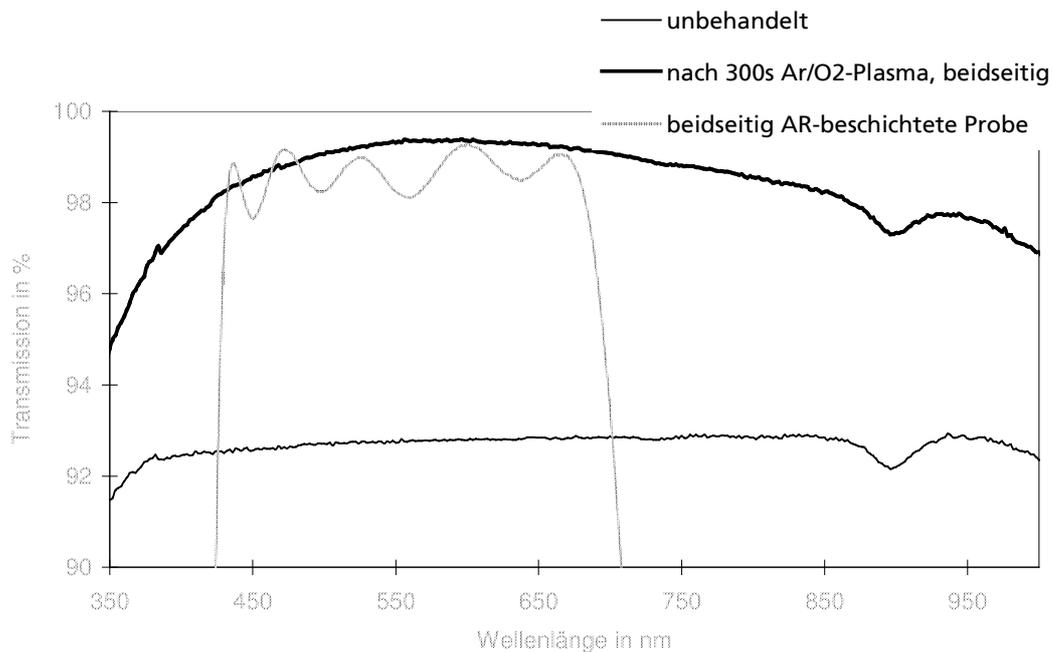


Abb. 37: Vergleich der spektralen Transmission einer beidseitig Ar/O₂-plasmabehandelten PMMA-Probe mit einer beidseitig AR-beschichteten und einer unbehandelten Probe

Mit den verwendeten Analysemethoden war es nicht möglich, einen Kettenabbau der PMMA-Oberfläche unter den angewendeten, beschichtungsrelevanten Behandlungen eindeutig zu belegen. Besonders der Nachweis der durch VUV-Bestrahlung ausgelösten Oberflächenreaktionen war problematisch, da sich bei den meisten Charakterisierungsverfahren hier keine Veränderungen detektieren ließen. Nur die Ergebnisse der XPS-Analysen in Verbindung mit den Haftfestigkeitsuntersuchungen und dem aus der Literatur bekannten Verhalten von PMMA als ‚positiver Resist‘ ließen die Schlussfolgerung eines Kettenabbaus und der Bildung eines schwach gebundenen PMMA-Oberflächenbereichs unter dem Einfluss von VUV-Strahlung zu.

Bei der Charakterisierung von Veränderungen der optischen Substrateigenschaften sowie der Oberflächentopographie unter verschiedenen Plasmabehandlungen wurde eine sehr effektive Methode der Breitbandentspiegelung von Polymethylmethacrylat durch Plasmaeinwirkung entdeckt und zum Patent [182] angemeldet.

4.3 Entwicklung von Schichtdesigns und Prozessen zur haftfesten Beschichtung von Polymethylmethacrylat

4.3.1 Lösungsidee VUV-Schutzschicht

Wie aus den Untersuchungen zu den Einflüssen des Beschichtungsprozesses auf die Haftung (siehe 4.1) hervorgeht, stellt die Emission kurzwelliger Strahlung das Haupthindernis für eine haftfeste Beschichtung von Polymethylmethacrylat dar. Strahlung, die von dem zur Ionenstützung verwendeten Plasma emittiert wird (siehe 4.1.3), verhindert einen Einsatz der Plasmaquelle für die Ionenstützung der ersten Schicht(en) auf dem Substrat. Die bei der eigentlichen Abscheidung der Schicht durch Elektronenstrahlverdampfung emittierte Strahlung macht zudem den Einsatz der ESV zum Aufbringen der ersten Schicht unmöglich. Die einzigen, haftfest auf PMMA aufgetragenen, Schichten waren mittels Widerstandsverdampfung und unter Verzicht auf Plasmaionenstützung abgeschieden worden (Tab. 16 in 4.1.3). Die Idee, diese widerstandsverdampfte (WV) Schicht zur Absorption der während des nachfolgenden Prozesses durch Elektronenstrahlverdampfung (ESV) und Plasmaionenstützung (APS) emittierten VUV-Strahlung zu nutzen, führte zu dem in Abb. 38 dargestellten Aufbau eines Interferenzschichtsystems zur haftfesten PMMA-Beschichtung.

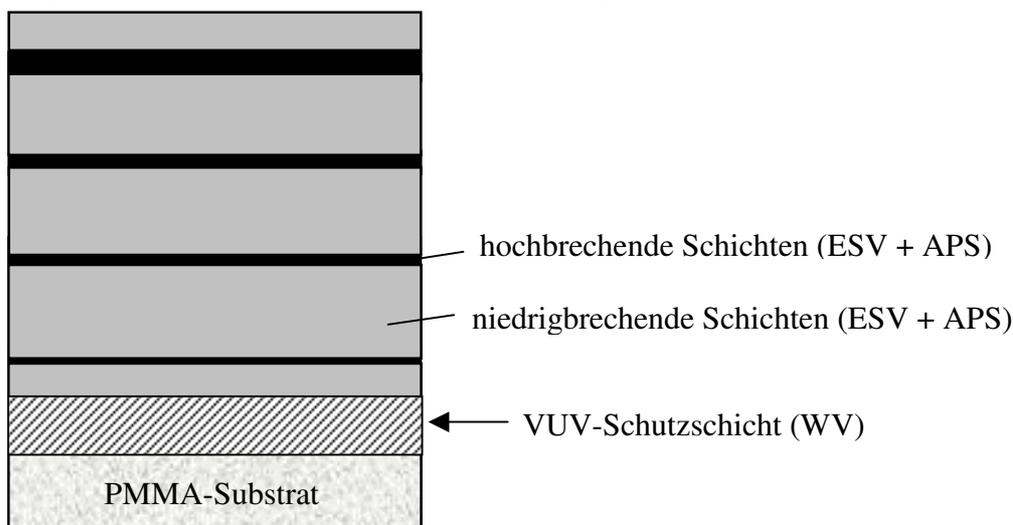


Abb. 38: Konzept zum Aufbau eines Interferenzschichtsystems zur haftfesten PMMA-Beschichtung

Wie schon im theoretischen Teil (2.2) erwähnt, haben Oxidschichten, die ohne Substratheizung und ohne Ionenstützung abgeschieden werden, eine lockere Schichtstruktur, eine geringe Abriebfestigkeit und in vielen Fällen hohe Absorptionskoeffizienten sowie wenig reproduzierbare Brechzahlen. Aus diesen Gründen wurde beim Aufbau des Schichtsystems versucht, möglich viele durch Ionenstützung verdichtete Schichten zu verwenden. Ein vollständiger Verzicht auf Elektronenstrahlverdampfung war schon aus Gründen der Anlagenausstattung mit nur einem Widerstandsverdampfer nicht möglich. Außerdem sind niedrig- oder mittelbrechende Schichtmaterialien (SiO_2 , Al_2O_3) nur mittels Elektronenstrahl zur Verdampfung zu bringen. Bei der Widerstandsverdampfung aus einem Schiffchen sind die maximal erreichbaren Beschichtungsrate sowie die aus einer Schiffchenfüllung abscheidbaren Schichtdicken begrenzt. Für das Aufdampfen von Oxidschichten hat sich daher das Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung etabliert.

Es wurde die These aufgestellt, dass eine hohe Haftfestigkeit von Beschichtungen auf PMMA durch eine Vermeidung des Einwirkens energiereicher Emissionen auf das Substrat während des Aufdampfprozesses erreicht werden kann. Die erzielte Haftfestigkeit des gesamten Schichtsystems sollte sich dann mit zunehmender Dicke der VUV-Schutzschicht verbessern. Die für das Erreichen einer bestimmten Schichthaftung erforderliche Mindestdicke der Schutzschicht richtet sich einmal nach dem Absorptionskoeffizienten der Schicht im VUV-Spektralbereich und nach der bei der Abscheidung des Schichtsystems emittierten Strahlungsintensität.

4.3.2 Materialauswahl für eine VUV-Schutzschicht

Die Anzahl an Schichtsubstanzen, die mittels Widerstandsheizung verdampft werden können, ist beschränkt. Grund dafür sind die bei Oxiden meist sehr hohen Temperaturen, die benötigt werden, um einen ausreichenden Dampfdruck (mind. 10^{-2} mbar) im Vakuum zu erreichen. Substanzen wie SiO_2 oder Al_2O_3 konnten nicht aus einem beheizten Schiffchen zur Verdampfung gebracht werden, bei dem hochbrechenden Ta_2O_5 war die maximal erreichte Beschichtungsrate sehr niedrig (Tab. 27).

Die Verdampfung von Suboxiden (z.B. SiO) ist zwar bei niedrigeren Temperaturen möglich, macht aber einen reaktiven Prozess notwendig, bei dem eine Oxidation des Suboxides über ein Sauerstoffplasma stattfindet. Nicht reaktiv gedampft Siliziummonoxid (SiO) zeigt hohe Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Spektralbereich und wird daher als „Haftvermittlerschicht“ nur wenige Nanometer dick aufgebracht (siehe 2.2). Für eine hier angestrebte VUV-Schutzschicht wurde von erheblich größeren benötigten Schichtdicken ausgegangen, was einen Einsatz von SiO , aufgrund der dann auftretenden Absorption von über 15 % im VIS (Tab. 27), ausschloss. Auch die bei einer ungestützt aufgedampften 100 nm dicken Ta_2O_5 -Schicht auftretende Absorption von ~ 3 % im sichtbaren Spektralbereich verhindert die Verwendung dieser Schicht in Antireflexschichtsystemen, bei denen hohe Lichttransmission gefordert ist. Schichtsubstanzen, die mit „üblichen“ Beschichtungsraten aus einem Schiffchen verdampfbar waren und dabei als 100 nm dicke Schicht nur geringe Absorption im VIS zeigten, waren die Mischsubstanz $\text{H4}^{\text{®}}$ (Merck KGaA) sowie das Titansuboxid Ti_3O_5 . Dieses Ti_3O_5 wird bei der Schichtabscheidung zu TiO_2 aufoxidiert, im Folgenden wird daher nur noch von TiO_2 -Schichten gesprochen. Wie aus Tab. 27 ersichtlich, war auch die Haftfestigkeit dieser 100 nm dicken Einzelschichten auf einem PMMA-Substrat sehr hoch; eine Eignung für die Verwendung als VUV-Schutzschicht war somit für $\text{H4}^{\text{®}}$ und das Titanoxid gegeben.

Schichtdicke / Substanz WV-Schicht	Absorption bei 450nm	max. erreichte Beschichtungsrate in nm/s	GKW auf PMMA
100 nm / SiO	> 15 %	> 1	0/0
100 nm / Ta_2O_5	~ 3 %	0,06	0/0
100 nm / $\text{H4}^{\text{®}}$ (LaTiO_3)	< 0,5 %	0,3-0,5	0/0
100 nm / Ti_3O_5	< 0,5 %	0,3-0,5	0/0

Tab. 27: Absorption, max. erreichte Beschichtungsraten und Haftfestigkeit von widerstandsverdampften Schichten auf PMMA

Ein weiteres Auswahlkriterium waren die mechanischen Eigenschaften der VUV-Schutzschicht. Schichten, die ohne Substratheizung oder Ionenstützung abgeschieden werden, haben in den meisten Fällen eine sehr lockere Schichtstruktur, was oft zu starken Zugspannungen in der Schicht führt. Aus diesem Grund wurden nur wenige Versuche mit fluoridischen Schichtmaterialien durchgeführt. Fluoride konnten zwar sogar mittels Elektronenstrahlverdampfung haftfest auf ein PMMA-Substrat aufgedampft werden, die inneren Spannungen dieser Schichten waren aber so hoch, dass es schon während des Beschichtungsprozesses zu starker Rissbildung kam. Die ausgewählten Oxidmaterialien zeigten als ungestützte Schicht auch Zugspannungen, diese waren aber geringer als bei den Fluoriden und führten nur bei sehr großen Schichtdicken zur Rissbildung.

Eine VUV-Schutzschicht mit einer großen optischen Dicke erschwert, als erste Schicht eines Interferenzschichtsystems, die Berechnung eines Schichtdesigns zur effektiven Breitbandentspiegelung im VIS. Es ist daher günstig, die optische Dicke der Schutzschicht im Wellenlängenbereich der Entspiegelung so klein wie möglich zu halten. Da die physikalische Dicke dieser Schicht durch die notwendige Absorption im VUV-Bereich bestimmt wird, musste eine Schicht mit möglichst niedriger Brechzahl im VIS verwendet werden. Abb. 39 zeigt die aus Transmissions- und Reflexionsmessungen von $H_4^{\text{®}}$ - und TiO_2 -Einzelschichten berechneten Dispersionen im sichtbaren Spektralbereich. Aufgrund der niedrigeren Brechzahl der $H_4^{\text{®}}$ -Schicht wurde diese Substanz als Material für die Schutzschicht bevorzugt.

