

# Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund



## Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der

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

von

Frau Denica Nikolova  
geb. am 14.06.1978 in Plovdiv, Bulgarien

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ing. habil. G. Leps
2. Prof. Dr. Ing. habil. D. Wurz

Halle (Saale), 20. 09. 2005

**urn:nbn:de:gbv:3-000009017**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000009017>]

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>9</b>
1.1.	Motivation für die Beschichtung von Kunststoffen mit Metall	9
1.2.	Wissenschaftliche Fragestellung dieser Arbeit	10
<b>2.</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>11</b>
2.1.	Grundlagen der Adhäsion und Haftung	11
2.2.	Modelle für die Haftung von Metallen auf Kunststoffen	14
2.2.1.	Grenzschichten (Übergangszonen) zwischen Polymer und Metall	14
2.2.1.1.	Mechanische Verankerungs-Grenzschicht	15
2.2.1.2.	Monolage-Monolage-Grenzschicht	15
2.2.1.3.	Verbindungsgrenzschicht	15
2.2.1.4.	Diffusionsgrenzschicht	15
2.2.1.5.	Pseudodiffusionsgrenzschicht	15
2.2.1.6.	Reale Grenzschicht	16
2.3.	Adhäsionstheorien	17
2.3.1.	Mechanische Verankerung	17
2.3.2.	Polarisationstheorie	17
2.3.3.	Elektrostatistische Theorie	18
2.3.4.	Thermodynamische Theorie	19
2.3.5.	Chemische Adhäsionstheorie	22
2.3.6.	Diffusionstheorie	23
2.3.7.	Theorie der schwachen Grenzschicht (weak boundary layer-WBL)	23
2.4.	Haftmechanismen für Beschichtungen auf Kunststoffsubstraten	24
2.5.	Methoden der Haftungsprüfung	28
2.5.1.	Abreißversuch	28
2.5.2.	Zugscherversuch	30
2.5.3.	Nanoindentation	31
2.5.4.	Temperaturwechselprüfung	34
2.6.	Oberflächenmodifizierung auf Kunststoffen mit Niederdruckplasma	35
2.6.1.	Wechselwirkungen eines ND-Plasmas mit der Polymeroberfläche	36
2.6.1.1.	Effekte unterschiedlicher Plasmagasbehandlungen	37
2.6.1.2.	Einfluss der Plasmastrahlung auf die Polymeroberfläche	38
2.6.2.	Photooxidation und chemische Degradation von Polymeren durch Plasma-Einwirkung	40
2.7.	Haftvermittelnde Schichten	43
2.7.1.	Plasmapolymerisationsverlauf	43
2.7.2.	Kinetik der Plasmapolymerisation	44
2.7.3.	Depositionsraten als Funktion der Prozessparameter	45
2.7.4.	Struktur und Eigenschaften der Plasmapolymerisate	46
2.8.	Metallisierung durch PVD-Verfahren	48

2.8.1.	Hochvakuumbedampfen	48
2.8.2.	Sputtern	49
2.8.3.	Mikrostruktur von PVD- Kondensaten	50
2.9.	Oberflächen- und Grenzflächenanalyseverfahren	53
2.9.1.	Oberflächenspannungsmessung	53
2.9.2.	ATR-FTIR-Spektroskopie	54
2.9.3.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	55
2.9.4.	Röntgen- Photoelektronenspektroskopie (XPS)	56
2.9.5.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	60
2.9.6.	Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (ESEM)	61
2.9.7.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	61
<b>3.</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>62</b>
3.1.	Substratmaterialien und Herstellung	62
3.2.	Probenpräparation	65
3.2.1.	Niederdruckplasmabehandlung (ND- Plasmabehandlung)	65
3.2.2.	Plasmapolymerisation	66
3.2.3.	Plasmaionengestützte Vakuumbedampfung (PIAD)	67
3.2.4.	Metallisierung	67
3.3.	Verfahren zur Charakterisierung der modifizierten Oberflächen	69
3.3.1.	Bestimmung der Oberflächenenergie durch Randwinkelmessung	69
3.3.2.	ATR-FTIR-Messung	69
3.3.3.	XPS (ESCA)-Untersuchungen	69
3.3.4.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	70
3.3.5.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	71
3.3.6.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	71
3.3.7.	Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (ESEM)	71
3.4.	Haftfestigkeitsbestimmung	72
3.4.1.	Stirnabzugversuch (Abreißversuch)	72
3.4.2.	Zugscherversuch	72
3.4.3.	Temperaturwechselprüfung	73
3.4.4.	Künstliches Bewittern und Bestrahlen von Beschichtung durch gefilterte Xenonbogenstrahlung	73
3.4.5.	Nanoindentation	74

<b>4.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>76</b>
4.1.	Oberflächencharakterisierung	76
4.1.1.	Einfluss der unterschiedlichen Modifikationsverfahren auf die Oberflächenenergie bzw. den Randwinkel	76
4.1.1.1.	ND-Plasmabehandlung und Kontaktwinkeländerung	76
4.1.1.2.	Haftvermittelnde Plasmapolymerschichten aus Acrylsäure und Hydroxyethylmethacrylat und Kontaktwinkeländerungen	79
4.1.2.	Veränderung der Oberflächentopographie durch Einwirkung von unterschiedlichen Plasmamodifizierungsverfahren (AFM)	82
4.1.3.	Veränderungen in die chemische und strukturelle Zusammensetzung der Substratoberfläche	92
4.1.3.1.	Nachweis durch die Fouriertransformierte Infrarot Spektroskopie mittels Abgeschwächter Totalreflexion (ATR)	92
4.1.3.2.	Nachweis durch XPS	97
4.2.	Analyse des Verbundes COC (PC)-Cu	108
4.2.1.	Adhäsionsprüfung	108
4.2.1.1.	Nanoindentation mit dem Scratch-Test	108
4.2.1.2.	Zugscherversuch	116
4.2.1.2.1.	Alterungsbeständigkeit der COC (PC)–Cu–Verbunde	122
4.2.1.3.	Abreißversuch	124
4.2.1.3.1	Alterungsbeständigkeit–Temperaturwechseltest	127
4.3.	TEM und ESEM	128
4.3.1.	Mikrostruktur den abgeschiedenen Metallüberzuge mit Hilfe von TEM	128
4.3.2.	Morphologische Untersuchung der Grenzfläche SiO <sub>2</sub> -COC-Cu durch ESEM	131
4.4.	Auswirkung der Haftvermittler auf die COC(PC)-Cu-Verbundfestigkeit	134
4.4.1.	COC(PC)-HEMA-Cu- und COC(PC)-Acrylsäure-Cu-Verbund	134
4.4.2.	COC-SiO <sub>2</sub> -Cu-Verbund	141
4.5.	Bindungsmodell zur Erklärung der Adhäsion am Polymer-Metall-Verbund	144
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>148</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>153</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>157</b>
<b>ANHANG</b>		

**ABKÜRZUNGEN**

AA	Acrylsäure
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. AFM)
AR	Entspiegelung (engl. Anti Reflection)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. Attenuated Total Reflection)
AV	Abreißversuch
CASING	Vernetzung und Umstrukturierung der oberflächennahen Schichten des Polymers durch die Einwirkung der Plasma-UV-Strahlung
COC	Cyclo Olefin Copolymer
COP	Cyclo Olefin Polymer
C1s	Bindung des Kohlenstoffs, 1s-Orbital
CH <sub>n</sub>	Polyacetylen
CH <sub>3</sub>	Methyl-,
C=O	Carbonyl-,
COOH	Carboxyl-,
CVD	Chemisches Dampfbadscheidungsverfahren (engl. Chemical Vapour Deposition)
DC	Gleichspannung
ECR	Elektron Cyclotron Resonance
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EDS	Elektrische Doppelschicht
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
ESEM	Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (engl. ESEM)
ESV	Elektronenstrahlverdampfung
FTIR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbswertbreite
GFS	Grenzflächenschicht
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HF	Hochfrequenz
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HTC	Hexatrioctane
IAD	Ionengestützte Abscheidung (engl. Ion Assisted Deposition)
IR	Infrarotspektroskopie
LMWOM	oxidierte Materialien, niedermolekulare Spezies
LUMO	Niedrigste unbesetzte Orbitale
MW	Mikrowellenanregung (des Plasmas)
N1s	Bindung des Stickstoffs, 1s-Orbital
ND-Plasma	Niederdruckplasma
NEXAFS	Kantennahe Röntgenabsorption (engl. Near edge X-ray absorption fine structure)
O1s	Bindung des Sauerstoffs, 1s-Orbital
OH	Hydroxyl-
PA	Polyamid
PB	Polybutadien
PBM	Polybutadienmethacrylat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEMA	Polyethylenmethacrylat

PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMA	Polymethylacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVD	Physikalische Dampfphasenabscheidung (engl. Physical Vapor Deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radiofrequenz
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
STM	Rastertunnelmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuum-UV-Strahlung
WBL	Schwache Grenzschicht (engl. Weak boundary layer)
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
ZV	Zugscherversuch

### FORMELZEICHEN UND SYMBOLE

Ar	Argon
Al	Aluminium
A	Klebefläche
A	Kontaktfläche für einen Berkovich-Indenter
A <sub>g</sub>	Geometrische Fläche
A <sub>st</sub>	Stempelfläche
A <sub>w</sub>	Wahre Fläche
b	Konstante
b	Probenkörperbreite
B	Base
Cu	Kupfer
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CaF <sub>2</sub>	Calciumdifluorid
d <sub>p</sub>	Eindringtiefe der Strahlung in die Probe
dψ	Potentialdifferenz
E	Elastizitätsmodul des Materials
E*	effektiver Elastizitätsmodul des Verbundes
e <sup>-</sup>	Elektron
E <sub>b</sub>	Bindungsenergie
E <sub>kin</sub>	Kinetische Energie
E <sub>OP</sub>	Elastizitätsmodul des Materials nach <i>Oliver-</i> und <i>Pharr-</i> Methode bestimmt
E <sub>1</sub>	Elastizitätsmodul des Plasmapolymers
E <sub>2</sub>	Elastizitätsmodul des Substrats
f	Frequenz
F <sub>a</sub>	Äußere Kraft
F <sub>i</sub>	Innere Kraft
F <sub>max</sub>	Maximale Kraft
F <sub>L</sub>	konstante laterale Kraft

$F_N$	Normalkraft
$F_c$	Minimale Kraft
$F_T$	Tangentiale Kraft
$G$	Verbundfestigkeit
$G$	Quantenausbeute
$H$	Kontaktdruck bei Nanoindentation
$H_2$	Wasserstoff
$H_2O$	Wasser
$He$	Helium
$h_p$	Eindringtiefe
$h\nu$	Photonenenergie (Röntgenquant)
$h_c$	Kontakthöhe (bei Nanoindentation)
$h_{max}$	Maximale Eindringtiefe des Indenters
$H_{OP}$	Plastische Härte des Materials nach der <i>Oliver-</i> und <i>Pharr-</i> Methode
$I^+$	Ionen
$l_0$	Überlappungslänge
$M$	Ausgangsmonomere in der Gasphase
$M^*$	angeregter Zustand des Monomers
$Ma$	absorbierte Monomere
$MgF_2$	Magnesiumdifluorid
$n$	Rauheitsfaktor
$N_2$	Stickstoff
$O_2$	Sauerstoff
$p$	Partialdruck
$P_{max}$	Maximale Kraft während der Indendation
$R$	Radikalisiertes Ausgangsmonomer
$R^n$ und $R^m$	Radikale mit beliebiger Länge $n$ , bzw. $m$
$R_a$	Arithmetischer Mittelrauhwert
$R_z$	Gemittelte Rauhtiefe
$R_{max}$	Maximale Rauhtiefe
$R_q$ (RMS)	Quadratischer Mittelrauhwert
$S$	Kontaktsteifigkeit
$S$	Säure
$SiO$	Siliziummonoxid
$SiO_2$	Siliziumdioxid
$T$	Transmission
$T$	Schichttemperatur
$T_g$	Glassübergangstemperatur
$TiO_2$	Titandioxid
$TiN$	Titaniumnitrid
$\Delta T$	Temperaturdifferenz ( $T-T_0$ )
$T_e$	Elektronentemperatur
$T_i$	Innentemperatur
$T_n$	Neutronentemperatur
$U_f$	Energie, die bei der plastischen Deformation des Films frei wird
$U_s$	Energie, die bei der plastischen Deformation des Substrats frei wird
$U_{fric}$	Energie, die durch die Reibung in Wärme umgewandelt wird
$W$	Adhäsionsarbeit
$W_{A,P}$	Praktische Adhäsion
$W_A$	Thermodynamische Adhäsionsarbeit
$W_c$	Kritische Adhäsionsarbeit

$\alpha$	Parameter zwischen 0 und 1, der vom Grad der Knickbeanspruchung abhängig ist (für Nanoindentation)
$\alpha$	Korrekturfaktor ( $\alpha \sim 0.75$ )
$\alpha_A$ und $\alpha_B$	Wärmeausdehnungskoeffizienten der isotropen Materialien A und B
$\Delta\alpha$	Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten
$\gamma$	Oberflächenspannung (Grenzflächenspannung)
$\gamma_f$	Oberflächenenergie des Films
$\gamma_s$	Oberflächenenergie des Substrats
$\gamma_{sv}$	Oberflächenspannung des Festkörpers im Gleichgewicht mit der gesättigten Dampfphase der Flüssigkeit
$\gamma_{sl}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper
$\gamma_{lv}$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrer gesättigten Dampfphase
$\gamma_{fs}$	Oberflächenenergie an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen
$\gamma_1$	Freie Oberflächenenergie Phase 1
$\gamma_2$	Freie Oberflächenenergie Phase 2
$\gamma_{12}$	Freie Oberflächenenergie Phase zwischen beiden Phasen
$\gamma_d$	Dispersiver Anteil der Oberflächenenergie
$\gamma_p$	Polarer Anteil der Oberflächenenergie
$\sigma$	Spannung
$\sigma_z$	Haftfestigkeit
$\sigma_{th, A, B}$	Thermische Spannung in den Materialien A und B parallel zur Grenzfläche
$\sigma_I$	Identations-Spannung
$\sigma_R$	Entlastete Spannung
$\Theta$	Randwinkel
$\theta$	Einfallswinkel der IR-Strahlung
$\theta$	Winkel für den Berkovich-Indenter
$\lambda$	Wellenlänge der Strahlung
$\Phi$	Austrittsarbeit
$\zeta$	Zeta-Potential
$x_i^p$	Polaritäten zwischen zwei festen Phasen
$\nu$	Poissonkonstante
$\tau$	Klebefestigkeit im Verbund
$\mu$	Reibungskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Wellenzahl
$\rho$	Dichte

## **1. EINLEITUNG**

### **1.1. Motivation für die Beschichtung der Kunststoffe mit Metall**

In vielen Gebieten der Optik und der Optoelektronik sowie in Zweigen der industriellen Fertigung werden hochtransparente Kunststoffe oder Kunststoffverbundbauteile eingesetzt.

Zu den charakteristischen Vorteilen dieser Bauteile zählen insbesondere das niedrige spezifische Gewicht und die abstimmbaren mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften. Neben den genannten Vorteilen besitzen Kunststoffbauteile jedoch auch Eigenschaften, die ihre Anwendung einschränken. Hierzu zählen die fehlende elektrische Leitfähigkeit, die geringe Verschleiß- und Erosionsbeständigkeit, die z. T. eingeschränkte Chemikalienresistenz und die optischen Oberflächeneigenschaften. Diese können in vielen Fällen durch eine Oberflächenbeschichtung verändert werden. Oft wird dies durch das Aufbringen haftfester metallischer Beschichtungen erreicht, die das Polymervolumen nicht beeinträchtigen [1].

Im Gegensatz zu nasschemischen Verfahren ermöglicht die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD) eine Metallisierung aller Kunststoffarten auf umweltfreundlichem Weg.

Die Hauptanwendungen der PVD-Prozesse bestehen darin, dünne Schichten für optische, optoelektronische, magnetische und mikroelektronische Bauelemente herzustellen.

Durch das Beschichten der Kunststoffbauteile entsteht ein Verbundwerkstoff, dessen Funktionalität von der Haftfestigkeit der aufgetragenen Schicht abhängig ist

### **1.2. Wissenschaftliche Fragestellung dieser Arbeit**

Seit etwa 15 Jahren ist auch die neue Klasse der amorphen Cycloolefinpolymere (COP, Zeonex<sup>®</sup>-Ticona GmbH) und -copolymere (COC, Topas<sup>®</sup>-Ticona GmbH) auf dem Markt bekannt.

Cycloolefin-Copolymere (COC) sind transparente Comonomermaterialien aus Ethylen und 2-Norbornen, die durch Metallocen-Katalysatoren polymerisiert sind. Aufgrund des chemischen Aufbaus dieser Copolymere leitet sich ein besonderes Eigenschaftsbild ab: Sie zeichnen sich durch eine sehr geringe Wasseraufnahme, höhere Temperaturbeständigkeit, hohe Steifheit, Festigkeit und Härte aus. COC bietet sich für Herstellung von transparenten Formteilen überall dort an, wo diese ungewöhnliche Eigenschaftskombination einen Vorteil zu den bisher bekannten Materialien bietet.

Die COC besitzen aufgrund ihres unpolaren Charakters einen sehr niedrigen dielektrischen Verlustfaktor. Zum Vergleich mit Polystyren (PS) oder Polypropylen (PP) bleibt der Verlustfaktor über einen sehr breiten Temperaturbereich relativ konstant. Vor allem für Dielektrika in Wechselspannungsanwendungen ist ein niedriger Verlustfaktor sehr wichtig, um eine Überhitzung des Dielektrikums zu vermeiden. Ein weiterer Vorteil für Folien aus COC sind die deutlich niedrigeren Schrumpfwerte im Vergleich zu PP. Daraus ergeben sich zusammen mit den dielektrischen Eigenschaften Einsatzmöglichkeiten im Wechselspannungskondensator [3, 97]. Alle diese Eigenschaften haben zu einer raschen Verbreitung dieser Kunststoffe für präzisionsoptische- und mikroelektronische Anwendungen geführt.

Die Serienfertigung sehr großer Stückzahlen im Spritzgussverfahren ist durch den Einsatz hochtransparenter beschichteter thermoplastischer Kunststoffe wie Polymethylmetacrylat (PMMA) oder Polycarbonat (PC) bereits etabliert. Unter diesen rein amorphen Polymeren zeichnet sich PC durch seine hohe Schlagzähigkeit vor allem im Automobilbereich und als Werkstoff für optische Datenspeicher (Compact Disks) aus [2]. Zu diesem Zweck wird die Polycarbonatoberfläche mit einer Aluminiumschicht entspiegelt.

Für viele mikroelektronische- und Halbleiterzwecke werden mit Kupfer beschichtete Polymerwerkstoffe auf Grund der höheren Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit des Kupfers bevorzugt.

Schwachstelle bei der Beschichtung der Kunststoffe sind die schlechte Oberflächeneigenschaft hinsichtlich der Adhäsion. Aus thermodynamischer Sicht wäre es notwendig, für eine optimale Adhäsion die Oberflächenspannung von beiden Kontaktpartnern (z. B.  $\gamma_{\text{COC}} = 31 \text{ mN/m}$  und  $\gamma_{\text{Cu}} = 1650 \text{ mN/m}$ ) im Verbund anzugleichen.

Zur Steigerung der Haftfestigkeit der auf COC aufgetragenen Cu-Beschichtungen werden die Polymere aufgrund ökonomischer sowie ökologischer Aspekte und einer leichter zu beherrschenden Technologie in der industriellen Fertigung entweder durch eine ND-Plasmabehandlung oder durch Plasmapolymerisation modifiziert. Neben dem 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und der Acrylsäure (AA), die beide durch Plasmapolymerisation auf das COC aufgebracht werden, wird auch die Abscheidung von anorganischen Schichten aus  $\text{SiO}_2$  als Haftvermittler untersucht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine haftfeste Metallisierung amorpher Polymere (COC und PC) vorzunehmen, und die entstandenen Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund zu identifizieren und die daraus resultierende, gezielte Modifizierung der Polymeroberfläche zu bewerten.

Aufgrund der vorteilhaften elektrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften fiel die Wahl des Polymersubstrats auf COC. Das zweite Substrat Polycarbonat wurde sowohl zum Vergleich als auch zur Bewertung des Preis-Leistungsverhältnisses und ähnlicher Einsatzmöglichkeiten ausgewählt.

Zur Charakterisierung und zum Nachweis der Oberflächenveränderungen nach unterschiedlichen Modifizierungsverfahren wurden folgende spektroskopische und mikroskopische Grenzflächenanalysen eingesetzt:

- § Rasterkraftmikroskopie (engl. AFM)
- § Fourier transformierte Infrarotspektroskopie-abgeschwächte Totalreflexionstechnik (engl. ATR-FTIR)
- § Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. XPS (ESCA))
- § Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- § Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (engl. ESEM)
- § Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Neben der Oberflächenanalyse erfolgte auch die Haftfestigkeitsprüfung (mechanische Untersuchung) durch den Stirnabzugversuch (Abreißversuch), Zugscherversuch und der Nanoindentation.

Letztendlich werden die Ergebnisse neben ihrer technologisch-ökonomischen Relevanz auch bezüglich ihrer Einordnung in vorhandene Adhäsionstheorien mit dem Ziel ihrer exakten Widerspiegelung analysiert.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1. Grundlagen der Adhäsion und Haftung

Ziel der Beschichtung von Kunststoffbauteilen mit dünnen Schichtmaterialien ist die Änderung spezifischer Eigenschaften wie der elektrischen, tribologischen, mechanischen, chemischen und optischen Eigenschaften [98,99]. Für die Handhabung, das Weiterverarbeiten und die Gebrauchsfähigkeit eines beschichteten Polymerbauteils ist die Haftung von größter Bedeutung [1,4].

Im Inneren homogener Phasen eines Polymers wirken Kohäsionskräfte; die Energieverteilung ist isotrop. Die Moleküle an der Grenzfläche haben dagegen eine geringere Zahl nächster Nachbarn und somit eine höhere Energie als die Teilchen im Inneren. Diese Unterschiede können bei der Diskussion von Materialeigenschaften vernachlässigt werden, aber nicht bei Grenzflächenvorgängen. Für eine gute Haftung ist ein möglichst enger Kontakt zwischen dem Polymer und Metall notwendig. Bei einem Abstand von 0.1 bis 0.5 nm treten hohe Bindungskräfte zwischen den Molekülen auf [5].

Der Begriff *Haftung* definiert sich in der Praxis als die Stärke der Bindung zweier Werkstoffe [1]. Die ASTM (American Society for Testing and Materials) definiert die *Haftung* als Zustand, in welchem zwei Oberflächen durch Valenzkräfte, durch mechanische Verankerung oder beides zusammengehalten werden. Quantitativ und physikalisch wird die Haftung  $\sigma_H$  durch folgende Gleichung nach *Bischof* [6] definiert:

$$\sigma_H = F_i / A_w \quad (1)$$

$F_i$  ist die experimentell nicht zugänglich innere Kraft pro Flächeneinheit und  $A_w$  ist die beim Bruch gebildete wahre Oberfläche.

Es gibt keine Prüfmethode, die direkt und ausschließlich die oben dargestellte innere Kraft messen kann. Die Summe aller mechanischen Festigkeiten führt zu Formulierung eines neuen Begriffs der Verbundfestigkeit  $\sigma_v$ . Dies ist der Quotient aus der äußeren (messbaren) Kraft pro Flächeninhalt und der geometrischen Oberfläche  $A_g$ :

$$\sigma_v = F_a / A_g \quad (2)$$

Bei der Trennung eines Verbunds wird zwischen Adhäsions-, Kohäsions- und dem Mischbruch unterschieden. Nur aus dem Wert  $\sigma_v$  kann die Bruchart nicht bestimmt werden, die mechanische Prüfung ist immer mit den Bruchcharakteristika zu kombinieren [4].

Die *Adhäsion* definiert sich als Zustand einer Grenzflächenschicht (GFS), die zwischen in Kontakt tretenden kondensierten Phasen entsteht [7]. Sie zeichnet sich durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, der durch molekulare und atomare Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Es hat sich gezeigt, dass Haupt- und Nebervalenzbindungen als Ursache für Adhäsionsphänomenen anzusehen sind [7]. Die möglichen Wechselwirkungen in der GFS sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Mögliche Wechselwirkungen in den GFS nach *Bischof* [6]

Kräfte	Nebervalenz- bindungskräfte	Wasserstoffbrücken- bindungen	Hauptvalenz- bindungskräfte
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• permanente Dipole</li> <li>• induzierte Dipole</li> <li>• Dispersionskräfte</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• kovalent</li> <li>• ionische</li> </ul>
Reichweite [nm]	0.3-0.5	0.3-0.5	0.1-0.2
Bindungsenergie [kJ/mol]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 20</li> <li>• ≤2</li> <li>• 0.1-40</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ≤ 50</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 600-700</li> <li>• 600-1000</li> </ul>
Theoretisch berechnete Adhäsionskräfte [MPa]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 200-1750</li> <li>• 35-300</li> <li>• 60-360</li> </ul>	500	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 17500</li> <li>• 5000</li> <li>• 30</li> </ul>
Experimentell gemessene [MPa]	15-25	15-25	15-25

Wenn man die oben dargestellten Reichweiten und Bindungsenergien der möglichen Wechselwirkungen betrachtet, so wird deutlich, dass einerseits ein sehr enger Kontakt zwischen den unterschiedlichen Phasen erforderlich ist, aber auch das Auftreten chemischer Bindungen eine hohe Verbundfestigkeit zur Folge haben müsste. Vergleicht man die an unterschiedlichen Polymer-Metall-Verbunden experimentell gemessenen und theoretisch berechneten Verbundfestigkeitswerte, so ist zu erkennen, dass drastische Unterschiede bestehen. Diese Diskrepanz ergibt sich, weil die theoretische Betrachtungsweise von statischen und reversiblen Vorgängen ausgeht, während die praktisch ablaufenden Prozesse dynamisch und irreversibler Art sind.

Für den Polymer-Metall-Verbund sind bezüglich der Hauptvalenzbindung nur kovalente Bindungen denkbar, wenn durch Zwischenschichten Diffusionsprozesse zwischen Polymer-Polymer stattfinden.

Große Bedeutung kommt außerdem polaren Gruppen und den Wasserstoffbrückenbindungen sowie Nebervalenzbindungskräften (Dispersionskräfte) zu [8].

Der letztgenannte „mechanische Zusammenhalt“ wird häufig als *Haftfestigkeit* bezeichnet. Der Aufbau der Grenzflächenschicht für einen Metall-Polymer-Verbund ist in Bild 1 dargestellt. Die Polymeroberfläche sowie das Metall sind durch den Einfluss von Oxidations- und Hydrovorgängen geprägt, so dass eine reale und nichtideale Oberfläche vorliegt [8]. Die Ausbildung von Oxid-Hydratschichten ist bei der Metallisierung von Kunststoffen stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. So wird beim PVD-Verfahren im Hochvakuum (z. B. beim Bedampfen  $p < 10^{-3}$  mbar) die Oxidation deutlich vermindert.

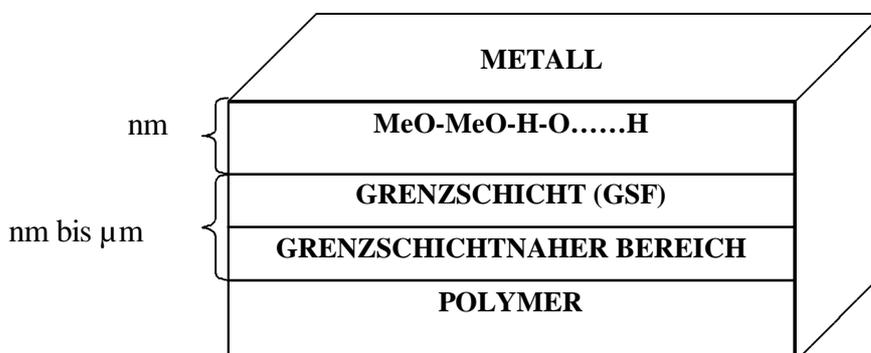
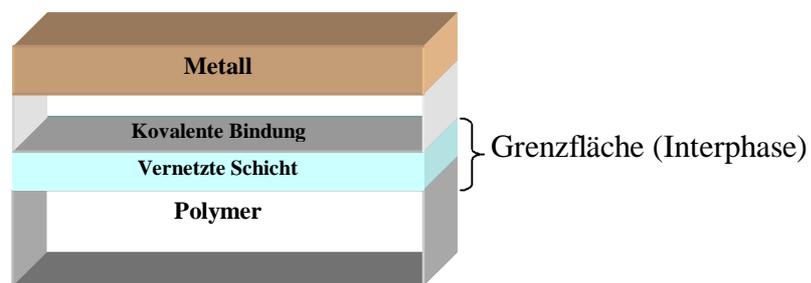


Abbildung 1 Schematisierter struktureller Zustand einer Grenzschicht [6]

Die Ausbildung der molekularen und übermolekularen Strukturen der Grenzflächenschicht wird durch folgende Faktoren beeinflusst [6]:

- die chemische Zusammensetzung und Struktur des Polymers (geometrische und morphologische Form sowie Energiezustand)
- die Art und Zusammensetzung des abscheidenden Metalls
- technologische Bedingungen bei der Herstellung des Verbunds (Temperatur, Zeit, Druck, Medium), die eine unterschiedliche Mikrostruktur bewirken.

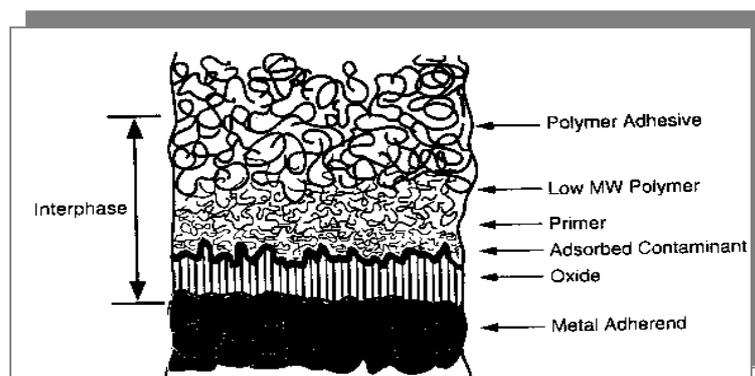
Eine weitere Konzeption, die die Haftung zwischen Polymer und Metall erklären kann, beruht auf der Annahme der Existenz einer Grenzfläche (Interphase), die schematisch nach *Wertheimer, Fozza* und *Holländer* [9] auf Abbildung 2 dargestellt ist. Diese Grenzfläche unterscheidet sich hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften sehr von den beiden Kontaktpartnern.



**Abbildung 2** Schematisches Modell der Grenzfläche zwischen Metallschicht und plasmabehandeltem Polymer-Substrat [9]

Die Molekularbindung als Ursache für die Adhäsion zwischen Polymer und Metalloxiden ist von *Schultz* [10] favorisiert worden. Generell sind drei Wechselwirkungstypen möglich: physikalische, physikalisch-chemische und rein chemische.

Die folgende Abbildung 3 stellt den Aufbau eines Verbundes dar:



**Abbildung 3** Polymer-Oxid-Metal Grenzfläche [10]

Die Adhäsion nach *Mittal* [11] kann in drei unterschiedliche Arten unterteilt werden: Basisadhäsion, thermodynamische Adhäsion und praktische Adhäsion.

Die Basisadhäsion lässt sich durch die Arbeit, die „zur Überwindung der größten Spannung in der Grenzflächenschicht des Verbunds notwendig ist“ [11, 8] beschreiben.

Die thermodynamische Adhäsion  $W_A$  bezeichnet die benötigte Arbeit, die notwendig ist, um zwei feste Phasen zu trennen:

$$W_A = \gamma_f + \gamma_s + \gamma_{fs} \quad (3)$$

mit  $W_A$  Adhäsionsarbeit;  $\gamma_f$  Oberflächenenergie des Films;  $\gamma_s$  Oberflächenenergie des Substrats;  $\gamma_{fs}$  Oberflächenenergie an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen.

Die praktische Adhäsion  $W_{A,P}$  berücksichtigt im Gegenteil zur Basisadhäsion zusätzlich weitere in der Praxis bestehende Bedingungen (z.B. Spannungsverhältnisse in der Beschichtung, Schichtdicke und mechanische Eigenschaften des Substrats; Versagensarten) [11, 8].

$$W_{A,P} = W_A + U_f + U_s + U_{fric} \quad (4)$$

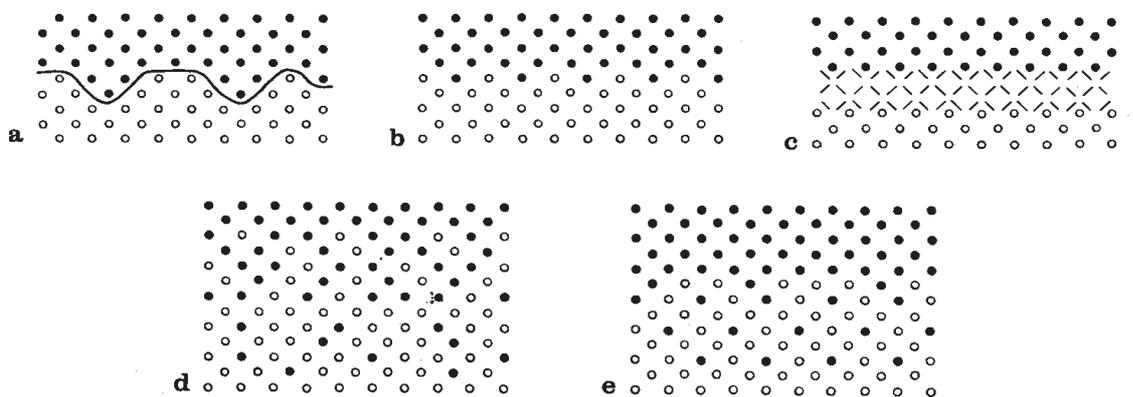
$W_{A,P}$  ist die praktische Adhäsionsarbeit, die gleich der Grenzflächenzähigkeit ist,  $U_f$  und  $U_s$  sind die Energien, die bei plastischer Deformation des Films und des Substrats frei werden;  $U_{fric}$  ist die Energie, die durch die Reibung in Wärme umgewandelt wird [12].

## 2.2. Modelle für die Haftung von Metallen auf Kunststoffen

Beim physikalischen Abscheiden aus der Gasphase treffen Atome des Metalls auf die Festkörperoberfläche. An dieser werden sie entweder sofort reflektiert oder sie werden als Adatome lose gebunden und besitzen die Möglichkeit, sich über die Oberfläche des Substrats zu bewegen [13]. Die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adatomen bestimmt zugleich die Wahrscheinlichkeit, mit der die Adatome als stabile Keime an der Oberfläche kondensieren, bzw. sich an vorhandenen Keimen anlagern. Wenn schwache Bindungskräfte zwischen Adatomen und Substrat bestehen, dann ergibt sich eine geringe Keimdichte, d.h. viele der Adatome desorbieren und nur eine geringe Anzahl kondensiert auf der Oberfläche. Als Ziel anzustreben sind daher hohe Keimdichten, um eine große Kontaktfläche in der Zone zwischen Substrat und Metallschicht zu erzielen [1].

### 2.2.1. Grenzschichten (Übergangszonen) zwischen Polymer und Metall

Zwischen dem Polymer und der darauf abgeschiedenen Metallschicht bildet sich immer eine Grenzschicht (Interface) aus. Die Art dieser Grenzschicht ist mitentscheidend für die Haftung der aufgetragenen Schicht. Eine Verteilung der Grenzschicht erfolgt anhand der sich unterschiedlich ausbildenden Mikrostruktur zwischen Substrat und Schicht. Nach *Mattox* [14, 13] werden fünf unterschiedliche Grenzschichten (Übergangszonen) unterschieden.



**Abbildung 4** Schematische Darstellung der Grenzflächenzonen zwischen Substrat und Schicht nach *Mattox* [13]: **a)** Mechanische Verankerung, **b)** Monoschicht-Monoschicht, **c)** chemische Bindung, **d)** Diffusion, **e)** Pseudodiffusion

### ***2.2.1.1. Mechanische Verankerungs-Grenzschicht***

Diese Grenzschicht bildet sich überwiegend auf rauen, porösen Substratoberflächen aus (Bild 4a). Das Metall verankert sich in den Poren und an anderen geeigneten Stellen der Polymeroberfläche, sofern eine ausreichende Oberflächenmobilität der Adatome und eine gute Benetzbarkeit der Oberfläche gegeben ist. Dies ergibt eine rein mechanische Haftung des Metalls auf dem Substrat. Die erreichte Haftfestigkeit hängt von den physikalischen Eigenschaften des Schicht- und des Substratwerkstoffes ab, wobei hier insbesondere die Scherfestigkeit und die Dehnbarkeit der Polymere zu nennen ist [1, 13, 14].

### ***2.2.1.2. Monolage auf Monolage-Grenzschicht***

Typisch für diesen Grenzschichttyp ist der abrupte Übergang von Metall zum Substratmaterial (Bild 4b). Der Übergang zwischen beiden Materialien findet innerhalb weniger Atomlagen statt (ca. 2-5 Å). Monolagen-Grenzschichten bilden sich, wenn keine Diffusion und keine oder nur geringe chemische Bindungen zwischen beiden Kontaktmedien auftreten. Dies tritt auf, wenn keine gegenseitige Löslichkeit besteht oder wenn Verunreinigungen auf dem Substrat vorhanden sind [1, 13].

### ***2.2.1.3. Verbindungsgrenzschicht***

Kennzeichnend ist hier die konstante chemische Zusammensetzung über mehrere Gitterebenen hinweg (Bild 4c). Der Aufbau der Grenzschicht ist das Ergebnis der chemischen Reaktionen von Schicht- und Substratmaterial. Diese Reaktionen können durch Anwendung unterschiedlicher Plasmagase bei der Plasmabehandlung beeinflusst werden. Dabei ist es möglich, eine intermetallische Verbindung, ein Oxid oder eine andere Verbindung zu bilden [1, 13].

### ***2.2.1.4. Diffusionsgrenzschicht***

Dieser Grenzschichttyp wird durch den gleitenden Übergang der Gitterstruktur und der Zusammensetzung in der Mischzone von Substrat- zum Schichtmaterial charakterisiert (Bild 4d). Voraussetzung hierfür ist die teilweise Löslichkeit der beiden Werkstoffe ineinander und eine entsprechende Erwärmung des Substrats. Durch Diffusion bildet sich ein kontinuierlicher Übergang von Schicht- zum Substratmaterial.

Die Diffusionsschichten haben besondere Eigenschaften, die es ermöglichen sie z. B. als Zwischenschicht zwischen unterschiedlichen Materialien einzusetzen, um mechanische Spannungen aufgrund thermischer Ausdehnung zu reduzieren [1, 13].

### ***2.2.1.5. Pseudodiffusionsgrenzschicht***

Dieser Grenzschichttyp entsteht durch die Implantation von Schichtpartikeln in den Substratwerkstoff (Bild 4e). Pseudodiffusionsschichten haben dieselben Eigenschaften wie die Diffusionsschichten. Sie können jedoch auch aus Materialien hergestellt werden, die keine Diffusionsschichten bilden. Hochenergetische Ionen oder Neutrale dringen je nach Energie bis zu einer bestimmten Tiefe in das Polymer-Gitter ein und bleiben stecken, ohne eine Diffusion einzugehen [1, 13].

### ***2.2.1.6. Reale Grenzschicht***

Alle oben dargestellten Grenzschichttypen sind idealisiert. Die in der Praxis auftretenden Grenzschichten bestehen zumeist aus einer Kombination der verschiedenen Grenzschichttypen. Die Ausbildung einer realen Grenzschicht ist abhängig von vielen Einflussgrößen, wie z.B. der Kombination von Schicht- und Substratmaterial, dem verwendeten Beschichtungsverfahren und den bei der Schichtbildung vorherrschenden Bedingungen. Bei Dampfabscheidungsverfahren, wie z.B. dem Ionenplattieren und Sputtern herrscht die Pseudodiffusionsschicht vor. Dies sind Verfahren, bei denen auf dem Substrat auftreffende Ionen eine hohe Energie besitzen.

Hinsichtlich der Haftfestigkeit sind solche Grenzschichten am besten, welche die inneren Spannungen über eine Zone von großem Volumen gleichmäßig verteilen, ohne dass dabei Stellen verminderter Festigkeit oder erhöhter Bruchgefahr auftreten. Diese Bedingungen werden am besten durch das Diffusionsgrenzflächenmodell erfüllt. Solche Grenzschichten können vielfach durch Erhitzen des Substrats während oder nach der Abscheidung erzielt werden [1, 13, 14].

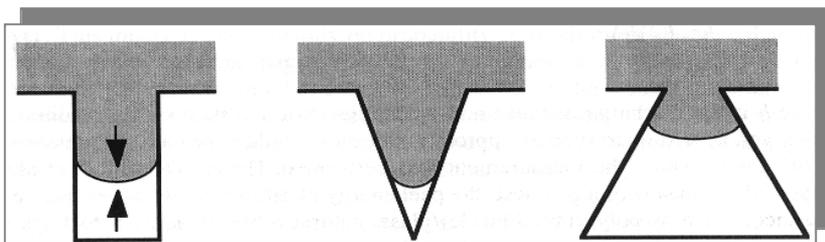
### 2.3. Adhäsionstheorien

Es existiert eine große Anzahl von als Adhäsionstheorie bezeichneten Modellen, die mit Hilfe des Adhäsions-Phänomens und den zugrundeliegenden Vorgängen an den Phasengrenzen, zusammen mit den sie beeinflussenden Faktoren, die Haftung theoretisch zu erklären versuchen.

*Bischof* [6] nutzt zwei Modelle zur Adhäsionsinterpretation: das mechanische und das spezifische Modell.

#### 2.3.1. Mechanische Verankerung

Der Grundgedanke des mechanischen Adhäsionsmodells basiert auf der Grundlage des Druckknopfeffektes. Im Prinzip dringt Metall bzw. Klebstoff in Poren oder Unebenheiten des Substrats ein und bildet nach Erhärtung eine formschlüssige Verbindung (siehe Abb. 5)



**Abbildung 5** Haftung nach dem „Druckknopfprinzip“ [15]

Eine Erklärung zum Haftmechanismus von glatten Oberflächen kann damit nicht gegeben werden. Deshalb gelten weitere Adhäsionsmodelle, die molekularphysikalische, thermodynamische und chemische Vorgänge erfassen und die zweite Gruppe der *Spezifischen Adhäsionsmodelle* bilden. Diese sind von größerer Bedeutung im Polymer-Metall-Verbund.

*Gent, Schultz und Wake* [17] schlagen vor, dass zwei Effekte zu berücksichtigen bei der Berechnung der Verbundfestigkeit  $G$ , die mechanische Verankerung sowie thermodynamische Grenzflächenwechselwirkungen:

$$G = (\text{Konstante}) \times (\text{mechanische Schlüsselkomponente}) \times (\text{Grenzflächenwechselwirkungskomponente}) \quad (5)$$

In der Folge kann eine Erhöhung der Verbundfestigkeit mit zunehmender Grenzfläche oder Oberflächenrauheit erklärt werden.

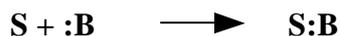
Die Kohäsionskräfte, die innerhalb eines Festkörpers einwirken, sind auch an der Grenzfläche existent und somit auch für die Adhäsion von Bedeutung. Im Polymer-Metall-Verbund können nur kovalente (homöopolare), bzw. Nebenvalenzbindungen (Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Dipolinduzierte Dipol-Wechselwirkungen und Dispersionskräfte) in Betracht kommen [8, 16].

#### 2.3.2. Polarisierungstheorie (N. A. De Bruyne, 1935)

Die Grundlage der Theorie besteht in dem Postulat, dass feste adhäsive Bindungen nur entstehen, wenn beide Kontaktpartner über polare Atomgruppen verfügen und davon Dipolkräfte ausgehen, die die Adhäsion eines Verbundes bewirken.

Beispiele sind das Verkleben von Stahl z.B. mit Reaktionsklebstoffen. Neben den Dipolwechselwirkungen ist es wichtig zu beachten, dass immer eine dünne Oxid-Hydratschicht an der Metalloberfläche vorhanden ist. In der Folge können sich

Wasserstoffbrücken zwischen beiden Kontaktpartnern bilden. Charakterisiert werden kann dies mit Säure-Base-Wechselwirkungen nach Brönstedt oder der Theorie nach Lewis [17]. Säure-Base-Wechselwirkungen entstehen, wenn die Base (Elektronendonator oder Protonen-Akzeptor) und die Säure miteinander wechselwirken. Dies kann die folgende Reaktion darstellen:



*Pearson* [17] schlägt eine qualitative Klassifikation vor und unterteilt die Stoffe in harte und weiche Säuren und Basen. Die *harten Säuren* sind positiv geladen und sind schwer zu reduzieren wegen des niedrigsten unbesetzten Orbitals (LUMO).

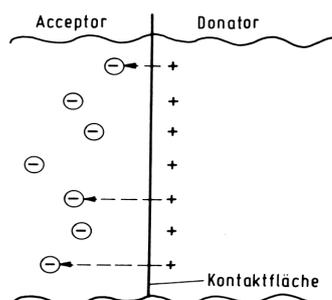
Die *weichen Säuren* besitzen niederenergetische unbesetzte LUMO und können leicht reduziert werden.

*Harte Basen* sind schwer zu oxidieren, sie besitzen LUMO und zum Teil höchste unbesetzte Molekülorbitale (HOMO), die normalerweise negativ geladen sind.

*Weiche Basen* dagegen neigen leicht zur Oxidation auf höchst unbesetzten Molekülorbitalen (HOMO).

### 2.3.3. Elektrostatische Theorie

*Derjagin* [17] untersuchte elektrostatische Zustände an der Festkörperoberfläche. Er behauptet, dass durch die Differenz im thermodynamischen Potenzial zwischen Polymer und Metall, wenn sie in Kontakt kommen, eine Ladungsträgerdiffusion in der Grenzschicht zwischen Donator und Akzeptor stattfindet. Die Ausbildung einer sogenannten elektrischen Doppelschicht (EDS) in der Kontaktzone wird für die Haftung verantwortlich gemacht (Abb. 6) [5, 6].

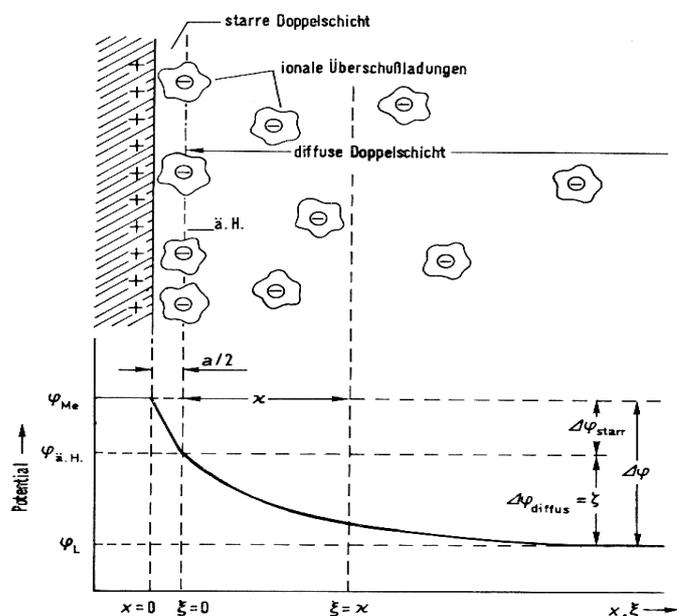


**Abbildung 6** Ausbildung einer EDS in der Grenzschicht eines Polymer-Metall-Verbundes nach *Bischof* [6]

Wird das Polymer als „idealer Isolator“ angesehen, wird ein Ladungstransport in Richtung Metall-Polymer aufgrund der erhöhten Elektronenaustrittsarbeit wahrscheinlich. Die Darstellung des Polymers als amorpher Halbleiter begünstigt die Auffassung, dass die umgekehrte Transportrichtung durch das höhere chemische Potential des Polymers möglich ist.

Der Verlauf der Potentialdifferenz  $d\psi$  zwischen Festkörper und Flüssigkeit ist in-situ nicht vollständig messbar. Wenn man die Ionen, die bei einer Flüssigkeitsbewegung der STERN-Schicht am Festkörper und die Ionen der Gouy-Schicht in der Flüssigkeit verblieben, so wird das Zeta Potential ( $\zeta$ -Potential) gleich dem  $d\psi$ -Potential (Abb. 7).

Praktisch werden elektrokinetische Messungen durch die Bestimmung des  $\zeta$ -Potential durchgeführt. So werden Aussagen über die Oberflächenpolarität möglich. [8, 18, 20].



**Abbildung 7** Potentialverlauf und Ausbildung einer elektrostatischen Doppelschicht nach *Gouy-Chapman-Stern-Grahame* [18, 189]

### 2.3.4. Thermodynamische Theorie

Auf Basis der thermodynamischen Theorie wird die Adhäsion als Benetzungsvorgang betrachtet. Grundlegendes dieser Theorie stammt von *Zisman, Fowkes, Good*. Gegenstand der Untersuchungen waren die spezifischen Ober- und Grenzflächenenergien der kontaktierenden Phasen [6].

Die wichtigste Kenngröße bei der Anwendung dieser Theorie ist die Oberflächenenergie. Diese wird als benötigte Arbeit zur Vergrößerung der Oberfläche um eine Flächeneinheit definiert.

Bringt man eine feste Oberfläche in Kontakt mit anderen Stoffen, seien sie gasförmig, flüssig oder fest, dann nimmt die Energie der Atome an der Phasengrenze durch Absättigung ihrer freien Valenzen ab. Zu den energiereichen, chemisch reaktiven Oberflächen zählen die Metalle. Kunststoffe und andere organische Festkörper besitzen im Allgemeinen energiearme Oberflächen. So ist die Phasengrenze Metall-Kunststoff durch eine energiereiche Metalloberfläche in Verbindung mit einer vergleichsweise energiearmen Kunststoffoberfläche gekennzeichnet. Bei Kenntnis der jeweiligen Oberflächenenergie lassen sich quantitative Rückschlüsse auf die Adhäsionsenergie ziehen [16].

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie nach der Benetzungsmethode wird der Randwinkel zwischen einer ebenen waagerechten Platte des zu untersuchenden Materials und einer Flüssigkeit gemessen (siehe Abb. 8). Hierbei ist die Oberflächenenergie dieser Flüssigkeit bekannt und somit ist auch die Oberflächenspannung des Festkörpers berechenbar. Die Grundlage der Randwinkelmessung beruht auf der Young'schen Gleichung (Gleichung 6):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \Theta \quad (6)$$

mit

$\gamma_{sv}$  Oberflächenspannung des Festkörpers im Gleichgewicht mit der gesättigten Dampfphase der Flüssigkeit

$\gamma_{sl}$  Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

$\gamma_{lv}$  Oberflächenspannung der Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrer gesättigten Dampfphase

$\Theta$  Randwinkel.

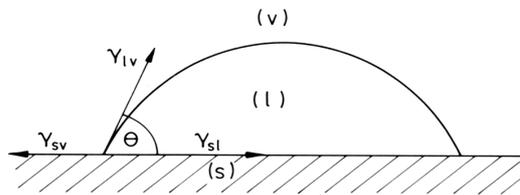


Abbildung 8 Gleichgewicht der Kräfte in der Grenzfläche flüssig/fest nach Young [5, 6]

Für Werkstoffe mit niedriger Oberflächenenergie, wie organische Polymere, ist  $g_{sv}$  ungefähr gleich der Oberflächenspannung  $g_s$  des Festkörpers im Vakuum. Wird ebenfalls die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen an der Oberfläche der Flüssigkeit und der umgebende Gasphase vernachlässigt ( $g_{lv}=g_l$ ), ergibt sich daraus folgender Zusammenhang [16]:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \Theta \tag{7}$$

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie lassen sich praktisch  $g_{lv}$  und  $Q$  messen [6]. Durch eine Extrapolation von  $g_{lv}$  auf  $Q=0$  (beim vollständigen Benetzen) wird eine kritische Oberflächenspannung  $g_c$  für das Benetzen des Werkstoffes ermittelt:

$$\cos \Theta = 1 + b (\gamma_{lv} - \gamma_c) \tag{8}$$

wobei  $b$  einer Konstante ist. Die Oberflächenspannungen  $g_c$  wurde durch die Verwendung von Testflüssigkeiten mit verschiedenen Oberflächenspannungen ermittelt und die Benetzbarkeit des Festkörpers charakterisiert.

Bei Ausbildung des Dreiphasensystems (Linie) wirken an der Kontaktfläche immer bevorzugt *van der Waalsche* Kräfte. Sie beschreiben drei unterschiedliche Interaktionsarten:  $\mu$ -  $\mu$  polare *Keesom-Wechselwirkung*,  $\mu$ -  $\alpha$  *Debye-Wechselwirkung* zwischen polaren und unpolaren Molekülen und  $\alpha$ - $\alpha$  unpolare London-Dispersionswechselwirkungen [2, 19].

Wenn die Oberflächenspannungen  $g_s$  für die Materialien des Polymerbundes bekannt sind, kann nach *Duprè* [19] die Adhäsion zweier kondensierter Phasen (flüssig-fest) unter thermodynamischen Gesichtspunkten durch die Oberflächenenergien der jeweiligen Phasen bestimmt werden:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} = \gamma_2 (1 + \cos \Theta) \tag{9}$$

wobei

$W_a$  Adhäsionsarbeit

$g_1$  freie Oberflächenenergie Phase 1

$g_2$  freie Oberflächenenergie Phase 2

$g_{12}$  freie Oberflächenenergie Phase zwischen beiden Phasen

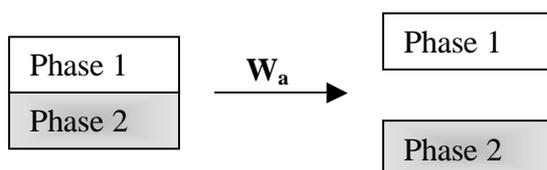


Abbildung 9 Adhäsionsarbeit nach Duprè [19]

Schultz et al. [19] haben eine Aufspaltung der Oberflächenenergie  $\gamma$  auf einen dispersiven  $\gamma_d$  und einen polaren  $\gamma_p$ -Anteil vorgeschlagen:

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \tag{10}$$

Der dispersive Bestandteil der Oberflächenspannung liefert normalerweise Informationen über die unpolare London-Dispersionswechselwirkungen und der polare Anteil korreliert zu allen Nichtdispersionwechselwirkungen (d.h. Debye und Keesom- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen). Diese Art der Aufspaltung lässt qualitative Aussagen über die wechselwirkenden Kräfte zu.

Gemäß Gleichung (9) kann durch Substitution der Grenzflächeenergie zwischen zwei festen Phasen ebenso substituiert werden. Demzufolge ergibt sich in Abhängigkeit des verwendeten Auswerteverfahrens der reversible Anteil der Adhäsionsarbeit nach:

Good und Grifalco und Fowkes: 
$$W_a = 2 (\gamma_1 * \gamma_2)^{1/2} \tag{10.1}$$

Owens-Wendt-Kaeble: 
$$W_a = 2 (\gamma_1^d * \gamma_2^d)^{1/2} + 2 (\gamma_1^p * \gamma_2^p)^{1/2} \tag{11}$$

Wu (harmonisches Mittel): 
$$W_a = 4 (\gamma_1^d * \gamma_2^d) / (\gamma_1^d + \gamma_2^d) + 4 (\gamma_1^p * \gamma_2^p) / (\gamma_1^p + \gamma_2^p) \tag{12}$$

Wu (harmonisch-geometrisches Mittel) 
$$W_a = 2 (\gamma_1^d * \gamma_2^d)^{1/2} + 4 (\gamma_1^p * \gamma_2^p) / (\gamma_1^p + \gamma_2^p) \tag{13}$$

Schließlich wurden von Wu [20] Bedingungen gefunden, die auf optimale Adhäsion deuten:

$$x_1^p = x_2^p \text{ mit } x_i^p = \gamma_i^p / \gamma_i \tag{14}$$

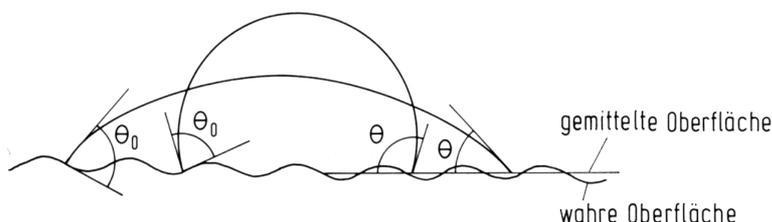
Gleichung (14) gibt an, dass zwischen zwei festen Phasen dann maximale Adhäsion auftritt, wenn deren Polaritäten  $x_i^p$  möglichst gleich sind.

Für die metallisierten Kunststoffe bedeutet dies, dass bei vorgegebenen Metallisierungsbadreihen die Oberflächeneigenschaften der Kunststoffe durch geeignete Vorbehandlungsverfahren (wie durch das ND-Plasma) möglichst gut denen der Metallschichten anzupassen sind.

Eines der Probleme bei Randwinkelmessungen ist die Abhängigkeit von der Rauheit, Heterogenitäten und adsorbierten Fremdstoffen auf der Kunststoffoberfläche.

Auf einer ideal glatten und homogenen Oberfläche ist der Gleichgewichtsrandwinkel bei einer makroskopischen oder mikroskopischen Betrachtung gleich groß. Dies verhält sich bei einer real rauen Oberfläche jedoch anders (siehe Bild 10).

In Abbildung 10 ist deutlich zu erkennen, dass ein Unterschied zwischen dem makroskopischen Gleichgewichtsrandwinkel einer rauen und einer glatten Oberfläche desselben Materials besteht. Für eine raue Oberfläche kann der Einfluss durch den Rauheitsfaktor  $n$ , als Verhältnis der wahren Oberfläche,  $A_w$  zur geometrischen Oberfläche  $A_g$  bei der Berechnung der Oberflächenenergie korrigiert werden [16, 5].



**Abbildung 10** Aufgeraute Oberfläche als mögliche Fehlerquelle bei der Messung des Randwinkels nach [5, 16]

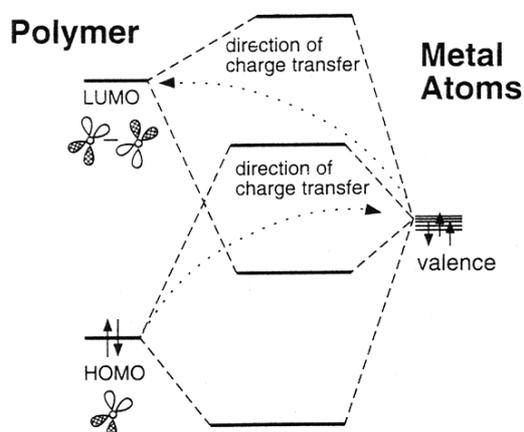
### 2.3.5. Chemische Adhäsionstheorie

Die Grundlage dieses Modells besteht darin, dass im mikroskopischen Bereich echte chemische Bindungen (d.h. kovalente Bindungen) an der Grenzfläche zwischen beiden Kontaktpartnern entstehen.

Ergänzend zur Thermodynamischen Theorie wird die spezifische Adhäsion anhand der möglichen Bindungstypen diskutiert, die in der Grenzfläche von metallischen Beschichtungen und glatten oder gering strukturierten Polymeren auftreten können. Im Allgemeinen gilt, dass dieselben inneren Kräfte, die im homogenen Festkörper auftreten (Haupt- und Nebenvalenzbindungen), auch für die Haftung in der Grenzfläche verantwortlich sind [16, 19].

Alle auf chemische Bindungsarten zurückgeführten Haftungstheorien für metallisierte Kunststoffe können nur mit Einschränkungen angewendet werden. So wird z.B. oft eine schlechte Haftung zwischen Metall und Polymer nicht auf die gewonene Ergebnisse [21] zurückgeführt, sondern auf mögliche Konkurrenzreaktionen mit Fremdstoffen. Hierdurch entsteht eine leichte Deckschicht (Oxyd- oder Hydridschichten), die als schwach gebundene Schicht (engl. weak boundary layer) bezeichnet wird und die direkten Polymer-Metall-Wechselwirkungen reduziert oder sogar ganz verhindert [21].

Sehr wichtig sind bei der Ausbildung des Polymer-Metall-Verbundes die Metall-Molekülwechselwirkungen (Abb. 11).



**Abbildung 11** Wechselwirkung zwischen Polymer und Metallmolekülen [10, 22]

Wenn die Energie des niedrigsten unbesetzten Orbitals (LUMO) die Fermi-Energie des Metalls übersteigt, dann kann die Elektronendichte des Metalls in dieses Orbital "abfließen". Liegt umgekehrt die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) im unbesetzten Bereich des Leitungsbandes, dann kann das Molekül Elektronen an das Metall abgeben [22]. Diese Wechselwirkungen sind auch als Säure-Base-Wechselwirkungen bekannt. Um das Ziel bismöglicher Haftfestigkeit zu erreichen ist es wichtig, einen optimalen intermolekularen Abstand zwischen beiden Kontakt-Partnern zu erzeugen [10].

Es gibt auch Unterschiede in der Adsorption von großen und kleinen Molekülen. Bei größeren Molekülen kommt der Stereochemie eine wichtige Rolle zu. Für Polymere ergeben sich struktur- und funktionalitätsabhängige, konkurrierende Wechselwirkungen: intramolekular, intermolekular und Molekülmetall. Energetisch kann man folgende Fälle unterscheiden:

- §  $W_a > W_c$ : fast alle Segmente eines Moleküls liegen an der Grenzfläche, sehr gute Adhäsion
- §  $W_a \geq W_c$ : Es treten Schlaufen auf, gute Adhäsion
- §  $W_a = W_c$ : Entropieabnahme durch Konformationsbehinderung entspricht dem Energiegewinn durch Adsorption, schlechte Adhäsion

§  $W_a < W_c$ : keine Benetzung, keine Adhäsion,

wobei  $W_a$  die Adhäsionsarbeit und  $W_c$  die kritische Adhäsionsarbeit darstellen.

In Tabelle 2 sind die möglichen Bindungstypen in einem Polymer-Metall-Übergang mit und ohne schwache Grenzschicht dargestellt.

**Tabelle 2** Mögliche Bindungstypen in einem Polymer-Metall-Übergang [16, 19]

Hauptvalenzbindungen	Nebervalenzbindungen
Homöopolare (kovalente)	Wasserstoffbrückenbindung
	Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
	Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen
	Dispersionskräfte

**2.3.6. Diffusionstheorie**

Diese Theorie basiert auf der Annahme, dass die Autoadhäsion (innerhalb des Polymers) oder Heterohäsion (zwischen zwei Polymeren) durch die gegenseitige Interdiffusion (Makromoleküle, Polymerketten, Segmente) entlang der Grenzfläche entsteht.

Dieses Phänomen der Interdiffusion von Makromolekülketten setzt Polymere voraus, die löslich sind sowie genügend Kettenmobilität besitzen. Eine weitere Bedingungen zur Ermöglichung der Interdiffusion ist, dass das Polymer keine wesentlichen Vernetzungen aufweist. Es sollte oberhalb seiner Glasübergangstemperatur existieren [19, 4].

Diese Theorie ist nur dann für Polymer-Metall-Verbunde von Bedeutung, wenn eine Haftvermittlerschicht (Primer) verwendet wird und dann zwischen den beiden Polymeren z.B. Klebstoff-Polymer-Diffusionsvorgänge möglich sind [8, 4, 5].

**2.3.7. Theorie der schwachen Grenzschicht (weak boundary layer-WBL)**

*Bikerman* [5] postulierte, dass zwischen zwei in Kontakt befindlichen Phasen immer eine schwache Grenzschicht existiert. Wenn es zur Zerstörung des Verbundes kommt, dann soll die Trennung der Komponenten nie direkt an einer Grenzfläche verlaufen - was man als Adhäsionsbruch bezeichnen würde - sondern stets als Kohäsionsbruch in dieser Grenzschicht. Diese Theorie kann aber keinen Aufschluss über die Mechanismen der Adhäsionsbindung geben.

## 2.4. Haftmechanismen für die Beschichtungen auf Kunststoffsubstraten

Die Haftung zwischen Schicht und Substrat wird von einer großen Anzahl von Parametern beeinflusst:

- § Vorbehandlung des Substrats
- § Art der Beschichtungsmethode
- § Rauheit
- § Oberflächenreinheit
- § Keimbildung beim Beschichten
- § Schichtstruktur
- § innere Spannungen der Schicht
- § thermische Ausdehnungskoeffizienten und Festigkeit von Substrat- und Schichtmaterial
- § Plastisches Verformungsvermögen (Duktilität)

Von besonderer Bedeutung sind die Auswahl von Schicht- und Substratmaterial sowie die Substratvorbehandlung und der Einfluss der Beschichtungsmethode. Durch diese Faktoren werden alle oben genannten Parameter festgelegt. [1, 151, 152].

In vielen Veröffentlichungen wurde über die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Metall diskutiert [54, 153, 154].

*Burger et al.* [23] haben als Ursache für die gute Haftung von PET und PE zu Silber die mechanische Verankerung sowie auch die Anwesenheit vieler Keime genannt.

*Schultz et al.* [24] postulieren, dass der Aufbau neuer funktioneller Gruppen (OH, O-CH<sub>3</sub>, C=O, C=O) im Subsurface-Bereich von PMMA durch DC-Plasma-Einwirkung zur Adhäsionserhöhung einer aufgedampften Metallschicht führt.

Zahlreiche Untersuchungen an Polymer-Metall-Haftmechanismen wurden auch von *Friedrich et al.* [25] auf PET, PC, PE, PB, PS, PMMA–Chrom–Grenzflächen durchgeführt. Hier konnte eine chemische Anbindung des Chroms an der Polymeroberfläche durch Cr-O-C ( $\pi$ -Elektron Komplexe) oder Cr-C und Cr-Cr- Ar-Bindungen (die Bildung von bis-(Benzol) Chrom, bzw. bis (Aren) Chrom, einem Sandwichkomplex mit zwei parallel angeordneten cyclischen Liganden mit delokalisierten p-Elektronen) nachgewiesen werden. Im Allgemeinen liegen den Grenzflächenbindungen Redoxreaktionen zugrunde.

*Chakraborty et al.* [22] stellen fest, dass haftfeste Aluminium-bedampfte Schichten über eine Al-O-C-Bindung am Polymersubstrat gebunden waren. Auch *Travalay et al.* [26] konnten beobachten, dass die Ausbildung kovalenter Al-O-C-Bindungen in der Grenzfläche PET-Al das für die Haftfestigkeit dominierende Merkmal ist. Als Ursache für die erhöhte Adhäsion wird von *Friedrich et al.* [27] auch beim PP und PE eine verstärkte elektrostatische Anziehung der Verbundkomponenten (PE-und PP-Al) oder die Bindung von Al-O-C-Komplexen diskutiert.

Eine frühere Studie von *Friedrich et al.* [28] zeigte jedoch, dass bei Proben ohne größere Oberflächenrauheit durch ND-Plasmabehandlung gute Haftwerte zum Metall erzielt werden können. Als Ursache kommen dabei eingeführte, ätzspezifische funktionelle Gruppen an der Polymeroberfläche (NH<sub>2</sub>-, NH-, OH-) in Frage, die für verbesserte chemische Wechselwirkungen zwischen PP und der Kupferschicht sorgen. Weiter wurde auch festgestellt, dass die Gesamtheit der chemisorptiven Kräfte, die so entstandenen spektroskopisch nachgewiesenen Defektzentren an der Polymeroberfläche ebenfalls die Haftung Kupfer-Polymer fördern.

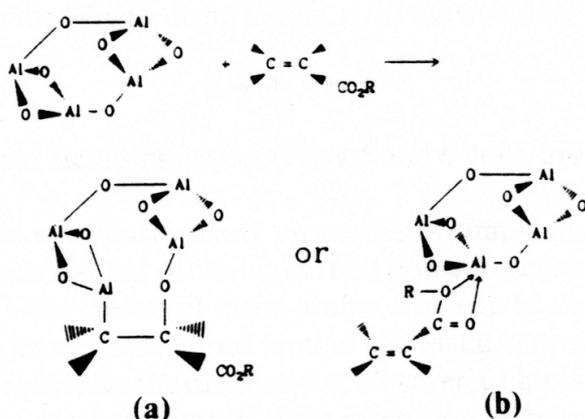
Von *Leibl* [29] wird die verbesserte Benetzbarkeit im Wesentlichen auf die Oxidation der unmittelbaren Oberflächen durch das ND-Plasma zurückgeführt. C-H- und C-C-Bindungen

werden durch C-O-Bindungen ersetzt und so die Ausbildung kovalenter Metall-C-O-Komplexe ermöglicht.

*Konstantinidis et al.* [30] konnte zeigen, dass bei der Absorption von PMMA auf der Aluminiumoxidoberfläche neue kovalente Bindungen entstehen. Als Ergebnis kann sich z.B. das seitliche Kohlenstoff-Ketten-Ion des PMMA ionisch mit der Oberfläche verbinden. Das Methanol wird gleichzeitig als chemisches Nebenprodukt gelöst. Die zusätzlichen Konformationsänderungen an Polymermolekülen sind durch den Adsorptionprozess möglich.

*Koprinarov* [31] hat sich mit Cr-Beschichtungen auf unterschiedlichen Polymeren beschäftigt. Er wies nach, dass Cr-Polymer-Wechselwirkungen (Cr(0)-bis-phenylen-Sandwich-Komplexe) an PS und PET vorkommen. Mittels NEXAFS und XPS wurde die Ausbildung von Cr-C-Bindungen beobachtet. Der massive Angriff von Cr an Ester-, Carbonat- und Ethergruppen führt zur Zerstörung dieser Gruppen und somit auch zur Spaltung der Polymerketten (Molekularmassenabbau). Angriffspunkte der Cr-Atome waren immer die jeweiligen Carbonyl-, Carbonat- bzw. Estergruppen. Dabei wurden zwei mögliche Hypothesen zur Erklärung dieses Phänomens aufgestellt: zum einen wird die Bildung einer Cr-O-C-Bindung (wie auch in oben genannter Literatur postuliert wird) in Betracht gezogen und zum anderen auch die Reduktion der Carbonylgruppe zu alkoholischen OH-Gruppen. Bei aromatischen Polymeren wie PET beeinflussen sich der Phenylring und die Estergruppe gegenseitig durch die Konjugation. Ein weiterer Effekt des Cr an biaxial gestreckten PET-Folien ist die Abnahme der bevorzugten Orientierung von Segmenten in der Oberfläche. Es kommt jedoch zur Bildung des Cr-Benzen-Komplexes bei der Abscheidung von Cr-Atomen auf dem planar liegenden PET.

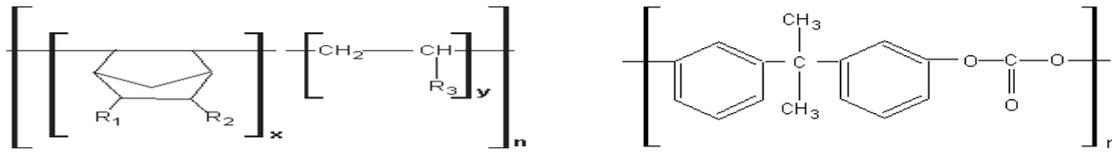
*Holubka et al.* [32] schlagen vor, dass Polymer-Metall-Wechselwirkungen mit der Lewis-Säure-Base-Theorie erklärt werden können. Es wird behauptet, dass es deutliche Unterschiede zwischen Acryl- und Methacrylester, die mit Aluminiumoxid wechselwirken, gibt. Das Aluminium wird als Lewis-Säure betrachtet und das Oxid als Lewis-Base. Beim Kontakt zwischen beiden Partnern ist die Ausbildung zweier unterschiedlicher Komplexe möglich: ein Zwischenprodukt (z.B. Fig. 12a) oder das weitere unbesetzte Molekülorbital jedes Monomers kann durch den Kohlenstoffsauerstoff eine Reaktion durchlaufen und einen neuen Komplexzwischenprodukt bilden (Fig. 12b).



**Abbildung 12** Wechselwirkung zwischen Aluminiumoxid und Acrylat- und Methacrylatester [32]

Die Untersuchungen, die von *Lee* [10] durchgeführt wurden, zeigen, dass Metalloxide, die auf der Metalloberfläche auftreten, möglicherweise für die Adhäsion im Polymer-Metall-Verbund verantwortlich sind. Die Bruchdehnung des Oxids ist größer als die des entsprechenden Metalls.

Es wurde festgestellt, dass an der Polymer-Metall-Grenzfläche die Polymere mehr zur Ausbildung von chemischen Bindungen mit dem Metalloxid als mit dem Metall neigen. Die Moleküle der beiden für diese Arbeit ausgewählten Substratmaterialien (PC und COC) unterscheiden sich chemisch. Diese chemischen Unterschiede führen zu einem unterschiedlichen Verhalten dieser beiden Polymere, wenn sie dem Niederdruckplasma ausgesetzt werden.



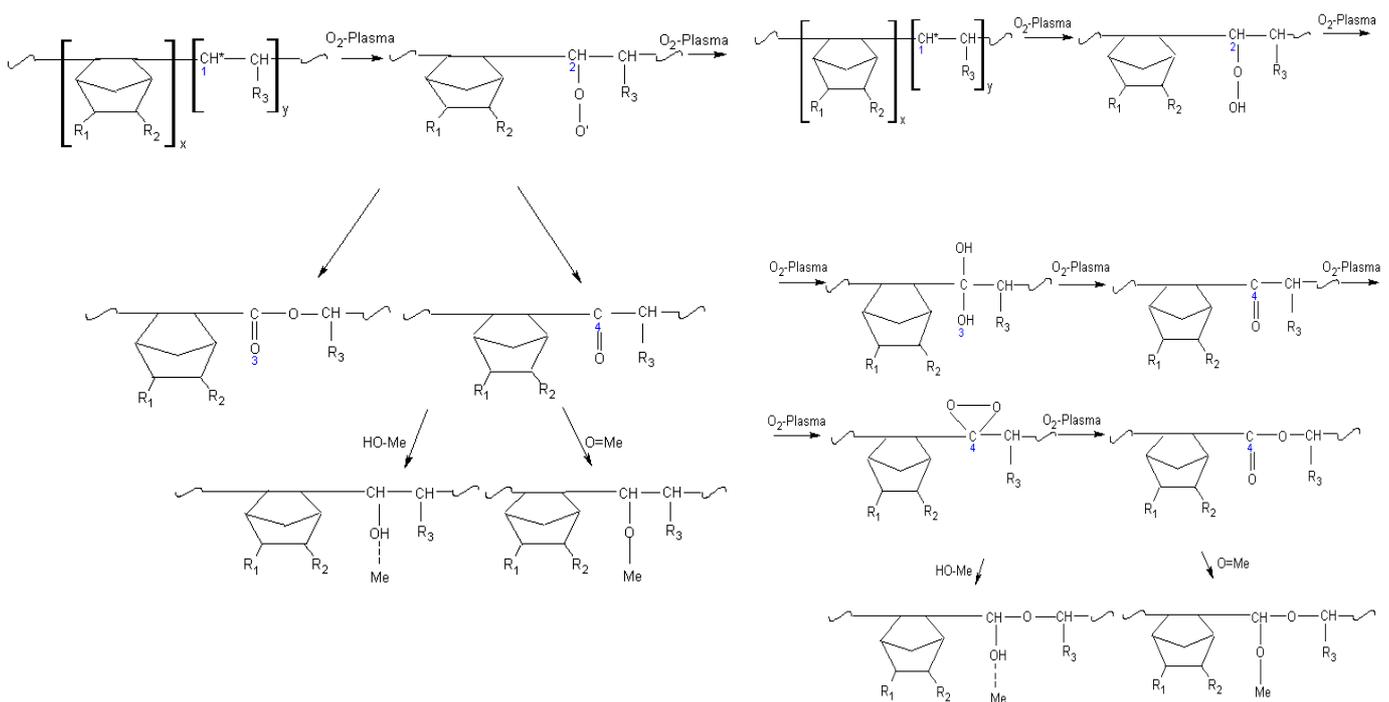
a) b)  
**Abbildung 13** Molekulare Struktur von: a) COC und b) PC

In der oben dargestellten Abbildung 13 der COC Comonomer- Moleküle können R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> gleich sein oder aus verschiedenen Wasserstoffatomen oder Kohlenstoffresten (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) bestehen [3].

Die vielen tertiären Kohlenstoffatome im Norbornenring machen COC durch die mögliche Ausbildung von Hauptvalenzbindungen (z.B. Me-C) leicht metallisierbar. Aber nicht nur die Seitenketten sind reaktionsfähig, sondern auch die R<sub>3</sub>-Reste, bei denen es sich oft um Wasserstoffatome handelt. Diese können durch die Oxidationseinwirkung im Niederdruckplasma sauerstofffunktionelle Gruppen (HCO, COOH etc.) bilden, die danach aufgrund der Nebenvaleanzbindungen stabile COC-Metall-Grenzflächen formieren, wie in Abb.14 dargestellt ist.

Schema 1-COC-O<sub>2</sub>-Plasma-Me

Schem a 2-COC-O<sub>2</sub>-Plasma-Me



**Abbildung 14** Exemplarische mögliche Anbindung zwischen einer Metallschicht und COC

Der Mechanismus im Polycarbonat–Metall–Verbund kann mit Hilfe der „ab initio“ Kalkulation [33] erklärt werden. Die Polycarbonatkette wird in Comonomermoleküle geschnitten und als Folge entstehen: Kohlensäure-, Propan-, Benzen- und Phenol- Moleküle. Die wichtigen Ergebnisse dieser Kalkulation deuten daraufhin, dass die Kohlensäure- und Propanmoleküle nicht zu Wechselwirkungen mit dem Metall neigen. Das Benzen wird stereochemisch verhindert Metall zu adsorbieren, wenn es in die Polycarbonatkette eingebettet ist (durch benachbarte Carbonat- und Isopropyldiengruppen). Die möglichen chemischen Bindungen, die an der PC-Metall-Grenzfläche entstehen und Haftungsverbesserung verursachen, sind in Abb.15 dargestellt.

Schema 1 PC-O<sub>2</sub>-Plasma-Me

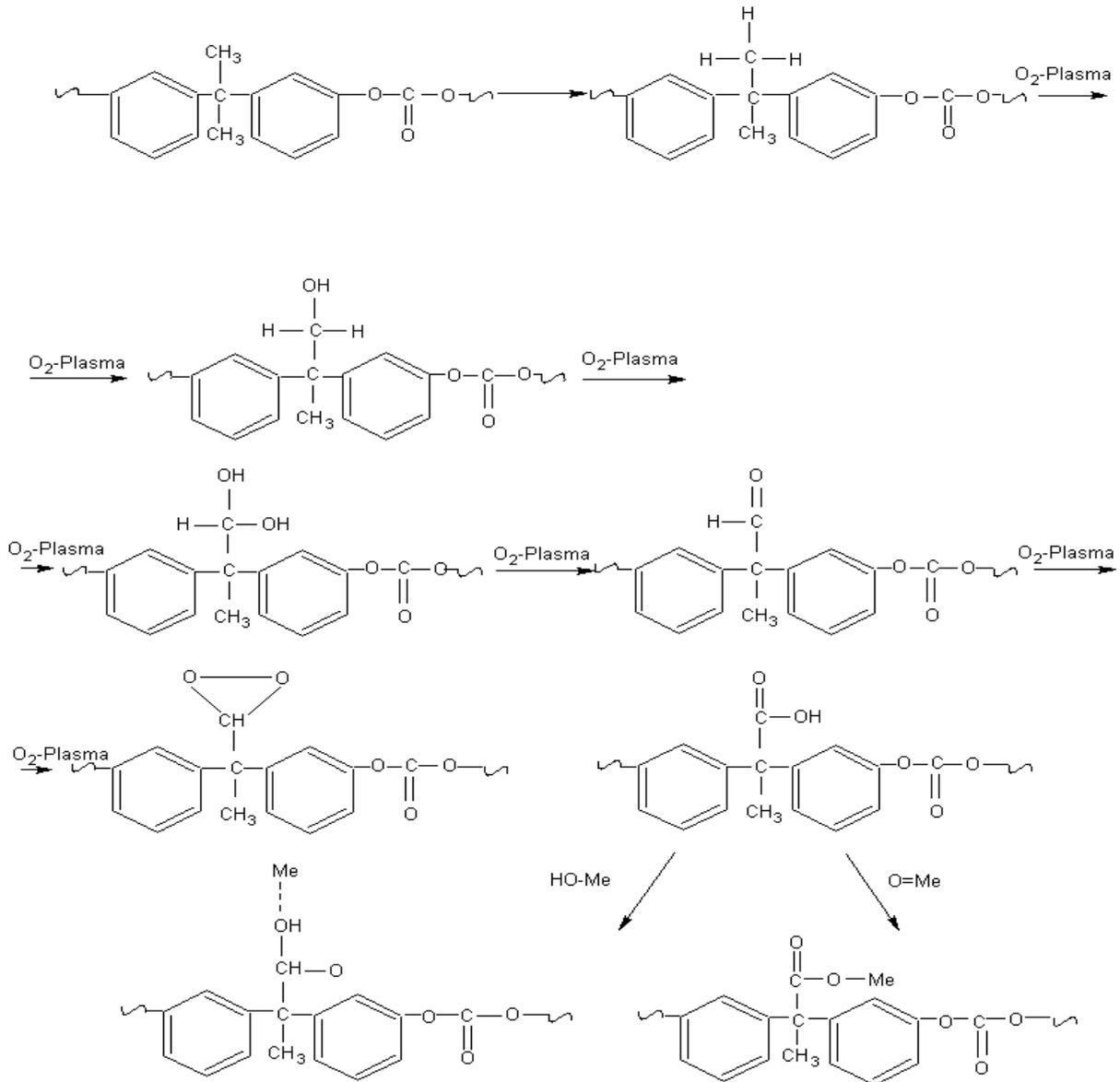


Abbildung 15 Exemplarische mögliche Anbindung zwischen einer Metallschicht und PC

### 2.5. Methoden der Haftungsprüfung

Die experimentell bestimmbare Verbundfestigkeit hängt von unterschiedlichen Haftungsmechanismen ab. Sie wird aber zusätzlich noch von Prüfverfahren, der Probengröße und -geometrie sowie den Umgebungsbedingungen beeinflusst [5]. Die theoretisch berechenbare Adhäsion (Gl. 1) ist nicht mit der experimentell bestimmbaren zu vergleichen (Gl. 2). Aus diesem Grund wurden von *Mittal* [17] die englischen Begriffe „practical adhesion“ und „fundamental adhesion“ vorgeschlagen.

Zur Charakterisierung der Haftung dünner Schichten wurden viele [ca. 250] verschiedene Messverfahren bekannt. Dennoch gibt es kein Verfahren, mit dem die Haftung eindeutig und ohne einige Einschränkungen bestimmt werden kann.

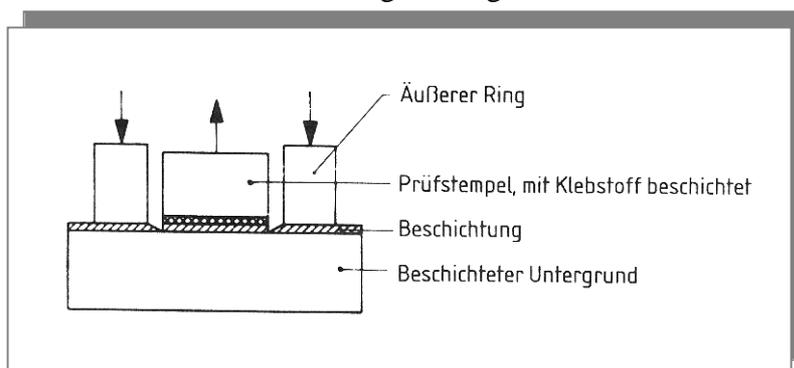
Die bekannten Haftungs-Prüfungsverfahren lassen sich wie in Tabelle 3 in qualitative und quantitative unterteilen oder mechanische und berührungslose Verfahren, sowie zerstörende und zerstörensfreie Verfahren.

**Tabelle 3** Verfahren zur Haftungsmessung dünner Schichten [1, 5]

	Verfahren	Norm
Qualitative Prüfverfahren	Gitterschnittprüfung	DIN EN ISO 2409
	Scotch Tape Test	DIN EN ISO 9211-4
	Temperaturwechselprüfung	DIN 53496
	Kugelstrahlversuch	DIN 53154
Quantitative Prüfverfahren	Stirnabzugversuch	DIN 50160
	Abreißversuch	DIN EN 24624
	Zugscherversuch	DIN EN 1465
	Schälversuch	DIN 53 494
	Nanoindentation	DIN ISO 14577

#### 2.5.1. Abreißversuch (DIN EN 24624)

Das Prüfprinzip der Trennung des Verbundes durch eine senkrecht zur Haftverbindung wirkende Kraft ist in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16** Schematische Darstellung des Abreißversuches [35]

Die Haftfestigkeit  $\sigma_z$  wird als Quotient aus der Kraft  $F$ , die zur Trennung des Verbunds Polymer-Metall notwendig ist und der Stempelfläche ( $A = \pi d^2/4$ ) definiert:

$$\sigma_z = 4 F/\pi d^2 \tag{15}$$

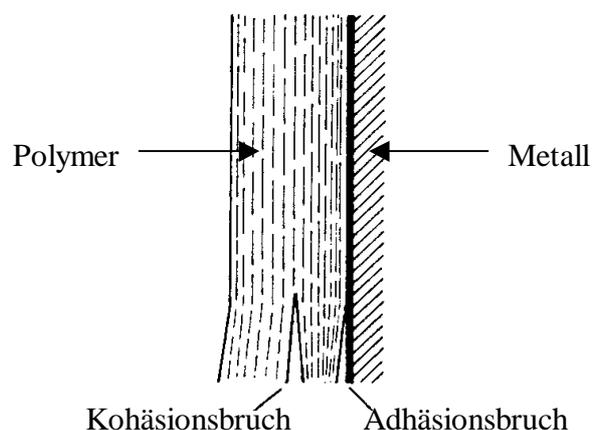
Zur Abhängigkeit von der Verbundsystemart (z.B. harte, weiche oder flexible Substrate) sind Prüfstempelordnungen mit ein oder zwei Stempeln möglich. So werden ein, bzw. zwei Stahlstempel mit einem Durchmesser von 20 mm senkrecht auf die metallisierte Platte aufgeklebt. Um eine zentrische Verklebung der Stempel zu erhalten, wird eine entsprechende Zentriervorrichtung verwendet.

Bei der Klebstoffauswahl ist es wichtig, darauf zu achten, dass ein Bruch in der Beschichtung bewirkt werden soll, daher müssen Kohäsions- und Adhäsionseigenschaften des Klebstoffes besser sein als die der zu prüfenden Beschichtung sind. In den meisten Fällen geeignet sind: lösemittelfreie Cyanoacrylat-, Zweikomponenten-Epoxid- und peroxyd-katalysierte Polyester-Klebstoffe.

Der Klebstoff soll nur an der oberen Metall- (bzw. Lack-) Schicht bleiben und nicht hindurch diffundieren, um so nicht die Eigenschaften an der Grenzflächenschicht zu beeinflussen. Die Verklebung der beschichteten Probenplatte erfolgt bei Raumtemperatur ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und normaler relativer Luftfeuchtigkeit ( $50 \pm 5 \%$ ), eventuell unter Belastung, um eine gleichmäßige Klebstoffschichtdicke zu erzeugen. Die Aushärtezeit richtet sich nach der Klebstoffart und beträgt mindestens 24 Stunden. Nach dem Aushärten werden mit einer Schneidevorrichtung entlang dem Umfang des Prüfstempels der Klebstoffanteil und die Metall (Lack)-Beschichtung vom Substrat abgetrennt, so dass eine definierte Fläche (ca.  $\text{Ø}20 \text{ mm}$ ) zur Bewertung vorgeben ist. Dann werden die Proben auf einer Zugprüfmaschine mit fest vorgegebener Zuggeschwindigkeit (Minimum  $1 \text{ mm/min}$ ) abgerissen [35, 8, 36].

Zur Beurteilung der Haftfestigkeitswerte ist die korrekte Einordnung des Bruchtyps notwendig. Adhäsionsbruch, Kohäsionsbruch oder Mischbruch sind hierbei die möglichen Versagensarten. Die Praxis hat gezeigt, dass ein gleitender Übergang zwischen adhäsivem und kohäsivem Versagen bei unterschiedlichen Verbundsystemen auftritt. Die Zuordnung der Haftfestigkeitswerte muss dann anteilig der Grenzflächenhaftung und der Grundwerkstofffestigkeit zugesprochen werden [16].

In einem optimierten Polymer-Metall-Verbundsystem können folgende Brucharten auftreten: Adhäsions-(Interphasen-) Bruch aufgrund geringerer Adhäsions- oder Kohäsionskräfte oder Kohäsionsbruch (Interphasenbruch) im Substratmaterial. Abbildung 17 illustriert die möglichen Versagensarten, die bei metallbeschichteten Thermoplasten auftreten können:



**Abbildung 17** Versagensarten für metallisierte Kunststoffe nach *Satas* [34]

Für die metallbeschichteten Polymere ist ein kohäsives Versagen erwünscht, da hiermit die maximale Festigkeit des Gesamtsystems erreicht ist. Die Haftung an der Grenzfläche muss höher sein als die Festigkeit des Substrats.

*Yao et al.* [186] haben mit Hilfe der Bruchmechanik ein Modell vorgeschlagen, das die Grenzflächenbrüche charakterisiert. Mit diesem Modell kann die Menge der Adhäsions- und Kohäsionsbrüche in der Grenzfläche vorausgesagt werden. Dieses Modell ist aber von der Rauheit der Substratoberfläche stark beeinflusst. Die Vergrößerung der Grenzflächenrauheit hat als Folge eine Zunahme der sogenannten stationären Bruchbeständigkeit (engl. steady-state fracture resistance- $G_{ss}$ ) und Neigung zum Kohäsionsbruch.

Die folgenden möglichen Bruchstellen werden von *Yao* [186] beschrieben:

Wenn mit

$G_{pc}$  - Zähigkeit des Polymers

$G_{ic}$  - Zähigkeit in der Grenzfläche

$G_i$  - freigesetzten Crack -Typ Energie (Crack - Geschwindigkeit der Grenzfläche entlang)

$G_p$  - freigesetzten Crack - Typ Energie im Polymer

bezeichnet werden, dann:

§  $G_i > G_{ic}$ : Crack entlang der Grenzfläche (Phasengrenzfläche-siehe Abb.17)

§  $G_p > G_{pc}$ : Crack im Polymer (siehe Abb.17)

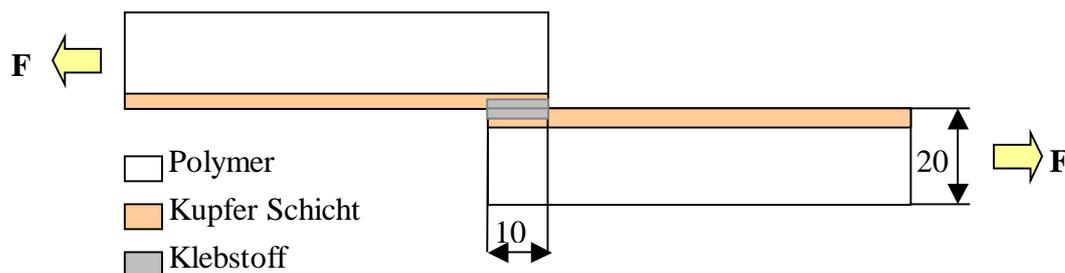
### 2.5.2. Zugscherversuch

Der Zugscherversuch nach DIN 53283 erfolgt an einschnittig überlappten Prüfkörpern. Die Abbildung 18 stellt die in dieser Arbeit verwendeten Prüfkörper dar, die miteinander auf 10 mm Überlappungslänge mit einem Cyanoacrylat-Klebstoff verklebt wurden.

Dieser Verbundwerkstoff wird dann auf Zugscherung beansprucht, die Scher-(Schub-) Spannung wird ermittelt. Die Berechnung der Klebfestigkeit im Verbund erfolgt durch die folgende Gleichung:

$$\tau = F_{\max}/A \quad (16)$$

wobei  $F_{\max}$ - die maximale Prüfkraft [N];  $A$ - die Klebefläche ( $A= l_0 \cdot b$ );  $l_0$ - Überlappungslänge [mm],  $b$ - Probenkörperbreite [mm] ist.



**Abbildung 18** Schematische Darstellung des Zugscherversuches

Allerdings kann dem tatsächlichen Verhalten an der Grenzfläche Polymer-Metall eher Rechnung getragen werden, wenn man die Energie der neu gebildeten Oberfläche als Maß für die Adhäsion nimmt. Diese Energie kann nur durch bruchmechanische Untersuchungen bestimmt werden, bei denen der Rissfortschritt eines in die Grenzfläche eingebrachten Risses untersucht wird und seine Ausbreitung und mechanischen Kennwerte ermittelt werden [37].

Auf diesem Schwerpunkt basiert die Bestimmung der Adhäsionsarbeit an der Grenzfläche zwischen Polymer und sehr dünnen Metallschichten bei der Nanoindentation.

Mit dieser Berechnung wird ein wesentlicher Schritt in Richtung einer experimentell bestimmbar, theoretischen Haftfestigkeit getan.

### 2.5.3. Nanoindentation

Zu der Gruppe der Indentationstests zählt auch die Nanoindentation, wobei die Eindringtiefe im Nanometer-Bereich (Eindringtiefe  $h \leq 0,0002$  mm) gemessen wird [38].

Die Nanoindentierung erlaubt die definierte Belastung stark lokalisierter Bereiche mit Ausdehnungen in der Größenordnung von weniger als  $100 \text{ nm}^2$ . Dies gestattet die Untersuchung von elementaren Deformationsprozessen [190].

Durch Nanoindentation wird die Kontaktfläche (die Fläche, wo der Indenter in die Substratoberfläche eindringt) bei angewendeter maximaler Kraft indirekt gemessen. Aus diesem Grund wird die Nanoindentation auch als tiefenempfindliche Indentation (engl. DSI) bezeichnet.