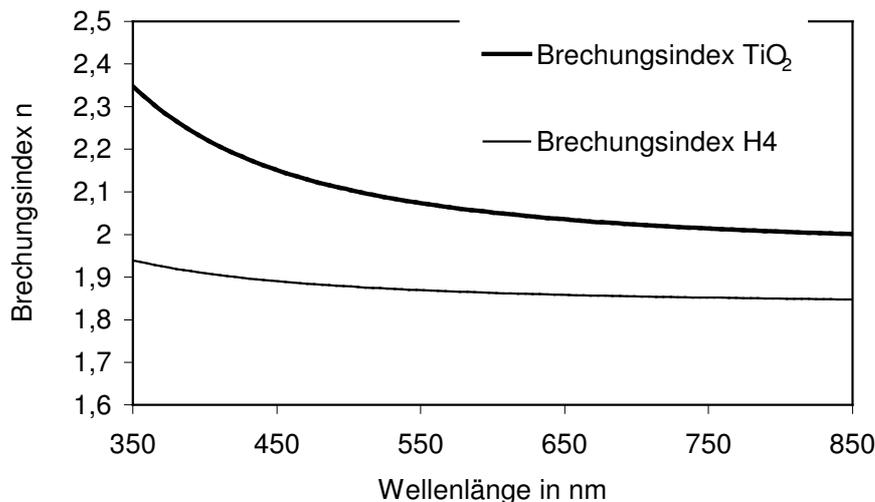


Abb. 39: Berechnete Dispersion im VIS-Bereich für widerstandsgedampfte $H_4^{\text{®}}$ - und TiO_2 -Schichten ohne Plasmaionenstützung

4.3.3 Experimentelle Ermittlung der notwendigen Dicke der Schutzschicht

Nach der in 4.3.1 aufgestellten These, eine haftfeste Beschichtung auf PMMA durch Absorption der im weiteren Prozess emittierten Strahlung ermöglichen zu können, war der entscheidende Faktor für Haftfestigkeit die Dicke und der Absorptionskoeffizient der VUV-Schutzschicht. In den Untersuchungen zu den Einflüssen des Beschichtungsprozesses auf die Haftung (siehe 4.1) hat sich herausgestellt, dass nur UV-Bestrahlung mit Wellenlängen < 170 nm (Vakuum-UV-Bereich) einen negativen Effekt auf die Schichthaftung hat, folglich

muss diese Strahlung von einer Schutzschicht „vollständig“ absorbiert werden. Eine wirklich vollständige Absorption von Strahlung ist theoretisch aber nur mit einer unendlichen Dicke des absorbierenden Mediums möglich, es muss daher stets eine Grenze für die maximal transmittierte Restintensität definiert werden. Für eine Berechnung der notwendigen Schichtdicke der Schutzschicht fehlt jedoch diese Größe, die Ermittlung der erforderlichen Dicke muss also experimentell erfolgen. Dazu wurden jeweils gleiche Schichtsysteme auf unterschiedlich dicken H4[®]-Unterschichten abgeschieden. Als das auf der Schutzschicht, durch Elektronenstrahlverdampfung und Ionenstützung, abgeschiedene Interferenzschichtsystem wurde ein ARhard[®]-Design mit 9 Schichten (im Folgenden AR9 genannt) aus SiO₂ und TiO₂ verwendet. Die Gesamtschichtdicke des Systems betrug ~ 1 µm wobei die SiO₂-Schichten einen erheblich größeren Anteil an der Gesamtdicke als die TiO₂-Schichten hatten. Die Wahl des elektronenstrahlverdampften Schichtsystems kann die Haftung des Gesamtsystems beeinflussen, da unterschiedliche Substanzen bei der ESV Strahlung unterschiedlicher Intensitäten und Wellenlängenbereiche emittieren, wie in 4.1.4 gezeigt wurde. Entscheidend für die Haftung ist hierbei die Strahlungsemission beim Abscheiden der substratnahen Schichten; je mehr absorbierendes Schichtmaterial sich bereits auf dem Substrat befindet, umso unkritischer ist die eingestrahlte Intensität.

In Tab. 28 sind die Verbundfestigkeiten dieser Systeme mit den unterschiedlich dicken VUV-Schutzschichten dargestellt. Es zeigt sich, dass durch eine Erhöhung der Dicke der H4[®]-Unterschicht die Haftfestigkeit des Gesamtsystems erhöht werden kann. Während es bei einer H4[®]-Schichtdicke von 65 nm noch zu einer weitgehenden Schichtablösung kommt, ist die Haftung bei einer Dicke der Unterschicht von 280 nm schon so gut, dass sogar nach dem schnellen Klebebandabzug nur noch einzelne Abplatzungen an den Rändern des Gitters auftreten (siehe Anhang Abb. A3). Wird die Dicke der H4-Schicht bis auf 350 nm erhöht, ist keinerlei Schichtablösung mehr zu erkennen, die Mindesthaftfestigkeit des Schichtsystems auf PMMA ist dann genauso hoch wie auf Zeonex.

Schichtdicke / -substanz WV-Unterschicht	Schichtsystem / -substanzen ESV-Schichtsystem	GKW auf PMMA	GKW auf Zeonex
65 nm / H4	AR9 (SiO ₂ / TiO ₂)	3/5	0/0
140 nm / H4		0/3	0/0
280 nm / H4		0/1	0/0
350 nm / H4		0/0	0/0

Tab. 28: Abhängigkeit der Schichthaftung des Gesamtsystems auf PMMA von der Dicke der VUV-Schutzschicht

Diese Versuchsreihe bestätigt experimentell die aufgestellte These, eine hohe Haftfestigkeit auf PMMA allein durch die Vermeidung kurzweiliger Bestrahlung des Substrats während des Beschichtungsprozesses erreichen zu können.

4.3.4 Bestimmung der maximal erlaubten transmittierten Restintensität für VUV-Schutzschichten

Um die Mindestdicke einer VUV-Schutzschicht unter Verwendung eines anderen Schichtmaterials berechnen zu können, muss die maximal transmittierte VUV-Restintensität, die die PMMA-Oberfläche erreichen darf, bekannt sein. Aus den experimentell ermittelten Dicken einer H4[®]-Schutzschicht (Tab. 28) kann die jeweilige Resttransmission spektral berechnet werden, wozu allerdings die Absorptionskoeffizienten des Schichtmaterials im entsprechenden Wellenlängenbereich bekannt sein müssen.

Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der Materialien H4[®] und Titanoxid wurde die Transmission und Reflexion von jeweils 20 nm dicken Schichten auf CaF₂ im Wellenlängenbereich von 130 nm bis 220 nm gemessen und Brechzahlen sowie Absorptionskoeffizienten mit Hilfe entsprechender Software (siehe 3.7) ermittelt. In Abb. 40 sind die berechneten Verläufe der Absorptionsindizes über der Wellenlänge im VUV gezeigt. Die Werte für k liegen in diesem Spektralbereich etwa 3-4 Größenordnungen über den Absorptionsindizes dieser Materialien im VIS und unterscheiden sich hier nur geringfügig voneinander. Damit ist das Absorptionsvermögen der beiden Schichtsubstanzen im VUV-Bereich und damit die Schutzwirkung vor kurzweiliger Strahlung annähernd gleich. Die Brechzahlen sind in den Bereichen sehr großer k-Werte eher von untergeordneter Bedeutung, da die Transmission der Schicht dann vor allem von der Absorption bestimmt wird.

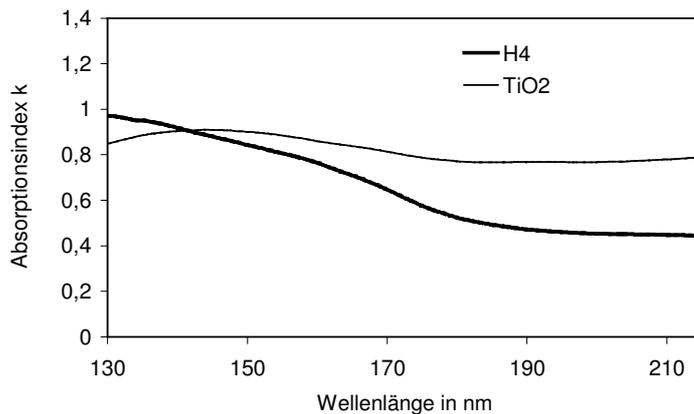


Abb. 40: Berechneter Absorptionsindex k im VUV-Bereich für widerstandsverdampfte H4- und TiO₂-Schichten ohne Plasmaionenstützung

Mit dem Verlauf des Absorptionsindex im VUV-Bereich aus Abb. 40 konnte nun die spektrale Transmission einer H4[®]-Schicht in Abhängigkeit der Dicke mit Hilfe des *Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes* berechnet werden.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}} \quad (\text{Gleichung 26})$$

I ₀	...	eingestrahlte Intensität
I	...	transmittierte Intensität
k	...	Absorptionsindex
λ	...	Lichtwellenlänge
d	...	Schichtdicke

Trägt man die Transmission (I/I_0) der Schicht in Abhängigkeit der Wellenlänge über der Schichtdicke auf (Abb. 41), zeigt sich, dass mit zunehmender Schichtdicke und abnehmender Wellenlänge die Transmission der Schicht geringer wird.

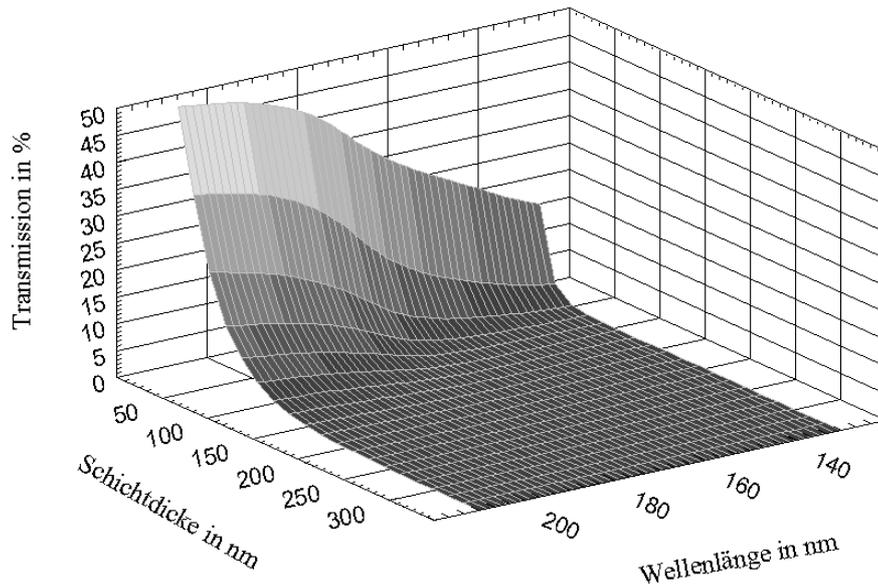


Abb. 41: Darstellung der Transmission einer H4[®]-Schicht im VUV-Bereich in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Schichtdicke

Es sollte nun die maximal erlaubte Transmission der Schicht bestimmt werden, für die eine hohe Haftfestigkeit auf PMMA noch möglich ist (siehe Tab. 28 in 4.3.3). In Abb. 42 ist die berechnete spektrale Transmission für die verwendeten H4[®]-Schichtdicken (65 nm, 140 nm, 280 nm, 350 nm) dargestellt. Für Schichtdicken > 280 nm (Kurve c und d in Abb. 42), die eine hohe Haftfestigkeit ermöglichen (Tab. 28), war die Transmission kleiner als ~ 0,05 % im gesamten VUV-Wellenlängenbereich (< 170 nm). Hierbei wird natürlich vorausgesetzt, dass bei Wellenlängen unter 130 nm der Absorptionskoeffizient weiter zunimmt.

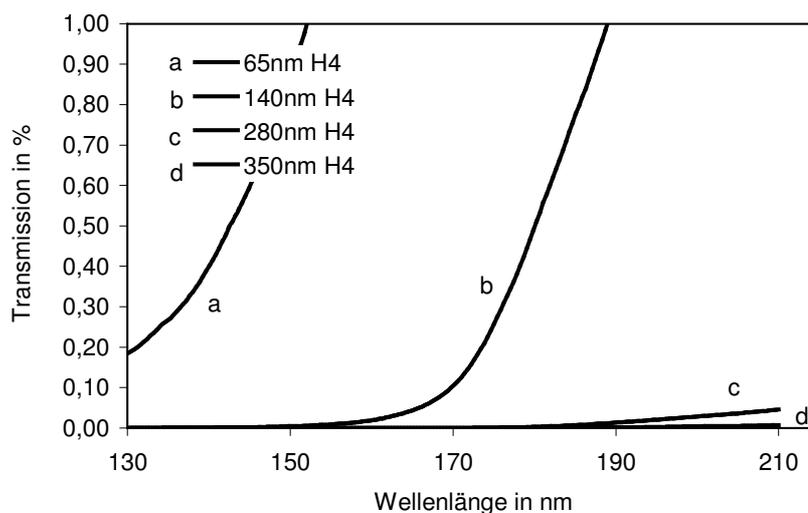


Abb. 42: Berechnete spektrale Transmission von H4[®]-Schichten unterschiedlicher Dicke im VUV-Bereich

4.3.5 Entwicklung eines 10-Schicht AR-Systems nach dem ARhard®-Design

Die in den Versuchen zur Schichthaftung (4.3.3) abgeschiedenen Schichtsysteme mit sehr dicken VUV-Schutzschichten (280 bzw. 350 nm) hafteten zwar gut auf PMMA, jedoch wurde bei allen bisher abgeschiedenen Schichtsystemen die Entspiegelungswirkung nicht primär berücksichtigt. Dies geschah einerseits aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit, z.B. in der Versuchsreihe zum Einfluss der Dicke einer VUV-Schutzschicht auf die Haftung (Tab. 28), andererseits lag bisher das Hauptaugenmerk darauf, überhaupt haftfeste Beschichtungen auf Polymethylmethacrylat abscheiden zu können.

Eine übliche Spezifikation für das Design von Antireflexschichtsystemen auf Kunststoffoptiken ist z.B. eine Entspiegelung im gesamten sichtbaren Spektralbereich (400 – 700 nm) mit einer Restreflexion von 0,5 bis 0,75 % pro Grenzfläche. Ein Antireflexschichtsystem für eine solche Entspiegelung muss also eine Bandbreite von $BW \approx 1,75$ besitzen. Die Lichttransmission soll dabei im Durchschnitt mindestens 98 bis 99 % betragen, was eine geringe Absorption der Beschichtung in diesem Spektralbereich notwendig macht. Systeme, die nach dem Step-Down-Prinzip aufgebaut sind, erfüllen diese Bedingungen (siehe auch 2.1.1). Diese als ARhard® bekannten Entspiegelungsbeläge haben allerdings als erste Schicht auf dem Substrat eine Schicht mit niedriger Brechzahl, meist Siliziumdioxid. Bei den, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, Systemen mit VUV-Schutzschicht beginnt das Schichtdesign zwangsläufig mit der höherbrechenden Schutzschicht (siehe Abb. 38 in 4.3.1). Eine sehr dicke Schicht mit hoher Brechzahl ($nd \gg \lambda/16$) erschwert, als erste Schicht auf das Substrat aufgebracht, eine breitbandige Entspiegelungswirkung mit geringer Restreflektion. In Abb. 43 ist die aus einer Optimierungsrechnung erzielbare spektrale Reflexion eines 9-Schicht-AR-Systems mit 290 nm dicker H4®-Unterschicht (AR10 genannt) in Abhängigkeit der Bandbreite der Entspiegelung dargestellt. Es wird deutlich, dass mit dieser 290 nm dicken VUV-Schutzschicht nur in einem schmalen Wellenlängenbereich ($BW = 1,2$) eine gute Entspiegelungswirkung erzielt werden kann. Bei höheren Bandbreiten im sichtbaren Spektralbereich ist das Design eine Entspiegelung mit einer Restreflexion $< 0,5$ % nicht mehr möglich.

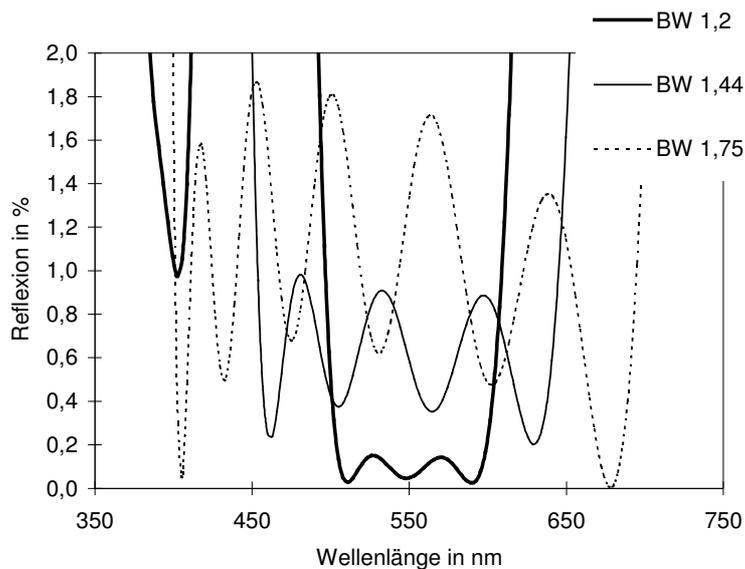


Abb. 43: Durch Optimierungsrechnung erzielbare spektrale Reflexion eines 9-Schicht-AR mit 290 nm dicker H4®-Unterschicht in Abhängigkeit der Bandbreite der Entspiegelung

Da für die VUV-Schutzschicht keine Substanz mit niedrigerer Brechzahl zur Verfügung stand, war die einzige Möglichkeit eine Reduzierung der Dicke der Schutzschicht. Beträgt die optische Dicke nd der ersten Schicht die Hälfte der Zentrumswellenlänge der Entspiegelung ($\lambda_0 = 550 \text{ nm}$), wird die Reflexion bei dieser Wellenlänge nicht beeinflusst. Diese optische Neutralität einer VUV-Schutzschicht der optischen Dicke $\lambda/2$ vereinfachte das Design einer Entspiegelung mit hoher Bandbreite und niedriger Restreflektion. Die anfänglich benutzte Schichtdicke von 290 nm entspricht ungefähr einem Vielfachen von $\lambda/2$, was zwar die Entspiegelungswirkung bei der Zentrumswellenlänge nicht beeinflusst, aber zu Lasten der Bandbreite der Reflexionsminderung geht (siehe Abb. 43). Eine physikalische Dicke von 140 nm der Unterschicht entspricht hier einer optischen Dicke von $\lambda_0/2$ und ermöglichte das Design einer Entspiegelung mit der Bandbreite $BW = 1,75$ und einer Restreflektion $< 0,6 \%$ (siehe Abb. 44).

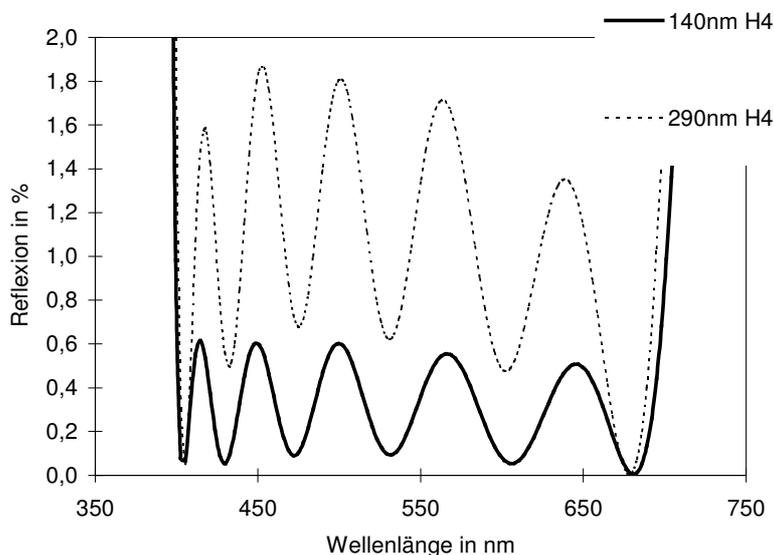


Abb. 44: Aus der Optimierungsrechnung erzielbare spektrale Reflexion eines AR10-Systems mit einer Bandbreite $BW = 1,75$ in Abhängigkeit der Dicke der H4[®]-Unterschicht

Die Reduzierung der Dicke der VUV-Schutzschicht auf 140 nm bedeutet natürlich eine Verringerung der Haftfestigkeit der Beschichtung aufgrund einer größeren Resttransmission von Strahlung im VUV-Bereich während des Beschichtungsprozesses. Wie in Tab. 28 gezeigt, muss bei einem solchen Schichtsystem mit leichter Ablösung beim schnellen Klebebandabzug am Gitterschnitt gerechnet werden. Es wurde hier ein Kompromiss zwischen Haftfestigkeit und optischer Funktionalität der Beschichtung eingegangen. Abb. 45 zeigt die gemessene spektrale Transmission einer einseitig mit diesem Schichtsystem beschichteten Probe im Vergleich zur Simulationsrechnung. Die aufgetretenen Abweichungen zwischen dem berechneten und dem gemessenen Verlauf der Transmissionskurve sind auf geringe Fehler bei der Abscheidung der einzelnen Schichtdicken sowie auf geringfügig veränderte optische Konstanten der abgeschiedenen Schichten, im Vergleich zu den für die Berechnung verwendeten Werten, zurückzuführen.

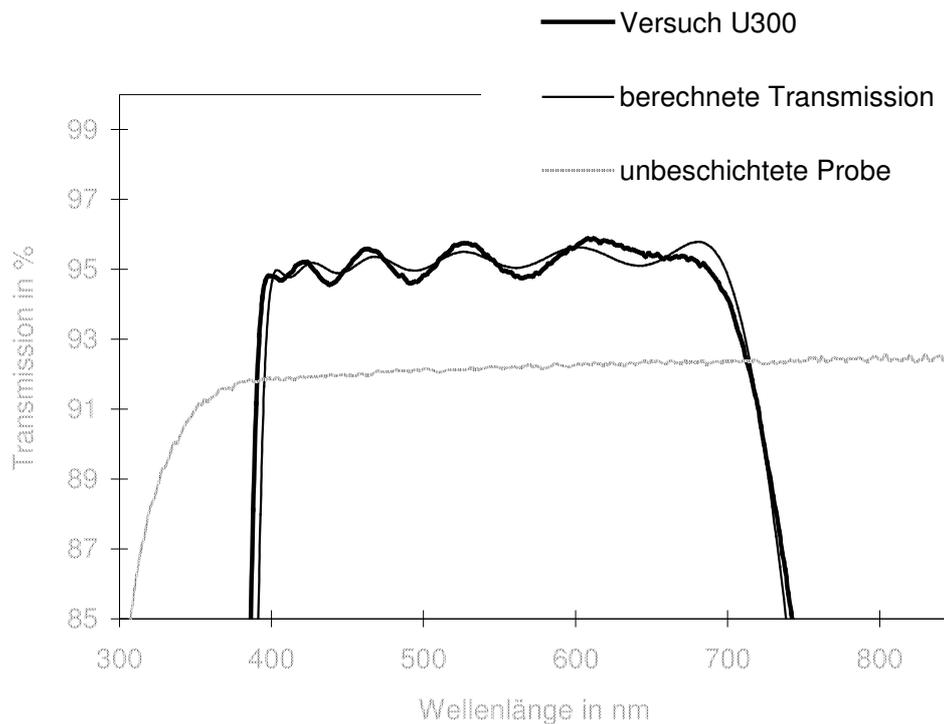


Abb. 45: Gemessene spektrale Transmission einer mit dem haftfesten AR10-System einseitig entspiegelten Probe (Versuch U300) im Vergleich zur Simulationsrechnung und zur Transmission einer unbeschichteten PMMA-Probe

Je nach Anforderungsprofil muss bei der Entwicklung einer Entspiegelung für PMMA nach dem ARhard[®]-Prinzip mit VUV-Schutzschicht ein Kompromiss zwischen Haftfestigkeit der Beschichtung und Bandbreite bzw. Restreflexion der Entspiegelung gefunden werden. Ein Vorteil dieses Entspiegelungssystems ist, bedingt durch die relativ hohe Gesamtdicke von $\sim 1 \mu\text{m}$, ein mechanischer Schutz des Substrats vor Verkratzen.

4.3.6 Entwicklung eines 4-Schicht AR-Systems

Neben dem relativ dicken Antireflexschichtsystem nach dem ARhard[®]-Design sollte auch ein Entspiegelungsbelag aufbauend auf dem „klassischen“ Vier-Schicht-AR (siehe 2.1.1) entwickelt werden. Um ein solches Schichtsystem haftfest auf PMMA abscheiden zu können, muss wiederum ein möglichst großer Anteil der während des Beschichtungsprozesses durch Elektronenstrahlverdampfung und Plasmaionenstützung emittierten VUV-Strahlung durch eine Schutzschicht absorbiert werden (siehe 4.3.1). Im Gegensatz zu dem ARhard[®]-Design ist die Flexibilität bei der Zahl und Dickenvariation der Schichten eines Vier-Schicht AR aber deutlich geringer. Da dieses Design ohnehin eine hochbrechende Schicht als erste Schicht auf dem Substrat erfordert, könnte diese als VUV-Schutzschicht, d.h. widerstandsverdampft und ohne Ionenstützung, abgeschieden werden. Problematisch ist hierbei die geringe, für eine breitbandige Entspiegelung erforderliche, optische Dicke dieser Schicht von nur $\sim \lambda/20$ (siehe 2.1.1, Abb. 3). Bei einer Designwellenlänge von $\lambda_0 = 550 \text{ nm}$ und einer Brechzahl der Schicht von $n \approx 2$ ergibt sich eine physikalische Dicke $< 15 \text{ nm}$, was zu einer weitgehenden Absorption der während des Prozesses emittierten

VUV-Strahlung zu wenig ist, wie in 4.3.3 nachgewiesen wurde. Eine Erhöhung der Dicke der ersten Schicht in Bereiche, in denen gute Schichthaftung erzielt wird (> 280 nm, siehe Tab. 28), ist bei dem Vier-Schicht-AR Design unter der Bedingung einer breitbandigen Entspiegelungswirkung nicht möglich.

Es musste daher, statt mit einer „vollständigen“ Absorption der VUV-Strahlung gute Haftfestigkeit auf PMMA zu erreichen, die Strategie einer geringen Strahlungsemission bei der Schichtabscheidung zur Haftverbesserung gegangen werden. Aus den Ergebnissen des Abschnitts 4.1.4 wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass verschiedene Schichtsubstanzen bei der Elektronenstrahlverdampfung unterschiedliche Strahlungsintensitäten im VUV-Bereich emittieren, was verschiedene Haftfestigkeiten dieser Schichten auf einem PMMA-Substrat zur Folge hatte (Tab. 28 in 4.1.4). Eine Schichtsubstanz mit geringer Strahlungsemission und somit guter Haftfestigkeit war das Aluminiumoxid (Al_2O_3). Aufgrund der mittleren Brechzahl einer Al_2O_3 -Schicht ($n_D \approx 1,63$) war es theoretisch möglich, diese als zweite Schicht in ein Vier-Schicht-AR-System einzubauen, ohne dass eine breitbandige Entspiegelungswirkung verhindert wurde. Durch die relativ geringe Dicke von $\sim \lambda/12$ (siehe 2.1.1, Abb. 3) und der damit verbundenen kurzen Aufdampfzeit für diese Schicht wurde angenommen, dass die, von der ~ 20 nm dicken VUV-Schutzschicht transmittierte Intensität nur eine sehr geringe Degradation des PMMA-Substrats und somit keine merkliche Verringerung der Schichthaftung nach sich ziehen würde. Da die darauffolgende $\lambda/2$ -Schicht wieder aus einem Material mit hoher Brechzahl bestehen muss, konnte diese auch als VUV-Schutzschicht (WV, keine Plasmaionenstützung) ausgeführt werden (Abb. 46). Beim Abscheiden der SiO_2 - $\lambda/4$ -Schicht als letzte Schicht des Systems wäre dann eine so große Dicke VUV-absorbierender Schichten bereits auf dem Substrat, dass diese Schicht mittels ESV und Ionenstützung aufgebracht werden kann, ohne dass eine Haftverringerng des Gesamtsystems eintritt.

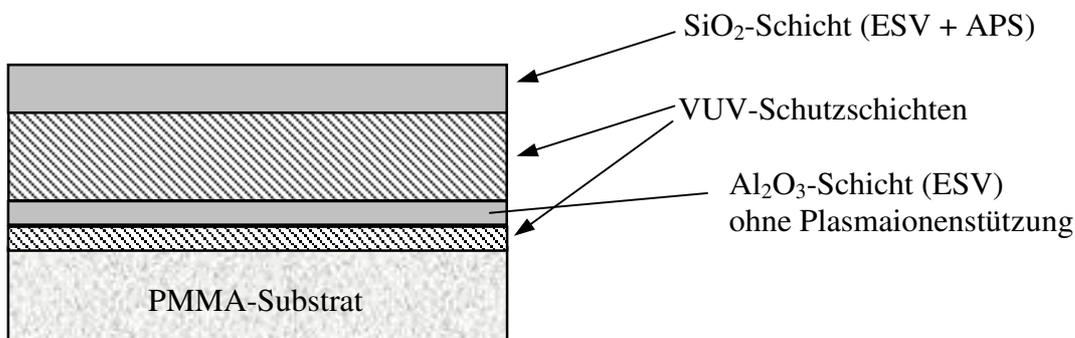


Abb. 46: Idee zum Aufbau eines Vier-Schicht-AR-Designs für die haftfeste Beschichtung von PMMA

Da beim Aufbau des Vier-Schicht-AR-Systems nach Abb. 46 die VUV-Schutzschichten eine direkte Interferenzfunktion als hochbrechende $\lambda/20$ - und $\lambda/2$ -Schichten übernehmen, ist hier eine möglichst hohe Brechzahl für eine gute Entspiegelungswirkung günstig. Aufgrund der ermittelten höheren Brechzahlen des Titanoxids im VIS (Abb. 39 in 4.3.2), wurde diese Schichtsubstanz als Material für die VUV-Schutzschichten des Vier-Schicht-AR ausgewählt. Nach der hier aufgestellten These einer Verbesserung der Schichthaftung durch Verringerung der Strahlungsemission, müsste bei dem Vier-Schicht-AR nach Abb. 46 die Haftfestigkeit des Gesamtsystems von der Emission beim Abscheiden der substratnahen zweiten Schicht abhängen. Eine Variation der Strahlungsemission für die zweite Schicht

sollte durch unterschiedliche Dicken bei gleicher Beschichtungsrate, d.h. längere oder kürzere Aufdampfzeiten, realisiert werden. Durch zusätzliche Veränderung der Dicke der ersten, VUV-absorbierenden Schicht sollte auch hier der Einfluss der Strahlungsabsorption auf die Haftfestigkeit gezeigt werden.