Beim klassischen Indentierungs-Experiment wird der Indenter, der eine bekannte Geometrie besitzt (Berkovich, Vickers etc.) unter definierter Last auf bzw. in das Probenmaterial gedrückt und dann wieder entfernt. Die entsprechende Probenreaktion ist im Allgemeinen ein bleibender plastischer Abdruck. Abhängig von der Geometrie des Indenters wird ein mittlerer Kontaktdruck aus der Kraft, mit der belastet wurde, und der Fläche, die den plastisch deformierten Bereich kennzeichnet, bestimmt. Dieser mittlere Kontaktdruck wird als Maß für die Härte interpretiert [190].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Berkovich-Indenter für die Untersuchung genutzt. Diese Spitze wird bevorzugt für die Indentationmessungen eingesetzt, weil durch seine spezifische drei-seitige pyramidale Geometrie höhere Genauigkeit garantiert werden kann [38].

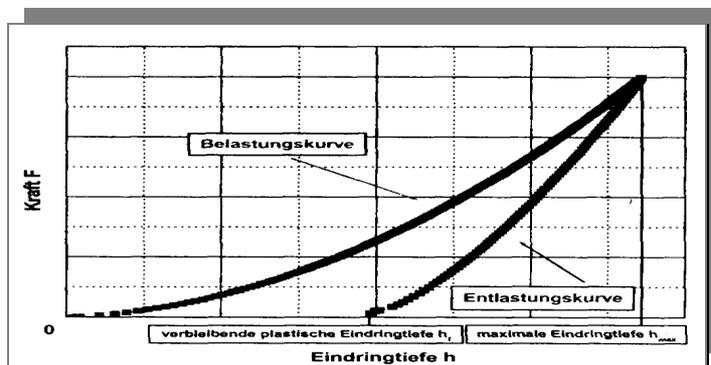
Die Kontaktfläche, welche als mit der Probe in Kontakt stehende Fläche in Abhängigkeit von der Eindringtiefe beschreiben wird, ist proportional zum Quadrat der Eindringtiefe. Dies wird für einen Berkovich-Indenter wie folgt berechnet:

$$A = 3\sqrt{3} \times h_p^2 \times \tan^2\theta \quad (17)$$

$h_p$  ist die Eindringtiefe und  $\theta$  ist gleich  $65,3^\circ$  für den Berkovich-Indenter. Dann gilt:

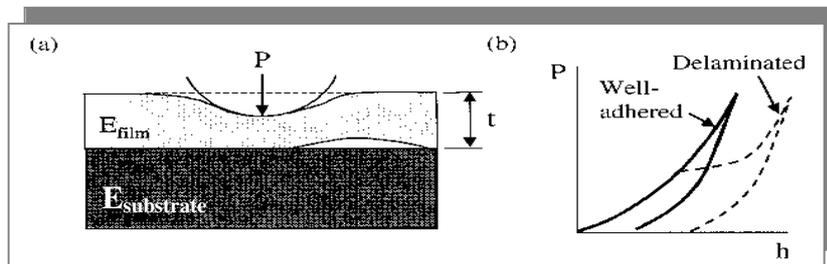
$$A = 24,5 \times h_p^2 \quad (18)$$

Mittels Nanoindentation-Messgeräten können die Kraft und die Eindringtiefe während des Experiments kontinuierlich detektiert werden. Diese Geräte liefern als Messergebnis Kraft-Eindringtiefe-Kurven. In Abbildung 19 ist eine solche schematisch dargestellt.



**Abbildung 19** Kraft gegen Verteilung für elastisch-plastische Beanspruchung, gefolgt von elastischer Entlastung [190]

Abbildung 20 zeigt eine solche Kurve schematisch bei der sphärförmigen Spitze bei einem dünnen Schichtsystem.



**Abbildung 20** Ein mechanischer Bruch bei dünnen Schichtsystemen führt zu erkennbaren Veränderungen in den Kraft-Eindringtiefe-Kurven bei der Nanoindentation (exemplarisch bei der sphärischen Spitze) [38]

Die Auswertung dieser Messkurven erlaubt neben der Ermittlung der Härte auch die Erfassung elastischer Materialeigenschaften. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Eindringtiefe und Kontaktfläche des Indenters [190].

Eine spezifische Anwendung der Nanoindentationstechnik ist die Messung der Schichtadhäsion. Diese Tests werden nicht nur zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des Films benutzt, sondern auch für Haftfestigkeitsbestimmung.

Die Haftfestigkeit zwischen Schicht und Substrat steht im Bezug mit den Restspannungen in der Schicht und der Spannungen während der Indentation. Restspannungen werden üblicherweise bei der Halbleiterscheiben-Technik mit der *Stoney*- Gleichung [38] bestimmt:

$$\sigma_f = (E_s/1-\nu_s) \times (t_s^2/6t_f) \times (1/R-1/R_0) \quad (19)$$

wobei  $\sigma_f$  die Spannung im Film ist,  $E_s$  und  $\nu_s$  beziehen sich auf die Substrateigenschaften,  $t_s$  Substratdicke,  $t_f$  die Schichtdicke,  $R_0$  Eingangsradius des Bogenlaufs und  $R$  Abschlussradius des Bogenlaufs des Halbleiterwafers.

Die Adhäsion wird mit dem freigesetzten Crack-Typ Energie gesteuert und nach *Marschall* und *Evans* berechnet:

$$G = h \times \sigma_I^2 \times (1-\nu^2)/2 E_f + (1-\alpha) \times (h \times \sigma_R^2 \times (1-\nu)/E_f) - (1-\alpha) \times (h \times (\sigma_I - \sigma_R)^2 \times (1-\nu)/E_f) \quad (20)$$

wobei  $\sigma_I$  die Indentations-Spannung,  $\sigma_R$  Restspannung,  $\alpha$  Parameter zwischen 0 und 1 der vom Grad der Knickbeanspruchung abhängig ist.

In der Indentations-Untersuchung wird die auf den Indenter angewandte Kraft so lange erhöht, bis der Bruch im Film auftritt [38, 100, 101].

Nach *Oliver und Pharr* [39,40] wird die Kontakthöhe  $h_c$  wie folgt berechnet:

$$h_c = h_{\max} - \alpha \times (P_{\max}/S) \quad (21)$$

wobei  $h_{\max}$  die maximale Eindringtiefe des Indenters ist,  $P_{\max}$  die maximale Kraft während der Indentation,  $S$  die Kontaktsteifigkeit,  $\alpha$  ist der Korrekturfaktor ( $\alpha \sim 0.75$ ).

Für beliebige Indentergeometrien wurde herausgefunden, dass bei maximaler Eindringtiefe folgender Zusammenhang zwischen der Steifigkeit und dem Elastizitätsmodul gilt [30]:

$$S = (\partial P/\partial h) \times h_{\max} = (2\beta/\sqrt{\pi}) \times \sqrt{A_{\max}} \times E^* \quad (22)$$

wobei  $A_{\max}$  die Kontaktfläche zwischen Indenter und Material,  $\beta$  ein Parameter, der von der Indentergeometrie abhängt ( $1 < \beta < 1.034$ ) und  $E^*$  ist der reduzierte elastische Modul beim Kontakt zwischen dem Indenter und dem Substrat:

$$E^* = [(1-\nu_s^2/E_s)+(1-\nu_i^2/E_i)]^{-1} \quad (23)$$

wobei  $E$  und  $\nu$  der Elastizitätsmodul und die Poisson-Konstante sind. Der Index „s“ bezeichnet das Polymer und „i“ den Indenter.

Eine andere, oft bei dünnen Filmen eingesetzte Adhäsionmesstechnik ist die Ritz-(engl. scratch) Modus-Technik.

Bei diesem Verfahren wird die Schicht auf grundsätzlich unterschiedliche Weise beansprucht. Eine geschliffene Diamantspitze (ein Berkovich-Indenter) wird langsam mit zunehmender oder konstant lateraler Kraft ( $F_L \sim 100 \mu\text{N}$  bis pN) über die Substratoberfläche geführt (siehe Abbildung 21).

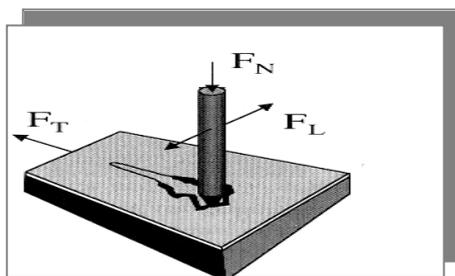


Abbildung 21 Konfiguration des Scratch-Tests [38]

Hierdurch werden in der Oberfläche plastische Deformationen im Subnanometerbereich erzeugt, die den Verbund zwischen Metall und Substratmaterial beanspruchen, eine Rissbildung hervorrufen und die zum Ablösen der Schicht vom Substrat führen. Die Last wird solange erhöht, bis Risse auftreten oder Schichtteile abplatzen. Die dazu benötigte Kraft wird als kritische Last bezeichnet, die auf unterschiedliche Weise ermittelt werden kann [1].

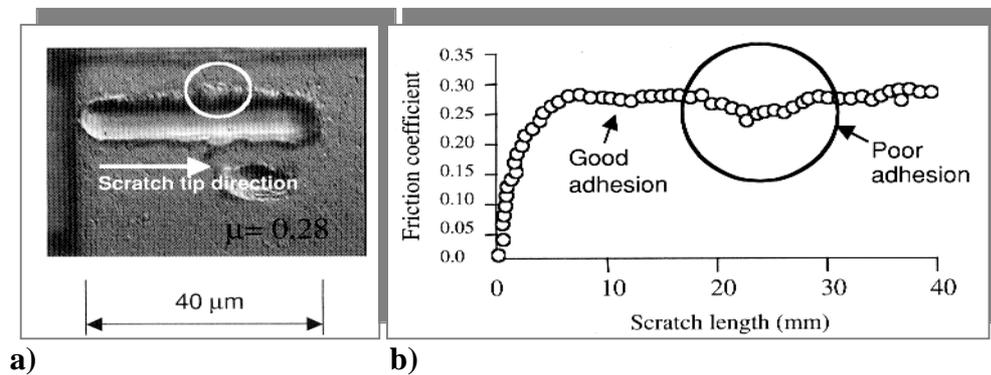
Durch den Indenter werden Modifikationen in Form von Kratzspuren erzeugt und anschließend abgebildet. Der Quotient aus Normalkraft und Kratzerquerschnittsfläche definiert die Kratzhärte, welche ein Maß für die Widerstandsfähigkeit der Schichten gegen äußere Krafteinwirkung darstellt. [41,102].

Der Reibungskoeffizient kann durch die folgende Gleichung (24) berechnet werden:

$$\mu = F_T/F_N \quad (24)$$

Die angewandte Normalkraft  $F_N$  (siehe Abb.19) erhöht sich bis zu einem bestimmten Messwert, während die Probe seitlich bewegt wird. Die minimale Kraft  $F_c$ , bei der der Bruch auftritt, wird für die Ritzwiderstandsfähigkeit ausgewertet. Das Maß für die kritische Kraft  $F_c$  kann durch unterschiedliche Techniken bestimmt werden, z.B. durch optische Mikroskopie, akustische Emissionanalyse und Analyse des Reibungskoeffizienten.

Der große Vorteil dieses Tests besteht darin, dass sehr kleine Kräfte in die Schicht eingeleitet werden können, und so Veränderungen im Sub-Ångström-Bereich ausgewertet werden. Es gibt eine Reihe von Parametern, die das Messergebnis ( $F_c$ -Bestimmung) beeinflussen können wie: die Scratch-Geschwindigkeit, die Geschwindigkeit der Lastzunahme, Radius und Geometrie des Indenters, Substrathärte und Festigkeit des Substratwerkstoffs, Schichtdicke, Rauheit und Reibwert der Schicht und des Substrats [38]. Trotz dieser Schwierigkeiten liefert diese Methode mit guter Zuverlässigkeit vergleichbare Ergebnisse zu anderen Tests.



**Abbildung 22** Graphische Darstellung der Reibungskoeffizienten gegen die Ritz-Länge für Multischicht-System Al/TiN/SiO auf einem Siliziumsubstrat für eine konstant angewandte Kraft von 30 mN mit einer 20 µm Indenter-Spitze [38]

Eine weitere Anwendung des Scratch-Tests ist die Bestimmung des Adhäsionsvermögens an Verbundwerkstoffen. So wurde für ein Multischicht-System auf einem Siliziumsubstrat vermutet (siehe Abbildung 22b), dass bei abnehmendem Reibungskoeffizient eine Adhäsionsverschlechterung auftritt [38].

Die eingekreiste Fläche in Abb. 22 a und 22 b bezeichnet die Fläche, wo die Adhäsion des Films schlechter wird [103].

#### 2.5.4. Temperaturwechselprüfung

Dieses Prüfverfahren dient zur Beurteilung der Haftfestigkeit des Verbunds Metall-Kunststoff. Die Grundlage dieses Tests besteht in dem sehr großen Unterschied von E-Modul und thermischem Längenausdehnungskoeffizienten von Polymer und Metall. Durch die Temperaturänderungen werden Zug- oder Druckspannungen in der Metallschicht induziert, die zum Schichtversagen führen.

Dies ist eine eher praktisch orientierte Prüfung, die vorrangig an galvanisierten Bauteilen vorgenommen wird, um die Verbundqualität bei definierten Temperaturänderungen zu charakterisieren. Die galvanisch beschichteten Kunststoffbauteile werden zum Beispiel einem Temperaturwechsel von + 60°C bis – 20°C ausgesetzt (Beanspruchungsklasse C). Mit Zunahme der ohne Schädigung überstandenen Zyklen steigt die Güte der Beschichtung [42, 8].

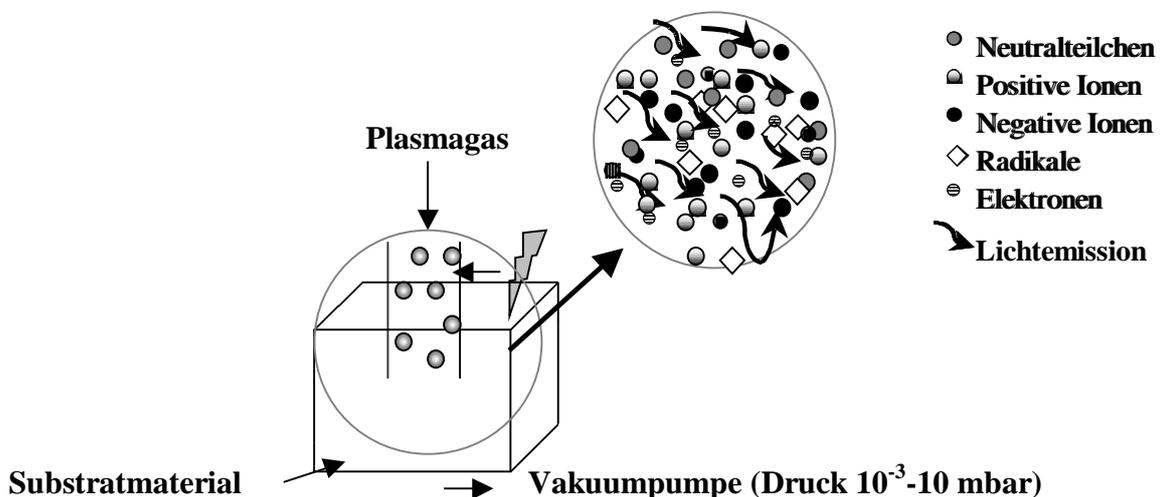
## 2.6. Oberflächenmodifizierung auf Kunststoffen mit Niederdruckplasma

Die Haftfestigkeit von Metallschichten, Druckfarben, Klebstoffen auf Kunststoffen ist im Allgemeinen recht gering. Ursache dieser Erscheinung ist der relativ niedrige Wert der Grenzflächenenergie.

Die Erzeugung polarer Gruppen an der Polymeroberfläche kann durch unterschiedliche Vorbehandlungsverfahren erzeugt werden. Hierzu zählen: *chemische* (nasschemische – alle Methoden, bei denen die Bauteile in wässrigen Reinigern oder in Lösungsmitteln, gereinigt, geätzt und aktiviert werden), *mechanische* (Schmirgeln, Sandstrahlen), *physikalische* (Coronaentladung, Niederdrucktemperaturplasma, Beflammung mit oxidierenden Flammen, Laser) [43].

Im Vergleich zu den nasschemischen Methoden zeichnet sich die Plasmamodifizierung durch eine bessere Umweltverträglichkeit aus. Anstelle flüssiger Chemikalien dienen bei Plasmaprozessen Gase als Reaktionspartner, von denen aufgrund der niedrigen Prozessdrucke (ca. 100 Pa) nur geringe Mengen benötigt werden [1].

Ein Plasma ist ein durch elektrische Entladung erzeugtes, teilweise ionisiertes Gas aus Neutralteilchen, Ionen, Elektronen, freien Radikalen [44] (siehe Abb. 23).



**Abbildung 23** Schema eines Niedertemperaturdruckplasmas

Das Plasma lässt sich - bezogen auf die Temperatur - in zwei verschiedene Plasmatypes unterteilen: *Gleichgewichtsplasma* (isothermes Plasma) und *Nichtgleichgewichtsplasma* (nichtisotherm Plasma).

Bei einem isothermen Plasma besteht ein nahezu thermodynamischer Plasma-Gleichgewichtszustand. Die Plasmatypes können sich nur bei hohen Temperaturen ( $T > 3000\text{K}$ ) und Dichten ausbilden. Im Gegensatz dazu weicht das Nichtgleichgewichts-Plasma (Niedertemperaturplasma) stark vom thermodynamischen Gleichgewicht ab. Hier ist die Elektronentemperatur wesentlich höher als die Temperatur der schweren Teilchen ( $T_e \gg T_i \gg T_n$ ) [1]. Man spricht in diesem Fall auch vom „kalten“ oder „dünnen“ ND-Plasma.

Bei einem ND-Plasma wird die Ionisation durch Stöße erzeugt, die durch freie, im elektrischen Feld beschleunigte Elektronen, die auf Gasmoleküle treffen, erzeugt und aufrechterhalten werden. Im Ergebnis dieser primären Stoßprozesse und einer Vielzahl von Sekundärprozessen entstehen neben Ionen auch elektronisch angeregte Moleküle und Molekülfragmente sowie Ultraviolettstrahlung [45].

Für die Kunststoffmodifizierung eignet sich aufgrund der niedrigen Substrattemperatur ( $30\text{--}80^\circ\text{C}$ ) beim Ablauf nur das Niedertemperaturplasma, wodurch eine thermische Beanspruchung des Materials ausgeschlossen ist.

Die elektrische Anregung des Plasmas kann durch Gleichspannung, Wechselspannung, RF (13,56 MHz) oder Mikrowellen (2,45 GHz) erfolgen. Tabelle 4 stellt die charakteristischen Werte der RF- und MW-Anregungsfrequenzen dar.

**Tabelle 4** Charakteristische Werte von Radio- und mikrowellenangeregten Plasmen [43]

Anregungsart \ Charakteristik	Radiofrequenz Anregung (HF-Entladung)	Mikrowellenfrequenz Anregung (MW-Plasma) Ohne Magnetfeld („isotropes Plasma“)	Mikrowellenfrequenz Anregung (MW-Plasma) im Magnetfeld („ECR Plasma“)
Anregungsfrequenz [Hz]	13.56 MHz	2.45 GHz	2.45 GHz
Prozessdruckbereich [Pa]	≈ 10	≤ 1	≤ 0.1
Ionisationsgrad [%]	≤ 0.01	1	10
Dissoziationsgrad [-]	niedrig/moderat	hoch	hoch
Elektronenenergie [eV]	Einige eV	1...10	1...10
Elektronentemperatur [K]	10 <sup>4</sup> ...10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> ...10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> ...10 <sup>5</sup>
Neutralgastemperatur [K]	≈ 300	≈ 300	≈ 300
Ladungsträgerdichte [cm <sup>-3</sup> ]	10 <sup>9</sup> ...10 <sup>11</sup>	10 <sup>10</sup> ..10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup> ...10 <sup>13</sup>
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> <li>■sehr stabiles und homogenes Plasma</li> <li>■Ankopplung elektrodenlos möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■Elektrodenlose Energieeinkopplung möglich (induktiv. Kapazitiv)</li> <li>■kurze Prozessdauer</li> <li>■Geringe Leistungsdichte, d.h. minimale Wärmebelastung des Materials</li> </ul>	
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> <li>-hohe technische Anforderungen</li> <li>-Einfluß der Reaktorgeometrie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Einsatz von kostenintensiver Vakuumtechnik</li> <li>-Plasmaentladung ist, verglichen mit der HF-Anregung, ungleichmäßiger</li> </ul>	

Die mittlere Elektronenenergie zwischen 1 und 10 eV reicht beim ND-Plasma aus, um chemische Bindungen aufzubrechen und ermöglicht Reaktionen, die sonst erst bei wesentlich höheren Temperaturen ablaufen können. Dennoch bleibt die Temperatur des Gases im Plasmazustand sehr niedrig (T ≈ 300 K) [1].

### 2.6.1. Wechselwirkungen eines ND-Plasmas mit der Polymeroberfläche

Treffen im Plasma erzeugte Elektronen, Ionen, Neutralteilchen und Photonen auf eine Festkörperoberfläche, so werden vielfältige physikalische und chemische Prozesse induziert. Dazu werden unterschiedliche, vom benutzten Plasmagas abhängige funktionelle Gruppen erzeugt [156-174]. Nach *Friedrich et al.* [46] kann die Einwirkung eines Plasmas in Abhängigkeit von der Plasmagaszusammensetzung und den Entladungsparametern folgende Effekte erzeugen:

- § Reinigung der Oberfläche von absorbierten Molekülen
- § Bildung von reaktiven Zentren und Defektstellen an der Polymeroberfläche
- § Bildung ätzgasspezifischer funktioneller Oberflächengruppen durch Anlagerung von Bestandteilen des Plasmas
- § Vernetzung und Umstrukturierung der oberflächennahen Schichten des Polymers durch die Einwirkung der Plasma-UV-Strahlung (CASING Effekt)
- § Aufrauung der Oberfläche („Selektives Plasmaätzen“)

§ Abscheidung von Polymer-, Metall- oder anorganischen Schichten bei entsprechender Wahl der Plasmagaszusammensetzung.

Ein weiterer Effekt, der in Verbindung mit der ND-Plasmabehandlung steht, ist eine Folgereaktion der Polymeroberfläche mit der Luft (engl. post plasma reaction). Nach der Plasmabehandlung mit He-, Ar- oder N<sub>2</sub>-Plasmagasen befinden sich freie Radikale an der Oberfläche (durch CASING-Effekt abgebaute Produkte). Diese Radikale können für einen längeren Zeitraum stabil sein und deswegen haben sie auch die Möglichkeit, in Reaktion zu gehen. Die Einwirkung atmosphärischer Luft kann in den XPS-Spektren von He-, Ar- oder N<sub>2</sub>-Plasma durch die Präsenz sauerstoffgebundener Spezies nachgewiesen werden [47].

Alle bis jetzt erwähnten Prozesse an sich oder in Kombination miteinander können die Adhäsion beeinflussen.

Unterschiedliche Plasmabestandteile verursachen unterschiedliche Polymeroberflächenmodifizierungen. Die Tabelle 5 stellt die möglichen Wechselwirkungen zusammen:

**Tabelle 5** Plasmabestandteile und deren Effektivität in der Polymermodifikation [48]

<b>Plasmabestandteile</b>	<b>Kinetische Energie[eV]</b>	<b>Prozess und verursachter Effekt im Polymer</b>	<b>Wechselwirkungstiefe</b>
<b>Ionen</b>	100-500	Elastische Kollisionen, Sputtern, chemische Reaktionen	2-5 nm
<b>schnelle Neutralteilchen</b>	~ 10	Adsorption durch Sputtern, chemische Reaktionen	Monoschicht
<b>Elektronen</b>	5-10	Nichtelastische Kollisionen, Oberflächendissoziationen, Oberflächenionisationen	~ 1 nm
<b>Reaktive Neutralteilchen</b>	thermische, 0.05	Adsorption, chemische Oberflächenreaktionen, Einbau funktioneller Gruppen, niedrige Molekularreste	Monoschicht
		Diffusion und chemische Reaktionen	Volumen
<b>Photonen</b>	> 5 (VUV) < 5 (UV)	Photochemische Prozesse Sekundäre Prozesse	10-50 nm µm Bereich

**2.6.1.1. Effekte unterschiedlicher Plasmagasbehandlungen (bzw. Plasmagase)**

Die Wechselwirkung der reaktiven Spezies eines ND-Plasmas mit der Substratoberfläche bewirkt eine intensive Änderung der morphologischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche (Oberflächeneffekt) und der oberflächennahen Bereiche bis in eine Tiefe von etwa 100 µm (Tiefeneffekt, Volumeneffekt). Die Reaktionen auf der Festkörperoberfläche werden in erster Linie von den bei der Gasentladung entstehenden und von der Art des eingesetzten Gases abhängigen, chemisch sehr aktiven Radikalen initiiert (ätzgasspezifische Funktionalisierung). Für den Tiefeneffekt dagegen ist die sehr energiereiche Plasma-Vakuum-UV-Strahlung ( $\lambda \leq 175$  nm) verantwortlich. Diese bewirkt im Substrat eine wesentlich von der Plasmaeinwirkzeit abhängige Veränderung der Kristallinität, Vernetzung, Radikalausbildung und Dehydratisierung (Ausbildung von konjugierten Doppelbindungen innerhalb der Polymerkette) [43].

Durch eine entsprechende Auswahl der Prozessgase lassen sich polare und funktionelle Gruppen auf der Kunststoffoberfläche mit spezifischen Eigenschaften erzeugen. In den

Edelgasplasmen (He, Ar) werden die chemischen Veränderungen (wie Vernetzung CASING-Effekt, Radikalausbildung oder Spaltung) an der Polymeroberfläche durch Stöße mit Elektronen, Photonen und angeregten Spezies verursacht. Das führt zu einer Erhöhung der molaren Masse. Ein Gasplasma, das normalerweise aus reaktiven Gasen wie Sauerstoff und Stickstoff besteht, unterscheidet sich grundlegend. Atomarer Sauerstoff reagiert mit Wasserstoff und Kohlenstoff aus der Kunststoffoberfläche. Hierbei bilden sich als typische Reaktionsprodukte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Beides sind unter den gegebenen Vakuumbedingungen leicht flüchtige Gase, die mit dem durchlaufenden Gasstrom der Arbeitsgase aus dem Reaktionsraum entfernt werden. An der Polymeroberfläche bilden sich durch eine plasmachemische Reaktion von Polymerbestandteilen mit aktiviertem Sauerstoff aus dem Plasma funktionelle Gruppen. Hierdurch werden neue sauerstoffhaltige funktionelle Carbonyl-(C=O), Carboxyl-(COOH) oder Hydroxylgruppen-(COH) in die Oberfläche eingebaut [49].

In Tabelle 6 sind einige typische Plasmagase und deren Effekt auf die Polymere aufgeführt.

**Tabelle 6** Oberflächeneffekte typischer Plasmagase nach [43]

Effekt	Plasmagase	Edelgase	Reaktive molekulare Gase	
		Ar, He, Ne	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
UV- Strahlungsintensität		1	1	2
Ätzwirkung/Abbaueffekt		4	1	4
Vernetzung (mechanisch-chemische Stabilisierung)		1	4	1
Einbau O-funktioneller Gruppen (OH-, C=O-, COOH)		2	3	2
Einbau N-funktioneller Gruppen (-C=N, -C-N, -NHR)		-	-	1
Ausbildung von C=C-Bindung		3	1	3
Hydrophilierung der Oberfläche		2	1	2

*1-Effekt stark ausgeprägt, 2-nachweisbar aufgrund „post-plasma-reactions“, 3-Effekt nachweisbar, 4-gering*

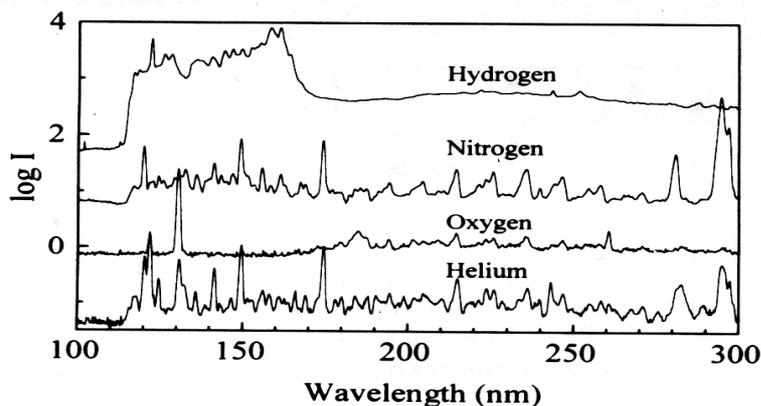
Die Plasmabehandlung führt zu einer nachhaltigen Änderung der Anordnung von Bausteinen und funktionellen Gruppen der Polymerkette an der Oberfläche. Die Anlagerung der polaren, gegebenenfalls reaktiven funktionellen Gruppen an der Polymeroberfläche ist relativ stabil, da einerseits die polaren Gruppen über  $\sigma$ -Bindungen an die Polymerkette gebunden sind und andererseits Segmente mit polaren Gruppen aus thermodynamischen Gründen, wegen der partiellen Inkompatibilität mit der meist apolaren Polymermatrix, das Bestreben haben, an der Oberfläche stabil zu verbleiben [31].

**2.6.1.2. Einfluss der Plasmastrahlung auf die Polymeroberfläche**

Durch die Rekombinationsprozesse, der thermischen Strahlung der Ionen sowie der Abbremsung schneller Elektronen kann ein Niederdruckplasma eine sehr energiereiche elektromagnetische Strahlung emittieren. Die optischen Emissionen eines Plasmas sind sowohl von der Energie der Plasmaanregung als auch vom Plasmagas und dem Partialdruck abhängig und können sich bis in den Vakuum-UV-Bereich ( $\lambda \leq 175$  nm) erstrecken [2].

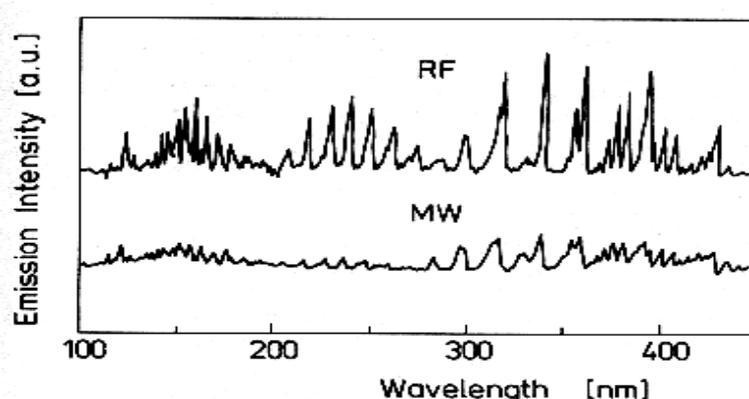
Viele Untersuchungen hinsichtlich des Degradations- und Oxidationsverhaltens von Kunststoffen unter der energiereichen VUV-Plasma Strahlung wurden vor allem aus Gründen der Umweltstabilität von Polymeren durchgeführt [105]. Mehrere Untersuchungen betreffen insbesondere transparente Kunststoffe wie PC [106, 107, 108] und PMMA [109, 110].

Strahlungsemissionen in MW-angeregten  $H_2$ -,  $N_2$ -,  $O_2$ -, He- und Ar- Plasmen wurden bereits im Bereich zwischen 100 und 400 nm nachgewiesen [9]. Hierbei zeigt das  $H_2$ -Plasma eine sehr intensive VUV-Emission unter 160 nm. Stickstoff und Sauerstoff zeigen intensive Emissionslinien bei 130.5 nm. Eine Begrenzung des messbaren Bereiches des Spektrums auf kürzere Wellenlängen ist durch die Absorptionskanten der Fenstermaterialien ( $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ) bedingt [50].



**Abbildung 24** VUV-UV Emission eines MW-Plasmas in einigen reinen Plasmagasen [50]

Mit zunehmender Mikrowellenleistung haben *Fozza et al.* [51] eine nahezu lineare Zunahme der Rauheitswerte von 112 nm bis 160 nm gemessen. Die Unterschiede in der VUV-Strahlung eines Plasmas wurden nicht nur durch die verwendeten Plasmagase (Gasgemische) beeinflusst, sondern auch durch die Anregungsfrequenzen. So haben *Liston et al.* [47] beim Vergleich von MW- und RF-VUV-Emissionen in einem Stickstoff- Plasma festgestellt, dass das RF Plasma photochemisch aktiver ist (siehe Abb. 23).



**Abbildung 25** VUV-Spektrum ausgesendet von MW- und RF-Entladung in Stickstoff nach *Liston* [47].

Die VUV-Strahlung wird als „energiereich“ bezeichnet, wenn sie eine Wellenlänge  $< 350$  nm besitzt, da diese im Bereich der Bindungsenergien organischer Bindungen (kovalent) liegt und somit photochemische Reaktionen (wie bei der Sauerstoffplasmagas-Funktionalisierung) hervorrufen kann. [9]. Das photochemische Gesetz von *Grotthus-Draper* besagt, dass nur derjenige Teil einfallender Lichtstrahlung, deren Wellenlänge vom Polymer auch absorbiert wird, zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche führt. So muss die Strahlung, um Bindungen in Kunststoffen zu spalten, genug Energie besitzen um auch von der entsprechenden Bindung absorbiert zu werden. Diese selektive Absorption ist der Grund

für die spezifischen Reaktionen bei der Photodegradation von Kunststoffen im Vergleich zu thermischen Degradationsvorgängen. So haben z. B. die C-C- und C-H-Bindungen (typisch für meisten Polymere) ihre Absorptionsmaxima bei  $\approx 160$  nm, bzw.  $\approx 80$  nm [9, 53].

Fozza *et al* [54] haben die VUV-Strahlung in ihrer Einwirkung auf PE, PS und PMMA untersucht und festgestellt, dass alle Polymere während der VUV- Strahlung geätzt werden. Die Ätzrate ist vom Absorptionskoeffizienten im UV/VUV-Bereich der jeweiligen Polymere abhängig.

Die Absorptionskoeffizienten unterscheiden sich für alle Polymere. Die einfachste Kunststoffstruktur PE. besitzt z.B. eine Absorption bei  $\lambda$  zwischen 80 und 160 nm. Polymere mit einem aromatischen Ring in der Kette wie z.B. PS, absorbieren im Bereich von  $170 \text{ nm} \leq \lambda \leq 190 \text{ nm}$ . Kunststoffe, die in ihrer Kette Atome mit einzelnen Elektronenpaaren ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) enthalten, absorbieren sehr stark bei  $\lambda > 160 \text{ nm}$  [9].

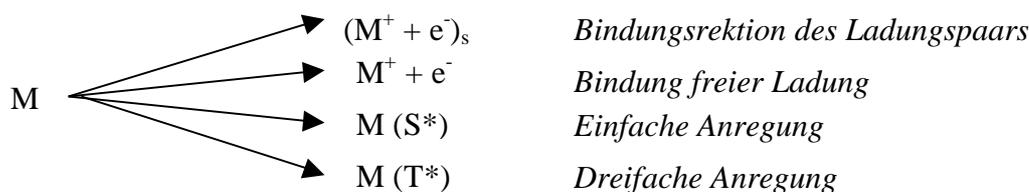
### 2.6.2. Photooxidation und chemische Degradation von Polymeren durch Plasma-Einwirkung

In diesem Kapitel werden Abbau- und Oxidationsreaktionen, die auf Kunststoffen durch ND-Plasma-Einwirkung stattfinden, erläutert. Viele dieser Untersuchungen wurden vor allem aus Gründen der Umweltstabilität der Kunststoffe gemacht. Überwiegend geht es um die Beständigkeit gegen UV-A und UV-B-Strahlung, weil diese auch im natürlichen Sonnenlicht vorhanden sind.

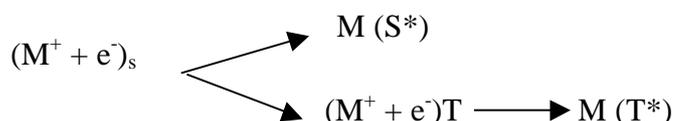
Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Vakuum-UV-Strahlung ( $\lambda_{\text{VUV}} = 1\text{-}200 \text{ nm}$ ) sind von großer Bedeutung für viele Fachgebiete der angewandten Wissenschaft. Skurat [55] hat drei Gründe beschrieben, um diese Bedeutung auszudrücken:

1. Die Polymere werden oft in Halbleiterindustrie als Photoresistmaterialien, die zusammen mit einer VUV- Lichtquelle eingesetzt werden, angewendet.
2. Kunststoffe werden in der Raumfahrtindustrie eingesetzt.
3. VUV-Strahlung ist immer Bestandteil des ND-Plasmas.

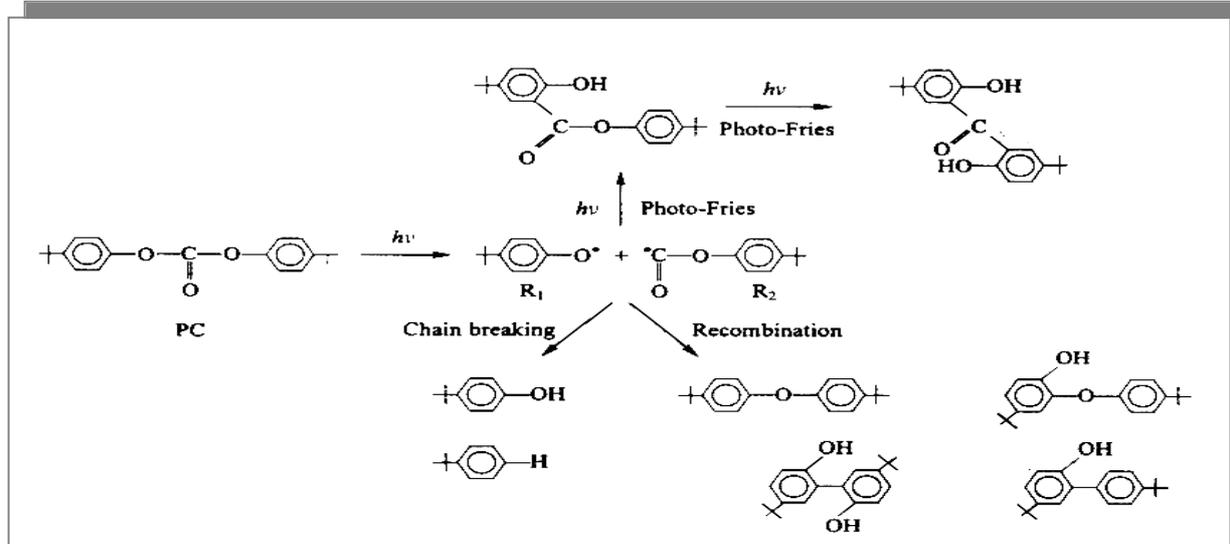
Die folgende schematische Abbildung stellt die Primärprozesse der VUV-Photolyse und Radiolyse des Polymers dar.



Außer den oben dargestellten Primärprozessen sind aber auch Spinrelaxationen im Ladungspaar möglich:



Im Gegensatz zu Polyolefinen, die durch die Existenz von Chromophoren (Katalysatorreste-z.B. nicht polymerisierte Doppelbindung etc.) absorbieren, können Polymere mit O-, N- oder S-Atomen im Molekül teilweise starke Absorption einer VUV-Strahlung im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Als Beispiel einer Photo-Fries-Umlagerung ist diese für Polycarbonat-A dargestellt (siehe Abb. 26).

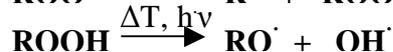
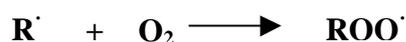


**Abbildung 26** Reaktionsmechanismus, Spaltung der Carbonatbindung in PC während einer Ar-Plasma-Behandlung [56]

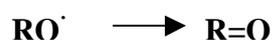
Die Absorption bei dieser charakteristischen Wellenlänge verursacht eine Abspaltung von CO-O- und führt zum Entstehen von zwei Primärradikalen. Die *Fries-Anordnung* und eine weitere Vernetzung freier Radikale resultiert in der Abbildung von Phenol-Silikaten, Dihydroxybenzophenonen, und andere Substanzen wie Dihydroxybiphenyl und Hydroxydiphenyl-Ether. Weitere organische Stoffen wie Ortho-dihydroxyphenyl-Ether oder Diphenoquinone, sind energetisch instabil und absorbieren im blauen UV-Bereich. Diese Gruppen tragen zu Vergilbungsprozessen einiger Kunststoffe bei [57, 58].

So wird im Allgemeinen bei einer Sauerstoff-Plasmabehandlung der folgende freie Radikal-Mechanismus festgestellt:

Wenn R≡ C-C oder C-H Bindung, dann:



oder



Aus dem Oxidradikal O<sup>·</sup>, das beim Zerfallen von Hydroperoxiden R-OOH unter Einwirkung von Licht und Wärme abgebaut wird, können direkt oxidierte Endgruppen entstehen. Auch eine radikalische Vernetzung ist möglich, bei der intermolekular Ether oder Peroxidbrücken entstehen. Die Ether sind stabile Produkte, während die Peroxidbrücken unter Wärme und Licht zerfallen und zur Ausbildung von Alkoholen, Ketonen und Aldehyden führen.

Aldehyde und Ether sind funktionelle Gruppen, die nur direkt aus dem Hydroperoxid gebildet werden. Alkohole, Ketone, Säuren und Vinylalkane können durch Primär- und durch Sekundärreaktionen entstehen. Lactone und Ester werden nur über Abbruchreaktionen gebildet [44].

Die Oxidation durch Plasma-Einwirkung kann zum Abbau der Polymerkette führen und dabei entstehen kurzkettige (stark polare) Spalt- und niedermolekulare Produkte (CO<sub>2</sub>, Aceton etc.). Diese haben keine feste Bindung zur Polymermatrix und bilden eine schwach gebundene Grenzschicht (Weak boundary layer).

In allen untersuchten Acryl- und Mathacrylpolymeren [59] wie PMA, PEMA, PBM, PMMA waren durch Einwirkung von UV-Global-Strahlung bevorzugt Kettenbrüche vor der Vernetzung festgestellt worden. Dieser Effekt ist stark ausgeprägt, wenn die seitlichen Alkylgruppen kurz sind. Volumen- oder Masse-Verluste während des Degradationsprozesses wurden nicht gemessen. Eine mögliche Erklärung dieses Fakts ist, dass Sauerstoffmoleküle aus dem Plasma in die Polymerkette eingebaut werden, um fehlende Verluste des Polymers auszugleichen.

Fozza [54] hat die PE-, Hexatrioctane (HTC)-, PC- und PMMA-Verhältnisse unter der Einwirkung von VUV-Strahlung untersucht. Zwei Haupteffekte wurden festgestellt: Glättung und Vernetzung auf der Polymeroberfläche.

Das Degradationsverhalten von Kunststoffen unter dem Einfluss ionisierter elektromagnetischer Strahlung hängt von den Absorptionkoeffizienten im entsprechenden Wellenlängenbereich ab. Der Begriff Quantenausbeute **G** beschreibt die Empfindlichkeit eines Polymers gegenüber ionisierender Strahlung. Der Wert für **G** ist die Anzahl der durch die Absorption von 100 eV erzeugten molekularen Reaktionen. Drei mögliche Reaktionen finden statt: Vernetzungs-, Kettenspaltungsreaktionen und Freisetzung niedermolekular Verbindungen durch Abspaltung von Atomen und Molekülen. Vernetzung und Kettenspaltung stehen oft im dynamischem Gleichgewicht zueinander [2, 55, 60].

Beispielsweise dominieren einige der oben erwähnten Reaktionen in unterschiedlichen Polymeren (Abb. 27, Tabelle 7).

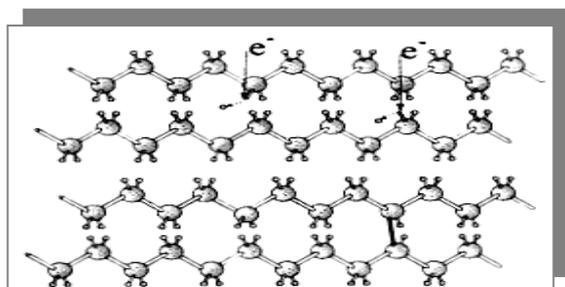


Abbildung 27 Bruch einer C-H-Bindung und anschließende Vernetzung am Beispiel PE [60]

Tabelle 7 **G** Werte verschiedener Polymere [60]

Kunststoff	<b>G</b> Vernetzung	<b>G</b> Kettenspaltung	<b>G</b> Wasserstofffreisetzung
Polyethylen (PE)	1.0	0.2	3.7
Polypropylen (PP)	0.16	0.2	2.8
Polystyren (PS)	0.03	0.01	0.03

Aus Tabelle 7 lässt sich ableiten, dass z.B. eine PE-Oberfläche unter ionisiertem Strahlungseinfluss bevorzugt vernetzt wird, da die Anregungsenergie, die auf eine C-C Bindung übertragen wird, über die gesamte Kette ausgebreitet wird (Energiedelokalisation). Tertiäre Kohlenstoff-Atome, die Teil der PP-Kette sind, werden bevorzugte Angriffstellen für die Kettenspaltung und so wird die Anregungsenergie auf wenige Bindungen lokalisiert. Eine stabilisierende Wirkung hat der Benzenring im PS. Für alle aromatischen Strukturen wird behauptet, dass diese Elektronen hoher kinetischer Energie abbremsen können, ohne dass Bindungen gespalten werden [2, 60].

## 2.7. Haftvermittelnde Schichten

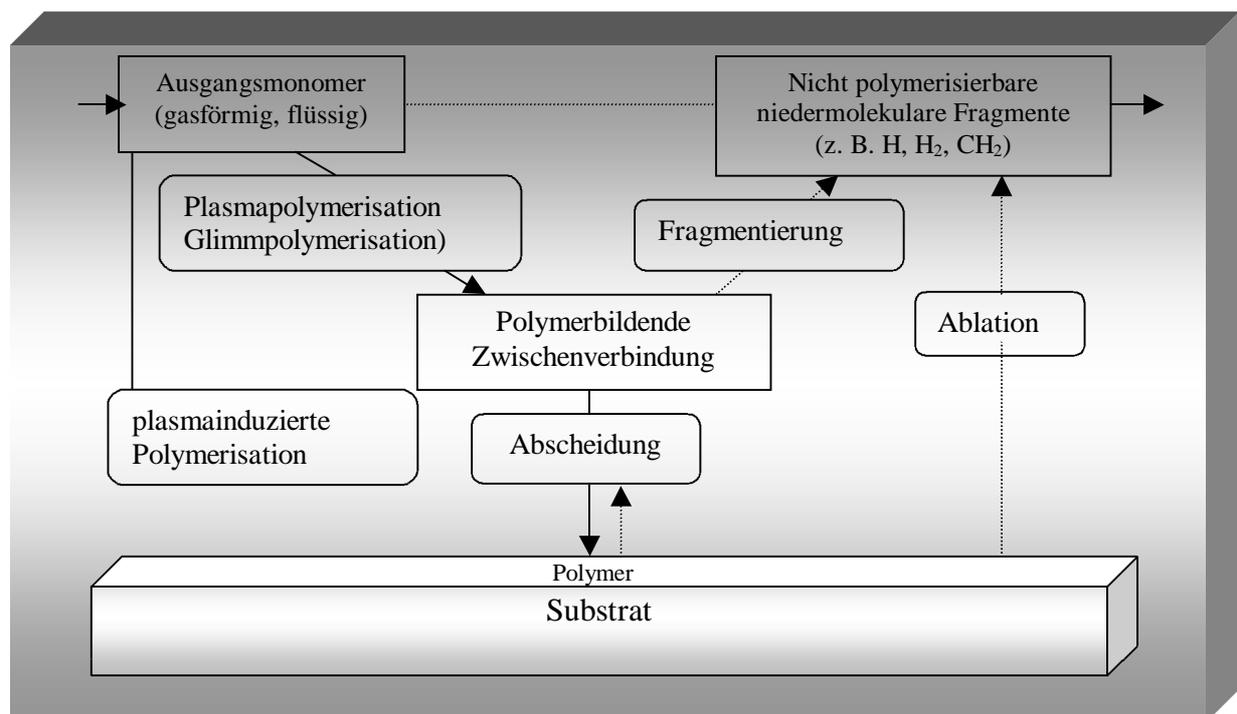
Aus thermodynamischer Sicht ist es notwendig, für eine optimale Adhäsion (bzw. Haftung) die Oberflächenspannung von beiden Kontaktpartnern im Verbund anzugleichen. Für einen Polymer-Metall-Verbund bedeutet dies die Überbrückung zwischen einem unpolaren Polymer (z.B.  $\gamma_{\text{COC}} = 31 \text{ mN/m}$ ) und einem hochpolaren Metall (z. B. Kupfer-  $\gamma_{\text{Cu}} = 1650 \text{ mN/m}$ ) [4, 8]. Durch sogenannte Plasmapolymersationsverfahren lassen sich leicht Funktionsschichten erzeugen. Plasmapolymersation ist ein Prozess, bei dem organische oder anorganische Polymerisate aus einem Monomerdampf unter der Einwirkung von Ionen, Elektronen und Photonen durch Gasesentladung niedergeschlagen werden. Es entsteht eine Polymerstruktur, bei der das Ausgangsmaterial (mit wenigen Ausnahmen) nicht erhalten bleibt, sondern als Quelle für die Fragmente dient, aus denen größere Moleküle aufgebaut werden. Auf diese Weise lassen sich sowohl hydrophile als auch hydrophobe Schichten erzeugen [13, 182, 183].

### 2.7.1. Plasmapolymersationsverlauf

Die Plasmapolymersation erlaubt es, Polymere mit einer vollkommen anderen Struktur herzustellen als es auf konventionellem Weg möglich ist. Die Polymerisation findet im ND-Plasma statt.

Die Monomere müssen gasförmige oder flüssige Substanzen sein. Es genügt jedoch, wenn die Monomere als Flüssigkeit vorliegen und einen Dampfdruck über etwa 100 Pa (bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ) besitzen.

Bei der Plasmapolymersation wird die Eigenschaft des Plasmas, Radikale, Ionen und andere chemisch sehr reaktive Teilchen zu erzeugen, genutzt. Aus den Monomeren entstehen Moleküle mit neuen Eigenschaften und Strukturen, die sich grundsätzlich von den Ausgangsmonomeren unterscheiden. Eine schematische Darstellung der Plasmapolymersation nach Yasuda [61] ist in Abbildung 28 dargestellt.



**Abbildung 28** Reaktionswege der Plasmapolymersation nach Yasuda [61, 62]

Nach diesem Schema lassen sich zwei Reaktionswege unterscheiden: die plasmainduzierte Polymerisation und die Fragment-Plasmapolymerisation. Die plasmainduzierte Polymerisation verläuft wie die konventionelle Polymerisation: Reaktive Teilchen polymerisieren meist auf der Polymeroberfläche, weil sich dort die meisten Monomere befinden. Eine Polymerisation läuft nur ab, wenn Moleküle der Ausgangsmonomere Ringstrukturen, Doppel- oder Dreifachbindungen besitzen.

Bei der Fragment-Plasmapolymerisation entstehen im Plasma zunächst polymerbildende Zwischenverbindungen. Diese sind oft aus Molekülfragmenten und Monomerradikalen gebildete Oligomere, die sich im weiteren Reaktionsverlauf zu immer größeren Agglomeraten vereinigen und auf der Substratoberfläche kondensieren. Im Idealfall polymerisieren und vernetzen sie sich weiter unter dem Einfluss von Ionen, Elektronen und der VUV-Strahlung des Plasmas und ermöglichen so die Bildung einer hochvernetzten polymeren Deckschicht.

Neben den Aufbauprozessen existieren während der Plasmapolymerisation auch Abbauprozesse. Der Abbau der Schicht wird durch den Beschuss mit hochenergetischen Teilchen oder starker elektromagnetischer Strahlung aus dem Plasma bewirkt.

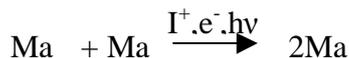
Im Plasma entstehen auch meist gasförmige, niedermolekulare Fragmente (wie z.B. H, H<sub>2</sub>, CH<sub>n</sub>). Diese Substanzen werden bei einem optimalen Verlauf nicht in das Plasmapolymerisat eingebaut, sondern verlassen die Plasmakammer über die Vakuumpumpen.

Alle diese Reaktionen stehen in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander, das durch die äußeren Prozessparameter der Plasmaanlage beeinflusst wird [4, 8, 37].

### 2.7.2. Kinetik der Plasmapolymerisation

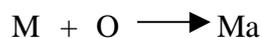
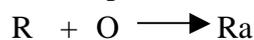
*Inagaki* [37, 63] hat den Plasmapolymerisationsverlauf in fünf Teilschritte gegliedert:

#### 1. Initiierung



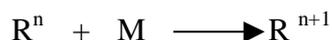
Im ersten Schritt werden die Ausgangsmonomere in der Gasphase **M** durch einen Elektronenstoß **e<sup>-</sup>** in einen angeregten Zustand **M<sup>\*</sup>** überführt oder radikalisiert **R**. Durch Einwirkung von Elektronen **e<sup>-</sup>**, Ionen **I<sup>+</sup>** oder Photonen **hν** werden auf der Substratoberfläche absorbierte Monomere **M<sub>a</sub>** zur Reaktion mit anderen Monomeren **M<sub>a</sub>** angeregt.

#### 2. Adsorption



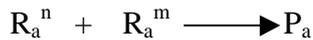
In dieser Etappe werden Monomere **M** und Radikale **R** aus der Gasphase auf der Substratoberfläche **O** angebunden.

#### 3. Wachstum



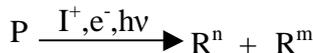
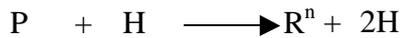
In diesem Schritt wachsen die Radikale, bestehend aus **n** Einheiten in der Gasphase und auf dem Substrat durch die Anlagerung von Monomeren.

4. Termination



Bei der Termination werden Polymere, durch die Reaktionen von Radikalen mit den beliebigen Längen  $n$  und  $m$  in der Gasphase und auf dem Substrat gebildet.

5. Reinitierung



Als diese letzte Stufe wird die nochmalige Fragmentierung eines bereits gebildeten Polymers durch Elektronen-, Ionen- und Photonen-Einwirkung verstanden. Die dabei gebildeten Radikale können wieder an der Plasmapolymerisation teilnehmen.

2.7.3. Depositionsraten als Funktion der Prozessparameter

Es gibt unterschiedliche Prozessparameter, die den Verlauf der Plasmapolymerisation beeinflussen können: die HF-Leistung, Monomer (Durchflussrate), Prozessdruck und Zeit, Trägergasfluss, Abstand, Prozessfrequenz, Magnetfeldunterstützung [13].

Typische Verläufe für den Einfluss der Plasmaparameter auf den Plasmapolymerisationsprozess sind in den Diagrammen 29 a-d (siehe Abb. 29 a-d) am Beispiel von Acetylen dargestellt.

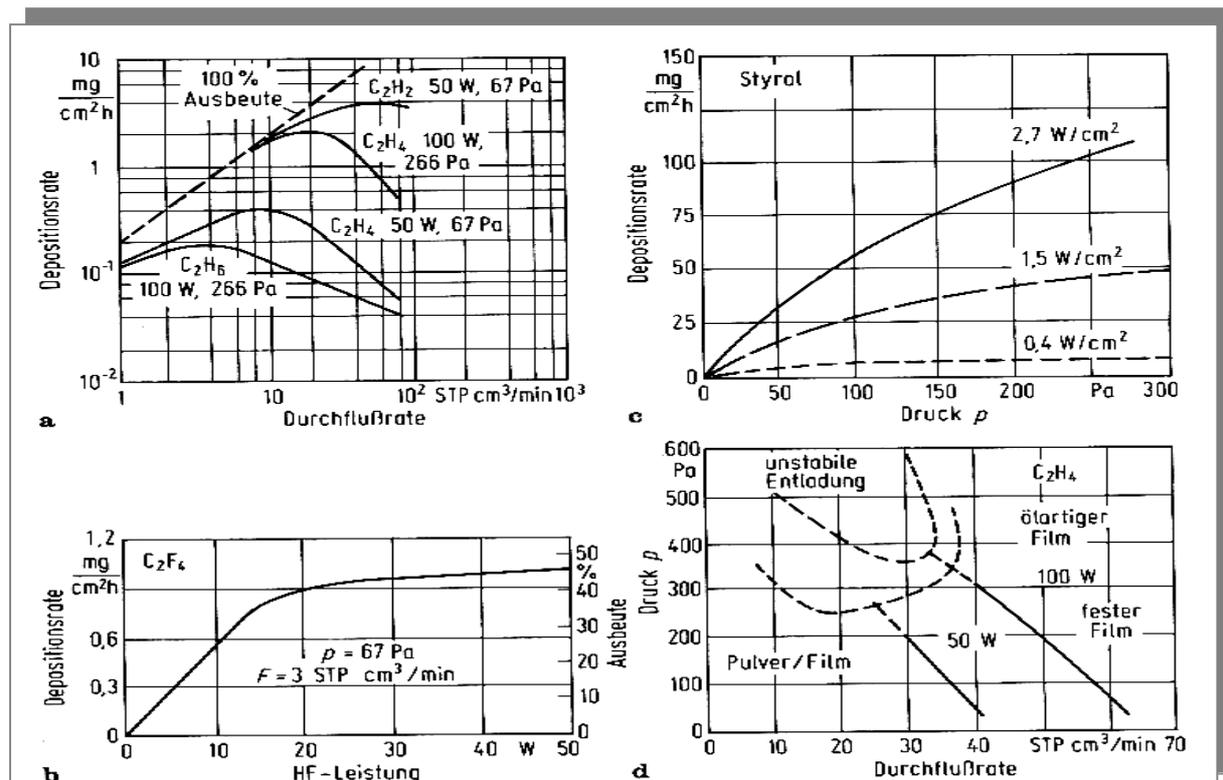


Abbildung 29 Depositionsraten bei der Plasmapolymerisation von Acetylen [13]

Bei einer kleinen Durchflussrate ist die Depositionsrate proportional (siehe Abb. 29a). Eine Zunahme der Durchflussrate führt zum Überschuss des Monomers. Die Depositionsrate hängt von der Verweilzeit des Monomers im Reaktor ab, nimmt also mit steigender Durchflussrate wieder ab. Mit Erhöhung der HF-Leistung wächst die Depositionsrate zunächst linear und erreicht dann ein Plateau (Sättigung).

Mit steigendem Partialdruck ( $p$ ) des Monomers nimmt die Depositionsrate erst linear zu und erreicht aber dann die durch die Leistungsdichte gegebene Sättigung.

Der Einfluss der Versuchparameter auf die Schichtqualität lässt sich nach *Haefler* [13] in Abb. 29d zusammenfassen. Es wird verdeutlicht, dass unterschiedliche Prozessparameter unterschiedliche Schichtqualitäten verursachen.

#### 2.7.4. Struktur und Eigenschaften der Plasmapolymersate

Plasmapolymerschichten sind wie die PACVD-Schichten amorph. Sie unterscheiden sich von den CVD-Schichten, da sie weniger stark vernetzt sind und damit einen größeren Anteil an z.B. Wasserstoff oder Halogenen besitzen, die die freien Valenzen absättigen.

Für die Anwendung plasmapolymersierter Schichten sind folgende wichtige Eigenschaften zu nennen:

- haftfeste Schicht auf dem Substrat
- Plasmapolymerschichten sind vernetzt, damit hart und unlöslich in den meisten Agentien, sofern die Plasmapolymersation gleichmäßig erfolgt und eine pinhole-freie Beschichtung entsteht.

Zur Herstellung einer stark vernetzten plasmapolymersierten Schicht mit einer hohen Abscheiderate müssen die Reaktionen, die im Plasma stattfinden, mit denen auf der Oberfläche der Schicht in einem Gleichgewicht stehen. Wird in das Plasma zuviel Leistung eingekoppelt, nimmt die Zahl der Reaktionen im Plasma zu. Auf diese Weise entstehen dort schon viele Polymere, die aber wieder fragmentiert werden, bevor sie die Substratoberfläche erreichen, so dass die Vernetzung der Schicht sinkt. Die Teilchen, die die Oberfläche erreichen, sind bereits vernetzt und besitzen keine freien Bindungen, um an mehreren Stellen an die bestehende Schicht anzukoppeln [37].

Im Gegensatz dazu wird bei niedrigen Leistungen nur ein geringer Teil der Monomere angeregt. Die nicht angeregten Monomere lagern sich als Restmonomere auf der Schicht ab und vernetzen nicht. Letztere bilden Partikel, die als Feinstaub auf die Schicht fallen und dort eingebaut werden.

*Inagaki et al.* [63] haben vier wichtige Aussagen über die mechanischen Eigenschaften des Plasmapolymers postuliert:

1. Der Elastizitätsmodul des Plasmapolymers ( $E_1$ ) ist höher als der des Substrats ( $E_2$ -PC, COC)-(Abb. 30).
2. Plasmapolymere sind amorph und nicht ausgerichtet. Der höhere Elastizitätsmodul kann mit der dichten Vernetzung der Polymerketten erklärt werden.
3. Typisch für die Plasmapolymere ist, dass sie keine bestimmte Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) besitzen. Die Plasmabedingungen und die verwendeten Monomere beeinflussen die Dehngrenze.



**Abbildung 30** Modell der Plasmapolymerschicht nach [191]

Die oben erwähnten Eigenschaften der Plasmapolymersate, insbesondere die chemische Beständigkeit, die Benetzbarkeit, die Pinholefreiheit, Haftfestigkeit, die elektrische Isolation

und die optische Transmission in einem weiten spektralen Bereich ermöglichen die Anwendung in den folgenden Gebieten: Membrantechnik, Optik (Schutz und Antireflex-Schichten), Elektronik, Kunststofftechnik, biomedizinische Technik und Pharmazie.

## 2.8. Metallisierung durch PVD-Verfahren

Das Metallisieren von Kunststoffen (und anderen nichtleitenden Materialien) ist die Abscheidung von Metallen auf einer Polymer-Oberfläche. Man unterscheidet folgende Metallisierungsverfahren: Trockene Verfahren (CVD, PVD, Ionenplattieren), nasse Verfahren (chemische sowie elektrochemische Metallisierung), Lackieren mit metallpulverhaltigen Anstrichstoffen und kombinierte Verfahren (trockene und nasse Verfahren) [4, 5].

Durch Metallisierung von Polymeren lassen sich die Einsatzgebiete erweitern, wie z.B. der thermische Schutz gegen lokale Wärmeeinwirkung (in der Raumfahrt), zur Abschirmung gegen magnetische Felder (Elektronik), durch Reduktion der Gaspermeation (Verpackungsfolien) sowie an optisch brillanten und reflektierenden Oberflächen (Kosmetik-Verpackungen) [4].

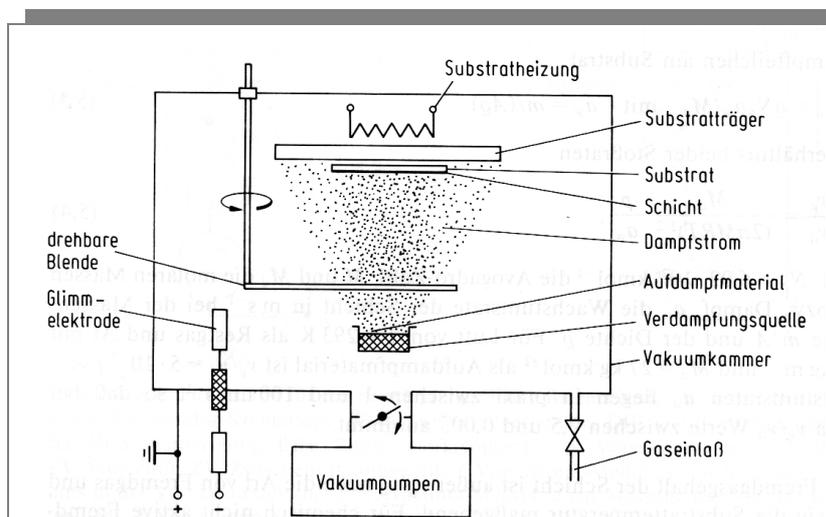
Im Folgenden wird auf die Erzeugung von Metallschichten durch PVD-Verfahren eingegangen.

Die physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition - PVD) ist ein vakuumunterstütztes Verfahren, bei dem der Schichtwerkstoff aus der festen in die gasförmige Phase überführt und zum Beschichten von Bauteilen genutzt wird [1]. Die PVD-Verfahren werden anhand des unterschiedlichen physikalischen Prinzips unterteilt in: Hochvakuumbedampfen, Kathodenzerstäubung (Sputtern) und Ionenplattieren. Bei den Prozessen beträgt die Temperatur maximal  $50^{\circ}\text{C}$  (im Gegenteil zu den CVD-Verfahren), so dass temperaturempfindliche Stoffe wie Polymere beschichtet werden können [4, 8].

### 2.8.1. Hochvakuumbedampfen

Beim Bedampfen im Hochvakuum ( $p < 10^{-3}$  Pa) wird das zu verdampfende Material durch die Zufuhr thermischer Energie aus einem Tiegel (Abb. 31) zum Schmelzen gebracht und verdampft. Die verdampfenden Atome bzw. Moleküle verlassen die Oberfläche des Verdampfungsmaterials und kondensieren als Schicht auf dem Substrat und den umgebenden Wänden.

Die Teilchen bewegen sich aufgehend ohne Kollisionen geradelinig von der Quelle zum Substrat. Als Energiezufuhr wird im Allgemeinen eine Widerstandsheizung, eine Induktionsheizung oder ein Elektronenstrahl verwendet [1, 104].



**Abbildung 31** Schematische Darstellung der Vakuumbekampfung [13]

Charakteristisch für die verdampften Atome ist die niedrige Energie von 0.2-0.6 eV. So ist oft bei hochschmelzenden Metallen die Oberflächenbeweglichkeit nicht ausreichend, um eine dichte und defektfreie Schicht zu erzeugen [1].

Als Schichtmaterialien dienen feste Substanzen von chemischen Elementen, Verbindungen, Legierungen und feindisperse Mischungen. Von den vielen anorganischen Substanzen lässt sich nur ein kleiner Teil ohne Zersetzung im Hochvakuum verdampfen. Allgemein werden nur ausreichend reine Werkstoffe benutzt.

### 2.8.2. Sputtern

Treffen Ionen hinreichend hoher Energie auf eine Festkörperoberfläche, so kommt es neben anderen Wechselwirkungen zur Emission von Atomen oder Molekülen des beschossenen Materials. Dieses Zerstäuben ist die Grundlage eines Vakuumbeschichtungsprozesses [13]. Zur Erzeugung des Ionenbombardments wird eine Glimmentladung in einem Edelgas benötigt. Bevorzugt wird das leicht ionisierbare Argon [104].

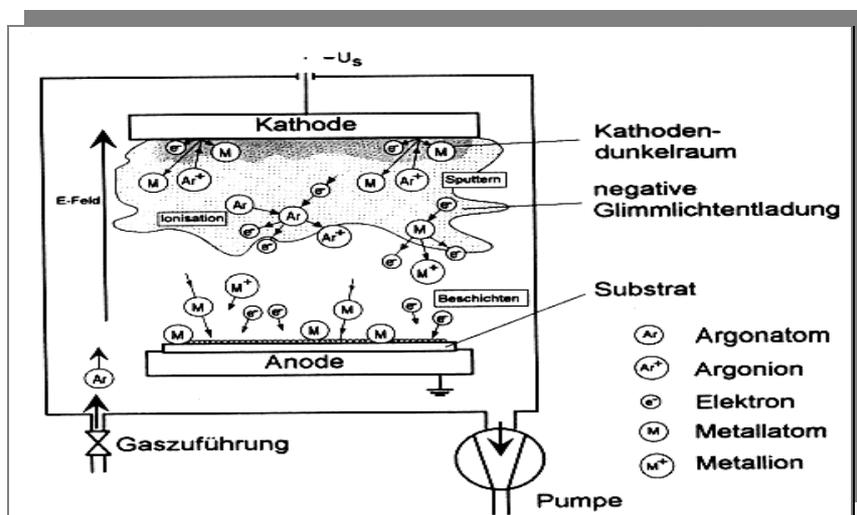


Abbildung 32 Schematische Darstellung eines Sputterprozesses [1]

Die hochenergetischen Elektronen ionisieren die Argonatome, die im elektrischen Feld zur Kathode hin beschleunigt werden und auf die Oberfläche treffen. Durch Stoßprozesse der Argonionen an der Kathodenoberfläche werden Atome des Targets (Kathode und Quelle des Beschichtungsmaterials) abgestäubt und in die Dampfphase überführt. Circa 10 % der abgestäubten Materialatome (durch Glimmentladung) wird ionisiert. Diese kondensieren auf dem Substrat und bilden die Schicht (Abb. 32).

Beim Sputtern besitzen die sich auf dem Substrat abscheidenden Atome und Ionen Energien zwischen 4 und 10 eV. Aufgrund dieser höheren Energie, im Vergleich zum Bedampfen, besitzen sie beim Auftreffen auf das Substrat eine hohe Beweglichkeit. Dies führt zu dichten Schichten mit höherer Haftfestigkeit als beim Bedampfen [13].

Die Wirkung eines Magnetfeldes beim Sputterprozeß (Magnetronkathode) kann die Effektivität des Plasmas verstärken, in dem sich die energiereichen Elektronen auf sog. zylindrischen Magnetronbahnen bewegen (Abb. 33). So verlieren die Elektronen jedes Mal durch einen Stoß Energie, wodurch das Auftreten von Substrattemperaturerhöhungen verhindert wird. Auf diese Weise werden auch sehr hohe Zerstäubungsraten (bis zu 800 nm/s für Kupfer) erreicht.

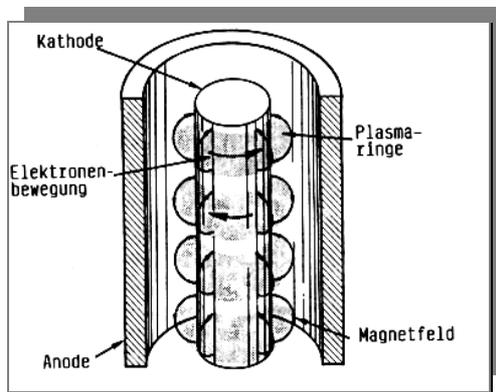


Abbildung 33 Koaxiales Magnetron nach [5]

### 2.8.3. Mikrostruktur von PVD-Kondensaten

Für das Schichtwachstum und die Ausbildung ihrer Struktur sind drei Faktoren von Bedeutung: die Rauheit der Oberfläche, die Aktivierungsenergien für Oberflächen- und Volumendiffusion, sowie die Adatom-Substrat-Bindungsenergie [13].

Die Rauheit bewirkt sog. Abschattungseffekte (ungleichmäßige Belegung). Die oben erwähnten Energien sind für viele reine Metalle ihrer absoluten Schmelztemperatur  $T_m$  proportional.

*Movchan* und *Demchishin* haben ihre Untersuchungen an im Hochvakuum aufgedampften Schichten aus Ti, Ni, W,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  genutzt, um ein Dreizonen-Struktur-Modell der PVD-Kondensate aufzustellen (Abb. 34). Mit  $T$  wird die Schichttemperatur und  $T_m$  die absolute Schmelztemperatur für das jeweilige reine Metall bezeichnet.

Aufgrund von Experimenten mit einer Hohlkathoden-Sputteranordnung bei Argon-Drücken im Bereich von 0,1-4 Pa wurde das Dreizonen Modell von *Movchan* und *Demchishin* von *Thornton* erweitert [13].

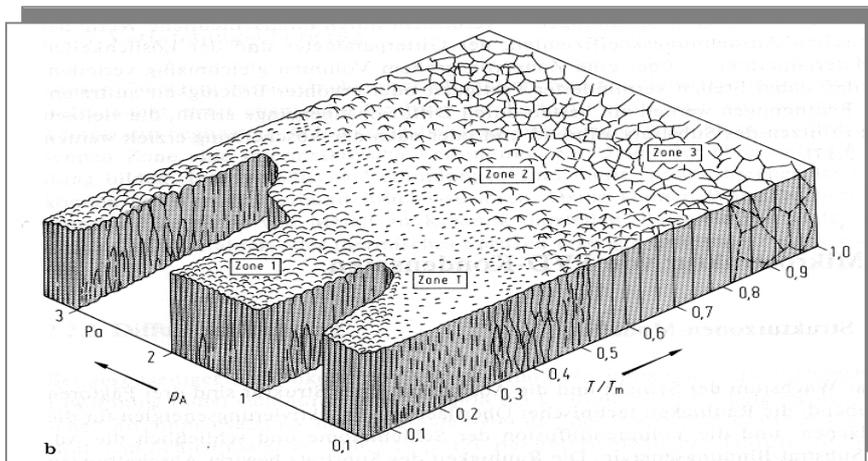


Abbildung 34 Strukturzonen-Modell nach *Thornton* [13]

Die *Zone 1* umfasst die sich bei einem niedrigen  $T/T_m$ -Verhältnis bildende Schicht. Die Adatom-Diffusion reicht nicht aus, daher entstehen nadelförmige Kristalle, die mit zunehmender Höhe breiter werden können.

In *Zone T* gleichen die Adatome die Wirkung der Abschattungen zum Teil aus. Es entstehen faserförmige und dichtere Strukturen.

*Zone 2* stellt den Bereich dar, in dem die Oberflächendiffusion für das Wachstum verantwortlich ist. Es bildet sich eine kolumnare Struktur.

Die *Zone 3* umfasst schließlich den Bereich, in dem die Volumendiffusion das Schichtwachstum bestimmt. Es entsteht ein rekristallisiertes, dichtes Gefüge.

Einfluss auf die Schichtstruktur können auch der Edelgasdruck sowie die Ionenbombardements haben [13].

Beim Edelgas tritt der Effekt auf, dass bei hinreichender Druckerhöhung die Schichtatome durch Streuung im Gasraum isotrop auf das Substrat einfallen und so die Wirkung der ungleichmässigen Belegung verhindern.

Das Ionbombardement erzeugt zum einen Punktdefekte auf der Substratoberfläche und erhöht damit die Keimdichte. Zum anderen wird als Ergebnis der Energieübertragung die Beweglichkeit der Adatome erhöht.

Zwei weitere Faktoren, die die Schichtstruktur eines PVD-Kondensats beeinflussen können, sind die Inkorporation von Fremdatomen und innere Spannungen in der Schicht.

Verunreinigungen (Fremdatomen) führen oft zur Versprödung von polymorphen Phasen. Fremdstoffe können auch das Schichtwachstum durch kontinuierliche Renukreation unterbinden, so dass ein feinkörniges Gefüge entsteht. Beim vakuumunterstützten Beschichtungsprozess sind z.B. immer Restgase wie O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Kohlenwasserstoffe vorhanden, die durch Gasabgabe in die Schicht eingebettet werden können [13].

Alle Schichten befinden sich nach *Haefler* [13] im Zustand großer innerer Spannungen, die aus zwei Anteilen bestehen - dem intrinsischen und dem thermischen. Eine Veränderung der spezifischen Adhäsion durch Spannungen in der Grenzfläche ist ausgeschlossen. Jedoch kann die mechanische Verklammerung durch Eigenspannungen beeinflusst werden.

Die Auswirkung von Spannungen in der Grenzfläche ist von großer Bedeutung bei der Bewertung der Haftung von metallbeschichteten Kunststoffen. Bei allen Verfahren, auch bei Niedertemperaturabscheidungsverfahren, wird nicht bei Raumtemperatur gearbeitet. Bedingt durch den großen Unterschied in den Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Metall treten auf Kunststoffen somit in den meisten Fällen starke *Druckspannungen* in der Schicht auf [1, 4].

Die Untersuchungen von *Mayer* [16] beschreiben einen Zusammenhang zwischen *thermischen Spannungen* und dem Bruchverhalten von Grenzflächen. Bei der Betrachtung eines Verbunds zwischen zwei homogenen und isotropen Materialien **A** und **B**, die die zugehörige Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha_A$  und  $\alpha_B$  ( $\alpha_A > \alpha_B$ ) besitzen, wird bei einer Temperaturänderung ( $\Delta T = T - T_0$ , wobei  $T_0$  die Temperatur im freien Spannungszustand ist, °C) deutlich, dass dabei die relativen Verschiebungen parallel zur Grenzfläche unterdrückt werden. Die Spannungen, die durch die Temperaturänderung entstehen, werden mit folgenden Gleichungen ermittelt [64]:

$$\sigma_{th,A} = 0,5 \cdot E^* \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (24)$$

$$\sigma_{th,B} = - 0,5 \cdot E^* \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (24.1)$$

mit

$\sigma_{th,A,B}$  – thermische eigene Spannung in den Materialien A und B parallel zur Grenzfläche

$\Delta T$  – Temperaturdifferenz ( $T - T_0$ )

$\Delta\alpha$  - Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten

$E^*$  - effektiver Elastizitätsmodul des Verbundes

Für den ebenen Spannungszustand ergibt sich der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Annahme  $\alpha_A > \alpha_B$  nach folgender Gleichung:

$$\Delta\alpha = \alpha_A - \alpha_B \quad (25)$$

und im Falle eines ebenen Dehnungszustandes:

$$\Delta\alpha = (1 + \nu_A) \cdot \alpha_A - (1 + \nu_B) \cdot \alpha_B \quad (25.1)$$

mit

$\alpha_{A, B}$  – Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien A und B

$\nu_{A, B}$  – Poissonzahl der Materialien A und B

Der effektive Elastizitätsmodul des Verbundes ergibt sich für gleiche Materialdicken und quer zur Grenzfläche aus dem Elastizitätsmodul der Komponenten A und B [16]:

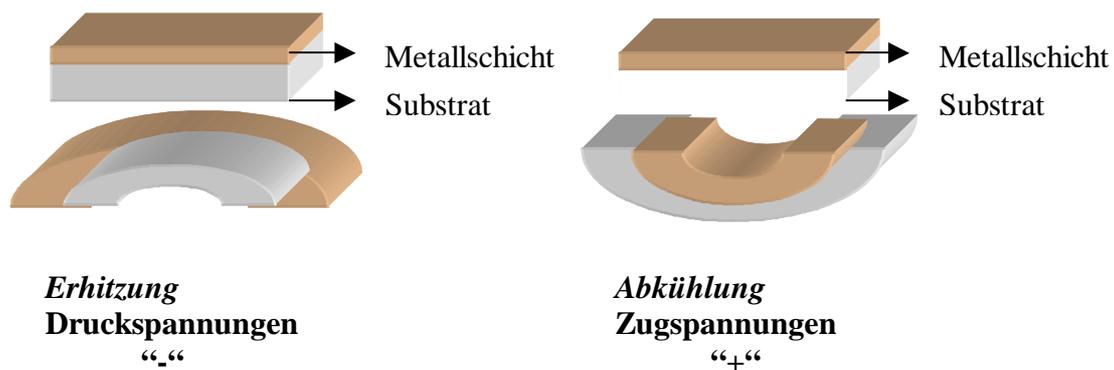
$$1 / E^* = 0,5 \cdot (1 / E_A + 1 / E_B) \quad (26)$$

Im Material mit der höheren Wärmedehnung bilden sich bei Erwärmung *Druckspannungen* aus, während das Material mit dem kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch *Zugspannungen* belastet wird.

Alle dünnen, durch Vakuumabscheidungsverfahren aufgetragenen Schichten können intrinsische Spannungen besitzen, die durch den Typ des Schichtwachstums sowie den Abscheidungsprozess beeinflusst werden. Für Metallbeschichtungen liegen die Spannungen typischerweise im Bereich von  $10^7 - 10^9 \text{ Nm}^{-2}$  [64].

Da der Beitrag der intrinsischen Spannungen zur Scherkraft mit der Schichtdicke wächst, kann die Schicht bei einer bestimmten kritischen Dicke (die bei ungünstigen Bedingungen bei 100 nm liegen können) vom Substrat abplatzen.

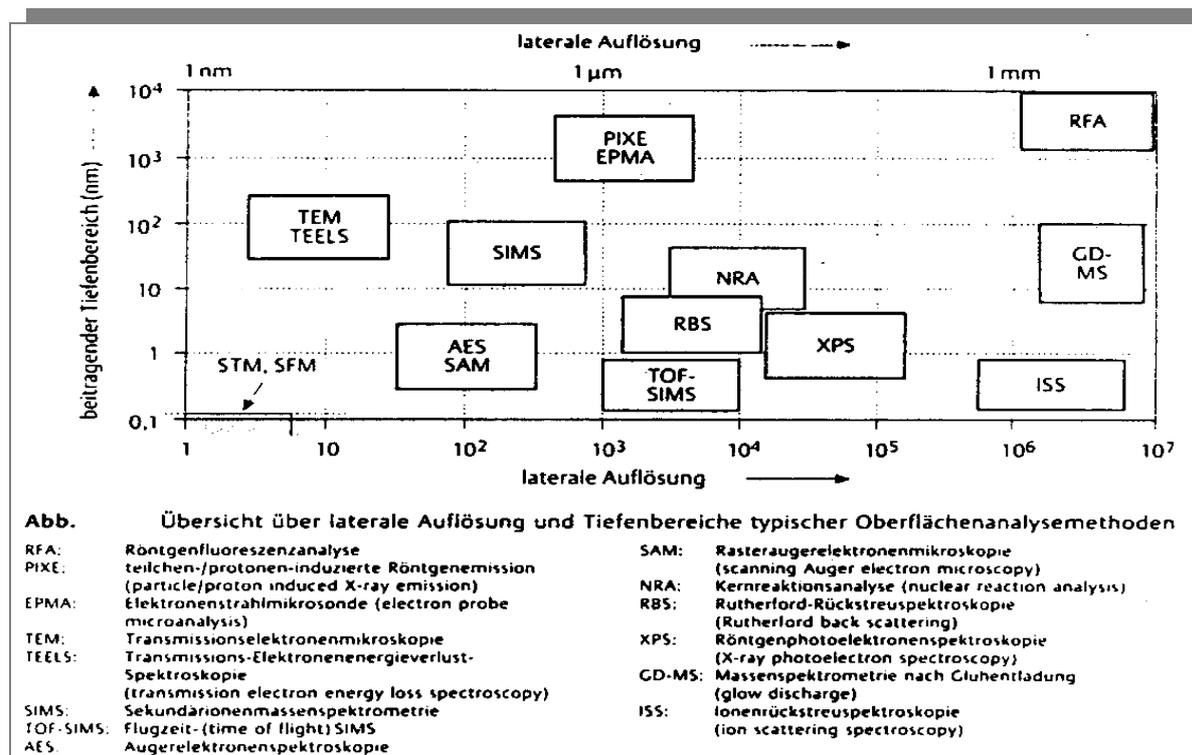
Wie in Abbildung 35 dargestellt ist, entstehen bei dünnen Metallschichten *Druckspannungen*, wodurch die Schicht sich ausdehnt, und aber auch *Zugspannungen* durch Kontraktion der Metallschicht gegenüber dem Substrat.



**Abbildung 35** Schematische Darstellung mechanischer Spannungen in dünnen Schichten nach [64]

## 2.9. Oberflächen- und Grenzflächenanalyseverfahren

Um die Oberflächenaktivierung nach der Plasmabehandlung zu untersuchen, ist die Änderung der Oberflächenspannung bestimmt worden. Zur Charakterisierung der plasmainduzierten (modifizierten) chemischen und strukturellen Oberflächenveränderung von Polymeroberflächen sind die ATR-Spektroskopie, die Rasterkraftmikroskopie (AFM), sowie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA), Raster- und Umweltraster-Elektronenmikroskopie (REM und ESEM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt worden. Die Oberflächenanalyseverfahren unterscheiden sich durch ihre Empfindlichkeit, die durch die zugehörige Probtiefe für das jeweilige Verfahren in Abb. 36 dargestellt wird.



**Abbildung 36** Vergleich der mittleren Probtiefe für einige Oberflächenanalyseverfahren [65, 187]

### 2.9.1. Oberflächenspannungsmessung

Mit Hilfe der Randwinkelmessungen wird die Aktivierung der Polymeroberflächen bei der ND-Plasmabehandlung, bzw. Plasmapolymersation über die Änderung der Oberflächenspannung bestimmt. Die Änderung des polaren Anteils der Oberflächenspannung ist dabei ein Maß für den Umfang, in dem an der Oberfläche neue polare Gruppe gebildet werden. Die gemessene Oberflächenspannung ist ein integraler Wert der Substratoberfläche. Mit der Kontaktwinkelmessung können Aussagen über die Eigenschaften innerhalb einer von dem Messtropfen abgedeckten Fläche der Oberfläche getroffen werden [44].

Die theoretischen und praktischen Grundlagen dieser Analyseverfahren basieren darauf, dass wenn eine Flüssigkeit mit der ebenen Oberfläche eines Festkörpers in Kontakt tritt, der Flüssigkeitstropfen einen definierten Kontakt- oder Randwinkel ausbildet (siehe Abb. 8)

In dieser Arbeit wurde die Methode des liegenden Tropfens („sessile drop“) eingesetzt. Der Kontaktwinkel wird indirekt gemessen, indem eine Tangente an das Tropfenprofil im Treffpunkt der drei Phasen (Abb.8) angelegt wird. Dazu wird der Tropfen durch ein Mikroskop vergrößert [66]. Grundlage dieses Verfahrens ist die Young'sche Gleichung.

$$\cos \Theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (27)$$

mit

$\gamma_{lv}$ – Grenzflächenspannung der Flüssigkeit im Gleichgewicht mit der umgebenden gesättigten Dampfphase;  $\gamma_{sv}$ – Oberflächenspannung des Festkörpers im Gleichgewicht mit der umgebenden gesättigten Dampfphase;  $\gamma_{sl}$ – Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit.

Eine Flüssigkeit benetzt einen Festkörper vollständig, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit kleiner oder gleich der Oberflächenspannung des Festkörpers ist.

Die Kombination von Gleichung 9 und Gleichung 27 ergibt die *Young-Dupre-Gleichung* (Gl. 28), die zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymeren dient:

$$W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos \Theta) \quad (28)$$

Die Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen, unpolaren Phasen setzt sich additiv aus der Oberflächenspannung der Einzelphasen zusammen, welche durch Wechselwirkungskräfte zwischen den Phasen um das geometrische Mittel der Oberflächenspannung beider Phasen verringert ist:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (29)$$

Diese Gleichung gilt analog für die Wechselwirkungen zwischen einer festen und flüssigen Phase, wobei mit  $\gamma^p$  und  $\gamma^d$  die disperse bzw. polare Oberflächenspannung bezeichnet werden.

Analog zu den dispersiven Wechselwirkungen kann der polare Term als geometrisches Mittel der polaren Anteile der Einzelkomponenten beschrieben werden:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (30)$$

Der polare Anteil der Oberflächenspannung kann bei bekanntem dispersiven Anteil nach folgender Gleichung (Gl. 31) durch die Messung des Kontaktwinkels einer polaren Flüssigkeit mit Gl. (30) und Gl. (27) bestimmt werden:

$$\cos(\Theta) = (2\sqrt{\gamma_s^d}) \cdot (\sqrt{\gamma_l^d} / \gamma_l) + (2\sqrt{\gamma_s^p}) \cdot (\sqrt{\gamma_l^p} / \gamma_l - 1) \quad (31)$$

Der unpolare Anteil der Oberflächenspannung eines Polymers kann direkt durch die Messung des Randwinkels einer unpolaren Flüssigkeit bestimmt werden.

Wichtig für diese Arbeit war die Bestimmung der Oberflächenspannung der Festkörper  $\gamma_{sv}$  durch *Iteration nach Neumann*, welche für alle plasmabehandelten Materialien anwendbar ist (Gl. 32):

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} \sqrt{\gamma_{lv} \cdot \gamma_{sv} \cdot e^{-\beta \cdot (\gamma_{lv} - \gamma_{sv}) \cdot 2}} \quad (32)$$

### 2.9.2. ATR - FTIR-Spektroskopie

Ziel der ATR-Untersuchung ist es, mittels infrarotspektroskopische Messungen (IR-Spektroskopie) durch ND-Plasma oder Plasmapolymerisation modifizierte Substratmaterialien zu untersuchen. Dieses Analyseverfahren wurde für Polymere oder dünne Schichten gewählt, weil es ein hohes Auflösungsvermögen besitzt.

Die IR-Spektroskopie erlaubt im Allgemeinen, zerstörungsfreie Aussagen über chemische Bindungen zu machen, da nur geringe Anregungsenergien auf die Probe wirken. Neben den allgemein gebräuchlichen Durchlichtmessungen gibt es als weitere Untersuchungsmethode

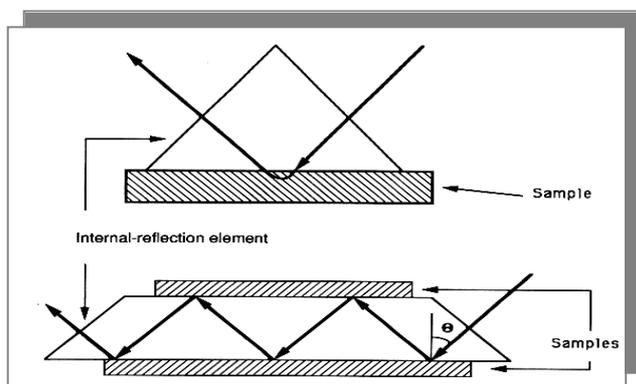
die ATR-Technik. Dieses Messverfahren hat in Verbindung mit einem Infrarot-Spektrometer (Fourier-Transformierte-Infrarotspektroskopie) eine hohe Nachweisempfindlichkeit für chemische Veränderungen in der Oberfläche [44].

Das Prinzip dieser Methode besteht in der Messung des an der Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren und einem optisch dünneren Medium total reflektierenden Lichtes (siehe Abb. 33). Der einfallende Lichtstrahl wird beim Übergang von einem optisch dichteren Medium (der ATR-Kristall (RI) mit Brechungsindex- $n_2$ ) in ein optisch dünneres Medium (der Probe- $n_1$ ) total reflektiert (Abb. 37). Das Licht dringt aber zum Teil in die Probe ein. Deswegen ist bei der ATR-Methode die effektive Eindringtiefe des Strahls zu beachten. Diese wird durch Gleichung 33 berechnet:

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (33)$$

wobei  $d_p$  Eindringtiefe der Strahlung in die Probe,  $\lambda$  Wellenlänge der Strahlung,  $\theta$  Einfallswinkel des Strahls sind.

Durch Gleichung (36) kann zusammengefasst werden, dass die Eindringtiefe des Lichtstrahls dem Mittelwert der erfassten effektiven Schichtdicken entspricht. Sie ist proportional zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung. D.h. die Eindringtiefe wird mit hohen Wellenzahlen niedrig und bei niedrigen Wellenzahlen hoch. [44, 65].



**Abbildung 37** Schematische Darstellung des Strahlungsweges in einfacher Reflexion und im Multi-Reflexionselement [65]

### 2.9.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde aus der Rastertunnelmikroskopie (STM) von *Binnig*, *Quate* und *Gerber* entwickelt. Ein großer Vorteil, im Gegensatz zur STM ist, dass nichtleitende Materialien (wie Polymere oder Keramik), ohne vor der Messung mit Metall bedampft zu werden, direkt untersucht werden können.

In der AFM werden interatomare Kraftwechselwirkungen zwischen der Spitze und der Oberfläche gemessen. Wechselwirkungskräfte zwischen  $10^{-13}$  N und  $10^{-6}$  N können durch Van der Waals-, elektrostatische, oder magnetische Kräfte bzw. Reibungskräfte induziert werden.

Mit der AFM können Oberflächenstrukturen oder Änderungen vom  $\mu\text{m}$ -Bereich bis zum nm-Bereich untersucht werden. Ein Nachteil den AFM ist, dass sehr steile oder senkrechte Stufen nicht genau abgebildet werden können, daher sind sehr glatte Oberflächen Voraussetzung.

Bei der AFM kommt eine feine V-förmige Spitze aus Siliciumverbindungen (Si,  $\text{SiO}_x$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), die auf einem flexiblen Mikrocantilever befestigt ist zum Einsatz (siehe Abb. 38). Diese Spitze berührt die Probe und wenn die Probe bewegt wird, wirken Abstoßungskräfte

zwischen der Spitze und der Probe. Der Cantilever wird als Antwort auf interatomare Abstoßung ausgelenkt. Diese Auslenkung wird über einen Laserstrahl in einem Photodiodenarray detektiert. Dieser Photodiodenarray ist über ein Rückkopplungssystem an den piezoelektrischen Probenscanner gekoppelt. Das Rückkopplungssystem justiert dynamisch den Abstand zwischen Probe und Spitze, dadurch wird die Probe nicht berührt und nicht zerstört (sogenannter tapping mode) [44, 65].

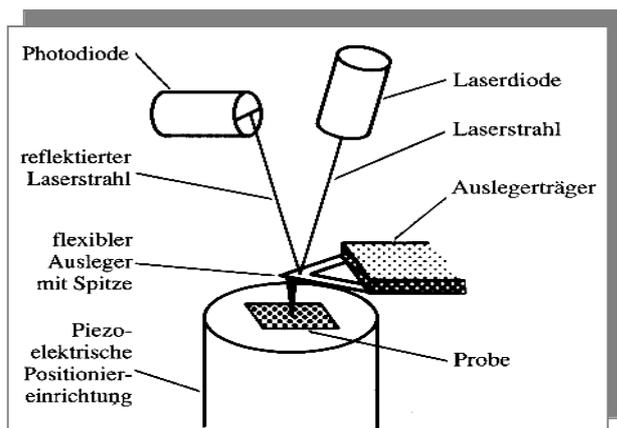


Abbildung 38 Rasterkraftmikroskop (AFM) [67]

#### 2.9.4. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist eine der bedeutendsten Techniken zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren und zur Analyse der Grenzfläche Polymer-Metall [175-181]. Aufgrund der geringen Modifizierungstiefe der Plasmabehandlung (wenige nm) ist die XPS als oberflächensensitive Technik für eine Charakterisierung der elektronischen und chemischen Struktur der modifizierten Oberfläche ideal geeignet.

Der XPS wurde von der Arbeitsgruppe bei Prof. Kai Siegbahn in Uppsala (Schweden) entwickelt [65,31].

Der XPS liegt der „äußere Photoeffekt“ zugrunde, bei dem Elektronen, angeregt durch absorbierte Photonen, das Atom verlassen (siehe Abb. 39). Dabei wird die restliche Energie, die die Ionisierungsenergie des Elektrons übersteigt, auf das angeregte Elektron in Form von kinetischer Energie übertragen. Daraus kann auf den gebundenen Zustand, den es verlassen hat und dessen chemische Umgebung geschlossen werden [31].

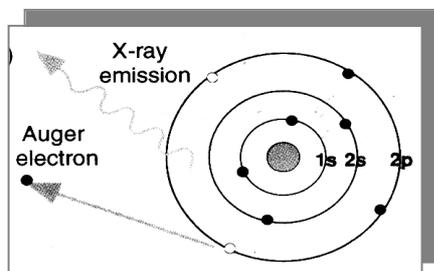


Abbildung 39 Photoelektron und Augerelektron Ausstrahlung [188]

Mit der XPS ist es möglich, alle chemischen Elemente außer Wasserstoff und Helium bis auf eine Grenze von 0.1 Atom-% nachzuweisen. Die Informationstiefe liegt dabei bis zu 3 nm. Ein Nachteil der Methode besteht in der mangelnden lateralen Auflösung aller gängigen Spektrometer, so dass jeweils nur der Mittelwert der Zusammensetzung der Probenoberfläche in einem Bereich von minimal 1mm<sup>2</sup> zu ermitteln ist.

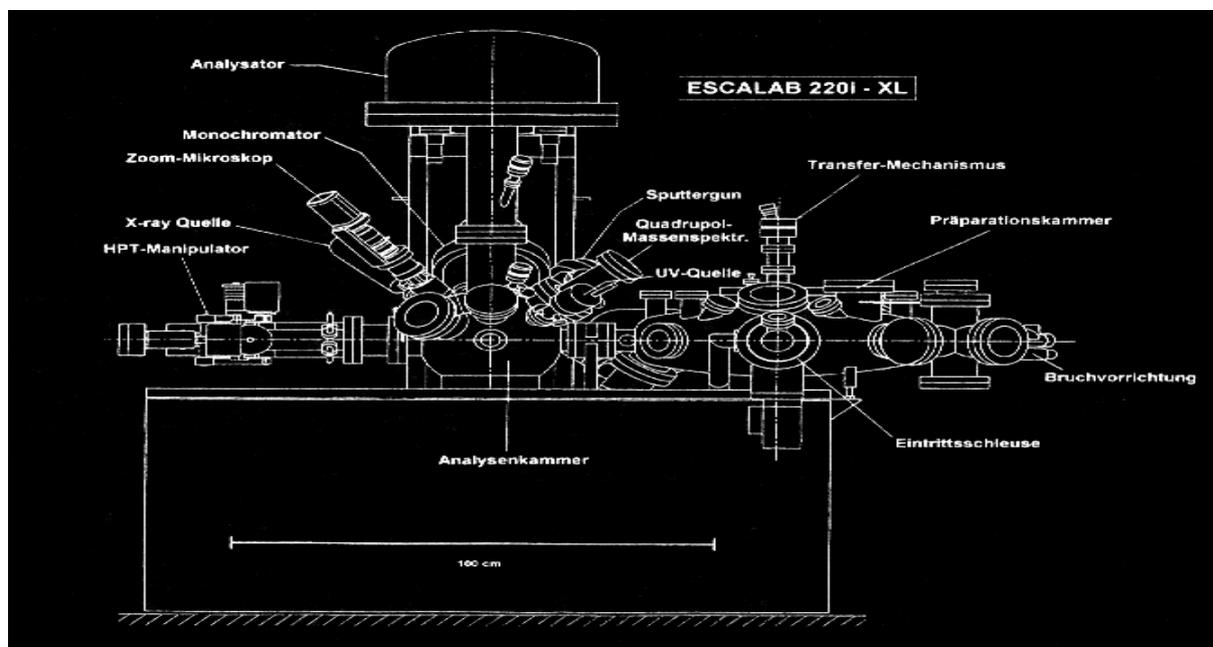
Die Oberflächensensitivität des XPS ist durch die geringen mittlere freie Weglänge der Photoelektronen begründet. Sie hängt im wesentlichen von der kinetischen Energie der Elektronen ab. Die kinetische Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) der Röntgenphotoelektronen, die den Festkörper verlassen, wird durch das *Einstein-Gesetz* von der Erhaltung der Energie bestimmt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} - \Phi \quad (34)$$

Dabei ist  $\Phi$  die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Festkörperverband und  $E_{\text{b}}$  die Bindungsenergie der Elektronen,  $h\nu$  die Photonenenergie (Röntgenquant) [68].

Die freigesetzten Photoelektronen werden bei der XPS nach Anzahl und Energie charakterisiert.

Jedes Photoelektronenspektrometer besteht aus einer Röntgenquelle, dem Elektronen-Energie-Analysator, dem Elektronendetektor sowie Monochromatoren und Filter (siehe Abb. 40).

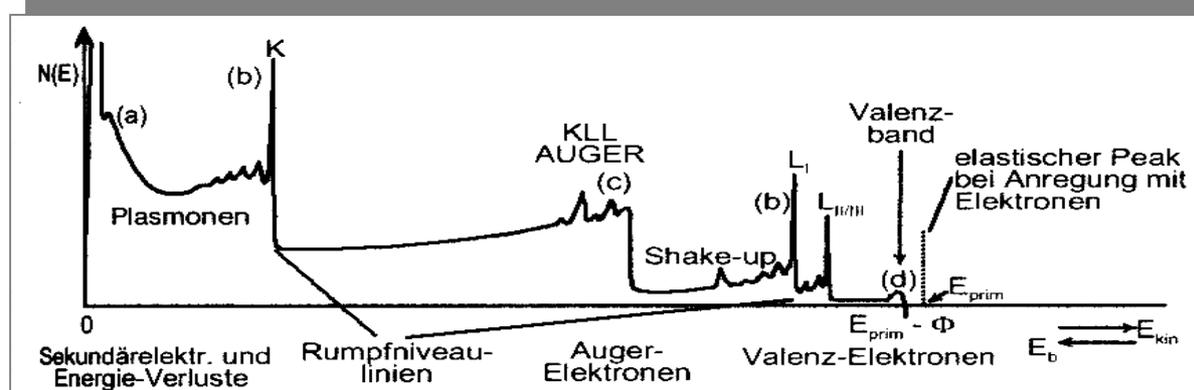


**Abbildung 40** Schematische Darstellung einer XPS-Anlage [68]

Die Messungen werden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Um das notwendige Vakuum zu erreichen, ist das System mit einer Ionengetterpumpe, sowie mehreren Turbomolekularpumpen mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen ausgestattet.

Die in der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie am häufigsten verwendeten Röntgenstrahlen die  $K_{\alpha}$ -Strahlung der Elemente Magnesium (Mg) und Aluminium (Al), deren Quantenenergie sind 1253.6 eV bzw. 1486.6 eV beträgt.

Eine qualitative Analyse erfordert zunächst die Messung eines *Übersichts-Rumpfniveauspektrums*. Abbildung 41 zeigt ein typisches Übersichtspektrum einer Festkörperoberfläche. Die Hauptpeaks werden dabei mit Quantenzahlen des jeweiligen Elements bezeichnet (z. B. C1s, O1s, N1s etc.).



**Abbildung 41** Schematische Darstellung eines typischen Übersichtsspektrums [69]

Die experimentellen Kurven können mit Hilfe einer nichtlinearen Anpassungsroutine (*Levenberg-Maquardt-Verfahren*) in Subpeaks zerlegt werden (engl. non linear least square fitting). Ursache für das Auftreten von „Subpeaks“ ist, dass die unterschiedliche chemische Umgebung der entsprechenden Kohlenstoffspezies zu einer typischen Verschiebung der Bindungsenergie der Photoelektronen führt. Die Verschiebung der Bindungsenergien von Elektronen aus dem Rumpfniveau infolge der Änderung der Elektronenkonfiguration bezeichnet man als chemische Verschiebung (engl. chemical shift)

Es besteht auch eine weitere Möglichkeit, um sogenannte *Valenzbandspektren* von Polymeren durch XPS zu ermitteln. Die Interpretation dieser Spektren ist aufwendiger als die der Übersichtsspektren und erfordert quantentheoretische Rechnungen [68].

Außer dem Hauptpeak existieren in den Rumpfniveauspektren eine Reihe weiterer sog. Satellitenpeaks (Abb. 41 Shake-up Linien). Hierzu zählen Shake-up- und Shake-off-Linien, die im Allgemeinen eine niedrigere kinetische Energie besitzen als der Hauptpeak. Sie resultieren aus Zweielektronenprozessen, bei denen ein Elektron aus der Valenzschale während eines Relaxationssprozesses gleichzeitig in ein unbesetztes Orbital angeregt wird. Dabei wird ein Photoelektron mit niedriger Energie emittiert. Wenn dabei das zweite Elektron gebunden bleibt, so spricht man vom Shake-up-Prozess - wird es ebenfalls emittiert, von einem Shake-off Prozess [31].

Für die qualitative und quantitative Analyse und für einfachere Untersuchungen des Charakters chemischer Bindungen ist das herangegebene Auflösungsvermögen des Geräts ausreichend. Für höherauflösende Untersuchungen chemischer Bindungen und der Valenzspektrometrie ist diese Auflösung in vielen Fällen nicht ausreichend. Es bieten sich zwei Wege zur Auflösungsverbesserung an:

- 1) Verwendung eines Monochromators für die Röntgenstrahlung und zusätzlich eine elektronische Aufladungskompensation und/oder eine
- 2) Mathematische Aufbereitung gemessener Spektren geringer Auflösung, bzw. eine mathematische Aufladungskompensation durch Entfaltung

Als relativ einfaches Entfaltungsverfahren kann man eine iterative Methode verwenden. Da man bei realen Messungen die Form des Aufladungspotentials und die damit für die Entfaltung benötigte Aufladungsfunktion  $f_{ch}$  nicht kennt, muss man versuchen, diese aus Referenzmessungen zu erhalten. Dazu misst man als Referenz ein bestimmtes Niveau, z. B. C1s, einmal von der Kontaminationsschicht eines Leiters und einmal von der Kontaminationsschicht der untersuchten nichtleitenden Probe. Dabei stellt man in sehr vielen Fällen keine Verzerrung der Linie, sondern eine Verschiebung (Verbreiterung) fest.

Beide C1s-Spektren werden nach kleinstem Fehlerquadrat durch Gaußverteilungen ersetzt. Die mittlere Verschiebung erhält man aus den Stellen der Maxima der C1s-Linien [70].

Für die quantitative XPS-Auswertung von Kunststoffen sind vor allem die unterschiedlichen Bindungszustände des Kohlenstoffs von Bedeutung ( $E_b \sim 280-290$  eV, siehe Abb. 42). Durch die oben erwähnte Methode der kleinsten Fehlerquadrat- und Gaußverteilung wird der C1s-Peak in Subpeaks aufgespalten. Die damit entstehenden Subpeaks besitzen bereits bekannte in der Literatur zitierte chemische Verschiebungen, bzw. Bindungsenergien (z. B. C-O, C=O, OH etc. siehe Abb.42). In dieser Weise können Aussagen über die chemische Umgebung eines Elements getroffen werden, sodass die Art der Funktionalität (Carbonyl-, Carboxyl-, Ester-, Ethergruppe usw.) geschlossen werden kann (siehe Abb. 43).

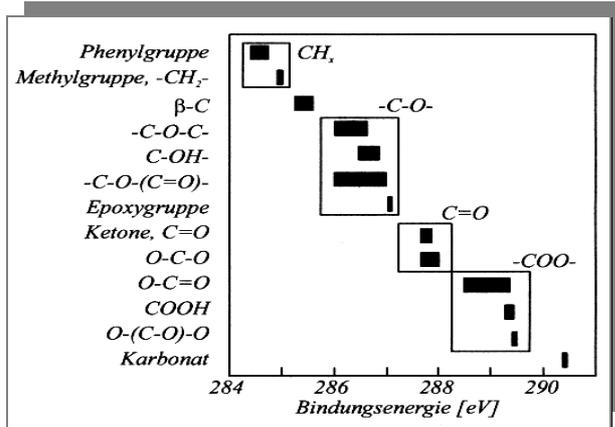


Abbildung 42 XPS- Bindungsenergien für ausgewählte Kohlenstoffspezies mit und ohne Sauerstoff funktionalisierung [68, 71]

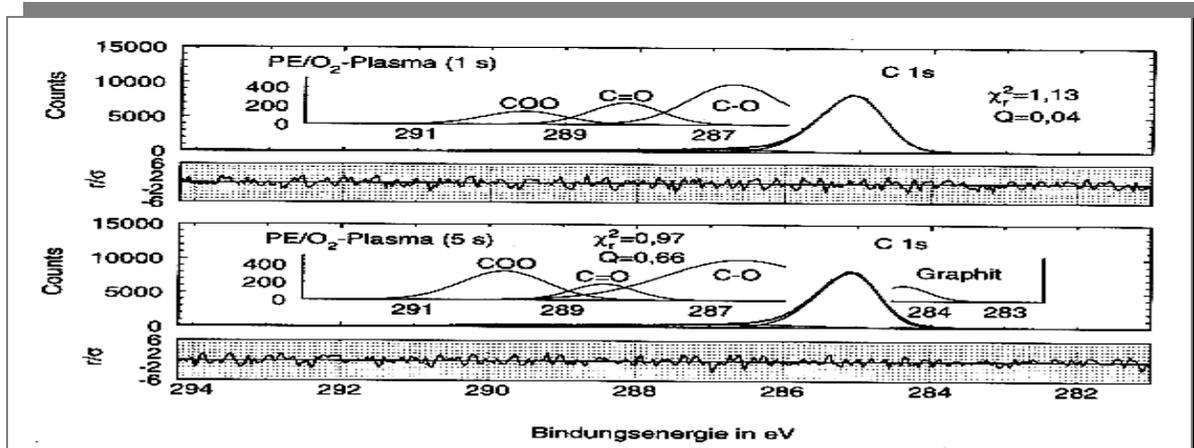
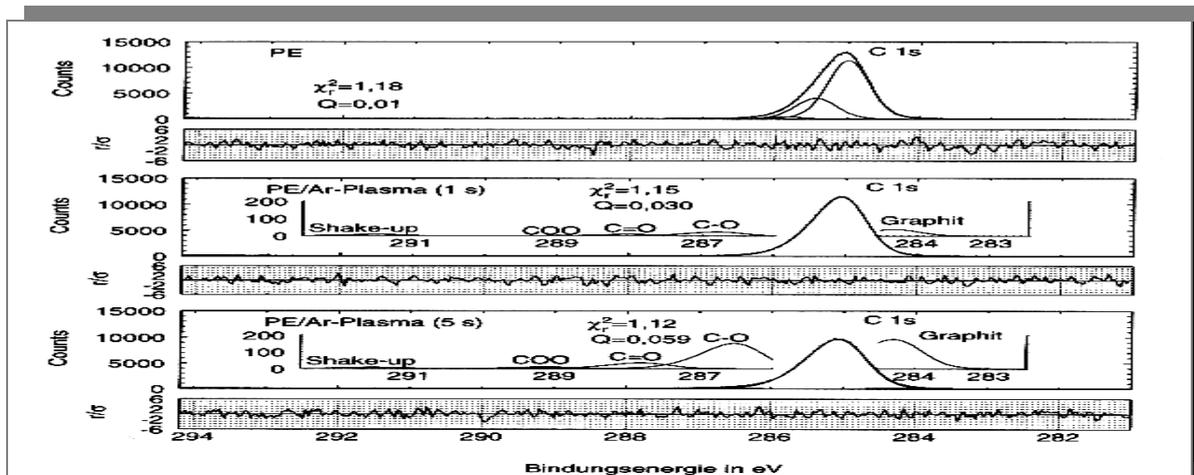


Abbildung 43 C1s-Spektren der unbehandelten und der im Argon- und Sauerstoffplasma modifizierte Polyethylenfolie [68]

### 2.9.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM ist eine elektronenmikroskopische Methode zur Abbildung von Oberflächen. Ein gebündelter Elektronenstrahl wird zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Er erzeugt an jedem Ort der Oberfläche Sekundärelektronen, Rückstreuелеktronen und Röntgenstrahlen. Zur Abbildung werden die Sekundärelektronen genutzt. Das Gerät besitzt einen extrem breiten Vergrößerungsbereich, üblicherweise liegt er etwa zwischen 10x und 100000x (Auflösung liegt bei 4 nm bis 6 nm). Die meisten Präparationsverfahren für REM-Proben sind einfacher als die für TEM-Proben, da die Oberfläche von ganzen Proben untersucht wird und keine Schnitte benötigt werden. Um die Aufladung der Proben zu vermeiden, ist es notwendig, die Oberfläche des Polymers mit Gold zu bedampfen [44, 65].

### 2.9.6. Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (engl. ESEM)

Ein Nachteil des Rasterelektronenmikroskops ist es, dass es normalerweise nicht möglich ist, solche Proben im Vakuum zu untersuchen, die flüchtige Anteile besitzen. Um diesen Nachteil zu überwinden, wurde das REM unter Umgebungsbedingungen entwickelt. Bei dieser Methode werden in der Probenkammer fast Atmosphärenbedingungen aufrechterhalten, die die Untersuchung von feuchten Proben ermöglichen.

Obwohl der Elektronenstrahl eine kurze Entfernung in einem geringen Vakuum zurücklegen kann, können dies die Sekundärelektronen aufgrund ihrer niedrigen Energie nicht. Dieses Problem wurde gelöst, indem direkt an der Probe ein geladenes Plättchen (Spannung 300 bis 500 V) angebracht wird. Dieses Plättchen (oder Halbleiter, der rückgestreute Elektronen nachweist-Back scattered electron-BSE) fördert die Ionisation von Molekülen in der Kammer. Auf diese Weise bewirken die von der Probe freigesetzten Sekundärelektronen die Emission von Elektronen aus den Gasmolekülen (siehe Abb. 44).

Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass die erzeugten freien positiven Ionen dazu beitragen, eine negative Aufladung der Probe zu verhindern und dass im Gegensatz zum herkömmlichen REM nichtleitende Proben ohne Metallisierung untersucht werden können.

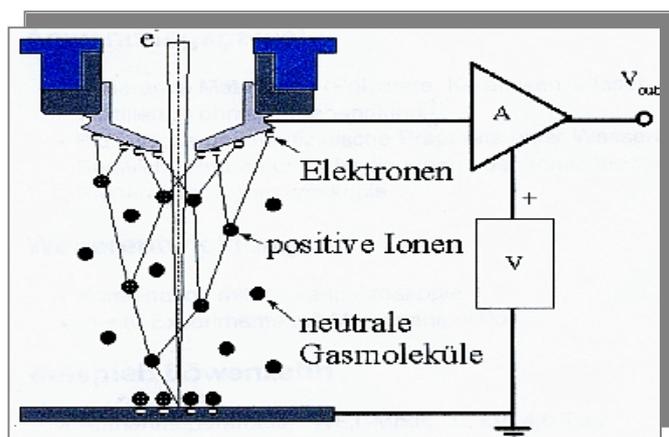


Abbildung 44 Prinzip der ESEM [72]

### 2.9.7. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das TEM war das erste Elektronenmikroskop. Es erzeugt ein Durchlicht-Elektronenbild einer dünnen Probe mit einer Vergrößerung von 100 bis ungefähr 500000 und einem Auflösungsvermögen von etwa 0,2 nm. Bei der standardmäßigen Hellfeld-Abbildung müssen möglichst viele Elektronen des Elektronenstrahls die Probe durchdringen können. Die Bildqualität in der TEM hängt von der Qualität der Probenpräparation ab.

Die grundlegenden Prinzipien der Optik gelten auch für die Bilderzeugung in der TEM-Mikroskopie. Das Auflösungsvermögen eines TEM-Geräts ist von der Wellenlänge der zur Abbildung verwendeten Energiequelle abhängig.

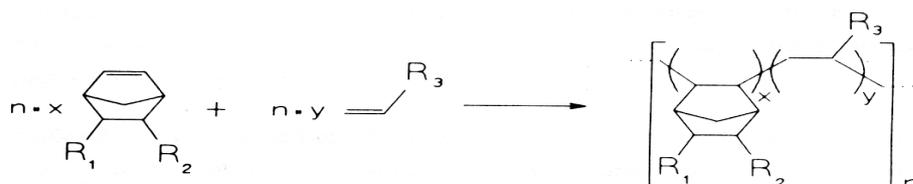
Eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen führt zu einer kürzeren Wellenlänge und einem gesteigerten Auflösungsvermögen.

In der Werkstoffwissenschaft wird das TEM-Gerät zur Untersuchung der Grenzflächen in Verbundwerkstoffen, der Versetzungen in Metallen, der Feinstruktur von Polymeren, von dünnen Metallschichten, Schichtkeramiken und anderen Objekten sowie zur Lokalisierung von Elementen innerhalb der Probe herangezogen [67].

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

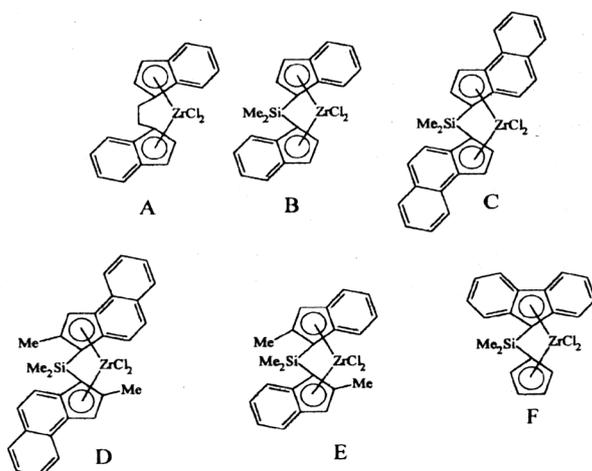
#### 3.1. Substratmaterialien und Herstellung

Für die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Kunststoffe wurden zwei unterschiedliche Typen der Cycloolefin-Copolymeren (Markenname Topas 8007 und Topas 6017 von der Firma Ticona GmbH) ausgewählt. Diese Comonomermaterialien sind aus Ethylen und 2-Norbornen durch Metallocen-Katalysatoren wie folgt polymerisiert worden (siehe Abb. 45):



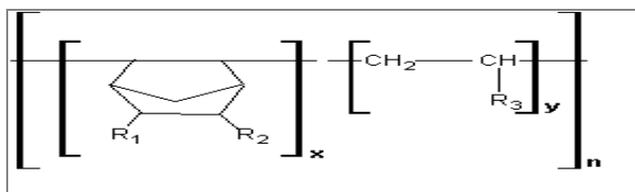
**Abbildung 45** Polymerisation von COC [73]

Die Metallocen-Katalysatoren zeigen gegenüber den Cycloolefinen des Norbornen-Typs eine hohe Aktivität (besitzen einen offenen Keil, siehe Abb. 46). Die Struktur der Metallocene wirkt sich nicht nur auf die Zusammensetzung, sondern auch auf Konstitution der COC-Kette entscheidend aus.



**Abbildung 46** Struktur von neuen Metallocen-Katalysatoren [74]

Die hochtransparente Struktur dieses amorphen Kunststoffes ergibt sich aus der cycloaliphatischen Struktur, die in Abbildung 47 dargestellt ist.



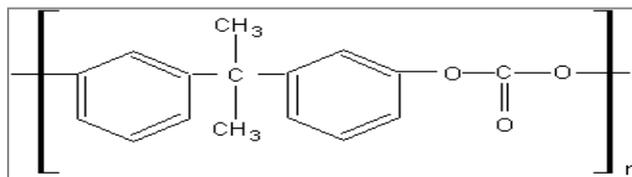
**Abbildung 47** Molekulare Struktur der Cycloolefin-Copolymere (COC, Topas<sup>®</sup>, Ticona GmbH)

In der oben dargestellten Abbildung 47 der COC-Comonomer- Moleküle können  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  gleich sein oder aus verschiedenen Wasserstoffatomen oder Kohlenstoffresten ( $C_1$ - $C_{30}$ ) bestehen [3].

Typische Voraussetzung für viele COC-Eigenschaften ist das Anteilverhältnis zwischen Ethylen (Hauptkette) und 2-Norbornen (Seitenkette). So unterscheiden sich die in dieser Arbeit angewandten Topas<sup>®</sup>-Typen 8007 und 6017 durch den Norbornen (NB)-Gehalt. Der Norbornengehalt bestimmt z. B. die Glasübergangstemperatur  $T_g$  im COC und beträgt 35% für den Typ COC 8007 und 75% für COC 6017 [75].

Der Norbornengehalt beeinflusst nicht nur die mögliche Glasübergangstemperatur, sondern auch den unterschiedlichen chemischen Kettenaufbau des COC's. Der erste Typ (Topas<sup>®</sup>8007) mit Norbornengehalten niedriger als 50% hat eine bessere Stereoregularität. Das Molekül besteht meistens aus alternierenden Norbornen-Ethylen-Spezies, die mit längeren und flexiblen Ethylen-Baugruppen verbunden sind. Im Gegensatz zu diesem Typ hat der zweite Typ von COC (Topas<sup>®</sup>6017) einen Norbornengehalt über 70 %, zeigt eine stark unterschiedliche Architektur und einen willkürlichen Kettenaufbau.

Das zu Vergleichszwecken parallel untersuchte Polycarbonat (Makrolon<sup>®</sup>3158, Bayer AG) ist ein amorpher transparente Thermoplast (Abb. 48), vereinigt verarbeitet zu Formteilen eine hohe Festigkeit, Steifigkeit und Härte mit Zähigkeit und Bruchfestigkeit. Die Glasübergangstemperatur für diesen Makrolon Typ 3158 beträgt 148°C.



**Abbildung 48** Molekulare Struktur des Polycarbonats (PC, Makrolon<sup>®</sup>, Bayer AG)

Das Spritzgussverfahren wurde in dieser Arbeit für die Substratherstellung ausgewählt. Als Probekörper wurden spritzgegossene Platten mit der Größe 60 x 60 x 4 mm aus COC-Topas<sup>®</sup>6017-, 8007 und PC-Makrolon<sup>®</sup>3158 hergestellt. Alle verwendeten Substratmaterialien werden mit dem gleichen Werkzeug geformt, um einen Einfluss unterschiedlicher Oberflächentopographie so gering wie möglich zu halten.

Für die Oberflächen- und Grenzflächenanalyse (z. B. XPS, AFM und FTIR-ATR-Untersuchung) wurden Folien (50-60µm dick) von Topas<sup>®</sup>6017 (Granulat) in einem Doppelschneckenextruder hergestellt. Aus den anderen beiden Materialien, Topas<sup>®</sup>8007 und PC, kamen gepresste Folien (50 µm dick) zum Einsatz.

Die genauen Kunststoffbezeichnungen, die Hersteller, sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser drei Substrate sind in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

**Tabelle 8** Materialeigenschaften

Name	Hersteller	Typ	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Tg [°C]	Zugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Wasserdampf- durch- lässigkeit [g x mm/m <sup>2</sup> d]	Licht- transmi- ssion [%]	Dielektriz- itätszahl [1-10 Hz]	Thermischer Ausdehnungs- koeffizienten [K <sup>-1</sup> ]
<b>Topas COC</b>	Ticona  (GmbH)	6017	1.02	180	66	0.05	92	2.35	0.6 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Topas COC</b>	Ticona  (GmbH)	8007	1.02	80	66	0.02	92	2.35	0.6 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Makrolon PC</b>	Bayer AG	3158	1.20	148	65	1.50	89	3.10	0.7 x 10 <sup>-4</sup>

### 3.2. Probenpräparation

Alle Substratmaterialien wurden zunächst:

1. gereinigt im Ultraschallbad für 5 min in Aceton oder Isopropanol
2. getrocknet im Trockenschrank bei 60°C (COC 8007) und 80°C (COC6017, PC), 24 Stunden lang
3. darauf folgte die Behandlung im Niederdruckplasma
4. in-situ Plasmapolymersation –in einer Schritt-Vorbehandlung im HF-Plasma (100 W-Leistung) mit einem O<sub>2</sub>-Plasmagas-60 s lang und Abscheidung (60 s) und gleich danach Abscheidung einer haftvermittelnde Zwischenschicht aus 2-Hydroxyethylmethacrylate (HEMA) oder Acrylsäure (AA)
5. als eine weitere Haftvermittlerschicht diente auch eine SiO<sub>2</sub>-Schicht, die durch Plasma-ionengestützte Vakuumbedampfung (PIAD) auf das Substrat (nur für das COC) aufgebracht wurde
6. im letzten Schritt erfolgte die Metallisierung mit Kupfer entweder durch Vakuumbedampfen oder Sputtern

#### 3.2.1. Niederdruckplasmabehandlung (ND-Plasmabehandlung)

Die Plasmabehandlung im ND-Plasma erfolgte in der Plasmaanlage PLS 500P der Firma Pfeiffer/Roth & Rau (Abbildung 49).

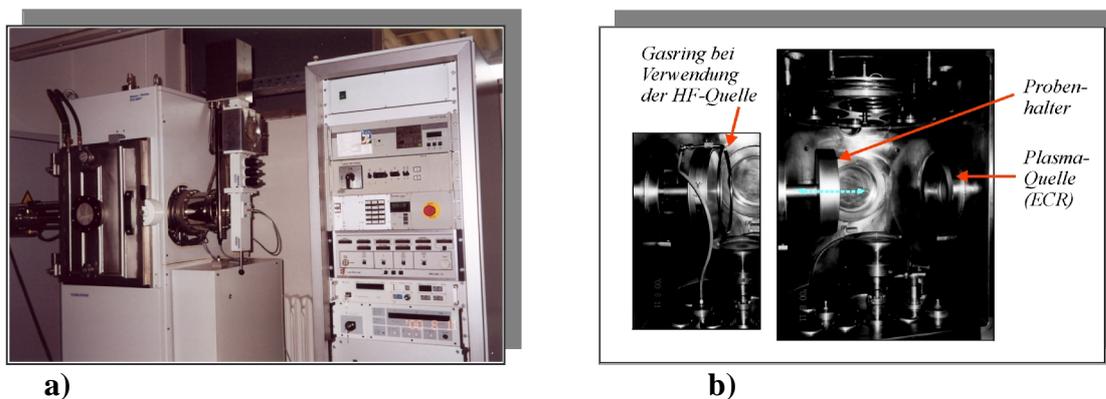


Abbildung 49 Plasmaanlage PLS 500P: a) Übersicht; b) Plasmakammer

Die Plasmabehandlung läuft unter Verwendung eines reaktiven Sauerstoffgases und eines Edelgases (Argon), sowie einer Mischung von beiden in der oben dargestellten Anlage (abb. 49) mit Hilfe einer ECR-Quelle (Mikrowellenanregung 2.45 GHz) bzw. einer HF-Quelle (Radiofrequenz-13.56 MHz) bei der Plasmapolymersation.

Die Leistung der ECR-Quelle bleibt konstant und beträgt 300 W für beide Gase. In diesem Leistungsbereich konnte eine minimale Reflexion erreicht werden [8]. Die Durchflussrate beschränkt sich auf 50 ml/min für Sauerstoff und Argon, da anlagentechnische Grenzen gesetzt sind [4, 8].

Die COC - bzw. PC- Proben werden auf einen Substrathalter in der Plasmakammer befestigt, der seitlich verschiebbar ist und im Durchmesser dem der ECR-Quelle entspricht. Der Abstand zwischen dem Substrat und der Quelle wurde ebenfalls konstant auf 130 mm gehalten (siehe Bild 49b).

Neben der Plasmabehandlung mit den einzelnen Gasen erfolgte auch eine mit einem Gemisch aus Argon- und Sauerstoff. Hierbei wurde zuerst die Edelgasbehandlung und dann die Reaktivgasbehandlung durchgeführt.

Nach erfolgter Plasmabehandlung wurde der Rezipient belüftet und die Proben wurden aus der Plasmakammer entnommen.

Die endgültigen Versuchsparameter sind in Tabelle 9 aufgelistet.

**Tabelle 9** Parameter für die Plasmabehandlung

Mikrowellenanregung (MW)	2.45 GHz
Leistung (P)	300 W
Durchfußrate	50 ml/min
Druck (p)	$3-5 \times 10^{-3}$ mbar
Prozesszeit (t)	6, 30, 60, 300, $60+10^*$ und $60+60^*$ s
Prozeßgase	O <sub>2</sub> , Ar, Ar + O <sub>2</sub>

\* *Behandlungszeit nur für Gaskombinationen*

### 3.2.2. Plasmapolymerisation

Zur Vorbehandlung (mit Sauerstoff) sowie bei der Plasmapolymerisation kam eine Hochfrequenz (HF)-Quelle zum Einsatz. So wird ein Belüften des Rezipienten zwischen den beide Behandlungen vermieden. Als Monomere wurden flüssige Acrylsäure (AA) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) verwendet, die folgende chemische Summenformel und Eigenschaften besitzen:

**Tabelle 10** Einige Eigenschaften der verwendeten Monomere bei der Plasmapolymerisation

CH <sub>2</sub> =CH-COOH (AA)	$\rho = 1.045 \text{ g/cm}^3$	$T_{\text{Sm}} = 13.5^\circ\text{C}$	$T_{\text{S,p}} = 141^\circ\text{C}$
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>3</sub> (HEMA)	$\rho = 1.451 \text{ g/cm}^3$	$T_{\text{Sm}} = -12^\circ\text{C}$	$T_{\text{S,p}} = 95^\circ\text{C}$

Nach Erzeugung eines Ausgangsvakuums von  $2-3 \times 10^{-5}$  mbar wurde das eingewogene Monomer (AA oder HEMA) im Glaskolben erhitzt und mit Durchflussraten bis zu 2.5 ml/min in die Plasmakammer eingelassen. Danach wird ein HF-Plasma gezündet. Im Gegensatz zur ECR-Quelle lässt sich die HF-Quelle sehr gut mit Hilfe einer automatischen Anpassung auf minimale reflektierte Leistung einstellen, sie erzeugt eine niedrige Reflexion und ein sehr gleichmäßiges Plasma. Das Monomer gelangt in den sogenannten Gasring, der am Substrathalter (wo vorher die Plasmabehandlung stattfindet) befestigt wird (siehe Abb. 49b). Über ein Dosierventil wird die Durchflussrate des Monomers so variiert, dass der Arbeitsdruck im Bereich von  $1-1.4 \times 10^{-2}$  mbar während der gesamten Behandlungszeit konstant bleibt. Während der Plasmapolymerisation und anschließend für eine grundlegende Reinigung der Zuleitung wird in die Vakuumpumpen ein Sperrgas (N<sub>2</sub>) eingelassen, um eine Kondensation der Monomers zu verhindern. Alle Versuchsparameter sind in Tabelle 11 aufgelistet.

**Tabelle 11** Parameter für die Plasmapolymerisation

Hochfrequenzanregung (HF)	13.56 MHz
Monomertemperatur	90°C
Durchflussrate	2.5 ml/min
Prozessdruck (p)	$1.0-1.4 \times 10^{-2}$ mbar
HF-Leistung (P)	100 W
Prozesszeit (t)	60 s
Sperrgas	N <sub>2</sub> -0.5 bar

Der Rezipient wurde im Anschluss belüftet und die Proben wurden entnommen.

### 3.2.3. Plasmaionengestützte Vakuumbdampfung (PIAD)

Das SiO<sub>2</sub>-Schicht wurde mit Variation in der Schichtdicke (1 und 2 µm) mittels ionengestützter Vakuumbdampfung (IAD, mit Elektronenstrahlverdampfer-ESV) auf das Topas<sup>®</sup> 6017 aufgebracht. Dazu wurde eine Vakuumaufdampfanlage APS 904 der Firma Leybold Optics GmbH im Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik (Jena) verwendet. Der in der Anlage angewandte Transvers-Elektronenstrahlverdampfer arbeitet mit einer beheizbaren Wolframkathode und einer Lochanode, zwischen denen die von der Kathode emittierten Elektronen mit einer Spannung von ~ 8 kV beschleunigt werden. Nach dem Durchtreten der Anode werden die Elektronen durch ein Magnetfeld abgelenkt und fokussiert. Dieser gebündelte Elektronenstrahl wird auf einen Drehtiegel mit dem Quarz gelenkt und führt aufgrund der sehr hohen lokalen Energiedichte zu einer Verdampfung des Quarzes.

Bei der Abscheidung der für diese Arbeit verwendeten Siliziumoxidschichten wurden die in Tabelle 12 aufgeführten Prozessparameter benutzt.

**Tabelle 12** Prozessparameter bei der Abscheidung von SiO<sub>2</sub> mit Hilfe einen Elektronenstrahlverdampfer (ESV)

Transvers- Elektronenstrahlverdampfer	
Aufdampftrate	0.05-1.2 nm/s
Ionenenergien	80-120 V (BIAS) (80-120 eV)
Prozessgas	0-40 sccm O <sub>2</sub>

### 3.2.4. Metallisierung

Es wurde zwei physikalische Dampfabscheidungsverfahren (PVD) für die modifizierten Substratmaterialien *Vakuumbdampfen* und *Kathodenzerstäubung (Sputtern)* mit Kupfer zur Beschichtung verwendet. Zur Durchführung dieser beiden Prozesse wurde die Plasma- und Beschichtungsanlage PLS 500P eingesetzt (siehe Abb. 50).

Dabei wurde beim Vakuumbdampfen Kupfer (Cu) aus einem Verdampfungsschiffchen (aus Wolfram) erhitzt, in die Dampfphase überführt und auf der Probe abgeschieden.

Beim Kathodenzerstäuben (Sputtern) wurde Kupfer aus einem Cu-Target (Durchmesser 102 mm) abgeschieden. Als Prozessgas wurde Argon gewählt, das in der Plasmakammer mit Durchflussraten von 150 ml/min eingelassen wurde. Der Abstand zwischen dem Substrathalter und dem Target beträgt 100 mm. Die Schichtdicke der abgeschiedenen Schichten wird durch die Prozesszeit geändert (60 oder 120 s) und beträgt 50-(60 s Sputterzeit) und -100 nm (120 s Sputterzeit) wie nachträglich durch die TEM bestimmt wird. Die Prozessbedingungen sind in den folgenden Tabellen 13 und 13.1 zusammengefasst.

**Tabelle 13** Prozessparameter beim Vakuumbdampfen

Widerstandsverdampfer	2 kVA
Verdampfungsmaterial	m <sub>Cu</sub> = 0.05g
Prozessdruck	≤ 2.5 x 10 <sup>-5</sup> mbar
Abstand zwischen Substrat und Quelle	200 mm
Schichtdicke (mittels TEM)	100 nm

**Tabelle 13.1** Prozessparameter beim Kathodenzerstäuben (Sputtern)

Sputteranlage AJA 340, Cu- Target	Durchmesser 102 mm
Prozessgas	Argon
Durchflussrate	150 ml/min
Argonprozessdruck	$\sim 10^{-2}$ mbar
Prozessbedingungen	400 V/0.36 A/0.25 kW
Behandlungszeit	60 und 120 s
Abstand Substrat-Quelle	100 mm
Schichtdicke (mittels TEM)	50 und 100 nm

### 3.3. Verfahren zur Charakterisierung der modifizierten Oberflächen

#### 3.3.1. Bestimmung der Oberflächenenergie durch Randwinkelmessung

Ein entscheidendes Kriterium der thermodynamischen Adhäsionstheorie ist die Höhe der Oberflächenenergie des Kunststoffsubstrats. Zur Ermittlung der Oberflächenenergie wurden die Randwinkelmessungen nur mit einer polaren Flüssigkeit (bidestilliertes Wasser) durchgeführt.

Zur Bewertung der Randwinkelmessungen wurden die unbehandelten, plasmabehandelten und zwischenschichtenbesitzenden Proben aufgenommen.

Die Vorbereitung der Proben geschah in folgenden Schritten:

<i>Probekörper:</i>	Spritzgegossene Platten 4 mm dick, 60 x 20 mm groß
<i>Reinigung:</i>	Ultraschallbad (destilliertes Wasser), 5 min
<i>Trocknung:</i>	Trockenschrank 24 Stunden bei 80°C, bzw. 60°C (für Topas <sup>®</sup> 8007)
<i>Oberflächenbenadlung:</i>	ND-Plasma/Plasmapolymerisation (mit Vorbehandlung 60 s O <sub>2</sub> -in-situ)
<i>Auslagerung:</i>	24 Stunden in Exsikkator (Raumtemperatur)

Anschließend erfolgte die Randwinkelmessung am *Optical Contact Angle Measuring System OCA 20* durch die Methode des liegenden Tropfens. Als Flüssigkeit wurde bidestilliertes Wasser (3-5 µl je Tropfen) durch eine Mikroliterspritze auf die Probenoberfläche gebracht. Durch die verfügbare Software (Auswertungssoftware SCA 20) werden die linken und rechten Vorzugswinkel ausgemessen. Pro Oberflächenmodifizierung wurden an 6-8 Tropfen insgesamt ca. 200 Messwerte genommen und ausgewertet, wobei die Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Iteration nach Neumann erfolgte (Gleichung 25).

#### 3.3.2. ATR-FTIR-Messung

Die ATR-FTIR-Untersuchungen wurden an mit Acrylsäure oder HEMA beschichteten COC und PC-Folien durchgeführt. Eine Änderung nach der Plasmabehandlung wurde aufgrund Oberflächensensivität nur für lange Zeiten (300 s) an sauerstoffbehandelten COC-Proben festgestellt.

Zum Einsatz kam das Gerät von *Perkin-Elmer Spektrometer 2000* mit *Single ATR-Zelle (Golden Gate, Firma LOT Oriel)*.

Für die jeweils unbehandelten und behandelten Proben COC und PC wurden die Transmissionsspektren an 50 µm dicken gepressten Folien ermittelt. Es wurden die Wellenzahlen zwischen 450-4000 cm<sup>-1</sup> gemessen. Von besonderem Interesse sind dabei der eventuelle Säurerest, bzw. -C=O-Schwingungen (für AA bevorzugt) und OH-Schwingungen (für HEMA).

#### 3.3.3. XPS (ESCA)- Untersuchungen

Für diese Messungen wurde die *XPS (AES)-Multiprobe-Anlage der Firma Omicron* eingesetzt, wobei die Anregung mit MgK<sub>α</sub>-Strahlung (300 W) erfolgte. Der Arbeitsdruck während der Messung liegt im Bereich von 10<sup>-8</sup> mbar.



Abbildung 50 XPS/AES-Anlage MXPS, Omicron

Es wurde Übersichtspektren von 600 bis 200 eV aufgenommen. Die Messung hochaufgelöster Spektren erfolgte für die C1s und O1s-Peaks. Zur Fittung der C1s-Unterpeaks der Proben wurden die von *Beamson* und *Briggs* [71] angegebenen Bindungsenergien benutzt. Dies ermöglichte die Bestimmung der Lage und des Anteils der vorhandenen sauerstofffunktionellen Gruppen an der Oberfläche.

Durch die Software *Multipak* wurde die Fittung der C1s-Spektren nach den unterschiedlichen Modifizierungsverfahren durchgeführt. Die Berechnung erfolgt nach der *Gauss-Lorentz*-Funktion, die mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$F(E) / H = m \cdot \exp[-4 \ln(2x^2)] + (1-m)/(1 + 4x^2) \quad (35)$$

$$x = (E - E_0)^2 / (\text{FWHM})^2 \quad (36)$$

wobei  $F(E)$  die Intensität bei der Bindungsenergie  $E$ ,  $H$ -Höhe des Peaks,  $E_0$ -das Peakzentrum,  $\text{FWHM}$ -Halbwertbreite (siehe Kap.2.8.4.),  $m$ -Mischungsrate (1=*Gauss* und 0=rein *Lorentz*) sind.

Die Asymmetrie wurde durch die Teilfunktion gegeben wie folgt:

$$T(E) = \exp[(-k) / A \cdot |E - E_0|] \quad (37)$$

Darin ist  $A$  der sogenannte asymmetrische Parameter und  $k=a$  eine Konstante, die mit Hilfe von  $A$  und  $\text{FWHM}$  bestimmt werden kann.

Es gibt insgesamt fünf Parameter-  $H$ ,  $E_0$ ,  $\text{FWHM}$ ,  $m$  und  $A$ , die jede Komponente im XPS-Spektrum beschreiben und zwei, die nur für den Hintergrund verantwortlich sind [71].

### 3.3.4. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Untersuchung wurde das Multimode-*Nanoscope IIIa Rasterkraftmikroskop* (Fa. *Digital Instruments*) verwendet. Eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Spitze mit der Resonanzfrequenz von 400 Hz tastet die Oberfläche ab, wobei als Abbildungsmodus der sogenannte *tapping mode* diente. Es wurden dabei ein Parallelhöhen- (engl. 3D Images) und Phasenprofil (engl. phase image) der unbehandelten, plasmamodifizierten (durch MW-Anregung) und plasmapolymersierten COC- und PC- Substrate aufgenommen.

Zusätzlich nach der Anfertigung von Höhenprofilaufnahmen erfolgten Rauheitsmessungen durch die sogenannte Schnitt-Analyse (engl. Section Analysis). Dabei werden neben dem Rauheitsprofil auch die folgenden Kenngrößen ermittelt: der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$ ,

die gemittelte Rautiefe  $R_z$  und die maximale Rautiefe  $R_{\max}$ , sowie der quadratische Mittelrauwert  $R_q$  (RMS).

$$R_q = \text{RMS} = \sqrt{\sum_i^N (Z_i - Z_{\text{Mittelwert}})^2 / N} \quad (38)$$

$$R_z = 1 / L \int_0^L |f(x)| dx \quad (39)$$

wobei  $Z_i$  die Höhe in einer bestimmte Position und  $Z_{\text{Mittelwert}}$  die gemittelte Höhe in dem gemessenen Bereich sind. Mit  $N$  wird die Zahl der berücksichtigten Proben bezeichnet und  $L$  ist die Länge der sogenannten Rauheitskurve entfaltet zur Oberfläche und zum  $f(x)$  dem lokalen Wert der Rauheitskurve in bezug auf die Größe der gemittelten Höhe [76].

### 3.3.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die morphologische Untersuchung der haftvermittelnden Schichten (AA, bzw. HEMA) wurde mittels *Rasterelektronenmikroskop 35C (Fa. JEOL)* durchgeführt. Da die Kunststoffsubstrate elektrisch nicht leitfähig sind, werden sie mit einer Goldschicht besputtert, um eine elektrische Aufladung zu vermeiden.

### 3.3.6. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Morphologische Untersuchungen der Grenzflächen zwischen dem Polymer und dem Metall sowie der Polymer-Zwischenschicht und einem Metall erfolgten mit dem *Transmissionselektronenmikroskop JEM 2010 (Fa. JEOL)* an Mikrotomschnitten, die mit dem jeweiligen PVD-Verfahren (Bedampfen oder Sputtern) beschichtet wurden.

### 3.3.7. Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen (engl. ESEM)

Die Untersuchungen fanden am *Philips ESEM XL30FEG* (Feldemission) statt, wobei die Rückstreuелеktronenabbildung (die BSE-Methode) eingesetzt wurde. Die Messungen erfolgten an Querschnitten und zusätzlich mit dem *Mikrotom* geglätteten Proben, mit und ohne plasmapolymersierter und anorganischer Zwischenschicht und mit unterschiedlich dicken Metallüberzügen.

### 3.4. Haftfestigkeitsbestimmung

#### 3.4.1. Stirnabzugversuch (Abreißversuch)

Die Haftfestigkeitsmessungen erfolgten nach DIN EN 24624 (ISO 4624) mit der *Lack- und Farben-Prüfmaschine Modell 202* der Fa. Erichsen (Abb. 51).



**Abbildung 51** Lack- und Farben-Prüfmaschine Modell 202 der Fa. Erichsen und der Einspannungsvorrichtung für die Einstempel-Anordnung

Für die Versuchsreihen wurde die Einstempelanordnung gewählt (beim Bedampfen und Sputtern mit Kupfer), da die Substrate nicht flexibel und 4 mm dick sind. Die metallisierten Substratmaterialien wurden mit einem Stahlstempel (Durchmesser 20 mm) verklebt. Eingesetzt wird dabei ein lösungsmittelfreier Cyanoacrylat-Klebstoff der Fa. *E. Eppe & Co. GmbH*, der eine Fixierung innerhalb von Sekunden ermöglicht. Die Endfestigkeit wird jedoch nach 24 Stunden unter Last bei Raumklima ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ , 60% Luftfeuchtigkeit) erreicht. Dann erfolgte die Belastung der Probenkörper im Abreißversuch, dazu wird die Abzugsspannung bis zum Bruch gesteigert mit einer konstanten Geschwindigkeit von 4 mm/min. Die Abreißfestigkeit wird direkt am Gerät abgelesen. Am Ende erfolgt eine Beurteilung der Bruchflächen.

#### 3.4.2. Zugscherversuch

Dieser Versuch wurde in Anlehnung an DIN EN 1465 durchgeführt. Dabei wird das Prüfungsgerät *Zwicki 112* mit einer Einspannlänge von 50 mm und der Abzugsgeschwindigkeit 4 mm/min verwendet. Die Prüfmaschine wird so betrieben, dass die auf die Klebeverbindung wirkende Belastung stetig bis zum Versagen zunimmt. Die 20 mm breiten und 60 mm langen Substrate wurden nach der Modifizierung und Metallisierung auf 10 mm Überlappungslänge miteinander durch den Cyanoacrylatkleber verklebt und dann 24 Stunden bei Raumklima gelagert. Mit Hilfe der Software des Prüfgeräts wurde aus den ermittelten maximalen Kraftmesswerten und den Angaben zur Überlappungslänge und der Probenbreite die Zugscherfestigkeit berechnet.

### 3.4.3. Temperaturwechselprüfung

Diese Untersuchungsmethode wurde an allen modifizierten und metallisierten Proben nach DIN 53 496 durchgeführt. Dabei wurde der Klimaschrank *Climats/Sapratin EXCAL 221-H* in der *Beanspruchungsklasse C* genutzt. Es wurden insgesamt drei Zyklen gefahren wie folgt:

1. 24 Stunden Lagerung bei 60°C
2. Zwischenlagerung bei Raumtemperatur 23-25°C, 20 min
3. 24 Stunden Lagerung bei -20°C



Abbildung 52 Klimatest Anlage - *Climats/Sapratin EXCAL 221-H*

### 3.4.4. Künstliche Bewitterung und Bestrahlen von Beschichtungen durch eine gefilterte Xenobogenstrahlung (DIN 53231)

Es wird eine Simulation der Degradationsvorgänge durch Bewitterung und daraus resultierende Haftfestigkeitsveränderungen in den metallisierten Polymeren unter Laborbedingungen ermittelt. Dieses erfolgte mit Hilfe eines Geräts *Xenotest<sup>®</sup> Alpha LM* der *Fa. Heraeus Instruments*. Die Proben, die für den Zugversuch (60 x 20 x 4 mm) verwendet werden, kamen auch hier zur Einsatz. Diese werden an den Halterungen in der Prüfkammer befestigt und bestrahlt. Als optische Strahler wurde eine Xenobogenlampe mit Filtersystem eingesetzt. Ein Maß für das Alterungsverhalten ist die Bestrahlung **H** im Wellenlängenbereich unterhalb 400 nm. Die Strahlung wurde so gewählt, dass die Bestrahlungsstärke **E** zwischen 290 und 800 nm Wellenlänge im Stunden-Mittel auf der Probenträgerebene vorzugsweise 55 W/m<sup>2</sup> beträgt.

Für die Versuche wurden folgende Parameter gerührt:

- § Xenochromes Filtersystem mit Suprax-Außenzylinder (Xenochrome 300), wobei die Simulation der Außenbewitterung erfolgt bei 300 nm Wellenlänge.
- § Bestrahlungsstärke  $E=60 \text{ W/m}^2$  (nach Benässungs- und Befeuchtungsverfahren A-DIN 53231)
- § Betriebsweise: Gleichlauf
- § Probenraumtemperatur: 20-70°C
- § Relative Feuchtigkeit: 30-60%
- § Dauer des Benässens: 18 min
- § Trockene Dauer: 102 min
- § Dauer: 50 Stunden
- § Gesamtdauer: 50 Stunden

### 3.4.5. Nanoindentation

Bei der Quantifizierung der allgemein als Haftung bezeichneten Adhäsion zwischen Polymer und Metall in einem Stoffverbund ist zwischen der theoretischen und der experimentell bestimmbaren Haftfestigkeit zu unterscheiden.

Allerdings kann dem tatsächlichen Verhalten an der Grenzfläche Polymer-Metall eher Rechnung getragen werden, wenn man die Energie der gebildeten neuen Oberfläche als Maß für die Adhäsion nimmt. Diese Energie kann nur durch bruchmechanische Untersuchungen, bei denen ein Riss in die Grenzfläche eingebracht wird und auf Basis der aus seiner Ausbreitung gewonnenen mechanischen Kennwerte, ermittelt werden [37]. Besonders wichtig sind die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften für die Anwendung beschichteter Kunststoffe in der Mikro- und Optoelektronik [112-120,122-130].

Die Methode der Nanoindentierung bzw. des Nano-scratch-Tests erlaubt die experimentelle Bestimmung der Haftfestigkeit auch für sehr dünne Beschichtungen. Daher wurde diese Methode zur Bestimmung der Adhäsionsarbeit an der Grenzfläche zwischen Polymer und der dünnen Metallschicht verwendet.

*Rats* [86] hat gezeigt, dass nach dem *Griffith*-Gesetz bei der Ritz-Bildung auf der Beschichtung, die Spannung  $s$  die für den Grenzflächenbruch verantwortlich ist, proportional (gleich) der Adhäsionsarbeit  $W$  wird:

$$W = \frac{\sigma^2}{2E_f} t_f \quad (40)$$

wobei  $t_f$  die Schichtdicke und  $E_f$  der Elastizitätsmodul sind.

Alle Eindruck- und Ritzexperimente wurden mit dem *Nanoindenter<sup>®</sup> II* (*MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN, USA*) bei Raumtemperatur durchgeführt. Dieses Gerät ist eine „Mikrosonde“, ausgerüstet mit einem Berkovich-Indenter zur Ermittlung mechanischer Kenngrößen fester Materialien mittels Penetrations- bzw. Ritztechnik bei sehr kleinen Indenterbelastungen und bei einer theoretischen Auflösung von 0,04 nm [190].

Es wurden mindestens 12 Eindrücke für die jeweilige Probe gemacht.

Die normalen Eindruckexperimente wurden bei konstanter Beanspruchung von  $F_{\max}=1\text{mN}$  und zugehöriger Eindringtiefe  $h_{\max}$  ausgeführt, wobei die Rate  $dF/dt = 0,01\text{ mN/s}$  ist. Der Elastizitätsmodul  $E_{OP}$  und die plastische Härte  $H_{OP}$  sind nach der *Oliver-Pharr*-Methode und aus den Entlastungskurven ermittelt worden.

Die COC-Cu-Proben wurden auch im Ritz-Modus gemessen, entsprechend dem Format, das die Abb. 53 darstellt.

Um den Kontakt zwischen dem Indenter und der Probe zu veranschaulichen, wurde ein Profil an der unbeschädigten Oberfläche als Referenz ausgewählt. Seine Länge beträgt 150 $\mu\text{m}$  und ist bei einer Kontaktkraft von 20 $\mu\text{N}$  ermittelt worden (Abb. 53a). Nach einem Preprofil (von 25 $\mu\text{m}$ , Abb. 53b) wurde die Probe geritzt mit Ritzgeschwindigkeit von 1 $\mu\text{m/s}$  zu einer Ritzlänge, die 100 $\mu\text{m}$  beträgt. Dabei wird die normale Kraft  $F_N$  mit der zunehmenden Rate von 1mN/s bis zu  $F_{N\max}=100\text{mN}$  kontinuierlich erhöht (siehe Abb. 53c).

In der Position der Ritzende wird die normale Kraft der Profilkraft auf 20 $\mu\text{N}$  verringert, wobei der sogenannten Post-Ritz mit einer Länge von 25  $\mu\text{m}$  entsteht (siehe Abb. 53d).

Dann wird das Profil der geritzten Oberfläche (siehe Abb. 53e) und die Ritztiefe in jeder Position detektiert.

Während der kompletten Messungen wurden die Normalkraft des Indenters  $F_N$ , der Abstand des Indenters  $h_N$ , die Tangentialkraft  $F_T$  in x- und y- Position, sowie die Testzeit simultan aufgezeichnet.

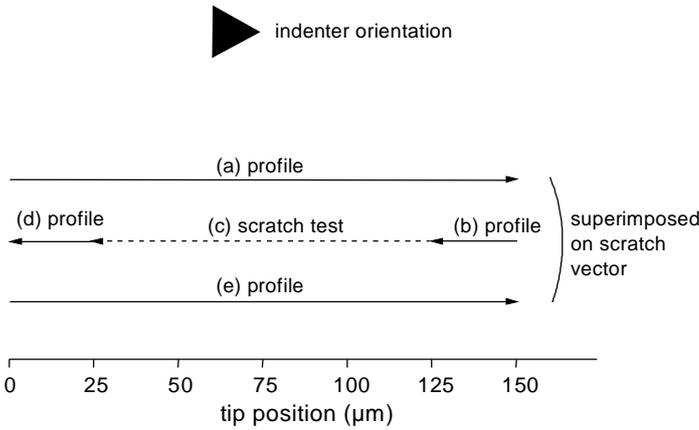


Abbildung 53 Format des Ritztests

## 4.1.1. Einfluss der unterschiedlichen Modifikationsverfahren auf die Oberflächenenergie

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

## 4.1. Oberflächencharakterisierung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Aktivierungsparameter auf den Kontaktwinkel, auf der chemische Oberflächenzusammensetzung sowie auf die Oberflächenstrukturen untersucht und diskutiert. Darüber hinaus wird ihre Einwirkung auf die Haftung abgeschiedener Metallschichten beschrieben.

## 4.1.1. Einfluss der unterschiedlichen Modifizierungsverfahren auf die Oberflächenenergie bzw. den Randwinkel

Durch die Plasmamodifizierung werden die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und der Kontaktwinkel verändert und damit eine Verbesserung des Benetzbarkeit des Polymers erzeugt. Die variierbaren Prozessparameter stellen die gewählten Prozessgase und die Prozesszeit dar (Tabelle 9).

Zur Charakterisierung dienen Randwinkelmessungen durch ein Goniometer, wobei als Testflüssigkeit bidestilliertes Wasser ( $\gamma_v=72,80$  mN/m) verwendet wurde.

Zur Auswertung der Oberflächenspannung wurde am Ende auch die *Iteration nach Neumann* (siehe Gl. 32) herangezogen.

## 4.1.1.1. ND- Plasmabehandlung und Kontakwinkelländerung

Die Plasmabehandlung- und -polymerisation wurden entsprechend den Parametern (Tabelle 9 und 11) auf den Substraten COC und PC ausgewandt. Dabei waren bei der Plasmabehandlung die Prozessgase und die Prozesszeit die zu variierenden Größen. Bei den Plasmapolymerisationsverfahren wurde nur das Polymerisat gewechselt (siehe Tabelle 11).

Als Ergebnis der ND- Plasmabehandlung konnte die Benetzbarkeit der Substrate erhöht werden, was sich in der Verringerung des Randwinkels ( $\theta$ ) bzw. der Erhöhung der Oberflächenspannung ( $\gamma$ ) widerspiegelte (siehe A1 und Abb. .54).

Die detaillierten Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 im Anhang A1 und Anhang A2 aufgeführt.



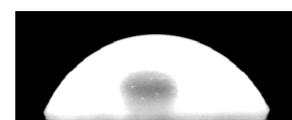
COC6017 unbehandelt  
( $\theta=91,2^\circ$ )



COC 6017 30sO<sub>2</sub>  
( $\theta=40,6^\circ$ )



COC 6017 60sAr+60sO<sub>2</sub>  
( $\theta=39,9^\circ$ )



COC 6017 HEMA  
( $\theta=54,6^\circ$ )



COC 6017 AA  
( $\theta=45,4^\circ$ )

**Abbildung 54** Tropfen aus bidestilliertem Wasser auf modifizierten COC 6017-Oberflächen

Durch die entsprechenden Sauerstoff- oder Kombinationplasmabehandlungen sind folgende Änderung im Randwinkel bei allen Substratmaterialien festgestellt worden (siehe Tabelle 13.2).

4.1.1. Einfluss der unterschiedlichen Modifikationsverfahren auf die Oberflächenenergie

**Tabelle 13.2** Veränderung an den Randwinkel bzw. die Oberflächenspannung durch die ND-Plasmabehandlung

Material	$\Theta$ [°]	$\gamma$ [mN/m]
COC 6017-unbehandelt	92,2	27,9
COC 6017-30sO <sub>2</sub> -Plasma	40,6	59,0
COC 6017-60sAr+60sO <sub>2</sub>	36,7	59,6
COC 8007-unbehandelt	90,5	28,9
COC 8007-30sO <sub>2</sub> -Plasma	30,8	64,1
COC 8007-60sAr+60sO <sub>2</sub>	36,7	59,5
PC unbehandelt	87,2	31,0
PC-30sO <sub>2</sub> -Plasma	42,7	57,9
PC-60sAr+60sO <sub>2</sub>	41,5	59,1

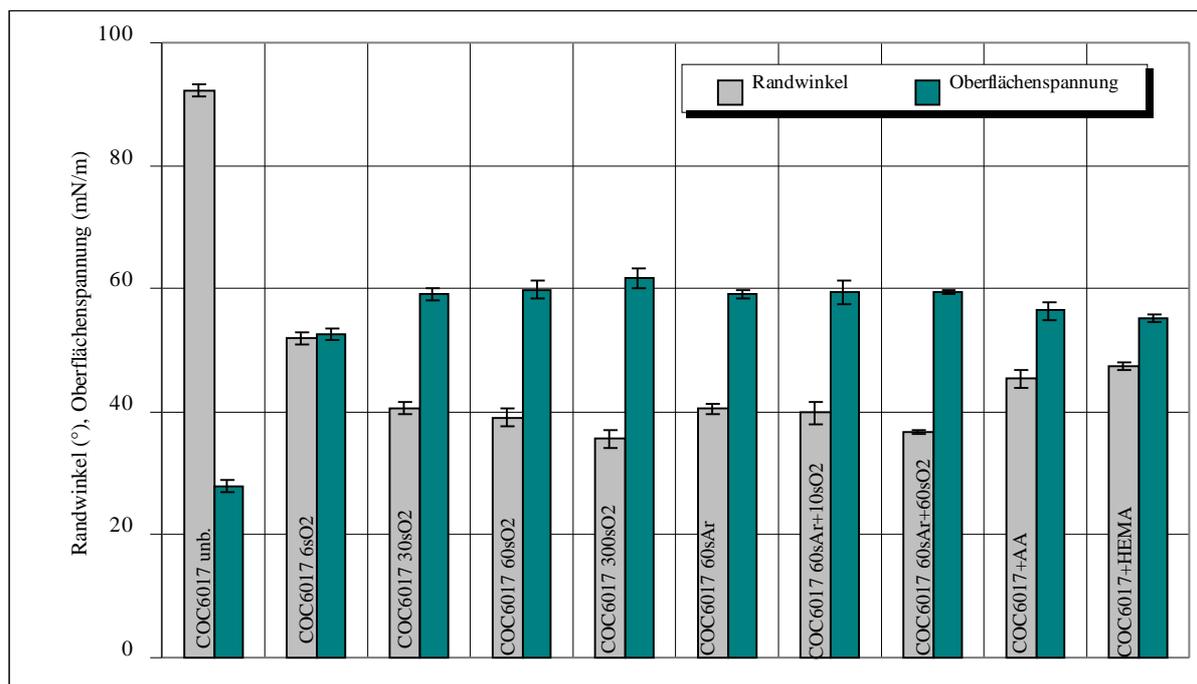
Bei den Untersuchungen bezüglich der Randwinkel unterschiedlicher Substratmaterialien wurden unsignifikante Unterschiede festgestellt. Bezogen auf den gemessenen Randwinkel hat sich folgende Abstufung ergeben:

$$COC (Typ 8007) \geq COC (Typ 6017) > PC.$$

Die höchsten Oberflächenspannungen sind dementsprechend beim Material COC 8007 ermittelt worden. Die Unterschiede in diesen Werten können sowohl auf die Modifizierungen, als auch auf kleine Differenzen bei Herstellungsbedingungen, Taktizität und Funktionalität von Seitengruppen in gleicher Hauptkette liegen.

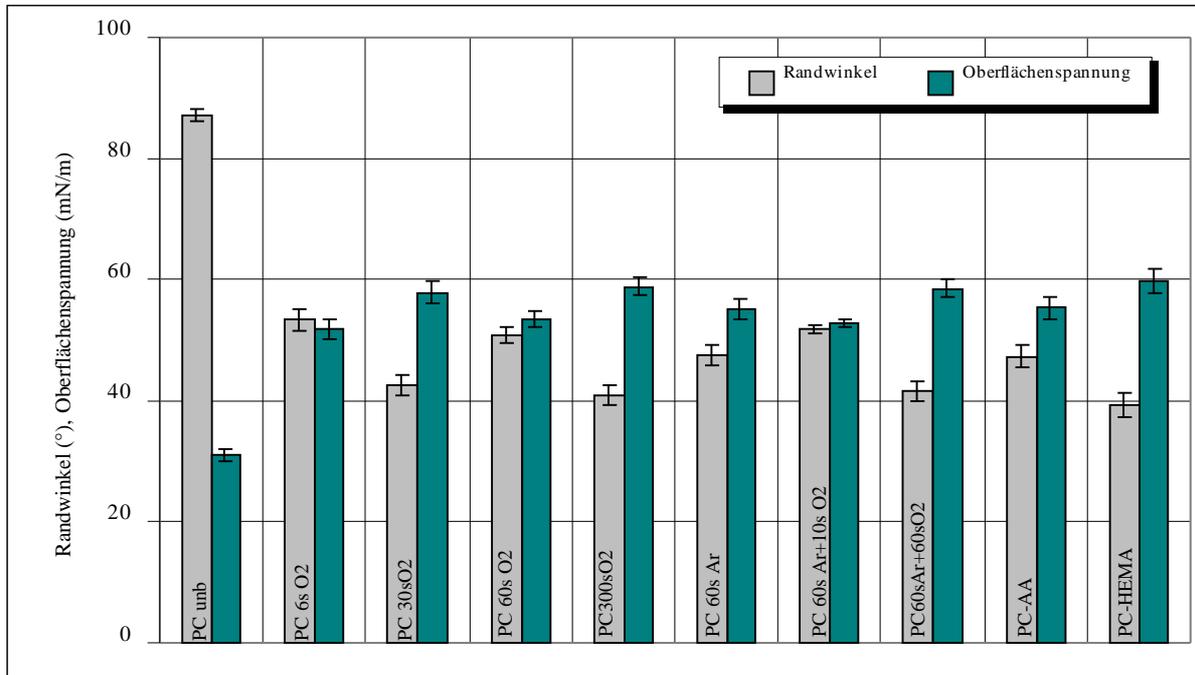
Die zugehörigen Oberflächenspannungen und Randwinkel werden für allensprechende Substratmaterialien im Hinblick auf die Parameteren: Plasmagas und Behandlungszeit ermittelt (siehe Abb. 55a-55c).

Die hier angegebenen Schwankungsbreiten geben die Standardabweichung von jeweils 10 Winkelmesswerten, umgerechnet auf die Oberflächenenergien, wieder.

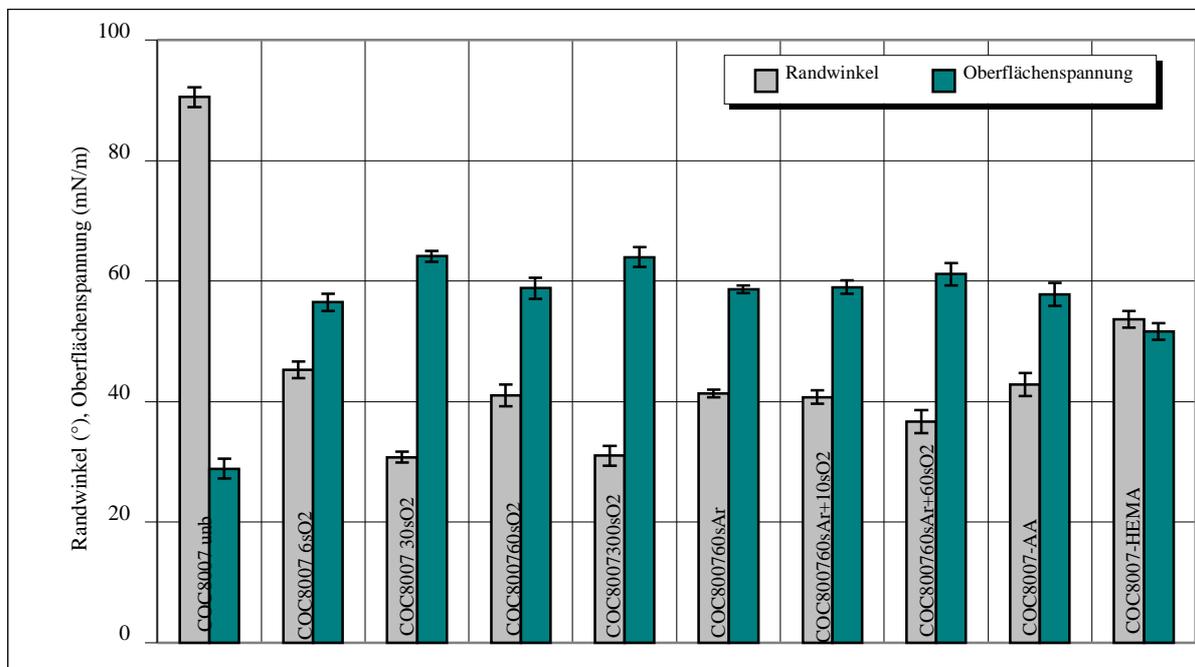


a)

4.1.1. Einfluss der unterschiedlichen Modifikationsverfahren auf die Oberflächenenergie



b)



c)

**Abbildung 55** Veränderung der Randwinkel und Oberflächenspannung durch die ND-Plasmabehandlung und Plasmapolymersation

Bereits nach 6 s der Sauerstoff-Plasmabehandlung wird im Durchschnitt ein um 40° bis 50° geringerer Randwinkel festgestellt. Nach weiteren 30 s sinkt der Kontaktwinkel nochmals um 5 bis 10°. Danach verkleinert sich der Kontaktwinkel nur ganz langsam für COC 6017. Im Gegensatz hierzu werden für die beiden anderen Substratmaterialien–COC 8007 und PC zunehmende Randwinkel bei 60 s Behandlungszeiten im Sauerstoffplasma gemessen.

#### 4.1.1. Einfluss der unterschiedlichen Modifikationsverfahren auf die Oberflächenenergie

Werden die Substrate bis zu 300 s im Sauerstoffplasma behandelt, so ist eine weitere Abnahme des Randwinkels möglich. Die ermittelte Werte sind mit denen einer 30 s im Sauerstoffplasma behandelten Probe vergleichbar.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen für Sauerstoff wurde eine kontinuierliche Verbesserung der Benetzbarkeit bei den Gasen Argon und dem Gaskombi aus Argon und Sauerstoff erst nach 60 s erreicht. Generell sind jedoch Prozesszeiten von mehr als eine Minute ineffektiv, da die Verlängerung keine gravierende Verbesserung bewirkt.

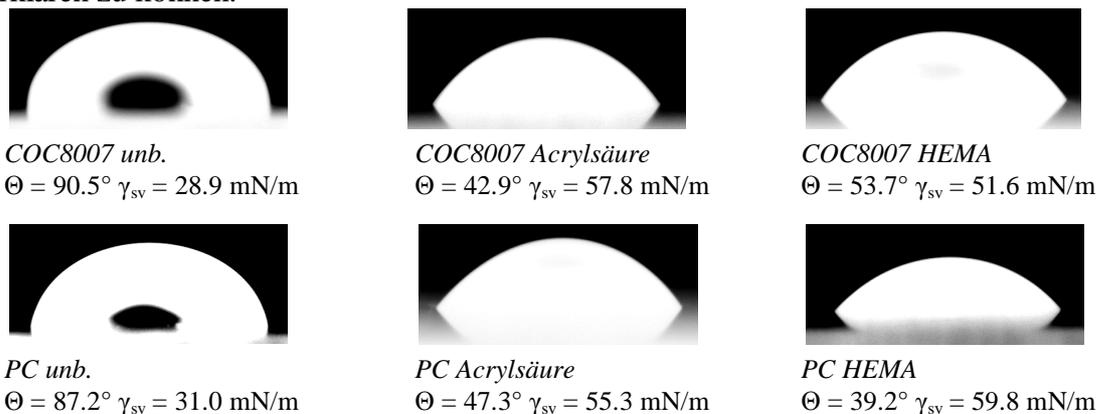
Die ermittelten Kontaktwinkelwerte der COC- und PC liegen nach einer Gaskombinationsbehandlung (Ar und O<sub>2</sub>) etwas höher als die von sauerstoffplasmabehandelten Proben, außer bei COC 6017 (wo die gemessene Werte für 30 s O<sub>2</sub> und 60 s Ar+10 s O<sub>2</sub>-Behandlungen gleich sind) - siehe Abbildung 55a und A1.

Die gezielte ND-Plasmabehandlung ermöglichtes, den an sich recht hydrophoben Polymeroberflächen einen höheren Grad der Hydrophilie zu verleihen. Als effektive Plasmabehandlung erweist sich die 60s Ar und 60s O<sub>2</sub>-Gaskombinationplasmabehandlung für alle drei Substrat-materialien.

#### 4.1.1.2. Haftvermittelnde Zwischenschichten aus Acrylsäure und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Kontaktwinkeländerung

Die abgeschiedenen Haftvermittlerschichten aus Acrylsäure und HEMA führen zu nährungsweise Halbierung der Randwinkelgröße. Für den Randwinkel ergeben sich Werte von 39° bis 54° (siehe A2 und Abb. 56). Darin zeigt sich hinsichtlich der Oberflächenspannung, dass eine HEMA-Zwischenschicht höhere Werte beim PC als beim COC erzielt. Im Gegensatz wird die hydrophilie der COC-Oberfläche nach der Abscheidung eines Acrylsäure-Zwischenschichts größer.

Der Einsatz weiterer Analyseverfahren (REM, AFM, XPS) zur Charakterisierung der Plasmapolymerschichte ist erforderlich, um den oben erwähnte Verhalten der Substrate erklären zu können.



**Abbildung 56** Tropfen aus bidistilliertem Wasser auf beschichtetem COC und PC

Die beiden Plasmapolymerschichten wurden durch Plasmapolymersation (Fragmentierung) aus entsprechenden flüssigen organischen Substanzen (HEMA und AA) erzeugt. Vorteil dieses Verfahrens ist die geringe notwendige Abscheidungstemperatur, so dass eine zusätzliche thermische Quelle nur für die Verdampfung des Monomers notwendig ist.

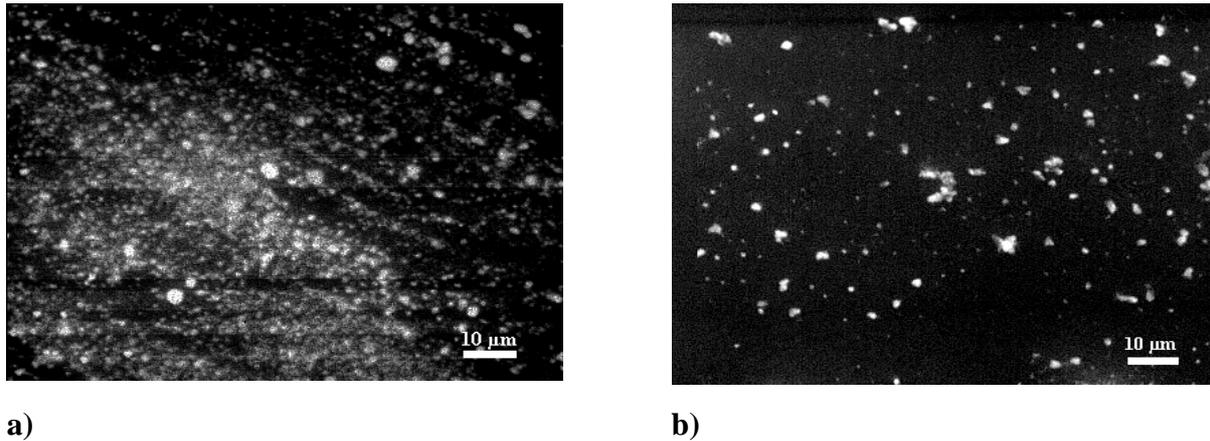
In der Regel [77] sind Plasmapolymere hochgradig vernetzt und besitzen keine thermoplastischen Eigenschaften mehr.

Zur Herstellung einer stark vernetzten, plasmapolymersierten Schicht mit einer hohen Abscheiderate müssen die Reaktionen, die im Plasma stattfinden, mit denen an der Oberfläche der Schicht in einem Gleichgewicht stehen. Wird im Plasma zuviel Leistung eingekoppelt, nimmt die Zahl der Reaktionen im Plasma zu. Auf diese Weise entstehen dort viele Polymere,

4.1.1. Einfluss der unterschiedlichen Modifikationsverfahren auf die Oberflächenenergie

die aber wieder fragmentiert werden, bevor sie die Substratoberfläche erreichen, so sinkt die Vernetzung der Schicht [37]. Die Teilchen, die die Oberfläche treffen, sind bereits vernetzt und besitzen keine freien Bindungen, um an mehreren Stellen an die bestehende Schicht anzukoppeln.

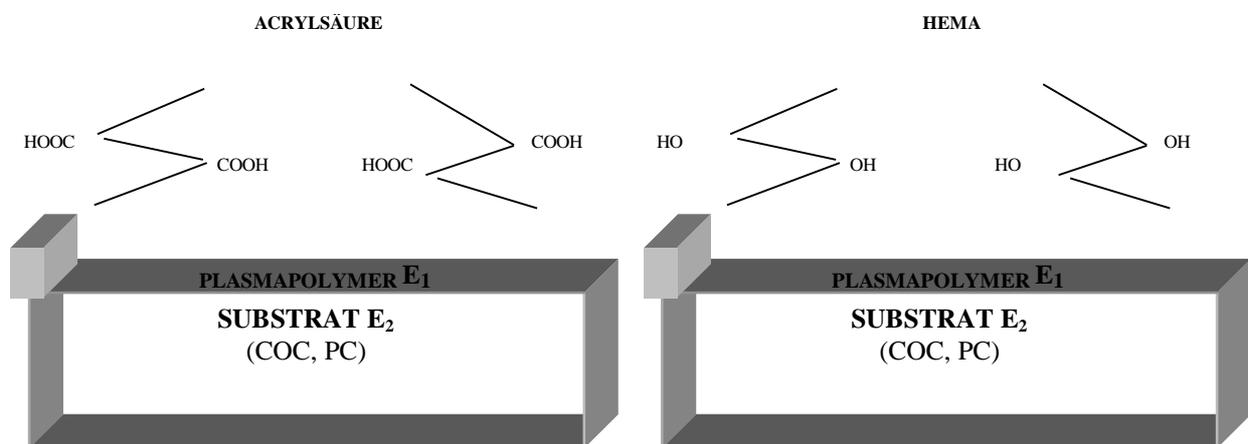
Im Gegensatz dazu wird bei niedrigen Leistungen nur ein geringer Teil des Monomers angeregt. Die nicht angeregten Monomere lagern sich als Restmonomere auf der Schicht ab und vernetzen nicht. Die letzteren bilden Partikel, die als Feinstaub auf die Schicht fallen und dort eingebaut werden (Abb. 57a und 57b).



**Abbildung 57** REM-Aufnahmen: **a)** COC 6017-Acrylsäure-Behandlungszeit beträgt 1 min, bei HF-Leistung von 100W; **b)** COC 6017-HEMA-Behandlungszeit beträgt 1 min, bei HF-Leistung von 100W

Eine Veränderung die Prozessparameter erhöht die Verweildauer der Monomere und führt entweder zu einer starken Verschiebung der Reaktionen in der Gasphase oder auf der Schichtoberfläche. Es entstehen dann die oben dargestellten feinstaubstrukturierten Filme [37].

Nach *Inagaki* [63] sind vier wichtige Merkmale in den mechanischen Eigenschaften (siehe Kapitel 2.7.4) dieser Plasmapolymere zu erwarten, die einen höheren Elastizitätsmodul besitzen und wie das Substratmaterial amorph sind. Durch die genutzten Plasmapolymerisationsbedingungen käme es zu keiner Vernetzung der Plasmapolymere. Der Plasmapolymer-Substrat-Verbund weist die folgende Struktur auf (Abb. 58):



**Abbildung 58** Modell der Plasmapolymer-Zwischenschicht nach Literaturquellen [63, 191]

**4.1.1. Einfluss der unterschiedlichen Modifikationsverfahren auf die Oberflächenenergie**

In der Literatur ist belegt, dass für eine genügende Schichthaftung auf Kunststoffen (z. B. PP, PE) eine hohe Oberflächenenergie erforderlich ist. Dies ist jedoch eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung [4, 8, 78].

Durch die ND-Plasmabehandlung (Ar+O<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>-Plasma) konnte die Benetzbarkeit aller drei Substratmaterialien verbessert werden, was sich in immer zunehmende Oberflächenspannung, bzw. in einem abnehmenden Randwinkel widerspiegelt.

Als optimale Parameteren der ND-Behandlung hinsichtlich der Verbesserung der Hydrophilie haben sich für alle drei Substratmaterialien ergeben:

§ 30 s Sauerstoff-Plasma

§ 60 s Ar + 60 s O<sub>2</sub> -Plasma

Die erhaltenen Oberflächenspannungswerte der Plasmapolymerschichten liegen im Bereich der ND-plasmabehandelten Proben und somit ist im Hinblick auf die Thermodynamische Adhäsionstheorie mit einer relativ guten Haftung der beiden Plasmapolymere zu rechnen.

Die Höhe der Oberflächenenergie ist aber für eine Beurteilung der nachträglich abgeschiedenen Beschichtungen und deren Haftung nicht allein aussagekräftig.

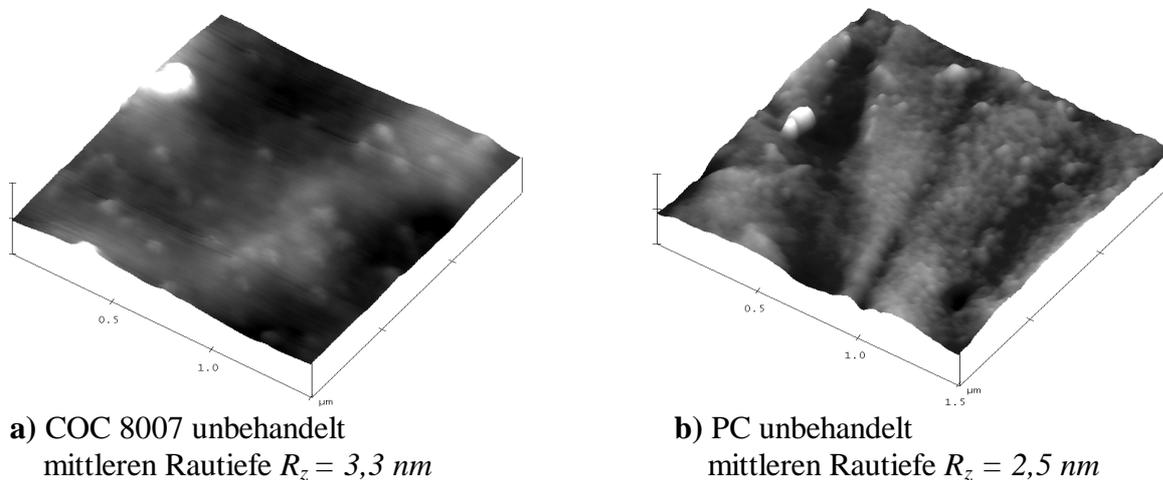
## 4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM

## 4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie durch Einwirkung von unterschiedlichen Plasmamodifizierungsverfahren (Rasterkraftmikroskopie AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) bot die Möglichkeit optischer Erfassung der modifizierten Probe sowie die Bestimmung deren Oberflächenrauheit. So kann die erhöhte Haftfestigkeit im Polymer-Metall-Verbund durch Aufrauung (Vergrößerung die spezifische Oberfläche in  $nm$ -Bereich) der Substratoberfläche erklärt werden. Ein weiterer Effekt, der durch AFM untersucht werden kann, ist der Degradationseffekt (Bildung niedermolekular Spezies-LMWOM) der Kunststoffoberfläche durch Einwirkung der VUV-Strahlung des Plasmas.

AFM-Analysen erfolgten an allen drei Substratmaterialien (COC 8007, COC 6017 und PC) auf jeweils unbehandelten, im ND-Plasma modifizierten Proben (alle Behandlungszeiten und Plasmagase) und auf den Plasmapolymerschichten aus Acrylsäure und HEMA.

Um eine möglichst hohe laterale Auflösung zu erhalten, wurde die Größe des Scanbereichs auf  $1,5 \times 1,5 \mu m$  eingeschränkt. Dazu wurden neben den Höhenprofilbildern auch Dreidimensionale Höhenprofile angefertigt. Die Messung der Oberflächenrauheit erfolgte an den Höhenprofilen. Die grafischen Darstellungen der Rauheitswerte sind in Abbildung 60 dargestellt (Abb. 60).



**Abbildung 59** AFM-Höhenprofil (3D)-Aufnahmen, “tapping mode“,  $1,5 \times 1,5 \mu m^2$  Scanbereich, unbehandelte Substratmaterialien

Die Unterschiede in der gemittelten Rautiefe der unbehandelten Substrate waren hauptsächlich auf die Herstellungsbedingungen zurückzuführen. Unterschiedliche Verarbeitungstemperaturen während des Spritzgusses erzeugen die gleiche Grundrauheit, sind aber durch eine hohe Anzahl an Oberflächenebenenheiten bei den Substratmaterialien gekennzeichnet (siehe Abb. 59). Die unbehandelte Oberfläche ist insgesamt relativ glatt mit einer mittleren Rautiefe  $R_z$  von 3 nm.

Die Behandlung aller drei untersuchten Materialien im ND-Plasma führt zu Veränderungen in der Oberflächentopographie. Dies wird aus den AFM-Aufnahmen als auch durch Querschnitte der Höhenprofil-AFM- Aufnahmen deutlich.

Die erhaltenen Rauheitsprofile und die dazugehörige mittlere Rautiefe  $R_z$  und maximale Rautiefe  $R_{max}$  sind in Abbildung 60 zusammengefasst.

4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM

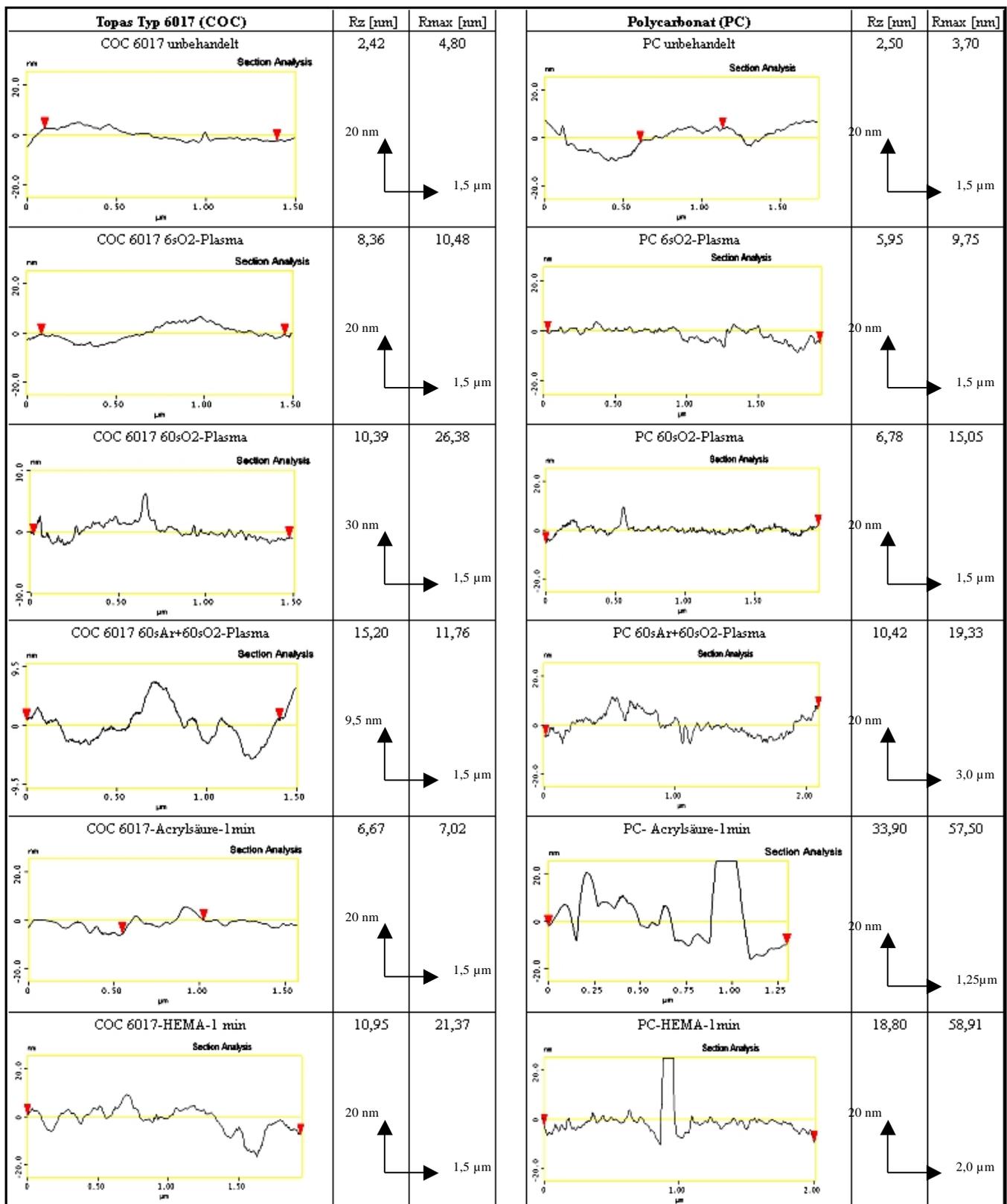


Abbildung 60 Querschnittanalyse von 1,5 x 1,5 μm<sup>2</sup>-Flächen im “tapping mode“, AFM-Aufnahmen einer Topas (Typ 6017)-COC Probe, (links) und einer Polycarbonat-Probe vor und nach der Plasmabehandlung und Plasmapolymerisation

**4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM**

Allerdings stellen die gemessene gemittelte Rautiefewerte keine absoluten Werte dar, da sie nur auf eine Länger von 1,5 µm erfasst wurden und einen zufällig gewählten Ausschnitt der Oberfläche repräsentieren. Sie ermöglichen aber die Ermittlung der durchschnittlichen Oberflächenstrukturgrößen (Tiefe und Breite), die durch die Plasmabehandlung (Plasma-polymerisation) entstanden sind.

**Tabelle 13.2** Aus AFM-Querschnittanalysen ermittelte durchschnittliche Geometrie der Oberflächenstrukturen von COC- und PC-Proben vor und nach verschiedenen Plasma-modifizierungen

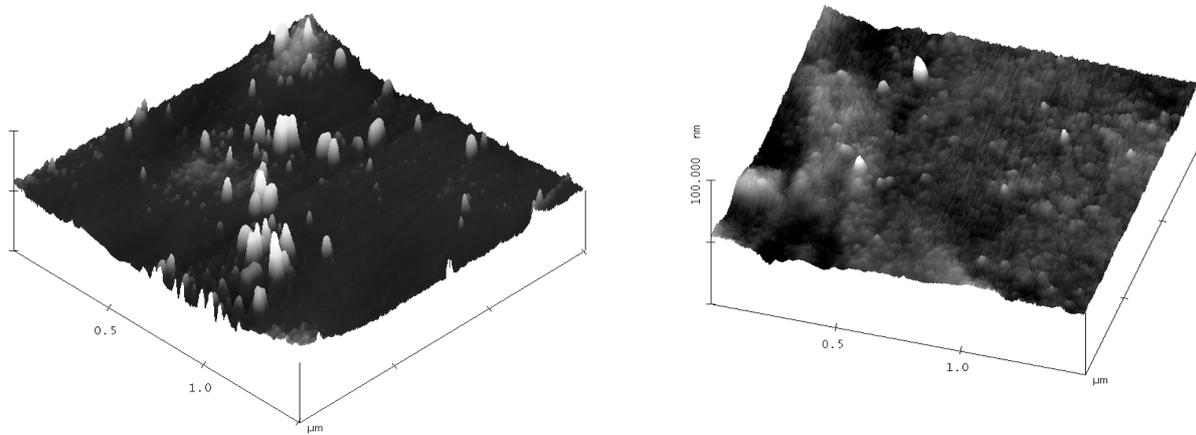
<i>Probe</i>	<i>Modifizierungsverfahren</i>	<i>durchschnittliche Strukturtiefe [nm]</i>	<i>durchschnittliche Strukturbreite [nm]</i>
<b>COC 6017</b>	unbehandelt	2	30
	6 s O <sub>2</sub>	6	<b>120</b>
	60 s O <sub>2</sub>	20	50
	60 s Ar + 60 s O <sub>2</sub>	9	<b>100</b>
	Acrylsäure	5	50
	HEMA	8	55
<b>PC</b>	unbehandelt	4	45
	6 s O <sub>2</sub>	4	<b>35</b>
	60 s O <sub>2</sub>	10	29
	60 s Ar + 60 s O <sub>2</sub>	9	<b>48</b>
	Acrylsäure	30	60
	HEMA	25	35

Wie aus Tabelle 13.2 ersichtlich ist, werden Strukturen mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 100/120 nm und einer Tiefe von 6/9 nm nach einer Sauerstoff- und -Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung auf der COC-Oberfläche erzeugt. Bemerkenswert sind hierbei die Unterschiede zu der identisch-behandelten PC-Probe; die auf PC beobachteten Strukturen sind um einen Faktor ca. drei kürzer (aber gleich tiefer).

Die größten Veränderungen hinsichtlich der Oberflächentopographie (siehe Abb. 60) zeigt bei PC einen Haftvermittler aus Acrylsäure, dagegen beim COC eine kurze Sauerstoff- oder Ar+O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung.

Durch die Verwendung des reaktiven Plasmagases *Sauerstoff* wird die Kunststoffoberfläche bevorzugt geätzt und dadurch entsteht eine Vergrößerung der Oberflächenrauheit. Hierbei wird deutlich, dass die COC-Oberfläche eine stärkere Änderung in der Rautiefe im Vergleich zur Polycarbonatoberfläche nach kurzer Plasmabehandlungszeit erfährt. Die morphologische Aufrauung (im nm-Bereich) der Oberfläche durch Einwirkung des Sauerstoffplasmas ist im dreidimensionalen Höhenprofil der jeweiligen COC- und PC-Proben deutlich zu erkennen (Abb. 61a und 61b).