Somit wurden Vier-Schicht-Systeme unter Variation der physikalischen Dicken dieser beiden ersten Schichten gedampft. Die dritte und vierte Schicht wiesen immer $\lambda/2$ - bzw. $\lambda/4$ -Dicken auf. In Tab. 29 ist gezeigt, dass erwartungsgemäß bei einer sehr dünnen ersten Schicht (7 nm) und einer gleichzeitig relativ dicken zweiten Schicht (52 nm) die Haftfestigkeit deutlich geringer ist als bei einer ersten Schicht größerer Dicke (20 nm) und einer gleichzeitig dünneren zweiten Schicht (32 nm). Die These der Haftverbesserung durch Emissionsverringern bestätigte die höhere Haftfestigkeit der Kombination 12 nm TiO₂/32 nm Al₂O₃ gegenüber dem System mit 12 nm TiO₂/52 nm Al₂O₃.

Schichtdicke der ersten Schicht (TiO ₂)	Schichtdicke der zweiten Schicht (Al ₂ O ₃)	GKW des AR4-Systems auf PMMA
7 nm	52 nm	0/4
12 nm	52 nm	0/3
12 nm	32 nm	0/1
20 nm	32 nm	0/0

Tab. 29: Abhängigkeit der Haftfestigkeit des gesamten AR4-Systems mit VUV-Schutzschichten von den Dicken der ersten beiden Schichten unter Verwendung von TiO₂ / Al₂O₃

Durch eine Begrenzung der minimalen bzw. maximalen Dicken der beiden ersten Schichten während der Optimierungsrechnung war es nun möglich, ein Vier-Schicht-AR System mit einer guten Entspiegelungswirkung im sichtbaren Spektralbereich unter Berücksichtigung der in Tab. 29 gezeigten Randbedingungen für eine hohe Haftfestigkeit zu berechnen. Diese AR-Beschichtung konnte zwar sehr haftfest abgeschieden werden, es war jedoch nicht möglich, reproduzierbar eine gute Entspiegelungswirkung zu erreichen. Ausschlaggebend war hierfür die wenig konstante Brechzahl der ohne Ionenstützung abgeschiedenen Aluminiumoxid-Schicht in aufeinanderfolgenden Beschichtungschargen. Die einzige brechzahlstabile Alternative mit niedrigerer Brechzahl war eine ungestützte SiO₂-Schicht. Für die in Tab. 30 gezeigte Versuchsreihe wurde als zweite Schicht des Vier-Schicht-AR SiO₂ durch Elektronenstrahlverdampfung und ohne Ionenstützung abgeschieden. Wie zu erwarten war, verringerte sich, bedingt durch die höhere Strahlungsemission bei der SiO₂-Verdampfung (siehe Tab. 20 in 4.1.4), die Schichthaftung des Gesamtsystems gegenüber dem System mit Al₂O₃ bei gleichen physikalischen Dicken der ersten zwei Schichten (12 nm/32 nm, Tab. 29 und Tab. 30). Erst durch eine Erhöhung der Dicke der ersten Schicht bei gleichzeitiger Verringerung der SiO₂-Schichtdicke konnte ein System, das nur leichte Schichtablösung nach dem schnellen Klebebandabzug zeigte, abgeschieden werden.

Schichtdicke der ersten Schicht (TiO ₂)	Schichtdicke der zweiten Schicht (SiO ₂)	GKW des AR4-Systems auf PMMA
12 nm ($\sim \lambda/20$)	32 nm ($\sim \lambda/12$)	0/5
30 nm ($\sim \lambda/8$)	24 nm ($\sim \lambda/16$)	0/2

Tab. 30: Abhängigkeit der Haftung des gesamten AR4-Systems mit VUV-Schutzschichten von den Dicken der ersten beiden Schichten unter Verwendung von TiO₂ / SiO₂

Wie schon bei dem 10-Schicht Entspiegelungssystem nach dem ARhard[®]-Design (4.3.5) musste auch hier ein Kompromiss zwischen optischer Funktion und der Haftfestigkeit auf PMMA eingegangen werden. Mit den in Tab. 30 angegebenen Dicken der ersten zwei Schichten ($\lambda/8$ / $\lambda/16$) ist es noch möglich, ein einigermaßen breitbandiges Entspiegelungssystem mit geringer Restreflektion zu berechnen ($BW \approx 1,6$). Eine weitere Erhöhung der Dicke der ersten Schicht würde die Entspiegelungswirkung jedoch deutlich verringern. Aufgrund der guten Brechzahlstabilität und -homogenität sowohl der widerstandsverdampften TiO₂-Schichten als auch der ungestützten SiO₂-Schicht konnte dieses AR-System mit einer guten Übereinstimmung zur Simulationsrechnung sowie hervorragender Reproduzierbarkeit abgeschlossen werden (Abb. 47).

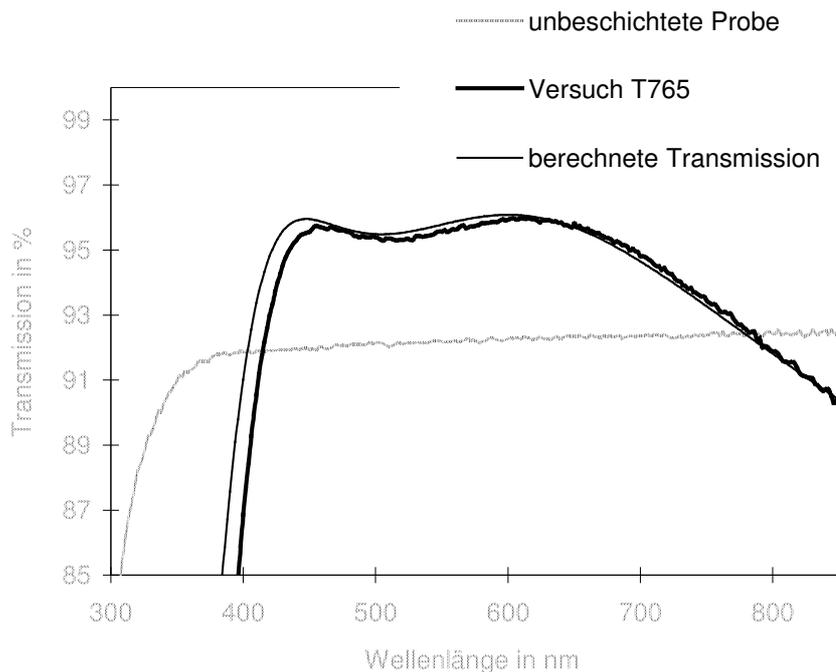


Abb. 47: Gemessene spektrale Transmission einer mit dem haftfestesten AR4-System einseitig entspiegelten PMMA-Probe im Vergleich zur Simulationsrechnung

Anhand der Entwicklung eines Vier-Schicht AR-Systems mit VUV-Schutzschichten konnte gezeigt werden, dass eine Verbesserung der Haftfestigkeit von Beschichtungen auf PMMA nicht nur mit einer Erhöhung der VUV-Absorption einer Schutzschicht, sondern auch durch eine Verringerung der Strahlungsemission während der Abscheidung substratnaher Schichten möglich ist.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ausgangspunkt dieser Arbeit war das Problem der geringen Haftfestigkeit von durch Vakuumverfahren aufgetragenen Beschichtungen auf Polymethylmethacrylat. Obwohl dieser Kunststoff für optische Anwendungen am häufigsten verwendet wird, kommen Kunststoffoptiken aus PMMA aufgrund der ungünstigen Schichthaftungseigenschaften zum größten Teil noch unbeschichtet zum Einsatz. Vor allem die Entspiegelung der Oberflächen ist jedoch eine Forderung, die in den meisten Fällen das haftfeste Aufbringen optischer Interferenzschichtsysteme notwendig macht. Ein für die Beschichtung transparenter Polymere gängiges Niedertemperatur - Abscheideverfahren ist dabei die plasmaionengestützte Vakuumbedampfung (Plasma-IAD). Bei dieser Methode werden Schichtsubstanzen üblicherweise mittels Elektronenstrahlverdampfung auf ungeheizte Substrate abgeschieden, wobei aus einer Plasmaquelle emittierte energiereiche Ionen die Schicht während des Aufwachsens verdichten. Beschichtungen, die mit diesem Verfahren auf PMMA aufgebracht wurden, zeigten im allgemeinen sehr geringe Haftfestigkeiten. Die an vielen Kunststoffen erfolgreich angewendeten Vorbehandlungen der Oberfläche zur Haftverbesserung werden bevorzugt mit sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Niederdruckplasmen durchgeführt. Da auf PMMA diese Plasmavorbehandlungen nicht zu einer Verbesserung der Schichthaftung führen, ist der Stand der Technik zur haftfesten PMMA-Beschichtung beschränkt auf das Aufbringen von Haftvermittlerschichten bzw. sehr spezielle Plasmavorbehandlungen, die die chemische Struktur des Polymers im Oberflächenbereich vollständig verändern.

Diese Methoden zur Haftverbesserung wurden jedoch größtenteils auf rein empirischem Weg entwickelt, da grundlegende Untersuchungen zum Haftversagen von Beschichtungen auf PMMA nicht vorliegen. Im Gegensatz dazu ist das Polymethylmethacrylat in anderen Wissenschafts- und Technologiedisziplinen ein sehr gründlich untersuchter Werkstoff. Sein Degradationsverhalten als Resistmaterial unter der Einwirkung von Plasma und Vakuum-UV-Bestrahlung ist genauso bekannt wie die Mechanismen, die bei der Strukturierung mittels Laser-UV-Strahlung ablaufen. Demnach verhält sich PMMA unter dem Einfluss hochenergetischer Teilchen bzw. Photonen in den meisten Fällen als positiver Resist, d.h. Kettenspaltung und Ablation sind die dominierenden Vorgänge. Berücksichtigt man, dass bei den meisten modernen Vakuumbeschichtungsverfahren Niederdruckplasmen oder andere Quellen energiereicher Teilchen bzw. Strahlung zur Unterstützung oder als Voraussetzung der Schichtabscheidung zum Einsatz kommen, so liegt die Vermutung nahe, dass die ungünstigen Hafteigenschaften des PMMA mit seinem besonderen Verhalten unter diesen hochenergetischen Einflüssen zusammenhängen.

In dieser Arbeit wurde experimentell nachgewiesen, dass die bei einer plasmaionengestützten Vakuumbedampfung (Plasma-IAD) auf das Substrat einwirkenden Teilchen- bzw. Strahlungsemissionen den die Schichthaftung auf PMMA dominierenden Effekt haben. Es konnte gezeigt werden, dass außer der ‚direkte‘ Kontakt des Plasmas auch die Einwirkung kurzwelliger Vakuum-UV-Strahlung ($\lambda < 165$ nm), die aus einem solchen Niederdruckplasma emittiert wird, verantwortlich für die Abnahme der Haftfestigkeit sind. Zurückgeführt wird dies auf einen Kettenabbau an der Polymeroberfläche, der die Festigkeit der Polymergrenzschicht derart schwächt, dass es nach der Beschichtung sehr leicht zum kohesiven Versagen des Verbundes im Kunststoffmaterial kommen kann.

Der Nachweis dieser Grenzflächendegradation war aufgrund der geringen Dicke des modifizierten Bereiches nur mittels XPS-Analysen eindeutig möglich. In Verbindung mit den Haftfestigkeitsuntersuchungen und dem aus der Literatur bekannten Verhalten von PMMA als ‚positiver Resist‘ konnte die Schlussfolgerung eines Abbaus der Seitenketten und die Bildung eines schwach gebundenen Oberflächenbereichs gezogen werden. Die Oberflächenanalyse durch XPS war auch die einzige Möglichkeit, den Effekt einer Modifizierung der Oberfläche durch emittierte VUV-Strahlung mit Wellenlängen < 165 nm eindeutig zu belegen.

Für die Entwicklung eines Beschichtungsprozesses folgte daraus, dass durch den schädigenden Einfluss der Plasmastrahlung auch bereits haftfest auf PMMA aufgebraute Beschichtungen, bei Transmission der entsprechenden Strahlungswellenlängen, durch den nachfolgenden Prozess noch vom Substrat gelöst werden können. Der Einsatz der Ionenstützung während des Beschichtungsprozesses durfte somit erst dann erfolgen, wenn die aufwachsende Schicht eine Dicke erreicht hat, bei der die schädigende Strahlung weitgehend absorbiert wird. Ungeklärt blieb aber nach wie vor, warum auch bei vollständigem Verzicht auf die Ionenstützung das Aufbringen haftfester Schichten auf PMMA nicht möglich war. Erst Versuche mit unterschiedlichen Verdampferquellen führten zu der Erkenntnis, dass mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Schichten geringe Haftfestigkeiten aufwiesen, während durch Widerstandsverdampfung sehr haftfeste Schichten aufgedampft werden konnten. Als Schichtsubstanz wurde dabei in beiden Fällen Titandioxid verwendet, womit ein Einfluss des aufgebrauten Materials auf die Haftung ausgeschlossen war. Versuche zur Vorbehandlung der Substrate mit den Emissionen eines laufenden Elektronenstrahlverdampfers zeigten, dass die bei der Verdampfung durch Elektronenstrahl freiwerdende Strahlung genauso zu einer Verringerung der Schichthaftung führt, wie die Strahlung aus einem Niederdruckplasma. Dabei ergaben sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der verdampfenden Schichtsubstanz. Während das Verdampfen von Aluminiumoxid so gut wie keine Haftverringerng nach sich zog, war vor allem bei der Tantal-(V)-oxidverdampfung eine Abnahme der Haftfestigkeit zu verzeichnen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten zu dem Schluss, dass eine haftfeste Anbindung von elektronenstrahlverdampften Schichten auf PMMA durch die bei der Verdampfung emittierte Strahlung und die dadurch bewirkte Oberflächendegradation des Substrats unmöglich gemacht wird. Dieser Effekt tritt vor allem zu Beginn der Abscheidung auf, da die aufgewachsene Schicht zu diesem Zeitpunkt noch nicht die zu einer weitgehenden Absorption der Strahlung notwendige Dicke besitzt. Basierend auf allen bis dahin gesammelten Erkenntnissen wurde die These aufgestellt, eine Verbesserung der Haftfestigkeit von Beschichtungen auf PMMA allein durch den Schutz des Substrats vor VUV-Bestrahlung während des Beschichtungsprozesses gewährleisten zu können. Die Tatsache, dass durch Widerstandsverdampfung abgeschiedene Schichten sehr haftfest waren bewog dazu, eine solche Schicht als ‚VUV-Schutz‘ auf dem Substrat aufzubringen. Die erforderliche physikalische Dicke dieser Schutzschicht konnte unter Berücksichtigung des Absorptionsindex der Schicht im VUV-Wellenlängenbereich berechnet werden. Als Material für diese Schicht wurde aufgrund der guten Verdampfbarkeit durch Widerstandsheizung sowie der im Vergleich mit Titandioxid geringeren Brechzahl im VIS ein Lanthantitanat (H4[®] Merck KGaA) verwendet. Eine möglichst geringe Brechzahl war notwendig, um diese Schicht optisch funktionell in ein Interferenzschichtsystem zur Entspiegelung im sichtbaren Spektralbereich einbinden zu können. Der experimentelle Beweis der aufgestellten These konnte anhand eines

Entspiegelungsschichtsystems nach dem ARhard[®]-Design, das auf unterschiedlich dicken H4[®]-Schutzschichten abgeschieden wurde, erbracht werden. Während bei kleinen physikalischen Dicken der H4[®]-Schicht (~ 50 nm) das gesamte Schichtsystem sich leicht vom PMMA-Substrat ablösen lies, konnte die Haftfestigkeit mit zunehmender Dicke der Schutzschicht gesteigert werden, bis bei Dicken > 280 nm keine Schichtablösung beim Abzug des Klebebandes mehr auftrat.

Das Problem bestand nun darin, mit dieser optisch sehr dicken ($\sim 4 \cdot \lambda/4$) VUV-Schutzschicht als erste Schicht des Interferenzschichtsystems eine breitbandige Entspiegelung mit niedriger Restreflektion im sichtbaren Spektralbereich zu realisieren. Eine Lösung wurde hier durch den Kompromiss zwischen optischer Funktion und Haftfestigkeit erreicht. Eine Reduzierung der H4[®]-Schichtdicke auf 140 nm ($\sim \lambda/2$) ermöglichte das Design einer effektiven Breitbandentspiegelung, wobei natürlich leichte Einbußen bei der Haftfestigkeit in Kauf genommen werden mussten.

Weiterhin wurde noch ein Vier-Schicht-Entspiegelungsbelag mit der Strategie entwickelt, eine hohe Haftfestigkeit auf PMMA durch Vermeiden von Strahlungsemissionen während des Aufbringens der zweiten Schicht zu erhalten. Dies war nötig, da bei ‚konventionellen‘ Vier-Schicht AR-Designs die Dicke der ersten Schicht sich in relativ engen Grenzen bewegen muss, um die Entspiegelungswirkung nicht drastisch zu reduzieren. Realisiert werden konnte diese zweite Schicht durch Verwendung von Aluminiumoxid, das sich als Substanz mit geringer schädigender Strahlungsemission herausgestellt hatte, sowie einer Beschränkung der Plasmaionenzustützung auf die letzte Schicht. Als hochbrechendes Schichtmaterial, das gleichzeitig den VUV-Schutz darstellen sollte, wurde aufgrund der höheren Brechzahl und den damit günstigeren Interferenzbedingungen statt H4[®] nun Titandioxid verwendet.

Als Ergebnis dieser Arbeit wurden Beschichtungsprozesse und Schichtsysteme für die Entspiegelung von Polymethylmethacrylat entwickelt, die eine hohe Haftfestigkeit der Beschichtung allein durch Vermeidung des Einwirkens hochenergetischer Emissionen auf das Substrat während der Beschichtung ermöglichen. Im Vergleich zum Stand der Technik stellt dies einen völlig neuartigen Ansatz für die Verbesserung der Schichthaftung auf diesem Kunststoff dar. Die Wirkung von ‚Haftvermittlerschichten‘ bei der PMMA-Beschichtung mag zwar zum Teil auch auf diesen Effekt zurückzuführen sein, jedoch war man sich der eigentlichen Ursache für die haftungsfördernde Wirkung bislang nicht bewusst und konnte sie somit auch nicht gezielt ausnutzen. Aufgrund des Neuheitsgrades der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wurde die Methode der Haftverbesserung durch VUV-Schutz des PMMA-Substrats zum Patent [183] angemeldet.

6 Conclusion

This research was mainly focused on the problem of low adhesion for vacuum-deposited coatings on polymethylmethacrylate. Although this material is the most common polymer for optical applications, optics made of PMMA have predominantly been used without coating because of the problematic adhesion behavior. The reduction of surface reflection, in particular, requires the deposition of well-adhering optical interference coatings. A common low-temperature deposition technique suitable for the coating of transparent polymers is plasma-ion-assisted evaporation (plasma-IAD). This method consists in evaporation of the layer material by an electron beam gun and condensation of the film on unheated substrates. To achieve highly densified coatings, the growing layer is bombarded by high-energy ions emitted from a plasma source. Coatings that are deposited by this procedure on PMMA show, in general, very little adhesion to the substrate. Pretreatments, successfully applied to many other polymer types for adhesion improvement, are preferably done with oxygen- or nitrogen- containing low-pressure plasmas. As these treatments do not show beneficial effects on PMMA, the state of the art for well-adherent coatings on this polymer is limited to the use of bonding layers or the application of special plasma treatments, which lead to a complete change of the chemical structure of the surface. However, these adhesion-improving methods have mostly been developed in an empirical way because of a lack of basic investigation into the reasons for the low adhesiveness of vacuum-deposited coatings on PMMA.

In contrast to this, polymethylmethacrylate is a well-investigated polymer in other fields of science and technology. Its degradation behavior as a resist material under the influence of plasma and VUV irradiation is known just as well as the mechanisms taking place under structuring conditions such as laser UV radiation. According to this, PMMA under the influence of high energetic particles or photons behaves like a 'positive resist', i.e. chain scission and ablation are predominant surface reactions. Considering that most of the modern vacuum coating techniques are connected with low-pressure plasmas or other sources of highly energetic particles (or radiation) to assist or enable film deposition, we can assume that the unfavorable adhesion properties of PMMA are a consequence of its exceptional behavior under highly energetic influences.

In this study it was shown by experiments that these high-energy emissions in a plasma-ion-assisted deposition process have a decisive effect on the adhesion of deposited coatings on PMMA. It was demonstrated that, besides the 'direct' plasma contact with the substrate, the emission of vacuum-UV radiation ($\lambda < 165$ nm) from the plasma is also responsible for a decrease in adhesive strength. This effect was attributed to chain scission reactions on the polymer surface. The mechanical stability of the polymeric interface layer is weakened in such a way that the coated part suffers damage by cohesive failure. A distinct detection of chain scission reactions in the PMMA boundary layer could not be achieved by the surface characterization methods used. Only the results from XPS investigations associated with the adhesion test findings and the 'positive resist' behavior known from literature, allowed us to conclude that the side chains degrade and a weak boundary surface layer develops. Only by XPS analysis it was possible to definitely prove a surface modification by means of emitted VUV radiation with wavelengths < 165 nm.

As a consequence for the development of a coating process it was obvious that an already well-adhering coating could be delaminated by transmission of corresponding radiation wavelengths emitted by the subsequent process. Therefore, ion assistance should not be

applied until the growing layer has reached a certain thickness in which the damaging radiation is largely absorbed. Still unexplained was the fact that delamination of coatings on PMMA continued to occur even without any ion assistance at all. From experiments with different evaporation sources we learned that coatings applied by electron beam gun evaporation had low adhesive strength, whereas resistive heated boat evaporation produced well-adherent coatings. To exclude any influence of the coating material, we used TiO_2 in both cases. Test coatings made on substrates pretreated by a running electron beam gun demonstrated that radiation emitted during electron beam gun evaporation can deteriorate coating adhesion on PMMA as much as radiation from a low-pressure plasma. Clear differences were found between the diverse coating materials vaporized. While the evaporation of alumina did not cause a drop in adhesiveness, especially tantalum pentoxide led to delamination of a well-adherent coating. It was concluded that the adhesive bonding of electron beam gun-evaporated coatings on PMMA is inhibited by the surface degradation caused by radiation emitted in the evaporation procedure. This effect should be particularly dominant at the beginning of deposition when the growing layer is too thin yet to absorb radiation sufficiently at that time. Based on all the experience collected till then, we proposed the thesis that an enhancement of coating adhesion on PMMA can be reached by protecting the substrate from VUV irradiation during the deposition process. Considering the fact that boat-evaporated layers adhere well, we decided to use such a coating as a 'VUV protecting layer'. The required physical thickness of the protection layer was calculated allowing for the extinction coefficient of the film material in the VUV wavelength range. For reasons of its good vaporization by resistive heating and its lower refractive index compared to TiO_2 , a lanthanum titanate (H4[®] Merck KGaA) was chosen as material for this layer. A fairly low refractive index in the visible wavelength range was necessary to integrate the VUV protection layer into an antireflection multilayer coating without substantially disturbing the optical functionality. The experimental demonstration of the proposed thesis was carried out by means of an AR-hard[®] design that was deposited on H4[®] protection layers having different thicknesses. While the coating that possessed thin H4[®] layers (~50 nm) suffered complete delamination from a PMMA substrate, the adhesion strength was enhanced with increasing thickness of the first layer until no delamination occurred at thicknesses >280 nm in an adhesive tape pull-off test. The design problem that emerged now was to implement a broadband AR coating on this VUV protection layer with its great optical thickness of $\sim 4 \cdot \lambda/4$. A solution was found by choosing a compromise between adhesion and optical function. Reducing the H4[®] layer thickness to 140 nm ($\sim \lambda/2$) allowed the design of a broadband AR with low residual reflection, though, of course, with a slight loss of adhesiveness to the PMMA substrate. Beyond this, a four-layer anti-reflection coating was developed using the strategy of avoiding the emission of radiation during the deposition of the second layer. This was necessary because of the thickness of the first layer had to be limited to a certain maximum to maintain a sufficient optical functionality of this four-layer AR. It was implemented by using Al_2O_3 for the second layer because it was known from previous experiments that the emission of 'damaging radiation' from alumina is low. Additionally, ion assistance was limited to the deposition of the last layer only. As the high-index layer material we now used TiO_2 instead of H4[®] because of its more convenient interference conditions.

As an overall result of the investigations, coating procedures as well as anti-reflection coatings for PMMA were developed that provide good adhesion solely by a prevention of high-energy influences on the substrate during the coating process. Compared to the state of the art, this approach represents a completely new adhesion-promoting method for coatings on this polymer. The function of common 'adhesive layers' on PMMA may partly be based on the described effect, but the real reason for the improved adhesion was unknown and, consequently, the improvement was not used systematically. Because adhesion promotion by VUV protection of a PMMA substrate as resulting from the study has a high degree of innovation, a patent [183] has been applied for.

7 Literatur

- 1 N. Kaiser, H. Pulker (Eds.), *Optical Interference Coatings*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2003.
- 2 H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- 3 H. Cherdon, M.J. Brekner, F. Osan, „Cycloolefin-Copolymere: Eine neue Klasse transparenter Thermoplaste“, *Angew. Makromol. Chemie*, **223**, pp.121-133, 1994.
- 4 H. Anders, *Dünne Schichten für die Optik*, Wiss. Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1965.
- 5 H. Bach, D. Krause (Eds.), *Thin Films on Glass*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997.
- 6 R.W. Schaffer, „Problems and solutions for coating plastic optics“, *Proc. SPIE*, **896**, pp.140-144, 1988.
- 7 H. J. Gläser, *Dünnschichttechnologie auf Flachglas*, Verlag Karl Hofmann, Schorndorf, 1999.
- 8 R. Willey, *Practical Design and Production of Thin Films*, 2.Auflage, Marcel Dekker Inc., Basel, New York, 2002.
- 9 K.H. Günther, „Coating of plastics - coatings on plastic“, *Proc. SPIE*, **896**, pp.134-139 1988.
- 10 U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, “Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion”, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144**, pp.507-511, 2001.
- 11 U. Schulz, N. Kaiser, W. Stöckl, Fraunhofer Ges., „Verfahren zur Modifizierung von Polymethylmethacrylat-Substratoberflächen“, Deutsches Patent DE 197 03 538 A1, 1998.
- 12 H.K. Pulker, *Coatings on Glass*, Elsevier Science Publ., Amsterdam, New York, 1984.
- 13 A. McLeod, *Thin Film Optical Filters*, Adam Hilger Ltd., Bristol, 2001.
- 14 U. Schulz, U. Schallenberg, N. Kaiser, “Antireflection coating design for plastic optics”, *Appl. Optics*, **41**, pp.3107-3110, 2002.
- 15 U. Schulz, U. Schallenberg, N. Kaiser, “Symmetrical periods in antireflective coatings for plastic optics,”, *Appl. Optics*, **42**, pp.1346-1351, 2003.
- 16 U. Schulz, U. Schallenberg, N. Kaiser, „Reflection-reducing coating“, Patent WO0204374, 2002.
- 17 G. Kienel, *Vakuumbeschichtung Teil 2: Verfahren und Anlagen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995.
- 18 R.A. Haefler, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtung von Oberflächen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987.
- 19 W. Ensinger, “Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.*, **B127-128**, pp.796-808, 1997.
- 20 J. Allen, A. Tregunna, „Antireflection coatings for plastic optics“, *J. Appl. Phys.*, **21**, pp.92-95, 1988.
- 21 A. Macleod, „Microstructure of optical thin films“, *Proc. SPIE*, **325**, pp.21, 1982.
- 22 P.J. Martin, „Ion-assisted thin film deposition and applications“, *Vacuum*, **Vol.36, 10**, pp.585-590, 1986.