## 4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM



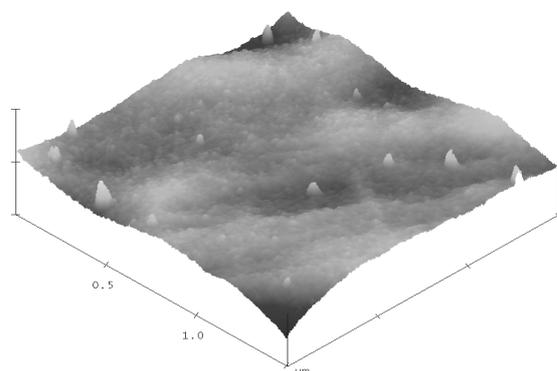
a)

b)

**Abbildung 61** AFM 3D-Höhenprofil-Aufnahmen, “tapping mode“,  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  Scanbereich nach unterschiedlicher Sauerstoff-Plasmabehandlung: **a)** COC 6017-60 s  $\text{O}_2$ , **b)** PC-60 s  $\text{O}_2$

Das Prozessgas Sauerstoff führt zu einer verstärkten Aufrauung bis zur Behandlungszeit von 60 s, was stärker für die behandelte COC-Probe ausgeprägt ist (siehe Abb. 61a und 61b). Bei einer 60 s dauernden Sauerstoffplasmabehandlung wird der größte Mittelwert der Rautiefe ( $R_z$ ) ermittelt. Mit Zunahme der Behandlungszeit im Sauerstoff bis zu 300 s nimmt die Rauheit ab und erreicht näherungsweise den gemittelten Wert (um 3,4 nm) wie bei den unbehandelten COC-Proben. Dies legt die Vermutung nahe, dass für die untersuchten Substratmaterialien eine Behandlungszeit von 60 s ausreichend ist (Vergleichmäßigung der Oberflächentopographie). Deutlich wird dies an den Oberflächenspannungen (Tabelle A1), die bereits nach 6 s Behandlungszeit einen signifikanten Anstieg zeigen. Mit der Sauerstoffmodifizierung über 60 s Behandlung wird allerdings keine Verringerung der Oberflächenspannung registriert (siehe Abb. 55 und A1). Demnach wird die Benetzbarkeit, selbst durch eine drastische Veränderung der Oberflächentopographie nicht beeinflusst.

Eine Erhöhung der Zeit in Sauerstoffplasmabehandlung führt zum sogenannten Phänomen der „Überbehandlung“ (siehe Abb. 62), die sich in einer übermäßigen Ausbildung kurzketziger, oxidierter Materialien, sogenannter niedermolekularer Spezies (LMWOM) an der Oberfläche widerspiegelt [4]. Die entstehenden niedermolekularen Spezies werden auf der Substratoberfläche laut Liston [47] als flüssige Tropfen, bzw. feste Trümmer abgelagert (siehe Abb. 62).

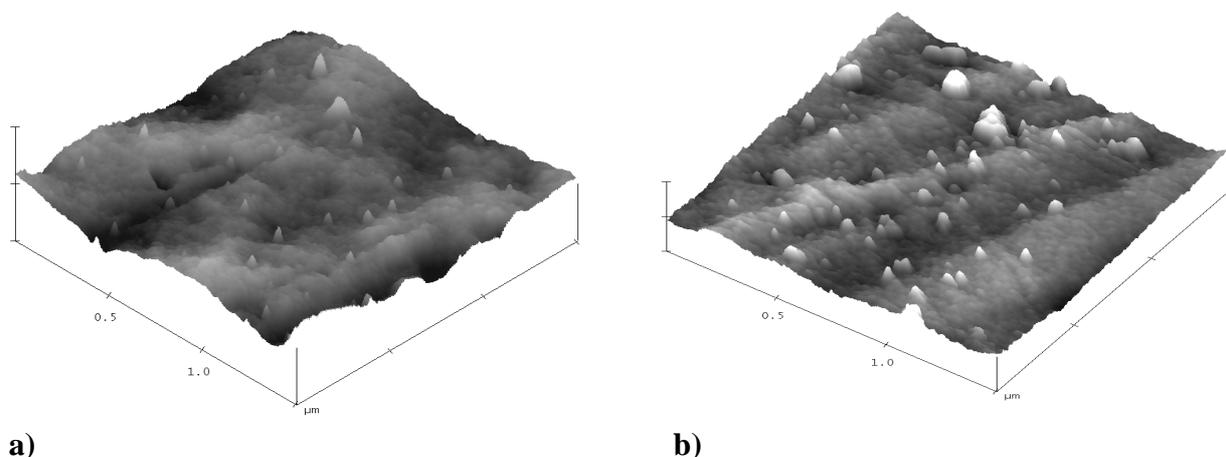


**Abbildung 62** AFM-3D-Höhenprofil-Aufnahme für COC 6017 Probe-300s  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung, “tapping mode“,  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  Scanbereich

## 4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM

Bei der Ätzung, die durch eine Sauerstoffplasmabehandlung verursacht wird, und die zu einer Veränderung der Polymeroberfläche führt, sind grundsätzlich drei Effekttypen zu unterscheiden: Primäreffekte, Sekundäreffekte und Tertiäreffekte, wobei die Sekundäreffekte von großer Bedeutung sind. Sie stellen ein unvermeidbares Phänomen von Oberflächenveränderungen dar, die durch Ionenbeschuss im Plasma erzeugt werden. Laut Literaturquellen [79] werden dabei die typischen Strukturen wie Löcher (Pits) sowie Pyramiden erzeugt. Ähnliche Oberflächenstrukturen wurden auch bei Sauerstoffmodifizierten COC- und PC-Proben festgestellt.

Noch als beim PC sind beim COC die Veränderungen der Oberflächenstrukturen bei einer *Kombinierten Plasmabehandlung* ( $Ar+O_2$ ) ausgeprägt. Als Ergebnis der Modifizierungsverfahren mit der Gaskombination ist eine gleichmäßige Oberflächenstruktur zu erkennen (Abb. 63a und 63b). Ein Maximum der gemittelten Rautiefe (um 15 nm, siehe Abb. 60) wurde für die COC-Probe mit diesen Modifizierungsverfahren erreicht. Durch die beiden Gase wurde die Oberfläche des jeweiligen Materials erst vernetzt (Ar) [4]. Wie bei allen Edelgasen führt das Argon zur Vernetzung der Oberfläche (CASING, siehe Theoretischer Teil, Kap. 2.6.1.1), aber zu keinem Einbau funktioneller Gruppen, da sie (Argonatome) nicht mit Polymeroberflächen reagieren. Durch das Ar-Plasma wird die Oberfläche nicht nur vernetzt, sondern es entstehen freie Radikale, die wiederum nicht mit den Argonatomen reagieren. Diese freien Radikale standen somit dem anschließend verwendeten Sauerstoffgas zu Verfügung. So wird vermutet, dass eher eine reaktivausfähige Oberfläche erzeugt wird, im Gegensatz zu einer reinen Sauerstoffplasmabehandlung. Die deutlichen Zeichen der Ätzung wurden bereits nach 10 s nachträglicher Behandlung mit Sauerstoff für COC und nach 60 s  $O_2$  bei PC festgestellt.



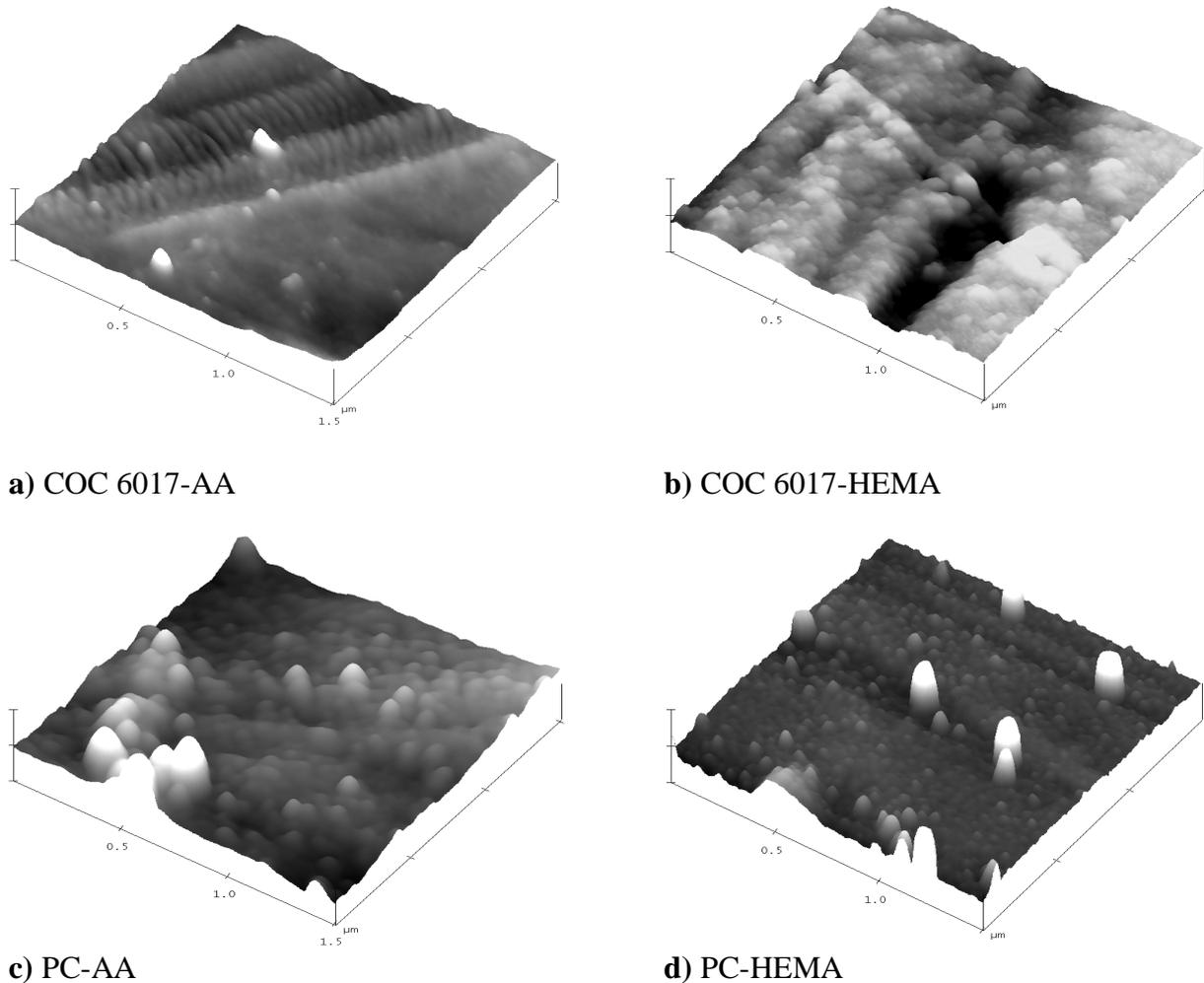
**Abbildung 63** AFM-3D-Höhenprofil-Aufnahmen, “tapping mode“,  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  Scanbereich nach Argon- und Sauerstoff-Plasmabehandlung: **a)** COC 6017-60 s Ar+10 s  $O_2$ , **b)** PC-60 s Ar+60 s  $O_2$

Im Falle der reinen *Argonplasmabehandlung* muss es gemäß dem veröffentlichten Stand der Wissens [8] erst zu einer Einebnung der Substratoberfläche kommen, da Argon wie alle Edelgase eine Vernetzung des Oberflächenreliefs bewirkt (CASING) und somit zur Ausbildung neuer kovalenter Bindungen und größere Polymerstrukturen führt (sehen Kap. 2.6.1.1).

Mittels Rasterkraftmikroskopie wurden die nach einer Behandlungszeit von 60 s erhaltenen Plasmapolymerschichten (Leistung der HF-Quelle jeweils 100 W) des Monomers Acrylsäure und HEMA untersucht. In beiden Fällen erfolgte eine Vorbehandlung im HF-Plasma (100W) mit Sauerstoff für 60s.

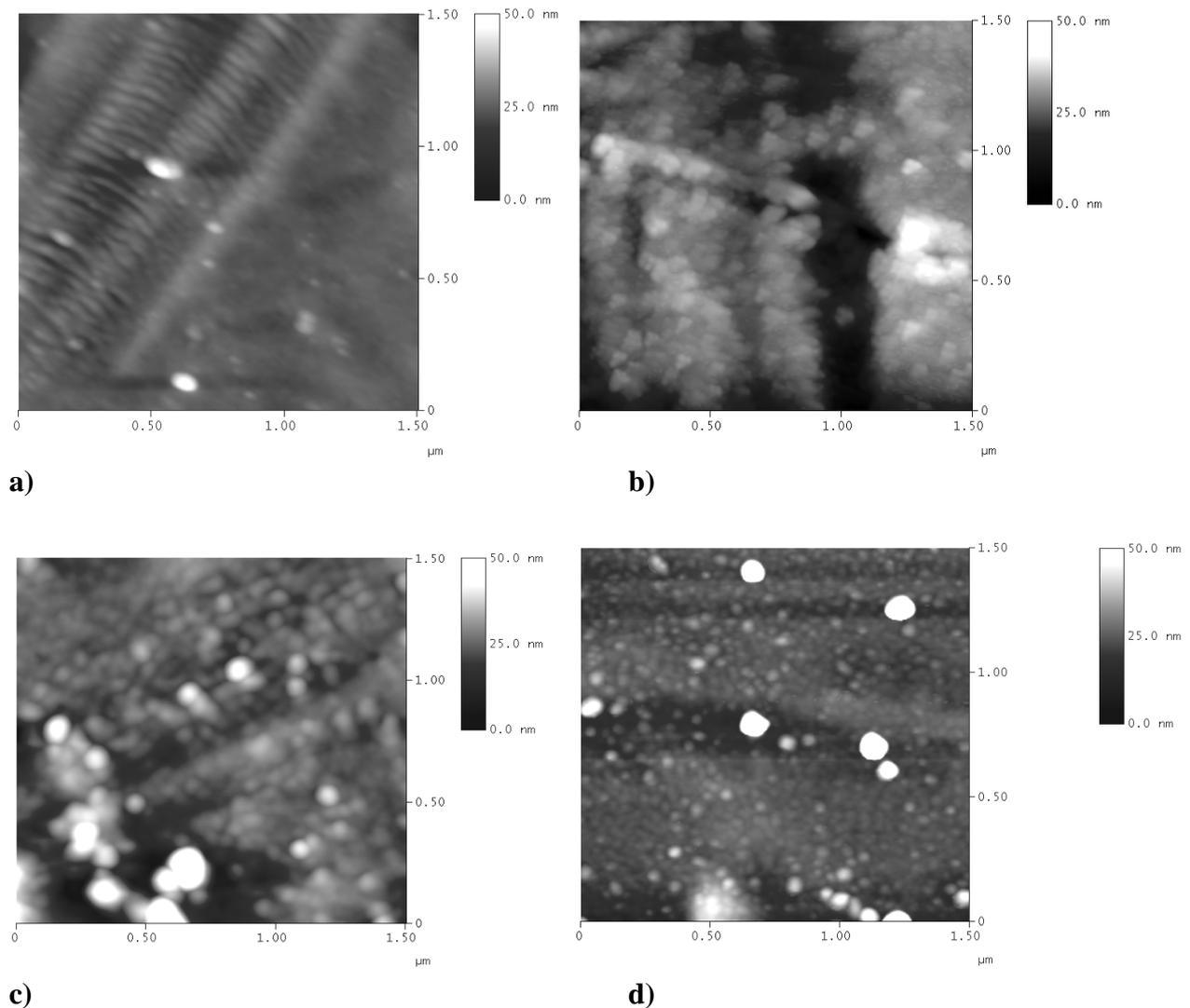
**4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM**

Durch die Randwinkelmessungen in früher durchgeführten Arbeiten an PP [4, 8] wurde festgestellt, dass die Benetzbarkeit der Plasmapolymerschichten unabhängig von der Behandlungszeit und der HF-Leistung war. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass bereits nach einer kurzen Behandlungszeit eine geschlossene Schicht auf dem Substrat erzeugt wurde. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abb. 57) der beiden abgeschiedenen Plasmapolymerschichten nach 60 s Behandlungszeit bestätigen allerdings nicht diese Hypothese bei COC. Das Höhenprofil der AFM-Aufnahmen hingegen erlaubt durch die größere AFM-Auflösung die Beobachtung einer vollständigen Schichtmorphologie (siehe Abb. 64b und 64d).



**Abbildung 64** AFM-Aufnahmen (3D-Höhenprofil) nach Plasmapolymerisation mit Acrylsäure und 2-Hydroxymethylmethacrylat (HEMA), “tapping mode“, 1.5 x 1.5μm<sup>2</sup> Scanbereich: **a)** COC (Typ 6017)-Acrylsäure-1 min-100W HF-Plasma; **b)** COC (Typ 6017)-HEMA-1 min-100W HF-Plasma; **c)** PC-Arcyläure-1 min-100W HF-Plasma; **d)** PC-HEMA-1 min-100W HF-Plasma

## 4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM



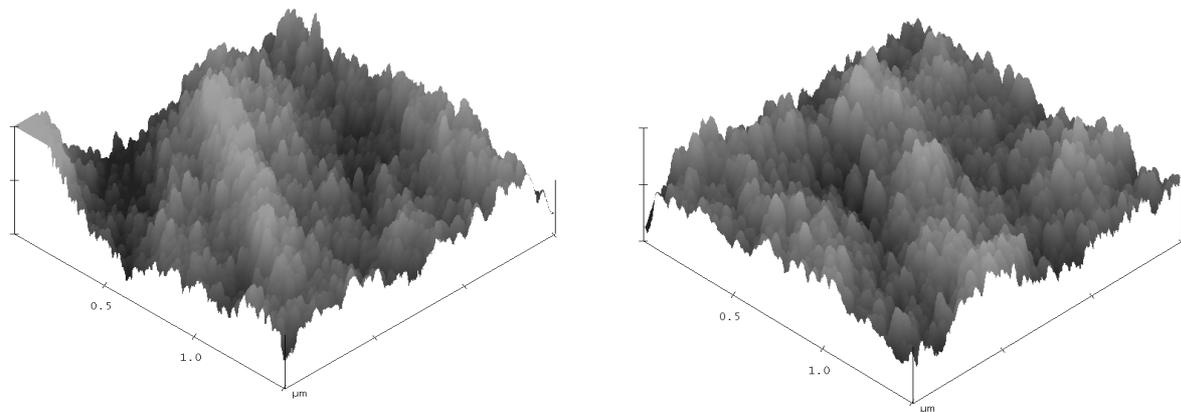
**Abbildung 65** AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) nach Plasmapolymerisation mit Acrylsäure und 2-Hydroxymethylmethacrylate (HEMA), "tapping mode",  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  Scanbereich: **a)** COC (Typ 6017)-Acrylsäure-1 min-100W HF-Plasma; **b)** COC (Typ 6017)-HEMA-1 min-100W HF-Plasma; **c)** PC-Arcyläure-1 min-100W HF-Plasma; **d)** PC-HEMA-1 min-100W HF-Plasma

Im Höhenprofil der AFM-Aufnahmen konnte eine wesentlich dichtere Schicht aus HEMA für beide Substratmaterialien festgestellt werden (Abb. 64b und 64d sowie Abb. 65b und 65d). Die helleren Bereiche, die auf der Abb. 64 und 65 zu sehen sind, stellen die Regionen dar, wo die Plasmapolymerkonzentration höher wird. Daraus ergaben sich relativ hohe Rauheitswerte, wie in Abbildung 60 zu erkennen ist. Der Effekt der Vergrößerung der Oberflächentopographie stellt sich als stärker ausgeprägt für abgeschiedene Plasmapolymere auf den Polycarbonatsubstraten (siehe Abb. 60) dar. Bemerkenswert sind hierbei die Unterschiede in der Rauheitstiefe der identisch mit dem Plasmapolymer behandelten COC- und PC-Proben. Deutlich abgeformte staubförmige Strukturen sind insbesondere aus der Abb. 64c und 64d zu erkennen, die eine Tiefe von ca. 30 nm besitzen und ganz nahe aneinander liegen und so die Anwesenheit einer vollständigen körnerförmigen Schicht nachweisen.

Aus der in Tab. 13.3 dargestellten AFM-Querschnittanalyse der Plasmapolymerschichten wurden bei den COC insgesamt kleineren Strukturen als beim PC festgestellt. Deutlich zu erkennen sind die relativ großen Körner bei Acrylsäureschichten, die auf eine niedrige Abscheiderate dieses Monomers zurückzuführen sind.

4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM

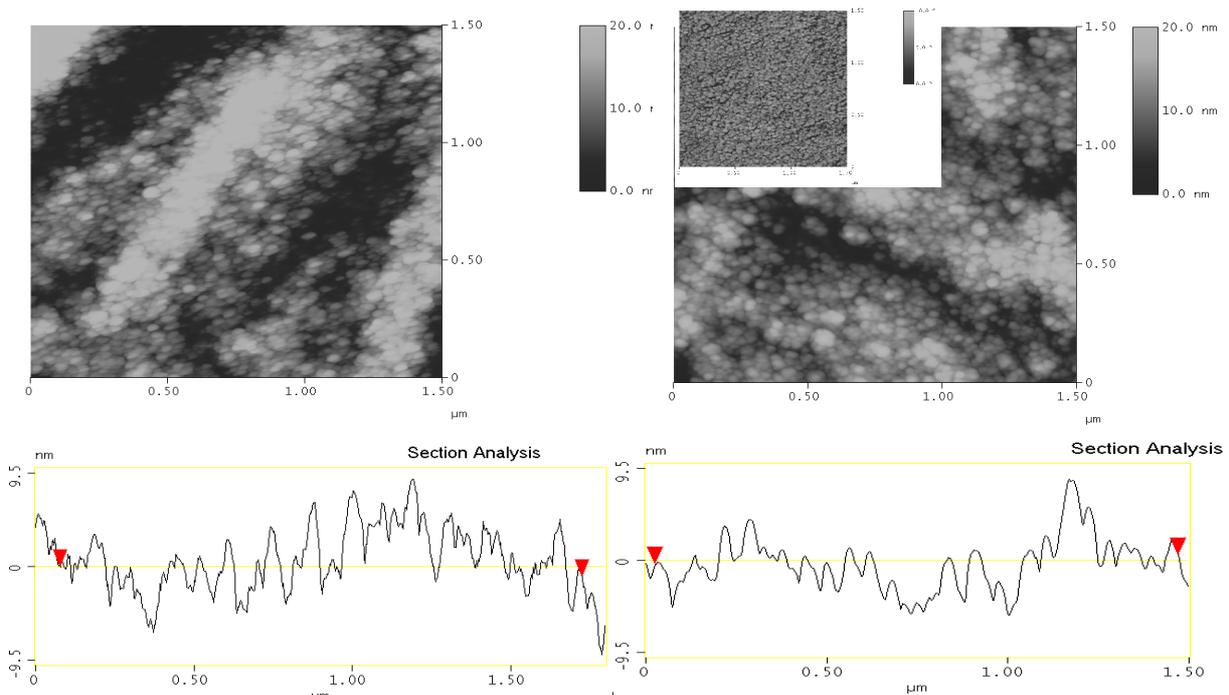
Als ein weiterer anorganischer Haftvermittler dient eine SiO<sub>2</sub>-Schicht, der durch Plasma-Ionen-Gestützte-Bedampfung (engl. PIAD) auf der COC Oberfläche aufgebracht wurde. Dabei wird die Schichtdicke (1 und 2 µm) variiert. Die beiden aufgedampften Oxidschichten zeigen eine vollständige Schichtstruktur, wobei die größeren Rauheitswerte bei der dünneren (1 µm) SiO<sub>2</sub>-Schicht gemessen wurden (siehe Abb. 66 und Abb. 67).



a) 1µm SiO<sub>2</sub> auf COC (Typ 6017)

b) 2µm SiO<sub>2</sub> auf COC (Typ 6017)

**Abbildung 66** AFM-Aufnahmen (3D-Höhenprofil) nach Elektronenstrahlverdampfung (ESV)-Ionenstützung von a) 1 µm SiO<sub>2</sub> und b) 2µm SiO<sub>2</sub> Schichten auf COC (Typ 6017), “tapping mode“, 1.5 x 1.5 µm<sup>2</sup> Scanbereich



$R_z = 10.9 \text{ nm}$ ,  $R_{max} = 14.5 \text{ nm}$

a) 1µm SiO<sub>2</sub>

$R_z = 7.9 \text{ nm}$ ,  $R_{max} = 13.7 \text{ nm}$

b) 2µm SiO<sub>2</sub>

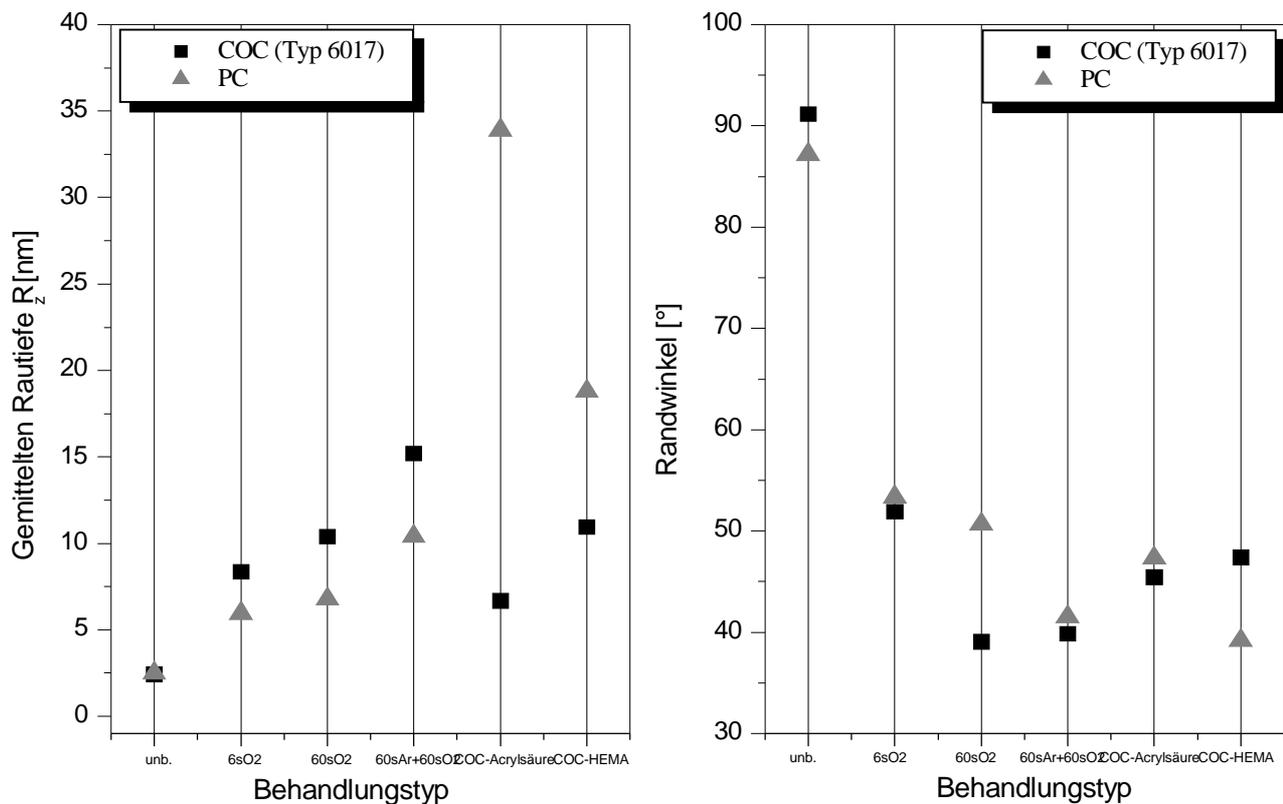
**Abbildung 67** AFM- Aufnahmen (Höhenprofil) und zugehörige Querschnittsanalyse nach Elektronenstrahlverdampfung (ESV)-Ionenstützung von a) 1µm SiO<sub>2</sub> und b) 2µm SiO<sub>2</sub> Schichten auf COC (Typ 6017), “tapping mode“, 1.5 x 1.5 µm<sup>2</sup> Scanbereich

4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM

Nach *Munzert* [2] kann die abgeschiedene SiO<sub>2</sub>-Schicht als VUV-Schutz oder nur als einfache Schutzschicht dienen, wenn sie eine bestimmte Schichthaftung und Mindestdicke besitzt. Daraus ergab sich die Motivation, solche Schichten als Haftvermittler in Verbundsystemen einzusetzen, um die Haftfestigkeit des gesamten Verbunds zu erhöhen.

Hinsichtlich der Adhäsionstheorie zur Erhöhung der Adhäsion kann die mechanische Verankerung (Vergrößerung der spezifischen Oberfläche) verantwortlich sein.

Im Folgenden wird diskutiert, welchen Einfluss die einzelnen Modifizierungen auf die Adhäsion haben.



**Abbildung 68** Zusammenhang zwischen der gemittelten Rautiefe ( $R_z$ - mittels AFM bestimmt) und dem Kontaktwinkel

Aus Abb. 68 kann geschlossen werden, dass durch die Plasmabehandlungen eine Zunahme der Mikrorauheit und somit der spezifischen Oberfläche erfolgt. Somit kann ein Beitrag zur Erhöhung der Adhäsion durch mechanische Verankerung geleistet werden.

Bezieht man sich nur auf die Randwinkel und AFM- Messungen, so müsste die PC-Oberfläche bessere Adhäsionseigenschaften als die beiden Polycycloolefine besitzen und bevorzugt mit dem Metall ein Verbund durch mechanische Verankerung bildet.

**Mittels der Rasterkraftmikroskopie konnte für alle untersuchten Substratmaterialien eine Veränderung in der Oberflächentopographie, sowohl durch die ND-Plasmabehandlung als auch durch die Abscheidung haftvermittelnder Schichten festgestellt werden. Die Behandlung im Sauerstoffplasma ergab nach 60 s eine gleichmäßige Topographie (Abb. 61, Anstieg von  $R_z$  von 2,4 auf 10,4 nm). Eine längere Behandlung (300 s) im Sauerstoff führt zu einer Verringerung der Rauheit und bewirkt**

**4.1.2. Veränderung der Oberflächentopographie- AFM**

keine Randwinkelverkleinerung (bei COC 6017 und PC). Dieses Verhalten wird vorwiegend auf die übermäßige Bildung von niedermolekularen Spezies (LMWOM) zurückgeführt.

Bei der Verwendung von Plasmagaskombinationen-Ar+O<sub>2</sub> (nacheinander) ist eine gleichmäßige Oberflächentopographie zu erkennen (Abb. 62). Es wurde der höchste gemittelte Rauheitswert gemessen. Es ist anzunehmen, dass in dieser Weise eher eine reaktionsfähige Oberfläche erzeugt wird als bei einer reinen Sauerstoffplasmabehandlung. Aus den AFM-Ergebnissen der abgeschiedenen Haftvermittlerschichten aus AA und HEMA könnte die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Schichtaufbau des Plasmapolymersats auf allen drei Substratmaterialien keineswegs gleichmäßig erfolgte. Unabhängig von der Behandlungsart bleibt beim COC die gemittelte Rautiefe ( $R_z$ ) etwa im Bereich von 10 nm. Dagegen steigt  $R_z$  bei PC bei der Plasmapolymersation bis auf 34 nm (Abb. 60).

Es wurden auch die nach Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene 1 und 2  $\mu\text{m}$  dicken SiO<sub>2</sub> Schichten mit Hilfe von AFM analysiert. Die beiden Schichten haben eine „feingekörnte“ Struktur, die sehr dicht zusammen liegt und eine vollständige Schicht formt. Die gemittelte Rauheit nimmt zu und weist vergleichbare Werte wie bei den kurz in Sauerstoff behandelten Proben (um 11 nm) auf. Eine Verkleinerung der Rauheit mit zunehmender Oxidschichtdicke (2  $\mu\text{m}$ ) kann mit der Einwirkung energiereicher Emissionen auf das Substrat während des Aufdampfprozesses erklärt werden.

#### 4.1.3.1. Chemische und strukturelle Zusammensetzung der Substratoberfläche-nachweis durch FTIR-ATR

### 4.1.3. Veränderungen in die chemische und strukturelle Zusammensetzung der Substratoberfläche

#### 4.1.3.1. Nachweis durch die Fouriertransformierte Infrarot Spektroskopie mittels Abgeschwächter Totalreflexion (ATR)

Veränderungen der molekularen COC-, bzw. PC-Strukturen nach einer Plasmabehandlung oder Plasmapolymerisation wurden mit der FTIR-Spektroskopie analysiert. Dazu wurde die ATR-Technik verwendet.

Das in der vorliegenden Arbeit benutzte reaktiv Sauerstoff ND-Plasma bildet neue, funktionelle Gruppen, die Sauerstoff auf der Polymeroberfläche einreichen. Diese Funktionalisierung kann zu unterschiedlicher Reaktivität der Ester- oder der Carbonylgruppen führen.

Nach einer Behandlungszeit von 60 s im Sauerstoffplasma werden die ersten Carbonyl (C=O)- Schwingungen bei  $1714\text{ cm}^{-1}$  festgestellt (für COC, siehe Abb. 69a), die auf die Bildung von Ketongruppen hinweisen. Die längere Plasmabehandlungszeit von 300 s von COC hat gezeigt, dass es zu einer Abnahme der Intensität der C-H- Adsorptionsbanden,  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Banden ( $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) kommt; und zusätzlich entsteht eine weitere C=O-Bande bei  $1744\text{ cm}^{-1}$ .

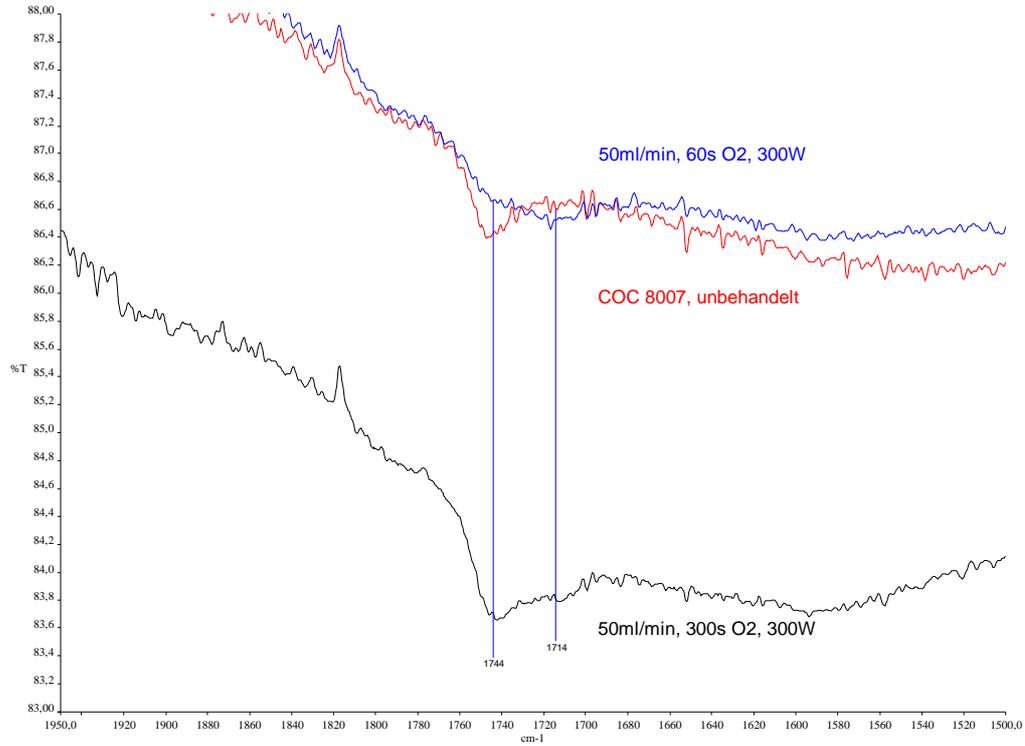
Das Entstehen neuer funktioneller Gruppen konnte in dieser Arbeit nur für eine 300s  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung von COC nachgewiesen werden.

Eine mögliche Erklärung für eine Abnahme der Absorptionsbanden bei den Messungen mit der ATR-Methode ist eine Dichteverringering im Oberflächenbereich der Probe. Die Abnahme muss jedoch auf die Absorbanceintensität des Gesamtspektrums der jeweiligen Kunststoffprobe bezogen werde.

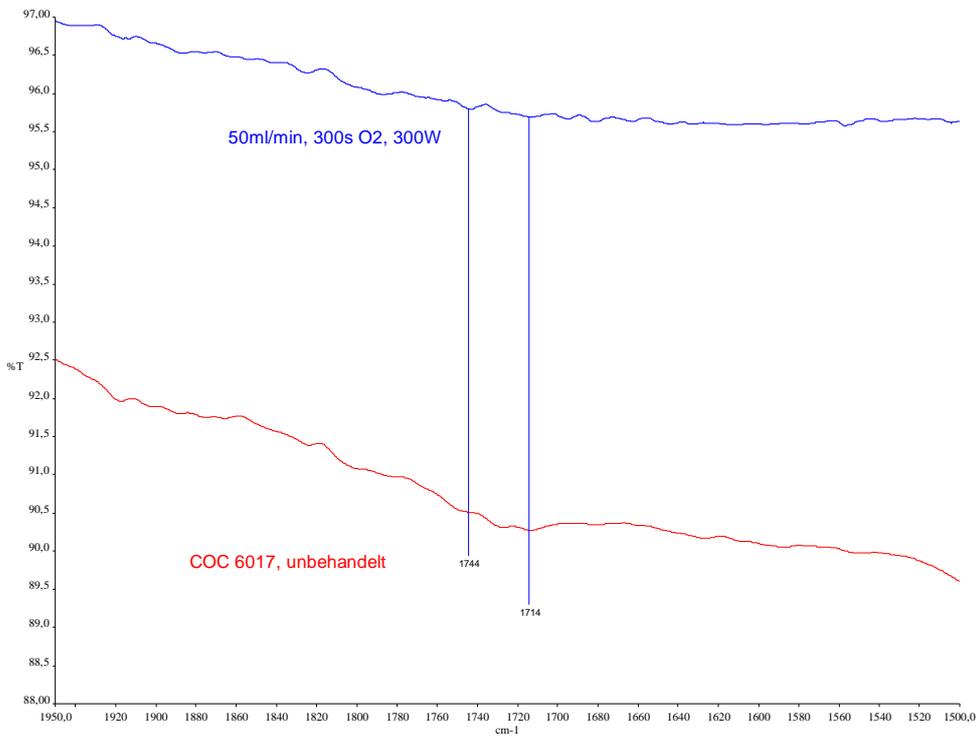
Ahn [81] hat auch Veränderungen an sauerstoffplasmabehandelten COC-Proben mit der ATR-Spektroskopie nachgewiesen. Die berichteten Änderungen waren im Gegensatz zu den hier beschriebenen IR-Ergebnissen bevorzugt in Bereich der  $1200\text{ cm}^{-1}$  festzustellen, d.h. als zunehmende Anzahl an CH-O-Bindungen.

Veränderungen der chemischen Struktur von PC konnten nach der Behandlung im Sauerstoffplasma mit der verwendeten Diamant-ATR-Zelle nicht nachgewiesen werden. Es wurden keine neuen Absorptionsbanden festgestellt, auch nicht im Bereich der Absorption der OH-Gruppen ( $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ). Die erwarteten neugebildeten Carbonylgruppen absorbieren jedoch bei der gleichen Wellenlänge wie die Carbonylgruppen der PC-Kette. Eine Analyse dieser unterschiedlichen funktionellen Gruppen ist für PC nur mit empfindlicheren spektroskopischen Methoden wie z. B. XPS oder TOF-SIMS möglich. Aus diesem Grund wurde auf die Darstellung des ATR-Ergebnisses des plasmabehandelten PC's verzichtet.

4.1.3.1. Chemische und strukturelle Zusammensetzung der Substratoberfläche-nachweis durch FTIR-ATR



a) IR-Spektrum von COC 6017, O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung



b) IR-Spektrum von COC 6017, O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung

**Abbildung 69** Vergleich der IR-Spektren von COC 6017 vor und nach Sauerstoffplasmabehandlung

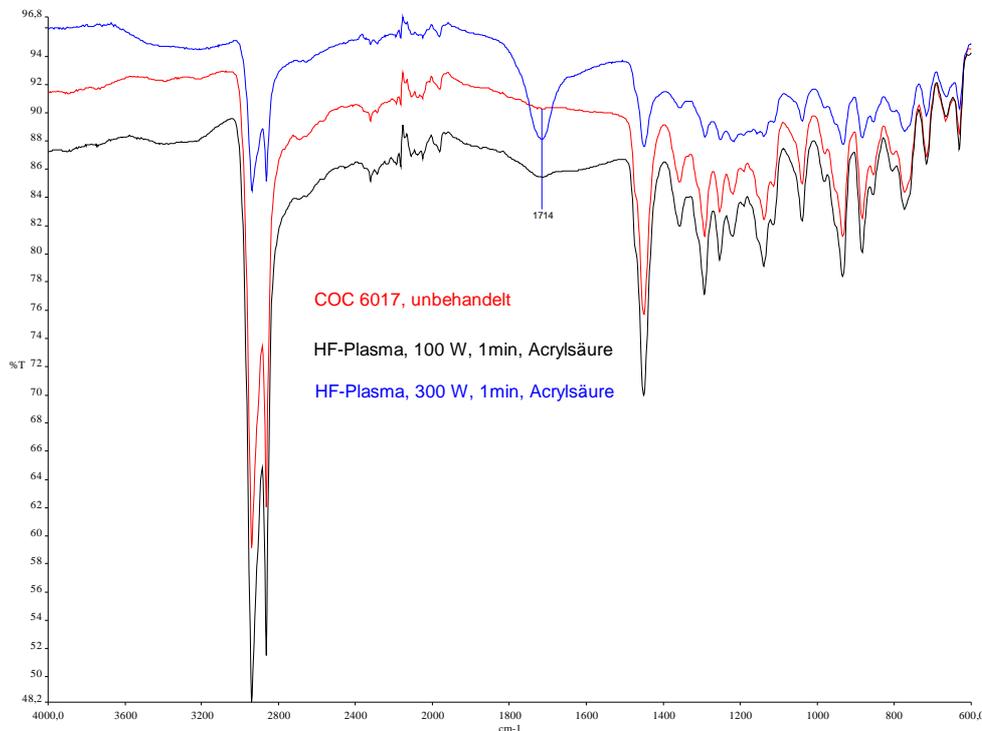
#### 4.1.3.1. Chemische und strukturelle Zusammensetzung der Substratoberfläche-nachweis durch FTIR-ATR

Die IR-Spektren für durch Plasmapolymerisation mit einer Haftschrift ausgerüsteten COC- und PC-Substrate weisen ähnliche Ergebnisse wie bei der Plasmabehandlung. In den Abbildungen 70a-70c sind die Übersichtsspektren im Bereich von 600 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt.

Charakteristisch ist hier eine Verkleinerung der Intensität der Methylene- bzw. Methylgruppen ( $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Anbindung von OH-Gruppen ( $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ )- siehe Abb. 70a und 70b.

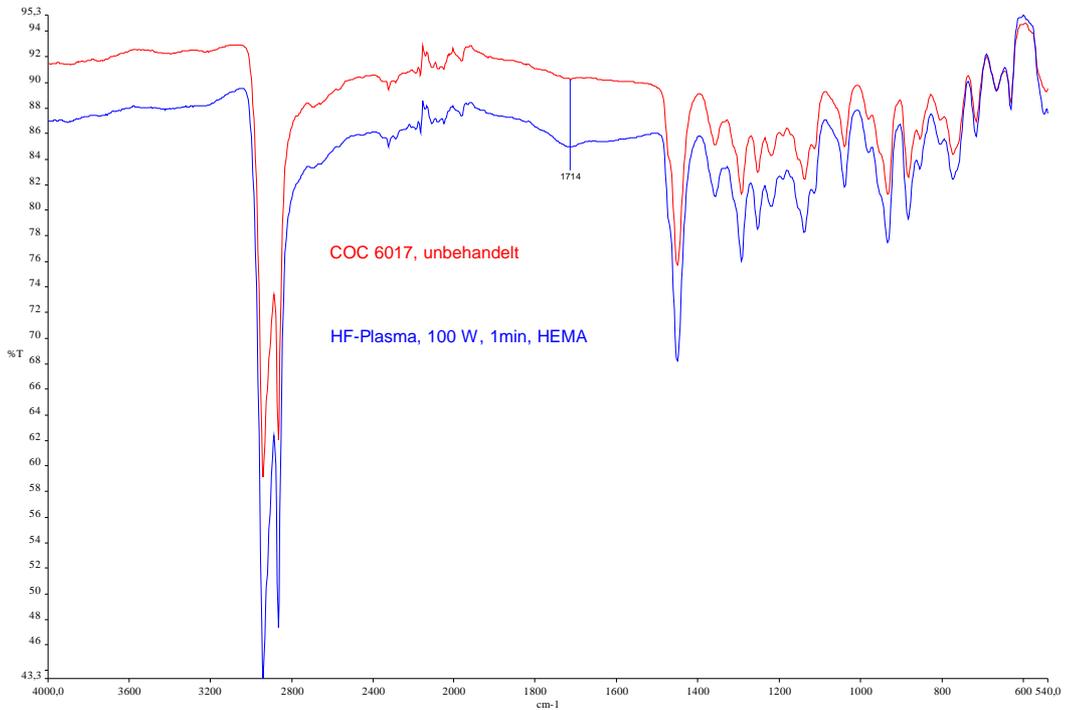
Das unbehandelte COC 6017 und 8007 weist keine Carbonylbanden in dem Spektrum auf, so dass die Carbonylbande bei  $1714\text{ cm}^{-1}$  auf die Behandlung mit Acrylsäure, bzw. HEMA zurückzuführen ist. Die entstehenden Plasmapolymere haben die Verkleinerung der Intensität der C-H-Schwingung ( $3000\text{-}2900, 1450\text{ cm}^{-1}$ , siehe Abb.70) zur Folge.

Im Diagramm 70a wird deutlich, dass bei der HF-Quellenleistung von 300 W ein maximaler C=O-Peak erreicht wird, im Gegensatz zu PP [8], wo mit steigender Leistung die Carbonylbande fast völlig verschwindet.

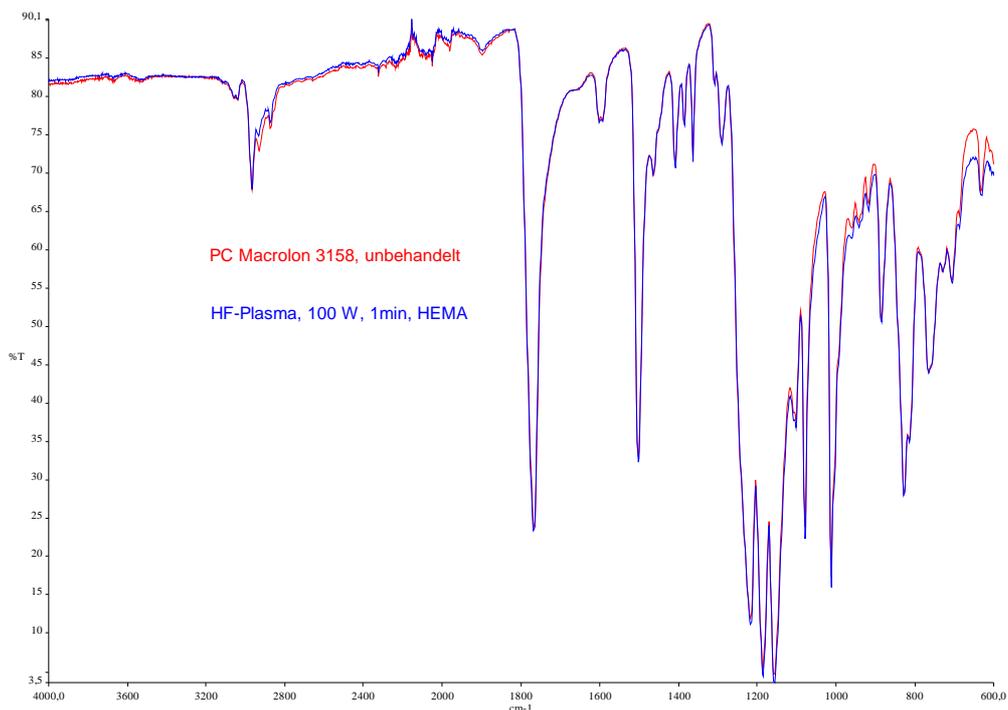


a) IR-Spektrum von COC 6017-Vorbehandlung 60 s  $\text{O}_2$ -HF-Plasma, 100W und 1 min Plasmapolymerisation mit Acrylsäure, 100W

4.1.3.1. Chemische und strukturelle Zusammensetzung der Substratoberfläche-nachweis durch FTIR-ATR



b) IR-Spektrum von COC 6017-Vorbehandlung-60 s O<sub>2</sub>-HF-Plasma bei 100W und 1 min Plasmapolymersation mit 2-Hydroxymethylmethacrylat (HEMA), HF, 100W



c) IR-Spektrum von PC Makrolon 3158-Vorbehandlung 60 s O<sub>2</sub>-Plasma HF-Plasma, 1 min Plasmapolymersation mit 2-Hydroxymethylmethacrylat (HEMA) bei 100W

Abbildung 70 IR-Spektren von COC und PC mit Plasmapolymer beschichtet

#### 4.1.3.1. Chemische und strukturelle Zusammensetzung der Substratoberfläche-nachweis durch FTIR-ATR

Aus Literaturquellen [192] ist bekannt, dass die Polyolefine (PE, PP) stark zur Photooxidation bei  $\lambda < 160$  nm neigen. So wurde vermutet, dass sich auch die Polycycloolefine ähnlich gegen UV-Strahlung verhalten.

Um die Empfindlichkeit gegen UV-Strahlung aller Substratmaterialien zu untersuchen, wurden die Proben mit einer Xenon-Lampe (quasimonochromatische Ausstrahlung bei  $\lambda = 147.0$  nm) 20 Minuten an Luft (genauen Werte der Temperatur und relativen Feuchte können nicht beabsichtigen werden) lang bestrahlt.

Eine Veränderung wurde nur bei dem COC Typ 8007 festgestellt, die sich in einer zunehmenden Carbonylbande ( $1745 \text{ cm}^{-1}$ ) ausdrückt (siehe Abb. 71) und auf Oxidationsreaktionen durch kurzwellige UV-Strahlung zurückzuführen ist.

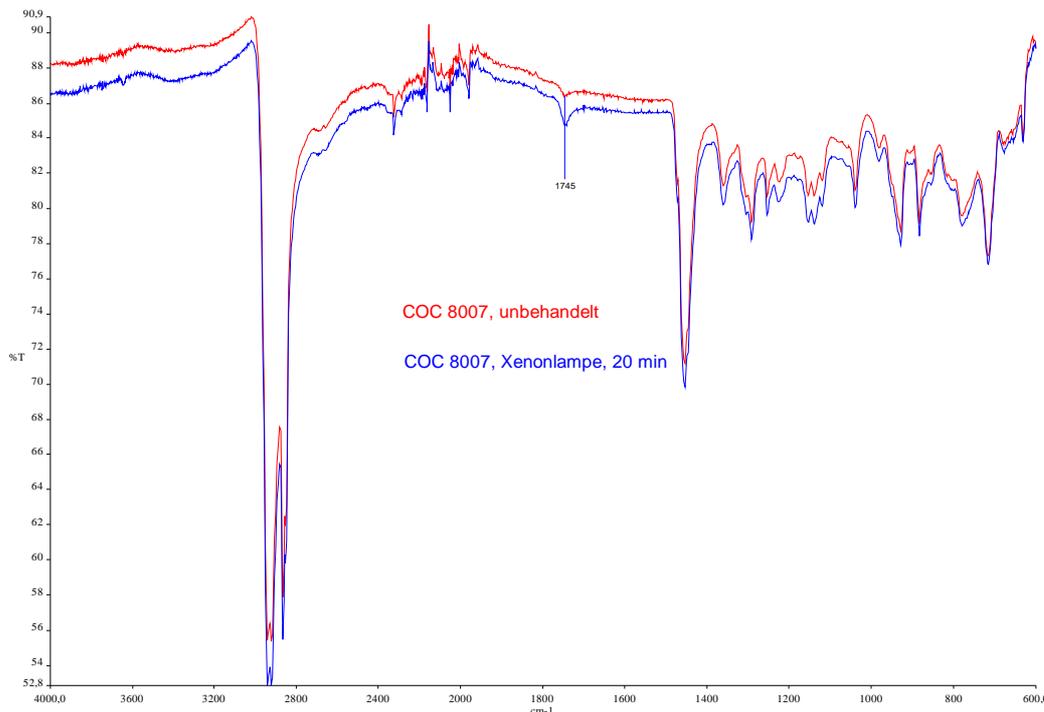


Abbildung 71 IR- Spektrum von COC 8007 bestrahlt mit einer Xe-Lampe für 20 min

Die Ergebnisse der FTIR-ATR Messungen enthalten nicht nur die Schichteigenschaften, auch der Einfluss des Substrats wird erfasst, so dass qualitative Aussagen in diesem Fall von Bedeutung sind. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Verwendung der Diamant-ATR-Zelle nicht geeignet ist, die unter den vorliegenden Bedingungen erzeugte chemische Veränderung der Polymeroberflächen vollständig zu analysieren. Das betrifft insbesondere die kurzen Behandlungszeiten. Aus der Betrachtung der Messtiefe (Eindringtiefe der IR-Strahlung) wird vermutet, dass die mit ND-Plasmabehandlung modifizierten Oberflächen chemische Veränderungen in Tiefen von ca. 10-50 nm erfahren.

Die Prozessparameter haben einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtstrukturen und Eigenschaften der Plasmapolymerschicht. Mit zunehmender Leistung von 100W bis zu 300W der HF-Quelle steigt auch der Anteil an Carbonylgruppen.

Strukturelle Änderungen und der Einfluss kurzwelliger Strahlung aus dem Plasma konnten durch Infrarotspektroskopie jedoch nicht nachgewiesen werden.

Als empfindlich gegen UV-Strahlung unter 160 nm hat sich nur das COC 8007 gezeigt. Eine verstärkte Carbonylbande ( $1745 \text{ cm}^{-1}$ ) spiegelt die möglichen Oxidationsreaktionen, die auf der Oberfläche wieder.

4.1.3.2. Nachweis durch XPS

4.1.3.2. Nachweis durch XPS

Im Gegensatz zur FTIR-Spektroskopie zählt die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zu den oberflächensensitiven spektroskopischen Methoden. Die Informationstiefe der XPS wird durch die Aufschlagsenergie der Photoelektronen bestimmt; sie ist relativ gering (< 5 nm). Demzufolge wird im vorliegenden Kapitel versucht, die chemischen Veränderungen an den Kunststoffoberflächen nach verschiedenen Plasmamodifizierungen durch die XPS- Analyse zu ermitteln.

Die Elementzusammensetzung im Oberflächenbereich der Kunststoffproben vor und nach verschiedenen Behandlungen erfolgt durch die Aufnahme von Übersichtsspektren im Energiebereich von 200 eV bis 600 eV. Aus diesen Spektren konnte durch Integration der jeweiligen Element-Intensitäten (Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff) die in Tabelle in Anhang (A 4-XPS, Kap. 6) angegebenen Zusammensetzungen ermittelt werden. Die festgestellten zunehmenden Sauerstoffanteile sind von großer Bedeutung, da auf den Aufbau neuer sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen hinweisen (siehe Abb. 72).

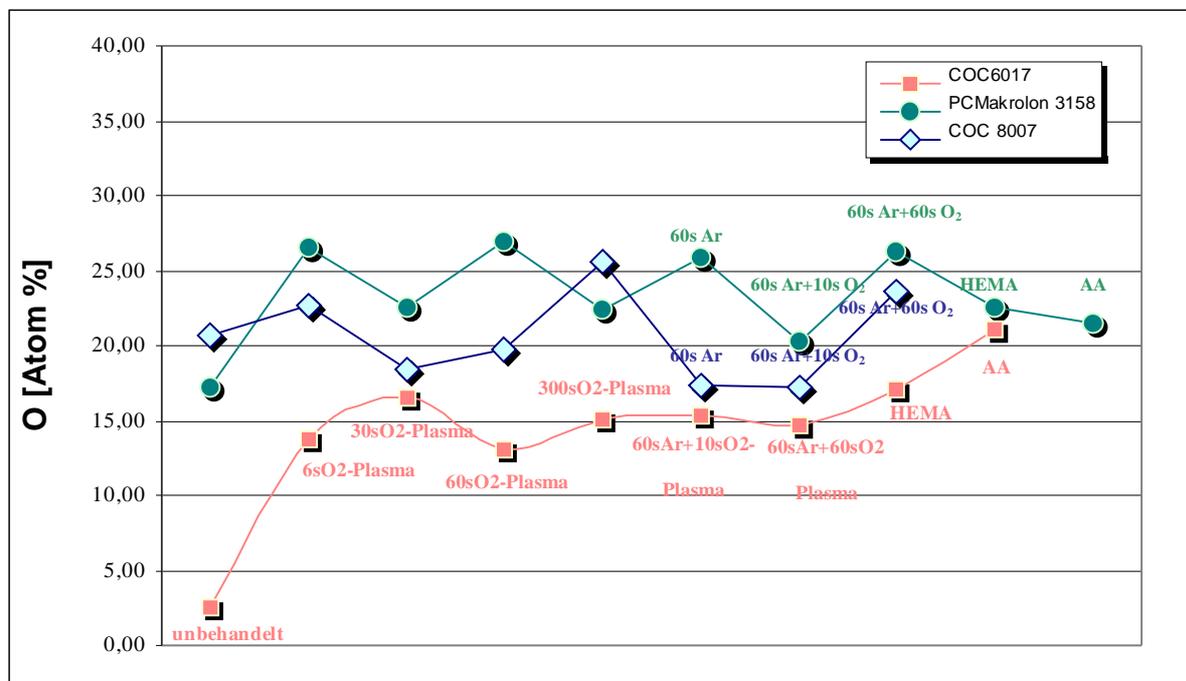


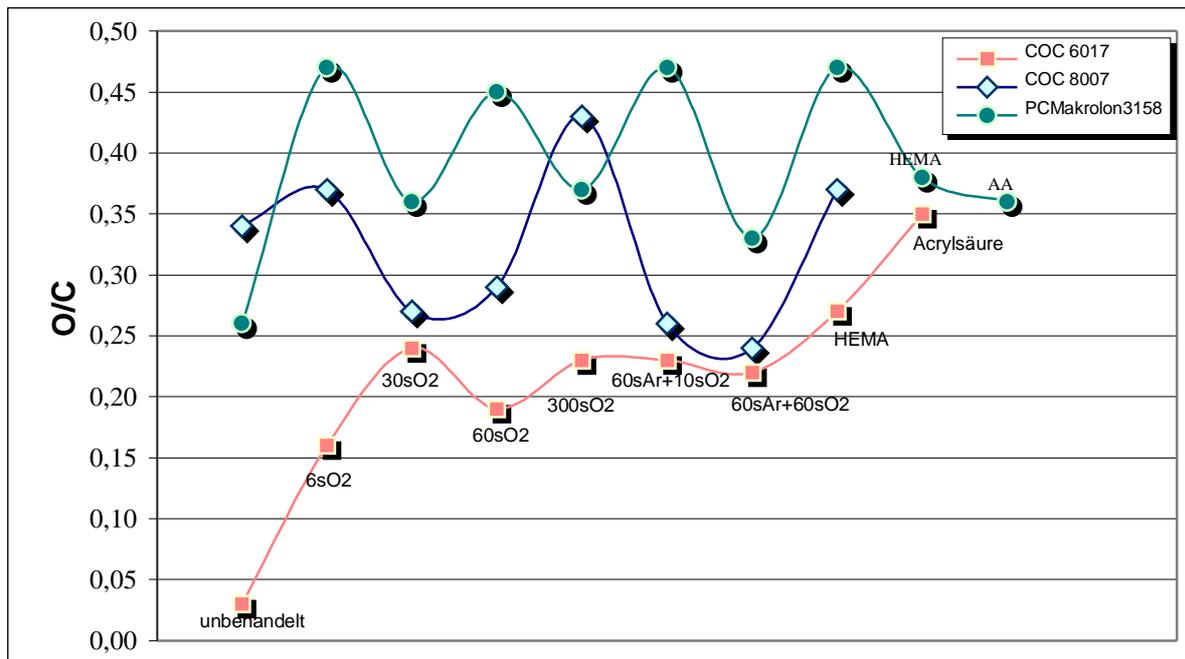
Abbildung 72 Sauerstoffelementanteile in der Substratoberfläche vor und nach verschiedenen Modifizierungsverfahren

Im unbehandelten Zustand erreichen die berechneten Werte der Sauerstoffanteile für PC und COC 8007 20,3, bzw. 23,9 Atom-%. Der sehr geringe Sauerstoffanteil der COC 6017-Oberfläche (2,6 Atom-%) weist typische fehlende funktionelle Gruppen (wie alle Polyolefine) auf. Schon nach kurzer Behandlung von COC 6017 und PC in Sauerstoffplasma stieg der Sauerstoffanteil stark an (13,9 Atom-% für COC6017 und 29,9 Atom-% bei PC (siehe Tabelle in A4). Eine weitere Zunahme bei längeren Behandlungszeiten wurde nur bei 60 s für COC festgestellt, dagegen waren beim PC eine weitere Zunahmen eher überflüssig (siehe Abb. 72). Das COC 8007 verhält sich ähnlich wie die Polyacrylate (z. B. PMMA). Der Sauerstoffanteil nimmt nach 6 s Plasmabehandlung im Sauerstoff kaum zu, eine Erhöhung war erst bei längerer Behandlungszeit (300 s) zu verzeichnen bis zu 28,6 Atom-% (siehe Abb. 72).

## 4.1.3.2. Nachweis durch XPS

Das weist darauf hin, dass die sogenannte Sauerstoffsättigung bereits nach 6 s Behandlungszeit beim PC und 60 s beim COC 6017 erreicht wird. Behandlungen über diese Zeitspanne hinaus führen zur verstärkten Ätzung (Vergrößerung der Oberflächenrauheit – siehe AFM-Aufnahmen Kapitel 4.1.2.-Abb. 60) und wahrscheinlich zu übermäßiger Bildung niedermolekularer Spezies (LMWOM), die sich in einer Verringerung der gemittelten Rautiefewerte an der Substratoberfläche widerspiegeln (siehe Abb. 60 und Abb. 62). Diese Spezies konnten nicht mit XPS nachgewiesen werden, da sie die gleichen Elemente und funktionelle Gruppen enthielten wie die modifizierte Polymeroberfläche.

Bei allen untersuchten Substratmaterialien wurde die Bildung von neuen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen festgestellt, die auch durch die Sauerstoff (O)/Kohlenstoff (C)-Verhältnisse repräsentiert sind (Abb. 73).



**Abbildung 73** O/C- Verhältnisse nach XPS- Messungen für alle Substrate (*Beschriftung der Behandlungszeiten und Gasen identisch zur Abb. 72*)

Ein Plateau bei 19,2 Atom-% (0,24 O/C-COC 6017) und 29,9 Atom-% (0,47 O/C-PC) Sauerstoffanteilen (die nach Sauerstoffbehandlung bei 30 s-, bzw. 6 s erreicht wird) ist ein Zeichen für ein möglicherweise erreichtes Gleichgewicht zwischen der Sauerstoffinkorporation und der Entfernung flüchtiger Sauerstoffspezies (Ätzung), kann aber auch auf Kettenbruch deuten.

Die elektromagnetische Strahlung eines Plasmas ( $E \sim 10$  eV) hat genug Energie, um die meisten chemischen Bindungen im Polymermolekül (insbesondere aller Thermoplaste, die an benachbarte C-Atome mindestens ein Wasserstoffatom gebunden haben) zu spalten, Elektronen aus dem Valenzband zu entfernen und damit positiv geladene Ionen zu erzeugen. Dabei wird z.B. PE unter dieser Strahlung meistens vernetzt, während dessen bei PMMA Kettenspaltung zu erwarten ist [55]. Die COC's zeigen ein deutlich unterschiedliches Verhalten, das mit der Anwesenheit vieler tertiärer Kohlenstoffatome erklärt werden kann. Diese sind die bevorzugten Angriffstellen für die Kettenspaltung. Eine stabilisierende Wirkung haben dagegen die aromatischen Verbindungen im Polycarbonat.

Aus den XPS-Ergebnissen des COC 8007 lässt sich feststellen, dass eine mögliche Ab-sättigung der Oberfläche erst nach 300 s Behandlungszeit im Sauerstoffplasma erreicht wird. Dies deutet auf das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes hin, wobei die Anzahl der neu gebildeten Bindungen der Anzahl der zerstörten Bindungen entspricht.

## 4.1.3.2. Nachweis durch XPS

Es wird vermutet, dass das Argon aufgrund seiner starken Vernetzungswirkung eine im Vergleich mit anderen Plasmagasen wesentlich höhere Ionisationsenergie [4] besitzt. So wird eine größere Radikalkonzentration erreicht, die auch eine Reaktion mit dem atmosphärischen Stickstoff ermöglichen könnte. So können die größeren Stickstoffgehalte bei der argonplasmabehandelten COC- und PC-Proben erklärt werden (siehe Tabelle A4).

Andererseits sind die zunehmenden Stickstoffanteile an modifizierten Sauerstoffplasma-Oberflächen (siehe Abb. 73, Tabelle in A4) auf Verunreinigungen in der Plasmakammer zurückgeführt worden. Eine Reaktion des atmosphärischen Stickstoffs auf den modifizierten Oberflächen ist aufgrund seiner Reaktionsträgheit (3,0 für N<sub>2</sub>) ausgeschlossen.

Ähnlich verhalten sich COC 6017 und PC bei Behandlung im Ar/O<sub>2</sub>-Plasma.

Wie in dem theoretischen Teil schon erwähnt wurde, bauen Edelgase wie Argon keine neuen funktionellen Gruppen ein. Die entstandenen Radikale bilden sich durch Rekombinationsreaktionen des in die Kammer nachträglich eingelassenen Sauerstoffs. Die gemessenen Sauerstoffanteile betragen 18-Atom-% beim COC und 24-Atom-% beim PC für 10 s Nachätzung mit O<sub>2</sub>.

Die XPS-Ergebnisse stehen im Einklang mit den Randwinkelmesswerten nach den unterschiedlichen Behandlungen (siehe Kapitel 4.1.1.2). Die starke Zunahme des Sauerstoffanteils des COC 6017 korreliert nach kurzer Behandlungszeit (bis 60 s) mit einer deutlichen Abnahme des Randwinkels (Abb. 68). Die maximalen Sauerstoffgehalte, die 18- bis 19-Atom-% für O<sub>2</sub>-bzw. Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung beim COC und um 30-Atom-% beim PC erreichen, sind entsprechend der minimalen Randwinkelwerten. Das lässt den Schluss zu, dass Sauerstoff sowie eine Kombination aus Argon und Sauerstoff (für untersuchten COC- und PC-Substratmaterialien) als effektive Plasmagase geeignet sind.

Die Entfaltung der C1s und O1s-Peaks aus den Messungen der Polycycloolefine (COC) erfolgte mit drei Subpeaks variabler Halbswertsbreite, deren energetische Lagen in Tabelle 14 und 15 angegeben sind. Die weitere Anpassung den C1s-Signale erfolgte mit fünf Subpeaks bei PC.

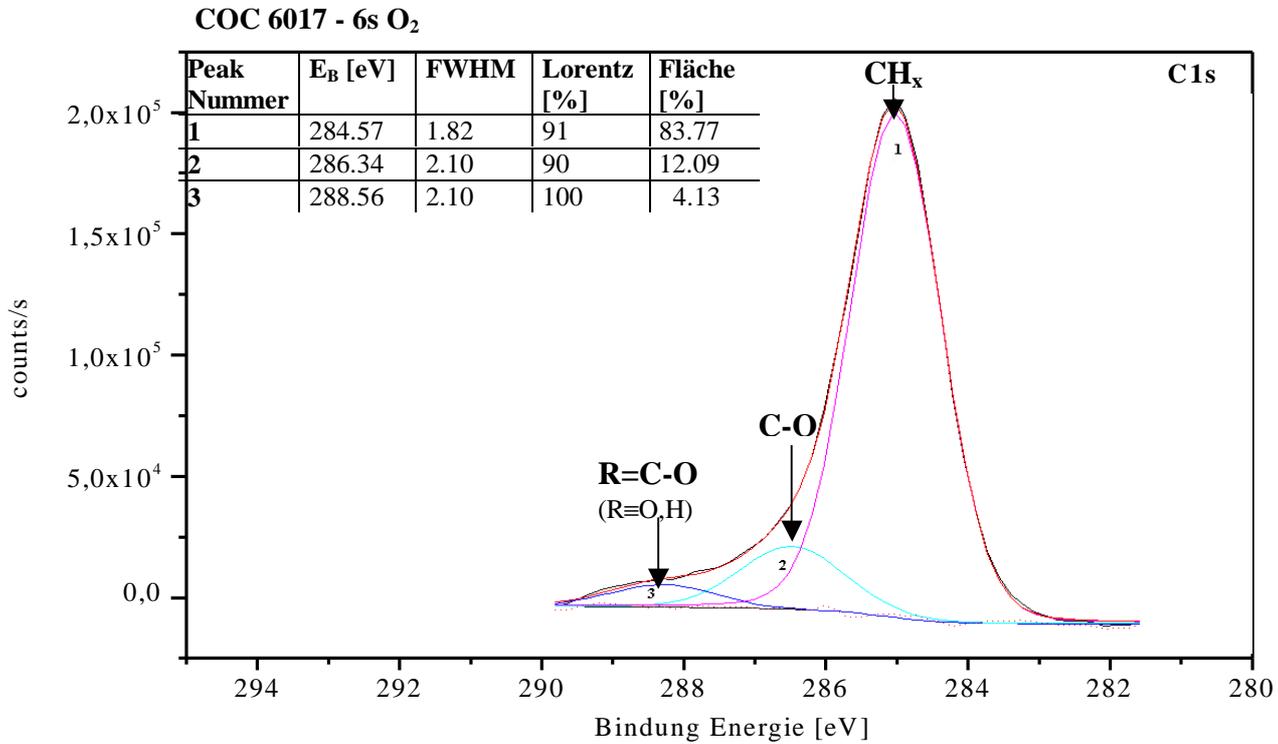
**Tabelle 14** Benutzte Bindungsenergien (gemittelte Werte) für Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome zur Fittung der hochauflösenden Messung für die plasmabehandelten COC-Proben

	Bindungsenergie, E <sub>b</sub> [eV]
<b>C1s-Charakteristische Gruppen</b>	
C-C (C-H)	285,0
C-O	286,5
C=O	287,9
<b>O1s-Charakteristische Gruppen</b>	
O-C	533,5
O=C	532,1
O-Me-Katalysator	530,0

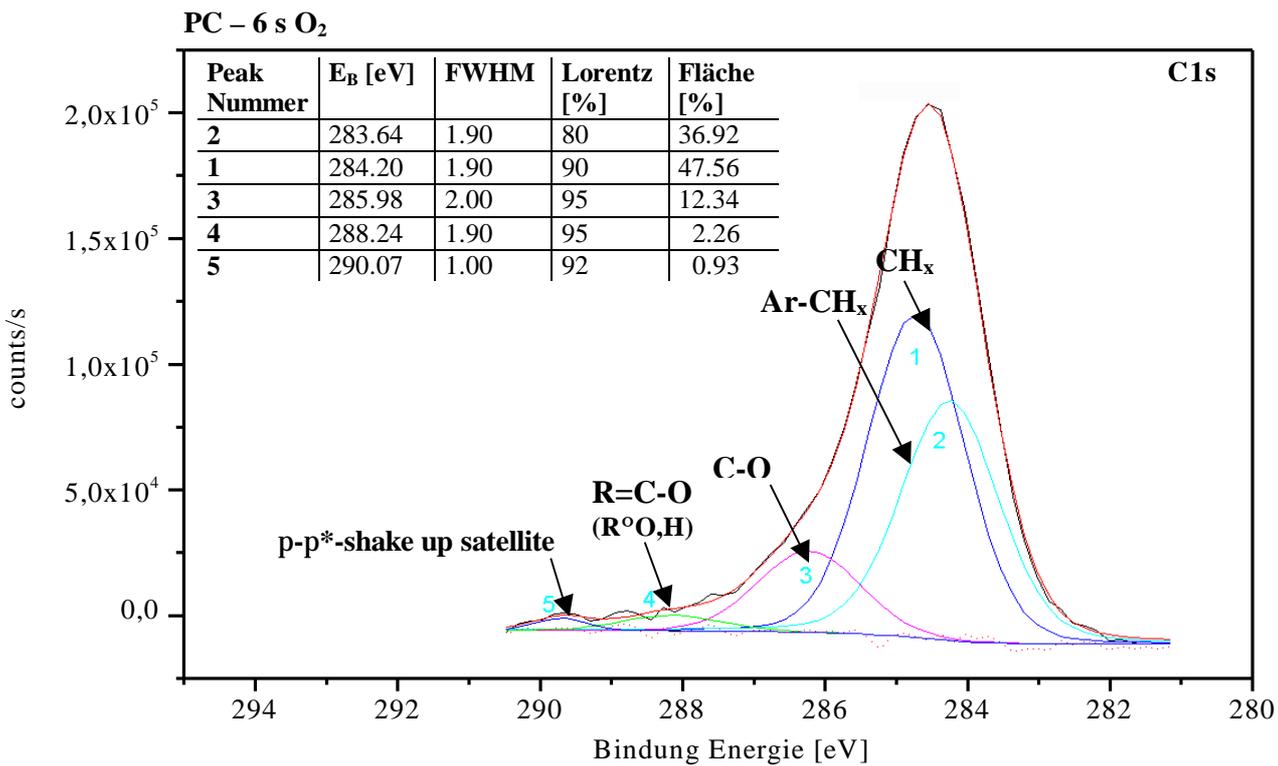
## 4.1.3.2. Nachweis durch XPS

**Tabelle 15** Benutzte Bindungsenergien (gemittelte Werte) für Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome zur Fittung der hochauflösenden Messung einer plasmabehandelte PC-Probe

	Bindungsenergie, $E_b$ [eV]
<b>C1s- Charakteristische Gruppen</b>	
C-H aromatisch	284,5
C-C (C-H) aliphatisch	285,0
C-O aromatisch	286,2
C=O	290,4
$\pi$ - $\pi^*$	291,7
<b>O1s- Charakteristische Gruppen</b>	
O-C	533,97
O=C	532,3
O-Katalysator	530,3



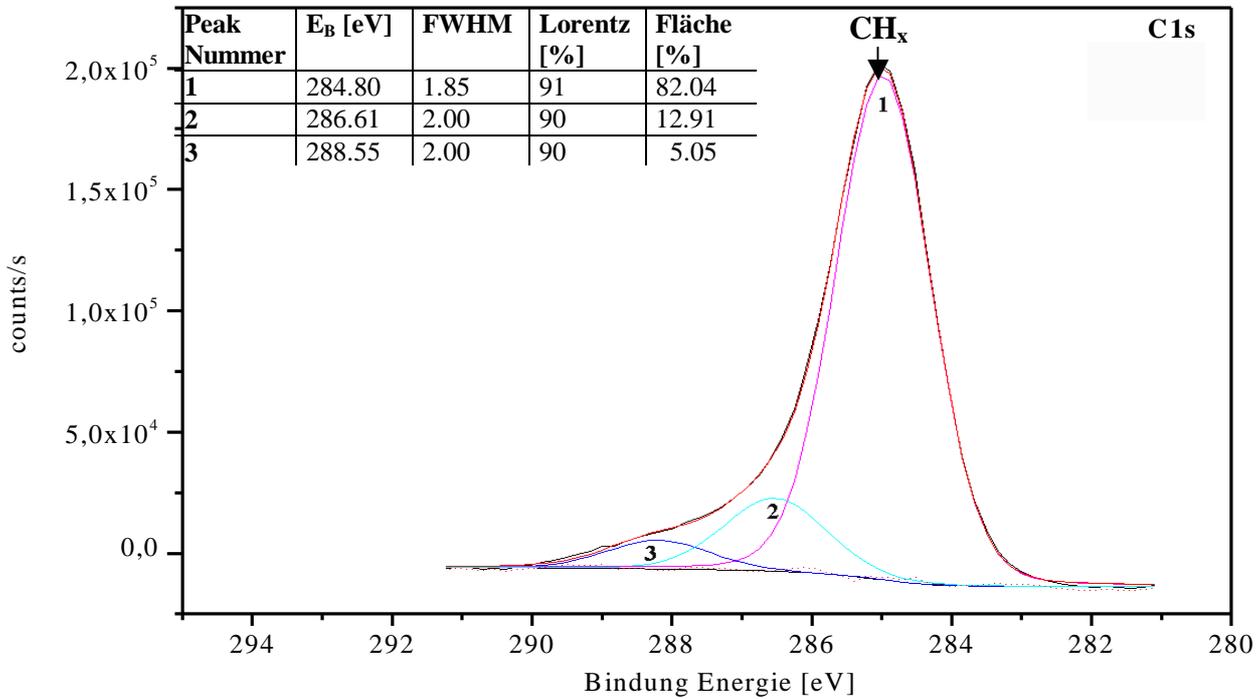
**a)** Geffitetes C1s-Spektrum für 6 s sauerstoffbehandelte COC 6017-Probe



**b)** Geffitetes C1s-Spektrum für 6 s sauerstoffbehandelte PC-Probe

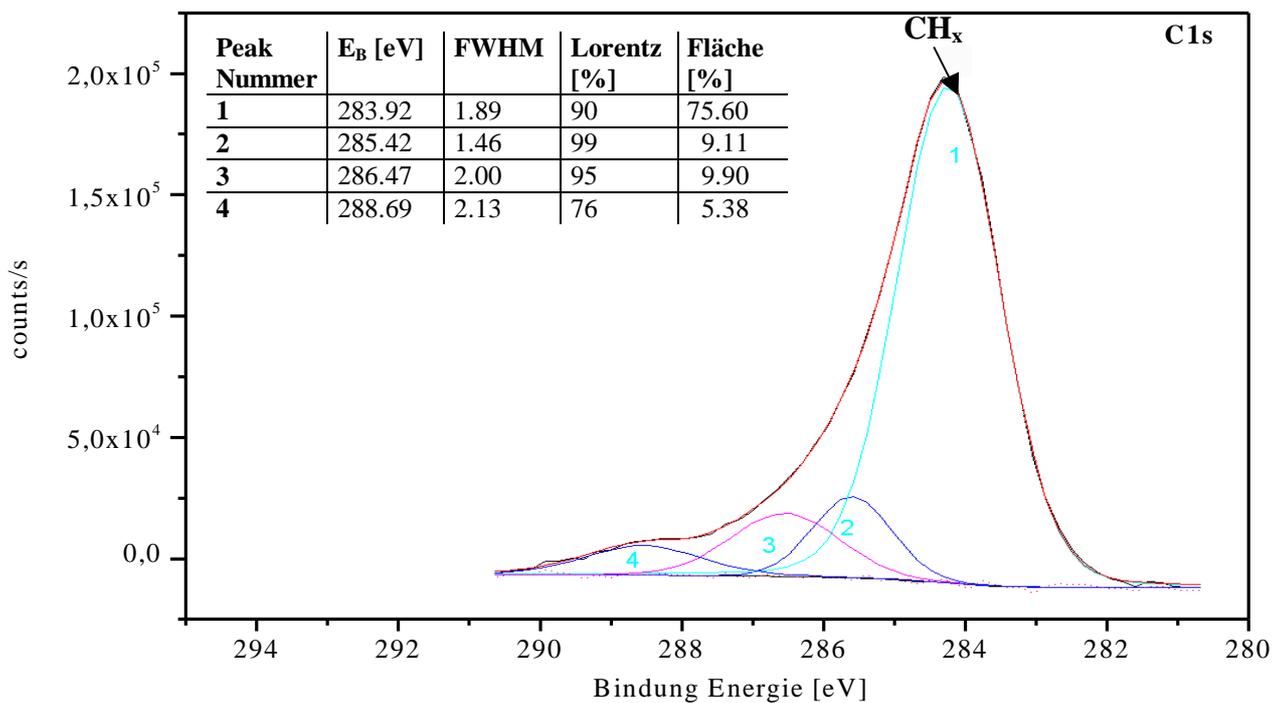
4.1.3.2. Nachweis durch XPS

COC 6017 – 300 s O<sub>2</sub>



c) Geffitetes C1s-Spektrum für 300 s sauerstoffbehandelte COC- Probe

PC – 300 s O<sub>2</sub>



d) Geffitetes C1s-Spektrum für 300 s sauerstoffbehandelte PC- Probe

Abbildung 74 Geffittete Spektren PC und COC nach der Sauerstoffplasmabehandlung

#### 4.1.3.2. Nachweis durch XPS

Abbildung 74a-d zeigt die Änderung die C1s-Subpeaks nach 6 s und 300 s Sauerstoffplasmabehandlung. Schon nach kurzer Behandlungszeit kommt es beim COC 6017 zu einer Absättigung der Polymeroberfläche mit einfachgebundenem Sauerstoff (286,5 eV, C-O). Bei einer Verlängerung der Behandlungszeit nimmt unwesentlich der Anteil (die Fläche) doppelt gebundenen Sauerstoffs (287,9 eV) auf Kosten des einfach gebundenen Sauerstoffs zu, was auf eine Umwandlung der abgebundenen Sauerstoffunktionalitäten schließen lässt, während die Anbindung weiterer Sauerstoffatome eher gering ist.

Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass bei der Plasmabehandlung des Cycoolefines Topas 6017 ähnliche Reaktionen ablaufen, wie sie in Untersuchungen für die Polyolefine von *Crimmann* [4], *Friedrich* [82], *Liston* [78], *Munzert* [2] und *Johansson* [83] festgestellt wurden. Diese fanden in PE und PP bei einer Mikrowellen-, bzw. Hochfrequenz-Plasmabehandlung eine sogenannte Sättigung bezüglich der Anbindung von sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen schon nach 30 s Plasmabehandlung.

Durch ATR-IR-Spektroskopie eine mit Sauerstoffplasma behandelten COC 8007-Probe wird die Hypothese bestätigt, dass eine kurze Plasmabehandlung in ND-Plasma zur Bildung niedermolekularer Spezies (LMWOM) führen kann. Das hat sich nur in einem geringfügig gesteigerten Sauerstoffgehalt (2-Atom %) wiedergespiegelt (von 24- COC unbehandelt bis 26 -Atom-%, siehe Tabelle A4, Kap. 6).

Das Plasmagas Sauerstoff und insbesondere längere Behandlungszeiten induzieren beim PC (Abb. 74c und 74d) eine starke Abnahme des Karbonsäure-Kohlenstoffs, sowie des einfach gebundenen Kohlenstoffs. Ein weiterer Effekt der Niederdruckplasmabehandlung ist der fehlende  $\pi$ - $\pi^*$  shake up satellite des Kohlenstoffs bei 300 s Behandlungszeit. Als effektive Behandlungszeit im Sauerstoffplasma ergeben sich nur 6 s, wobei der Sauerstoffanteil um 9 Atom-% erhöht wird.

Die oben dargestellten Ergebnisse für PC sind in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Seidel* [84]. Die schnell abnehmenden C=O-Peaks der CO<sub>3</sub>-Gruppen sind verursacht durch die Decarboxylierung und durch der Photo-Fries-Ausrichtung [85] in den PC-Molekülen.

Weitere Entfaltungsverfahren wurden an den O1s-Peak des jeweiligen Substrats vorgenommen. Diese sind in Anhang A4, Kapitel 4 dargestellt. Es wurde festgestellt, dass eine Erhöhung (maximale Fläche) an doppelt gebundenem Sauerstoff (ca. 532,5 eV) auf den COC- sowie auf den PC-Oberflächen durch die Sauerstoffplasmabehandlung erreicht wird.

Der nachgewiesene Peak 1 (siehe A4, Kap. 4) bei den COC-Proben stammt möglicherweise aus der Oxidation von Metallocenkatalysatoren, die für die Synthese von Cycloolefincopolymeren eingesetzt werden [111].

Im reinen *Argonplasma* werden keine funktionellen Gruppen eingebaut (Kap. 2.6.1.1), da die Argonatome nicht mit der Polymeroberfläche reagieren. Allerdings bewirkt das Argon eine Bildung von freien Radikalen auf der Oberfläche. Der in Tabelle A4 (Kap. 6) aufgeführte Sauerstoffanteil (19-Atom % beim COC und 29-Atom % beim PC) war auf bereits erwähnte Nachfolgereaktionen der modifizierten Polymeroberfläche mit dem Luftsauerstoff zurückzuführen. Die bis zu 10,5-Atom-% ermittelten Stickstoffanteile können aufgrund ihrer Reaktionsträgheit nicht mit einer Reaktion des atmosphärischen Stickstoffs erklärt werden. Es wird auch wie in anderen Arbeiten [4] vermutet, dass aufgrund einer im Vergleich mit den anderen Plasmagasen (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> etc.) wesentlich höheren Ionisationsenergie der Edelgasen eine größere Radikalkonzentration erzeugt wird, die auch eine Reaktion mit dem atmosphärischen Stickstoff ermöglichen könnte.

**Die XPS-Analyse der plasmabehandelte COC 6017- und PC-Substrate zeigt, dass für eine Anbindung sauerstoffhaltiger Gruppen eine lange Plasmavorbehandlung unnötig**

**4.1.3.2. Nachweis durch XPS**

ist. Dagegen ist eine Zunahme der sauerstofffunktionellen Gruppen erst bei längerer Behandlungszeit für COC 8007 möglich.

Eine Behandlung im Argonplasma bzw. die Kombination von Ar und O<sub>2</sub> im Plasma führen zu einer starken Zunahme des Sauerstoffanteils, die auf die erzeugte reaktionsfähige Polymeroberflächen zurückzuführen ist; beim Anwendung eines reinen Sauerstoffplasmas ist dies nur in stark eingeschränktem Maße der Fall.

Bei COC 6017 steigt der Sauerstoffanteil durch die Plasmamodifikation stärker an, im Vergleich mit eine Behadlung mit Substrats PC.

4.1.3.2. Nachweis durch XPS

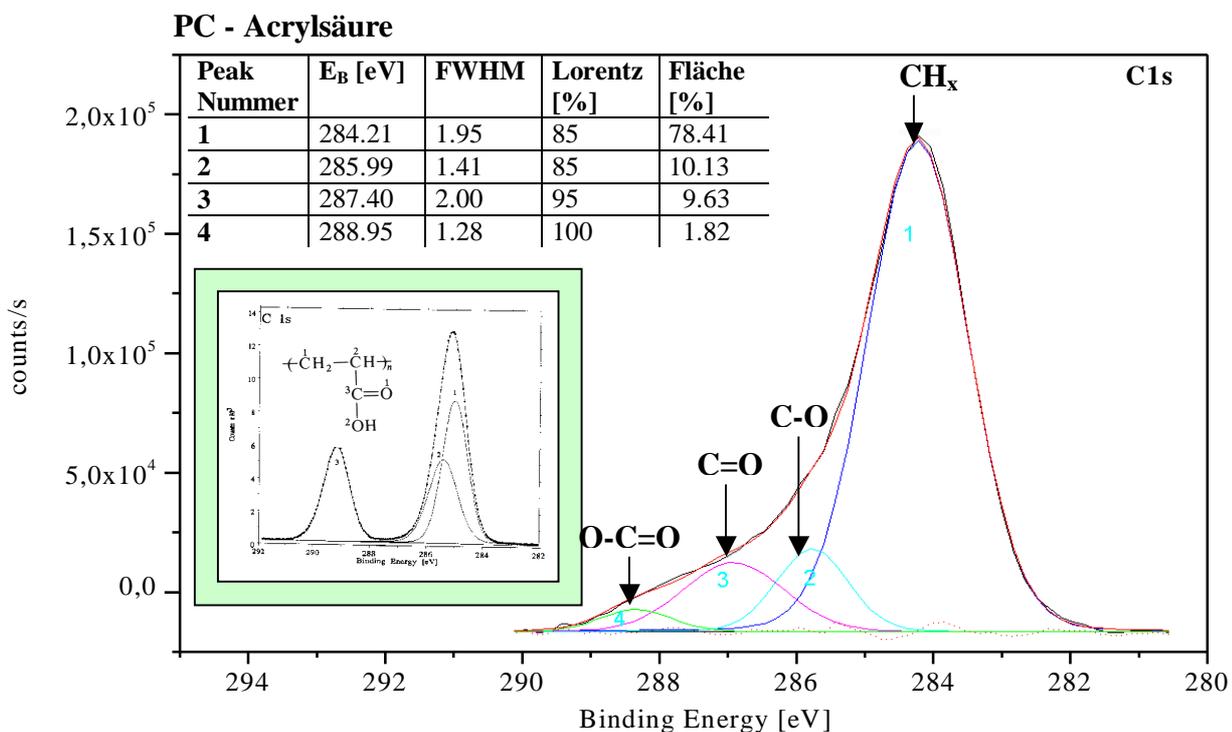
Die Untersuchung mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie erfolgte auch an den durch Plasmapolymersation abgeschiedenen Schichten aus Acrylsäure und HEMA. Für beide Monomere kam die Behandlungszeit von 60 s in Betracht, wobei eine Vorbehandlung bei 60 s Sauerstoff-HF-Plasma stattfand.

Die in den Oberflächen ermittelten Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff wurden in der Tabelle im Anhang-A4 (Kap. 6) zusammengefasst.

Aus den XPS-Analysen der modifizierten Proben ging ein relativ hoher Sauerstoffanteil in den Proben hervor (20- bis 27-Atom-% für HEMA bei COC, bzw. PC; und 25-Atom-% beim AA, Tabelle A4, Kap. 6). Der höhere Sauerstoffanteil beim PC setzt sich aus der Plasmavorbehandlung und aus den Nachfolgereaktionen der eingebrachten Sauerstoff zusammen. Der ermittelte Stickstoffanteil, der bei ca. 3 Atom-% liegt, wird jedenfalls auf die Sauerstoffplasmavorbehandlung zurückgeführt.

Das HF-Plasma ist in der Lage, die im Plasmapolymere vorhandenen chemischen Bindungen aufzubrechen. Dabei sind nicht nur Einfachbindungen betroffen, sondern auch die Carbonylbande. Die entstandenen Fragmente des Kohlenstoffs sind durch Rekombination mit dem Sauerstoff wieder in der Lage neue Bindungen einzugehen, die jedoch nicht die Struktur einer organischen Säure haben (siehe COOH- Peak 3, Abb. 75a). Die entstandenen Schichten lassen keinen Vergleich mit der Struktur der chemisch synthetisierten Polyacrylsäure zu [8, 193].

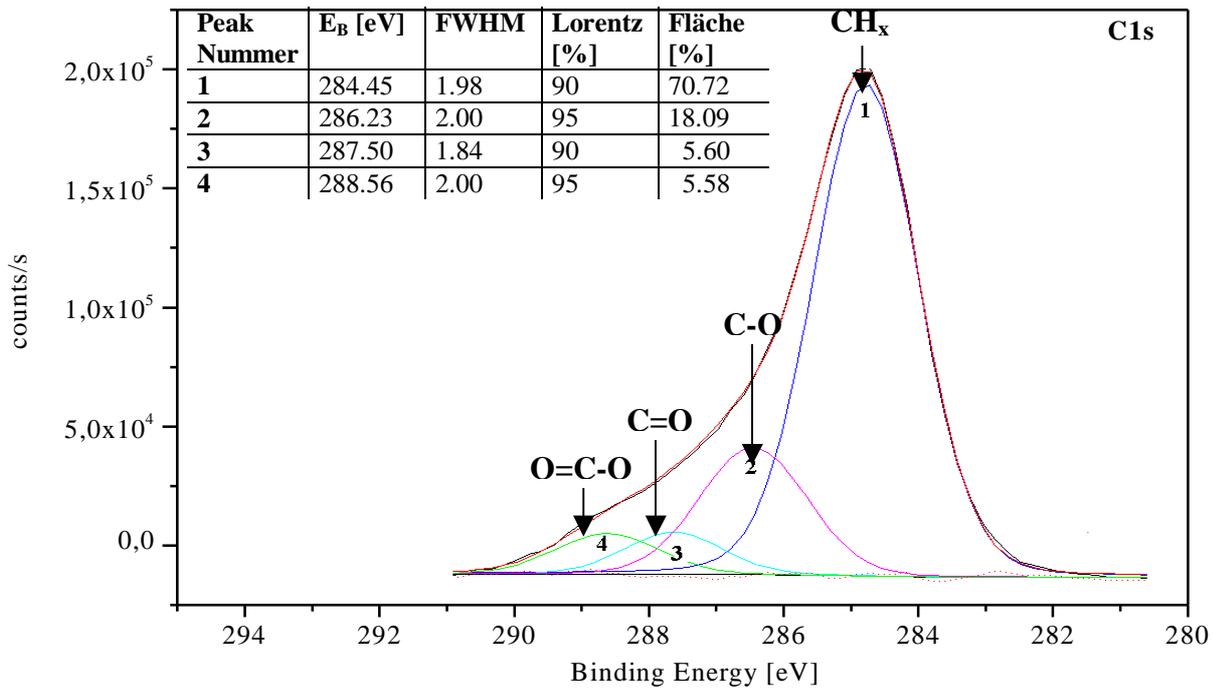
Die Fittung erfolgte an allen Proben, die eine Zwischenschicht aus AA und HEMA besitzen. Die Grundlage zur Ermittlung der Subpeaks waren die gleichen, die bereits bei der Plasmabehandlung Verwendung fanden (siehe Tabelle 14 und 15).



□ C1s- typisches Spektrum der Acrylsäure nach Literaturquelle [193]

a) Gefittetes C1s-Spektrum nach der Plasmapolymersation mit Acrylsäure auf PC

**COC 6017 - Acrylsäure**



**b) Gefittete C1s-Spektrum nach der Plasmapolymerisation mit Acrylsäure auf COC 6017**

**Abbildung 75** Gefittete C1s-Spektren nach der Plasmapolymerisation mit Acrylsäure für 60 s Behandlungszeit (Vorbehandlung mit 60 s O<sub>2</sub>-Plasma bei HF-Leistung-100 W)

Aus Abb. 75 lässt sich zusammenfassen, dass es durch den abgeschiedenen Haftvermittler aus

Acrylsäure zu einer Zunahme von einfach gebundenem Sauerstoff (O-C, Peak 2) im Vergleich mit den ausschließlich mit Sauerstoff behandelten Proben bei COC (von 12- bis 18-Atom-%) kam. Die Existenz des Peaks 4 ( $E_B=289$  eV) dient als Nachweis der die Säure charakterisierenden COO (O-C=O)-Gruppe. Mit 6-Atom-% wird beim COC ein größere Anteil erzielt als bei PC (ca. 2 –Atom-%).

Da sich den Carbonsäurecharakteristischen-Peaks nach Abscheidung von beiden Zwischenschichten aus AA und HEMA auf Polycarbonat nicht verändert haben ist zu vermuten, dass die Erhöhung des Sauerstoffgehalts nur auf die Sauerstoffvorbehandlung zurückzuführen ist.

Eine starke Zunahme des einfach-gebundenen Sauerstoffs wurde auch im Fall des Einsatzes von HEMA beim COC festgestellt (siehe A4, Kap. 5, Kap. 6), die als Nachweis der Anwesenheit dieser Schicht dient.

## 4.1.3.2. Nachweis durch XPS

**Tabelle 15.1** Kohlenstoffbindungen in den Oberflächen nach Plasmavorbehandlung im O<sub>2</sub>-Plasma (60 s) und Plasmapolymersation mit AA und HEMA (jeweils 60 s lang)

Probe	CH <sub>x</sub> [Fläche %]	C-O [Fläche %]	C=O [Fläche %]	R-C=O (R≡H, O) [Fläche %]
COC-Acrylsäure	70,7	18,1	5,6	<b>5,6</b>
PC-Acrylsäure	78,4	10,1	<b>9,6</b>	1,8
COC-HEMA	47,6	<b>42,8</b>	7,2	2,5
PC-HEMA	76,2	18,1	3,1	2,6

Die XPS-Untersuchungen an den abgeschiedenen Plasmapolymerschichten auf COC zeigen, dass eine Bindung sauerstoffhaltiger Gruppen an der Oberfläche stattfindet. Im Falle des PC als Substratmaterial wurde bei einer Zwischenschicht aus Acrylsäure ein erhöhter Sauerstoffgehalt detektiert (höherer C=O-Bindungsanteil), der in diesem Falle nicht zur Haftfestigkeitsverbesserung im PC-Kupfer-Verbund führte (Abb. 89c). Eine abgeschiedene Schicht aus HEMA auf COC führt zu einer Erhöhung der Sauerstoffanteile (20-Atom-%) vergleichbar mit der Sauerstoffplasmabehandlung, die sich vorwiegend in einer starken Zunahme des einfach gebundenen Sauerstoffs widerspiegelt.

Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass nur die Abscheidung der HEMA auf COC oder die Sauerstoff-Funktionalisierung der Haftvermittler zum Einbau von wirksamen funktionellen Gruppen mit einfach gebundenem Sauerstoff führen.

## 4.2.1. Adhäsionsprüfung im COC (PC)-Cu-Verbund- 4.2.1.1. Nanoindentation

## 4.2. Analyse des Verbundes COC (PC)-Cu

## 4.2.1. Adhäsionsprüfung

Das am häufigsten verwendete Charakterisierungsverfahren der Adhäsion ist die Beurteilung der Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substrat. Wie schon im theoretischen Teil zur Adhäsion (Kapitel 2.5) angesprochen, ist die Haftfestigkeit auf dem Substrat nicht direkt zugänglich. Messbar bei einer Adhäsionsprüfung ist die Verbundfestigkeit. Zur Charakterisierung des Verbundes dienen qualitative und quantitative Messverfahren. Allerdings ist bei allen Prüfverfahren zu beachten, dass die unterschiedlichen Haftungsgrößen nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Im folgenden Kapitel werden die für die COC-Cu- und PC-Cu-Verbunde gemessene Verbundfestigkeit und Adhäsionsarbeit dargestellt. Zur experimentellen Auswertung kamen dabei Ergebnisse aus dem Abreißversuch, dem Zugscherversuch und der Nanoindentation.

## 4.2.1.1. Nanoindentation mit dem Scratch-Test

In den unten dargestellten Abb. 76, 77 und 78 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der maximalen Eindringtiefen  $h_{\max}$  sowie der zugehörigen maximalen Belastung  $F_{\max}=1\text{mN}$  dargestellt, die mit dem Berkovich-Indenter und einer Belastungsrate  $dF/dt=\text{const}=0.01\text{ mN/s}$  gemessen wurden. Es wurde die Methode von *Oliver* und *Pharr* (siehe Kap. 2.5.3) angewandt [144]

Für die unbeschichtete COC 6017-Probe liegt die gemessene plastische Härte  $H_{\text{OP}}$  im Bereich von 0,27 GPa. Eine kurze Plasmabehandlung mit Sauerstoff oder Argon führt zu einer unwesentlichen Erhöhung von  $H_{\text{OP}}$  (0,30 GPa). Einen größeren Aushärtungseffekt zeigen die aufgedampften  $\text{SiO}_2$ -Schichten (siehe Abb. 76).

Tabelle 16 Nanoindentation Probenbeschriftung

Probe N°	Modifizierungsverfahren
1	1 $\mu\text{m}$ $\text{SiO}_2$ -1 min Cu
2	2 $\mu\text{m}$ $\text{SiO}_2$ -1 min Cu
3	1 $\mu\text{m}$ $\text{SiO}_2$ -2 min Cu
4	2 $\mu\text{m}$ $\text{SiO}_2$ -2 min Cu
5	unbehandelt-1 min Cu
6	6s $\text{O}_2$ -Plasma-1 min Cu
7	300s $\text{O}_2$ -Plasma-1 min Cu
8	60sAr-Plasma-1 min Cu
9	60sAr+60s $\text{O}_2$ -Plasma-1 min Cu
10	unbehandelt - ohne Beschichtung
11	HEMA-1 min Cu
12	Acrylsäure- 1 min Cu

## 4.2.1. Adhäsionsprüfung im COC (PC)-Cu-Verbund- 4.2.1.1. Nanoindentation

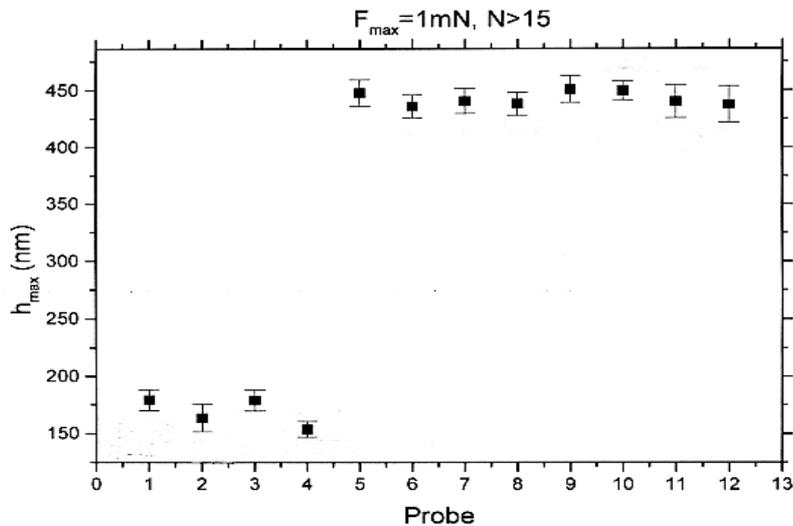


Abbildung 76 Eindringtiefe für alle COC 6017-Cu Proben

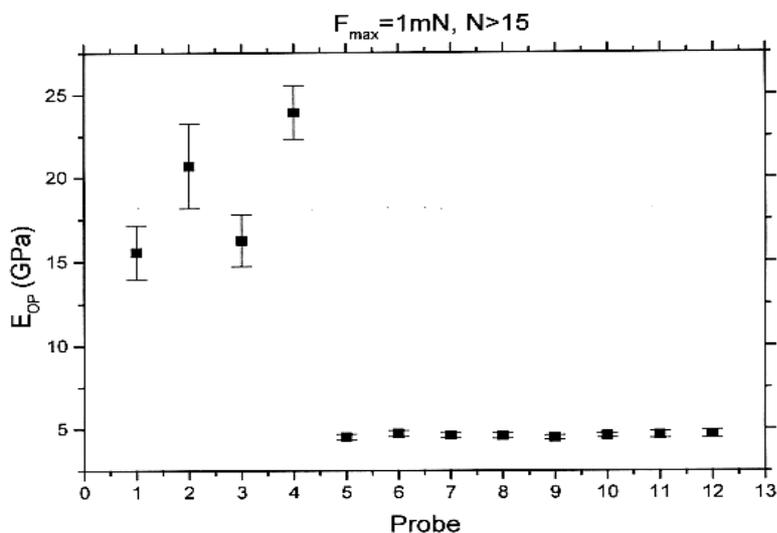


Abbildung 77 Elastische Parameter, Modul, E, für alle COC-Cu Proben nach der Methode von Oliver und Pharr [184]

In Vergleich mit der unbeschichteten Probe 10 aus COC wird eine unwesentliche Abnahme des E-Moduls bei den Proben 7 und 9 beobachtet. Dies deutet auf eine aus der Literatur bekannte Kettenspaltung des Polymers durch die VUV-Strahlung insbesondere bei langer Plasmabehandlung hin [118].

Da die metallisierten Polycarbonatproben nicht mit Nanoindentation untersucht wurden, sind die erworbenen Ergebnisse für COC nur mit jenen aus der Literatur [z. B. 87] vergleichbar.

Dahl [87] hat durch zwei unterschiedliche Verfahren den Effekt einer Niederdruckplasmabehandlung mit Stickstoff und Wasserstoff auf Polycarbonat untersucht.

Die Ergebnisse deuten auf eine dünne modifizierte Grenzflächenschicht (50-100 nm) hin, die mechanisch sehr stabil und vernetzt ist. Der E-Modul nimmt mit dem Faktor 1,8 nach der Plasmabehandlung zu.

Während einer Niederdruckplasmabehandlung mit Argon wird die Polymeroberfläche immer einer VUV-Strahlung ( $\lambda < 200$  nm) ausgesetzt. Diese VUV-Photonen haben genügend Energie

## 4.2.1. Adhäsionsprüfung im COC (PC)-Cu-Verbund- 4.2.1.1. Nanoindentation

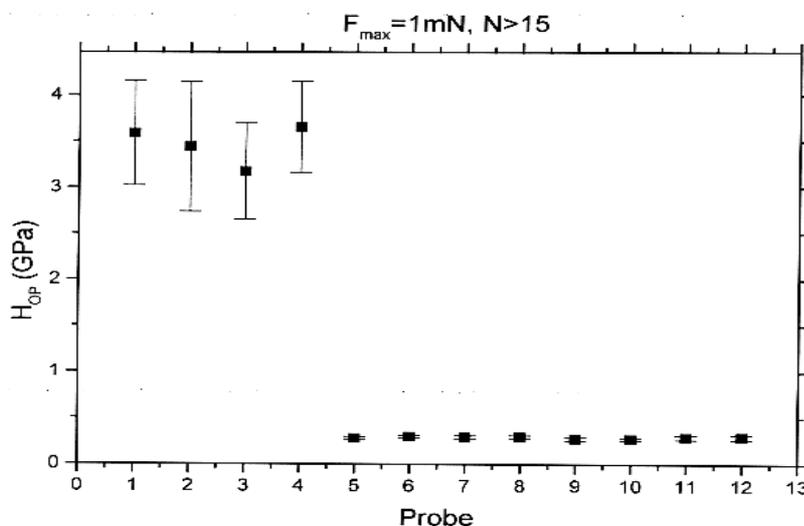
(>10 eV), um Bindungsbrüche zu verursachen, die auch zu Radikalbildung und Oberflächenvernetzung neigen (CASING-Effekt).

Demzufolge wird wie die XPS-Messungen (siehe Tabelle A4, Kap. 6) nachweisen, eine Zunahme der Sauerstoffkonzentration festgestellt, die mit möglichen Brüchen in den Carbonatgruppen und der aromatischen Ringöffnung in PC erklärt werden kann [88]. Die Oberfläche kann zum Teil geätzt werden. Eine harte (vernetzte) und abgestufte Schicht mit 60 nm Dicke kann bei den angegebenen Bedingungen entstehen.

Vom gleichen Vernetzungseffekt berichtet *Dahl* [87] bei einer Stickstoffbehandlung von Polycarbonat. Die neu gebildete Grenzflächenschicht liegt hier mit 60-100 nm Dicke ein, wenig höher als bei den im Argonplasma behandelten Proben, die auf den starken Ätzungseffekt der Reaktivgase (Sauerstoff und Stickstoff) zurückgeführt wird [88]. Vergrößerung der gemittelten Rautiefe von 2 nm um 10 nm ( $R_z$  mittels AFM gemessen) bei 60 s behandelte COC Probe bestätigt die Ätzung der Polymeroberfläche.

Ein weiterer Beweis der starken Aufräumung der Polymeroberfläche nach einer Sauerstoffplasmabehandlung ist die starke Kraftabhängigkeit der  $H_{OP}$ .

Diese Aufräumung ist dann möglicherweise verantwortlich für den Fakt, dass die ermittelte plastische Härte für das PC-N<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>)-Bauteil etwas größer ist als die vom PC-He (Ar)-Bauteilen [87]. Die gleiche Tendenz ist auch bei COC-O<sub>2</sub>- und COC-Ar-Bauteilen zu erwarten, und zwar aufgrund der gleichen Plasmagaseffekte auf die amorphen Polymeroberflächen.



**Abbildung 78** Plastische Härte,  $H_{OP}$ , nach der Methode von *Oliver* und *Pharr* [184] aus den Entlastungskurven ermittelt

Bei allen Verbunden fällt auf (außer COC-SiO<sub>2</sub>-Pr.1 bis Pr.4), dass die Eindringtiefe gleich oder höher ist als die Tiefe der unbeschichteten COC-Proben (Nummer 10). Zusammengefasst kann gesagt werden, dass dieses Messverfahren als normales Eindrucksexperiment keine wesentliche Information über den Einfluss unterschiedlicher Plasmamodifikationen auf die mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche bringen kann.

Mit geringfügiger Erhöhung des Elastizitätsmoduls und der plastischen Härte unterscheiden sich die O<sub>2</sub> (Pr. 6)- und Ar/O<sub>2</sub> (Pr. 9)-plasmabehandelten Proben, was auf den Ätzungseffekt der Sauerstoffplasma zurückgeführt werden kann (Abb. 77, Abb. 78).

Die dreimal höheren Elastizitätsmodul- und Härtewerte bei Anwesenheit einer Zwischenschicht aus SiO<sub>2</sub> bestätigen nur die guten Verschleißigenschaften dieser Schichten (Abb. 77, Abb. 78).

Zur möglichen Klärung des mechanischen Verhaltens der Grenzfläche infolge unterschiedlicher Modifizierungsverfahren wurde als weiteres Experiment der sogenannte

4.2.1. Adhäsionsprüfung im COC (PC)-Cu-Verbund- 4.2.1.1. Nanoindentation

Ritz-Modus eingesetzt, der eine Kalkulation der Reibungskoeffizienten an der Grenzfläche bei Ritzausbreitung oder die Berechnung der Grenzflächenadhäsionsenergie ermöglicht. Die unterschiedlichen Reibungskoeffizienten sind aus den nachträglich ausgeführten Ritzeindruckexperimenten im Abb.79 zusammengestellt. Die kritische Kraft ist von den Reibungskoeffizienten abhängig und wird als maximale normale Kraft ( $F_{max} = F_N$ , siehe Abb. 81 und Kap. 2.5.3) bezeichnet.

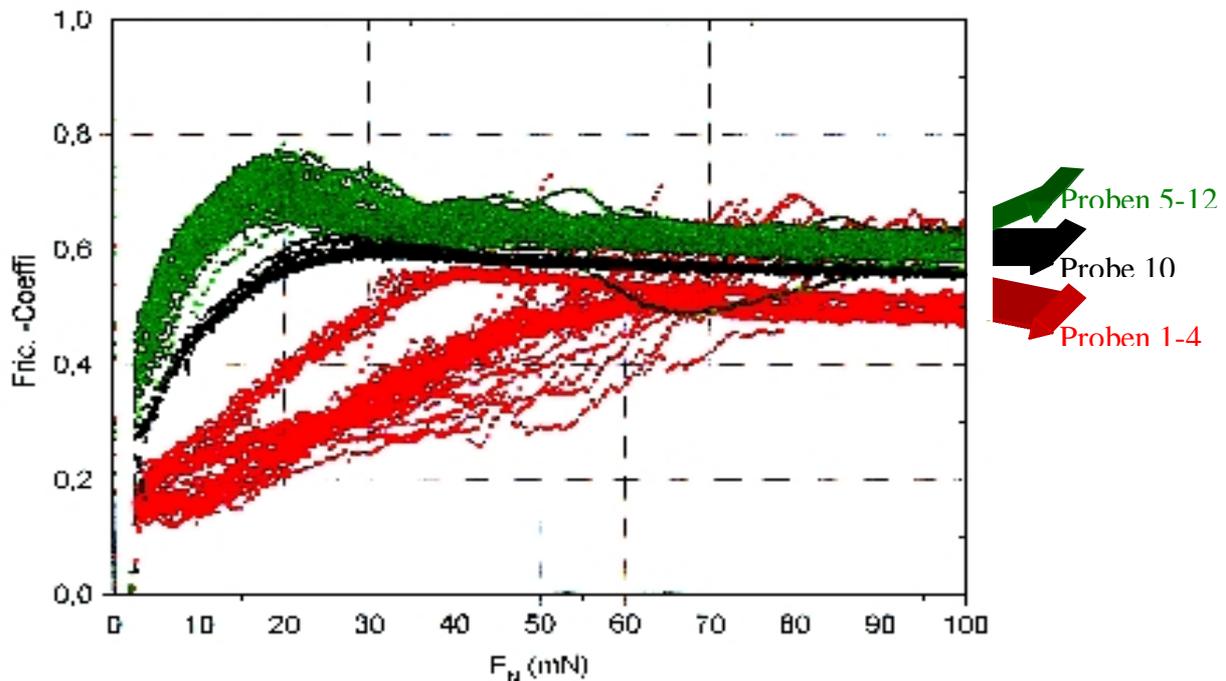
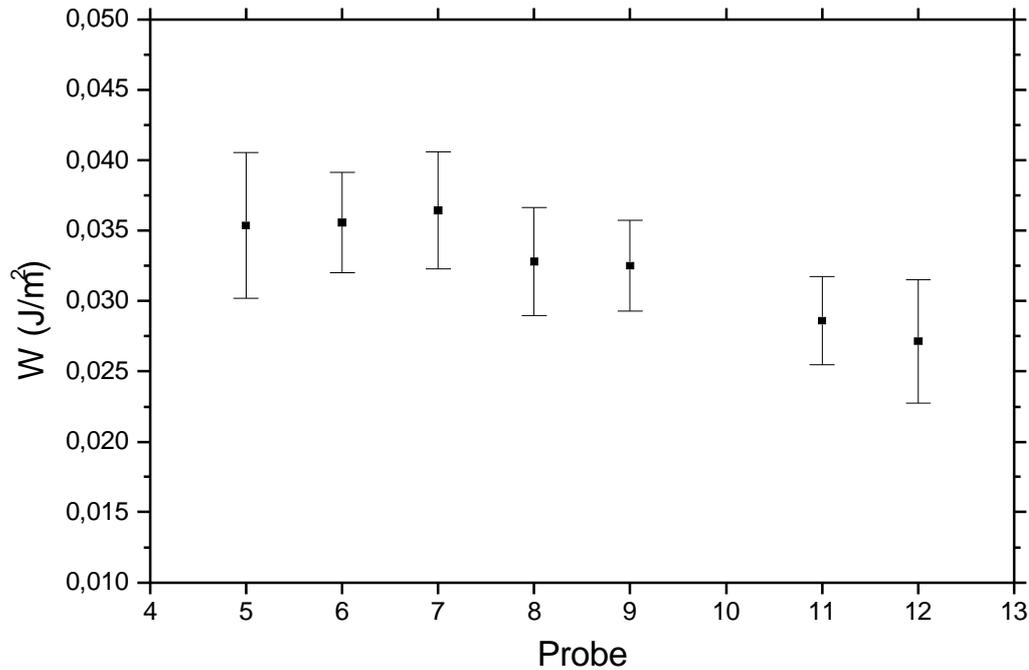


Abbildung 79 Reibungskoeffizienten für alle Proben mit Nummer 1 bis 12

Folgende Werte wurden für die Adhäsionsarbeit (W) mit Hilfe von Gleichung 41 für alle Proben von 5-12, außer die mit anorganischer Zwischenschicht, ermittelt (siehe auch Abb. 80).

Tabelle 17 Adhäsionsarbeit Berechnung für alle Proben COC6017

Proben Beschriftung	W (J/m)	$\pm W$ (J/m)
5-COC6017 unbehandelt-1 min Cu	0,0353	0,0052
6-COC6sO <sub>2</sub> -1 min Cu	0,0356	0,0036
7-COC300sO <sub>2</sub> -1min Cu	0,0364	0,0042
8-60sAr-1min Cu	0,0328	0,0038
9-60sAr+10sO <sub>2</sub> -1min Cu	0,0325	0,0032
11-COC6017-HEMA-1min Cu	0,0286	0,0031
12-COC6017-Acrylsäure-1min Cu	0,0271	0,0044



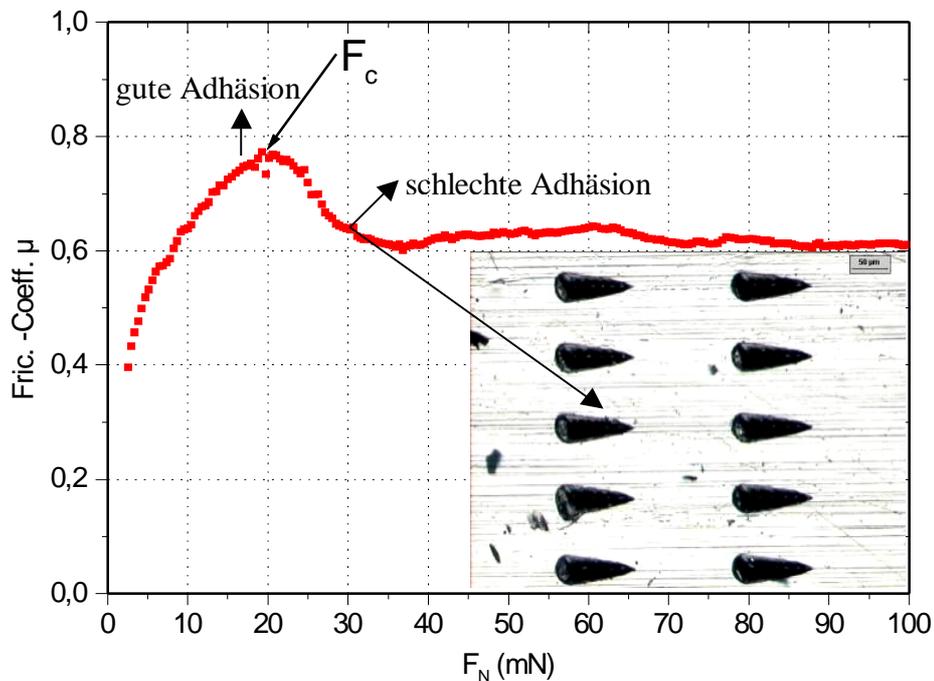
**Abbildung 80** Adhäsionsarbeit nach den unterschiedlichen Modifizierungsverfahren in ND-Plasma für alle untersuchte COC6017-Cu-Verbunde

$$W = \frac{t}{2E} (H_{SNc})^2 \quad \text{mit} \quad H_{SNc} = \frac{F_c}{9.017 \cdot h_c^2} \quad (41)$$

Diese Berechnung entspricht der von *Rats* [86], wenn man einen Berkovich-Indenter benutzt und die Härte aus der Eindringtiefe und nicht aus der Ritzbreite berechnet. *Rats* hat gezeigt, unter Anwendung des *Griffith*-Gesetzes bei der Auswertung, dass die Spannung *s*, die für den Grenzflächenbruch verantwortlich ist, auch proportional der Adhäsionsarbeit **W** ist (Gleichungen 41).

Ein Beispiel für die kritische Kraft *F<sub>c</sub>*-Bestimmung stellt Abb. 81 als Ergebnis einer Einzelmessung dar. Die Auswertung erfolgte für jede Einzelmessung auf folgende Schritte: 1. *F<sub>c</sub>*-Bestimmung, 2. *W*-Berechnung. Erst dann wurden für die Proben die Mittelwerte für *W* (mit Standardabweichung) verwendet.

## 4.2.1. Adhäsionsprüfung im COC (PC)-Cu-Verbund- 4.2.1.1. Nanoindentation



**Abbildung 81** Ritz (engl. Scratch)- Test auf COC6017 300s in ND- plasmabehandelten Probe und nachträglich beschichtet mit Cu (1 Minute )

Die kritische Kraft, die durch den Scratch-Test bestimmt wird, ist aussagekräftig für die Beschichtungsadhäsion [122].

Ein Mittelwert aus ca. 20 bis 25 mN wurde als kritische Kraft für die untersuchten COC-Proben berechnet. Wie auch in der Abbildung 81 durch die Pfeile bezeichnet, verschlechtert sich die Adhäsion nach dieser kritischen Last.

Burnett [130] gibt an, dass aufgrund der unterschiedlichen Bruchbilder nach dem Scratch-Test wie bei den konventionellen Haftungstests beurteilt werden kann, ob der Bruch adhäsiv oder kohäsiv war. Demzufolge werden in der Literatur zwei Typen von Brüchen beschrieben: das Abplatzen und das Knicken. Das sogenannte Abplatzen hat als Ergebnis eine vollständige Schichtauflösung (Adhäsionsbruch). Ist dagegen die Beschichtung voll adhärent oder tritt nur an der Ritzspitze zum Teil eine Ablösung auf, dann spricht man von Knicken (Misch- bis Kohäsionsbruch). Aus der durchgeführten lichtmikroskopischen Untersuchung (siehe A5, Kapitel 4c) der Ritzausbreitung wurde eindeutig das Knicken (Kohäsionsbruch) nur bei den Proben, die eine anorganische Zwischenschicht aus  $\text{SiO}_2$  besitzen, beobachtet. Zum Mischbruch am Anfang der Ritzspitze tendieren die sauerstoffbehandelten Proben (A5, Kap. 4b) und zum Abplatzen oder reinen Adhäsionsbruch die Proben, die plasmapolymersierte Haftvermittler aus HEMA aufweisen.

Es wurde auch in den Scratch-Tests laut Literatur [121, 122] ein Übergang von elastischer in plastische Deformation auf der Oberfläche der beschichteten Proben beobachtet, die zur nachträglicher Schichtablösung des Kupfers führen kann.

Es wurde festgestellt, dass die kritische Kraft mit zunehmender Härte und Schichtdicke ebenfalls zunimmt. In der vorliegenden Arbeit wird dann bezüglich der kritischen Kraft das Maximum bei den Proben 6 und 9 erwartet, da sie ebenfalls geringfügig höhere Härtewerte zeigen (A5). Die kritische Kraft ist auch von den Reibungskoeffizienten zwischen der Indenterspitze und der Beschichtung abhängig (A5).

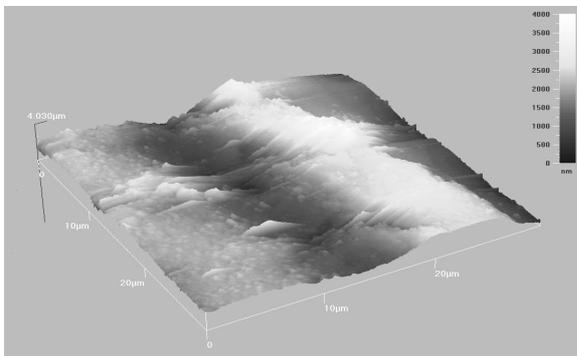
**4.2.1. Adhäsionsprüfung im COC (PC)-Cu-Verbund- 4.2.1.1. Nanoindentation**

Zunehmende Reibungskoeffizienten [121, 122] (siehe Abb. 79, Pr. 5-12-die grünen Kurven) bei den untersuchten COC-Proben korrelieren mit zunehmenden Reibungsspannungen und abnehmenden Werten der kritischen Kraft (siehe A5).

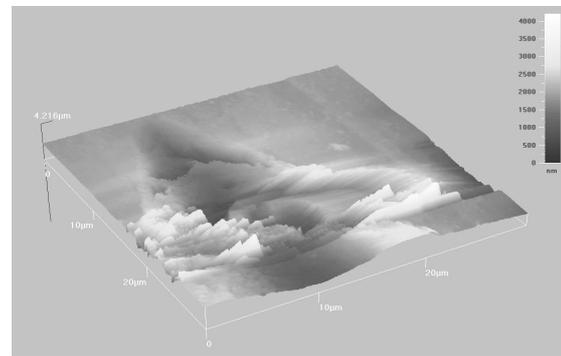
Ein weiterer wichtiger Aspekt der Nanoindentation auf dünnen Schichten ist die visuelle Darstellung der Bruchfläche, die mittels eines AFM möglich ist. Alle geritzten COC-Cu-Verbundteile sind nach dem Scratch-Test *ex situ* in einem Rastkraftmikroskop untersucht worden.

Es kam ein Rastkraftmikroskop *Q-Scope 250 Quesant in 'tapping mode'* zum Einsatz. Die AFM-Ergebnisse deuten auf den Ausbau einer dünnen modifizierten Grenzflächenschicht hin (50-100 nm), die mechanisch sehr stabil und vernetzt ist (Abb. 84 und 85 und Anhang A5).

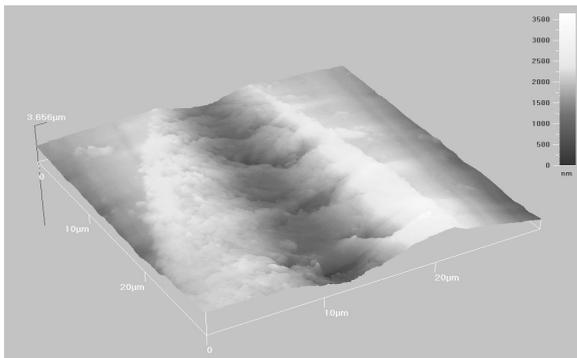
Ähnlich wie beim N<sub>2</sub>-Plasma ist auch beim O<sub>2</sub>-Plasma eine Ausbildung eines abgestuften Profils möglich (Abb. 84). Ein Beweis dafür ist die starke Kraftabhängigkeit der  $H_{OP}$ . Diese Einstufung ist dann möglicherweise verantwortlich für den Fakt, dass die plastische Härte für das COC-O<sub>2</sub>-Bauteil etwas größer ist als jener des COC-Ar-Bauteils.



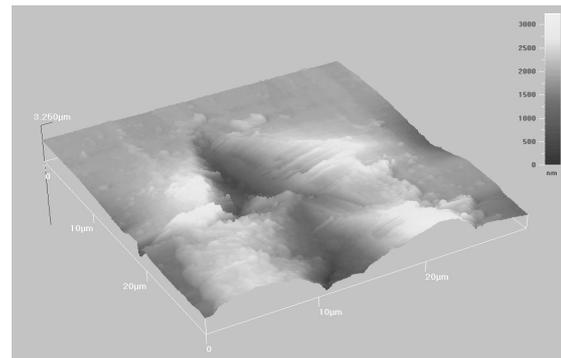
**Abb. 82** Ritz auf COC-unbehandelt-1min Cu



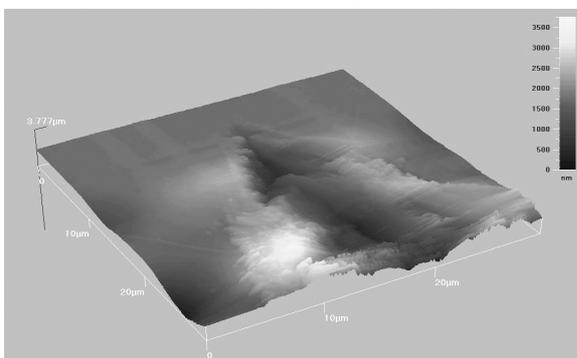
**Abb. 83** Ritz auf COC-HEMA-1min Cu



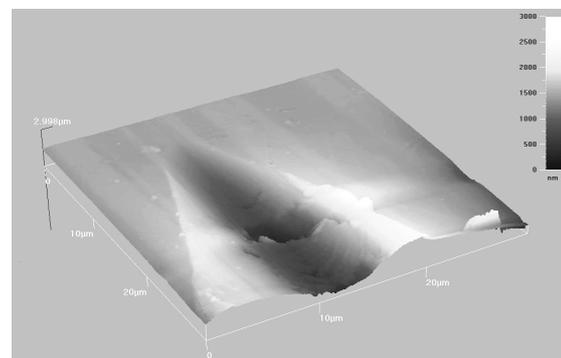
**Abb. 84** Ritz auf COC-Acrylsäure-1min Cu



**Abb.85** Ritz auf COC-300sO<sub>2</sub>-1min Cu



**Abb. 86** Ritz auf COC-60sAr-1min Cu



**Abb. 87** Ritz auf unbeschichtete COC

**4.2.1. Adhäsionsprüfung im COC (PC)-Cu-Verbund- 4.2.1.1. Nanoindentation**

Es wurde keine wesentliche Änderung der Adhäsionsarbeit festgestellt. Jedoch wird bei den durch Plasmapolymersation erzeugten Acrylsäure- und HEMA-Schichten durch Nanoindentation eine Abnahme der Adhäsionsarbeit ermittelt, die minimale Werte an der Grenzfläche widerspiegelt, die aber keine eindeutige Interpretation und Korrelation mit den Ergebnissen anderer Haftfestigkeitsmessmethoden ermöglicht.

Die unterschiedliche Ritzausbreitung (die in der AFM-Abbildung nach der Nanoindentation gezeigt wird –Abb. 82-87) kann mit den Plasmagaseffekten erklärt werden, die die Oberflächentopographie in unterschiedlicher Weise verändern (Kap. 2.6.1.1). Bemerkenswert ist, dass die Plasmabehandlung mit Sauerstoff- und Argon-Gasen sowie dem Haftvermittler HEMA eine stark ausgeprägte plastische Deformation im Vergleich zu unbeschichteten Proben zur Folge hat (siehe Abb. 83, 85 und 87, A5).

Alle im Ritz-Modus untersuchten plasmabehandelten Proben und vorwiegend die mit plasmapolymersierter Zwischenschicht weisen höhere Reibungskoeffizienten, Reibungsspannungen und einen höheren Vernetzungsgrad im Gegensatz zu unbehandelten COC-Proben auf, was wiederum zu Schichtversagen führen kann.

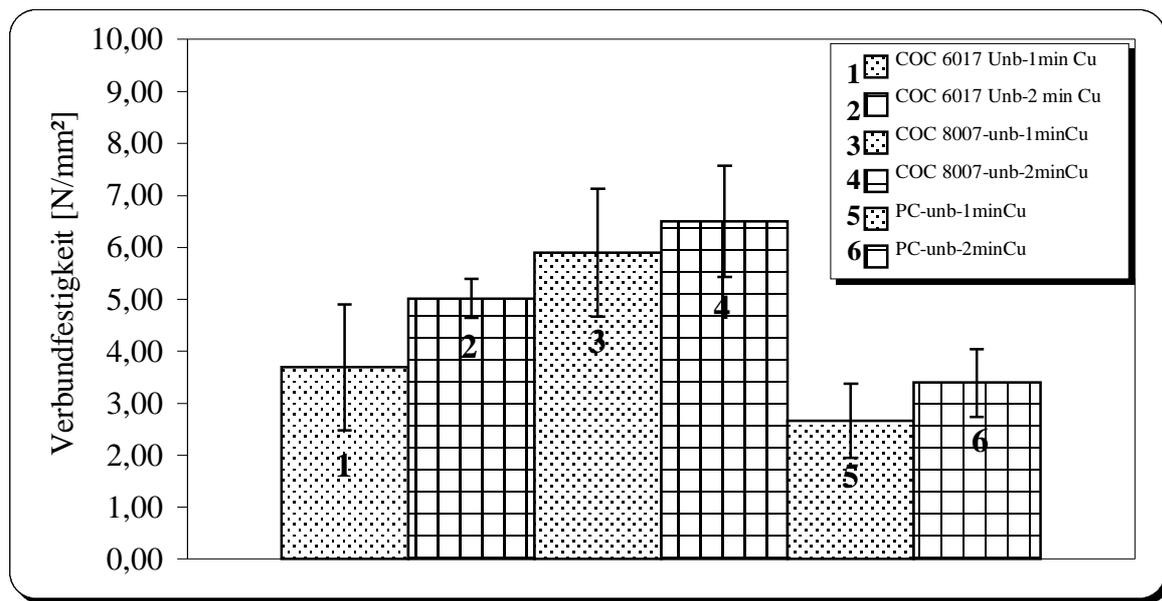
Es ist keine eindeutige Interpretation der durch Nanoindentation erzielten Ergebnisse möglich. Da es sich bei Nanoindentation um eine punktuelle Analyse in nm-Bereich handelt (analysierte Fläche in nm-Bereich), ist nicht auszuschließen dass ein Fehlstellenbereich der Grenzfläche analysiert wurde. Als Hauptursachen, die im konkreten Anwendungsfall die Nanoindentation beschränken können, sind sowohl die starke Auswirkung von Verunreinigungen als auch die physikalisch und chemisch unterschiedlich gebundenen Bereiche an der modifizierten Grenzfläche zu nennen.

## 4.2.1. Adhäsionsprüfung- 4.2.1.2. Zugscherversuch

## 4.2.1.2. Zugscherversuch

Zur weiteren mechanischen Charakterisierung der COC-Cu- und PC-Cu- Verbunde außer der Nanoindentation diente der in Kapitel 2.5.2 beschriebene Zugscherversuch.

Alle Substratmaterialien wurden durch Niederdruckplasmabehandlung modifiziert und nachträglich durch Sputtern oder Bedampfen metallisiert (Cu). Durch die Behandlungszeit, die für den Sputterprozess gewählt wurde (eine bzw. zwei Minuten), variiert auch die Schichtdicke (siehe Kapitel 4.1.4.2-TEM-Untersuchung). Die ermittelten Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 88-90 dargestellt.



**Abbildung 88** Haftfestigkeit durch Zugscherversuch, unbehandelte Proben COC und PC mit Kupfer gesputtert

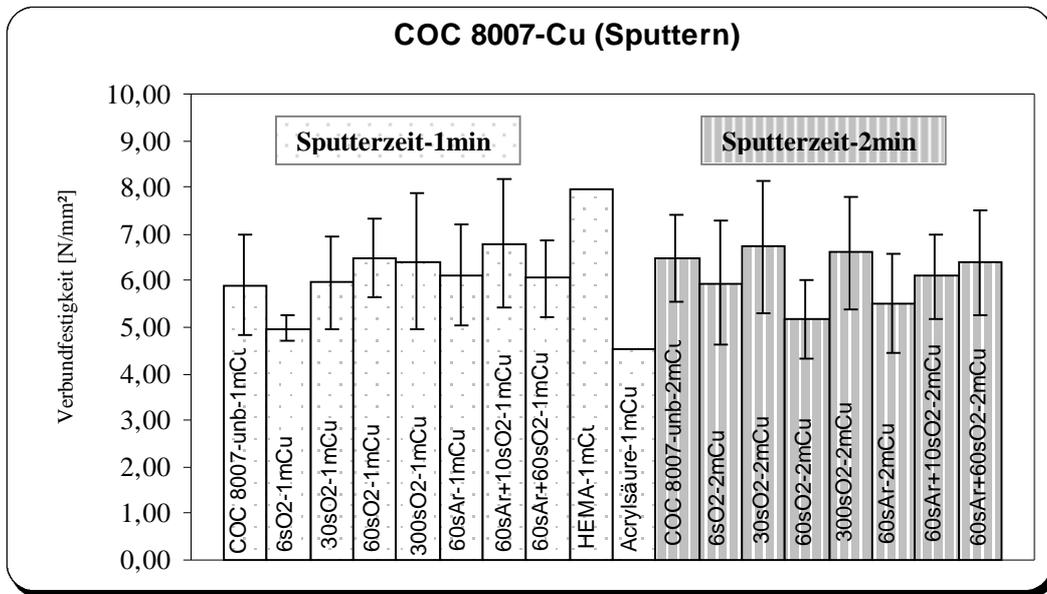
Mit zunehmender Schichtdicke (bzw. Sputterzeit von 1- zu 2-Minuten) nimmt grundsätzlich auch die gemessene Haftung im Verbund zu. Im Vergleich zu PC zeigen die COC's insgesamt eine bessere Haftung zum Kupfer. Mit zunehmender Cu-Schichtdicke (um 100 nm) nimmt für beide Substratmaterialien auch die Haftung zu, was nach Aussagen in der Literatur [13] mit einer unterschiedlicher Mikrostruktur der PVD-gesputterten Schichten erklärt werden kann.

Demzufolge ist nach *Haefler* [13] bei geringer Keimdichte (kleinere Sputterzeit) die Haftfestigkeit aufgrund der geringen Kontaktfläche und leichter Bruchausbreitung durch die Hohlräume geringer.

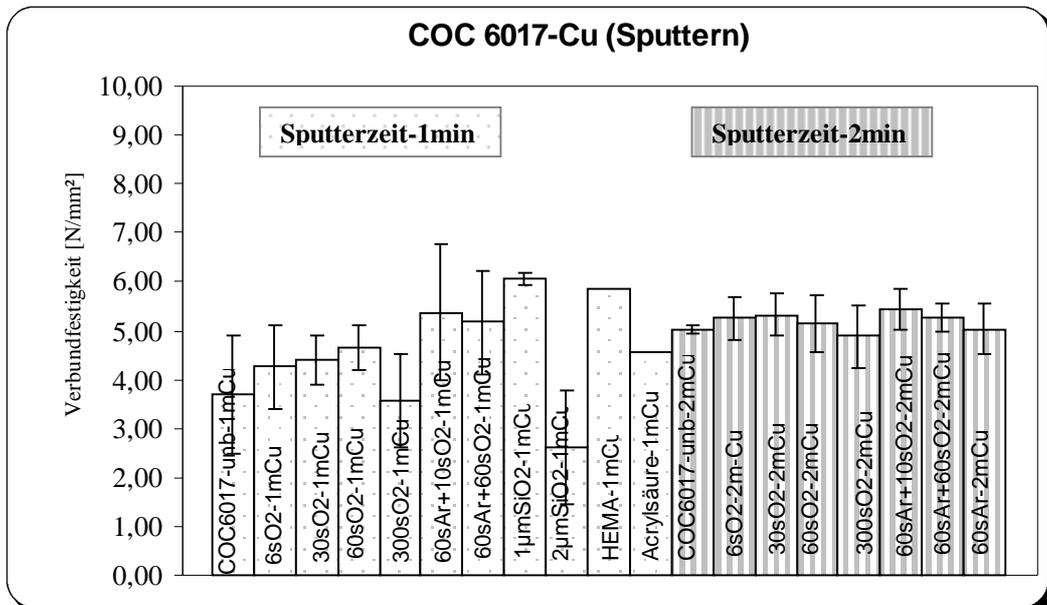
Laut *Burnent* und *Rickerby* [86] hängt auch die Adhäsionsarbeit im Verbund nicht nur von der Grenzflächenspannung, sondern zusätzlich von der Schichtdicke ab. Sie stellen auch fest, dass mit zunehmender Schichtdicke auch die Adhäsionsarbeit zunimmt. Dies wird durch die vorliegende Untersuchung für COC (PC)-Cu-Verbunde nochmals bestätigt (siehe Abb. 88).

Als möglicher Grund für eine Verringerung der Haftungseigenschaften beim Sputtern wurde häufig die Inkorporation von Fremdatome (durch das reaktive Gas Argon die für diese Metallisierungsprozess zum Einsatz kam) angeführt. Die Inkorporation von Verunreinigungen kann zur Versprödung und durch kontinuierliche Renukleierung der Schicht zur Bildung von feinkörnigem Gefüge führen [89]. Vermutlich größere strukturelle Umordnungsdefekte in der 1 min gesputterten Cu-Schicht haben auch zunehmende intrinsische, innere Spannungen zur Folge, die im Zusammenspiel mit thermischen, inneren Spannungen (durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten) zum eher Haftversagen führen können (siehe Abb. 89).

4.2.1. Adhäsionsprüfung- 4.2.1.2. Zugscherversuch

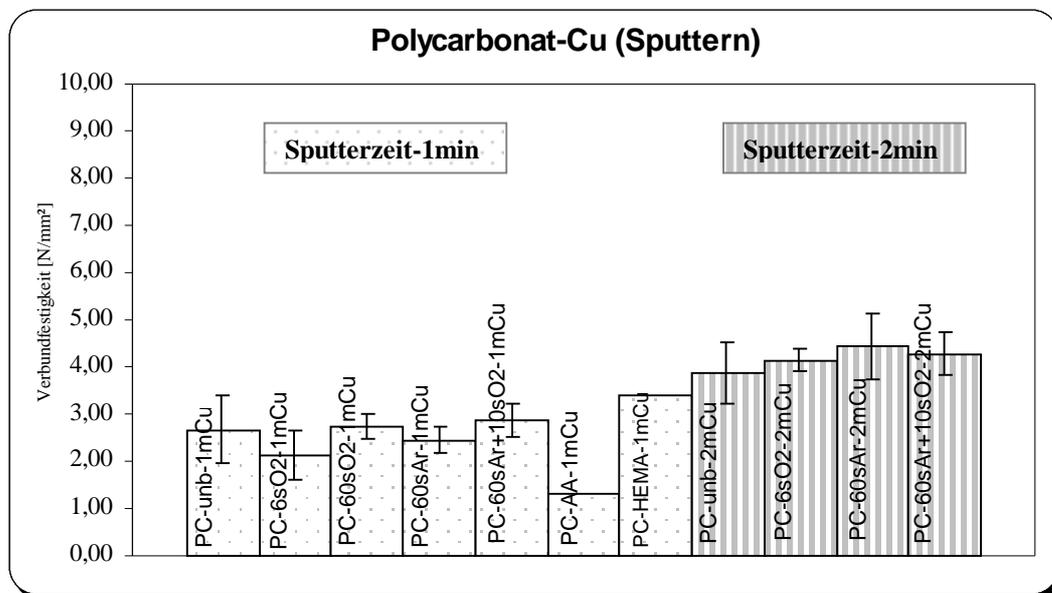


a) COC 8007-Cu-Verbunde



b) COC 6017-Cu-Verbunde

## 4.2.1. Adhäsionsprüfung- 4.2.1.2. Zugscherversuch



c) PC-Cu-Verbunde

**Abbildung 89** Haftfestigkeit alle gesputterte Proben (COC und PC), durch Zugscherversuch

Für eine 60 s O<sub>2</sub> sowie Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen wurden für beide COC's die besten Verbundfestigkeiten ermittelt. Diese ND-Plasmabehandlungen führen bei COC zu einer ähnlichen Verringerungen des Randwinkels (Abb. 68, Verbesserung der Benetzbarkeit) und Vergrößerung der Sauerstoffgehalte (A4, Kap. 6 und Abb. 72), die auf die Anwesenheit neuer funktioneller Gruppen hinweisen. Es wird aber mittels AFM eine deutlich höhere gemittelte Rautiefe (R<sub>z</sub> ca. + 5 nm) bei einer Kombination aus Ar und O<sub>2</sub> Plasmage an modifizierten COC-Probe festgestellt; dies lässt den Schluss zu, dass die Erhöhung der spezifischen Oberflächen zur Adhäsionssteigerung beiträgt.

Eine abgeschiedene organische Plasmapolymer-Zwischenschicht aus HEMA beim COC-inklusive einer Niederdruckplasma Vorbehandlung mit O<sub>2</sub>, hat eine Zunahme der Sauerstoffanteils und der gemittelten Rautiefe zur Folge, so daß die sauerstoffplasmabehandelten Proben vergleichbar sind. Die weisen aber für COC die besten Verbundfestigkeitswerten auf 1 µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht aufgebracht wurde. Es wurde ein Kohäsionsbruch (nach der Zugscherversuch) im COC beobachtet, was auf irreversible, chemische Bindungen hinweist.

Keine wesentliche Verbesserung der Adhäsion wird beim Aufbringen von Acrylsäure auf COC 6017 erzielt. Das kann mit der unterschiedlichen Molekülstruktur der COC's zusammenhängen. Wahrscheinlich hat sich keine Möglichkeit für eine Wasserstoffabspaltung im Plasma ergeben, weil die für eine Vernetzung möglichen Bindungen des COC-Moleküls durch Wasserstoffatome (Kap.-2.4, Abb. 18) besetzt sind, und so die Vernetzung verhindert wird.

Die ND-Plasmabehandlung (O<sub>2</sub>, Ar und Ar/O<sub>2</sub>-Plasmagasen) führt zu keiner wesentlichen Verbesserung der Haftfestigkeit. Dies kann mit immer höheren Randwinkelwerten (A1) und niedrigen gemittelten Rautiefenwerten (R<sub>z</sub>) beim PC messtechnisch wiedergegeben werden. Darauf folgt dass die Effektivität eines ND-Plasmas für PC unter diesen Versuchsbedingungen für gesputterten Cu-Schichten nicht erreicht wurde (siehe Abb. 89c).

Insgesamt nimmt bei einer Behandlung mit *Sauerstoffplasma* die Haftfestigkeit der COC's mit zunehmender Ätzdauer bis 60 s zu (Abb.89a –89c).

#### 4.2.1. Adhäsionsprüfung- 4.2.1.2. Zugscherversuch

Mann [1] stellt in ihrer Arbeit vor, dass die Verwendung der *Ätzigasgemische* einen deutlichen Einfluss auf den Randwinkel, die chemische Oberflächenzusammensetzung und die Oberflächenstruktur der Substrate hat. Daher wird der Einfluss der Ätzmischung auf die Haftfestigkeit abgeschiedener Metallschichten deutlich. In vorliegender Arbeit wird für die untersuchten COC's festgestellt, dass mit zunehmendem Sauerstoffanteil das Ätzigasgemisch aus Ar und Sauerstoff die Haftfestigkeit abnimmt (Abb. 89a und 89b). Es wird vermutet, dass eine kurze Nachätzung mit Sauerstoffgas auf der mit Argon modifizierten Polymeroberfläche zur Absättigung mit sauerstoffhaltigen Gruppen führt. Eine Verschlechterung der Haftung bei längerer Ätzigasgemisch-Behandlung kann zusätzlich mit zunehmendem Sauerstoffanteil auf die Bildung einer Niedermolekularschicht an der Oberfläche hindeuten.

Durch die andere PVD-Bedampfungstechniken wird ebenfalls Kupfer auf die modifizierten COC- und PC-Proben aufgebracht. Danach wurden die Haftungswerte der beiden Metallisierungsverfahren, Sputtern und Bedampfen verglichen, um die Effektivität bei der Herstellung eines haftfesten COC (PC)-Cu-Verbund mit dem beiden Prozesse zu charakterisieren.

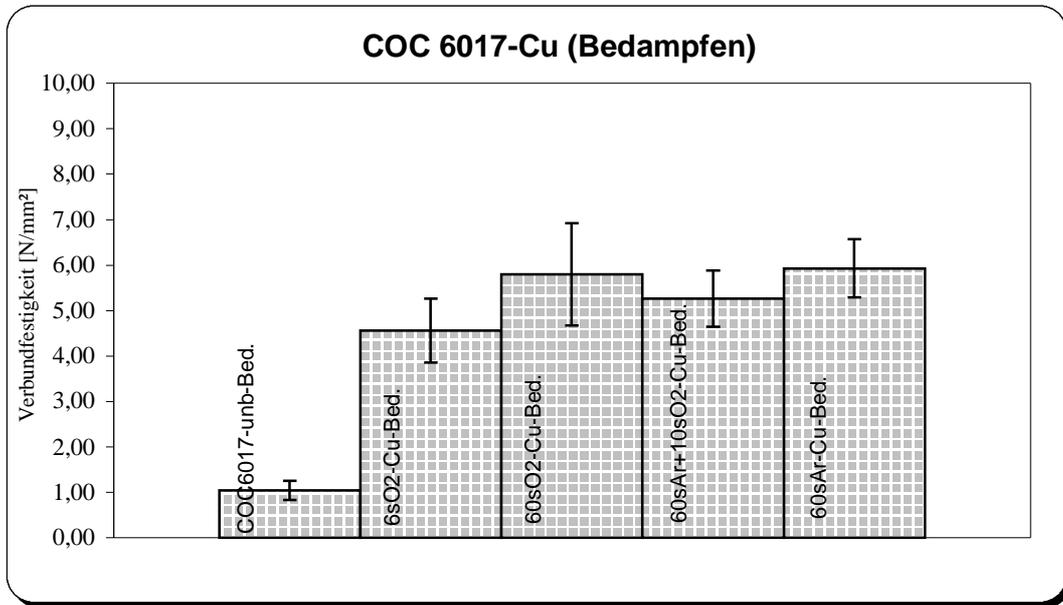
Nach der Literatur [89] ist bekannt dass, es zur Bildung von Agglomeraten mit höherer Kohäsionsenergie kommt wenn ein Metall auf der Polycarbonatoberfläche aufgedampft wird.,. Eine Entkopplung durch Metaldiffusion im Polymer wird als Indikator von Wechselwirkung zwischen Metallatomen und einigen Polymerketten interpretiert. Das Ergebnis ist eine befristete Vernetzung, die zu Reduzierung der lokalen Beweglichkeit in den Polymerketten führt.

Ein Maximum der Verbundfestigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde für die in Argonplasmabehandelte COC's-Proben (1 min) festgestellt. Die zunehmenden Verbundfestigkeitswerte (Abb. 89) sind in Einklang mit der Zunahme der Sauerstoffanteile bei einem Argonplasma und mit einem möglicherweise erhöhten Radikalreaktivität der modifizierten Polymeroberfläche (siehe Abb. 72).

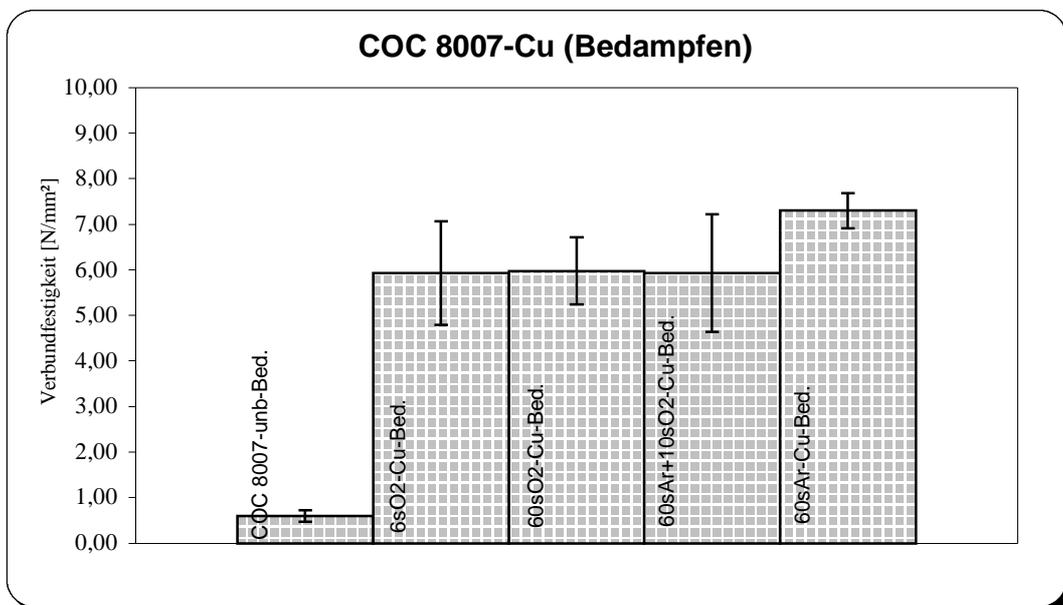
Die gemessenen höchsten Sauerstoffgehalte (ca. 30-Atom-%) bei einer 6 s O<sub>2</sub>, 60s Ar+60sO<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen auf PC stehen im Einklang der Erhöhung der Verbundfestigkeit aufgedampfter Cu-Schichten (Abb. 90c).

In Abbildung 90 (a-c) sind die Verbundfestigkeiten von COC- bzw. PC-Kupfer-Verbunden, hergestellt durch Bedampfen, zusammengefasst.

4.2.1. Adhäsionsprüfung- 4.2.1.2. Zugscherversuch

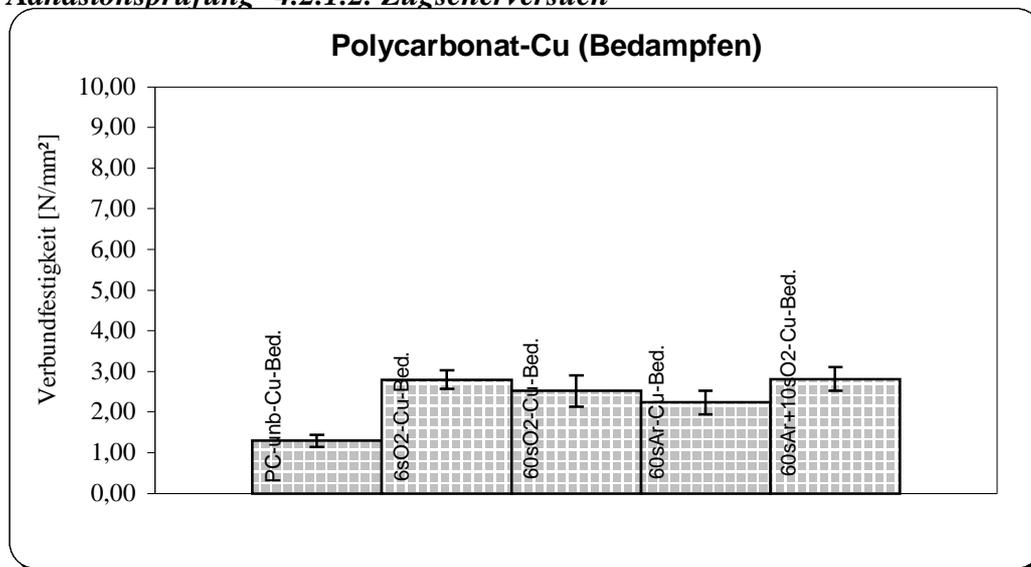


a) COC 6017-Cu-Verbunde



b) COC 8007-Cu-Verbunde

## 4.2.1. Adhäsionsprüfung- 4.2.1.2. Zugscherversuch



c) PC-Cu-Verbunde

**Abbildung 90** Haftfestigkeit durch Zugscherversuch, mit Kupfer bedampfte Proben aus COC und PC

Die PC Proben weisen insgesamt niedrigere Verbundfestigkeitswerte zu Cu auf als COC.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den XPS-Ergebnissen, die zeigen das ND-Plasmamodifizierungsverfahren eine relativ niedrige Erhöhung des Sauerstoffanteils bewirken.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass beide PVD-Verfahren zur Erhöhung der Haftfestigkeit der COC-Cu-Verbundsysteme führen. Die Verbundfestigkeitswerte für beide COC-Typen unterscheiden sich nicht deutlich voneinander. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Verbundfestigkeit bei gesputterten Cu-Schichten wurden mit einer Kombination aus Ar- und O<sub>2</sub>-Plasma, einem Haftvermittler aus HEMA und einer 1µm starken SiO<sub>2</sub>-Schicht bei COC erzielt.

Bei Verwendung einer Zwischenschicht (HEMA, SiO<sub>2</sub>) wurde ein Kohäsionsbruch (nach dem Zugscherversuch) im COC beobachtet, was auf irreversible, chemische Bindungen der gesputterten Cu-Schichten hinweist.

Vergleichbare Ergebnisse mit den gleichen Modifizierungsverfahren wurden bei PC als Substrat nicht erreicht. Für die Cu-Schichten auf PC wurde eine geringfügige Erhöhung der Verbundfestigkeitswerte nur bei längeren Sputterzeiten (ca. 100 nm Dicke) erreicht.

Für alle drei Substratmaterialien nimmt mit zunehmender Dicke der Kupferschicht (von 50 nm = 1min bis 100 nm = 2min) auch die Haftung zu, was auf eine homogenere stabile Cu-Mikrostruktur zurückzuführen ist.

Bei gleicher Vorbehandlung zeigen die aufgedampfte Kupferschichten eine bessere Haftung als die gesputterten, was auf Inkorporation von Fremdatomen beim Sputtern zurückzuführen ist. Die inkorporierten Fremdatome können mit den Schichtatomen Verbindungen eingehen, interstitielle oder substitutionelle Positionen einnehmen und dadurch die Schichteigenschaften (z. B. inneren Spannungen) verändern. Fremdstoffe können auch das kolumnare Wachsen der Schicht durch kontinuierliche Renukleation unterbinden, so dass ein feinkörniges Gefüge entsteht [13] wie auch nachträglich durchgeführte TEM-Untersuchungen bestätigen.

Schon eine Ar-Plasmabehandlung liefert optimale Haftfestigkeitswerte der aufgedampften Cu-Schichten auf COC. Vergleichbare Werte werden bei PC nicht erreicht. Diese Unterschiede lassen sich durch die chemische Struktur der beiden Polymersubstrate erklären.

4.2.1.2.1. Alterungsbeständigkeit der COC (PC)-Cu-Verbunde

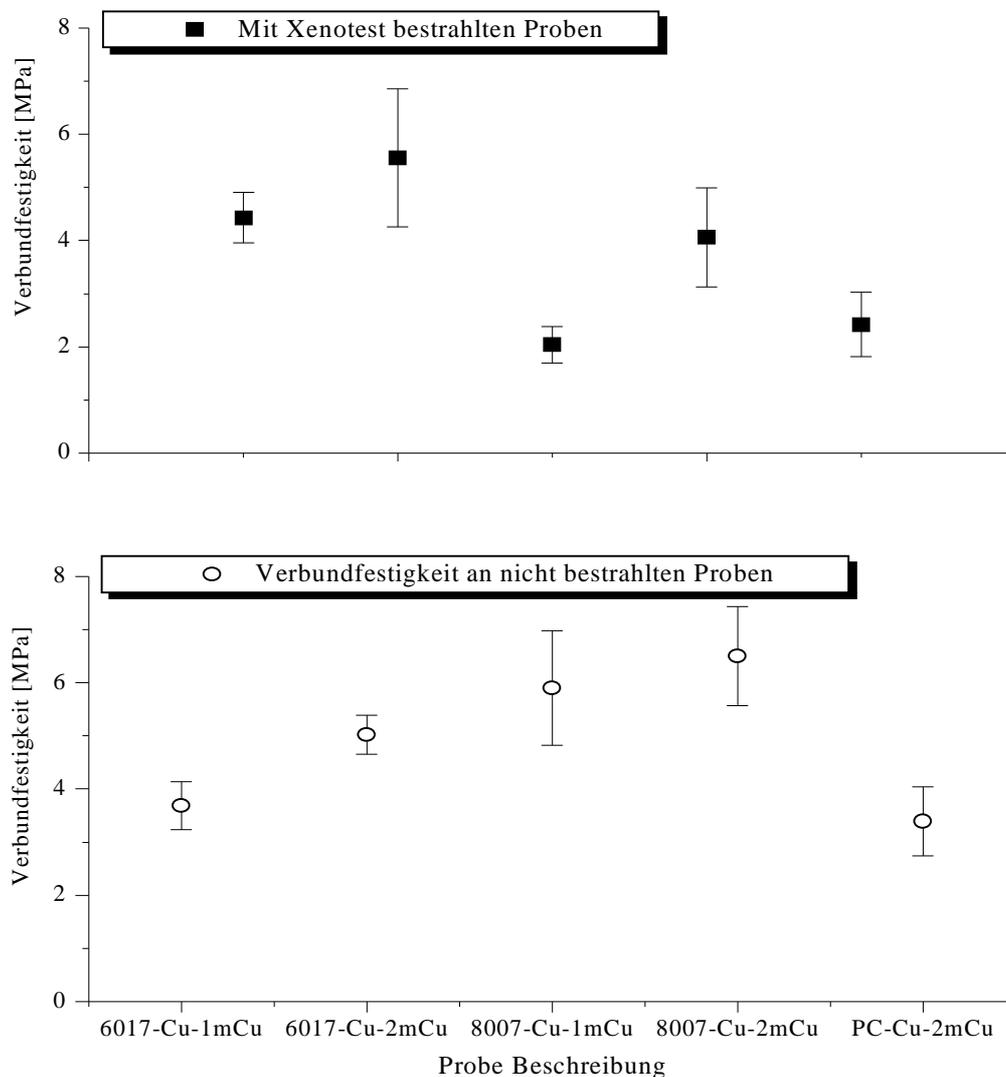
4.2.1.2.1. Alterungsbeständigkeit der COC (PC)- Cu –Verbunde

Die Alterungsbeständigkeit der COC(PC)-Cu-Verbunde wurde mit Hilfe der künstlichen Bewitterung untersucht (Xenotest). Dabei kam ein Xenonbogenstrahler und ein Filtersystem ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ ) zur Simulation der Außenbewitterung zum Einsatz.

Für alle Substratmaterialien wurden die folgenden Bedingungen gewählt: Eine relative Feuchte von -20 bis +60 %, Probenraumtemperatur von 20 bis 70°C und eine Bestrahlungsstärke von  $60 \text{ W/m}^2$ . Als Versuchsdauer wurden 50 Stunden ausgewählt.

Nach dem Xenotest wurden die Proben im Zugscherversuch auf Haftungseigenschaften überprüft.

Eine Prüfgeschwindigkeit von 3mm/min wurde für alle Zugscherversuche eingestellt (siehe Abb. 91).).



**Abbildung 91** Zugscherversuch nach DIN 53283 (nach künstlicher Bewitterung auf metallisierten Proben)

Die im Xenotest untersuchten Proben aus COC (Typ 6017) zeigen bei Variation der Cu-Schichtdicke zeigen einen Mittelwert der Haftung von  $4,43 \pm 0,48 \text{ N/mm}^2$  (1 min Cu). Dieser Wert liegt nur wenig höher als der Wert der unbehandelten Probe vor dem Xenotest ( $3,69$

**4.2.1.2.1. Alterungsbeständigkeit der COC (PC)-Cu-Verbunde**

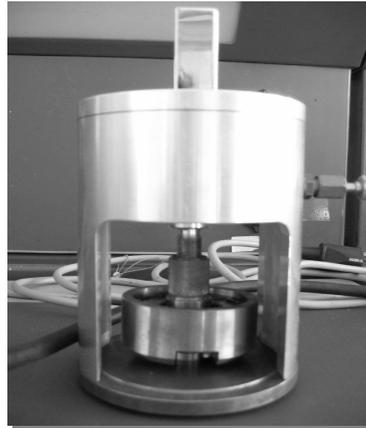
N/mm<sup>2</sup>). Eine dickere Cu-Schicht (bei 2 Minuten Sputtern) zeigt eine zunehmende Haftfestigkeit bis  $5,55 \pm 1,30$  N/mm<sup>2</sup>.

**Stark abnehmende Festigkeitswerte im hergestellten Verbund wurden für COC 8007 und PC festgestellt. Dagegen bleiben die Verbundfestigkeitswerten für das COC 6017-Cu-System unverändert. Diese Werte stehen in Einklang mit den IR-ATR-Ergebnissen an COC 8007 und weisen noch einmal auf die Empfindlichkeit dieser Substratmaterialien gegenüber UV-Licht hin.**

**4.2.1.3. Abreißversuch**

**4.2.1.3. Abreißversuch**

Ein weiteres quantitatives Verfahren, welches in dieser Arbeit zur Anwendung kam, ist der Abreißversuch nach DIN ISO 4624 (beschrieben im Kapitel 2.5.1). Das mit Kupfer gesputterte bzw. bedampfte Substrat wurde mit einem Stahlstempel (Ø 20 mm) verklebt und nach entsprechender Aushärtung (24 Stunden für den ausgewählten Klebstoff, Kap. 2.5.1) wurde dieses System einer Zugbeanspruchung unterzogen.



**Abbildung 92** Zugbeanspruchung beim Abreißversuch, 1-Stempel-Anordnung nach DIN ISO 4624, Lack- und Farbenprüfmaschine „Type 202“ (Fa. Erichsen)

Für die Verbunde COC (PC)-Cu (gesputtert 1 min mit Kupfer) ergaben sich folgende Abreißfestigkeiten (Tabelle 18).

**Tabelle 18** Abreißfestigkeiten der modifizierten COC 6017-Cu-Verbunde

Probe	Prüfverfahren	Abreißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
COC 6017-unbehandelt	Abreißversuch-1 Stempel	4,65 ± 0,79
COC 8007-unbehandelt	Abreißversuch-1 Stempel	3,50 ± 0,49
PC-unbehandelt	Abreißversuch-1 Stempel	3,73 ± 0,50
COC 6017-60sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	5,40 ± 0,14
COC 8007-60sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	4,10 ± 1,85
PC-60sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	3,57 ± 0,42
COC 6017-300sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	3,93 ± 1,15
COC 8007-300sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	4,03 ± 1,67
PC-300sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	1,80 ± 0,26
COC 6017-60sAr+10sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	4,37 ± 0,71
COC 8007-60sAr+10sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	4,45 ± 0,64
PC-60sAr+10sO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	3,40 ± 0,01
COC 6017-Acrylsäure*	Abreißversuch-1 Stempel	4,30 ± 1,15
COC 6017-Acrylsäure	Abreißversuch-1 Stempel	3,23 ± 0,68
PC-Acrylsäure	Abreißversuch-1 Stempel	2,60 ± 0,01
COC 6017-1µm SiO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	2,50
COC 6017-2µm SiO <sub>2</sub>	Abreißversuch-1 Stempel	1,50

\*Plasmavorbehandlung mit Ar für 60s und HF-Leistung von 300W, sonst Plasmavorbehandlung mit Sauerstoff, 60s und 100W HF

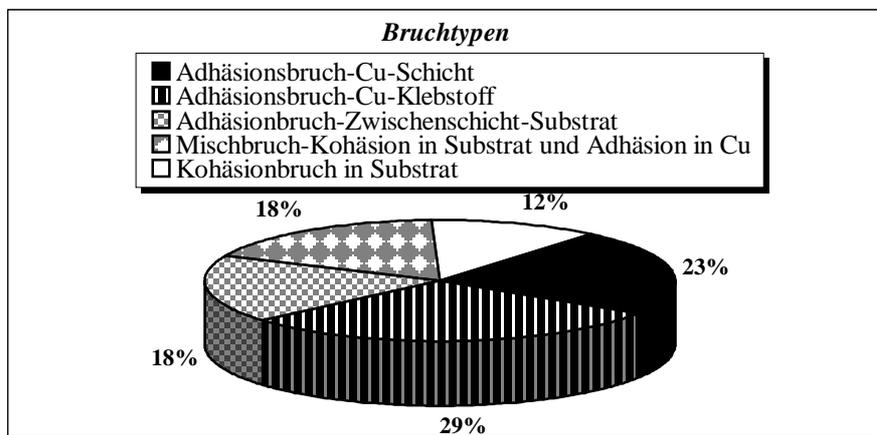
### 4.2.1.3. Abreißversuch

Für die Proben, die einen Haftvermittler aus HEMA tragen und die mit Cu durch Bedampfen, beschichtet wurden konnten mit dem Abreißversuch keine Werte ermittelt werden. Es tritt immer ein Adhäsionsbruch zwischen Kupfer und Klebstoff auf. Da der benutzte Cyanoacrylatkleber ein Reaktivkleber ist, stellt dieses Ergebnis auch als einen Nachweis für einen sehr stabilen Cu-Substrat-Verbund dar. Bei allen Substratmaterialien, die eine aufgetragene Haftvermittlerschicht aus Acrylsäure besitzen, trat keine Verbesserung bezüglich des Adhäsionsvermögens zum Kupfer auf.

Tendenziell zeigt sich, (siehe Tabelle 18) eine bessere Haftfestigkeit bei Verwendung des Sauerstoffplasmas bis zu 300 s Behandlungszeit. Bei einer längeren Plasmabehandlung nimmt bei COC 6017 und PC die Haftfestigkeit ab, was auf eine mögliche Überbehandlung der Substratoberfläche schließen lässt, wie aus den XPS-Ergebnisse abzuleiten ist (siehe Kap. 6, A4).

Es fällt auf, (Tabelle 18) dass eine Behandlung der Substratoberfläche durch das Argon-Sauerstoff-Gasgemisch nur für COC 8007 eine Erhöhung der Abreißfestigkeit ergibt, während im Zugscherversuch für beide Substrate eine Verbesserung der Haftfestigkeit nachweisbar ist.

Bei allen quantitativen Verfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit, wird der Typ des Bruches beurteilt (siehe Abb. 93). Hierbei konnten bevorzugt Adhäsionsbrüche, aber auch Kohäsionsbrüche und Mischbrüche festgestellt werden.



**Abbildung 93** Bruchtypen beim Abreißversuch in COC (PC)-Cu-Verbunde

Aus einem höheren Anteil von Adhäsionsbrüchen (hier 29 %) sowie einem relevanten Anteil von Kohäsionsbrüchen darf nicht zwingend abgeleitet werden, dass die Haftfestigkeit ungenügend ist. Die lokalisierte Adhäsionsbrüche deuten auf ein lokal ungenügendes Haftvermögen hin, bzw. auf einen klein räumig instabilen Substrat-Kupfer-Verbund hin. Die Kohäsionsbrüche können das Ergebnis des negativen Einflusses des VUV-Strahlung des ND-Plasmas sein. Von entscheidenden Bedeutung ist es, ob die Dichte der Haftstellen mit hohe Haftfestigkeit ausreichend groß ist und ob die Stabilität der die Zwischenräume überbrückenden Schicht ausreichend ist. Somit ist es naheliegend, dass das Auftreten von Mischbrüchen ein geeignetes Kriterium zum Nachweis einen ausreichend haftfesten Verbund darstellt.

**Durch diese Abreißfestigkeitsprüfverfahren wurden für alle drei Substratmaterialien zunehmende Haftungswerte für die 60 s im Sauerstoffplasma behandelten Proben und Ätzmische aus Argon und Sauerstoff festgestellt. Diese Ergebnisse stimmen mit jenen der Zugscherversuche für gesputterte Cu-Schichten überein (siehe Abb. 89).**

**4.2.1.3. Abreißversuch**

Die Ergebnisse der Bruchflächenanalyse bei Anwesenheit einer Zwischenschicht mit 60 % reinen Adhäsionsbrüchen deuten daraufhin, dass das Plasmapolymer eine bessere Haftung zum Kupfer als zum COC und PC aufweist. Dagegen wurde für das Verbundsystem in dem Fall der COC-HEMA-Cu-Verbundes im Zugscherversuch ein Kohäsionsbruch im Substrat festgestellt; offensichtlich ist für beiden organischen Haftvermittlern in dieser Weise die maximale Haftfestigkeit zu erzielen.

Kohäsionsbrüche treten beim Abreißversuch erst bei längeren Plasmabehandlungszeiten (300 s O<sub>2</sub> und 60 s Ar + 60 s O<sub>2</sub>) auf und können vermutlich auf vorhandene niedermolekulare Spezies des Substrats (die bei den längeren Behandlungszeiten im Plasma oder durch die VUV- Strahlung des Plasmas entstehen) zurückgeführt werden. Diese Hypothese steht mit Einklang mit abnehmenden Haftfestigkeitswerten, was wiederum auch beim Zugscherversuch bestätigt wurde (Abb. 89).

**4.2.1.3.1. Alterungsbeständigkeit-Temperaturwechseltest****4.2.1.3.1. Alterungsbeständigkeit-Temperaturwechseltest**

Das Prüfverfahren dient zur Ermittlung der Festigkeit des Verbunds Metall-Kunststoff. Die Grundlage des Verfahrens liegt in dem Fakt, dass der E-Modul und die thermischen Längenausdehnungskoeffizienten von unverstärkten Thermoplasten und Metallen extrem unterschiedlich sind. Durch die Temperaturänderung werden im metallisierten Kunststoffteil Spannungen induziert (Druckspannungen). Bei einer Lagerung in der Kälte werden überwiegend Zugspannungen erzeugt (Kap. 2.8.3). Wenn die Summe aus den im Kunststoff vorhandenen und den durch Temperaturänderung aufgeprägten Spannungen örtlich die Bruchspannung des Kunststoffs überschreitet, kommt es zum Spannungsbruch im Kunststoff. Die Metallschicht hebt sich mit dem dabei von der Unterlage abgescherten Kunststoff ab. Durch Beurteilung des Zustandes der Teile nach der Prüfung können Mängel in der Verbundqualität erkannt werden [42].

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden erst im ND-Plasma modifiziert, bzw. plasmapolymersiert und dann durch Hochvakuumbedampfen und Sputtern mit Kupfer (1 und 2 min) beschichtet. Die Proben wurden im Klimaschrank (siehe Abb. 53) nach DIN 53496 und der *Beanspruchungsklasse C* getestet: 24 Stunden Wärmelagerung bei +60°C, dann folgt eine Zwischenlagerung bei Raumtemperatur (18-28°C) für 20 min und abschließend eine Kältelagerung bei -20°C für 24 Stunden. Es wurde insgesamt 3 Zyklen durchgeführt.

Nach der Beendigung der Prüfung und nach Anpassen an die Raumtemperatur werden die Proben durch Betrachten in der Bezugs-Sehweite von 250 mm auf Fehler untersucht.

**An den Metallüberzügen sind keine Schädigungen entstanden, d. h., es wurden nach 3 Zyklen unter den gegebenen Bedingungen keine Blasen oder Risse gebildet. Durch die durchgeführten Alterungsbeständigkeitstests wurde die Güte des COC-Cu-Verbunds noch einmal bestätigt.**

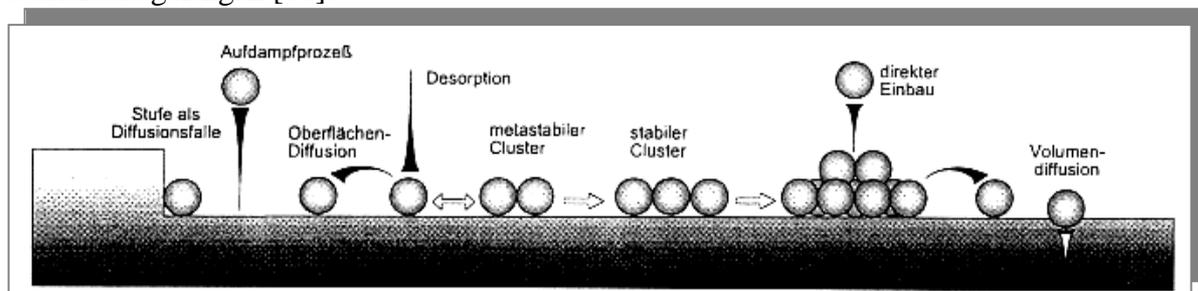
### 4.3.1. Mikrostruktur den abgeschiedenen Metallüberzüge mit Hilfe von TEM

#### 4.3. TEM und ESEM

##### 4.3.1. Mikrostruktur den abgeschiedenen Metallüberzüge mit Hilfe von TEM

Die Struktur der Metalladsorbate und Polymersubstrate sowie ihre Grenzfläche wurde mit Hilfe der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) analysiert. Bei einer typischen Beschleunigungsspannung von 200 kV ergibt sich ein laterales Auflösungsvermögen von etwa 0,17 nm-0,35 nm. Zur Abbildung der Morphologie des abgeschiedenen Kupfers wurde der Phasenkontrast benutzt. Die auf die Probe fallenden Elektronen treffen Bereiche unterschiedlicher Dichte oder Dicke und dies führt zu unterschiedlichen Phasenverschiebungen der Elektronen.

Die dünnen Kupferschichten, die in dieser Arbeit durch physikalisches Aufdampfen (PVD) hergestellt wurden, basieren auf der rein physikalischen Kondensation der Adsorbatatome auf dem Substrat. Grundlage der Kondensation, die an der Polymeroberfläche stattfindet, sind unterschiedliche atomare Vorgänge. Adsorbatatome, die aus dem Dampfstrahl auf die Substratoberfläche treffen (Abb. 94), können von dieser reflektiert oder adsorbiert werden. Adsorbierte Atome können direkt (z. B. an energetisch bevorzugten Orten) in die Polymeroberfläche oder in bestehende Cluster des adsorbierten Kupfers eingebaut werden oder auf der Substratoberfläche diffundieren. Durch die Beweglichkeit des Adsorbatatoms auf der Oberfläche können diese auch durch Volumendiffusion unter die Oberfläche des Substrates gelangen [60].

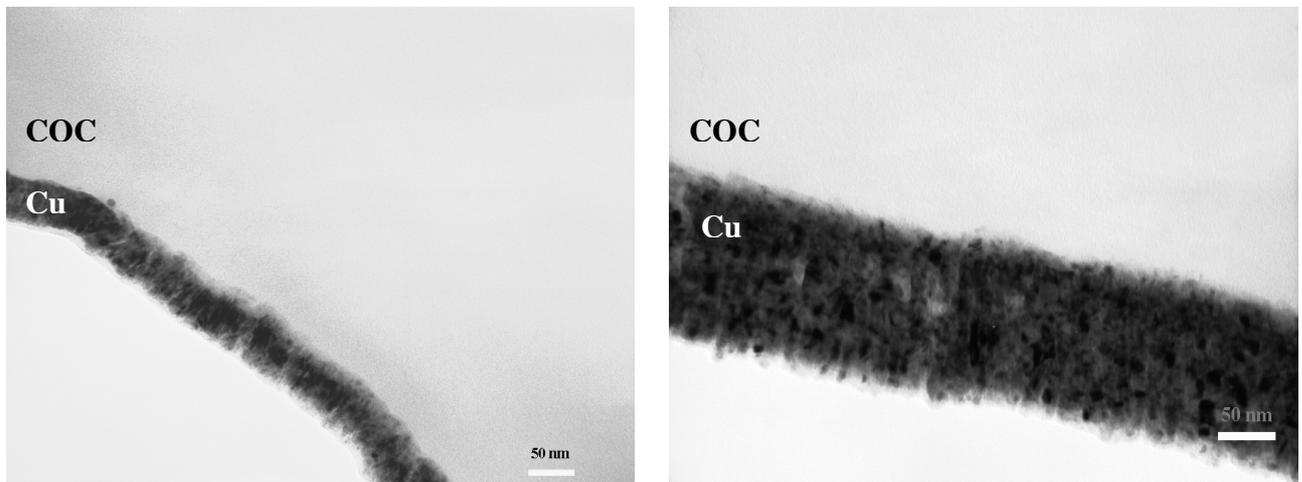


**Abbildung 94** Grundlegende Vorgänge am Polymersubstrat bei PVD-Verfahren nach Katzenberg [60]

Der Volumendiffusionsprozess von Metallen in Polymeren wurde bislang hauptsächlich aufgrund ihrer Bedeutung in der Mikroelektronik und insbesondere bei amorphen Polyimiden studiert [90, 91]. Die Ergebnisse der Literaturanalyse zeigen, dass Edelmetalle auf der Oberfläche von Polymeren und hinein in das Polymer diffundieren und dass sie eine starke Neigung haben, zu Clustern zu agglomerieren. Andererseits wurde gefunden, dass aus einem geschlossenen Metallfilm keine Diffusion zu erwarten ist (da die Schicht nur aus großen Clustern besteht und so kein Metall abdiffundiert).

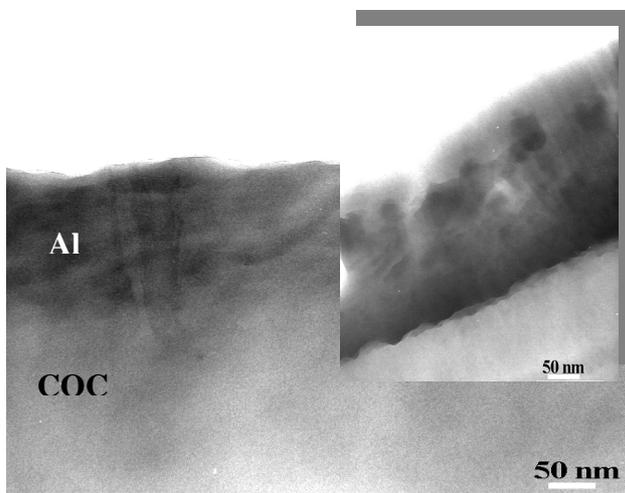
Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob ein Eindiffundieren abgeschiedener Adsorbate in das amorphe COC-Substrat stattfindet. Um auch die in der Literatur [131-138] zitierte Volumendiffusion von Metallen in amorphen Polymeren zu verifizieren, wurden die Proben nach Katodenzerstäubung (1- und 2-Minuten) für 6 Stunden in einem Vakuum-trockenschrank bei 200°C (oberhalb  $T_g$ ) erhitzt. Die Querschnitts-Dünnschnitte dieser Proben wurden dann mit Hilfe der TEM analysiert.

## 4.3.1. Mikrostruktur den abgeschiedenen Metallüberzuge mit Hilfe von TEM



a)

b)



c)

**Abbildung 95** Querschnitt-TEM-Abbildungen von mit Kupfer beschichtete COC 6017-Substrat: **a)** COC 6017-1 min Cu- durch Katodenzerstäubung aufgebracht ohne Erhitzung; **b)** COC 6017-2 min Cu aufgebracht durch Katodenzerstäubung und nachträglich erhitzte Probe bei 200°C für 6 Stunden; **c)** COC 6017 mit Al bedampftes Substrat ohne Erhitzung

Aus Bild 95 wird deutlich, dass durch die nachträgliche Erwärmung auf Werte nur wenig oberhalb der Glassübergangtemperatur keine Clusterdiffusion von Kupfer in das Substratmaterial ausgelöst wird.

Aus den Abbildungen 95a und 95b wurde auch die genaue Schichtdicke bestimmt, die bei 1 min Katodenzerstäubung (Sputtern)-50 nm und bei der 2 min Katodenzerstäubung-100 nm beträgt.

Mit diese Verfahren ist auch eine Einschätzung der Schichtmikrostruktur und der einzelnen Cluster möglich. Für die dünneren Kupferschichten sind die Cluster 3-6 nm groß und mit zunehmender Sputterzeit und dementsprechender Schichtdicke nimmt auch die Clustergröße zu oder metastabile Cluster sind zu stabilen Clustern (bis 10 nm) umgeformt (siehe Abb. 95a und 95b). Die abgebildeten Kupfercluster mit der Größe von 3-6 nm haben, wie auch in der Literatur [139] ausgeführt wird eine Kugelform. Im Gegensatz zu den untersuchten Cu-PI-Grenzflächen [139] sind aber die gebildeten Cu-Cluster an der COC-Cu-Grenzfläche nicht

### 4.3.1. Mikrostruktur den abgeschiedenen Metallüberzüge mit Hilfe von TEM

mobil, da keine Diffusion auftritt. Dies ist auch ein Hinweis auf die Anwesenheit stabiler kovalenter Bindungen zwischen dem COC und Cu-Atomen.

In dieser Weise entsteht bei Variation der Katodenzerstäubungszeit je nach Wechselwirkung zwischen dem COC- und dem Cu-Adsorbatomen das sogenannte *Inselwachstum* [60]. In diesem Fall wachsen nach Nukleation kleiner Cluster an der Oberfläche dreidimensionale Inseln oder Agglomerate. Im Extremfall wird bei einer sehr hohen Kohäsion (wie im Fall von COC-Cu vermutet wird) im Vergleich zur Wechselwirkung zum Substrat der Kontakt der Inseln zur Oberfläche minimiert und es werde kleine Cluster mit sphärischer Form gebildet (siehe Abb. 95a und 95b).

Die in Abbildung 95c aufgedampfte Aluminium-Schicht unterscheidet sich zum gesputterten Kupfer in ihrer Mikrostruktur. Es wurden keine einzelnen Cluster an der Polymeroberfläche gebildet, die dicht aneinander liegen, sondern es werden wenige Agglomerate mit sogenannter stabiler Clusterstruktur (Inselstruktur) gebildet (siehe Abb. 94). Es wurde auch festgestellt, dass durch die Wachstumsprozesse die abgeschiedene Al-Schicht nicht vollständig geschlossen wird oder nicht homogen ist (die weißen Bereiche auf Abb. 95c sind die Bereiche mit sehr wenig Metall bzw. einer sehr dünnen nominalen Al-Beschichtung). Die Schichtdefekte können auch auf die Probenpräparation bei Anwendung der Mikrotomtechnik verrursacht werden. Diese typische Struktur konnte auf die höhere Beweglichkeit der Metalle Al und Cu (wenig Rückwirkung im Gegensatz zu Platin z. B.) zurückgeführt werden.

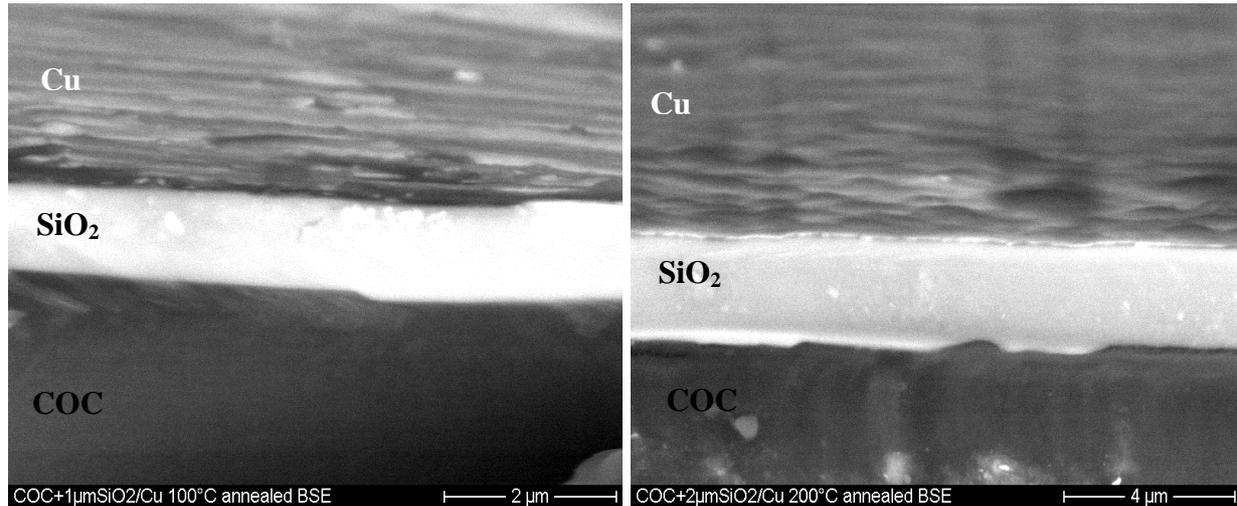
**Es wurde das Feingefüge der abgeschiedenen Cu-Schicht auf dem Substrat, deren Dicke 50- und bzw. 100 nm beträgt, mit Hilfe der TEM ermittelt.**

**Die untersuchten Metallüberzüge auf den Polymeren weisen eine clusterförmige (feinkörnige) Mikrostruktur auf. Aufgrund der relativ geringen Adhäsion zwischen Metallen und Polymeren dominiert in alle untersuchten Dünnschichtsystemen das Inselwachstum. Durch die wahrscheinlich nicht so hohe Rückwirkung des in dieser Arbeit verwendeten Kupfers entstehen bevorzugt große, kugelförmige Cluster. Durch die zunehmende Cu-Schichtdicke entstehen beim COC größere Agglomerate und dicht gepackte Schichten. Aus dem Befund, dass keine Diffusion an der Grenzfläche COC-Cu stattfindet, wird abgeleitet, dass eine starke kovalente Bindung (Cu-O (COC)) zwischen beiden Verbundpartnern vorhanden ist.**

**Die stabile Inselstruktur der bedampften Schichten steht im Einklang mit geringfügig besseren Verbundfestigkeitswerten, die durch Zugscherversuche für die gleichartig vorbehandelte Substrate ermittelt wurde.**

4.3.2. ESEM der COC-SiO<sub>2</sub>-Cu-Grenzfläche4.3.2. Morphologische Untersuchung der Grenzfläche COC-SiO<sub>2</sub>-Cu mit Hilfe von ESEM

Wie aus der Untersuchung klar zu erkennen ist, zeigen aufgedampfte transparente SiO<sub>2</sub>-Schichten (PVD mit Elektronenstrahlverdampfer ESV, durchgeführt in Fraunhofer IOF, Jena) auf Topas 6017 eine gute Haftung. Die Mikrostruktur der entstandenen COC 6017-SiO<sub>2</sub>-Cu-Verbunde wurde mit Hilfe der ESEM an querschnittenen Proben untersucht. Es wurde die Schichtdicke der Zwischenschicht auf 1 und 2 µm variiert.