-
- 23 H.K. Pulker, "Optical coatings deposited by ion and plasma PVD processes", *Surf. Coat. Techn.*, **112**, pp.250-256, 1999.
 - 24 D. Souche et al., "Visible and infrared ellipsometry study of ion assisted SiO₂ films", *Thin Solid Films*, **313-314**, pp.676-681, 1998.
 - 25 U. Schulz, N. Kaiser, "Near-infrared spectroscopy for monitoring water permeability of optical coatings on plastics", *Appl. Optics*, **36, No.4**, pp.862-865, 1997.
 - 26 A. Demsar et al., "FTIR spectroscopy and AES study of water containment in SiO₂ thin films", *Thin Solid Films*, **281-282**, pp.409-411, 1996.
 - 27 S. Pongratz, A. Zöllner, „Plasma ion assisted deposition: A promising technique for optical coatings“, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, pp.1897-1904, 1992.
 - 28 A. Zöllner et al., „Plasma ion assisted deposition: A novel technique for the production of optical coatings“, *Proc. SPIE*, **Vol. 225322**, pp.1-9, 1994.
 - 29 S. Schiller, V. Kirchhoff, N. Schiller, H. Morgner, "PVD coating of plastic webs and sheets with high rates on large areas", *Surf. Coat. Techn.*, **125**, pp.354-360, 2000.
 - 30 M. Benmalek, H.M. Dunlop, "Inorganic coatings on polymers", *Surf. Coat. Techn.*, **76-77**, pp.821-826, 1995.
 - 31 M. Witzany, „Dünne Schichten auf Brillengläsern: Theorie und Verfahrenstechnologie“, *DOZ Technologie*, **1/89**, pp.6-16, 1989.
 - 32 F. Samson, "Ophthalmic lens coating", *Surf. Coat. Techn.*, **81**, pp.79-86, 1996.
 - 33 J. Allen, A. Tregunna, „Antireflection coatings for plastic optics“, *J. Appl. Phys.*, **21**, pp.92-95, 1988.
 - 34 P. Munzert, U. Schulz, N. Kaiser, "Transparent thermoplastic polymers in plasma assisted coating processes", *Surf. Coat. Technol.*, **173-174**, pp.1048-1052, 2003.
 - 35 Labor für molekulares Design, „Verfahren zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen durch Silizium-Tetrachlorid“, Deutsches Patent DE4009624, 1991.
 - 36 J. Terhuerne, A. Zoeller, R. Goetzelmann, H. Gruenwald, F. Scherrer, Leybold Optics GmbH, Leica Camera AG, „Verfahren zur Erzeugung einer haftfesten Beschichtung auf Polymethylmethacrylat (PMMA)-Substratoberflächen“, Deutsches Patent DE59710224D, 2003.
 - 37 F. Kimock, B. Knapp, J. Finke, Diamonex Inc., „Abrasion wear resistant polymeric substrate product“, Welt Patent WO9206843, 1992.
 - 38 H. Ichikawa, Olympus Optical Co., „Synthetic resin half mirror“, Deutsches Patent DE3818341, 1988.
 - 39 A. Zoeller, K. Matl, R. Goetzelmann, Leybold AG, „Process for the production of reflection-reducing coating on lenses“, Deutsches Patent DE4128547, 1993.
 - 40 N. Couget, „Method of production of an optical coating on a substrate by vacuum evaporation of a powder“, Europäisches Patent EP1112981, 2001.
 - 41 C.L. Lau, K. Gibbons, F. Woodard, Southwall Technologies Inc., „Metal on plastic films with adhesion-promoting layer“, US-Patent US5589280, 1996.
 - 42 M. Hennessey, Producers Color Serv Inc., „Optical memory disc manufacture“, US-Patent US4957603, 1990.
 - 43 S. Koh, H. Jung, S. Song, W. Choi, Y. Yoon, J. Cho, Korea Institut of Sci. and Techn., „Process for modifying surfaces of polymers and polymers having surfaces modified by such process“, US-Patent US5783641, 1998.
 - 44 P. Sauer, Leybold AG, „Vorrichtung zur haftfesten Beschichtung eines Kunststoffsubstrates“, Deutsches Patent DE4221930, 1993.

-
- 45 G. Oesterle, S. Jost, G. Strasser, Balzers Hochvakuum „Method for coating a polymer substrate with a metal layer“, Europäisches Patent EP0507113, 1992.
 - 46 M. Poellmann, T. Krug, W. Fritsche, E. Sichmann, Leybold AG, „Vorrichtung zum Beschichten eines Kunststoffsubstrats, vorzugsweise eines Polymethylmethacrylat-Substrates mit Aluminium“, Deutsches Patent DE3934092, 1991.
 - 47 Y. Guo, F. Chau-Nan Hong, „Adhesion improvement for diamond-like carbon films on polycarbonate and polymethylmethacrylate substrates by ion plating with inductively coupled plasma“, *Diamond and Rel. Mater.*, **12**, pp.946-952, 2003.
 - 48 C.C. Lee, J.C. Hsu, C.C. Jaing, „Optical coatings on polymethyl methacrylate and polycarbonate“, *Thin Solid Films*, **295**, pp.122-124, 1997.
 - 49 Y.M. Lian, K.W. Leu, S.L. Liao, W.H. Tsai, “Effects of surface treatment and deposition conditions on the adhesion of silicon dioxide thin film on polymethylmethacrylate”, *Surf. Coat. Techn.*, **71**, pp.142-150, 1995.
 - 50 Ph. Duchatelard et al., „Alumina coatings on PMMA: optimization of adherence“, *Thin Solid Films*, **250**, pp.142-150, 1994.
 - 51 P. Schissel, C. Kennedy, R. Goggin, “Role of inorganic oxide interlayers in improving the adhesion of sputtered silver films on PMMA”, *J. Adhes. Sci. Techn.*, **9**, No.4, pp.413-424, 1995.
 - 52 M. Kuhr, S. Bauer, U. Rothhaar, D. Wolff, „Coatings on plastics with the PICVD technology“, *Thin Solid Films*, **442**, pp.107-116, 2003.
 - 53 M.R. Wertheimer, L. Martinu, E.M. Liston, „Plasma sources for polymer surface treatment“ in D.A. Glocker, S.I. Shah (editors), *Handbook of thin Film Process Technology*, IOP Publishing Ltd, E3.0:1-E3.0:38, 1998.
 - 54 H.V. Boenig, *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*, Technomic Publishing Company, Lancaster, 1988.
 - 55 G. Franz, *Oberflächentechnologien mit Niederdruckplasmen*, 2.Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
 - 56 H. Drost, *Plasmachemie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1978.
 - 57 E.M. Liston, L. Martinu, M.R. Wertheimer, “Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review”, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, pp.1091-1127, 1993.
 - 58 F.D. Egitto, L.J. Matienzo, “Plasma modification of polymer surfaces”, *Proc. of the SVC 36th Ann. Techn. Conf.*, pp.10-21, 1993.
 - 59 D.T. Clark, A. Dilks, „RF Glow Discharge Modification of Polymers in Pure Oxygen and Helium-Oxygen Mixtures“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **17**, pp.957-976, 1979.
 - 60 D.T. Clark, A. Dilks, „RF Glow Discharge Modification of Polymers, Studies by Means of ESCA in Terms of a Direct and Radiative Energy-Transfer Model“, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **15**, pp.2321-2345, 1977.
 - 61 L. Sabatini, P.G. Zambonin, *Surface Characterization of Advanced Polymers*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993.
 - 62 J.F. Friedrich et al., “Plasma functionalization and reorientation of macromolecules at polymer surfaces”, *Surf. Coat. Techn.*, **74-75**, pp.664-669, 1995.
 - 63 G. Kühn, St. Weidner, R. Decker, A. Ghode, J. Friedrich, “Selective surface functionalization of polyolefins by plasma treatment followed by chemical reduction”, *Surf. Coat. Techn.*, **116-119**, pp.796-801, 1999.

-
- 64 L. Gerenser, "Surface chemistry of plasma-treated polymers" in D.A. Glocker, S.I. Shah (editors), *Handbook of thin Film Process Technology*, IOP Publishing Ltd, E3.1:1-E3.1:21, 1998.
- 65 T.J. Hook, J.A. Gardella, L. Salvati, "H₂O/Ar plasma-modified polymethylmethacrylates", *J. Mater. Res.*, **2(1)**, pp.117-131, 1987.
- 66 T.G. Vargo, J.A. Gardella, L. Salvati, "H₂O and O₂/ H₂O Plasma Modified Polymethyl Methacrylates", *J. Pol. Sci.*, **A 27**, pp.1267-1286, 1989.
- 67 P. Gröning et al., "Interaction of low-energy ions with polymethylmethacrylate during plasma pretreatment", *Appl. Surf. Sci.*, **89**, pp.83-91, 1995.
- 68 A. Holländer et al., "Vacuum-Ultraviolet Induced Oxidation of the Polymers Polyethylene and Polypropylene", *J. Polym. Sci.*, **A33**, pp.2013-2025, 1995.
- 69 V. Skurat, "Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers", *Nucl. Instr. Meth.*, **B208**, pp.27-34, 2003.
- 70 M. Hudis, L.E. Prescott, *Polym. Lett.*, **10**, pp.179, 1972.
- 71 M. Hudis, *J. Polym. Sci.*, **16**, pp.2397, 1972.
- 72 A. Holländer et al., "Subsurface chemistry in the plasma treatment of polymers", *Surf. Coat. Techn.*, **116-119**, pp.788-791, 1999.
- 73 A.C. Fozza et al, "Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas", *Nucl. Instr. Meth.*, **B131**, pp.205-210, 1997.
- 74 M.R. Wertheimer et al, "Industrial processing of polymers by low pressure plasmas: the role of VUV radiation", *Nucl. Instr. Meth.*, **B151**, pp.65-75, 1999.
- 75 A. Licciardello et al., „Ion beam effects on the surface and on the bulk of thin films of polymethylmethacrylate“, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B116**, pp.168-172, 1996.
- 76 B. Pignataro, M.E. Fragala, O. Puglisi, „AFM and XPS study of ion bombarded poly(methyl methacrylate)“, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B131**, pp.141-148, 1997.
- 77 P. Munzert, „Entwicklung eines Mikrowellen-Niederdruckplasmaprozesses zur Oberflächenaktivierung von PMMA“, Diplomarbeit an der Fachhochschule Würzburg, 2000.
- 78 N.S. Allen, M. Edge, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*, Elsevier Applied Science, London and New York, 1992.
- 79 J.F. Rabek, *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions of Polymers*, Wiley, New York, 1987.
- 80 R. Gächter, H. Müller, *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*, pp.135, Hanser-Verlag, München, Wien, 1989.
- 81 A. Rivaton et al., "Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation", *Polym. Degr. Stab.*, **49**, pp.163-179, 1995.
- 82 A. Ram, O. Zilber, S. Kenig, "Life expectation of polycarbonate", *Polym. Engineer. Sci.*, **25**, pp.535-540, 1985.
- 83 G.F. Tjandraatmadja, L.S. Burn, M.C. Jollands, "Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation", *Polym. Degr. Stab.*, **78**, pp.435-448, 2002.
- 84 H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.

-
- 85 S. Küper, S. Modaressi, M. Stuke, „Photofragmentation Pathways of a PMMA Model Compound under UV Excimer Laser Ablation Conditions“, *J. Phys. Chem.*, **94**, pp.7514-7518, 1990.
 - 86 S. Küper, M. Stuke, „UV Excimer-Laser Ablation of Polymethylmethacrylate at 248nm: Charakterization of Incubation Sites with Fourier Transform IR- and UV-Spectroscopy“, *Appl. Phys.*, **A49**, pp.211-215, 1989.
 - 87 N. Bityurin et al., „UV laser modifications and etching of polymer films (PMMA) below the ablation threshold“, *Appl. Surf. Sci.*, **109/110**, pp.270-274, 1997.
 - 88 C. Wochnowski, „UV-laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate“, *Appl. Surf. Sci.*, **154-155**, pp.706-711, 2000.
 - 89 K. Awazu, H. Onuki, „Photo-induced synthesis of amorphous SiO₂ film from tetramethoxy-silane on polymethylmethacrylate at room temperature“, *J. Non-Cryst. Solids*, **215**, pp.176-181, 1997.
 - 90 T. Caykara, O. Güven, „UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers“, *Polym. Degr. Stab.*, **65**, pp.225-229, 1999.
 - 91 Internetseite der University of Arizona, Material science and engineering, <http://www.mse.arizona.edu/classes/mse435/Polymerdegradation.pdf>
 - 92 A. Franck, *Kunststoffkompendium*, 4. Auflage, Vogel Verlag, Würzburg, 1996.
 - 93 J. Voigt, *Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme*, Springer-Verlag, Berlin, 1966.
 - 94 V. Skurat, Y.L. Dorofeev, *Angew. Makromol. Chem.*, **216**, pp.205-34, 2003.
 - 95 A.C. Fozza, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer, „Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers“, *Plasmas and Polymers*, **4 No. 2/3**, pp.183-206, 1999.
 - 96 K.K. Okudaira et al., „Radiation damage of poly(methylmethacrylate) thin films analyzed by UPS“, *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom.*, **88-91**, pp.913-917, 1998.
 - 97 J.O. Joi et al., „Degradation of poly(methylmethacrylate) by deep ultraviolet, X-ray, electron beam and proton beam irradiations“, *J. Vac. Sci. Techn.*, **B6 No. 6**, pp.2286-2289, 1988.
 - 98 C. Bischof, W. Possart, *Adhäsion-Theoretische und Experimentelle Grundlagen*, Akademie Verlag, Berlin, 1983.
 - 99 F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, *Polymer Surfaces*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998.
 - 100 J. Schultz, M. Nardin; in *Adhesion Promotion Technique* (K.L. Mittal, A. Pizzi); Marcel Dekker, Inc., New York, **1**, 1999.
 - 101 B. Derjaguin, *Surface Forces*, Plenum Press, New York, 1987.
 - 102 L.H. Lee, *Fundamentals of Adhesion*, Plenum Press, New York, 1991.
 - 103 S. Wu, *Polymer interface and adhesion*, Marcel Dekker Inc., 1982.
 - 104 J. Bolger, in *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings* (K.L. Mittal), Plenum Press, New York, 1983.
 - 105 A. I. Rusanow, *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1978.
 - 106 H.W. Fox, W.A. Zisman, *J. Colloid Science*, **5**, pp.514, 1950.
 - 107 L.A. Girifalco, R.J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**, pp.904, 1957.
 - 108 S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 1982.