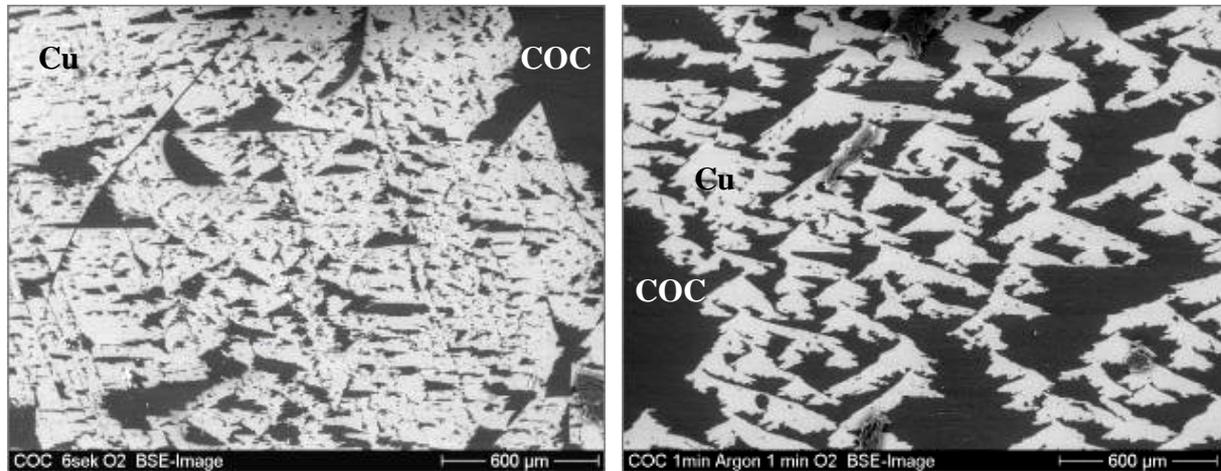
a)

b)

**Abbildung 96** Querschnitt-ESEM-Aufnahmen: **a)** COC 6017-1µm SiO<sub>2</sub>-Cu-erwärmt bei 100°C-6 Stunden; **b)** COC 6017-2µm SiO<sub>2</sub>-Cu- erwärmt bei 200°C-6 Stunden

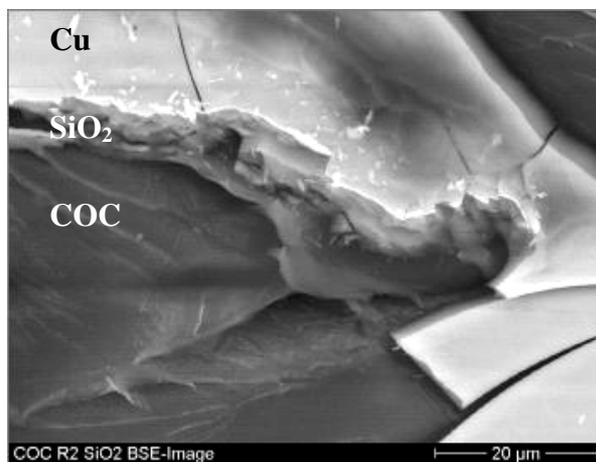
Nach der Erwärmung wurde keine Rissbildung in der SiO<sub>2</sub>-Schicht festgestellt (siehe Abb. 96a und 96b). Die Anwesenheit thermischer Spannungen (die raue Cu-Oberfläche, Abb. 96 a und 96b) durch nachträgliche Erhitzung der beschichteten Proben kann beim Abreißversuch zur Ablösung der Kupferschicht führen, während die Grenzfläche SiO<sub>2</sub>-Polymer erhalten bleibt. Ursache für die gute Haftung zwischen der SiO<sub>2</sub>-Schicht und dem COC ist die Erhöhung der gemittelte Rautiefe (spezifische Oberfläche) durch Aufdampfen dieser anorganischen Schicht, aber auch die mögliche Ausbildung von Nebervalenzbindungen zwischen den C-(vom Polymer)-O (von SiO<sub>2</sub>)-Atomen. Diese These wurde auch in anderen Literaturstellen unterstützt [2, 92].

Ein weiterer Aspekt der ESEM-Untersuchung auf metallisierte COC-Proben war die Bruchflächenanalyse nach dem Abreißversuch mit dem Ziel, möglichst viele der aufgetretenen Unterschiede auf mikroskopischer Ebene zu charakterisieren (siehe Abb. 97).

4.3.2. ESEM der COC-SiO<sub>2</sub>-Cu-Grenzfläche

a) Adhäsionsbruch Cu-COC

b) Adhäsionsbruch Cu-COC



c) Mischbruch-Adhäsionsbruch Klebstoff-Cu und Kohäsionsbruch in COC

**Abbildung 97** ESEM-Bruchflächen nach dem Abreißversuch auf COC 6017-Cu-Proben:

**a)** COC 6017-6 s O<sub>2</sub>-300 W-MW-Plasma-1min Cu (Sputtern); **b)** COC 6017-60 s Ar+60 s O<sub>2</sub>-300 W-MW-Plasma-1 min Cu (Sputtern); **c)** COC 6017-2 µm SiO<sub>2</sub>-1min Cu (Sputtern)

Die längeren Ätzezeiten durch die ND-Plasmabehandlung führen zur Bildung niedermolekularer Spezies auf der Polymeroberfläche und teilweise zu ausgedehnte Schichtablösung (siehe insbesondere Abb. 97b). Bei kurzer Plasmabehandlung mit dem Reaktivgas Sauerstoff (6 s) tritt reiner Adhäsionsbruch auf, verursacht durch eine ungenügende Haftung zwischen Cu und dem Kleber. Es trat aber zum Teil auch eine weitgehende Ablösung der Kupferschicht vom Substrat auf (Abb. 97a- die schwarz dargestellte Fläche).

Die ESEM-Aufnahme (siehe Abb. 96c) der Bruchfläche nach dem Abreißversuch vom COC-Substrat mit aufgedampfter Zwischenschicht aus SiO<sub>2</sub> lässt vermuten, dass ein Mischbruch zwischen dem COC und der SiO<sub>2</sub>-Schicht aufgetreten ist. Eine ungenügende Haftfestigkeit zwischen der Cu-Schicht und dem Klebstoff liegt vor. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Kunststoffe sind 10 bis 100mal größer, als die der Oxide wie SiO<sub>2</sub> [92]. Dies hat zur Folge, dass es zu Rissbildungen in der Beschichtung kommt, wenn die Temperatur bei der Beschichtung (Sputtern oder Bedampfen von Cu) nur wenig über der Raumtemperatur liegt.

**Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die Abscheidung einer 1 µm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht auf der COC 6017-Oberfläche sich positiv auf das Haftungsvermögen im**

**4.3.2. ESEM der COC-SiO<sub>2</sub>-Cu-Grenzfläche**

Verbund auswirkt. Wie auch im Kapitel 2.8.4. beschrieben wurde, neigen die Oxidmaterialien (SiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> etc.) zur Bildung von Zugspannungen. Diese Spannungen führen bei zunehmender Schichtdicke (wie beim untersuchten 2 µm starken SiO<sub>2</sub>) zur Rissbildung (Abb. 97c). Zusätzlich werden durch nachträgliche Erwärmung thermische Spannungen erzeugt und diese führen ebenfalls zur Schichtablösung (Abb. 96a und 96b).

Die abgeschiedenen SiO<sub>2</sub>-Schichten haben mit ihrer relativ großen Dicke (1 µm) nicht nur haftvermittelnde Optionen, sondern auch eine Schutzoption gegen unerwünschte VUV-Strahlung des Plasmas und auch gegen die Volumendiffusion.

Eine zunehmende plastische Härte (elastischer Modul) sowie die abnehmende Eindringtiefe mit zunehmender Schichtdicke (bzw. die Reibungskoeffizienten), die durch Nanoindentation für SiO<sub>2</sub>-Schichten gemessen wurde, deuten ebenfalls auf die guten Schutzeigenschaften (insbesondere Verschleißigenschaften) dieser Schichten hin.

#### 4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit

#### 4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC(PC)-Cu-Verbundfestigkeit

Am Beispiel des Systems COC (PC)- Cu wurde das Adhäsionsverhalten als Funktion der Grenzflächeneigenschaften im Polymer-Metall-Verbund untersucht. Unter Berücksichtigung der durchgeführten Modifizierungen erfolgte dabei die Charakterisierung der Substratmaterialien mittels Randwinkelmessungen, AFM, REM und XPS. Zur Untersuchung der Haftfestigkeit fiel die Wahl auf den Zugscherversuch. Des weiteres wird untersucht, inwieweit Korrelationen zwischen den vorab durchgeführten oberflächensensitiven Analysen und der Haftfestigkeit im Verbund bestehen.

Um eine haftfeste Polymer-Metall-Verbundwerkstoff zu erlangen ist es von entscheiden Bedeutung, die irrelevante Eigenschaften von Kunststoff und Metall einander anzunehmen; hier ist insbesondere die Annäherung der an sich unterschiedlichen Grenzflächenenergie zu neuen ( $\gamma_{\text{COC}}=31\text{mN/m}$  und  $\gamma_{\text{Cu}}=1650\text{mN/m}$ ). Daher bietet es sich an durch Anwendung von Haftvermittlern die Oberflächenspannung der Polymeroberfläche zu erhöhen.

Die im vorliegendem Kapitel beschriebene Versuchsreihe betrifft die hergestellte COC (PC)-Haftvermittler-Cu-Verbund. Die variierten Größe, die Einfluß auf die Adhäsion ausüben, sind hierbei das Substratmaterial und die unterschiedlichen Haftvermittler. Die bereits von *Days* [8] verwendeten Funktionsschichten aus Acrylsäure (AA) und 2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA) zur Herstellung eines haftfesten Polymer-Metall-Verbundes finden auch bei COC und PC Einsatz. Diese werden durch Plasmapolymerisation auf COC und Polycarbonat abgeschieden. Als Plasmapolymerisationsbedingungen dienten die in Tabelle 11 aufgelisteten Parameter.

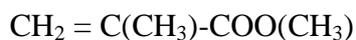
##### 4.4.1. COC(PC)-HEMA-Cu- und COC(PC)-Acrylsäure-Cu-Verbund

In früheren Arbeiten [8, 93] wurde zur Erzeugung höherer Haftfestigkeiten im Polymer-Metall-Verbund Acrylsäure genutzt. Dabei entstehen haftfeste Schichten auf geschliffenen Polypropylenoberflächen mit Kupfer, die eine Abreißfestigkeit von 3,1 MPa besitzen.

Acrylsäure (AA) ist eine ungesättigte Monokarbonsäure mit folgender chemischer Struktur:



Das 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) hat dagegen folgende Struktur:



Durch die Vorbehandlung vor dem Monomer-Einlass wurde auf der Polymeroberfläche die Möglichkeit geschaffen, die Plasmapolymerisation derart zu nutzen, dass die Monomermoleküle auf das jeweilige Substrat gepfropft werden, ohne dass eine Vernetzung der Oberfläche eintritt.

Die Ergebnisse aus den Randwinkel- bzw. Oberflächenspannungsmessungen sind mit denen nach der Plasmabehandlung vergleichbar. Für die Randwinkel ergeben sich Werte von:

$$\theta_{\text{PC-AA}} = 47.3^\circ$$

$$\theta_{\text{COC8007-AA}} = 42.9^\circ$$

$$\theta_{\text{COC6017-AA}} = 45.4^\circ \text{ (siehe Abb. 52, Anhang A1, Tabelle A1, A2, A3)}$$

$$\theta_{\text{PC-HEMA}} = 39.2^\circ$$

$$\theta_{\text{COC8007-HEMA}} = 53.7^\circ$$

$$\theta_{\text{COC6017-HEMA}} = 47.4^\circ \text{ (siehe Abb. 52, Anhang A1, Tabelle A1, A2, A3)}$$

**4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit**

So wird sich die Oberflächenspannung in folgender Reihenfolge für die zwei Haftvermittler ändern:

Ø Acrylsäure

$$\gamma_{\text{COC 8007-AA}} > \gamma_{\text{COC 6017-AA}} > \gamma_{\text{PC-AA}}$$

Ø HEMA

$$\gamma_{\text{PC-HEMA}} > \gamma_{\text{COC 6017-HEMA}} > \gamma_{\text{COC 8007-HEMA}}$$

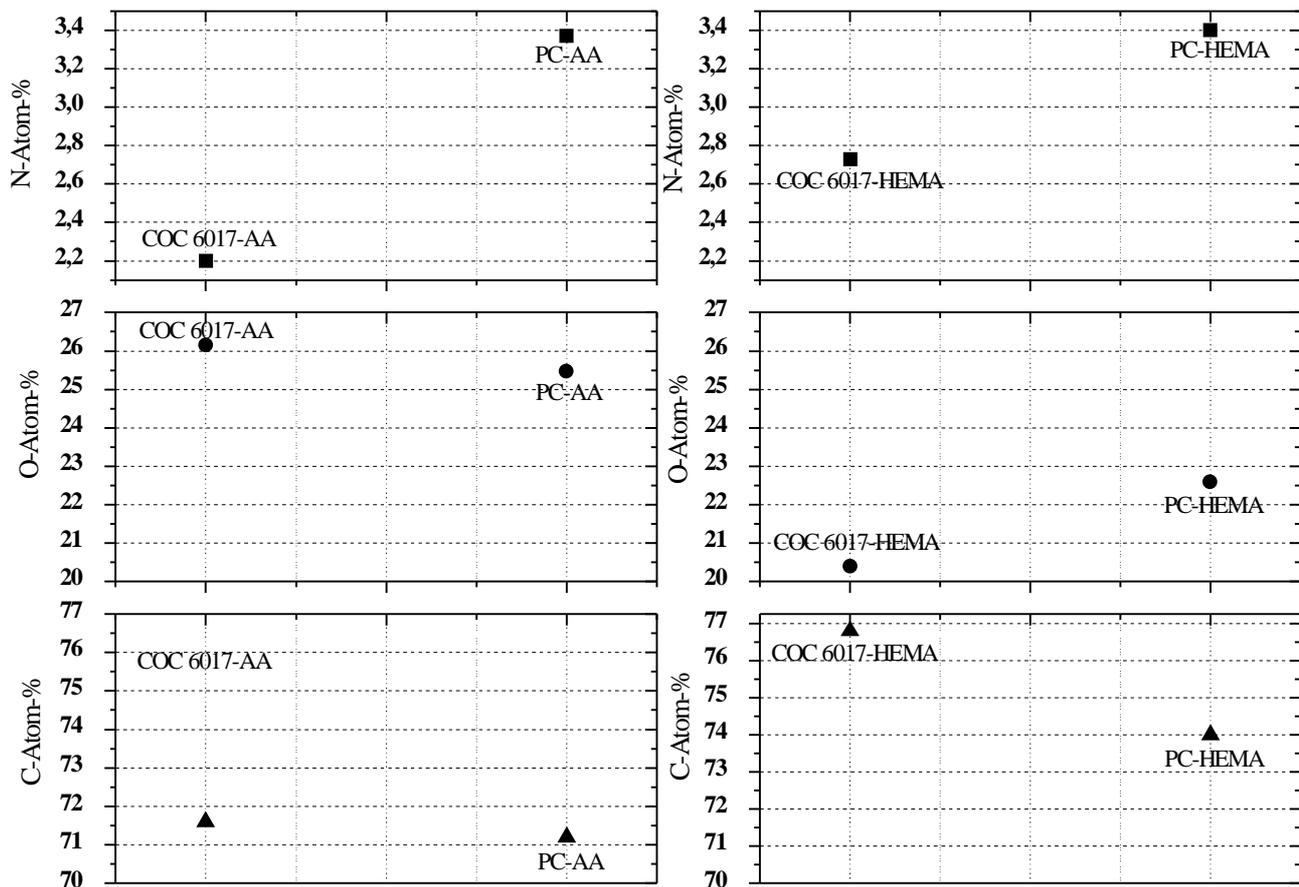
Da bei vorherigen Untersuchungen mit Polypropylen [4, 8] eine Abhängigkeit der Schicht von den Prozessparametern der Plasmapolymersation (HF-Leistung, Prozeßzeit) festgestellt wurde, konnte auf weitere Untersuchungen in diesen Variationen in der vorliegenden Arbeit verzichtet werden. Dazu werden für die Plasmapolymersationsverfahren in dieser Arbeit möglichst kurze Behandlungszeiten (60 s O<sub>2</sub>, weil erfahrungsgemäß aus der Plasmavorbehandlung optimale Festigkeit bei COC erzielt werden), und niedrige HF-Leistungen genutzt.

Bei niedrigen Leistungen wird dann nur ein geringer Teil des Monomers zur Plasmapolymersation angeregt. Die nicht angeregten Monomere lagern sich als Restmonomere auf der Schicht ab und vernetzen nicht [93]. Die letzteren bilden Partikel, die als Feinstaub auf die Schicht fallen und werden dort eingebaut (siehe REM Bilder- Abb. 57a und 57b). Mit dem REM konnten keine vollständige Schichten nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Zufuhr von Acrylsäure-Monomer, ca. 3-4 auf 5-6 ml während des Polymerisationsprozesses hat eine Zunahme der Keimdichte der Monomere zur Folge. In der Arbeit von Rieß [93] wurde die Zunahme der auf der PE-Oberfläche abgelagerte Acrylsäure durch den sogenannten Sauerstoffindex charakterisiert. So beträgt der Sauerstoffindex hier im Fall von Acrylsäure z. B. 10,23. Mit steigender Monomer-Menge nimmt der Sauerstoffindex zu. So wird der Sauerstoffgehalt bei auspolymerisierter Acrylsäure größer als bei HEMA.

Als Ergebnis im mikroskopischen Sinne wurde nur durch Rastkraftmikroskopie eine geschlossene Schicht auf den Substratoberflächen nach der Plasmapolymersation beobachtet, was bestätigt, dass nur eine weniger nm- dicke Schicht gebildet wurde (siehe Abb. 64b-64d und 65b, c und d).

4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit

Als nicht vollständig hat sich jedoch die Acrylsäureschicht auf COC 6017 gezeigt (Abb. 64a und 65a). Das ist auf eine relative niedrige Abscheiderate der Acrylsäure zurückzuführen.



**Abbildung 98** C, O und N-Anteil in Atom- % bei der Plasmapolymerisation von Acrylsäure (AA) und 2-Hydroxymethacrylat (HEMA)

Erstaunlich große Unterschiede werden bei der gemessenen Rauheit durch Querschnittsanalyse mit Hilfe von AFM für den Polycarbonat-Acrylsäure-Verbund festgestellt. Die Werte der gemittelten Rautiefe betragen:  $R_z_{PC-AA} = 33.9$  nm und  $R_z_{PC-HEMA} = 18.8$  nm. Im Gegensatz bleiben die Werte für den COC-HEMA-Verbund mit  $R_z_{COC-AA} = 6.7$  nm und  $R_z_{COC-HEMA} = 11.0$  im Bereich der plasmabehandelten Proben.

Die Mikrostruktur der Plasmapolymerschichten unterscheidet sich auch in der Gestalt, wenn man sie mit den plasmabehandelten Proben vergleicht. Nicht pyramidenförmige, sondern Cluster (Körner)-förmige Strukturen wurden auf der Polymeroberfläche aufgebaut. Wie auch oben erwähnt, ist so eine unvernetzte Schichtstruktur Ergebnis niedriger Leistung der HF-Quelle.

Zur Bestimmung der nach der Plasmapolymerisation auf den Oberflächen erhaltenen Funktionalitäten wurden XPS Elementanalysen durchgeführt (siehe Abb. 72, Kapitel 6, A4, Abb. 75).

In den Ergebnissen der Elementanalysen fällt der relativ hohe Sauerstoffanteil von 26 Atom-% in den Acrylsäure und HEMA-Schichten bei PC auf. Der Stickstoffanteil fällt mit ca. 3 Atom-% bei den AA, sowie bei den HEMA gering aus und kann auf Verunreinigungen in der Plasmakammer zurückgeführt werden. Die Elementanalyse der HEMA-Schichten ergeben mit ca. 20 Atom-% (und AA-25-Atom-%) bei COC niedrige Sauerstoffanteile.

4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit

Im Falle des PC als Substratmaterial wurde bei einer Zwischenschicht aus Acrylsäure ein erhöhter Sauerstoffgehalt detektiert (höherer C=O-Bindungsanteil), der in diesem Falle nicht zur Haftfestigkeitsverbesserung im PC-Kupfer-Verbund führte (Abb. 89c)

Aus der Literatur [94] ist bekannt, dass diese Veränderungen auf die Zersetzung der Carbonylgruppen und eine mögliche Ringöffnung hindeuten können. Beide Effekte haben eine mögliche Vernetzung der Oberfläche zur Folge. So wird wahrscheinlich die Oberfläche des PC auch durch die Abscheidung von Plasmapolymere gehärtet. Eine dicke und vollständig abgeschlossene Schicht wurde auf der Oberfläche festgestellt (siehe Abb. 64c und Abb. 64d)

Eine abgeschiedene Schicht aus HEMA auf COC führt zu einer Erhöhung der Sauerstoffanteile (20-Atom-%) vergleichbar mit dem Ergebnis einer Sauerstoffplasmabehandlung, die sich vorwiegend in einer starken Zunahme des einfach gebundenen Sauerstoffs widerspiegelt.

Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass nur die Abscheidung der HEMA auf COC oder die Sauerstoff-Funktionalisierung der Haftvermittler zum Einbau von wirksamen funktionellen Gruppen mit einfach gebundenem Sauerstoff führen.

Untersuchungen zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung auf der PC-Oberfläche nach der Plasmapolymerisation mit Hilfe von XPS (siehe Abb. 70c und A4) führen bei Anwesenheit von HEMA als Zwischenschicht zu abnehmenden (C=O) und (O-C=O)-Peakanteilen zu einer und Erhöhung des C-O(OH)- Peaks.

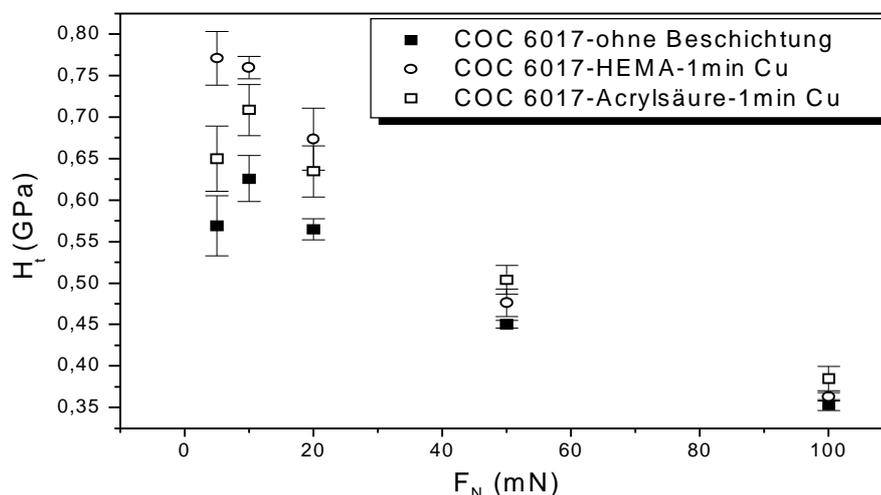
Die gemessenen mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen haftvermittelnden Schichten wurden durch Nanoindentation und Zugscherversuch auf COC ermittelt und in der folgenden Tabelle 19 dargestellt:

**Tabelle 19** Mechanische Eigenschaften der Haftvermittler

	$H_p^*$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$W_a^*$ [J/m]	$\sigma^{**}$ [MPa]	$F_{max}^{**}$ [N]
COC-Acrylsäure-Cu	0,29	5,0	0,0271	4,6	916,1
COC-HEMA-Cu	0,31	4,9	0,0286	5,8	1166,9
PC-Acrylsäure-Cu	-	-	-	1,3	261,7
PC-HEMA-Cu	-	-	-	2,9	571,8

\*-Werte bestimmt durch Nanoindentation

\*\* -Werte bestimmt durch Zugscherversuch



**Abbildung 99** Härte gegen Normalkraft für mit Kupfer beschichtete COC 6017-Proben, gemessen mit Hilfe der Nanoindentation

4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit

Bei den COC-Proben, die eine Zwischenschicht aus AA besitzen und bei der unbeschichteten COC-Probe mit Kupfer steigt die Härte (ermittelt aus der Tangentialkraft- $F_t$ ) mit zunehmender Normalkraft bis 10 mN. Im Gegensatz dazu nimmt die Härte bei der aufgedampften Haftvermittler-HEMA-Schicht auf COC langsam ab. Es wird vermutet, dass HEMA eine geschlossene Schicht auf der Oberfläche aufgebaut hat, die auch die Härte vergrößert. Die Acrylsäure baut keine geschlossene Schicht auf das COC-Oberfläche auf, so dass sich auch die plastische Härte (und der dazugehörigen Bruchtyp) nach dem Scratch Test auf ihrer Oberfläche nicht wesentlich auswirkt.

Vom sogenannten Vernetzungseffekt (Verhärtungseffekt) auf der im Plasma modifizierten PC-Oberfläche berichtet *Dahl* [87]. Er hat als Substrat für seine Untersuchungen stickstoff- und argonbehandeltes Polycarbonat genutzt. Ergebnis war die Erzeugung eine neue reibungsfest vernetzte Grenzflächenschicht durch das Plasma. Die Dicke der Schicht betrug 60-100 nm [88].

Die AFM-Abbildungen (siehe Abb. 83 und Abb. 84) der Ritzspuren auf dem Substrat deuten auf eine überwiegend plastische Deformation bei Acrylsäure hin. Es wurden keine größeren Unterschiede im Vergleich mit den unbehandelten Proben festgestellt, was sich in niedrigen Haftfestigkeitswerten widerspiegelt.

Da in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Polymermaterialien als Substrat genutzt wurden, ist der Schluss zulässig, dass die nachträglich festgestellten Verhältnisse auf die unterschiedlichen, chemischen Strukturen und ihr Zusammenwirken mit dem Plasmamonomer zurückzuführen sind (siehe Abb. 100 und 101).

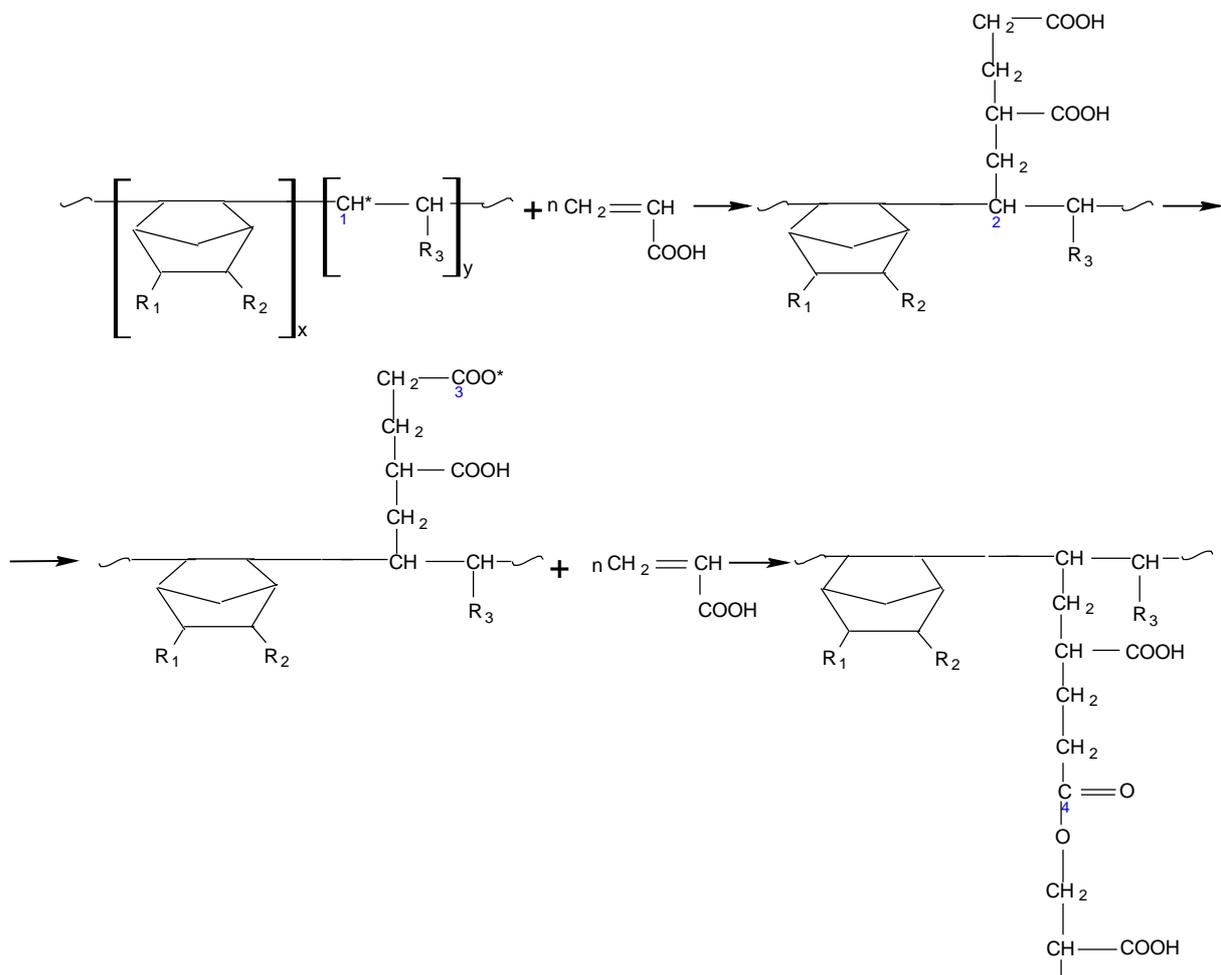
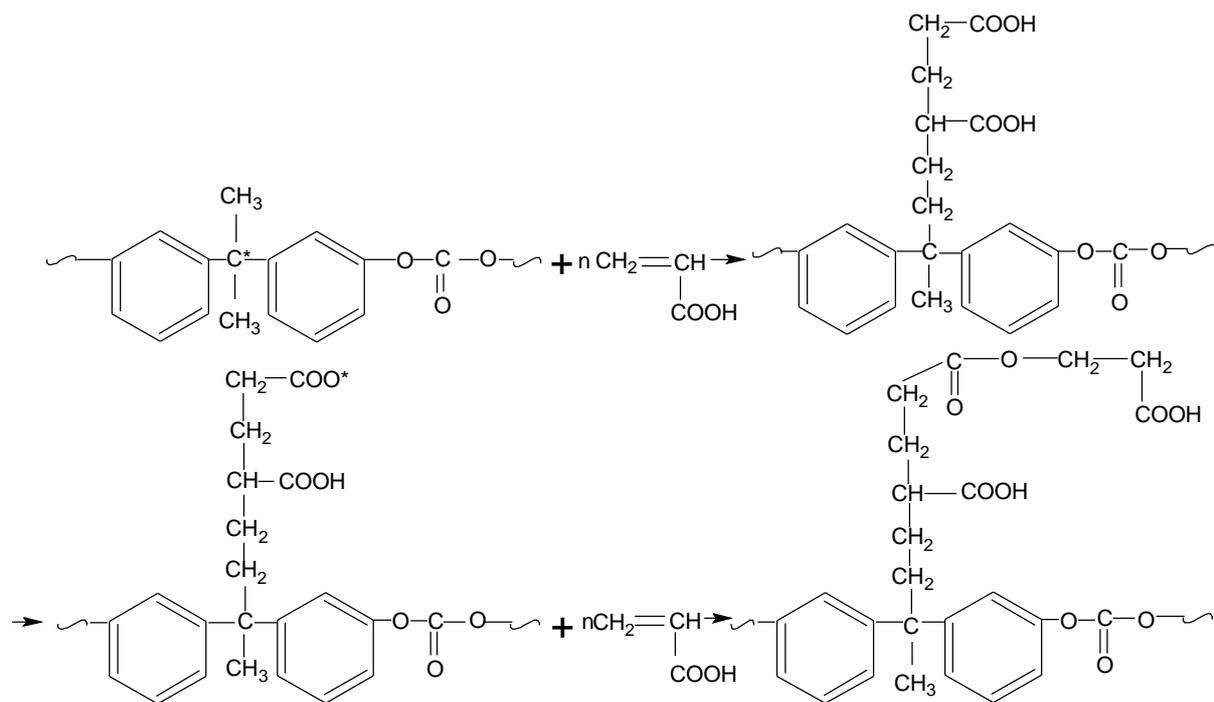


Abbildung 100 Schematische Darstellung des möglichen Plasmapolymerisationsverlaufs auf COC mit Acrylsäure

## 4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit



**Abbildung 101** Schematische Darstellung der Plasmapolymerisation auf PC mit Acrylsäure

Die Monomersequenzen wurden durch die Plasmapolymerisation an die COC- und PC-Ketten gepfropft, wobei eine Vernetzung der Oberfläche nicht auftritt.

Durch die Vorbehandlung mit Sauerstoffplasma wurden auf der Polymeroberfläche nicht nur Sauerstoffgruppen erzeugt, sondern auch Radikalstellen, die als Kettenstarter für weitere Reaktionen dienen können. So wird das polymerisierte Monomer aus AA bzw. HEMA aus der Gasphase an den Radikalstellen auf der Polymeroberfläche aufgepfropft (siehe Abb. 100 und Abb. 101).

Aus dem vorgestellten Ablauf der Plasmapolymerisation mit Acrylsäure wird deutlich, dass das Polycarbonat mehr sauerstoffhaltige Gruppenenthält und somit verbesserte hydrophile Eigenschaften bieten muss. Die vergrößerte Rautiefe beim PC (ca. 30 nm) deutet auf eine vollständig ausgebildete kornförmige Schicht aus Acrylsäure hin. Im Gegensatz dazu treten beim COC unregelmäßige, kornförmige Strukturen an der Oberfläche auf, und die Rauheit verändert sich im Bereich weniger nm nur geringfügig. Die Prozessparameter wie Druck und Leistung haben einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtstrukturen und Eigenschaften der Plasmapolymerenschicht [4, 8]. Mit zunehmender HF-Leistung (beim COC bis zu 300W) steigt auch die Carbonylbande nach den FTIR-ATR-Ergebnissen und so das mögliche Haftungsvermögen zum Metall. Keine wesentlichen Änderungen wurden auf der PC-Oberfläche durch ATR-Spektroskopie nach der Abscheidung von AA und HEMA festgestellt.

Diese Tendenz lässt sich so zusammenfassen, dass die zwei Substratmaterialien zu unterschiedlichen Plasmapolymerenschichtstrukturen führen, die stark von den Prozessparametern abhängig sind.

Aufgrund des unterschiedlichen Bruchverhaltens der Verbunde ergaben sich folgende Schlussfolgerungen:

Da bei der Plasmapolymerenschicht auf COC vorwiegend Adhäsionsbruch zwischen dem Plasmapolymer und dem Substrat auftritt (60%), wird die Hypothese aufgestellt, dass

**4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit**

die Schichtstruktur für die schlechte Haftung verantwortlich ist. Diese ist auf die Prozessparameter während der Plasmapolymerisation zurückzuführen. So wurde ein Anteil von 40 % an aufgetretenen Mischbrüchen bei zunehmender HF-Leistung von 300W mit Hilfe des Abreißversuches ermittelt (Kapitel 4.1.4.1.3, Tabelle 18).

Bei kleinen Werten der Haftfestigkeit im PC-Plasmapolymer-Cu-Verbund sind vorwiegend Adhäsionsbrüche in der Plasmapolymerschicht aufgetreten (Abreißversuch).

Mit Hilfe von auf COC 8007 abgeschiedenem HEMA wurden im Zugscherversuch mit  $7,9 \text{ N/mm}^2$  vergleichsweise sehr hohe Werte der Haftfestigkeit erreicht. Dieser Verbund weist nach der Prüfung ein Kohäsionsversagen auf.

Bei PC weisen die Plasmapolymerschichten (AA und HEMA) eine dichte, kornförmige Struktur auf (siehe Abb. 65c und 65d). Die Radikale bzw. die Polymere sind offensichtlich sehr reaktionsfähig mit dem Luftsauerstoff und neigen stark zu Oxidationsreaktionen (engl. post plasma reactions). Ein mögliches Ergebnis dieser Reaktionen ist die Kettenspaltung des PC.

## 4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit

4.4.2. COC-SiO<sub>2</sub>-Cu-Verbund

Die Eigenschaften dünner aufgedampfter Schichten können stark von den jeweiligen Abscheidebedingungen abhängen. Die in dieser Arbeit aufgedampften Siliziumdioxidschichten wurden mit Hilfe des Ionengestützten Aufdampfverfahrens (engl. Ionen assisted deposition IAD) auf der COC 6017-Oberfläche aufgebracht (siehe Tabelle 12). Durch diese IAD-Verfahren lassen sich Beschichtungen mit sehr hoher Packungsdichte sowie glatten Grenzflächen erzeugen [2, 140-150].

Von den SiO<sub>2</sub>-Schichten wird angenommen, dass sie aufgrund günstiger Bindungsverhältnisse zum Substrat sowie zur Beschichtung eine erhöhte Festigkeit des Gesamtverbundes bewirken. Die aufgedampften, anorganischen Schichten wirken als Haftvermittler, sind kratzfest und haben Barriereigenschaften gegen die Wasseraufnahme im Polymersubstrat.

Nach der Beschichtung mit SiO<sub>2</sub> (ohne Vorbehandlung von COC) durch das IAD-Verfahren wurden alle Proben mit Kupfer beschichtet (siehe Tabelle 13.1). Auf diese Weise kann es zu einem typischen Problem bei der Kunststoffbeschichtung mit anorganischen Schichten kommen, nämlich der Rissbildung bedingt durch den Unterschied in der Wärmeausdehnung. Dieser Effekt ist nicht nur während der IAD-Verfahren, sondern auch durch nachträgliche Katodenzerstäubung von Kupfer möglich. Die beiden Beschichtungsverfahren zählen zu den Niedertemperaturverfahren, aber sie arbeiten nicht wirklich bei Raumtemperatur. Die Verdampferquellen tragen immer zu einem Temperatureintrag in das Substrat bei. Es kann somit Rissen in den meist recht spröden Schichten kommen.

Die Ermittlung der Haftfestigkeitswerte im COC 6017-SiO<sub>2</sub>-Cu-Verbund erfolgte durch den Zugscherversuch und dem Abreißversuch (siehe Tabelle 20).

**Tabelle 20** Haftungswerte des COC-SiO<sub>2</sub>-Cu-Verbund

Probe	Haftfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchbild
COC-1µm SiO <sub>2</sub> -Cu <sup>AV*</sup>	2,5	Adhäsionsbruch (zw. SiO <sub>2</sub> -Cu)
COC-2µm SiO <sub>2</sub> -Cu <sup>AV*</sup>	1,5	Adhäsionsbruch (zw. SiO <sub>2</sub> -Cu)
COC-1µm SiO <sub>2</sub> -Cu <sup>ZV**</sup>	6,1	Mischbruch
COC-2µm SiO <sub>2</sub> -Cu <sup>ZV**</sup>	2,6	Adhäsionsbruch (zw. SiO <sub>2</sub> -Cu)

\*AV-Werte ermittelt durch den Abreißversuch

\*\*ZV-Werte ermittelt durch den Zugscherversuch

Die Beurteilung des Bruchbilds ist nach diesen Tests erfolgt. So wird nach Abreißversuchen ein reiner Adhäsionsbruch zwischen Cu und der SiO<sub>2</sub>-Schicht festgestellt. Jedoch versagt auf diese Weise beim Zugscherversuch nur jene Probe durch Adhäsionsversagen, die eine Schichtdicke von 2 µm aufweist. Die 1 µm SiO<sub>2</sub> Schicht weist einen Mischbruch im COC und die höchste Haftfestigkeit aus (siehe Abb. 98c), was auf irreversible chemische Bindungen hindeutet (C-O-Si, O=C-O-Si, O-C=O-Si, Si-C). Da bei den COC-SiO<sub>2</sub>-Proben keine Plasmavorbehandlung erfolgt, wurde sich nach *Bergon et al.*[94] eine dickere Grenzfläche Polymer-SiO<sub>2</sub> bilden, die aufgrund ihrer Dicke mechanisch instabil ist.

Der PC-SiO<sub>2</sub>-Verbund würde in der vorliegenden Arbeit nicht experimentell untersucht. Jedoch weist nach der Literatur PC auch zu SiO<sub>2</sub>-Schichten eine geringfügige Haftung auf. Die höhere Wasseraufnahme des PC sowie das geringe Bindungsvermögen gegen SiO<sub>2</sub> sehen *Lee et al.* [95] z.B. als Gründe für die geringe Haftung an. Die von ihnen gefundenen unterstöchiometrischen Metalloxide führen sie auf das erhöhte Haftvermögen dieser Schichten zurück. So entstehen chemische Bindungen mit dem Kunststoff (Si-C).

In einer weiteren Literaturstelle von *Schissel et al.* [96] konnte die Haftung gesputterter Silberschichten auf PMMA mit Hilfe oxidischer, anorganischer Schichten aus SiO<sub>2</sub> verbessert werden.

#### 4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit

Die gute Haftung der dünneren Schicht aus SiO<sub>2</sub> auf COC lässt sich möglicherweise mit der Entsehung chemischer Bindungen des Typ's Si-C erklären, da die unbehandelte COC 6017-Oberfläche keine sauerstoffhaltigen Gruppen besitzt (siehe A4). Eine reduzierte Dicke des SiO<sub>2</sub>-Schicht bewirkt ähnlich wie bei der Edelgasplasmabehandlung, eine Verringerung der Grenzflächenrauheit und somit einen stabileren bzw. haftfesten Polymer-SiO<sub>2</sub>-Verbund [94].

Eine Verschlechterung in der Haftung mit zunehmender SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke könnte durch innere Spannungen in der Schicht verursacht werden, oder auch durch Entstehung einer dickeren und mechanisch instabileren Grenzfläche.

Nanoindentationuntersuchungen wurden an SiO<sub>2</sub>-Schichten auf COC 6017 durchgeführt, um die mechanischen Eigenschaften des gebildeten Verbundes zu analysieren. Die Reibungskoeffizienten der gemessenen Probe mit SiO<sub>2</sub>, die mit Nummer 1 bis 4 bezeichnet worden sind, zeigen die niedrigsten Reibungskoeffizienten (siehe Abb. 80, rote Linien). Die Eindringtiefe, der Elastizitätsmodul sowie die plastische Härte sind in Tabelle 21 dargestellt.

**Tabelle 21** Mechanische Eigenschaften der 1 µm- und 2 µm SiO<sub>2</sub>-Schichten, ermittelt durch Nanoindentation

Probe	Eindringtiefe h <sub>max</sub> [nm]	E [GPa]	H [GPa]
1 µm SiO <sub>2</sub> -1mCu	176	15,5	3,6
2 µm SiO <sub>2</sub> -1mCu	160	21,5	3,4
1 µm SiO <sub>2</sub> -2mCu	172	16,0	3,2
2 µm SiO <sub>2</sub> -2mCu	151	23,4	3,7

Man kann zusammenfassen, dass mit zunehmender Schichtdicke des Haftvermittlers die Eindringtiefe abnimmt. So wirken auf die Schicht kleinere tangentielle Kräfte, was kleinere Reibungskoeffizienten zu Folge hat. Fern wird eine Erhöhungen des Elastizitätsmoduls und der plastischen Härtewerte beobachtet.

Bei zunehmender Normalkraft nimmt auch die tangentielle Härte ab. Die stärkere Streuung mit Steigerung der Kraft zeigen die dickeren Schichten (siehe Abb. 102).

4.4. Auswirkung der Haftvermittler auf den COC (PC)-Cu-Verbundfestigkeit

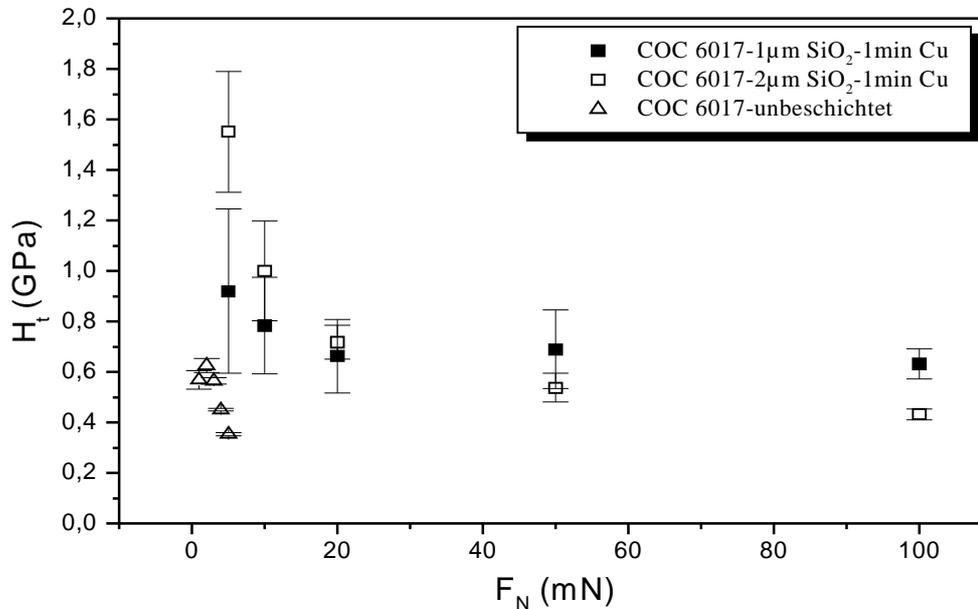


Abbildung 102 Härte gegen Normalkraft für 1- und 2 µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schichten, ermittelt durch Nanoindentation

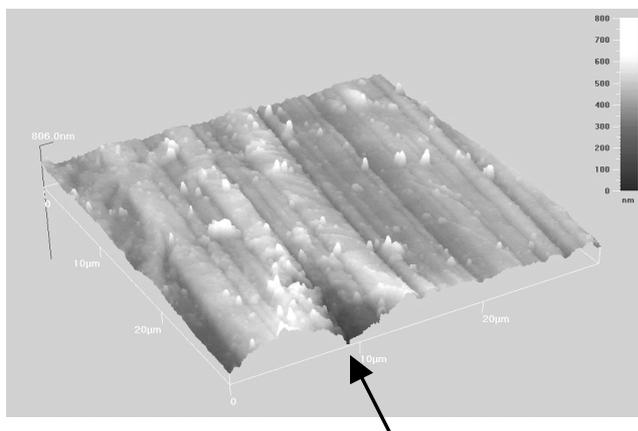


Abbildung 103 Ritzspur (gekennzeichnet mit der Pfeile) auf der COC 6017-2 µm SiO<sub>2</sub>-Cu-Oberfläche

Es konnte keine plastische Deformation bei der Ritzausbreitung beobachtet werden (siehe Abb. 103), da sich eine hochvernetzte stabile Grenzfläche COC-SiO<sub>2</sub> bildet.

Die unterschiedliche Ritzausbreitung (die mit der AFM-Aufnahme nach der Nanoindentation gezeigt wird) kann mit der Anwesenheit chemischer Bindungen (beispielsweise in Form von Si-C) und vernetzter, mechanisch stabiler dünnerer Schichten (50-100 nm laut Literatur [94]) erklärt werden. Alle Proben, die eine Zwischenschicht aus SiO<sub>2</sub> besitzen, weisen eine höhere plastische Härte und niedrige Reibungskoeffizienten auf. Die Verkleinerung der Reibungskoeffizienten deutet auf eine hohe Kratzfestigkeit und gute Adhäsion hin. Eine deutliche plastische Deformation bei der Ritzausbreitung wurde auf der Oberfläche nach den Scratch-Messungen nicht festgestellt. Die Berechnungen der Adhäsionsarbeit wurden auf Grund der Variation der Härtemesswerten nicht vorgenommen.

#### 4.5. Bindungsmodell zur Erklärung der Adhäsion am Polymer-Metall-Verbund

#### 4.5. Bindungsmodell zur Erklärung der Adhäsion am Polymer-Kupfer-Verbund

Die Adhäsion von Metallen auf Polymeren hängt vom jeweiligen Metall-Polymer-System und von der Art des Abscheidungsprozesses ab. Grundsätzlich ist für die Haftung zwischen Polymer und Metall die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen den beiden Komponenten notwendig. Um diesen Vorgang zu sichern, ist es entscheidend, ob die auf die Substratoberfläche treffenden metallischen Atome eine genügend hohe Energie aufweisen oder eine ausreichende chemische Affinität zu bestimmten Teilen des polymeren Makromoleküls besitzen, um mit den Polymeren zu reagieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden Bedampfungs- und Sputter-Prozesse zur Abscheidung von haftfesten Kupferbeschichtungen auf Polycarbonat und Cycloolefincopolymeren untersucht.

Beim Sputterprozess weisen die Kupferatome, die auf das Substrat auftreffen, eine mittlere kinetische Energie von etwa 3500 kJ/mol auf [60]. Verglichen mit der typischen Energie einer kovalenten Bindung (350-400 kJ/mol) ist die kinetische Energie der Kupferatome groß genug, um Bindungen im Polymer aufzubrechen und chemische Bindungen mit der Polymerkette einzugehen.

Bei der Kupferabscheidung durch Bedampfen weisen die Kupferatome eine Energie von circa 10 kJ/mol auf [60]. Bei der Kondensation der Metallatome auf dem Substrat durch Agglomeration von größeren Clustern (siehe TEM Abbildungen, Kap. 4.1.4.2.1) wird eine Kondensationsenthalpie frei, die als negative Sublimationsenthalpie angenommen werden kann. Für die Metall-Kupfer-Atome liegt die Kondensationsenthalpie im Bereich der Energie kovalenter Bindungen. Wenn es in der ersten Kupfer-Monolage zu keiner chemischen Bindung zum Polymer kommt, liefert die Kondensation der nächsten Monolage genügend Energie, um auch die kovalenten Bindungen im Polymer aufzubrechen.

Um eine gute Haftung an der Grenzfläche zu erzielen, sind nach Aussagen in der Literatur [60] weitere Aspekte zu berücksichtigen zu nennen sind hier sowohl die Art als auch die Dynamik der Polymeroberfläche. Aufgrund fehlender Untersuchungsmethoden wurde die Dynamik von Polymeroberflächen bisher nur wenig studiert.

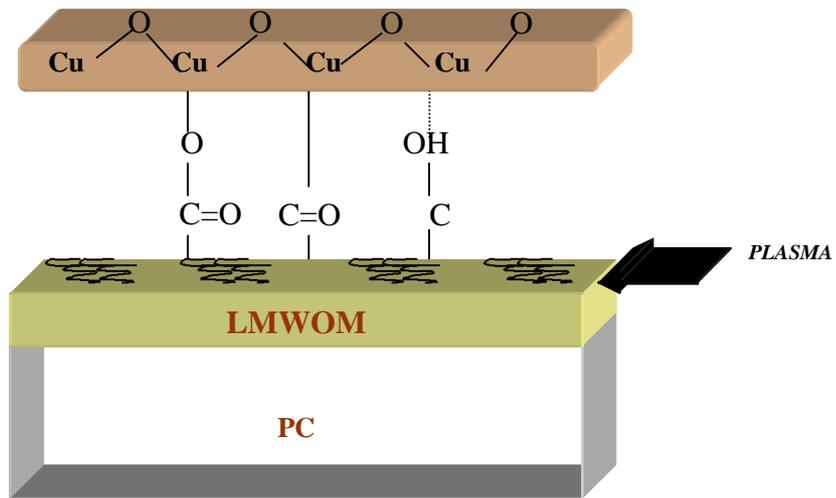
Die Dynamik an der amorphen Polymeroberfläche stellt die Rotation um die Bindungen der Seitengruppen und des Kettenrückgrates dar. Mit steigender Temperatur und dementsprechend wachsenden, räumlichen Maßstäben werden zur typischen makromolekularen Bewegung auch größere Segmente und schließlich das Molekül als ganzes einbezogen. Diese Mechanismen können unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  als „eingefroren“ angesehen werden. Aufgrund einer durchgeführten Simulation der freien Oberfläche eines amorphen Polymers von wurde festgestellt *Katzenberg* [60] dass die Dynamik der Ketten an der Oberfläche gegenüber jenen im Volumen erhöht ist und sich dynamisch ähnlich einer Polymerschmelze verhält. Die Makromoleküle im Volumen dagegen bleiben nahezu vollständig eingefroren.

Aufgrund der TEM-Untersuchungen zeigen die Kupferatome in die hergestellte COC-Cu-Verbunden auch bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur eine niedrige Diffusionsaktivität. Dies korreliert mit der guten Adhäsion der abgeschiedenen Kupferschicht.

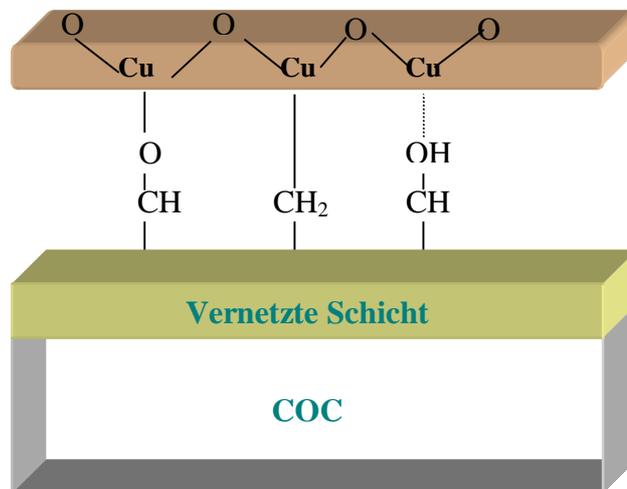
Gute Adhäsion an der Polymer-Metall-Grenzfläche wurde bevorzugt an Polymeren beobachtet, die von Natur aus über funktionelle und polare Gruppen verfügen (wie. z. B. PC). Jedoch kann die Adhäsion auf apolaren Polymeren durch gezielte Vorbehandlung im Plasma (Ätzung, Ionenbeschuß) wesentlich gesteigert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelt, dass die sauerstofffunktionellen Gruppen bei COC sowie beim PC hauptsächlich in Form von C-O(-OH, Ether-Gruppen) an der Polymeroberfläche vorliegen.

Die aufgrund der Nebenvalenzbindungen stabilen COC-(PC)-Metall-Grenzflächen formieren sich, wie im vorliegenden phänomologischen Modell in Abb. 104 dargestellt ist.

4.5. Bindungsmodell zur Erklärung der Adhäsion am Polymer-Metall-Verbund



a) Plasmamodifizierte PC-Oberfläche-Cu-Verbund



b) Plasmamodifizierte COC-Oberfläche-Cu-Verbund

Abbildung 104 Bindungsmodell für plasmabehandelte COC (PC)-Cu-Grenzflächen

## 4.5. Bindungsmodell zur Erklärung der Adhäsion am Polymer-Metall-Verbund

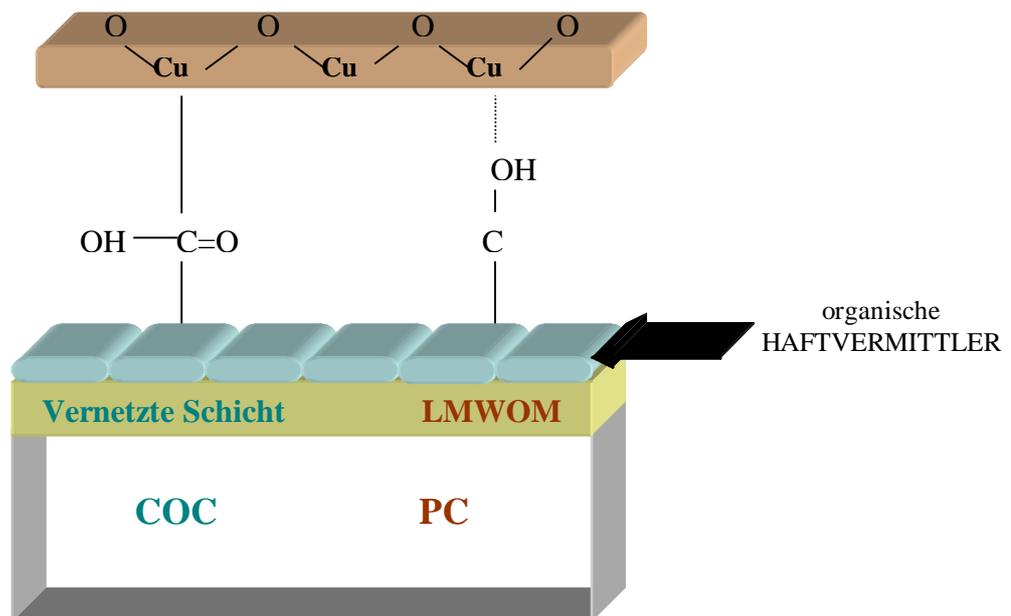
Die Moleküle der beiden für diese Arbeit ausgewählten Substratmaterialien (PC und COC) unterscheiden sich chemisch. Chemische Unterschiede führen zu unterschiedlichem Verhalten dieser beiden Polymere, wenn sie dem Niederdruckplasma ausgesetzt werden. Das COC neigt zum Vernetzen (Abb. 104b), während PC mit einem Molmassenabbau (LMWOM-Niedermolekularschicht) auf die ND-Plasmabehandlung reagiert (Abb. 104a).

Die vielen tertiären Kohlenstoffatome im Norbornenring machen COC leicht metallisierbar durch die mögliche Ausbildung von Hauptvalenzbindungen (z. B. Cu-C). Im Gegensatz dazu zeichnet sich PC mit der C=O-Gruppe als bevorzugte Angriffsstelle aus, um kovalente Bindungen vom Typ Cu-O-C zu bilden. Diese Bindungen sind aber auch bei COC möglich, wenn es im Sauerstoffplasma vorbehandelt wird. Nicht ausgeschlossen sind auch Wasserstoffbrückenbindungen der beiden Substratmaterialien.

Kovalente Bindungen sind auch bei der Abscheidung von Zwischenschichten an der Grenzfläche zwischen dem jeweiligen Plasmapolymer und dem Kupfer festgestellt worden. Stärkere chemische Bindungen in Bezug auf eine Adhäsionsverbesserung wurden nur für den COC-HEMA-Verbund gemessen. Aufgrund der Bruchflächenanalyse und dem höheren Sauerstoffgehalt (nach der XPS-Analyse bis zum 28 Atom-%) ist mit einer stärkeren kovalenten Bindung nur zwischen dem Haftvermittler und Cu in Form von C-O-Cu zu rechnen (siehe Abb. 104a).

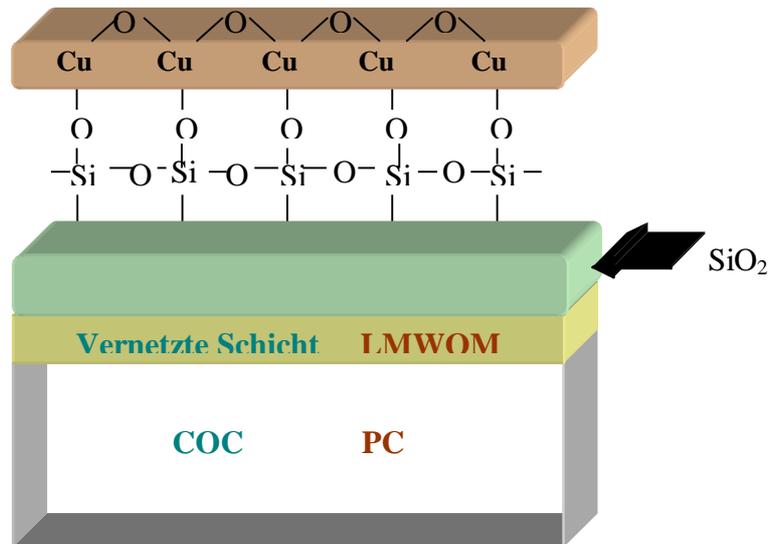
Bei allen anderen in der Arbeit behandelten Substrat-Plasmapolymerisaten wird durch XPS- und IR-ATR-Spektroskopie ein Abbau der sauerstoffhaltigen Gruppen nachgewiesen.

Da bei der Bruchflächenanalyse nach dem Abreißversuch als schwache Stelle (reiner Adhäsionsbruch) die Grenzfläche Substrat-Plasmapolymer festgestellt wurde, liegt die Vermutung nahe, dass die physikalischen Wechselwirkungen zwischen dem Plasmapolymer und dem Substrat zu favorisieren sind. Diese können in Form von Lewis-Base-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Van der Waals-Kräften auftreten.



a) COC(PC)-Plasmapolymer-Cu-Grenzfläche

## 4.5. Bindungsmodell zur Erklärung der Adhäsion am Polymer-Metall-Verbund

b) COC (PC)-SiO<sub>2</sub>-Cu-Grenzfläche**Abbildung 105** Bindungsmodell für die COC (PC)-Haftvermittler-Cu-Grenzfläche

Als weiterer Haftvermittler dient die anorganische Schicht aus SiO<sub>2</sub>, die auf der COC-Oberfläche aufgebracht wurde. Im Einklang mit der Literatur [141, 149, 185] sind auch bei den beiden Substratmaterialien entstehende, kovalente Bindungen zwischen Si-C denkbar (C-Atom von Polymer-siehe Abb. 105b, da die unbehandelte COC6017-Oberfläche keine

sauerstoffhaltigen Gruppen besitzt (siehe A4, Kap. 6)) die für die verbesserte Haftung verantwortlich sind.

Es könnte auch die Ausbildung von Si-O-C-Bindungen (insbesondere bei PC) für das zunehmende Adhäsionsvermögen verantwortlich sein. Diese konnten in der vorliegenden Arbeit spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Eine Verschlechterung in der Haftung mit zunehmender SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke könnte durch innere Spannungen in der Schicht verursacht werden oder durch die Entstehung einer schwach gebundenen Schicht (engl. weak boundary layer-WBL) an der Oberfläche durch Plasmaeinfluss. Ein möglicher Nachweis dieser WBL ist die relative Abnahme der gemittelte Rautiefe (durch AFM, siehe 4.1.2.) mit ca. 2 nm im Vergleich mit den Proben die eine 1 µm starke Schicht aus SiO<sub>2</sub> besitzen

Es wurde keine Rissbildung in der SiO<sub>2</sub>-Schicht nach Erwärmung auf den Bruchflächen COC-SiO<sub>2</sub>-Cu nach dem Abreißversuch durch ESEM festgestellt. Die Anwesenheit thermischer Spannungen (Erhitzen der beschichteten Proben) führt zur Ablösung der Kupferschicht, während die Grenzfläche SiO<sub>2</sub>-Polymer erhalten bleibt.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die aufgrund der zunehmenden Einsatzmöglichkeiten hochtransparenter Kunststoffe oder Kunststoffverbundbauteile in vielen Gebieten der Optik, Optoelektronik und der industriellen Fertigung diskutierten Grenzflächenwechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen amorphen Substratmaterialien und Kupfer näher zu beleuchten. In diesem Zusammenhang wurden die Plasma-Festkörper-Grenzflächenwechselwirkungen am Beispiel der ND-Plasmamodifizierung und Abscheidung organischer (Plasmapolymerisation) oder anorganischer Haftvermittler hinsichtlich der Haftungsverbesserung des Verbunds untersucht. Der Beitrag der unterschiedlichen physikalischen Dampfabscheidungsverfahren aus der Gasphase - Sputtern und Bedampfen - wird dargelegt und diskutiert. Den Schwerpunkt und bedeutendsten Aspekt der Untersuchungen bildeten hierbei die Grenzflächenanalysen.

Als Vertreter der transparenten amorphen Polymere wurden *Cycloolefincopolymere* (COC-zwei Typen) und *Polycarbonat* (PC) untersucht. Dabei wurde der Einfluss der unterschiedlichen chemischen Strukturen der beiden Substrate auf die Haftung betrachtet. Obwohl den beiden Polymere gleichen Grundcharakter aufweisen, zeigt die COC-Cu-Verbund im Vergleich zu PC-Cu-Verbund überlegende Eigenschaften.

Insgesamt konnte festgestellt werden, dass die gleichen Modifizierungen von COC und PC als Substratmaterialien zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können. So wurde eine Verbesserung der Haftung nur für den COC-Cu-Verbunde erzielt. Somit sollte dieser Umstand bei der Herstellung eines haftfesten (amorphen) Polymer-Cu-Verbunds, trotz der höheren Kosten für COC, in Betracht gezogen werden.

Die unterschiedliche Verhaltensweise der beiden Polymere gegenüber gleichen Modifizierungsverfahren ist auf ihre chemischen strukturellen Unterschiede zurückzuführen.

Das Polycarbonat verfügt in seiner Kette über Sauerstoffatome und neigt demzufolge zu starker Absorption der VUV-Strahlung des ND-Plasmas (Kap. 2.6.2). Aufgrund dessen können die COO-Gruppen abgespalten werden und es entstehen Primärradikale, die keine feste Bindung zur Polymermatrix haben und eine schwach gebundene Grenzschicht (engl. weak boundary layer) bilden. Diese Schicht führt zu einer mangelhaften Modifizierungseffektivität beim PC.

Im Gegensatz dazu besitzt das COC im unbehandelten Zustand keine sauerstofffunktionellen Gruppen und hat zusätzlich zur zyklischen Struktur (Norbornenring) eine stabilisierende Wirkung gegenüber der VUV-Strahlung des Plasmas.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, in dem sich beide Substrate unterscheiden, ist die höhere Wasseraufnahme des PC (1,5 gmm/m<sup>2</sup>d) im Vergleich mit den COC-Typen (0,05 gmm/m<sup>2</sup>d). Demzufolge wird die PC-Oberfläche unter normalen atmosphärischen Bedingungen stark mit Wasser kontaminiert, was eine erhöhte Dynamik der amorphen Oberfläche gegenüber dem Volumen bewirkt. Dies bestätigt noch einmal die Güte von COC, wo die Dynamik der amorphen Oberfläche gegenüber dem Volumen stark verringert ist. So konnte auch keine Diffusion (Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie) bei der nachträglich auf das COC aufgetragenen Metallschicht in das Substratvolumen festgestellt werden.

Ein weiteres Hauptaugenmerk bezüglich der Modifizierungsverfahren wurde auf die **Niederdruckplasmabehandlung** gelegt. Es wurden die Plasmagase Sauerstoff, Argon und eine Kombination von beiden verwendet, wobei die besten Ergebnisse hinsichtlich der Haftfestigkeit im Verbund mit der **Kombination Ar/O<sub>2</sub>** erzielt wurden. Diese Kombination führt durch das Argonplasma und sowie durch die nachträgliche Ätzung durch das Sauerstoffplasma (das zum Einbau sauerstofffunktioneller Gruppen, hauptsächlich die C-O(-OH, Ether)-Bindungen an der Polymeroberfläche verantwortlich ist) zu einer Vernetzung

(CASING-Effekt) und zu einer mechanisch stabileren Grenzfläche. Es wird vermutet, dass auf diese Weise - im Gegensatz zur reinen Sauerstoffplasmabehandlung - eine reaktionsfähige Oberfläche erzeugt wird.

Die erzielte Haftfestigkeit (ermittelt durch Zugscherversuch) beträgt 5,4, bzw. 6,8 MPa für die COC 6017 und COC 8007-Typen. Diese Werte dokumentieren, im Vergleich zu den Ergebnissen in den Arbeiten von Dayss [8] und Crimman[4], eine sehr gute Haftung des Kupfers auf dem Polymersubstrat.

Aus den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass bei den mit der Kombination  $Ar/O_2$  behandelten Proben eine vergleichbare Anätzung der Substratoberfläche bereits nach 10 s reaktiver Plasmagasbehandlung gegeben ist (Abb. 62). Des Weiteren wurden hier auch die höchsten Rautiefewerte, Sauerstoffanteile und Oberflächenspannungen ermittelt. Es kann demnach geschlussfolgert werden, dass durch die Argonplasmabehandlung, die immer vor der Sauerstoffmodifizierung stattfindet, eine hohe Radikalkonzentration auf der Oberfläche erreicht wird, die eine schnelle Reaktion mit der Sauerstoffgasspezies ermöglicht.

Die reine **Sauerstoffplasmabehandlung** führt aufgrund ihrer hohen Ättrate zur Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Materialabtrag und Modifizierung. Demzufolge liegt die Modifizierungstiefe des Plasmas häufig unter 5 nm (ellipsometrisch berechnet, [194]).

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (Abb. 61, Anstieg der gemittelte Rautiefe  $R_z$  von 2,4 auf 10,4 nm nach Behandlung) wird für die 60 s im Sauerstoffplasma behandelte COC-Probe eine gleichmäßige Topographie ermittelt. Eine längere Behandlung (300 s) im Sauerstoff führt zu einer Verringerung der Rautiefe und des Sauerstoffanteils (16-Atom-%), und hängt nicht mit der Randwinkelverkleinerung zusammen. Die Randwinkelverringerung wird auf die übermäßige Bildung von niedermolekularen Spezies (LMWOM) zurückgeführt. Es konnte eine direkte Korrelation zwischen der Benetzung, der Verbundfestigkeit und chemischen Änderungen an der COC-Oberfläche festgestellt werden. Eine kurze Sauerstoffplasmabehandlung (30 s) ermöglicht beim COC einen hohen Grad der Benetzung, hohe Sauerstoffanteile (19-Atom-%) und eine hohe Festigkeit (6 MPa). Das bedeutet, dass durch die 30 s Behandlungszeit im Sauerstoffplasma eine optimale Haftfestigkeitserhöhung erreicht wurde.

Das **Argonplasma** führt beim COC ähnlich wie beim PP [8] aufgrund seiner starken Vernetzungswirkung zu einer höheren Radikalkonzentration auf der Oberfläche und einer möglichen Verringerung der gemittelten Rautiefe.

Auf diese Weise wird eine hydrophile Oberfläche erzeugt, die ähnliche Werte der Randwinkel wie die sauerstoffbehandelte Probe aufweist. Die ermittelten Verbundfestigkeitswerte (bestimmt durch Zugscherversuch für gesputterte Cu-Schichten) fallen wegen der höheren Stickstoffanteile (mittels XPS ermittelt, s. Tab. A4, Kap. 6) um ca. 10 % geringer aus als bei Sauerstoffplasmabehandlung.

Alle im Argonplasma behandelten Substrate weisen die höchsten Haftfestigkeitswerte bei den bedampften Cu-Schichten auf, was auf die direkte Bildung von chemischen Bindungen zwischen der reaktionsfähigen argonbehandelten Polymeroberfläche und der "reinen" Cu-Schicht hinweist.

Es fällt auf, dass bei der Sauerstoffplasmabehandlung ähnlich wie bei der  $Ar/O_2$ -Plasmabehandlung die ermittelten Oberflächenspannungen zu niedrigen gemittelten Rautiefewerten ( $< 5$  nm bei  $O_2$ -plasmabehandelten Probe) führen, sodass und nur eine geringfügige Erhöhung der Haftfestigkeit resultiert. Das lässt den Schluss zu, dass die Erhöhung der spezifischen Oberfläche (durch die Topographieänderungen - allerdings wird die Oberflächerauheit nur im nm-Bereich geändert) und somit für die Adhäsionssteigerung im

COC-Plasmabehandlung-Cu-Verbund verantwortlich ist und somit durch ein mechanisches Adhäsionsmodell beschrieben kann.

Die *Niederdruckplasmabehandlung bei PC* (Ar, O<sub>2</sub> und Ar+O<sub>2</sub>-Plasmagase) führt zu keiner wesentlichen Haftfestigkeitssteigerung (Abb.89c und 90c). Dies kann mit tendenziell höheren Oberflächenspannungen und gemittelten Rautiefen messtechnisch belegt werden. Die Sauerstoffgehalte, die besonders bei niedrigem Druck nach nur 6 s Behandlungszeit um 9-Atom-% erhöht werden konnten, beruhen auf dem intensiven Ionenbeschuss durch das Plasma, das zur teilweisen Zerstörung der aromatischen Struktur (Ringöffnung [194]) oder COO- Abspaltung [56] des Polycarbonats führen kann.

Als ein weiteres Modifizierungsverfahren wurde die *Plasmapolymerisation* zur Erzeugung hafter COC (PC)-Cu-Verbunde genutzt. Dabei kamen zwei lineare Ausgangsmonomeren - *Acrylsäure* (AA) und *2-Hydroxyethylmethacrylat* (HEMA) - zum Einsatz. Beide ergeben hydrophile Plasmapolymerschichten, was zu einer hohen Oberflächenspannung und einer messbaren Erhöhung der Sauerstoffgehalte führt. Aus den AFM-Ergebnissen der abgeschiedenen Haftvermittlerschichten aus AA und HEMA kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Schichtaufbau des Plasmapolymerisats auf beiden Substratmaterialien keineswegs gleichmäßig erfolgte. Unabhängig von der Behandlungsart bleibt beim COC die gemittelte Rautiefe ( $R_z$ ) etwa im Bereich von 10 nm. Dagegen steigt die  $R_z$  beim PC mit Plasmapolymerschichten bis auf 34 nm (Abb. 60). Die größere spezifische Oberfläche, (d.h. höhere  $R_z$ -Werte an der PC-AA-Oberfläche) stellt sich als nicht hinreichender Faktor heraus, um die Haftung im PC-Plasmapolymer-Cu-Verbund zu erhöhen. Obwohl sich die Sauerstoffgehalte beim PC nach Plasmapolymerisation um ca. 6 Atom-% erhöhen - was auf eine nachträgliche Oxidation der entstandenen freien Radikale durch Luftsauerstoff zurückzuführen ist - werden zunehmend C=O-Peakanteile festgestellt, die aber keine Verbesserung der Haftfestigkeit zur Folge haben.

Die abgeschiedene Schicht aus HEMA auf COC führt zu einer Erhöhung der Sauerstoffanteile (um 20 Atom-%) und einer gemittelten Rautiefe, vergleichbar mit der nach der Sauerstoffplasmabehandlung, die sich vorwiegend in einer starken Zunahme des einfach gebundenen Sauerstoffs (C-O) widerspiegelt. Für den COC-HEMA-Cu-Verbund wurde eine Erhöhung der Haftfestigkeit auf 6 MPa (COC 6017), bzw. 8 MPa (COC 8007) erzielt.

Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass nur die Abscheidung der HEMA auf COC oder die Sauerstoff-Funktionalisierung des Haftvermittlers zum Einbau von wirksamen funktionellen Gruppen mit *einfach gebundenem Sauerstoff* führen. Demzufolge wird bei einem COC-HEMA-Cu-Verbund aufgrund des entstandenen Kohäsionsbruchs im COC (Haftung HEMA-COC, bzw. HEMA-Cu besser als innerhalb von COC) die Bildung irreversibler, chemischer Bindungen favorisiert. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts der HEMA-Schicht sollten diese in der Form C-O-Cu bestehen.

So ergibt sich, dass eine geringe spezifische Oberfläche ( $R_z$  (COC-HEMA) =11 nm) und der höhere Anteil des C-O-Bindungen zu einer optimalen Haftung im COC-Plasmapolymer-Cu-Verbunde führen kann, die die Favorisierung des chemischen Adhäsionsmodells bei den Plasmapolymerschichten bestätigen. Bei den COC-Plasmapolymerisierung-Cu-Verbunden ist hingegen das mechanische Adhäsionsmodell und die physikalische Wechselwirkung von größerer Bedeutung für die Adhäsionserhöhung.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde durch *Elektronenstrahlverdampfung* eine unterschiedlich dicke *SiO<sub>2</sub>-Schicht* (1 und 2 μm) auf COC 6017 aufgebracht. Von SiO<sub>2</sub>-Schichten wird angenommen, dass sie aufgrund günstiger Bindungsverhältnisse zum Polymer

sowie zur Beschichtung (Kupfer) eine erhöhte Festigkeit des Gesamtverbundes bewirken können. Die gute Haftung zu dünneren Schichten aus SiO<sub>2</sub> auf COC kann mit der Entstehung chemischer Bindungen vom Typ Si-C erklärt werden, da die unbehandelte COC 6017-Oberfläche keine sauerstoffhaltigen Gruppen besitzt (siehe A4 und Ab. 104b).

Um die Haftung der abgeschiedenen Kupferschichten zu charakterisieren, wurden der *Einfluss der Schichtdicke* und die unterschiedlichen *Metallisierungsverfahren* untersucht.

Für alle drei Substratmaterialien nimmt mit zunehmender Dicke der Kupferschicht (von 50 nm = 1min Sputterzeit bis 100 nm =2 min Sputterzeit, ermittelt durch TEM) auch die Haftung zu, was auf eine homogene stabile Cu-Mikrostruktur zurückzuführen ist.

Bei gleicher Vorbehandlung haben die bedampften Kupferschichten eine bessere Haftung als die gesputterten, was auf Inkorporation von Fremdatomen beim Sputtern schließen läßt. Die inkorporierten Fremdatome können mit den Schichtatomen Verbindungen eingehen, interstitielle oder substitutionelle Positionen einnehmen und dadurch die Schichteigenschaften (z.B. inneren Spannungen) verändern. Fremdstoffe können auch das kolumnare Wachsen der Schicht durch kontinuierliche Renukulation unterbinden, so dass ein feinkörniges Gefüge entsteht [13], wie durch nachträglich durchgeführte TEM-Untersuchungen bestätigt werden konnte.

Hinsichtlich der *Adhäsionstheorien* in direktem Bezug zu den untersuchten Polymer-Metall-Verbunde kann gesagt werden, dass die Erzeugung eines haftfesten Verbunds zwischen Polymer und Metall ohne mechanische Vorbehandlung möglich ist. Die thermodynamischen Theorie und den zugehörigen Benetzungsphänomene kann Adhäsion nicht umfassend erklärt werden. Die größte Bedeutung im Fall der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten glatten amorphen Substrat-Metall-Verbunde kommt der chemischen Adhäsionstheorie zu. So können die chemische Hauptbindungen an der Grenzfläche COC-Cu für die verbesserte Adhäsion zwischen beiden Kontaktpartnern verantwortlich gemacht werden. Zusätzlich spielen die vorhandenen Nebervalenzbindungen (Dipol-Dipol-Weschselwirkungen, van der Waals, Wasserstoffbrücken und Dispersionkräfte) eine nicht zu unterschätzende Rolle. So entstehen vorwiegend Cu-O-C- und Cu-C-Hauptvalenzbindungen, die als Ursache für die erhöhte Adhäsion zwischen Polymer und Metall angesehen werden können.

Aufgrund der festgestellten Haftungswerte kann bezüglich die benutzten Untersuchungsmethoden folgende Rangordnung aufgestellt werden:

1. Zugscherversuch
2. Abreißversuch: *starke Abhängigkeit vom Kleber*
3. Nanoindentation: *hier besteht noch Forschungsbedarf, sie ist allein nicht in vollen Umfange aussagekräftig*

Im allgemeinen Vergleich beider Substratmaterialien (PC und COC) ist die Güte des COC-Cu-Verbundes geprüft und favorisiert worden. Als mögliche Erklärung kann die Resistenz von COC 6017 gegen Plasma-VUV-Strahlung (mit Ausnahme von COC 8007) im Gegensatz zu PC im Betracht gezogen werden.

Als mögliche Lösung des Problems der Kratzfestigkeit und der VUV- Schädigung bietet sich das Aufdampfen von SiO<sub>2</sub>-Schichten durch Elektronenstrahlverdampfung an. Eine ausreichend gute Haftung zu beiden Kontaktpartnern (COC und Cu) konnte nachgewiesen werden. Die SiO<sub>2</sub>-Schichten haben schon Einsatz bei Polycarbonat gefunden [94].

Als Fazit der Grenzflächeanalyse an den COC-Cu-Verbunden mittels XPS, FTIR-ATR, AFM, TEM, REM, ESEM sowie der mechanischen Untersuchungen mittels Zugscherversuch, Abreißversuch und Nanoindentation kann gesagt werden, dass durch die experimentellen

Arbeiten ausreichend haftfeste COC-Kupfer-Verbunde durch ND-Plasmabehandlung und zwei unterschiedliche Haftvermittler (HEMA und  $1 \mu\text{m SiO}_2$ ) hergestellt werden konnten. Die ausgezeichneten Eigenschaften von COC - niedrige Dichte, Wasseraufnahme und Dielektrizitätskonstante sowie die chemische Beständigkeit gegen viele Chemikalien - wurden mit der Leitfähigkeit des Kupfers in einem ausreichenden haftfesten Verbund kombiniert. Der so gebildete COC-Cu-Verbund kann somit ohne Einschränkung für mikroelektronische, optoelektronische und optische Zwecke eingesetzt werden.

## 6. CONCLUSION

The goal of this work is, in connection with the increasing demand of high transparent polymers or polymer compounds in fields of industrial manufacture like optics and optoelectronics, to discuss and disclose the interface interactions between different amorphous substrate materials and copper. In realization of this objective the plasma-solid state-interface interaction was investigated for low-pressure plasma pre-treatment, deposition of organic (plasmapolymeisation) and inorganic adhesive layer promoting adhesion enhancement. The contribution of different physical vapour deposition (PVD) techniques-sputtern and evaporation was studied and discussed. The emphasis and the most important aspect of this study are by the interface analysis.

As representative for transparent amorphous polymers two types of cycloolefin copolymer (COC) and one type of polycarbonate (PC) were studied. In this way the influence of the different chemical structure of the substrate on the adhesion was taken into account. This comes especially positive by COC-Cu-compound, whereas by PC-Cu-compound a poor interaction was observed.

Generally, it was established, that the same pre-treatment of COC and PC as substrate materials causes different results. Consequently, this factor must be taken into account by manufacture of adherent (amorphous) polymer-Cu-compounds, despite the higher cost of COC.

The different behavior of both polymers opposite to the same pre-treatment can be attributed to the difference of their chemical structure.

The polycarbonate possesses oxygen atoms in the chain resulting in higher adsorption of the UV-irradiation of low-pressure plasma (Ch. 2.6.2). Therefore, a scission of the COO groups can occur giving a rise to primary radicals, which are not strongly bonded to the polymer matrix and accumulate in weak boundary layers. These layers can influence the efficiency of low-pressure plasma pre-treatment of PC.

Opposite to PC, COC does not have any oxygen functional groups in untreated state, which together with the cyclic structure of norbornene imposes a stabilizing effect towards UV-irradiation of the plasma.

Another important aspect is the higher water absorption of PC (1,5 gmm/m<sup>2</sup>d) with respect to COC (0,05 gmm/m<sup>2</sup>d). As a result, under normal atmospheric conditions the PC surface became hydrophilic, which leads to a higher dynamics on the surface comparable to bulk. This underlines once again the excellence of COC, where the dynamics of the surface, is strongly reduced compared to the bulk. Thus, no diffusion of the successively deposited metal layer was observed in the bulk COC substrate (studied with TEM).

Considering the modification approaches the pre-treatment with *low-pressure glow-discharge plasma* represents the most important one. Oxygen, argon and a combination of both of them have been used as plasma gases, whereas the best results in regarding the adhesion were achieved with a *combination Ar/O<sub>2</sub>*. The combination of argon plasma and the successive etching of oxygen plasma (resulting in a formation of oxygen functional groups, basically C-O- (OH, ether)-bonds, on the polymer surface) leads to a to cross-linking (CASING-effect) and hence to a mechanically stable interface. It was assumed that in this way, more reactive surface has been obtained compared to pure oxygen plasma treatment..

The achieved adhesion strength (determinate via lap shear test) of COC 6017 and COC 8007 was 5.5 and 6.8 MPa, - respectively. These values, in comparisons to the work of Dayss [8] and Crimman [4], indicate very good adhesion of copper to polymer substrates.

From the atomic force microscopy investigations can be concluded that the Ar/O<sub>2</sub> combination results in an uniform etching of the substrate already after 10 s reactive oxygen

plasma treatment (Fig. 62). Further on, the highest roughness, oxygen rates and surface tension were obtained after employing the  $Ar/O_2$  combination.

It is suggested that due to the argon plasma treatment, which always precedes the oxygen one, higher radical concentration has been achieved on the surface, which in turn enables a fast reaction with the oxygen (gas) species.

The *oxygen plasma* pre-treatment as a result of higher etching rate led to a displacement of the equilibrium between the stock removal and pre-treatment. As a result the penetration depth of the plasma lies usually below 5 nm (calculated by means of ellipsometry [194]).

With the help of atomic force microscopy an uniform topography was determinate for COC-sample pretreated for 60 s with oxygen (Fig. 61,  $R_z$  build-up from 2.4 to 10.4 nm after the treatment). Longer treatment (300 s) with oxygen led to a decrease of the roughness and of the oxygen rate (16-atom-%) irrespective of the decreasing contact angle. The contact angle drop has been attributed to the excessive formation of low-molecular weight materials. A direct correlation has been obtained between the wetting, bonding strength and chemical changes of the COC surface. A short oxygen plasma treatment (30 s) of COC results in a high degree of wettability, high oxygen ratios (19-atom-%) and adhesion strength (6 MPa). This means that via oxygen plasma an optimal adhesion enhancement was achieved.

The *argon plasma* treatment of COC, in the same way as by PP [4, 8], led due to its strong cross-linking effect, to a higher radical concentration on the surface and to a possible decrease of the surface roughness.

In this way a hydrophilic surface has been achieved, which possess similar contact angle values as the oxygen pretreated samples. The obtained adhesion strength for sputtered Cu layers (via lap shear strength) diminishes with ca. 10-atom-% as compared to oxygen plasma treatment because of the higher nitrogen content (obtained due to XPS, see table A4, Ch. 6). The substrates pretreated in argon possess the highest adhesion strength data of evaporated Cu layers, which indicates a formation of chemical bonds between the reactive argon plasma pretreated polymer surface and the “pure” Cu-layer.

It should be noticed that in the case of oxygen plasma pretreatment similar to the  $Ar/O_2$  plasma pretreatment the obtained averaged surface tension values result in lower averaged roughness data (< 5 nm for oxygen pretreated samples) and thus only a negligible increase of the adhesion strength has been observed. This led to the conclusion, that increasing specific surface (due to topography changes-actually the surface roughness has been changed in nm-range) and the mechanical adhesion model were responsible for the adhesion enhancement in COC-plasma treated-Cu-compound.

The low-pressure glow discharge pre-treatment of PC ( $Ar$ ,  $O_2$ ,  $Ar/O_2$ ) did not lead to any significant adhesion enhancement (Fig. 89s and Fig. 90s). This is indicated also by the higher surface tension and averaged roughness values. The oxygen content, which in case of PC can be increased up to 9-atom-%, after only 6 s low pressure plasma treatment PC because of the intensive ion attack by the plasma, can lead to a partial degradation of the aromatic structure (ring opening reaction [194]) or scission of the COO-bond.

As a next pre-treatment technique a *plasmopolymerisation* has been used to obtain an adherent COC (PC)-Cu-compound. Thereby two linear monomers- *acrylic acid* (AA) and *2-hydroxyethylmethacrylat* (HEMA) have been used. Both of them give a rise of hydrophilic plasma polymer layers, which results in a higher surface tension and a measurable increase of the oxygen content. From the AFM investigation by application of adhesion promoter layers from AA and HEMA it can be concluded that the formation of the layers takes place in a

non-uniform way. Independent from the pre-treatment time, the average roughness ( $R_z$ ) of COC remains in the range of 10 nm. On the contrary the  $R_z$  of PC with adhesion promoting layer increased up to 34 nm (Fig. 60). The higher specific surface (i.e. higher  $R_z$ -values on the PC-AA-surface) is shown not to be a significant factor for adhesion enhancement in PC-plasma polymer-Cu-compound.

Although the oxygen content of PC increases up to ca. 6 atom-% after plasmapolymerisation, which was attributed to the subsequent oxidation of the existing free radicals by atmospheric oxygen,- an increased C=O-peak area was detected. However, this did not lead to an adhesion enhancement.

The deposition of HEMA layer on COC led to an increase of the oxygen content (up to 20 atom-%) and achievement of an average roughness comparable with this of oxygen plasma treated samples, which is reflected by a strong increase of the single bonded oxygen (C-O). For the COC-HEMA-Cu-compound an increase of the adhesion strength was obtained up to 6 MPa (COC 6017), and 8 MPa (COC 8007).

Thus, it can be concluded, that the deposition of HEMA on COC or oxygen functionalization of the adhesion promoting layer have been responsible for the formation of effective functional groups with *single bonded oxygen*. Therefore, in respect to demonstrated cohesive failure (adhesion HEMA-COC, HEMA-Cu better than inside of COC) by adhesion tests of COC-HEMA-Cu-compounds the formation of irreversible chemical bonds is suggested. Due to the high oxygen content of the HEMA-layer these are assumed to exist in the form of C-O-Cu.

Thus, the relative lower specific surface ( $R_z$  (COC-HEMA) = 11 nm) and higher fraction of C-O-bonds led to an optimal adhesion enhancement in COC-plasma polymer-Cu-compounds in accordance to the chemical adhesion model. On the contrary, the mechanical adhesion model as well as the physical interactions is of higher significance for the adhesion enhancement of COC-plasma pretreated-Cu-compounds.

In further test series a *SiO<sub>2</sub> layer* of different thickness (1 and 2  $\mu\text{m}$ ) was applied on the COC6017 surface by means of *electron beam evaporation*. It is assumed that due to the favorable interaction with the polymer as well as with the coating (copper) the SiO<sub>2</sub> layer can result in an increased adhesion of the system. The good adhesion of COC towards thin layers of SiO<sub>2</sub> should be due to chemical bonds of Si-C type, because the untreated COC 6017 surface does not possess any oxygen-containing groups (see A4 and Fig. 104b).

The influence of the *layer thickness* and the different *metallization techniques* were investigated in order to characterize the adhesion of the deposited copper layers.

For all the three-substrate materials it was stated that thicker copper layer (50-100 nm) leads to higher bond strength, attributed to the homogeneous and stable Cu-microstructure.

By the same pre-treatments the evaporated copper layers have better adhesion compared to sputtered ones, which was ascribed to a possible incorporation of foreign atoms. The incorporated foreign atoms can form bonds with the layer, to take some interstitial or substitute positions and thus to change the layer properties (i.e. internal stresses). Foreign substances can also suppress the columnar growth of the layer due to continuous re-nucleation, so that a superfine cluster microstructure occurs, as confirmed by the TEM investigations.

Considering the *adhesion theories* it can be stated that for the investigated polymer-metal-compounds, a generation of an adherent compound between polymer and metal was possible without mechanical pre-treatment. The thermodynamic theory and the associated wetting

phenomenon cannot be alone responsible for the adhesion enhancement. For the smooth amorphous substrates-metal-compounds investigated in this study, the chemical adhesion theory has the highest significance. Hence, the primary chemical bonds at the COC-Cu interface are suggested to be responsible for the better adhesion between the contact partners. Additionally, the existence of primary valence bonds (dipol-dipol-interactions, van der Waals, hydrogen bridge and dispersion forces) plays an important role as well. Thus, Cu-O-C- and Cu-C-primary valence bonds are predominantly formed causing an increase of the adhesion between polymer and metal.

On the basis of the measured adhesion strength, the methods for adhesion characterization in polymer-metal compounds can be classified as follows:

- 1 lap shear test
- 2 pull-off test: *strongly dependant on the glue type*
- 3 nanoindentation: *more research is demanded; should be combined with other methods*

Generally, the comparison of both the substrate materials (PC and COC) has proven a better adhesion at COC-Cu interface. As a possible explanation should be the fact that on the contrary to PC, COC can be recognized as "positive resistant" against plasma VUV irradiation (exception makes only COC 8007).

The electron beam evaporation of 1  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ -layer offers a possible solution to the poor scratch and VUV irradiation resistance. This inorganic layer shows a sufficient adhesion to both of the contact partners (COC and Cu) in the COC-Cu-compounds.

The VUV-resistant  $\text{SiO}_2$ -layers have already been employed for PC [94].

From the interface investigations by means of XPS, FTIR-ATR, AFM, TEM, REM, ESEM, nanoindentation, lap-shear and pull-off tests it could be concluded that COC-Cu-compounds with sufficient adhesive strength were developed in the framework of the present research employing low-pressure glow discharge plasma treatment and two different adhesion promoters (HEMA and 1  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ )

Thus, the excellent material characteristics of COC like low density, low water absorption, low dielectric constant, and chemical stability against many chemicals were combined with the conductivity of the copper. The so developed COC-Cu-compounds can be applied without restriction for microelectronic, optoelectronic and optical purposes.

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. A. Mann, *Plasma Modifizierung von Kunststoffoberflächen zur Haftfestigkeitssteigerung von Metallschichten*, IPA-IAO Forschung und Praxis, Band 189, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona-Budapest, 1994.
- [2] P. Munzert, *Entwicklung von PVD-Beschichtungsprozessen für die Entspiegelung von transparenten Thermoplasten*, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004.
- [3] H. Wilfried, K. K. - Heinz, G. Kreul, *Europäische Patentanmeldung - EP 0769371A2-Metallisierte Polyolefinfolie*, 1996.
- [4] P. Crimman, *Grenzflächenmodifizierung und -Analyse im Polypropylen-Kupfer-Verbund*, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [5] K. Heymann et al., *Kunststoff-Metallisierung Handbuch für Theorie und Praxis*, Eugen G. Leuze Verlag D-7968 Saulgauwürtte, 1991.
- [6] C. Bischof, *Mat.-Wiss. und Werkstofftech.*, 24, 33-412, 1993.
- [7] C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle, R. D. Schulze, *Acta Polymerica*, 40, Nr. 3, 1989.
- [8] E. Dayss, *Grenzflächenanalyse am Polymer-Metall-Verbund*, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1998.
- [9] M. R. Wertheimer, A. C. Fozza, A. Holländer, *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B* 151, 65-75, 1999.
- [10] L.-H. Lee, *J. Adhesion*, Vol. 46 (1-4), p. 15-38, 1994.
- [11] K. L. Mittal, *Adhesion measurements of films and coatings*, VSP Utrecht, The Netherlands, p.1-13, 1995.
- [12] A. A. Volinsky, N. R. Moody, W. W. Gerberich, *Acta Materialia*, 50, p. 441-466, 2002.
- [13] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Werkstoff-Forschung und Technik 5, Springer Verlag, p.19-21, 1987.
- [14] D. M. Mattox, *Interface formation and the adhesion of the deposited thin films*, Albuquerque, New Mexico, USA: Sandia Corporation Monograph R65 852, p. 1-20, 1965.
- [15] K. L. Mittal, A. Pizzi, *Adhesion Promotion Techniques. Technological Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York Basel, p. 3, 1999.
- [16] H. Sauer, *Untersuchung zur Haftung von Metallschichten auf Kunststoffen*, Dissertation an der Universitäts-Gesamthochschule-Siegen, 1999.
- [17] K. L. Mittal, A. Pizzi, *Adhesion Promotion Techniques Technological Applications*, Marcel Dekker Inc. New York-Basel, p. 1-25, 1999.
- [18] K. Grundke, H. -J. Jacobasch, F. Simon, S. Schneider, Ed. K. L. Mittal, *Polymer Surface modifications relevance to Adhesion*, VSP Utrecht, The Netherlands, p. 431-454, 1995.
- [19] J. Schultz, M. Nardin, *Adhesion Promotion Technique Technological applications (Ed. By K. L. Mittal, A. Pizzi)*, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 1-27, 1999.
- [20] M. Menningen, „*Untersuchungen zur Haftfesten Metallisierung kohlenstoffaserversäurter Kunststoffe*“, Dissertation an der Universität-Gesamthochschule-Siegen, 1995.
- [21] H. Meyer, *Galvanotechnik*, Nr. 1, p.67-86, 1995.
- [22] A. K. Chakraborty, H. T. Davis, M. Tirell., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 28, 3185, 1990.
- [23] R. W. Burger, L. J. Gerenser, *Metallized Plastics 3: Fundamental and Applied Aspects*, Ed. By K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 1992.
- [24] U. Shultz, P. Munzert, N. Kaiser, *Surface and coatings technology*, 142-144, 507-511, 2001.

- [25] J. F. Friedrich, W. E. S. Unger, A. Lippitz, R. Giebler, I. Koprinarov, S. Weidmer, G. Kühn, *Polymer surface modification: Relevance to Adhesion*-Vol. 2, 137-171, Ed. K. L. Mittal, 2000.
- [26] Y. Travaly, P. Bertrand, G. M. Rigranse, *J. Adhesion*, Vol. 66, 339-355, 1998.
- [27] J. Friedrich, I. Loeschke, J. Gähde, *Acta polymerica*, 37, Nr. 11-12, 1986.
- [28] J. Friedrich, H. Wittrich, J. Gähde, *Acta Polymerica*, 31, Heft 1, 1980.
- [29] G. Leibl, *Galvanotechnik*, 79, Nr. 9, 2883-2888, 1988.
- [30] K. Konstandinis, B. Thakkar, A. Chakraborty, L. W. Potts, R. Tannenbaum, M. Tirell, J. F. Evans, *Langmuir*, 8, 1307-1317, 1992.
- [31] I. Koprinarov, „*Beiträge von metallisierten plasmamodifizierten Polymeroberflächen*“, Dissertation an der Universität Potsdam, 1998.
- [32] J. Holubka, R. A. Dickie, J. C. Cassata, *J. Adhes. Sci. Technology*, 6, 243, 1992.
- [33] L. D. Site, C. F. Abrams, A. Alavi, K. Kremer, *Physical Revue Letters*, Vol. 89, Number 15, 2002.
- [34] D. Satas, *Coatings Technology Handbook*, Marcel Decker, Inc. New York–Basel-Hong Kong, 217, 1991.
- [35] DIN EN 24624.
- [36] M. Griepentrag, *Galvanotechnik*, 2, 308-321, 2003.
- [37] R. H. Ludwig, *Plasmapolymerisation- ein Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten*, Dissertation an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1989.
- [38] A. C. F. -Cripps, *Nanoindentation*, Springer Verlag, New Xork-Berlin-Heidelberg, 2003.
- [39] B. J. Briscoe, L. Flori, E. Pelillo, *J. Phys. D- Appl. Phys.* 31, 2395-2405, 1998.
- [40] J. L. Bucaille, S. Stauss, P. Schwaller, J. Michler, *Thin Solid Films*, 447-448, 239-245, 2004.
- [41] B. Jacoby, A. Wiens, M. v. Gradowski, R. Ohr, B. Petereit, H. Hilgers, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 15, Nr. 5, 253-258, 2003.
- [42] DIN 53496
- [43] A. Brunold, F. Kleinert, R. Schnabel, S. Marinow, *Metalloberfläche*, 51, p. 37-42, 1997.
- [44] S. Hild, „*Die Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polypropylen durch Coronabehandlung*“, Dissertation an der Technischen Universität Claustahl, 1993.
- [45] S. Kröpke, A. Holländer, *Mat.-Wiss. und Werkstofftech.*, 32, 781-784, 2001
- [46] J. Friedrich, I. Loeschke, J. Gähde, *Acta Polymerica*, 37, 11(13), 687-695, 1986.
- [47] E. M. Liston, L. Martinu, M. R. Wertheimer, *Plasma surface modification of polymers*, K.L. Mittal (Eds.), M. Strobel, C. Lyons, p. 3-39, 1994.
- [48] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K. H. Schoenbach (Eds.), *Low Temperature Plasma Physics Fundamental Aspects and Applications*, Wiley-VCH, 2000.
- [49] A. Kruse, K. D. Vissing, A. Baalman, M. Hennecke, *Kunststoffe*, 83, 7, 522-526, 1993.
- [50] A. Holländer, J. E. K.-Sapieha, M. R. Wertheimer, *Journal of Pol. sci.: Part A: Pol. chemistry*, Vol. 33, 2013- 2025, 1995.
- [51] A. C. Fozza, J. Roch, J. E. K.-Sapieha, A. Kruse, A. Holländer, M. R. Wertheimer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 131*, 205-210, 1997.
- [52] M. Collaud, P. Groening, S. Mowak, L. Schlapbach, *Pol. Surface Modification: Relevance to Adhesion*, p. 87-99, K. L. Mittal (Ed.), VSP, 1995.
- [53] M. C. Coen, R. Lehman, P. Groening, L. Schlapbach, *Applied Surface Science*, 207, p. 276-286, 2003.
- [54] A. C. Fozza, J. E. K. -Sapieha, M. R. Wertheimer, *Plasmas and Polymers*, Vol. 4, No. 2-3, 183-206, 1999.
- [55] V. Skurat, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208, p. 27-34, 2003..
- [56] Hölländer et al., *Journal of Pol. Science*, A33, p. 2013-2025, 1995.

- [57] G. F. Tjandraatmadja, L. S. Burn, M. C. Jollands, *Polymer degradation and stability*, 78, 435-448, 2002.
- [58] A. Rivaton, *Polym. degr. and stability*, 49, 163-179, 1995.
- [59] O. Chiantore, L. Trossareli, M. Lazzari, *Polymer*, 41, 1757-1668, 2000.
- [60] F. Katzenberg, *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 5, Nr. 537, s. 9, 1999.
- [61] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York, 1985.
- [62] H. Biederman, Y. Osada, *Plasma Technology 3 -Plasmapolymerization processes*, Elsevier Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1992.
- [63] N. Inagaki, *Plasma surface modification and plasma polymerization*, Technomic publishing co., Inc. Lancaster- Basel, p. 153-158, 1996.
- [64] S. Tamulevicius, *Vacuum*, 51, 2, 127-139, 1998.
- [65] C.-M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser Publischer, Munich-Vienna-New York, p. 5-8, 1994.
- [66] P. Wittenbeck, *Oberflächenbehandlung von kunststoffen am Beispiel der Plasmabehandlung von Polypropylen*, Dissertation an der Universität Bayreuth, 1994.
- [67] S. L. Fleger, J. W. Heckman, Jr, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie Grundlagen Methoden Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin- Oxford, 1996.
- [68] S. Mähl, „Grundlegende Untersuchung zur Charakterisierung plasmamodifizierter Polyolefinoberflächen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie“, Dissertation an der Universität Osnabrück, 1997.
- [69] Praktikum Versuchanleitung XPS an der Universität Illmenau, 2003.
- [70] M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel, *Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES, XPS*, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, p. 258-260, 1985.
- [71] G. Beamson, D. Briggs, *High resolution XPS of Organic Polymers The Scienta ESCA 300 Database*, John Wiley & Sons, 1992.
- [72] [www.cmat.uni-halle.de/equipment/esem.html](http://www.cmat.uni-halle.de/equipment/esem.html)
- [73] H. Chedron, M. -J. Brekner, F. Osan, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 223, p. 121-133, 1994.
- [74] J. Forsyth, J. M. Perena, R. Benavente, E. Perez, I. tritto, L. Boggioni, H. – Herbert Brintzinger, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, p.614-620, 2001.
- [75] T. Rische, A. J. Waddon, L. C. Dickinson, W. J. Mac Knight, *Macromolecules*, 31, p. 1871-1874, 1998.
- [76] Z. Geretovsky, B. Hopp, I. Bertoti, I. W. Boyd, *Applied Surface Science*, 186, p. 85-90, 2002.
- [77] E. Dayss, G. Leps, J. Meinhardt, *Surface and coatings technology*, 116-119, p. 986-990 1999.
- [78] E. M. Liston, L. Martinu, M. R. Wertheimer, Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review, *J. Adhesion Sci. and Technology*, 7, p. 1091-1127, 1993.
- [79] G. Franz, *Oberflächen-Technologie mit Niederdruckplasmen Beschichten und Strukturieren in der Mikromechanik*, p. 229-231, 1994.
- [80] P. K. Wu, T. M. Lu, *Metallisierte Angewandte Aspekte der Plastik 7*, Ed. K. L. Mittal, VSP, 215, 2001.
- [81] C. Ahn, S. Kim, H. Chao, S. Murugesan, G. Beaucage, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 729*, p. 131-133, 2002.
- [82] J. F. Friedrich et al., *Surface and Coatings Technology*, 116-119, p. 772-782, 1999.
- [83] B.-L. Johansson, A. Larsson, A. Ocklind, A. Öhrlund, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol .86, 2618-2625, 2002.
- [84] C. Sidel, H. Kopf, B. Gotsmann, T. Vieth, H. Fuchs, K. Reihls, *Applied Surface Science*, 150, p. 19-33, 1999.

- [85] J. F. Friedrich, W. E. S. Unger, A. Lippitz, R. Giebler, I. Koprinarov, St. Wieder, G. Kühn, *Polymer Surface Modification: relevance to adhesion*, Vol. 2, p. 137-171, Ed. K. L. Mittal, VSP, 2000.
- [86] D. Rats, *Thin Solid Films*, 340, p. 33-39, 1999.
- [87] S. Dahl et al., *Thin Solid Films*, 355-356, p. 290-294, 1999.
- [88] A. Bergeronet et al., *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 16, p. 3227-, 1998.
- [89] R. Willecke, F. Faupel, *Macromolecules*, 30, p. 567-573, 1997.
- [90] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, M. Keine, C. v. Bechtolsheim, T. Strunkus, *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 143-147, p. 887-902, 1997.
- [91] T. Strunkus, M. Keine, R. Willecke, A. Thran, C. v. Bechtolsheim, F. Faupel, *Materials and Corrosion*, 49, p. 180-188, 1998.
- [92] U. Schulz, N. Kaiser, *Laser Opto - Optische Schichten*, 31(2), p. 48-54, 1999.
- [93] K. Rieß, *Plasmamodifizierung von Polyethylen*, Dissertation an der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, 2001.
- [94] A. Bergon, J. E. K. Sapieha, L. Martinu, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 16(6), p. 3227-3234, 1998.
- [95] C. C. Lee, J. C. Hsu, C. C. Jaing, *Thin Solid Films*, 295, p. 122-124, 1997.
- [96] P. Schissel, C. Kennedy, R. Goggin, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 9, No. 4, p. 413-424, 1995.
- [97] H. Chedron, M. J. Brekner, F. Osan, *Angew. Macromol. Chemie*, 223, p. 121-133, 1994.
- [98] E. Lugschneider, K. Bobzin, M. Maes, A. Krämer, *Thin Solid Films*, 459, p. 313-317, 2004.
- [99] E. Lugschneider, K. Bobzin, M. Möller, *Thin Solid Films*, 355-356, p. 367-373, 1999.
- [100] M. V. Swain, J. Mencik, *Thin solid films*, 253, p. 204-211, 1994.
- [101] A. J. Whitehead, T. F. Page, *Thin solid films*, 220, p. 277-283, 1992.
- [102] P. A. Steinmann, Y. Tardy, H. E. Hintermann, *Thin solid films*, 154, p. 333-349, 1987.
- [103] V. D. Jardet, W. C. Oliver, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 594, p. 251-256, 2000.
- [104] K.-P. Müller, *Praktische Oberflächentechnik Vorbehandeln-Beschichten-Prüfen*, 2. Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1996.
- [105] N. S. Allen, M. Edge, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*, Elsevier Applied Science, London-New York, 1992.
- [106] A. Rivaton et al., *Polym. Degr. and Stability*, 49, p. 163-179, 1995.
- [107] A. Ram, O. Zilber, S. Kenig, *Pol. Eng. Science*, 25, p. 535-540, 1985.
- [108] G. F. Tjandraatmadja, L. S. Burn, M. C. Jollands, *Pol. Degr. Stab.*, 78, p. 435-448, 2002.
- [109] H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin,-Heidelber, 1998.
- [110] K. K. Okudaira et al., *J. Electr. Spectr. And Rel. Phenom.*, 88-91, p. 913-917, 1998.
- [111] J. Friedrich, I. Loeschke, H. Frommelt, H. -D. Reiner, H. Zimmermann, P. Lutgen, *Pol. Degr. And Stability*, 31, p. 97-114, 1991.
- [112] W. D. Nix, *Mat. Sci. and Eng.*, A 234-236, p. 37-44, 1997.
- [113] A. A. Volinsky, N. R. Moody, W. W. Gerberich, *Acta Materialia*, 50, p. 441-466, 2002.
- [114] J.-L. Bucaille, S. Stauss, P. Schwaller, J. Michler, *Thin Solid films*, 447-448, p. 239-245, 2004.
- [115] B. J. Briscoe, L. Fiori, E. Pelillo, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, p. 2395-2405, 1998.
- [116] K. J. V. Vilet, A. Gouldstone, *Surface Engineering*, Vol. 17(2), p. 140-145, 2001.
- [117] B. Jacoby, A. Wienss, M. V. Gradowski, R. Ohr, B. Peterreit, H. Hilgers, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 15 (5), p. 253-258, 2003.
- [118] G. V. Lubarsky, M. R. Davidson, R. H. Bradley, *Surface Science*, 558, p. 134-144, 2004.

- [119] C. M. Lepienski, G. M. Pharr, Y. J. Park, T. R. Watkins, A. Misra, X. Zhang, *Thin Solid Films*, 447-448, p. 251-257, 2004.
- [120] T. Ohmura, s. Matsuoka, K. Tanaka, T. Yoshida, *Thin solid films*, 385, p. 198-204, 2001.
- [121] M. T. Laugier, *Thin Solid Films*, 117, p. 243-249, 1984.
- [122] P. A. Steinmann, Y. Tardy, H. E. Hintermann, *14th international Conference on Metallurgical Coatings*, San Diego, CA, USA, March 23-27, 1987.
- [123] J. Mencik, D. Munz, E. Quadnt, E. R. Weppelmann, M. V. Swain, *J. Mater. Res.*, Vol. 12(9), p. 2475-2484, 1997.
- [124] K. C. Maner, M. R. Begley, M. Utz, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 778, U5.4.1-U5.4.5, 2003.
- [125] E. T. Lilleodden, J. A. Zimmerman, S. M. Folies, W. D. Nix, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 673, P1.3.1- P1.3.6, 2001.
- [126] D. B. Marschall, A. G. Evans, *J. Appl. Phys.*, 56(10), 2632-2638, 1984.
- [127] M. R. Elizade, J. M. Sancez, J. M. Martinez-Esnaola, D. Pantuso, T. Scherban, B. Sun, G. Xu, *Acta Materialia*, 51, p. 4295-4305, 2003.
- [128] M. Lane, R. H. Dauskardt, A. Vainchtein, H. Gao, *J. Mater. Res.*, Vol .15(12), p. 2758-2769, 2000.
- [129] F. J. B. Calleja, S. Fakirov, *Microhardness of Polymers*, Cambridge University press, Cambridge, UK, p. 31-41, 2000.
- [130] P. J. Burnett, D. S. Rickerby, *Paper presented at the 14<sup>th</sup> International Conference on Metallurgical Coatings*, San Diego, CA, USA, March 23-27, 1987.
- [131] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, C.v. Bechtolsheim, M. Kiene, T. Strunkus, *Mittal Festschrift*, pp. 747-761, W. J. V. Ooij, H. R. Anderson, Jr. (Eds.), VSP, 1998.
- [132] V. Zaporajtchenko, T. Strunkus, J. Erichsen, F. Faupel, *Macromolecules*, Vol. 34(5), p. 1125-1127, 2001.
- [133] G. Cardenas T., M. Gozalez G., H. Carbacho, *Polymer Bulletin*, 41, p. 333-339, 1998.
- [134] Y. Traveley, L. Zhang, Y. Zhao, R. Pffefer, K. Uhrich, F. Cosandey, E. Garfunkel, T. E. Madey, *J. Mater. Res.*, Vol. 14(9), p. 3673-3683, 1999.
- [135] T. T. Tsong, *Progress in Surface Science*, 67, p. 235-248, 2001.
- [136] S. Iwamori, T. Miyashita, S. Fukuda, S. Nozaki, K. Sudoh, N. Fukuda, *Metallized Plastics 5&6: Fundamental and Applied Aspects*, p. 389-407, K.L. Mittal (Ed.), VSP, 1998.
- [137] C. v. Bechtolsheim, V. Zaporajtchenko, F. Faupel, *Applied Surface Science*, 151, p. 119-128, 1999.
- [138] J. Faupel, C. Fuhse, A. Meschede, C. Herweg, H. U. Krebs, S. Vitta, *Appl. Phys. A*, 79, p.1233-1235, 2004.
- [139] M. Kiene, T. Strunkus, F. Faupel, *Metallized Plastics 5&6: Fundamental and Applied Aspects*, p. 211-229, K.L. Mittal (Ed.), VSP, 1998.
- [140] M.-A. Yanaka, Y. Kato, Y. Tsukahara, N. Takeda, *Thin Solid Films*, 355-356, p. 337-342, 1999.
- [141] Y. M. Lian, K. W. Leu, S. L. Liao, W. H. Tsai, *Surface and Coatings Technology*, 71, p. 142-150, 1995.
- [142] A. Bergeron, J. E. K.-Sapieha, L. Martinu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(6), p. 3227-3234, 1998.
- [143] J. E. K.-Sapieha, D. Poitras, L. Martinu, N. L. S. Yamasaki, C. W. Lantman, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15(3), p. 985-991, 1997.
- [144] A. S. da Silva Sobrino, N. Schühler, J. E. K. -Sapieha, M. R. Werthmeier, M. Andrews, S. C. Gujrathi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(4), p. 2021-2029, 1998.
- [145] C.-C. Lee, J.-C. Hsu, C. -C. Jaing, *Thin Solid Films*, 295, p. 122-124, 1997.
- [146] A. Grüngier, Ph. R. von Rohr, *Thin Solid Films*, 459, p. 308-312, 2004.

- [147] E. Lugschneider, K. Bobzin, M. Maes, A. Krämer, *Thin Solid Films*, 459, p. 313-317, 2004.
- [148] H. Chatham, *Surface and Coatings Technology*, 78, p.1-9, 1996.
- [149] M. Benmalek, H. M. Dunlop, *Surface and Coatings Technology*, 76-77, p. 821-826, 1995.
- [150] P. Schissel, C. Kennedy, R. Goggin, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 9(4), p. 413-424, 1995.
- [151] S. Vallon, R. Brenot, A. Hofrichter, B. drevillon, A. Gheorghiu, C. Senemand, J. E. K.-Sapieha, L. Martinu, E. P.-Epaillard, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 10(12), p. 1313-1332, 1996.
- [152] S. Vallon, A. Hofrichter, L. Guyot, B. Drevillon, J. E. K.-Sapieha, L. Martinu, F. P.-Epaillard, *J. Adhesion Sci Technol.*, Vol 10(12), p. 1287-1311, 1996.
- [153] S. K. Kon, J. S. Cho, K. H. Kim, S. Han, Y. W. Beag, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 16(2), p. 129-142, 2002.
- [154] V. A. Belyi, V. A. Smurgov, A. I. Sviridyonok, *Adhesion and Adsorption of Polymers*, L.-H. Lee (Ed.), Pol. Sci. and Techn., Vol. 12, plenum Presss, New York-London, 1981.
- [155] Y. Travalay, P. Bertrand, G.-M. Rignanese, X. Gonze, *J. Adhesion*, Vol. 66, p. 339-3555, 1998.
- [156] D. M. Brewis, D. Briggs, *Polymer*, Vol .22(7), 1981.
- [157] J. Yip, K. Chan, K. M. Sin, *Mat. Res. Innov.*, 6, p. 44-50, 2002.
- [158] I. Novak, I. Chodak, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 260 (Nr. 4568), p. 47-51, 1998.
- [159] N. V. Bhat, D. J. Upahdyay, *Journal of Applied Pol. Science*, Vol. 86, p. 925-936, 2002.
- [160] D. J. Wilson, R. C. Pond, R.L. Williams, *Interface Science*, 8, p. 389-3999, 2000.
- [161] F. P.-Epaillard, J. -C. Brosse, T. Father, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, p. 989-996, 1999.
- [162] M. Collaud, S. Nowak, O. M. Küttel, L. Schlapbach, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 8(4), p. 435-453, VSP, 1994.
- [163] F. P.-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 8(4), p. 455-468, 1994.
- [164] K.-W. Lee, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 21, p. 309-313, 1988.
- [165] M. Murahara, *Pol. Surface Modification: Relevance to Adhesion*, . 223-229, K. L. Mittal (Ed.), VSP, 1995.
- [166] R. D. Boyd, A. M. Kenwright, J. P. S. Badyal, D. Briggs, *Macromolecules*, 30, p. 5429-5436, 1997.
- [167] E. Couto, I. H. Tan, N. Demarquette, J. C. Caraschi, A. Leao, *Pol. Eng. and Sci.*, Vol. 42(4), 2002.
- [168] F. P.- Epaillard, M. Aouinti, *Plasmas and Polymers*, Vol. 7(1), 2002.
- [169] N.-Y. Cui, N. M. D. Brown, *Applied Surface Science*, 189, p. 31-38, 2002.
- [170] E. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, E. Croquesel, *Plasmas and polymers*, 6, Nos. ½, 2001.
- [171] G. Tao, A. Ging, J. Lu, H.-J. Sue, D. E. Bergbreiter, *Macromolecules*, 31, p. 7672-7679, 2001.
- [172] F. A.-Khonsari, M. Tatoulian, N. Shahidzadeh, M. Chehimi, J. Amoroux, D. Leonard, P. Bertrand, *Mittal Festschrift*, p. 329-353, W. J. V. Oooij, H. R. Anderson, Jr. (Eds), VSP, 1998.
- [173] Y. Qiu, C. Zhnag, Y. J. Hwang, B. L. Bures, M. McCord, *J. Adh. Sci. Technol.*, Vol. 16(1), p. 99-107, 2002.
- [174] T. Nishino, T. Kojima, J. Nakao, K. Nakamae, *Metallized Plastics7: Fundamental and Applied Aspects*, p. 37-48, Ed. K. L. Mittal, VSP, 2001.
- [175] G. Xue, Y. Lu, G. Shi, *Polymer*, Vol. 35(12), 1994.

- [176] T. Gross, A. Lippitz, W. E. S. Unger, J. F. Friedrich, C. Wöll, *Polymer*, Vol. 35(25), 1994.
- [177] S. Süzer, A. Argun, O. Vatansever, O. Aral, *Journal of Applied Pol. Sci.*, Vol.74, p. 1846-1850, 1999.
- [178] R. M. France, R. D. Short, *Langmuir*, 14, p. 4827-4835, 1998.
- [179] O. D. Greenwood, R. D. Boyd, J. Hopkins, J. P. S. Badyal, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 9(3), p. 311-326, 1995.
- [180] H. Schönherr, Z. Hruska, G. J. Vansco, *Macromolecules*, 31, p. 3679-3685, 1998.
- [181] J. Frank, F. Simon, F.-J. Schmitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, p. 3865-3869, 1999.
- [182] K. Yamada, J. Kimura, M. Hirata, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, p. 2244-2252, 2003.
- [183] W. Michaeli, R. Dahlmann, *Journal of Pol. Eng.*, Vol. 21(2-3), p. 195- 208, 2001.
- [184] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.*, Vol 7(6), p.1564-1583,1992.
- [185] A. Namkanisorn, A. Ghatak, M. K. Chaudhury, D. H. Berry, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 15 (14), p. 1725-1745, 2001.
- [186] Q. Yao, J.Qu, *J. of El. Packaging*, Vol. 202, p. 124-127, 2002.
- [187] G. Leps, *Vorlesung - Oberflächencharakterisierung internes Lehrmaterial*, Merseburg, 2001.
- [188] *Surface Analysis-The Principal Techniques*, Ed. by J. C. Vickerman, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis-from D. Rather, D. G. Castner, p. 44-45, 1997.
- [189] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrodenprozesse, angewandte Elektrochemie*, Weinheim Verlag Chemie, 1981.
- [190] H. Meinhard, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, *Rheologische Untersuchung zu Härteeindruckexperimenten im Nanometerbereich*, 1999.
- [191] B. Lassen, C.-G. Gölander, A. Johansson, H. Elwing, *Clinical Materials*, 11, p. 99-103, 1992.
- [192] P. Munzert, U. Schulz, N. Kaiser, *Surface and coatings technology*, 173-174, p. 1048-1052, 2003.
- [193] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers The Scienta ESCA 300 Database*, John Wiley & Sons, England, pp. 110-111, 1992.
- [194] R. Rochotzki, Dissertation an der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau, " *Ellipsometrische Untersuchungen an Plasmapolymere und plasmamodifizierte Polymeroberflächen*", 1996.
- [195] G. Kill, D. H. Hunter, N. S. McIntyre, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, Vol. 34, pp. 2299-2310, 1996.

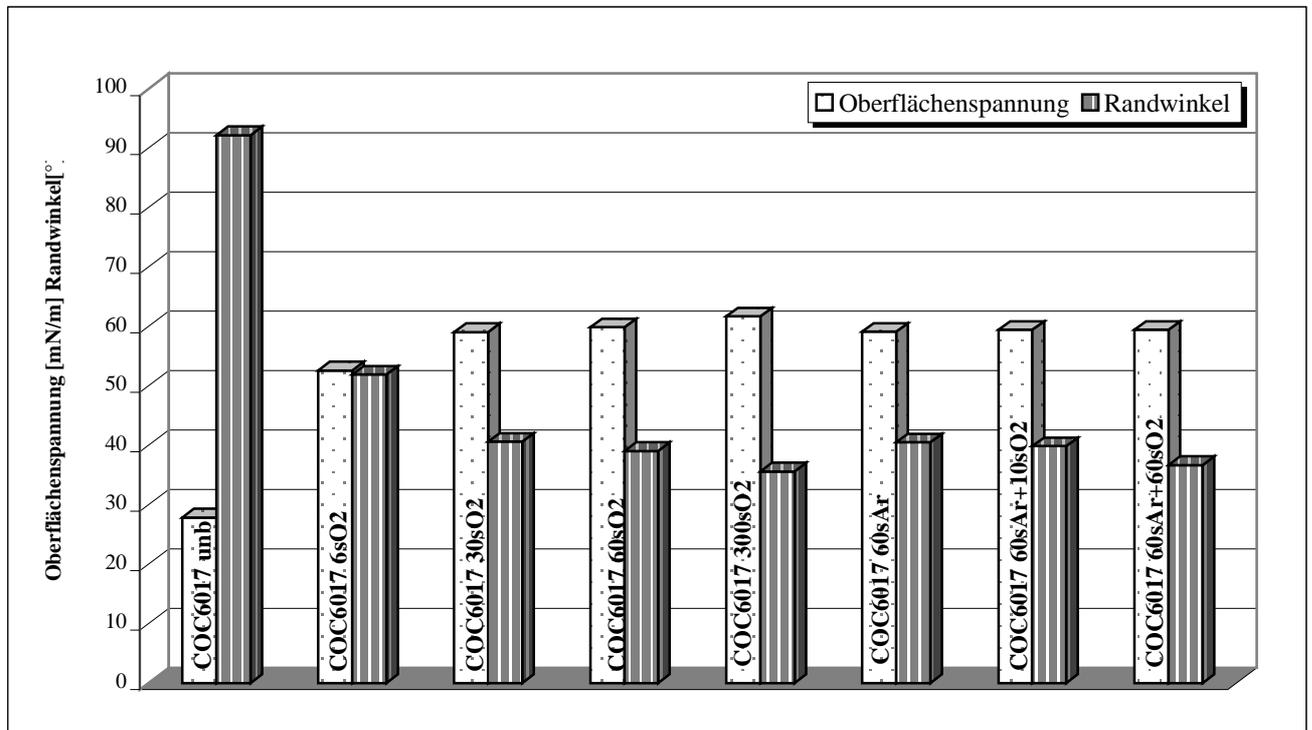
**ANHANG**

A1

**Randwinkelmessungen**

**1. Randwinkelmessungen Tabelle aller gemessener Substraten, Methode des liegenden Tropfens**

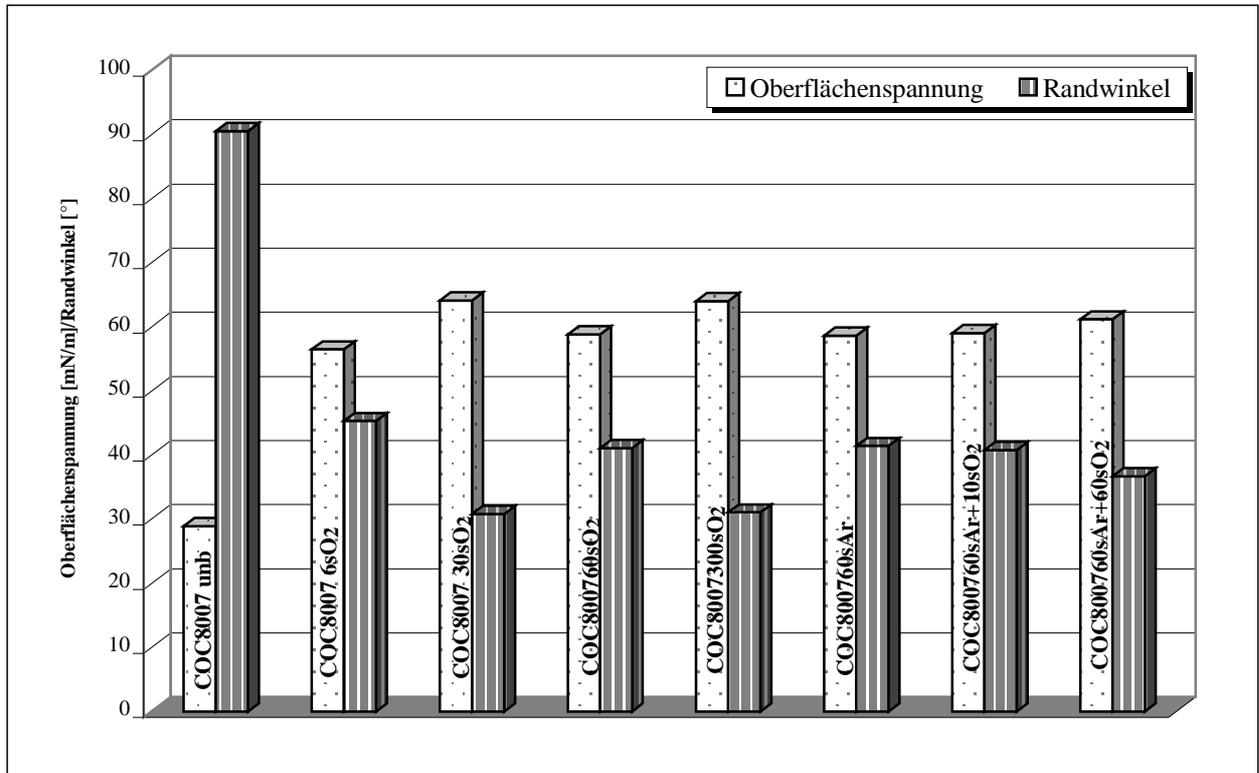
Probe	Testflüssigkeit H2O					Randwinkel	$S_n$	$\cos Q$	$\frac{1}{\cos Q}$	$g_{sv}$ , [mN/m]	Iteration Neumann
	Dichte	$g_{iv}$	Polarität	$\gamma_{iv}^d$	$\gamma_{iv}^p$	Q	St.Abweichung	$\cos Q$			
	[g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	[mN/m]		[mN/m]	[mN/m]	[°]		Zisman	Iteration Neumann	Iteration Neumann	
COC6017 unb	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>92,18</b>	0,95	-0,04	-26,28	<b>27,87</b>	27,87
COC6017 6sO2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>51,92</b>	1,07	0,62	1,62	<b>52,64</b>	52,64
COC6017 30sO2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>40,61</b>	1,04	0,76	1,32	<b>59,04</b>	59,04
COC6017 60sO2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>39,06</b>	1,39	0,78	1,29	<b>59,88</b>	59,88
COC6017 300sO2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>35,62</b>	1,51	0,81	1,23	<b>61,69</b>	61,69
COC6017 60sAr	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>40,49</b>	0,73	0,76	1,31	<b>59,11</b>	59,11
COC6017 60sAr+10sO2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>39,85</b>	1,83	0,77	1,30	<b>59,45</b>	59,45
COC6017 60sAr+60sO2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>36,69</b>	0,37	0,77	1,30	<b>59,45</b>	59,45



a) Randwinkelmessung an COC 6017

# Anhang

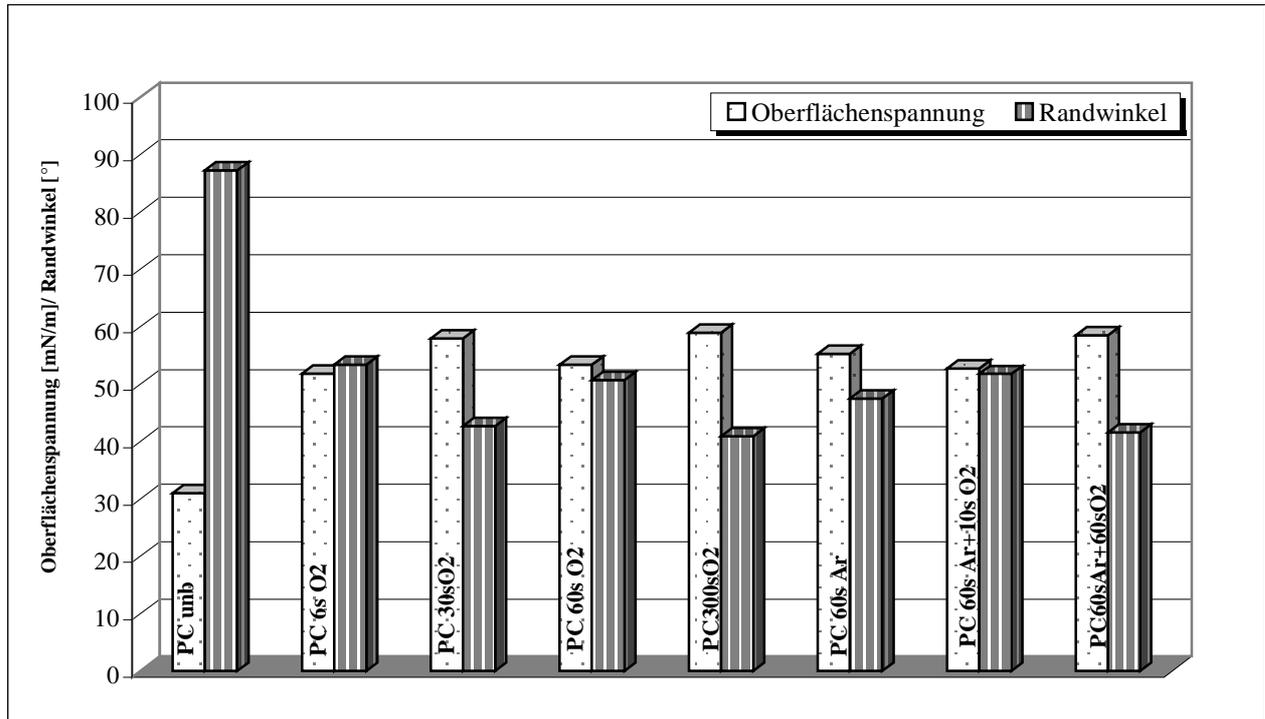
Probe	Testflüssigkeit H <sub>2</sub> O				$\gamma_{lv}^p$ [mN/m]	Randwinkel	$S_n$	$\cos Q$	$\frac{1}{\cos Q}$	$g_{sv}$ , [mN/m]	Iteration Neumann	Iteration Neumann
	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	$\gamma_{lv}$ [mN/m]	Polarität	$\gamma_{lv}^d$ [mN/m]		Q [°]	St.Abweichung		Zisman			
COC8007 unb	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>90,54</b>	1,63	-0,01	-106,72	<b>28,9</b>	28,89	
COC8007 6sO <sub>2</sub>	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>45,29</b>	1,39	0,70	1,42	<b>56,5</b>	56,45	
COC8007 30sO <sub>2</sub>	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>30,78</b>	0,88	0,86	1,16	<b>64,1</b>	64,10	
COC800760sO <sub>2</sub>	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>41,05</b>	1,78	0,75	1,33	<b>58,8</b>	58,81	
COC8007300sO <sub>2</sub>	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>31,04</b>	1,65	0,86	1,17	<b>64,0</b>	63,98	
COC800760sAr	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>41,40</b>	0,62	0,75	1,33	<b>58,6</b>	58,61	
COC800760sAr+10sO <sub>2</sub>	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>40,75</b>	1,11	0,76	1,32	<b>59,0</b>	58,97	
COC800760sAr+60sO <sub>2</sub>	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>36,68</b>	1,89	0,80	1,25	<b>61,1</b>	61,14	



b) Randwinkel an COC 8007

# Anhang

Probe	Testflüssigkeit H2O				$\gamma_{iv}^p$ [mN/m]	Q [°]	$S_n$ St.Abweichung	$\cos Q$	$\frac{1}{\cos Q}$ Zisman	$g_{sv}$ , [mN/m]		Iteration Neumann
	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	$g_{lv}$ [mN/m]	Polarität	$\gamma_{iv}^d$ [mN/m]						Iteration Neumann	Iteration Neumann	
PC unb	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>87,20</b>	1,07	0,05	20,47	<b>31,0</b>	30,97	
PC 6s O2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>53,36</b>	1,72	0,60	1,68	<b>51,8</b>	51,80	
PC 30s O2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>42,68</b>	1,68	0,74	1,36	<b>57,9</b>	57,91	
PC 60s O2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>50,68</b>	1,33	0,63	1,58	<b>53,4</b>	53,37	
PC300sO2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>40,86</b>	1,62	0,76	1,32	<b>58,9</b>	58,91	
PC 60s Ar	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>47,48</b>	1,60	0,68	1,48	<b>55,2</b>	55,21	
PC 60s Ar+10s O2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>51,75</b>	0,70	0,62	1,62	<b>52,7</b>	52,74	
PC60sAr+60sO2	0,998	<b>72,80</b>	0,7005	<b>21,80</b>	51,00	<b>41,54</b>	1,53	0,75	1,34	<b>58,5</b>	58,54	

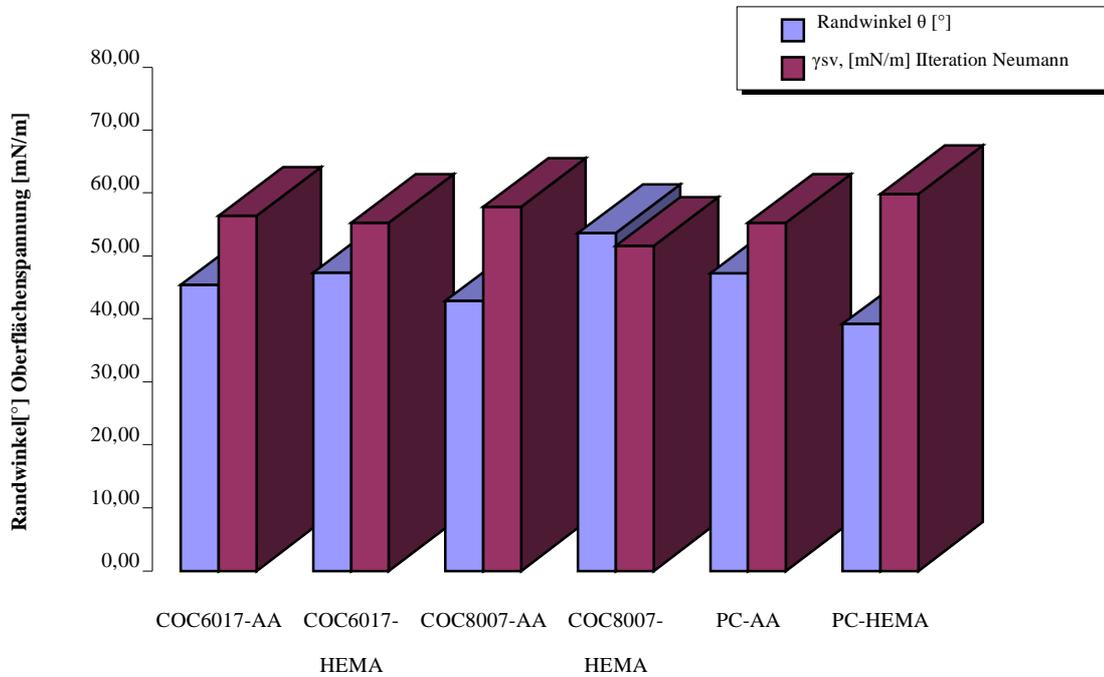


c) Randwinkel an PC

**Randwinkelmessungen**

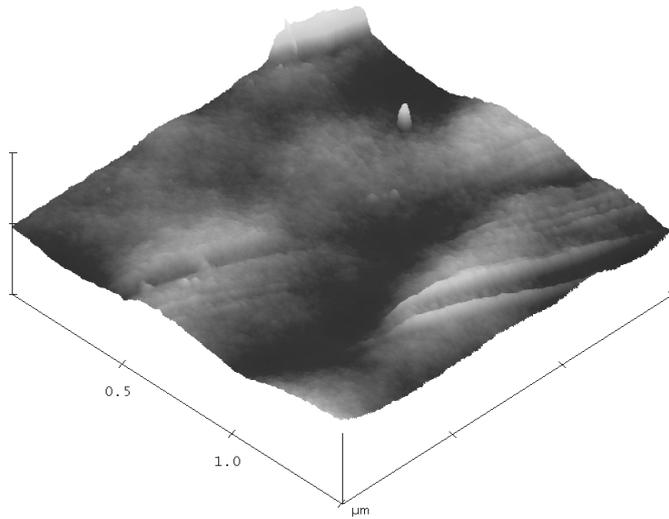
**1. Randwinkelmessungen auf durch Plasmapolymerisation abgeschiedenen Schichten**

Probe	Testflüssigkeit H <sub>2</sub> O				$\gamma_{lv}^p$ [mN/m]	Randwinkel $\theta$ [°]	$\sigma_n$ St.Abweichung	cos $\theta$	$\frac{1}{\cos \theta}$ Zisman	$\gamma_{sv}$ [mN/m] Iteration Neumann
	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	$\gamma_{lv}$ [mN/m]	Polarität	$\gamma_{lv}^d$ [mN/m]						
COC6017-AA	0,998	72,80	0,70	21,80	51,00	45,42	1,45	0,70	1,42	56,38
COC6017-HEMA	0,998	72,80	0,70	21,80	51,00	47,39	0,67	0,68	1,48	55,26
COC8007-AA	0,998	72,80	0,70	21,80	51,00	42,88	1,91	0,73	1,36	57,80
COC8007-HEMA	0,998	72,80	0,70	21,80	51,00	53,65	1,39	0,59	1,69	51,63
PC-AA	0,998	72,80	0,70	21,80	51,00	47,32	1,93	0,68	1,48	55,30
PC-HEMA	0,998	72,80	0,70	21,80	51,00	39,18	1,97	0,78	1,29	59,81

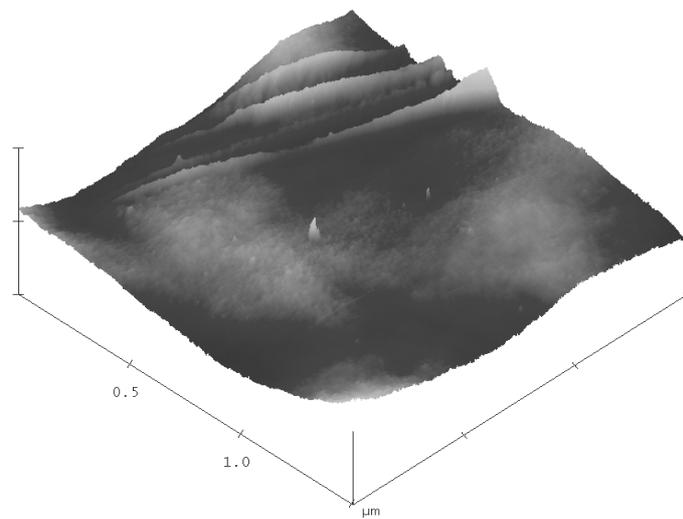


A3  
*AFM*

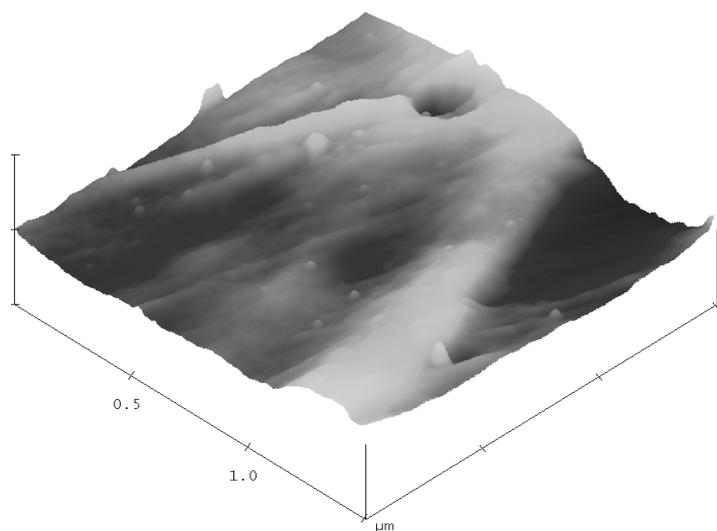
1. AFM-3D-Höhenprofil-Aufnahmen



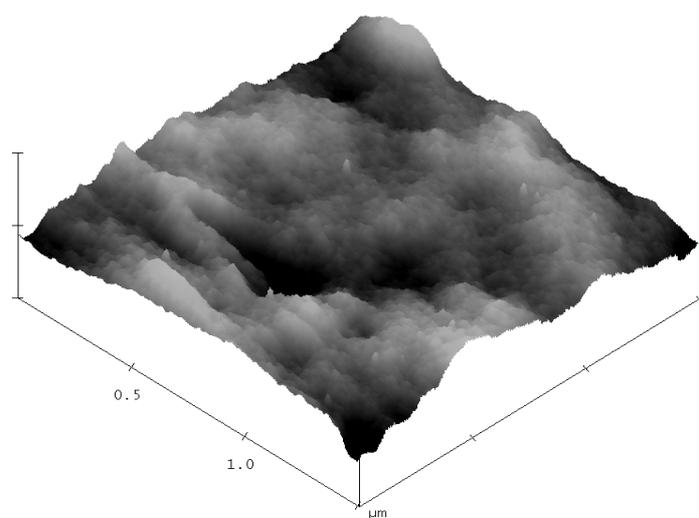
a) COC 6017-6s O<sub>2</sub>, MW-Plasma, 3D-Image, Data Scale: 50nm, Scale Größe: 1,5μm<sup>2</sup>



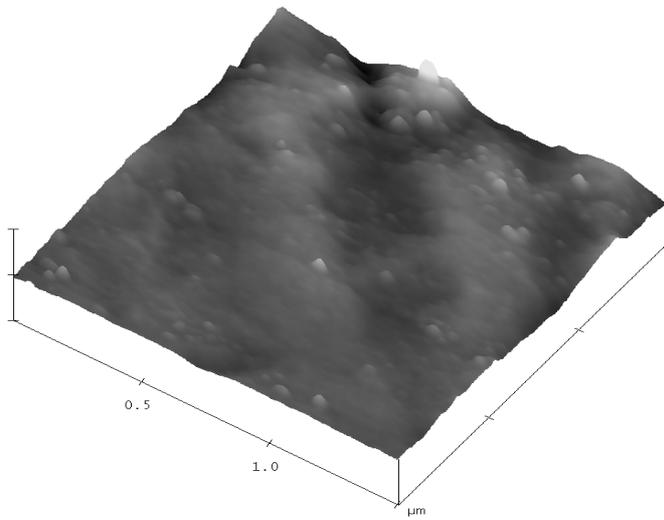
b) COC 6017-30s O<sub>2</sub>- MW-Plasma, 3D-Image, Data Scale: 50nm, Scale Größe: 1,5μm<sup>2</sup>



**c)** COC 6017-unbehandelt, 3D-Image, Data Scale: 50nm, Scale Größe: 1,5 $\mu\text{m}^2$



**d)** COC 6017-60sAr+60sO2-MW-Plasma, 3D-Image, Data Scale: 20nm, Scale Größe: 1,5 $\mu\text{m}^2$

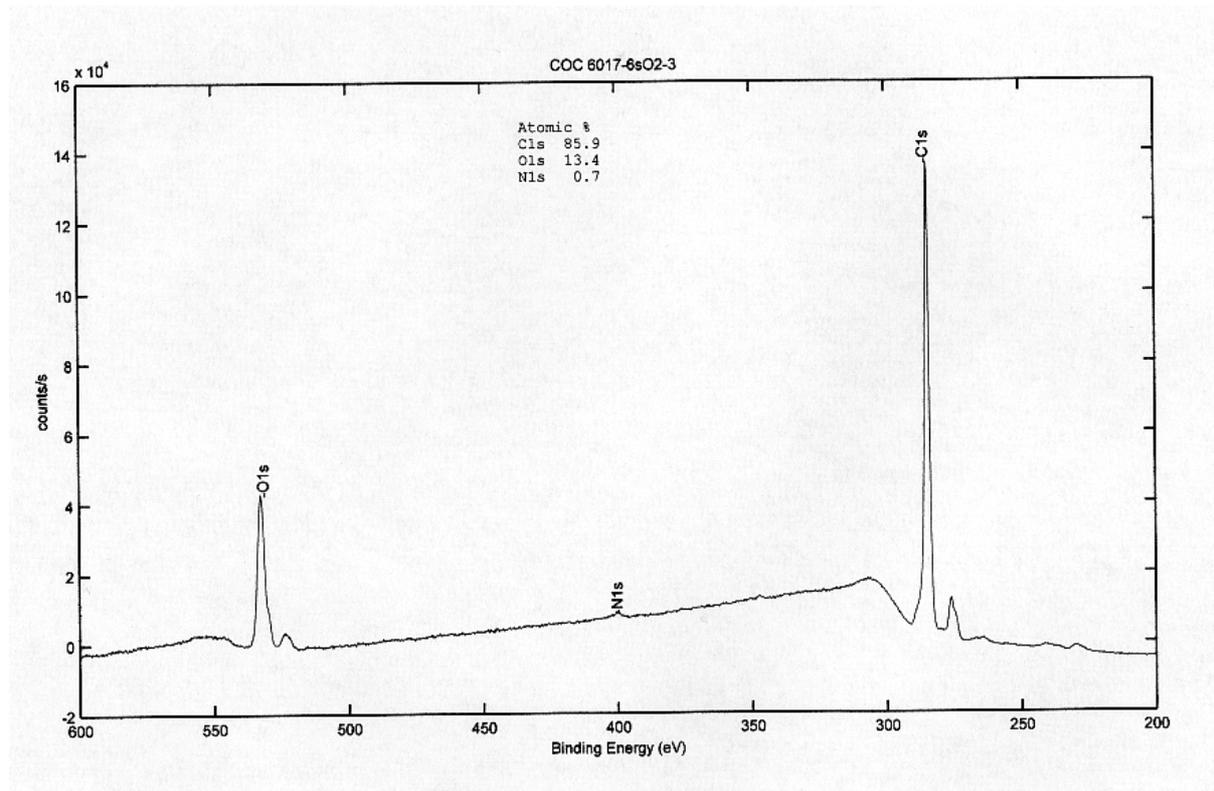
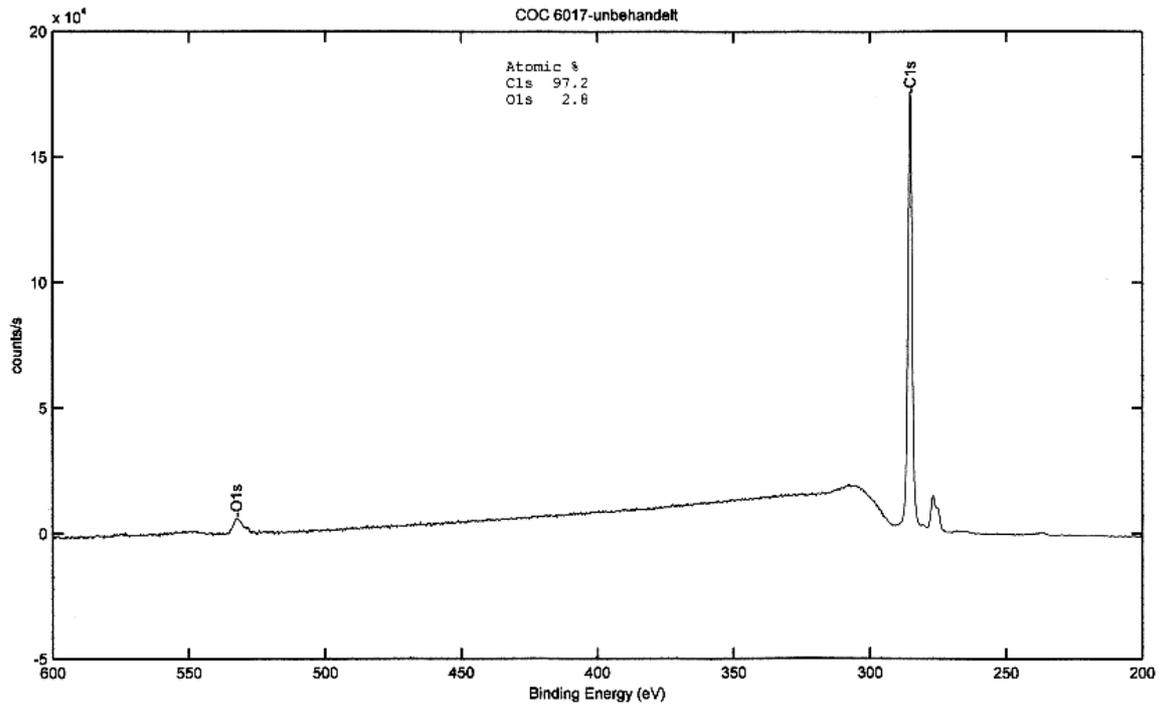


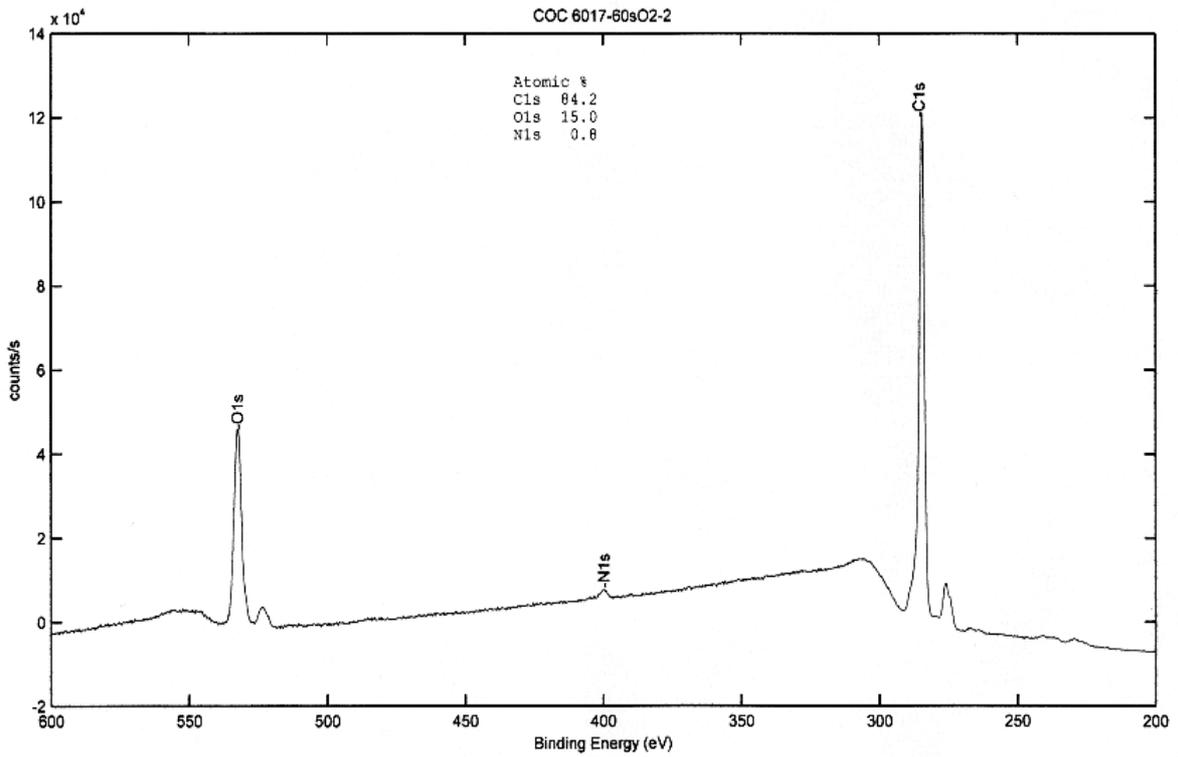
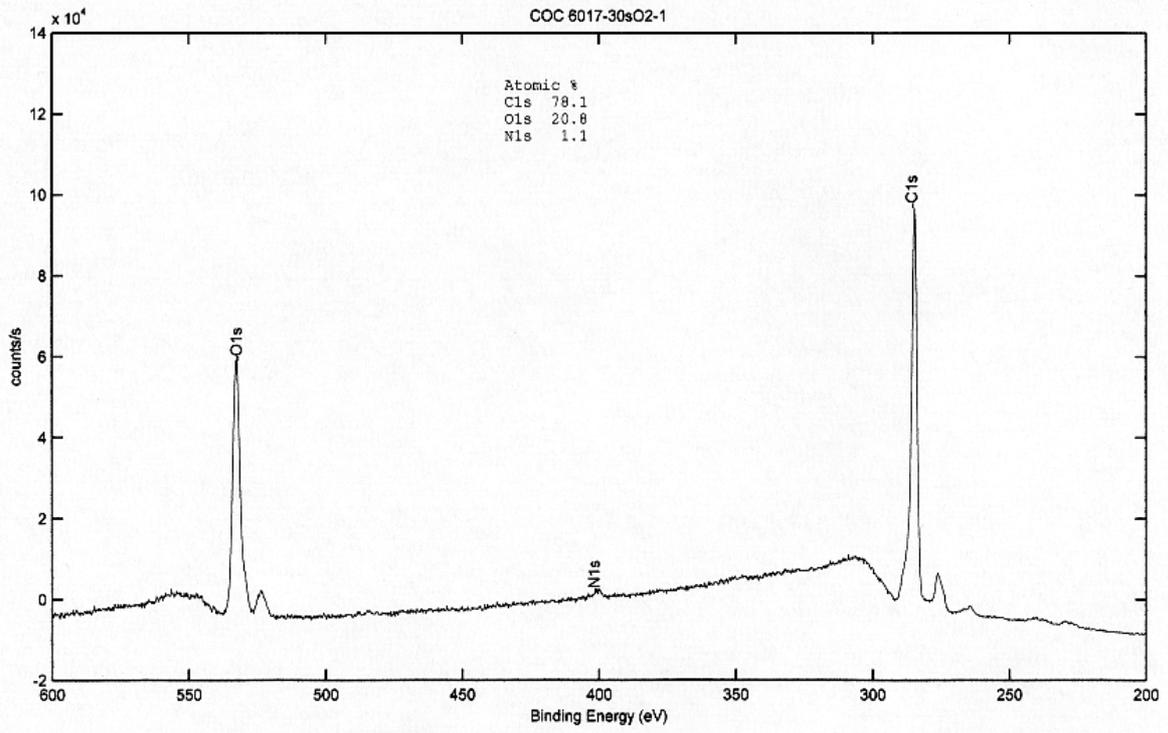
**e) PC-60sAr-MW-Plasma, 3D, Data Scale: 50 nm, Scale Größe: 1,5µm<sup>2</sup>**

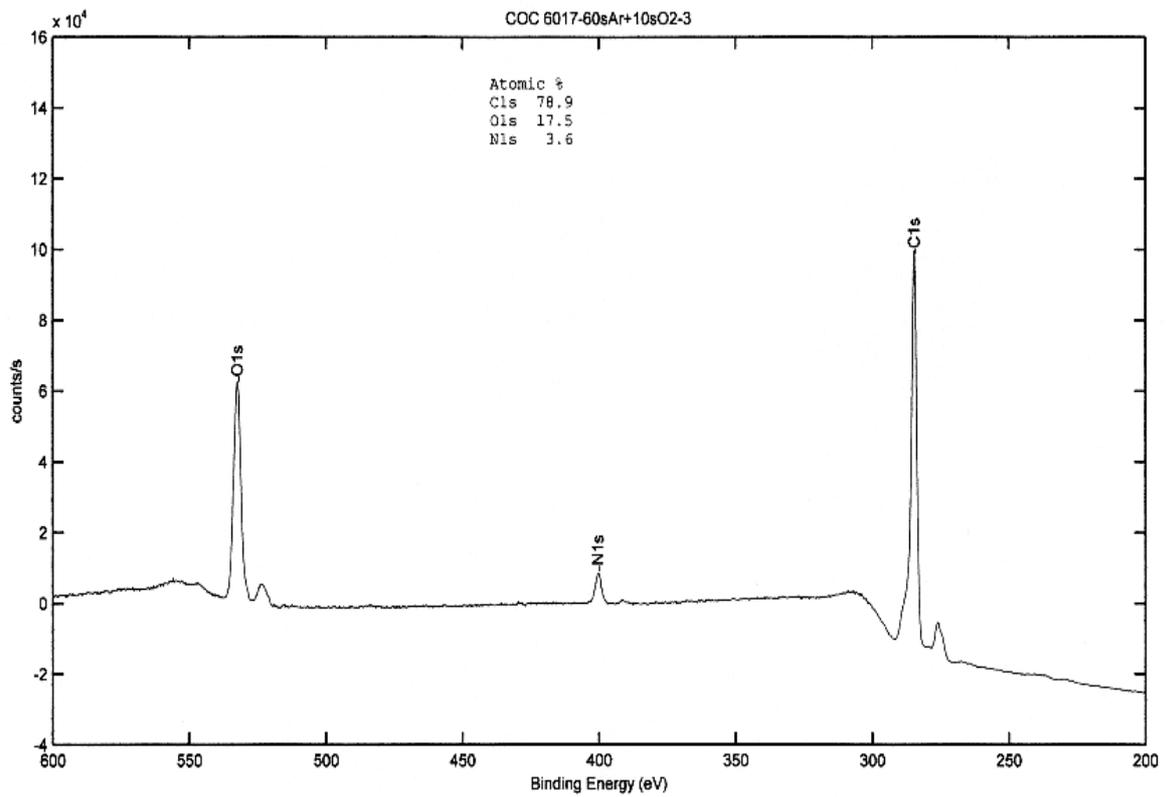
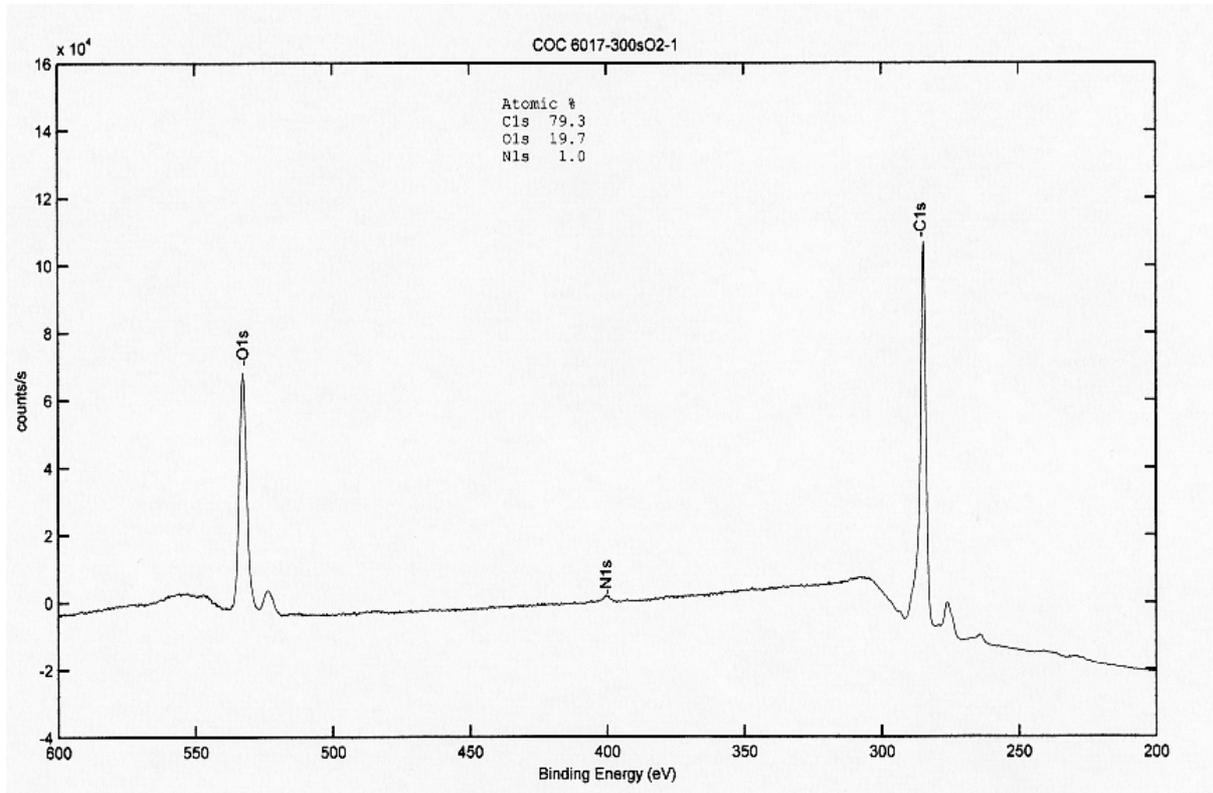
A4

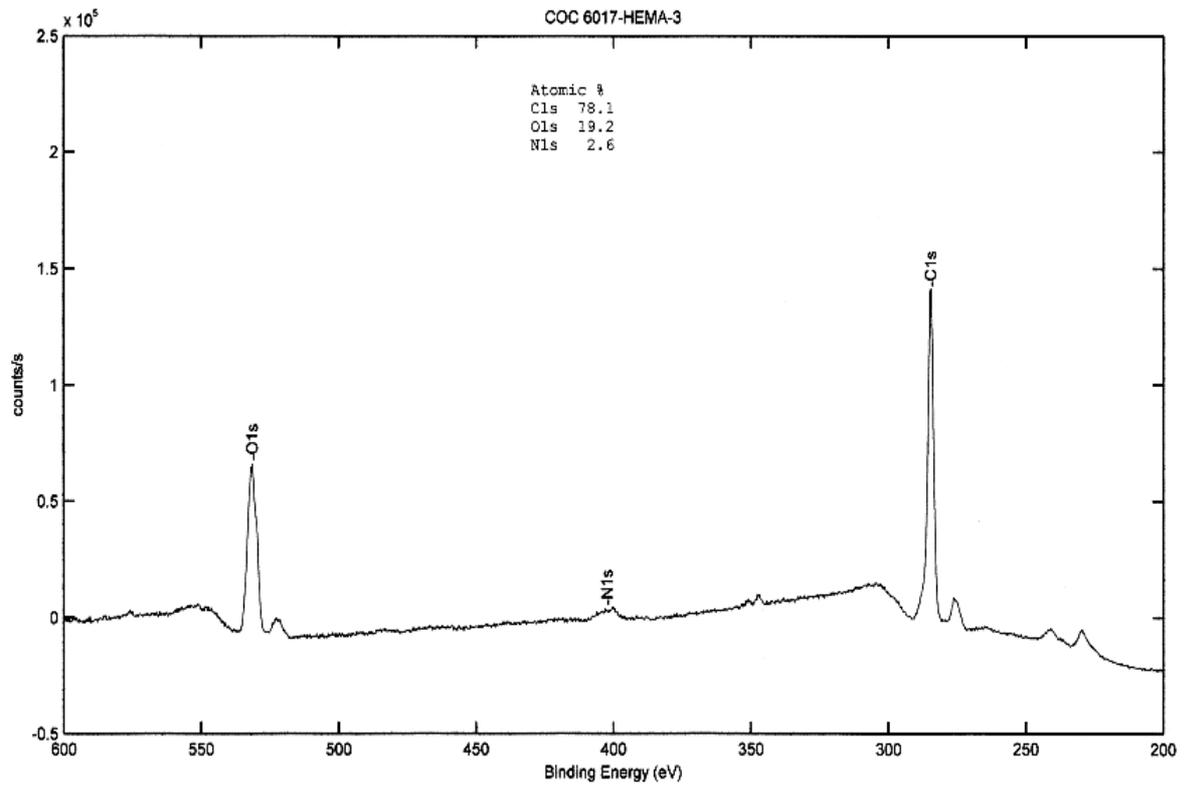
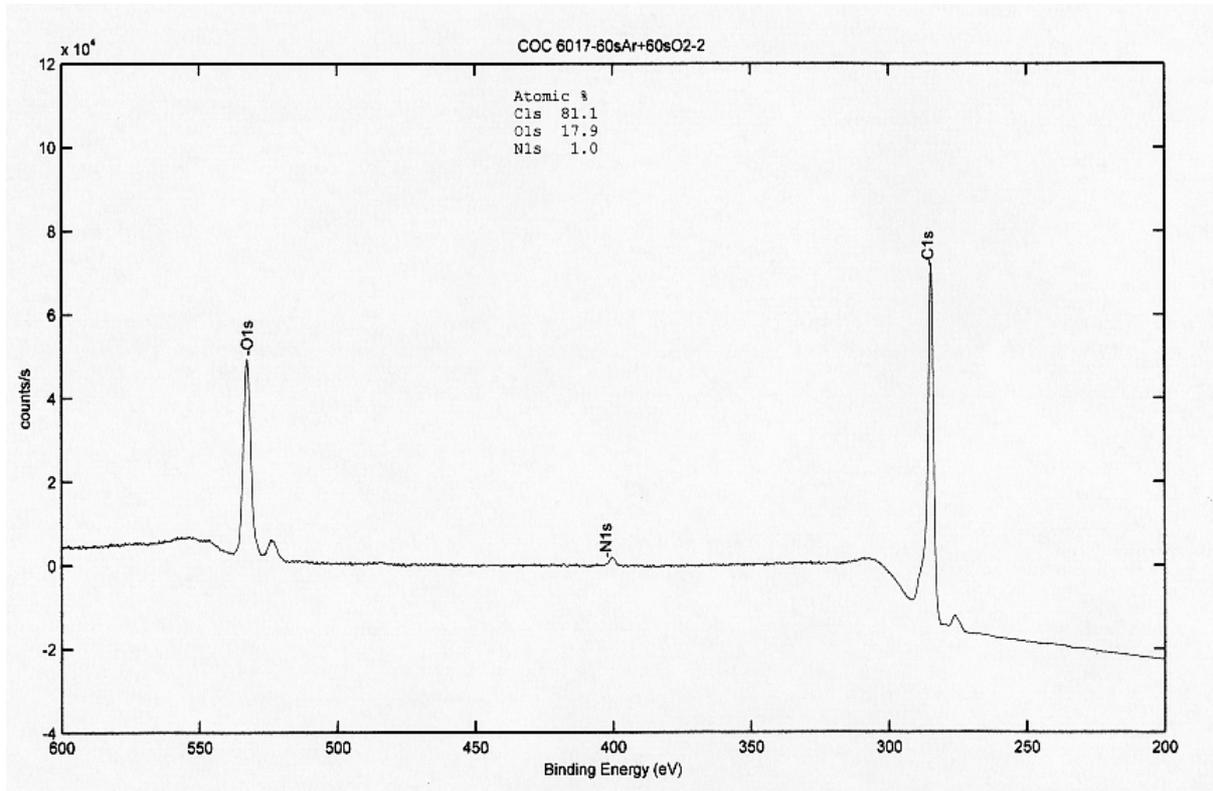
XPS

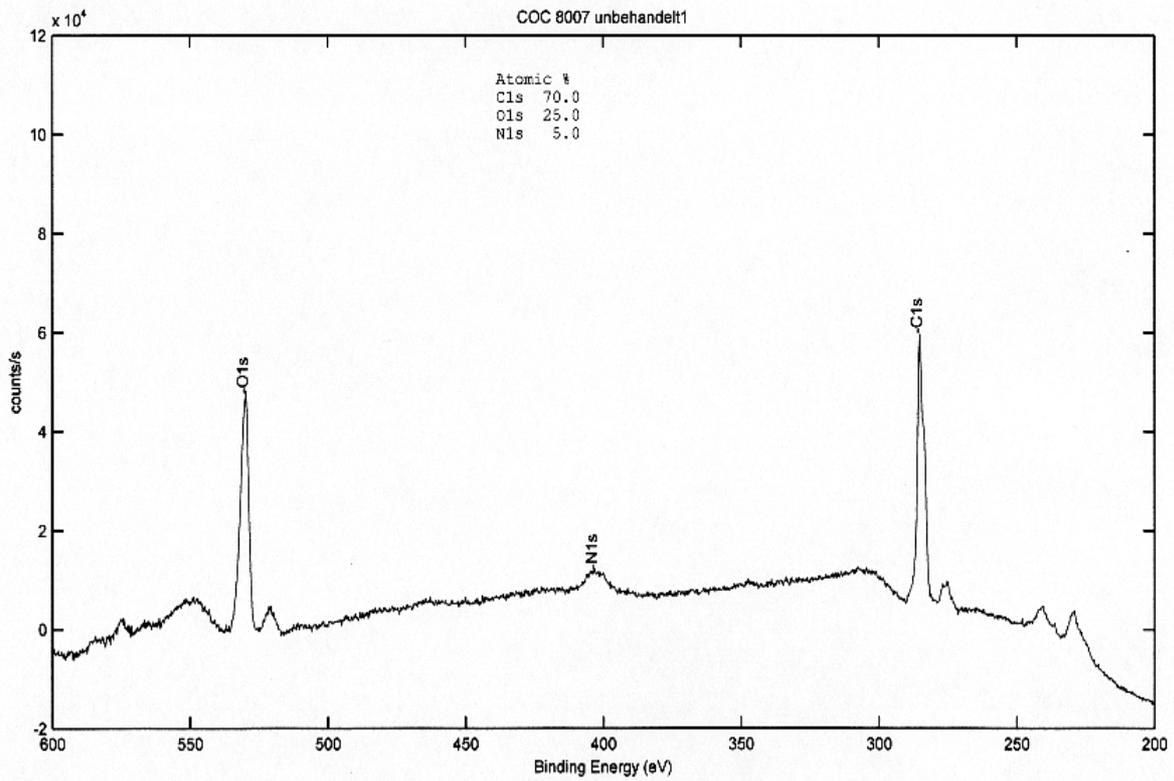
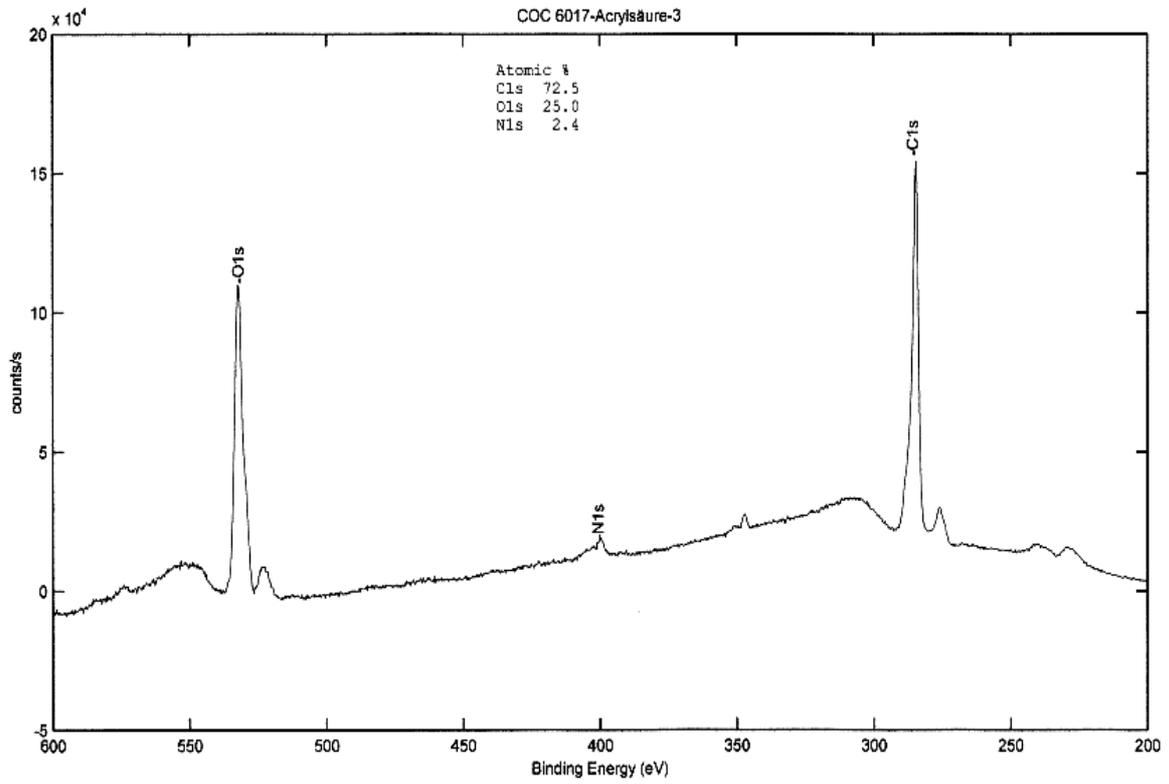
1. Rumpfniveau Übersichtsspektren für alle Substratmaterialien



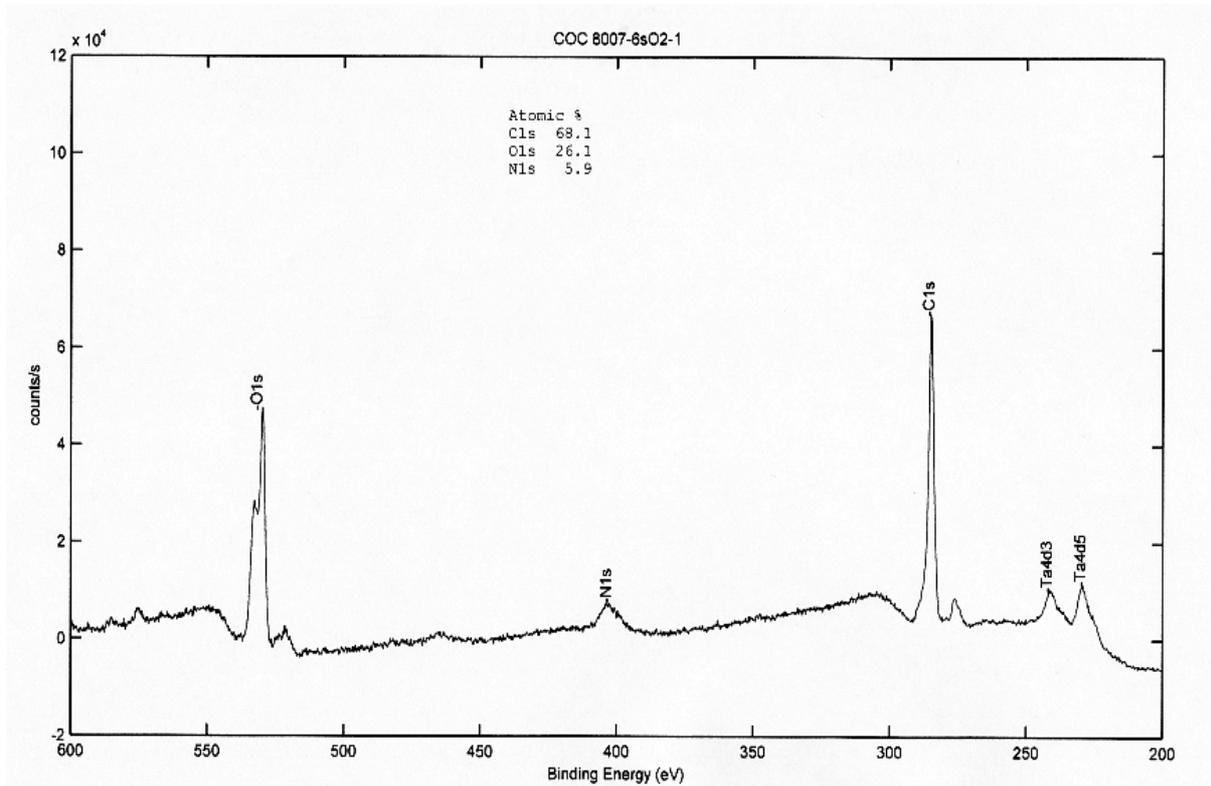




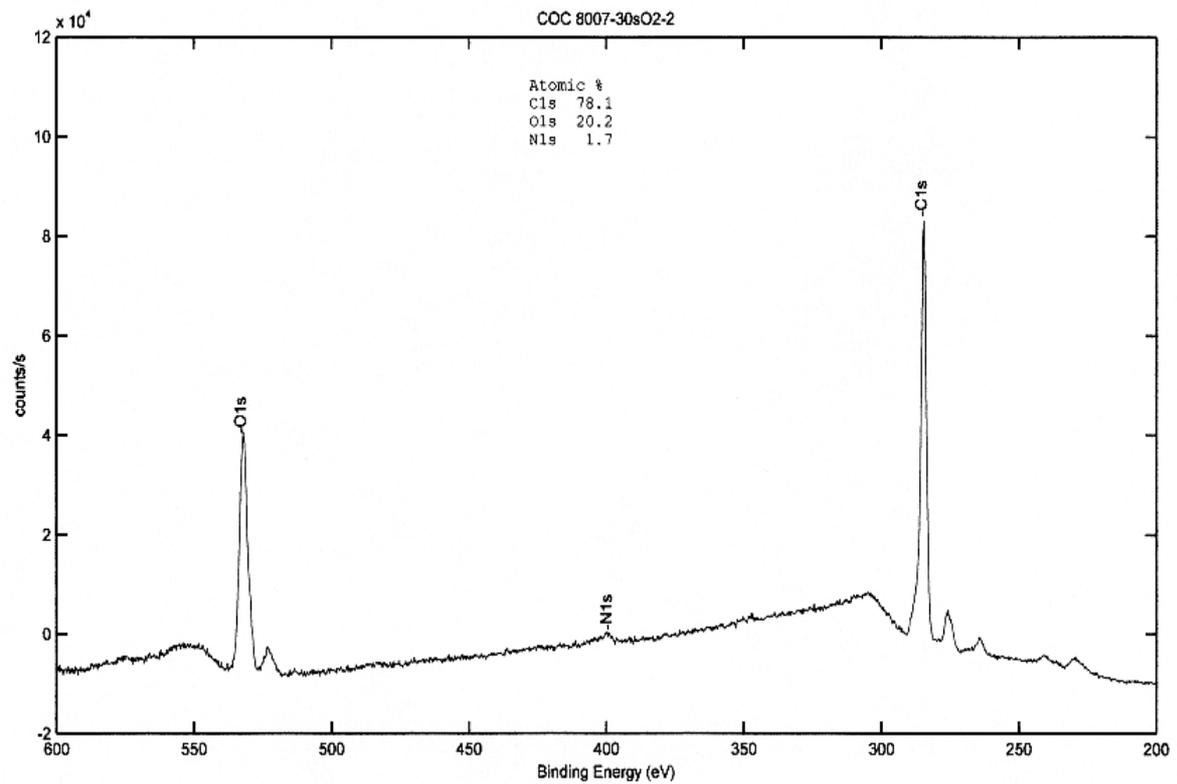


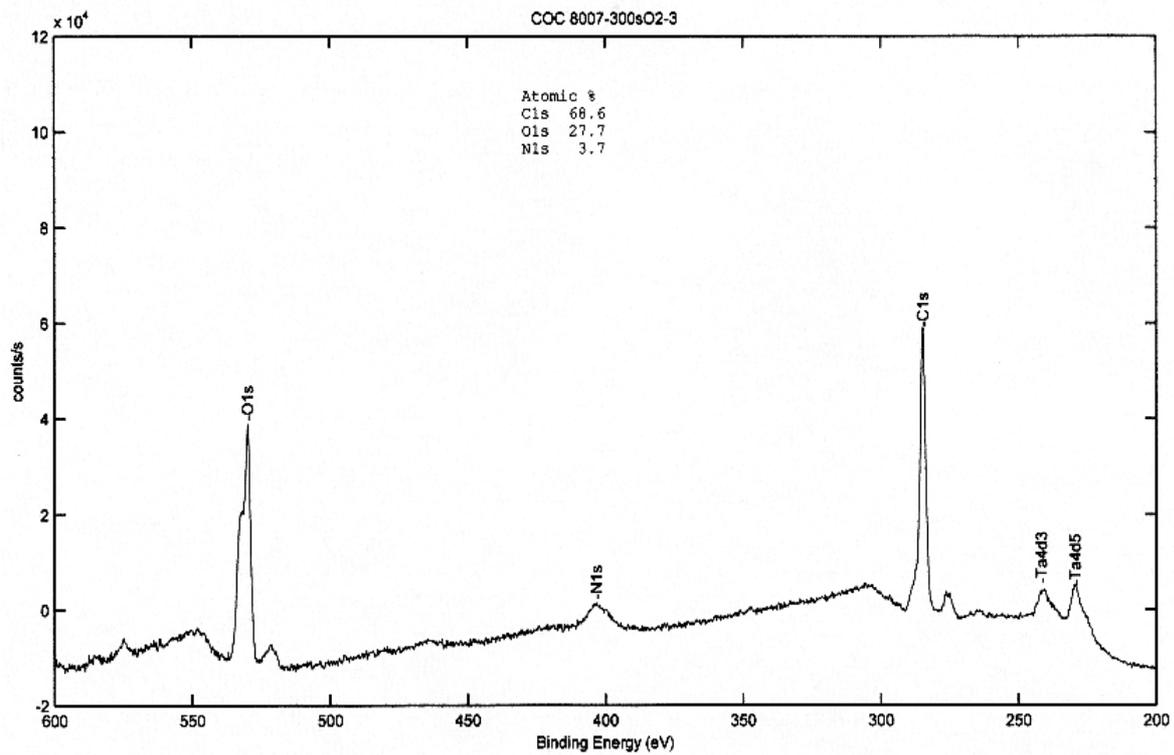
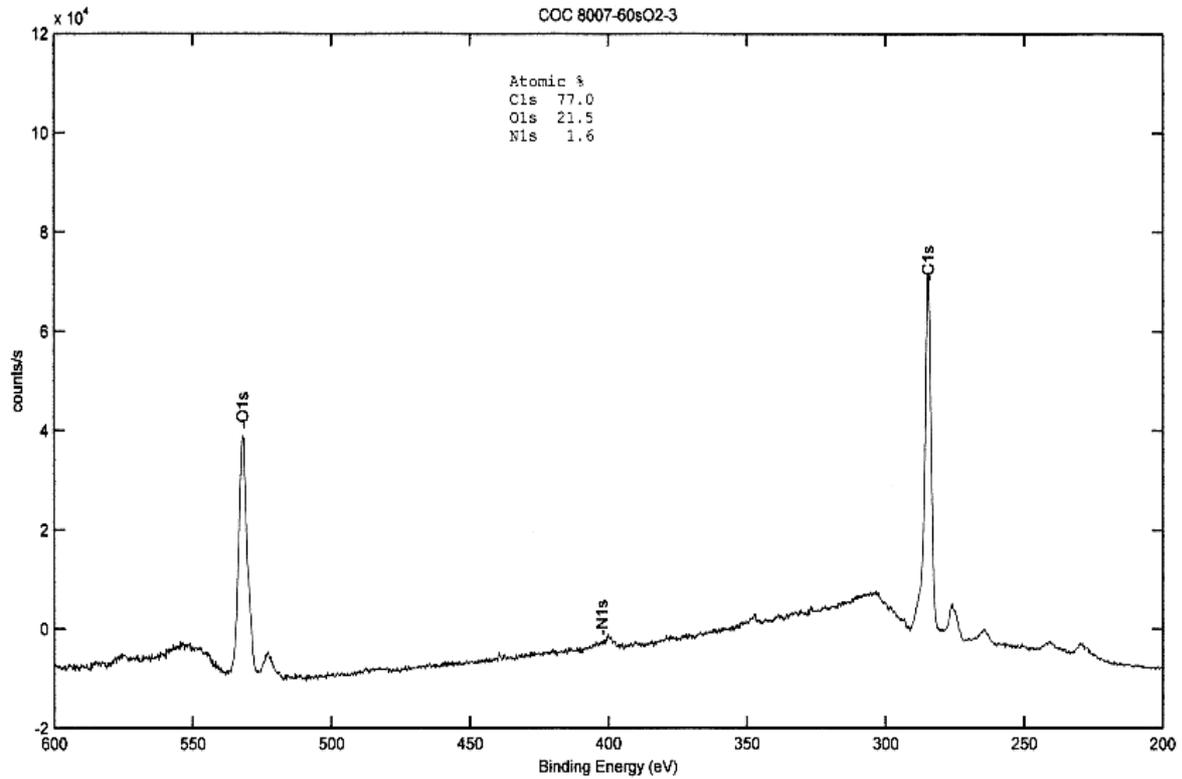


## Anhang



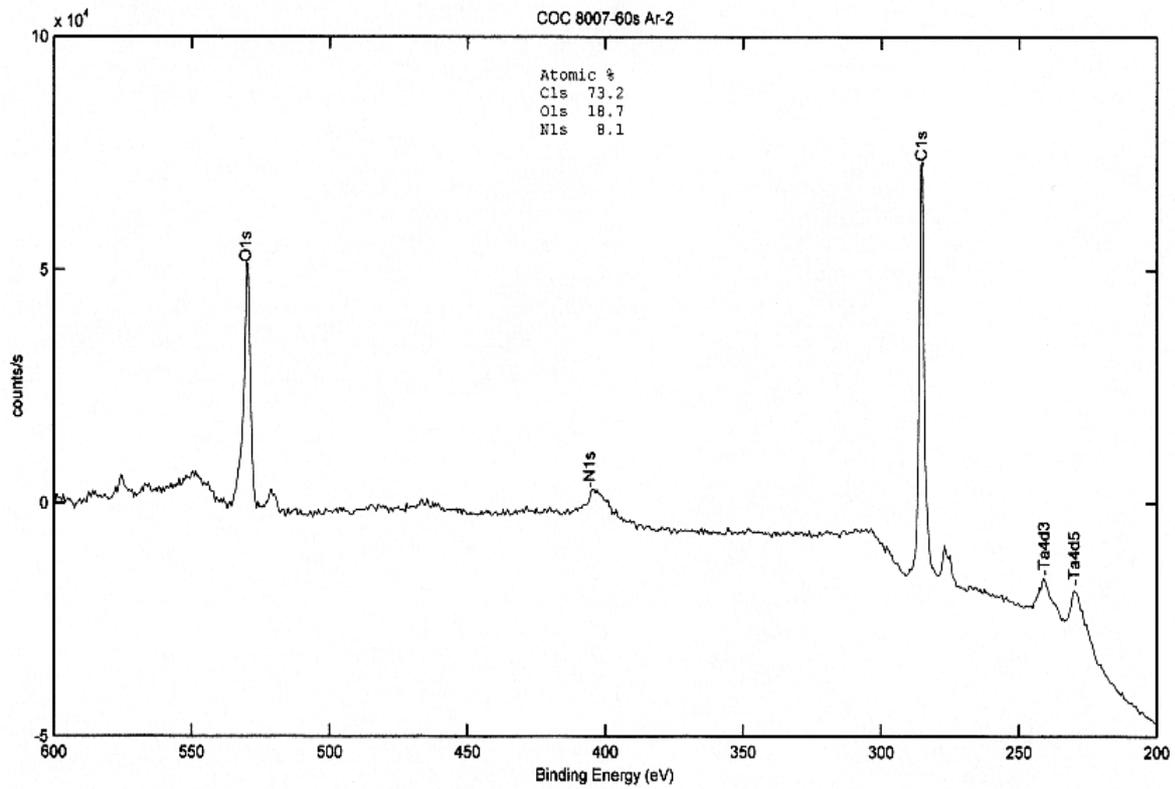
\* Ta- Peaks kommen aus Ta- Plättchen, mit denen die Proben befestigt auf den Substrathalter werden während der Messung