-
- 109 A. Chew, D. Brewis, D. Briggs, R. Dahm, "The effect of single functional groups on the adhesion characteristics of Polyethylen", *Adhes. Appl. Sci.*, **8 Ch 6**, pp.97-114, 1984.
- 110 C. Mühlhan, S. Weidner, J. Friedrich, H. Nowak, "Improvement of bonding properties of polypropylen by low-pressure plasma pretreatment", *Surf. Coat. Techn.*, **116-119**, pp.783-787, 1999.
- 111 R. Cuffe et al., "Charakterization and adhesion study of thin alumina coatings sputtered on PET", *Thin Solid Films*, **270**, pp.230-236, 1995.
- 112 C. Bichler, H. Langowski, U. Moosheimer, B. Seifert, "Adhesion mechanism of aluminium, aluminium oxide and silicon oxide on biaxial oriented polypropylene (BOPP), poly(ethylene terephthalate) (PET) and Poly(vinyl chloride) (PVC)", *J. Adhes. Sci. Techn.*, **11**, pp.233-246, 1997.
- 113 J. Friedrich et al., "Reactions and intermediates at the metal-polymer interface as observed by XPS and NEXAFS spectroscopy", *J. Adhesion*, **71**, pp.297-309, 1999.
- 114 J.M. Burkstrand, "Substrate effects on the electronic structure of metal overlayers – an XPS study of polymer-metal interfaces", *Phys. Rev.*, **B20, No.12**, pp.4853-4858, 1979.
- 115 J.M. Burkstrand, "Chemical interactions at polymer-metal interfaces and the correlation with adhesion", *J. Vac. Sci. Techn.*, **B20, No.3**, pp.440-441, 1982.
- 116 J.M. Burkstrand, "'Hot' atom interactions with polymer surfaces", *J. Vac. Sci. Techn.*, **B21, No.1**, pp.70-73, 1982.
- 117 F. Bodino et al., "Alumina coatings on polyethylene terephthalat", *Thin Solid Films*, **241**, pp.21-24, 1994.
- 118 S. Ben Amor et al., "Elaboration and characterization of titania coatings", *Thin Solid Films*, **293**, pp.163-169, 1997.
- 119 Y. Leterrier, "Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers", *Progr. Mater. Sci.*, **48**, pp.1-55, 2003.
- 120 S. Vallon et al., "Improvement of the adhesion of silica layers to polypropylene induced by nitrogen plasma treatment", *Thin Solid Films*, **290-291**, pp.68-73, 1996.
- 121 S. Vallon et al., "Adhesion mechanism of silica layers on plasma-treated polymers. I. Polycarbonate", *J. Adhes. Sci. Techn.*, **10, No.12**, pp.1287-1311, 1996.
- 122 S. Vallon et al., "Adhesion mechanism of silica layers on plasma-treated polymers. II. Polypropylene", *J. Adhes. Sci. Techn.*, **10, No.12**, pp.1313-1332, 1996.
- 123 D. Poitras, L. Martinu, "Interphase in plasma-deposited films on plastics: effect on the spectral properties of optical filters", *Appl. Optics*, **39, No.7**, pp.1168-1173, 2000.
- 124 Y. Lian, K. Leu, S. Liao, W. Tsai, "Effect of surface treatments and deposition conditions on the adhesion of silicon dioxide thin film on polymethylmethacrylate", *Surf. Coat. Techn.*, **71**, pp.142-150, 1995.
- 125 H. Cherdon, M.J. Brekner, F. Osan, "Cycloolefin-Copolymere: Eine neue Klasse transparenter Thermoplaste", *Angew. Makromol. Chemie*, **223**, pp. 121-131, 1994.
- 126 M. Kaminski, A. Bark, M. Arndt, "New polymers by homogenous zirconocene/aluminoxane catalysts", *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **47**, pp. 83-93, 1991.
- 127 P. Munzert, U. Schulz, N. Kaiser, "Vakuumbeschichtung von Kunststoffen auf Cycloolefinbasis für optische Anwendungen", *Vakuum in Forschung und Praxis*, **6**, 1-4, 2001.

-
- 128 T. Aquilina, „Characterization of Molded Glass and Plastic Aspheric Lenses“, *Proc. SPIE*, **896**, pp.167-170, 1988.
- 129 F. Johannaber, W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, Hanser-Verlag, München, 2002.
- 130 Projektbericht „Plasmaanalyse für APS Beschichtungsprozesse“, IOF Jena, 2002.
- 131 E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Möller, „The effect of PVD layer constitution on surface free energy“, *Thin Solid Films*, **355-356**, pp.367-373, 1999.
- 132 D.K. Owens, R.C. Wendt, „Estimation of the surface free energy of polymers“, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, pp.1741-1747, 1969.
- 133 S. Heller, Charakterisierung von Polymeroberflächen mittels Kontaktwinkelmessung, Diplomarbeit eingereicht an der Physikal.-Astronom. Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1999.
- 134 G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, „Surface studies by scanning tunneling microscopy“, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, pp.57-61, 1982.
- 135 G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, „Atomic Force Microscope“, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, pp.930, 1986.
- 136 S.N. Magonov, M.H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH-Verlagsgesellsch., Weinheim, 1996.
- 137 R. Kaneko, K. Nonaka, K. Yasuda, „Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy for microtribology“, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6, No. 2**, pp.291–292, 1988.
- 138 R. Garcia, R. Perez, „Dynamic atomic force microscopy methods“, *Surf. Sci. Reports*, **47**, pp.197-301, 2002.
- 139 C. Möller, M. Allen, V. Elings, A. Engel, D.J. Müller, „Tapping-mode atomic force microscopy produces faithful high-resolution images of protein surfaces“, *J. Biophys.*, **77**, , **No.2**, pp.1150–1158, 1999.
- 140 M.C. Coen, R. Lehmann, P. Groening, L. Schlapbach, „Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatment“, *Appl. Surf. Sci.*, **207**, pp.276-286, 2003.
- 141 A.Einstein, *Ann. Physik*, **17**, pp.132, 1905.
- 142 J.M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1995.
- 143 D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2. Auflage, J. Wiley & Sons, Chichester, 1990.
- 144 H.A. Perkampus, *Lexikon Spektroskopie*, VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1993.
- 145 M.P. Seah, W.A. Dench, „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“, *Surf. Interf. Anal.*, **1**, pp.2-11, 1979.
- 146 D. Briggs, *Surface Analysis of Polymers by XPS and static SIMS*, Cambridge University Press, 1998.
- 147 G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1992.
- 148 H. Günzler, H.M. Heise, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, VCH-Verlag, Weinheim, 1996.
- 149 H.W. Siesler, *Infrared and Raman spectroscopy of polymers*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.
- 150 P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, 1986.

-
- 151 M.W. Mackenzie, *Advances in applied Fourier transform infrared spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
- 152 N.J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Interscience, New York, 1975.
- 153 H.G. Tompkins in A.W. Czanderna (Hrsg.), *Methods of Surface Analysis*, Elsevier-Verlag, Amsterdam, 1975.
- 154 W. Gottwald, K.H. Heinrich, *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998.
- 155 J. Heber, A. Gatto, N. Kaiser, „Spectrophotometry in the vacuum-UV“, *Proc. SPIE*, **4932**, pp.544-548, 2003.
- 156 S. Tamulevicius, „Stress and strain in vacuum deposited thin films“, *Vacuum.*, 51(2), pp. 127-139, 1998.
- 157 A. Zöllner, R. Götzelmann, K. Matl, „Plasma ion assisted deposition: investigation of film stress“, *Proc. SPIE*, **2776**, pp.1-5, 1996.
- 158 M.F. Doerner, W.D. Nix, „Stresses and Deformation processes in thin films on substrates“, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **14**, 3, pp.225, 1988.
- 159 K. Nitzsche, *Schichtmesstechnik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- 160 DIN-Fachbericht 63, „Lacke und ähnliche Beschichtungsstoffe“, Beuth-Verlag, Berlin, 1997.
- 161 S.A. Furman, A.V. Tikhonravov, *Optics of Multilayer Systems*, Verlag Editions Frontieres, Gif-sur-Yvette Cedex, 1992.
- 162 P. Baumeister, „Design of multilayer filters by successive approximations“, *J. Opt. Soc. Am.*, **48**, pp.955-958, 1958.
- 163 Handbuch zur Software „Film Wizzard®“ der Fa. SCI, 2003.
- 164 S. Ben Amor et al., „XPS characterisation of plasma-treated and alumina-coated PMMA“, *Appl. Surf. Sci.*, **153**, pp.172-183, 2000.
- 165 O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari, „Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers“, *Polymer*, **41**, pp.1657-1668, 2000.
- 166 H. Ichikawa, Olympus Optical Co., „Kunststoff-Halbspiegel“, Patent DE 3818341 A1, 1988.
- 167 W. Petasch, E. Räuchle, M. Walker, P. Elsner, „Improvement of adhesion of low-energy polymers by a short-time plasma treatment“, *Surf. Coat. Techn.*, **74-75**, pp.682-688, 1995.
- 168 J. Schultz, M. Nardin; in *Handbook of Adhesive Technology* (A. Pizzi, K.L. Mittal); Marcel Dekker, Inc., New York, **19**, 1994.
- 169 N. Kaiser, „Review of the fundamentals of thin-film growth“, *Appl. Optics*, **41**, pp.3053-3060, 2002.
- 170 D.A. Mann, *Plasmamodifikation von Kunststoffoberflächen zur Haftfestigkeitssteigerung von Metallschichten*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- 171 Aufdampf- und zerstäubungstechnische Daten der Fa. Balzers AG, Ausgabe 90/92.
- 172 A.C. Fozza, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer, „Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers“, *Plasmas and Polymers*, 4, No.2/3, pp.183-206, 1999.
- 173 Technische Dokumentation der Vakuumaufdampfanlage APS904, Fa. Leybold Optics, 1989.

-
- 174 A. Lyutovich et al., "Characterisation of the generation of ions in electron beam evaporator for the control of metal deposition processes", *Surf. Coat. Techn.*, **151-152**, pp.105-109, 2002.
- 175 K. Lau, „Reinigungseigenschaften von Brillengläsern mit TopCoating“, Diplomarbeit an der Fachhochschule Jena, 2002.
- 176 E. Dayss, G. Leps, J. Meinhardt, "Oberflächenmodifizierung von Polypropylen zur Metallisierung", *Journal für Oberflächentechnik (JOT)*, **40**, Heft 11, pp.2-5, 2000.
- 177 E. Dayss, G. Leps, J. Meinhardt, „Surface modification of a polymer-metal compound“, *Surf. Coat. Techn.*, **116-119**, pp.986-990, 1999.
- 178 J.F. Friedrich et al., "Chemical reactions at polymer surfaces interacting with a gas plasma or with metal atoms- their relevance to adhesion", *Surf. Coat. Techn.*, **116-119**, pp.772-782, 1999.
- 179 T. Gross et al., „Some remarks on fitting standard- and high resolution C1s and O1s x-ray photoelectron spectra of PMMA“, *Appl. Surf. Sci.*, **68**, pp.291-298, 1993.
- 180 P.Crimann, „Grenzflächenmodifizierung und –analyse im Polypropylen-Kupfer-Verbund“, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 2003.
- 181 U. Schulz, H. Jänchen, N. Kaiser, „Plasma pre-treatment and coating of PMMA Fresnel lenses“, *Proc. SPIE*, **3738**, pp. 511-516, 1999.
- 182 P. Munzert, M. Scheler, H. Uhlig, U. Schulz, N. Kaiser, Fraunhofer Ges., „Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Kunststoffsubstraten“, Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 10241708A1, 2002.
- 183 P. Munzert, M. Scheler, U. Schulz, N. Kaiser, Fraunhofer Ges., „Optisches Schichtsystem und Verfahren zur haftfesten Beschichtung mit einem optischen Schichtsystem“, Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 10201492A1, 2002.

Anhang

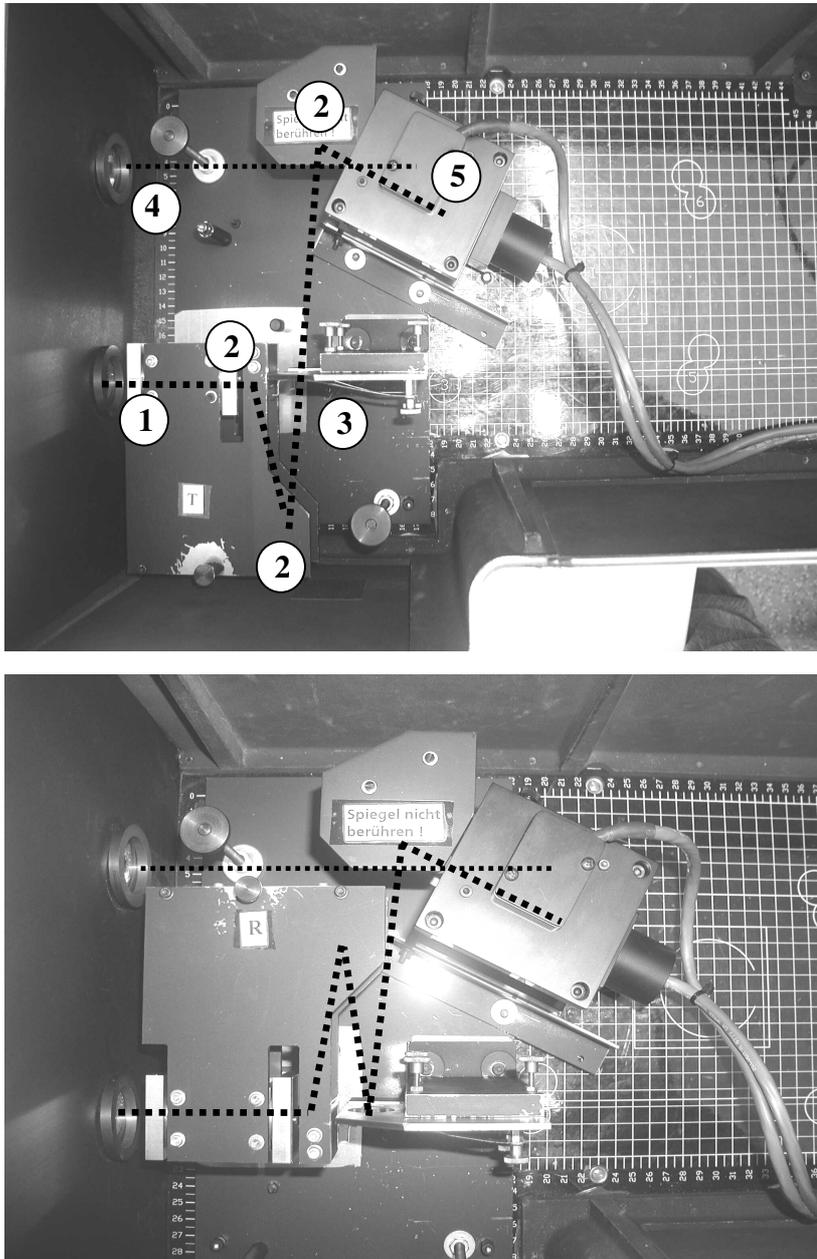


Abb. A1: ‚VN-Einsatz‘ zur spektralen Messung von Transmission (oben) und Reflexion (unten) ohne Veränderung der Probenposition

- 1: Messstrahl
- 2: Umlenkspiegel
- 3: Probenposition
- 4: Vergleichsstrahl
- 5: Integrationskugel mit Detektor

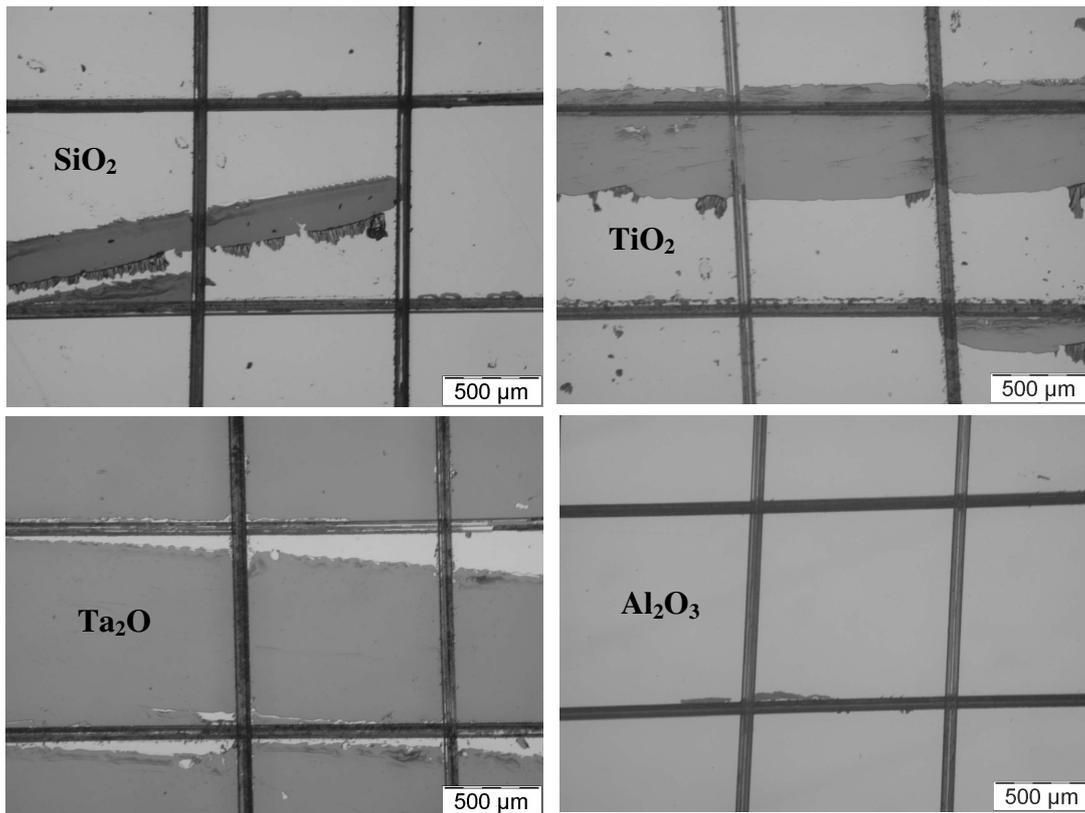


Abb. A2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von TiO_2 (WV) – ESV – TiO_2 (WV) - Systemen auf PMMA nach Klebebandabzug am Gitterschnitt (schneller Abriss); helle Bereiche: Schicht, dunkle Bereiche: Substratoberfläche nach Schichtablösung

vollständige Schichtablösung

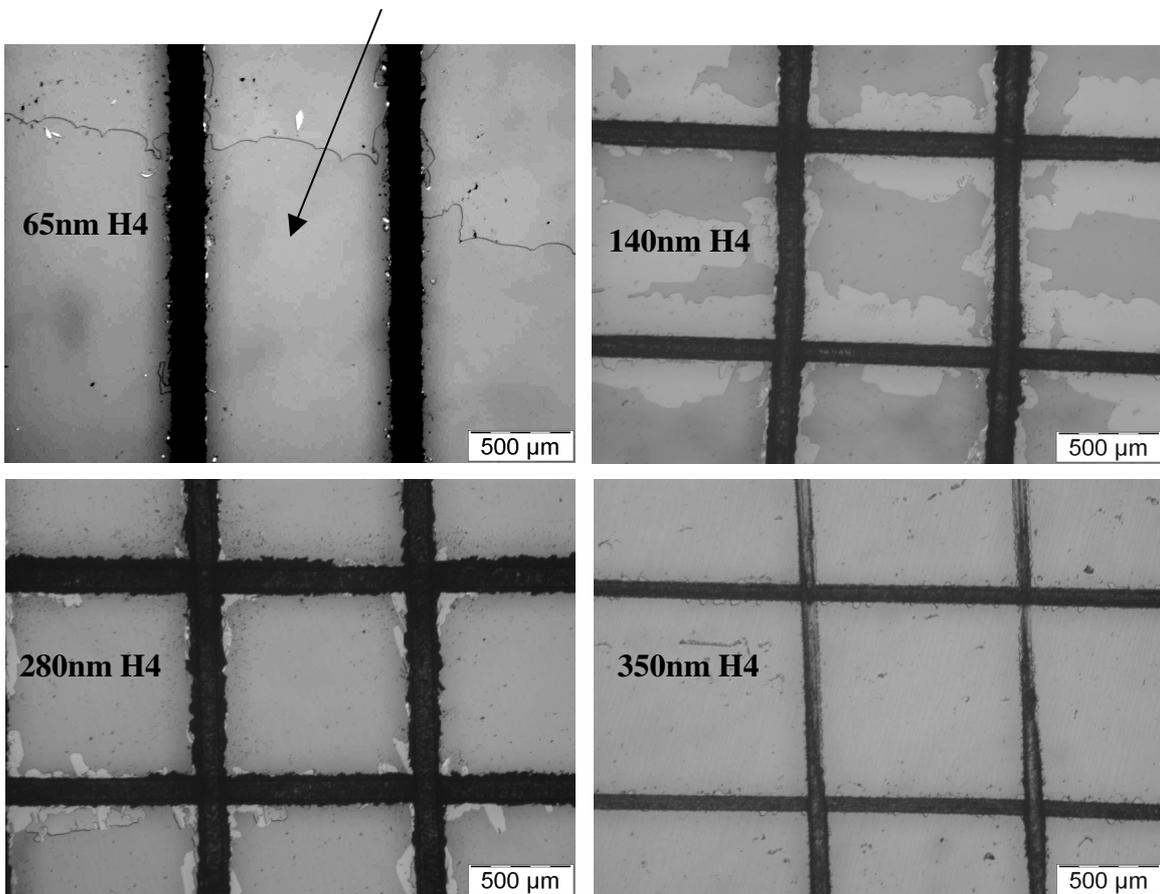


Abb. A 3: Lichtmikroskopische Aufnahmen von AR9-Systemen mit unterschiedlich dicken H4-Unterschichten auf PMMA nach Klebebandabzug am Gitterschnitt (schneller Abriss)

	Anteil in %		
	C-C	C-O	C=O
theoretisch (Zeonex)	100	0	0
unbehandelt	100	<1	<1
nach 5 s APS-Ar-Plasma	78	18	4
nach 300 s APS-Ar-Plasma	72	22	6

Tab. A 1: Durch Anpassungsrechnung ermittelte Anteile der C1s-Einzelpeaks für eine unbehandelte sowie für Ar-plasmabehandelte Zeonex-Proben

	Anteil in %	
	O-C	O=C
theoretisch (Zeonex)	-	-
unbehandelt	< 1	< 1
nach 5s APS-Ar-Plasma	85	15
nach 300s APS-Ar-Plasma	70	30

Tab. A 2: Durch Anpassungsrechnung ermittelte Anteile der O1s-Einzelpeaks für eine unbehandelte sowie für Ar-plasmabehandelte Zeonex-Proben

	Anteil in %			
	C 1	C 2	C 3	C 4/5
theoretisch (PMMA)	20	20	20	40
unbehandelt	19	18	24	39
mit Quarzglas abgedeckt	18	18	24	40
mit CaF ₂ abgedeckt	14	17	19	50

Tab. A 3: Durch Anpassungsrechnung ermittelte Anteile der C1s-Einzelpeaks für eine unbehandelte sowie für 300 s Ar/O₂-plasmabehandelte PMMA-Proben die mit unterschiedlichen Gläsern abgedeckt waren

	Anteil in %	
	O-C	O=C
theoretisch (PMMA)	50	50
unbehandelt	61	39
mit Quarzglas abgedeckt	62	38
mit CaF ₂ abgedeckt	54	46

Tab. A 4: Durch Anpassungsrechnung ermittelte Anteile der O1s-Einzelpeaks für eine unbehandelte sowie für 300 s Ar/O₂-plasmabehandelte PMMA-Proben die mit unterschiedlichen Gläsern abgedeckt waren

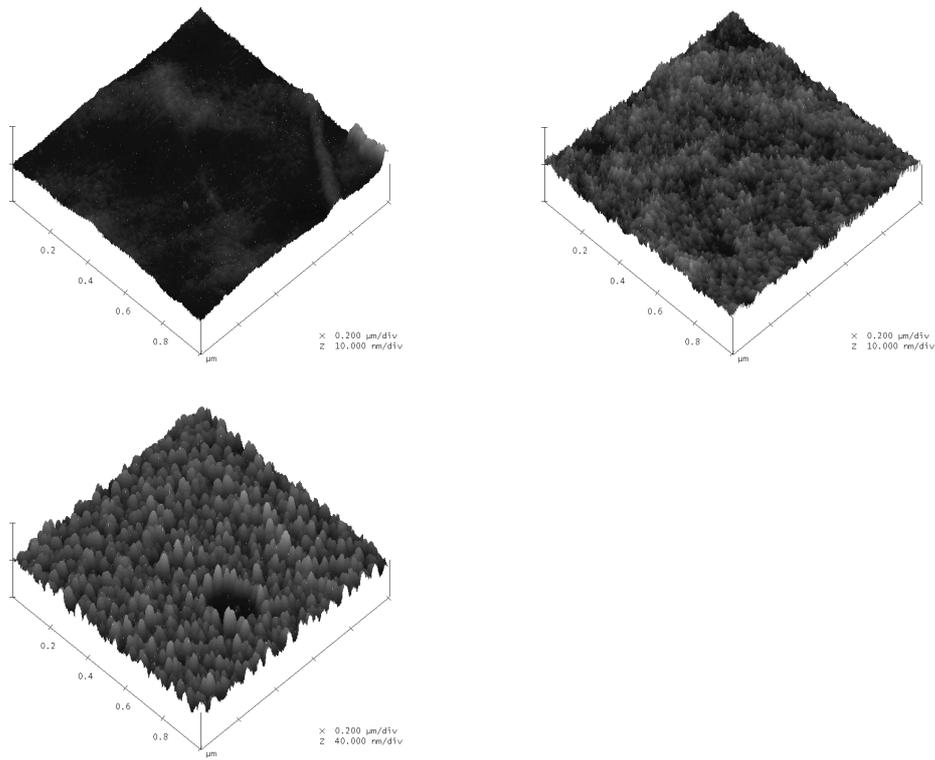


Abb. A 4: AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Aufnahmen einer Zeonex-Probe vor (oben links), nach 300 s Ar-Plasmabehandlung (oben rechts) und nach 300 s Ar/O₂-Plasmabehandlung (unten links)

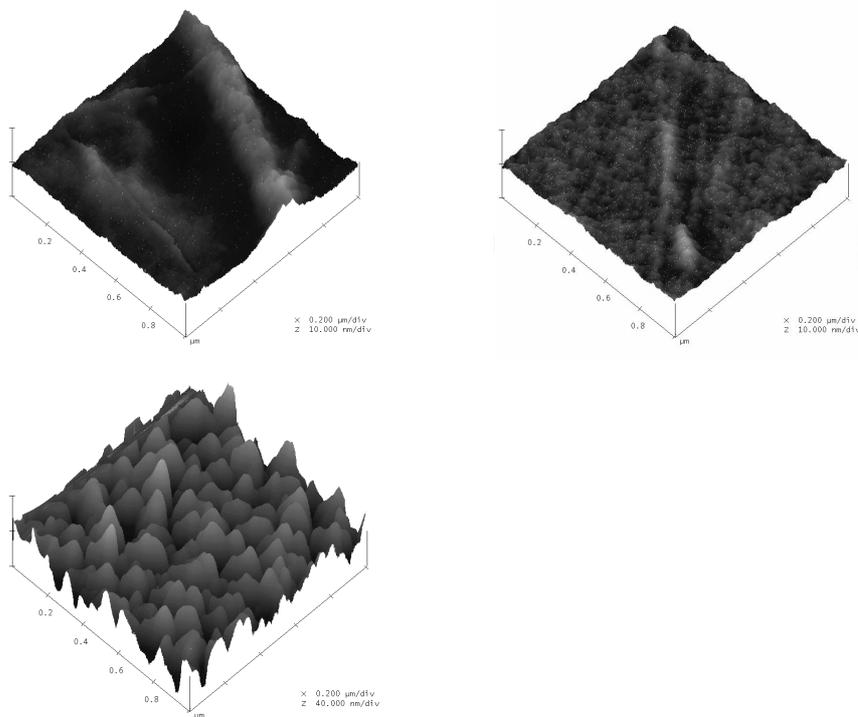


Abb. A 5: AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Aufnahmen einer PMMA-Probe vor (oben links), nach 300 s Ar-Plasmabehandlung (oben rechts) und nach 300 s Ar/O₂-Plasmabehandlung (unten links)

Danksagung

Bei Herrn Prof. Leps von der MLU Halle-Wittenberg möchte ich mich für die sehr gute Betreuung während meiner Zeit als Doktorand und die vielen hilfreichen Diskussionen und Hinweise bedanken.

Bedanken möchte ich mich bei meiner Betreuerin am Fraunhofer-Institut Jena Dr. Ulrike Schulz für die intensive fachliche Beratung und bei Dr. habil. Norbert Kaiser, der diese Arbeit als Leiter der Abteilung Optische Schichten ermöglicht hat und mich auch sonst in allen Bereichen unterstützte.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der Abteilung Optische Schichten des Fraunhofer-Instituts Jena für die Unterstützung bei den, zu dieser Arbeit angefallenen, Arbeiten.

Jena, den 27.4.2004

Schriftliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Peter Munzert, dass ich die Dissertation mit dem Titel "*Entwicklung von Vakuumbeschichtungsprozessen für die Entspiegelung von Polymethylmethacrylat*" selbständig verfasst, und dass ich bei den der Dissertation zugrundeliegenden Arbeiten nur die Hilfe in Anspruch genommen habe, die ich in der Dissertation in Zitaten, Fußnoten oder einer Danksagung genannt und gewürdigt habe.

(Peter Munzert)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Peter Munzert
Geburtstag	09.12.1971
Geburtsort	Coburg
Staatsbürgerschaft	Deutsch
Anschrift	Sonnenbergstr. 2 07743 Jena
Telefon	03641/219865
Familienstand	ledig

beruflicher Werdegang / Ausbildung:

seit 08/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Doktorand am
Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik, Jena

10/1995 – 03/2000 Studiengang Kunststofftechnik an der Fachhochschule Würzburg;
Abschluss: Diplomingenieur (FH) Kunststofftechnik

09/1992 – 02/1995 Berufsausbildung zum Werkzeugmechaniker
(Fachrichtung Formentechnik)
Fa. Hermann Koch GmbH / Coburg;
Abschluss: Facharbeiterbrief

09/1988 – 07/1990 Staatl. Fachoberschule Coburg / techn. Zweig;
Abschluss: Fachhochschulreife

09/1982 – 07/1988 Gymnasium Ernestinum Coburg;
Abschluss: Mittlere Reife

Sprachkenntnisse: Englisch