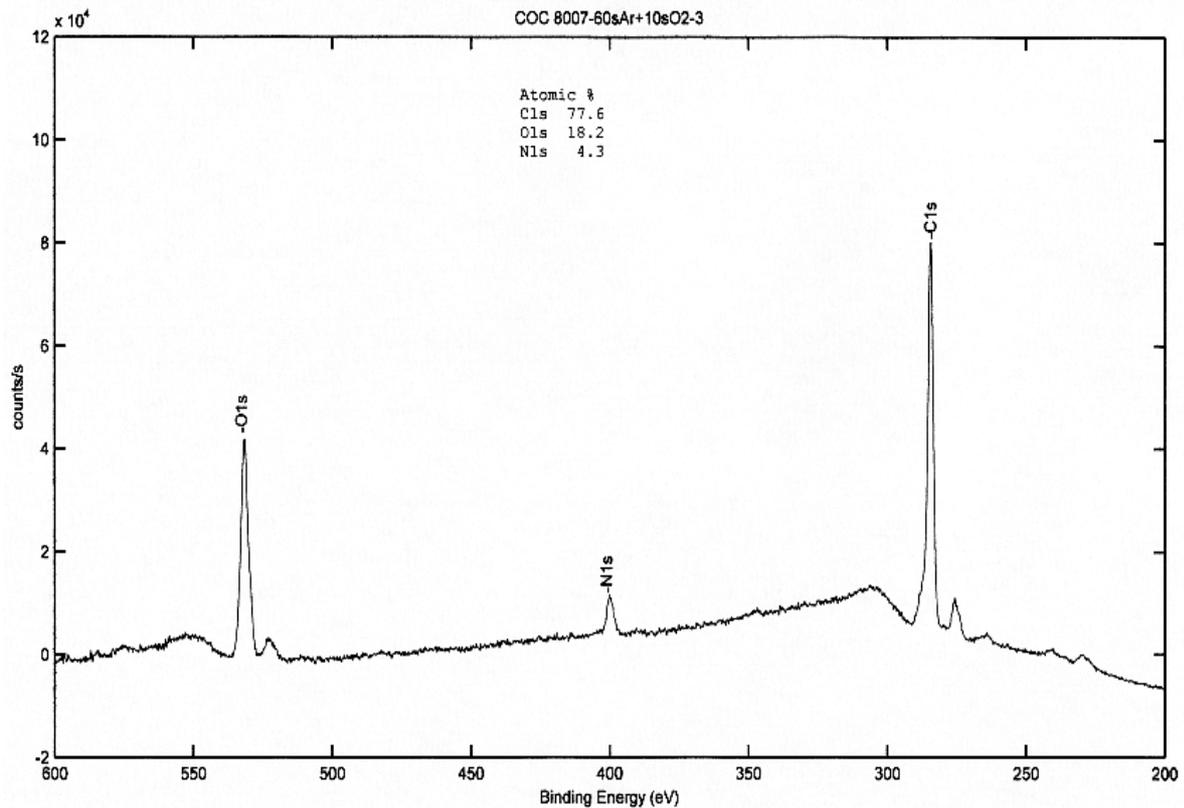


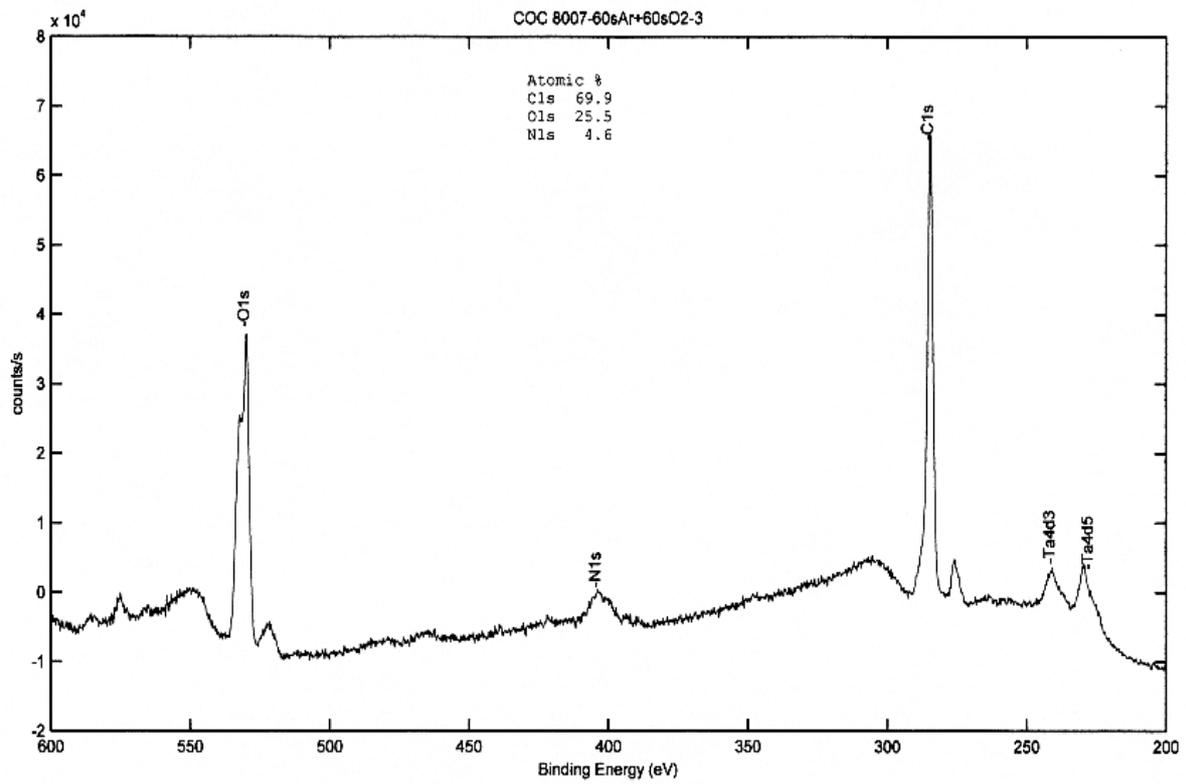
\* Ta- Peaks kommen aus Ta- Plättchen mit denen die Proben befestigt werden auf den Substrathalter während der Messung

# Anhang

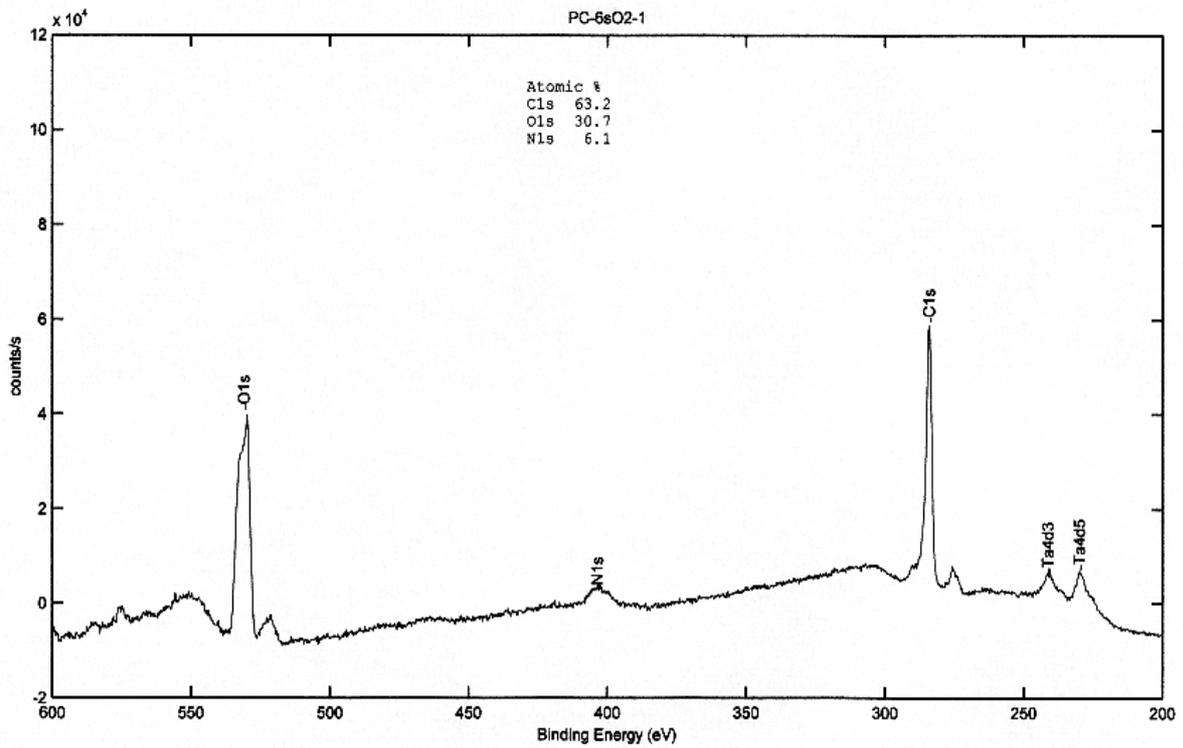


\* Ta- Peaks kommen aus Ta- Plättchen mit denen die Proben befestigt werden auf den Substrathalter während der Messung



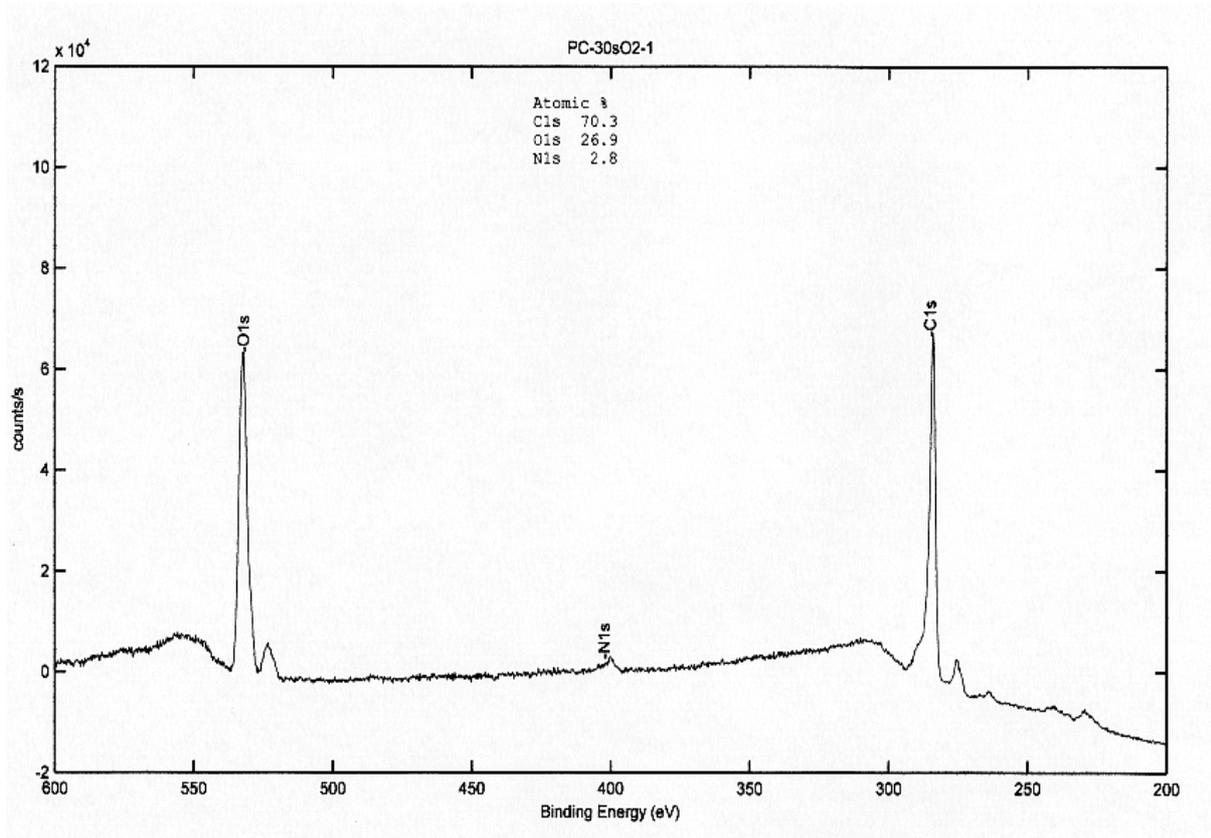


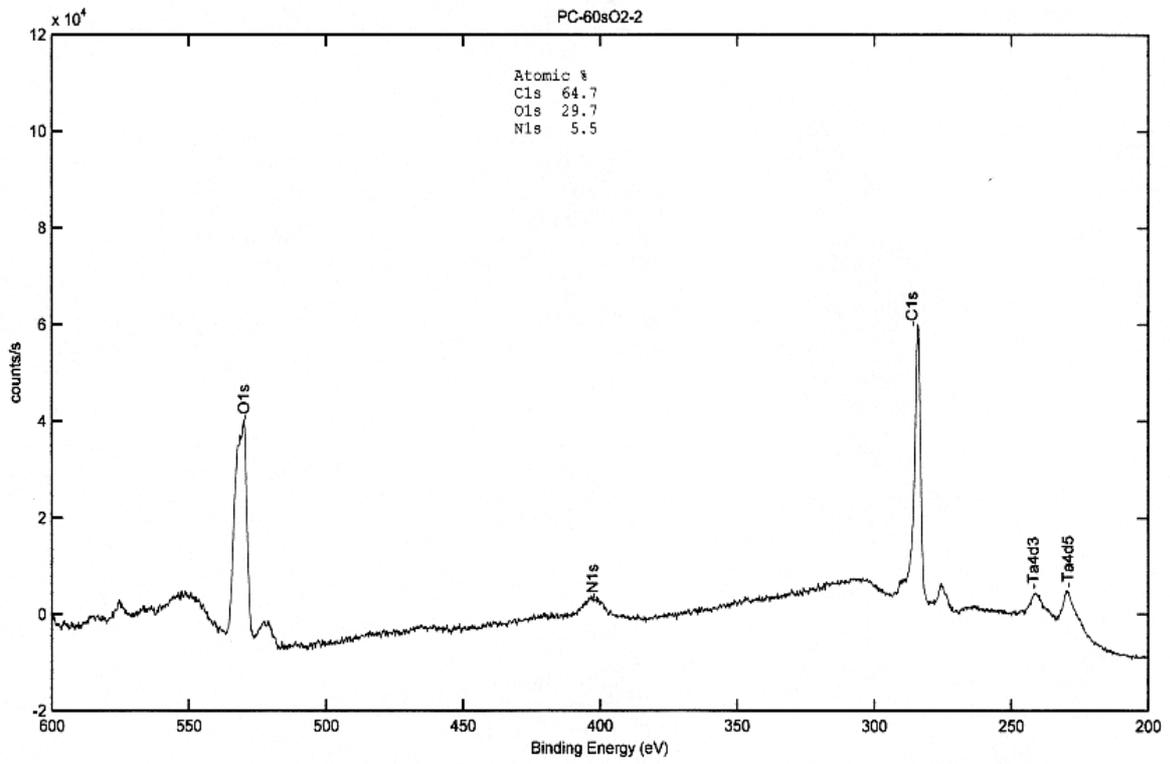
\* Ta- Peaks kommen aus Ta- Plättchen mit denen die Proben befestigt werden auf den Substrathalter während der Messung



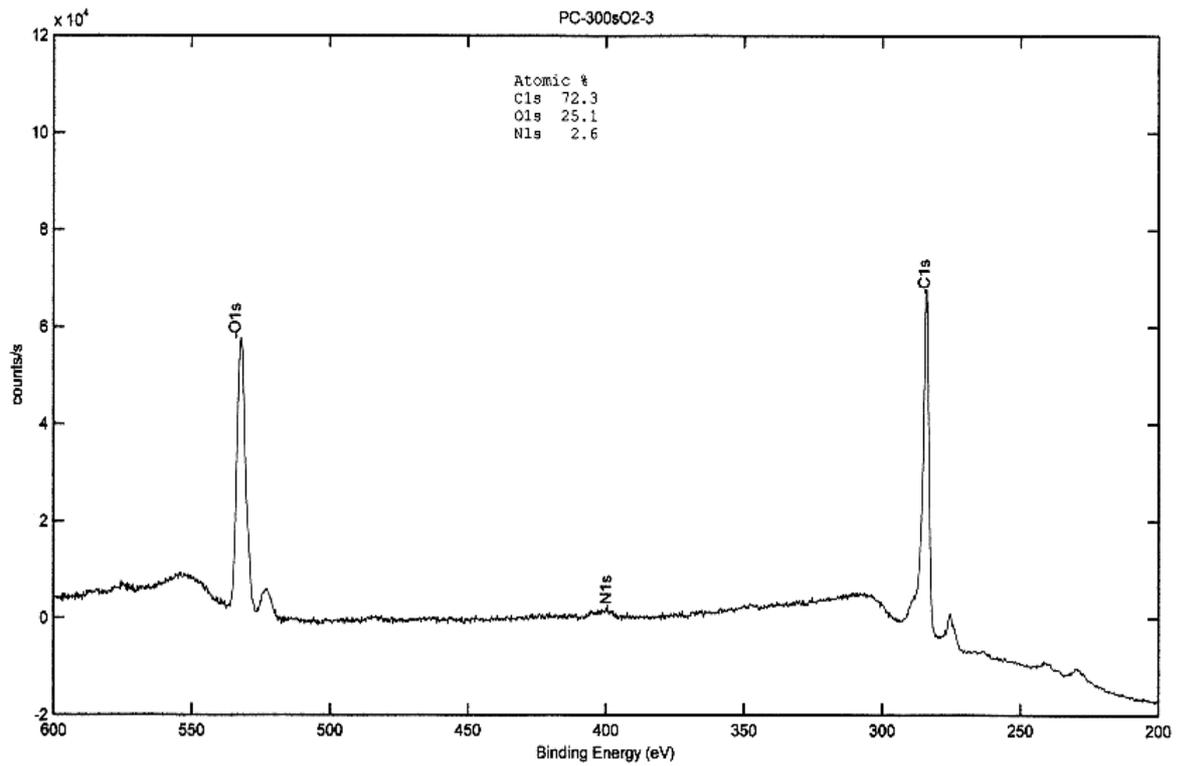
## Anhang

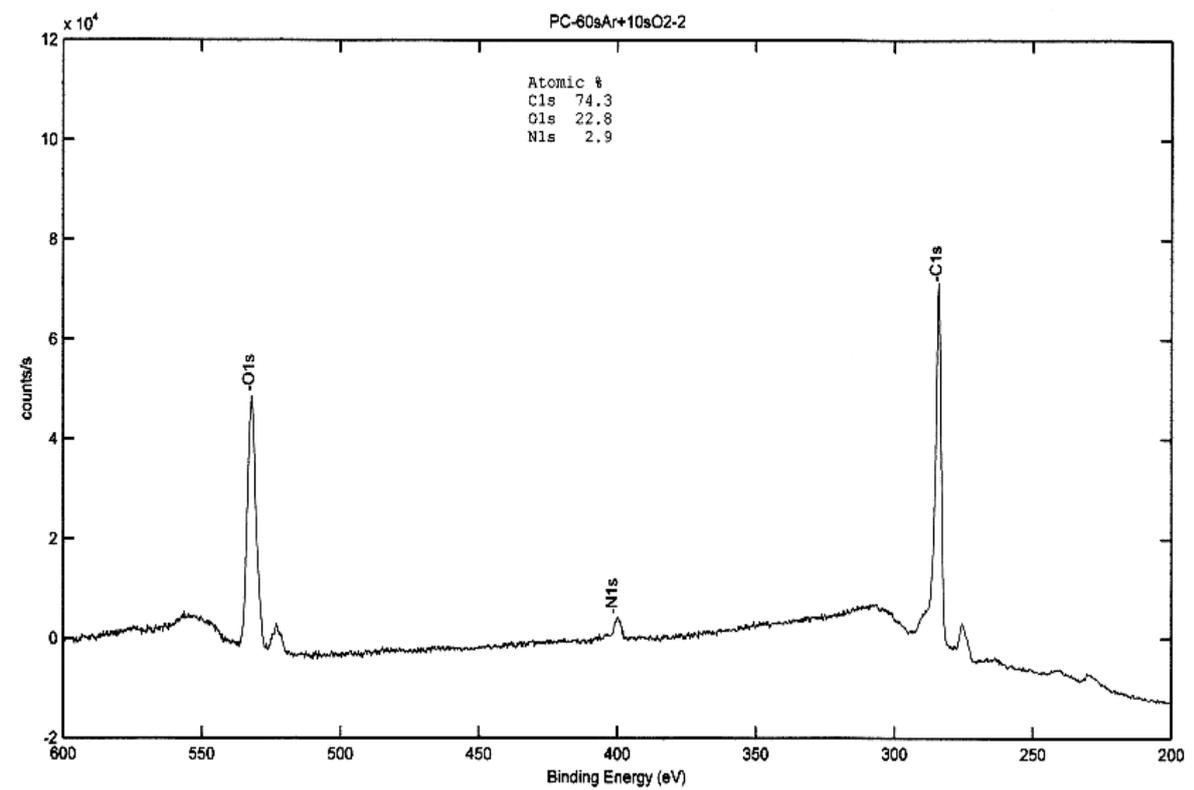
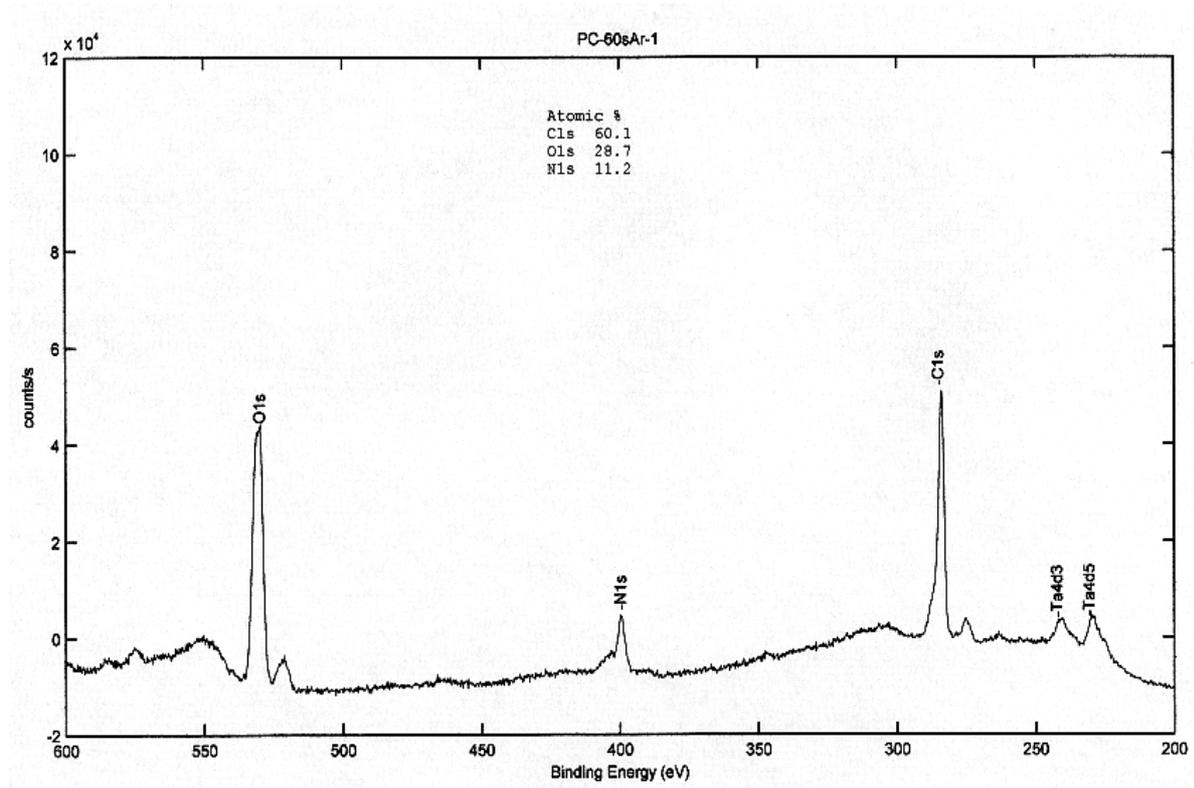
\* Ta- Peaks kommen aus Ta- Plättchen mit denen die Proben befestigt werden auf den Substrathalter während der Messung

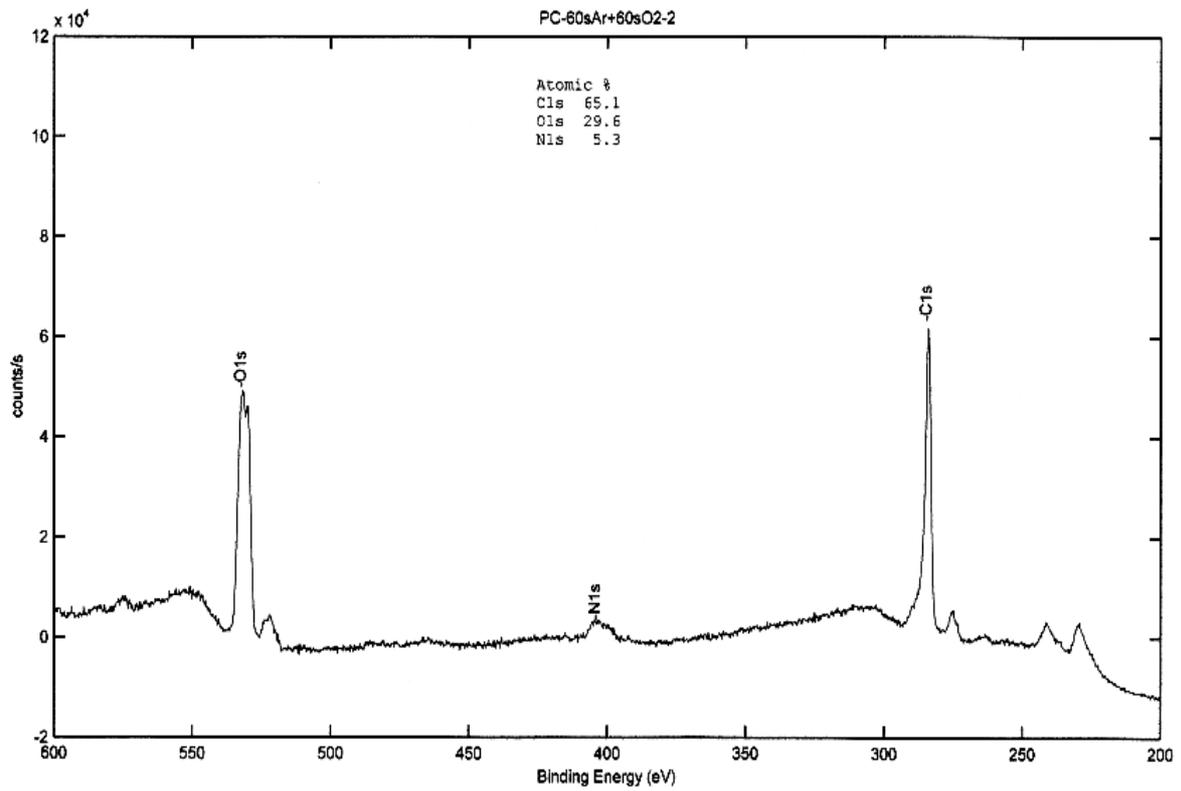




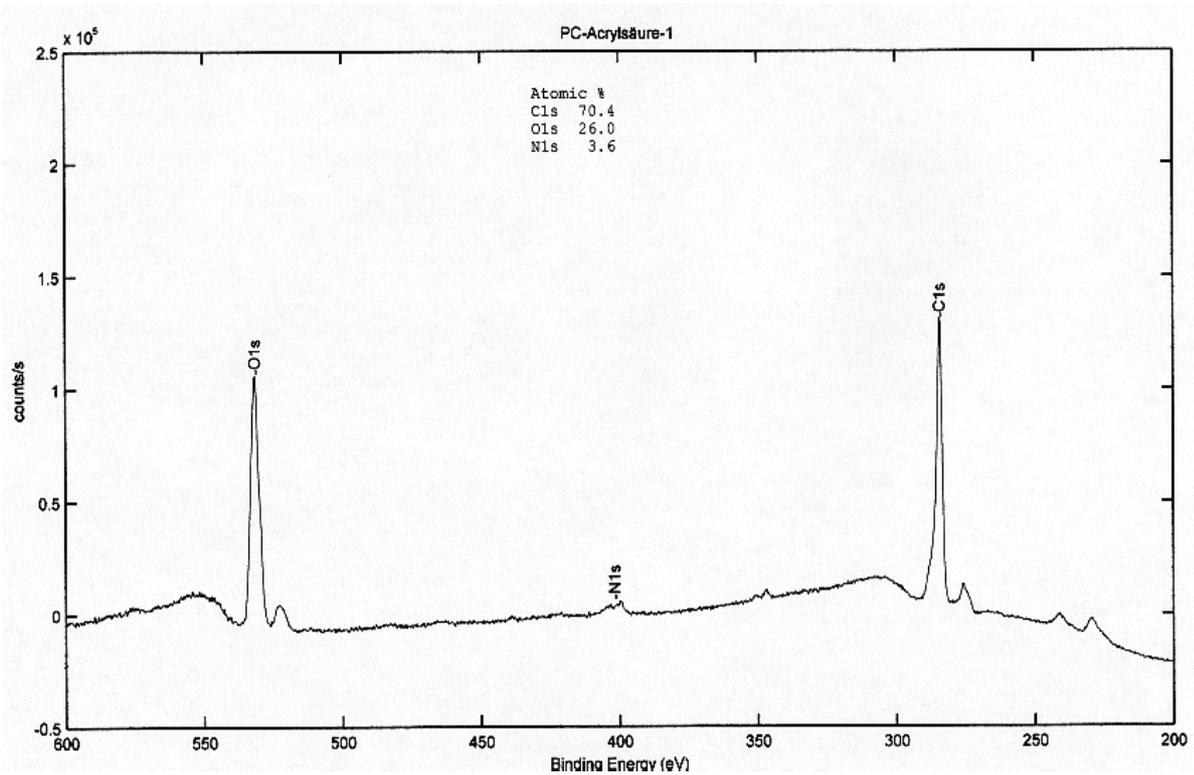
\* Ta- Peaks kommen aus Ta- Plättchen mit denen die Proben befestigt werden auf den Substrathalter während der Messung





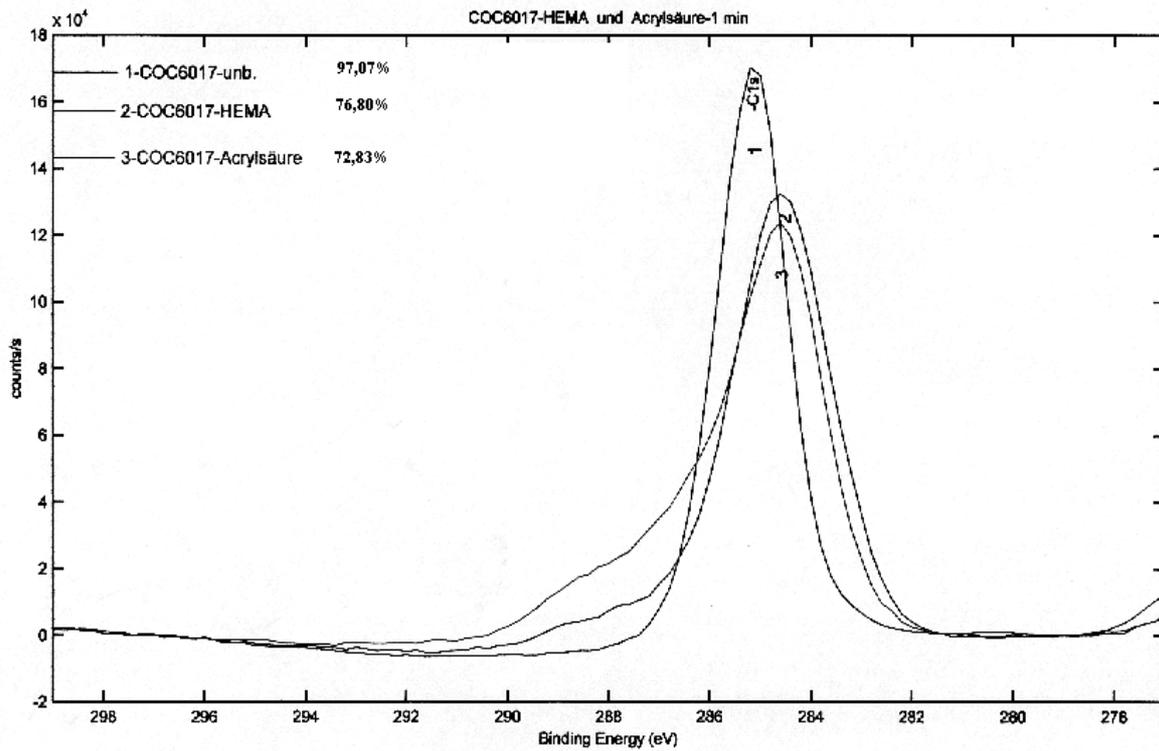
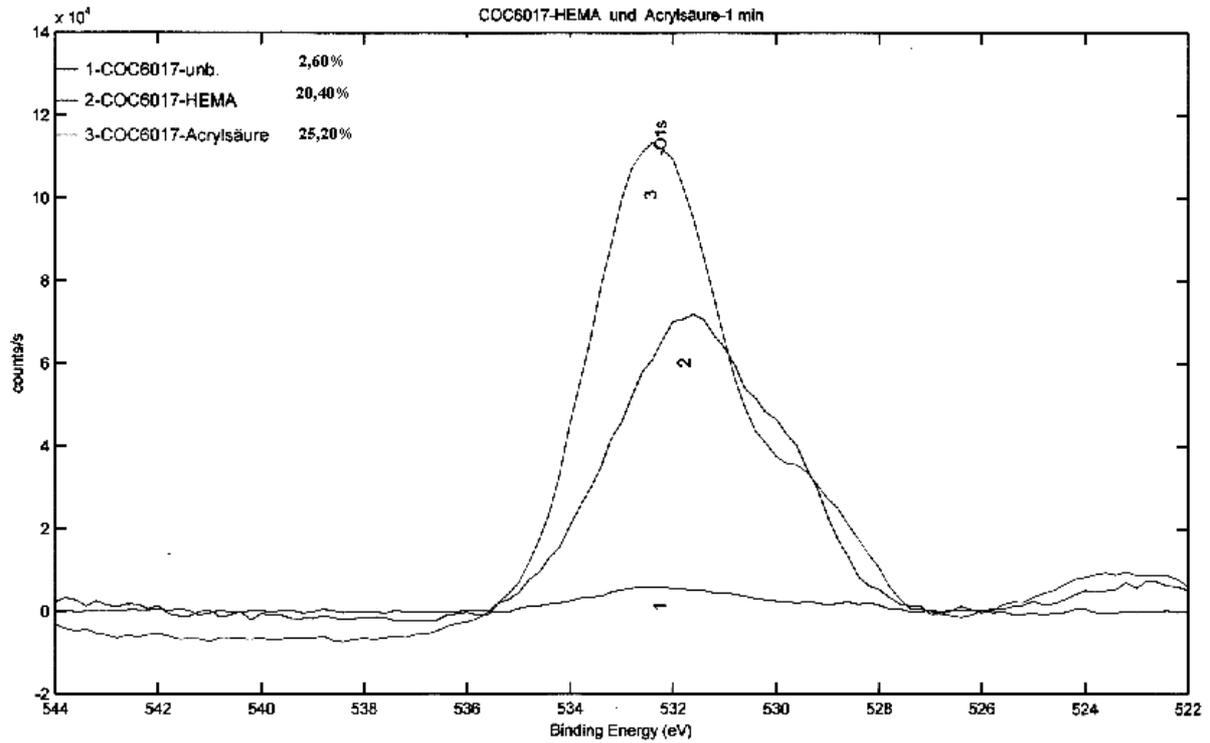


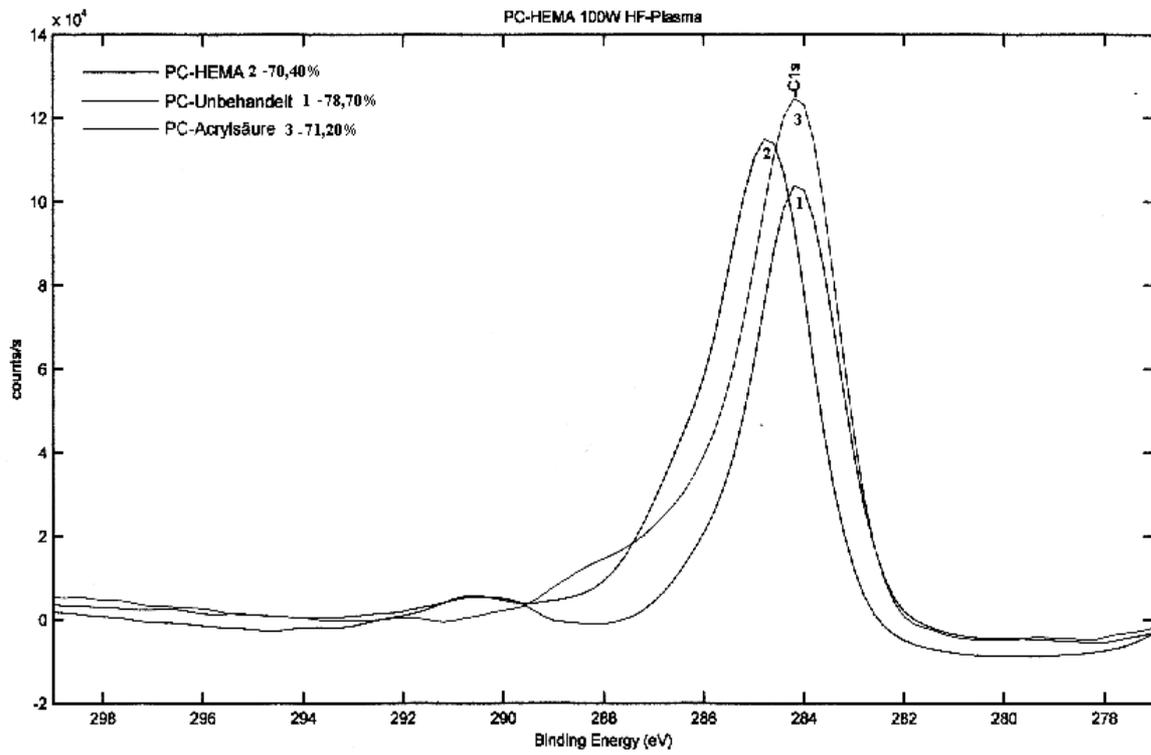
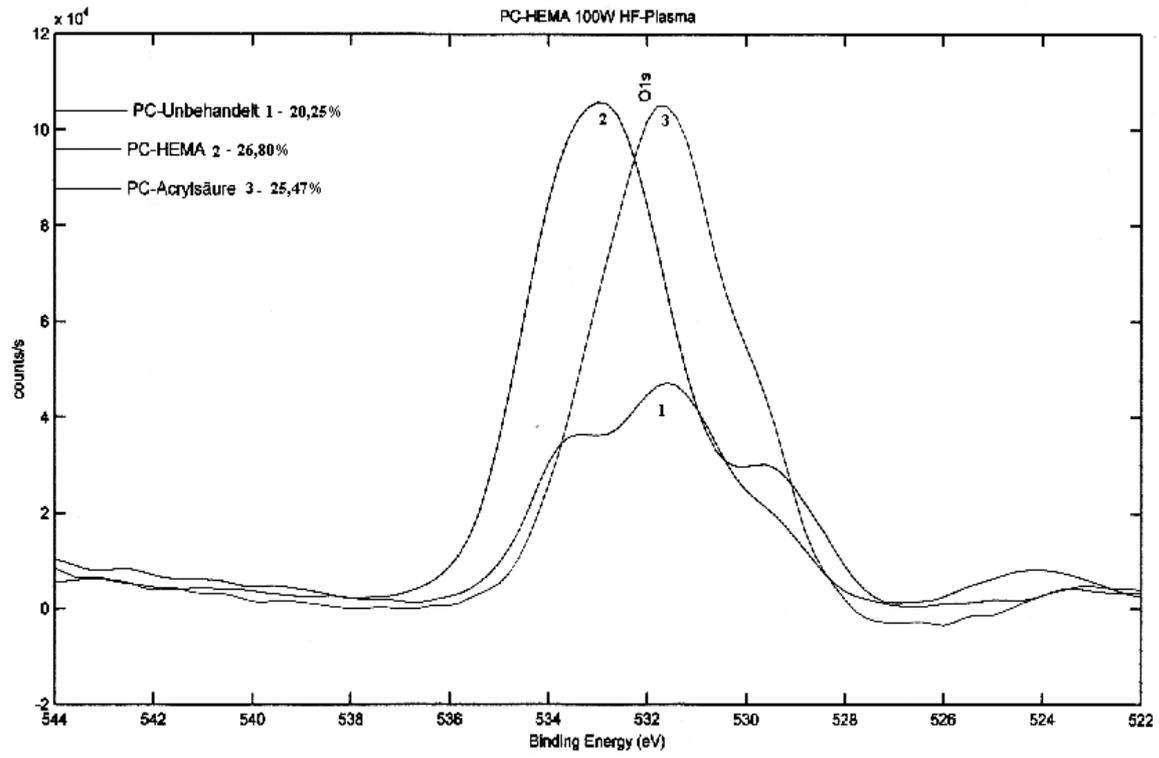
\* Ta- Peaks kommen aus Ta- Plättchen mit denen die Proben befestigt werden auf den Substrathalter während der Messung



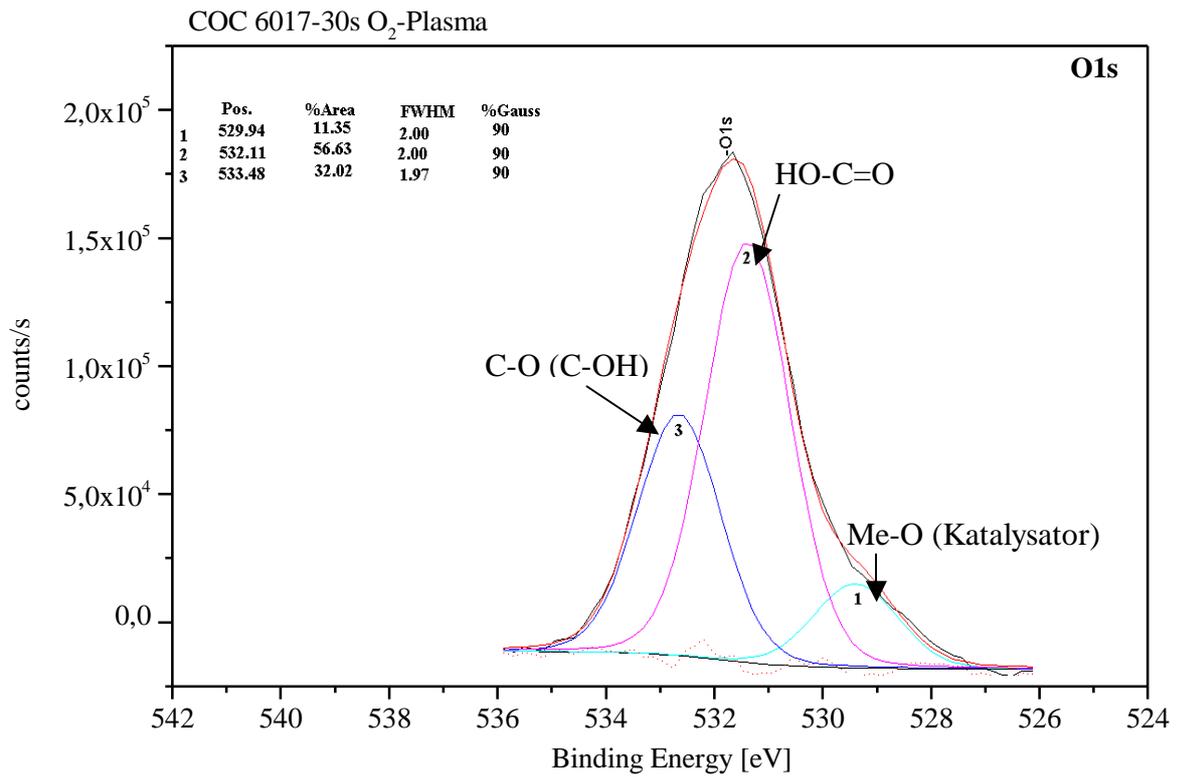


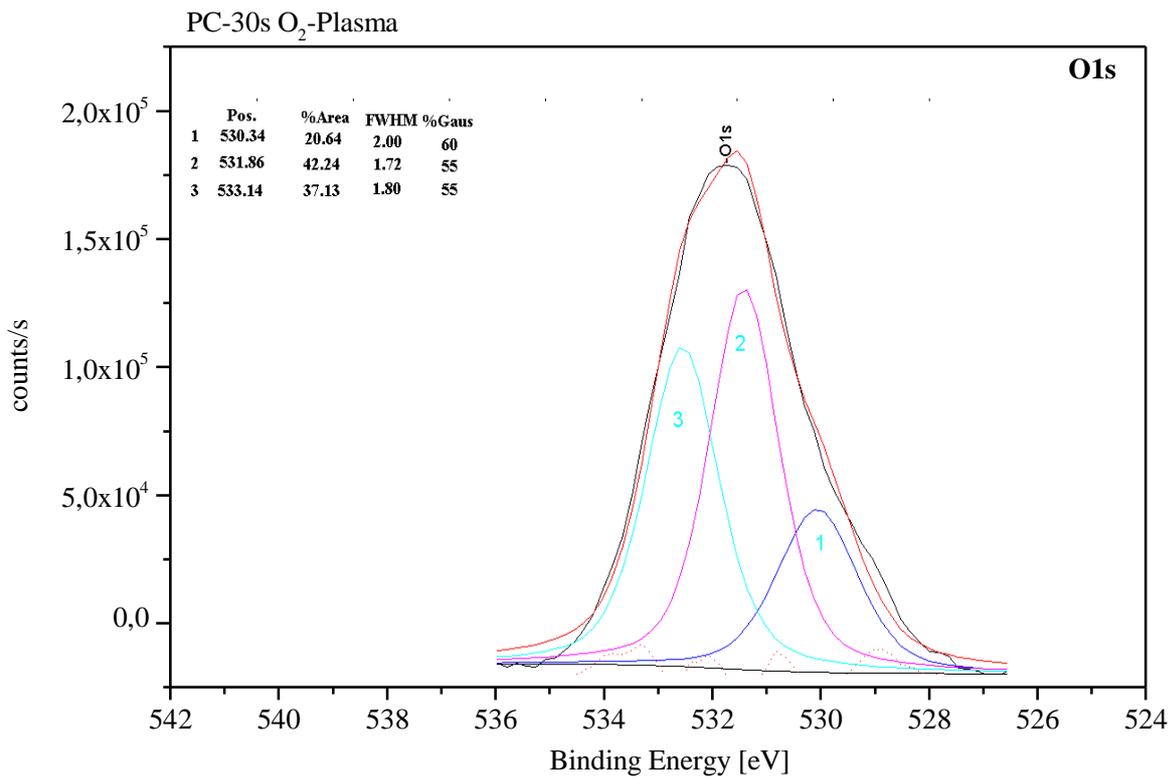
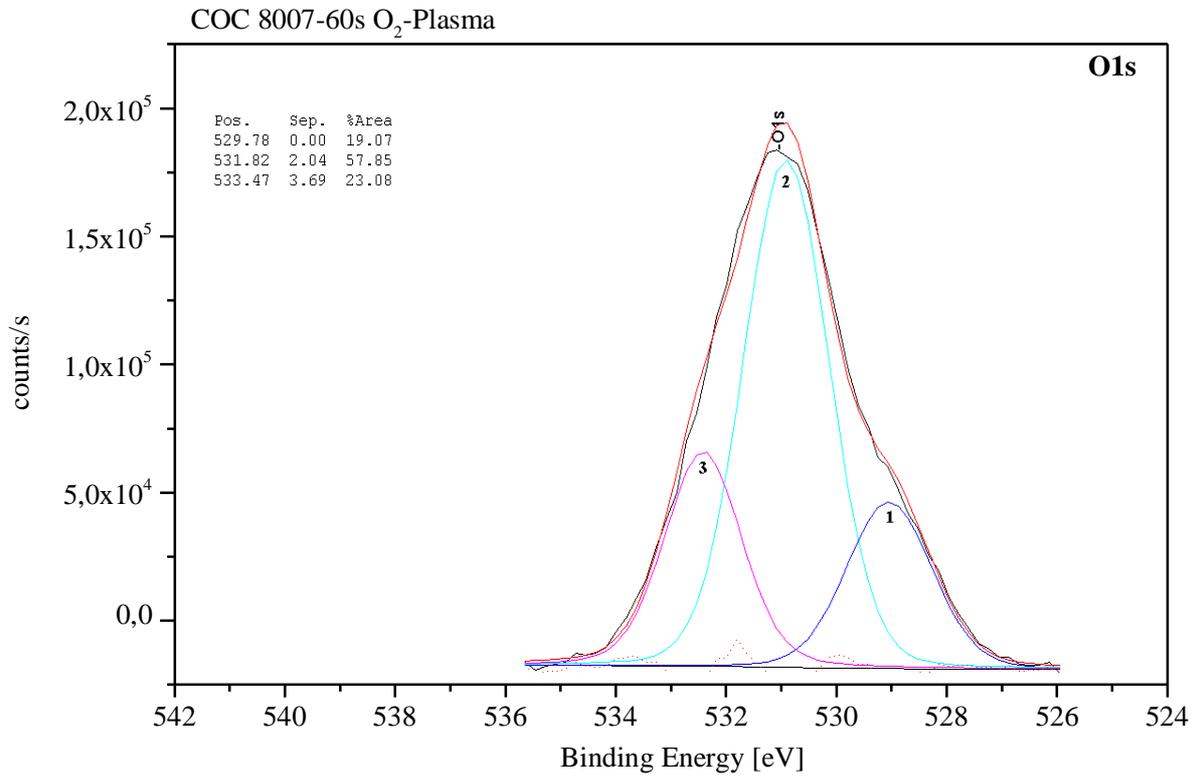
### 3. Die Überlagerung von C1s- und O1s-Peaks für die Proben, die eine Plasmapolymer-Schicht besitzen



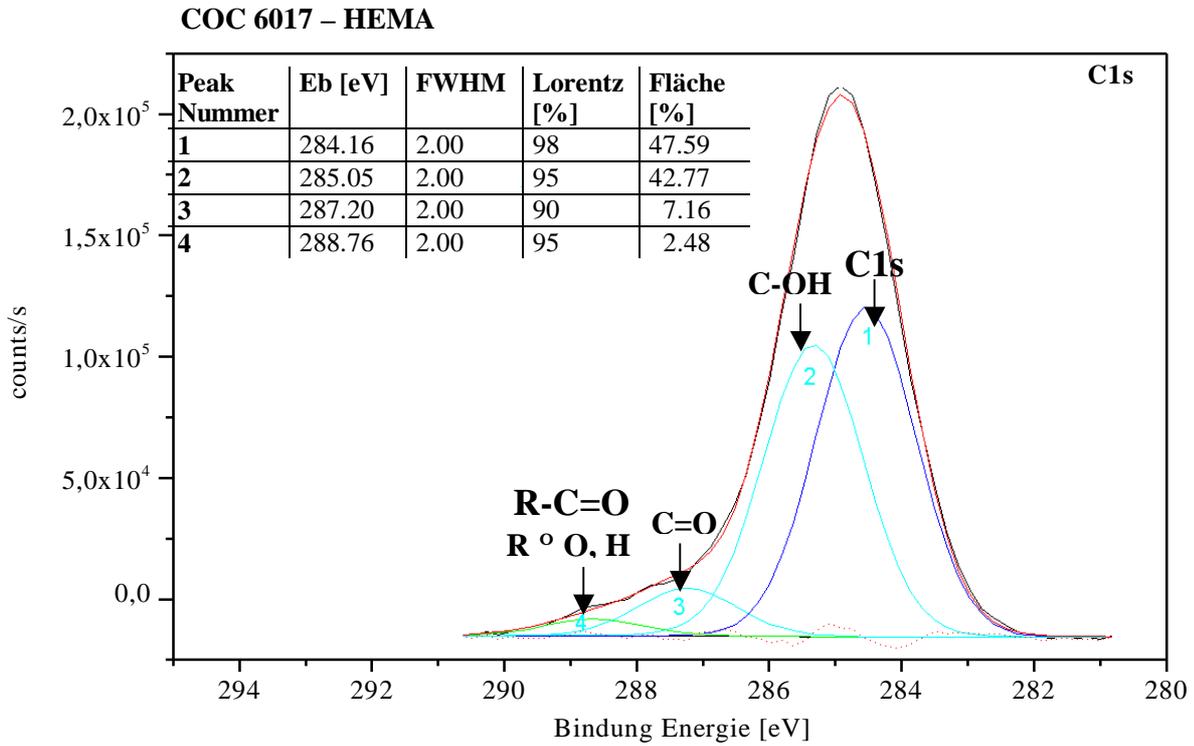


#### 4. O1s-Peaks, gefittete Spektren für COC und PC

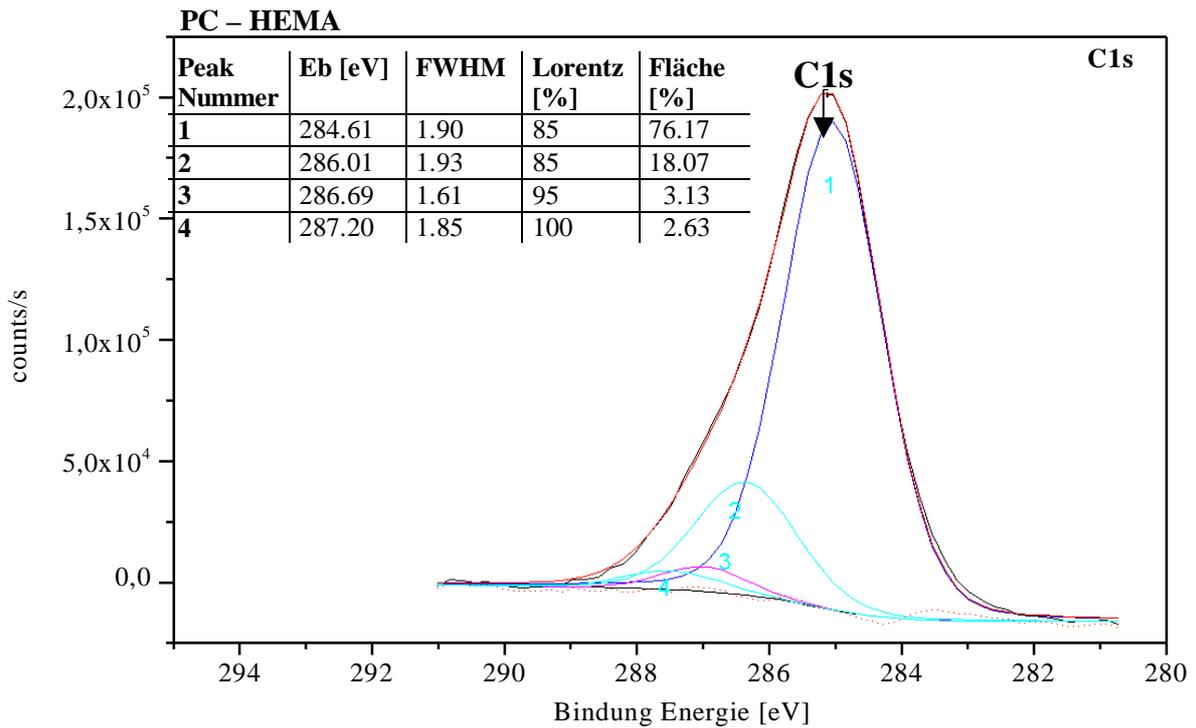




5. C1s-Peaks, gefittete Spectren von COC-HEMA



a) Gefittete C1s-Spektrum nach der Plasmapolymerisation mit HEMA auf COC 6017



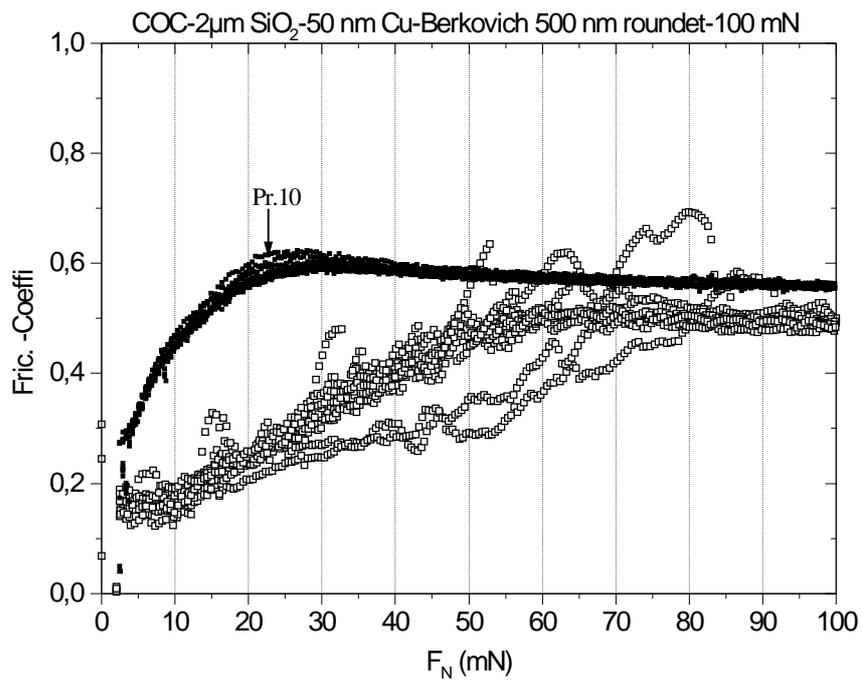
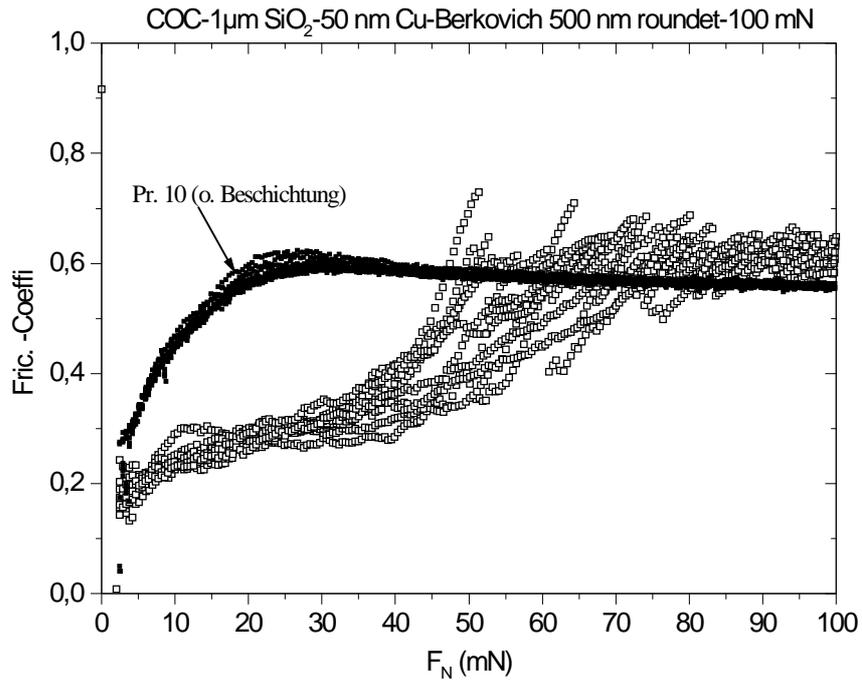
b) Gefittete C1s-Spektrum nach der Plasmapolymerisation mit HEMA auf PC

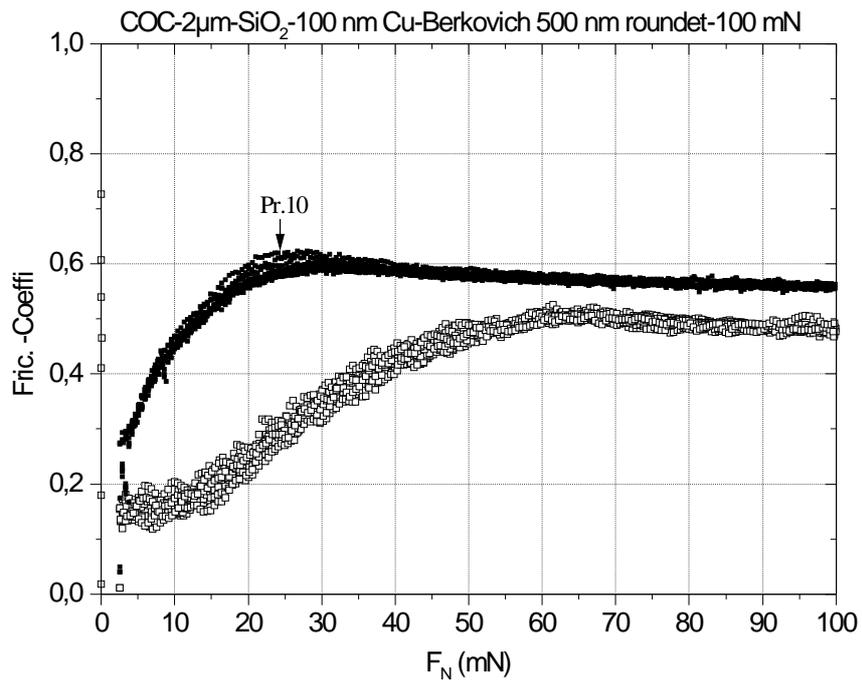
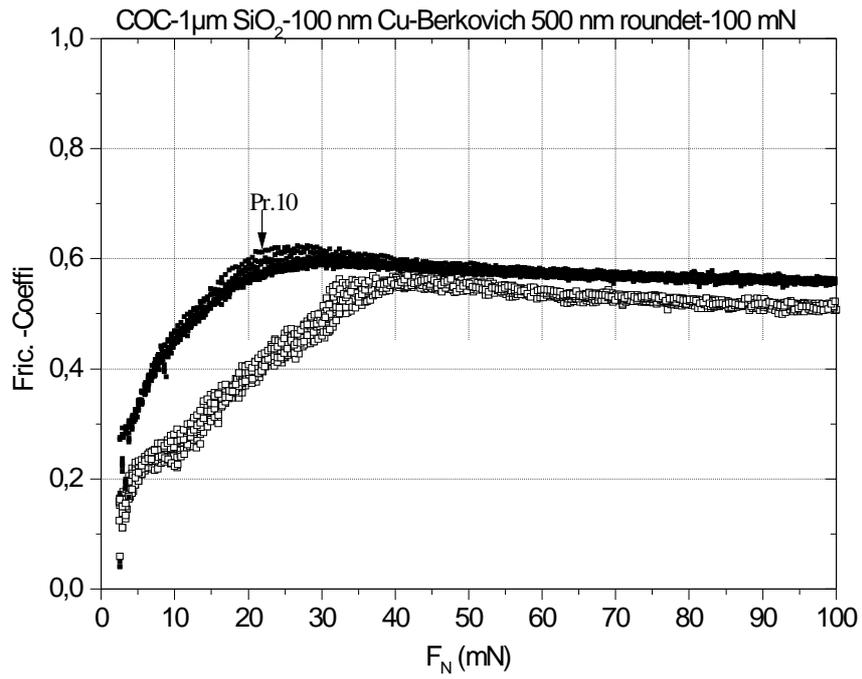
**6. Elementanteile an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in der Substratoberfläche vor und nach verschiedener Plasmabehandlung**

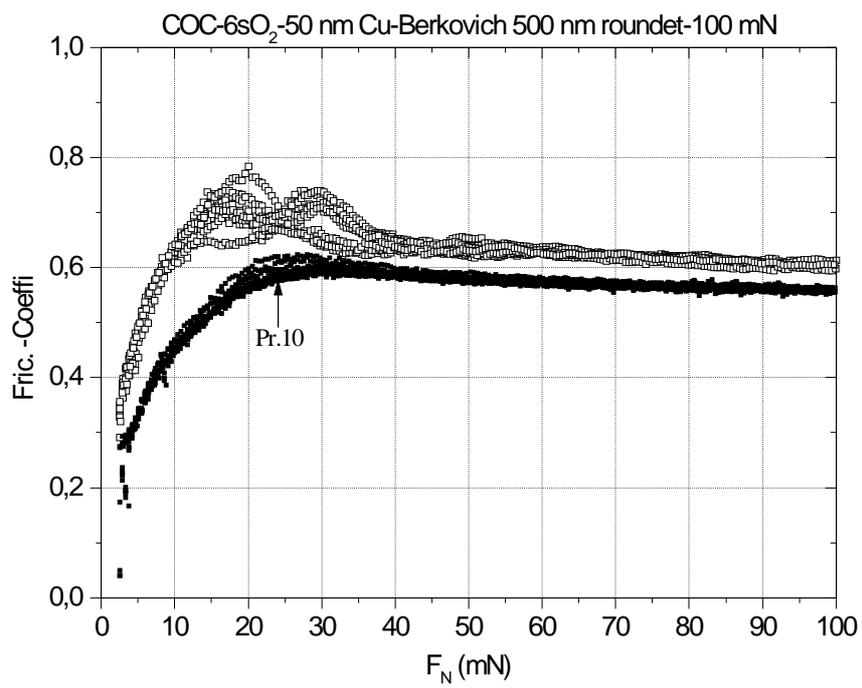
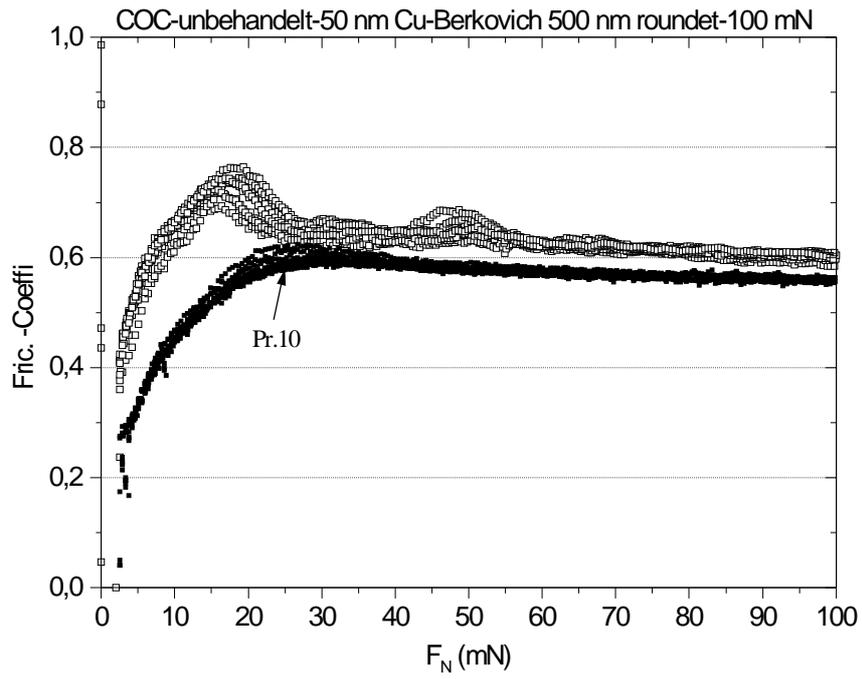
<i>Behandlungszeit [s]</i>	<i>CI<sub>s</sub> [Atom-%]</i>	<i>OI<sub>s</sub> [Atom-%]</i>	<i>NI<sub>s</sub> [Atom-%]</i>	<i>O/C</i>	<i>N/C</i>
COC6017-unbehandelt	97.07 ± 1.17	2.60 ± 0.66	0.33 ± 0.58	0.03	0.00
COC6017-6sO <sub>2</sub> -Plasma	85.40 ± 0.71	<b>13.90 ± 0.71</b>	0.70 ± 0.00	0.16	0.08
COC6017-30sO <sub>2</sub> -Plasma	79.57 ± 1.33	19.20 ± 0.78	1.00 ± 0.36	0.24	0.01
COC6017-60sO <sub>2</sub> -Plasma	83.47 ± 1.45	15.63 ± 1.55	0.90 ± 0.17	0.19	0.01
COC6017-300sO <sub>2</sub> -Plasma	80.63 ± 1.46	<b>18.37 ± 1.26</b>	0.97 ± 0.35	0.23	0.01
COC6017-60sAr+10sO <sub>2</sub> -Plasma	78.20 ± 0.89	18.10 ± 0.72	3.70 ± 0.26	0.23	0.05
COC6017-60sAr+60sO <sub>2</sub> -Plasma	80.80 ± 1.97	17.73 ± 1.26	1.47 ± 0.81	0.22	0.02
COC6017-HEMA	76.80 ± 1.68	<b>20.40 ± 1.51</b>	2.73 ± 0.23	0.27	0.04
COC 6017-Acrylsäure	72.83 ± 2.32	<b>25.20 ± 2.01</b>	1.93 ± 0.50	0.35	0.03
COC8007-unbehandelt	70.40 ± 0.87	23.93 ± 0.95	5.67 ± 0.83	0.34	0.08
COC8007-6sO <sub>2</sub> -Plasma	68.27 ± 0.15	<b>25.67 ± 0.40</b>	6.10 ± 0.26	0.37	0.09
COC8007-30sO <sub>2</sub> -Plasma	77.70 ± 1.54	20.73 ± 0.92	1.60 ± 0.66	0.27	0.02
COC8007-60sO <sub>2</sub> -Plasma	76.43 ± 0.51	22.27 ± 0.93	1.33 ± 0.83	0.29	0.02
COC8007-300sO <sub>2</sub> -Plasma	66.73 ± 1.80	<b>28.60 ± 1.01</b>	4.70 ± 0.87	0.43	0.07
COC8007-60sAr-Plasma	72.90 ± 0.52	18.97 ± 0.25	8.13 ± 0.35	0.26	0.11
COC8007-60sAr+10sO <sub>2</sub> -Plasma	77.10 ± 0.62	18.47 ± 0.38	4.50 ± 0.20	0.24	0.06
COC8007-60sAr+60sO <sub>2</sub> -Plasma	69.50 ± 0.46	25.93 ± 0.45	4.60 ± 0.10	0.37	0.07
PC 3158-unbehandelt	78.70 ± 0.85	20.25 ± 0.49	1.00 ± 0.42	0.26	0.01
PC-6sO <sub>2</sub> -Plasma	63.70 ± 0.50	<b>29.90 ± 0.80</b>	6.40 ± 0.30	0.47	0.10
PC-30sO <sub>2</sub> -Plasma	71.60 ± 1.13	26.03 ± 0.78	2.37 ± 0.45	0.36	0.03
PC-60sO <sub>2</sub> -Plasma	65.25 ± 0.78	29.25 ± 0.64	5.45 ± 0.07	0.45	0.08
PC-300sO <sub>2</sub> -Plasma	71.63 ± 0.70	<b>26.23 ± 1.03</b>	2.13 ± 0.40	0.37	0.03
PC-60sAr-Plasma	60.83 ± 0.75	28.63 ± 0.06	10.53 ± 0.70	0.47	0.17
PC-60sAr+10sO <sub>2</sub> -Plasma	73.23 ± 0.92	24.07 ± 1.17	2.70 ± 0.44	0.33	0.04
PC-60sAr+60sO <sub>2</sub> -Plasma	64.55 ± 0.78	30.50 ± 1.27	4.95 ± 0.49	0.47	0.07
PC-HEMA	70.40 ± 0.0	<b>26.80 ± 0.00</b>	2.80 ± 0.0	0.38	0.04
PC-Acrylsäure	71.20 ± 0.69	<b>25.47 ± 0.46</b>	3.37 ± 0.21	0.36	0.05

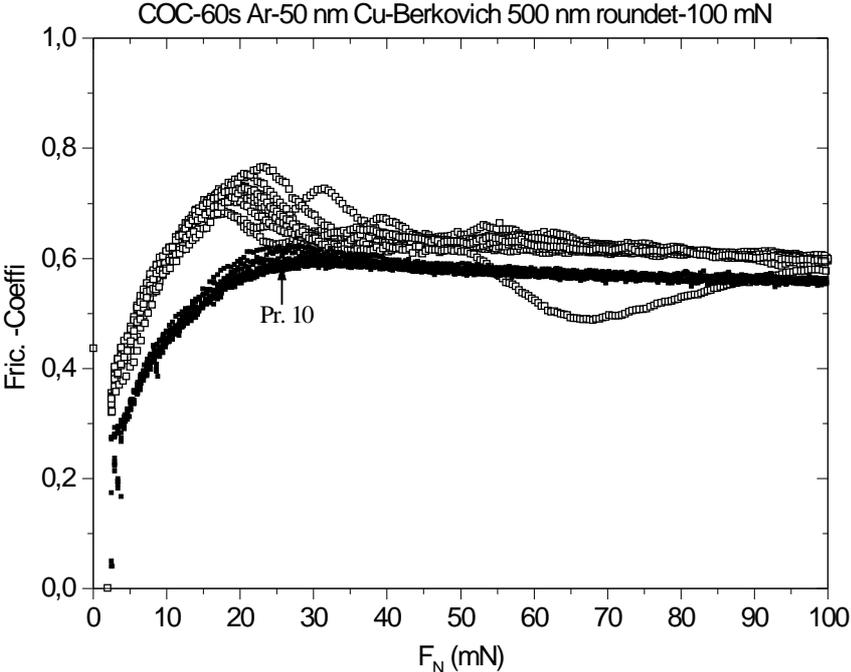
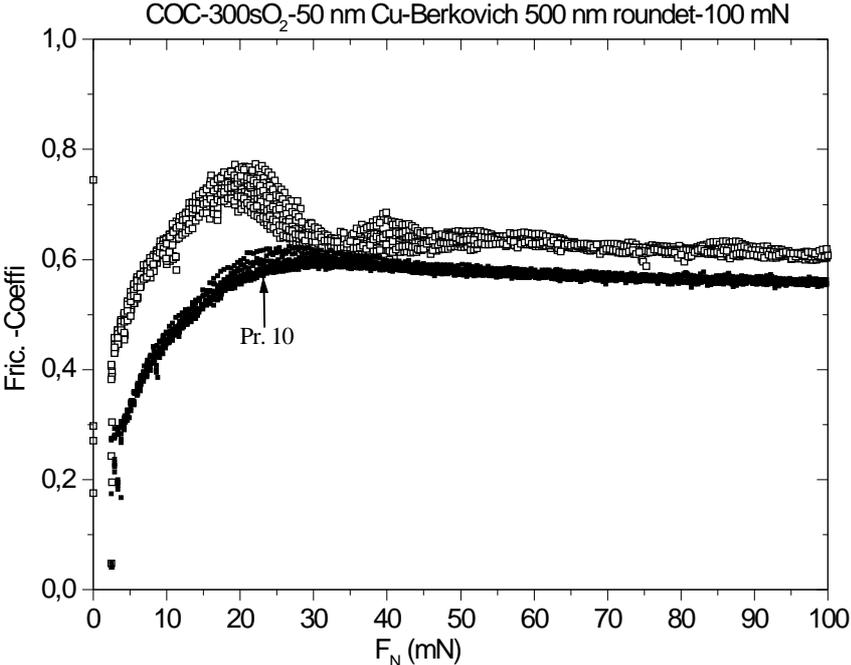
A5  
Nanoindentation

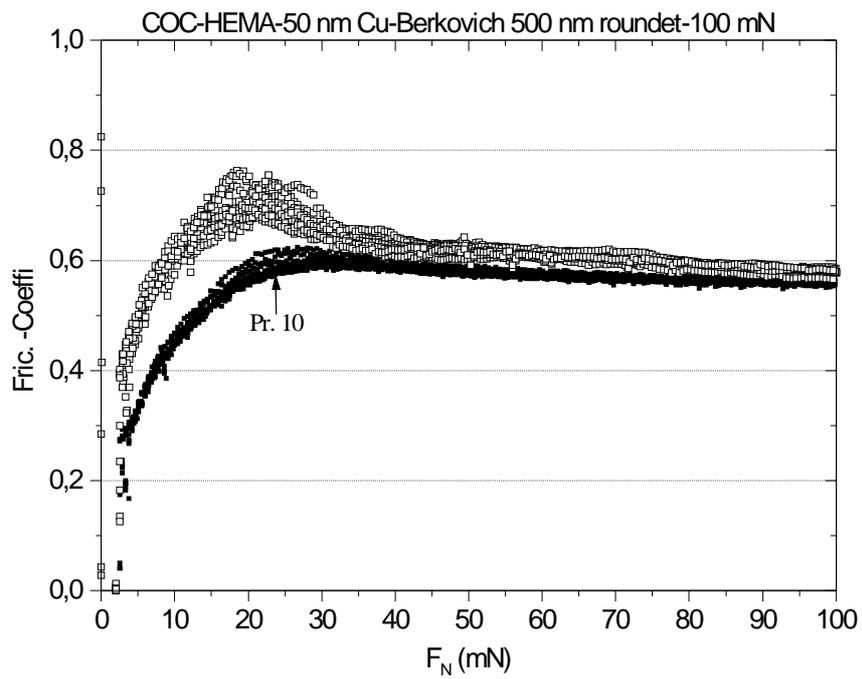
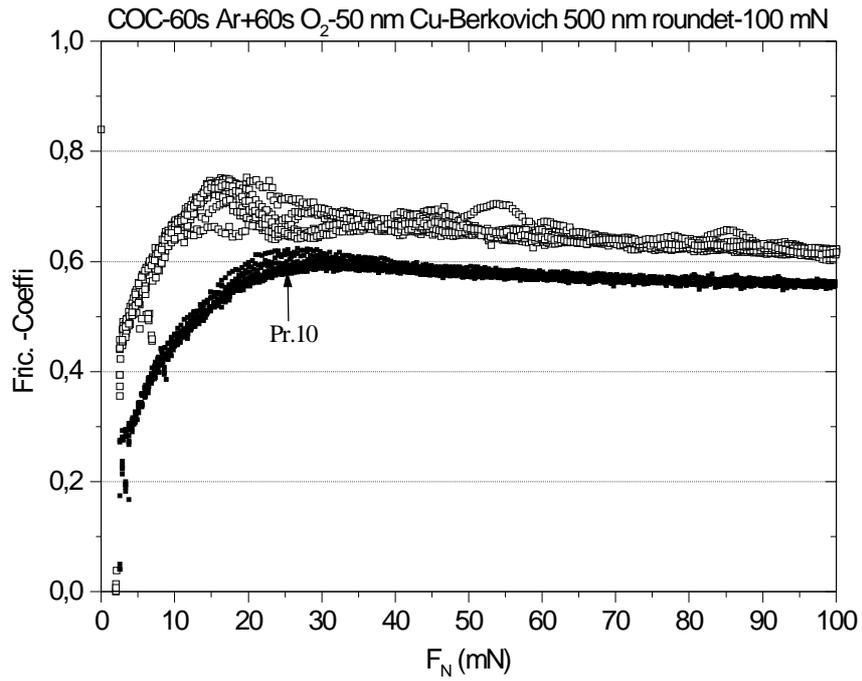
1. Reibungskoeffizienten (engl. frictional constant) als Funktion der Normalkraft ( $F_N$ )

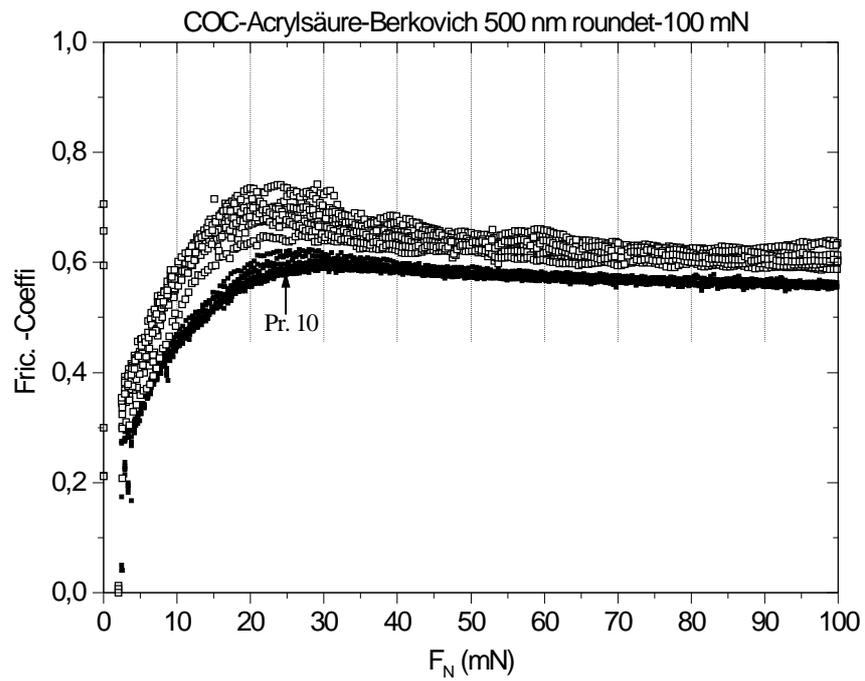




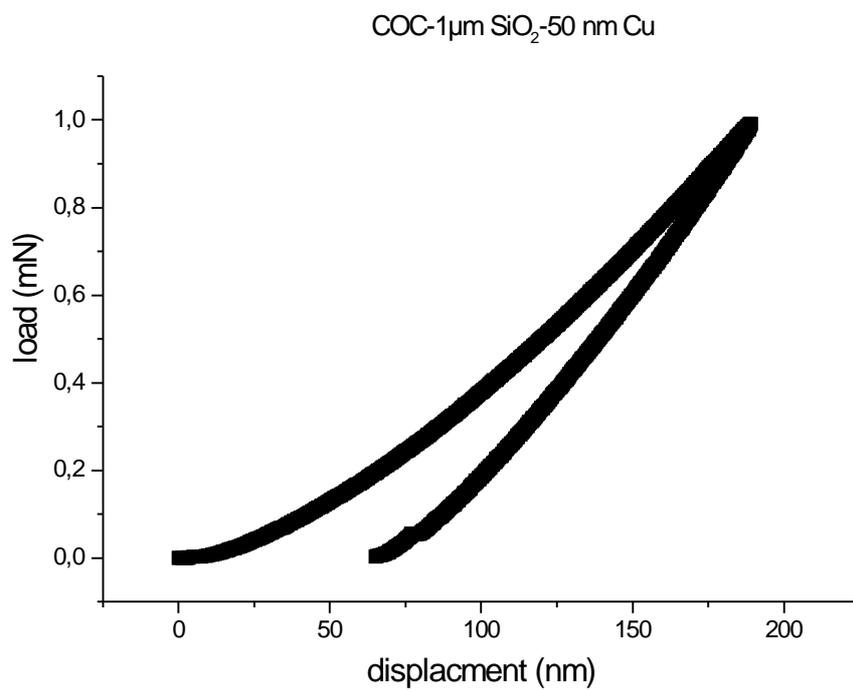


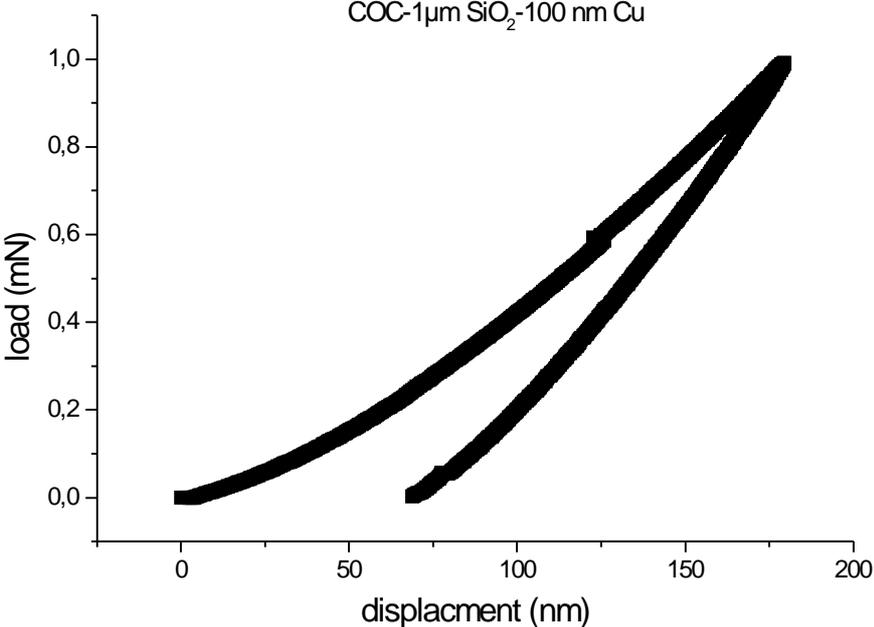
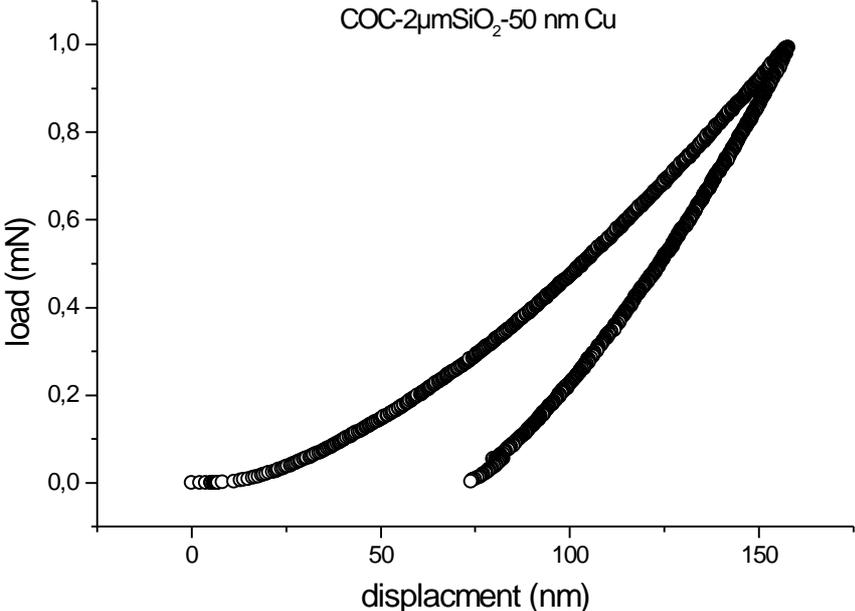


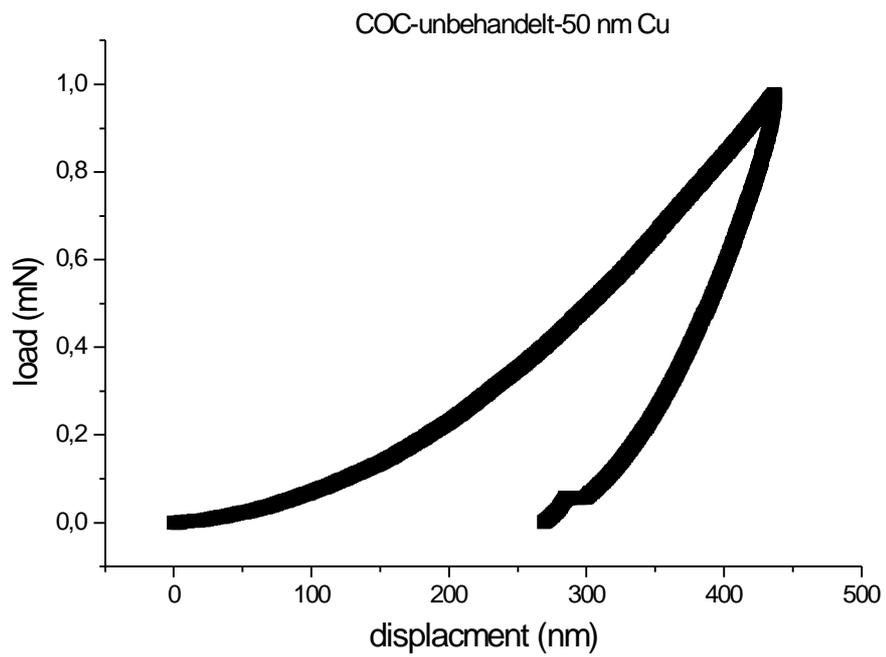
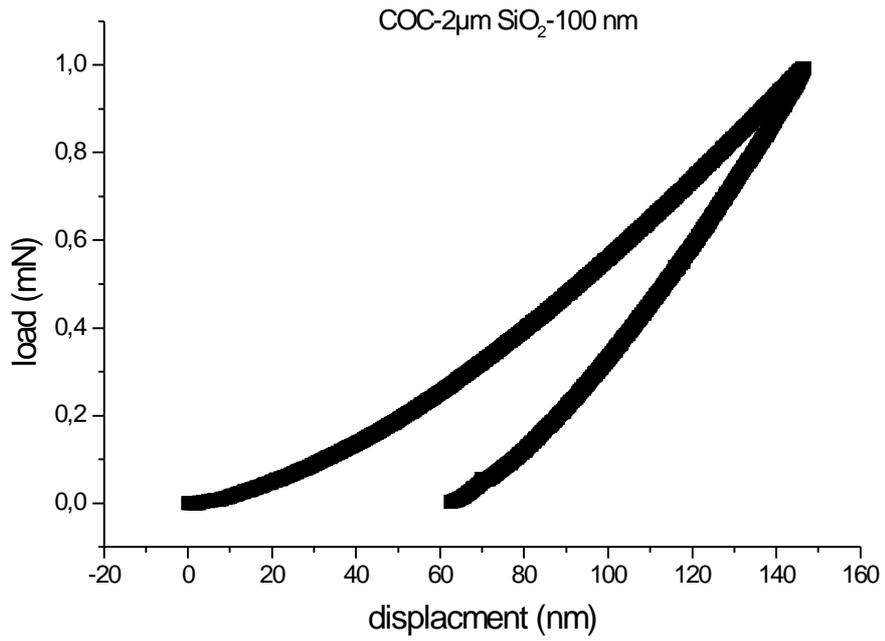


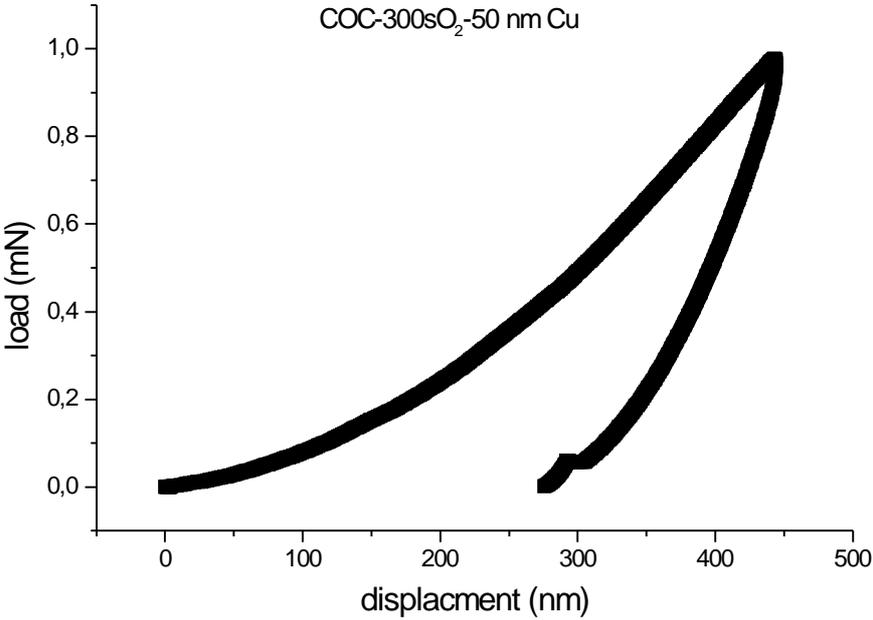
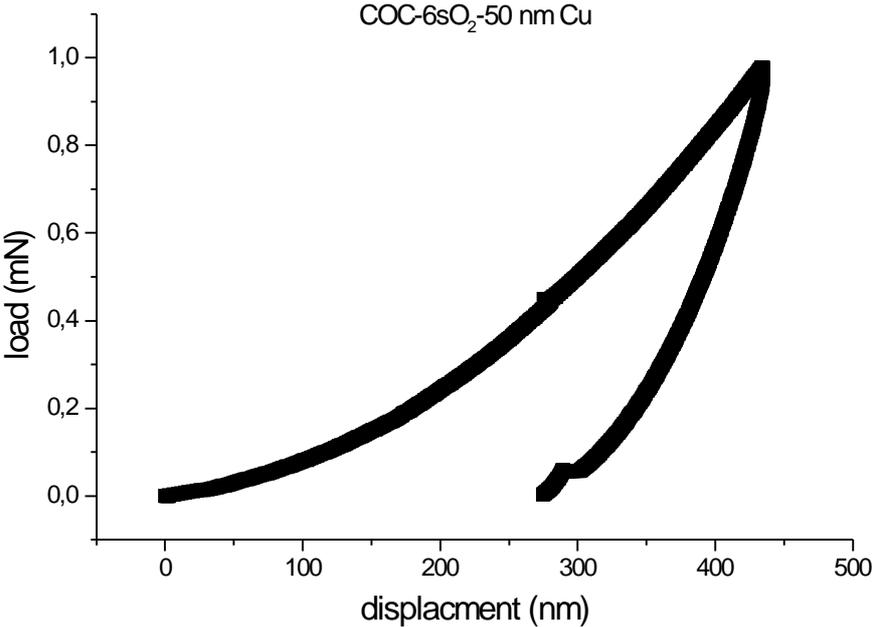


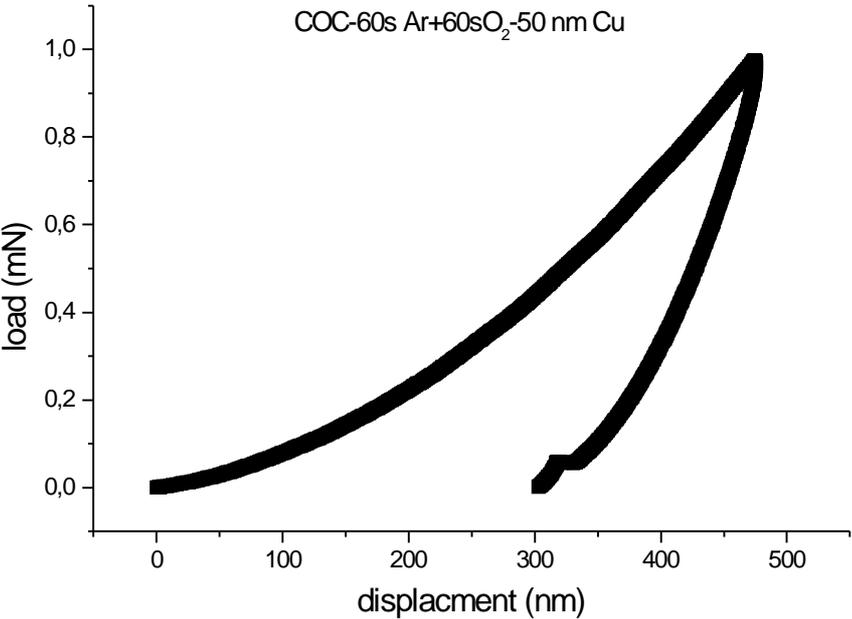
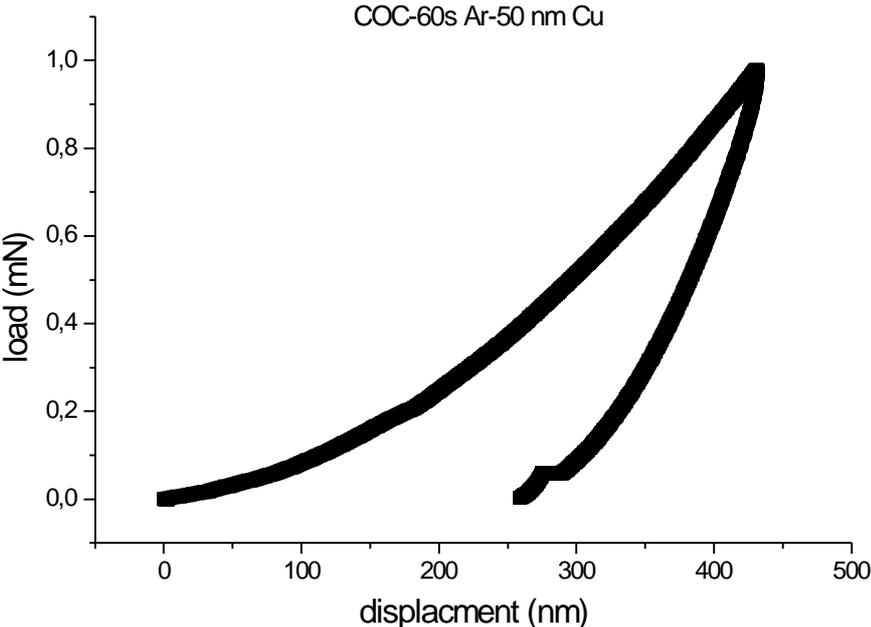
## 2. Kraft-Verteilungs- (engl. load-displacment) Kurven

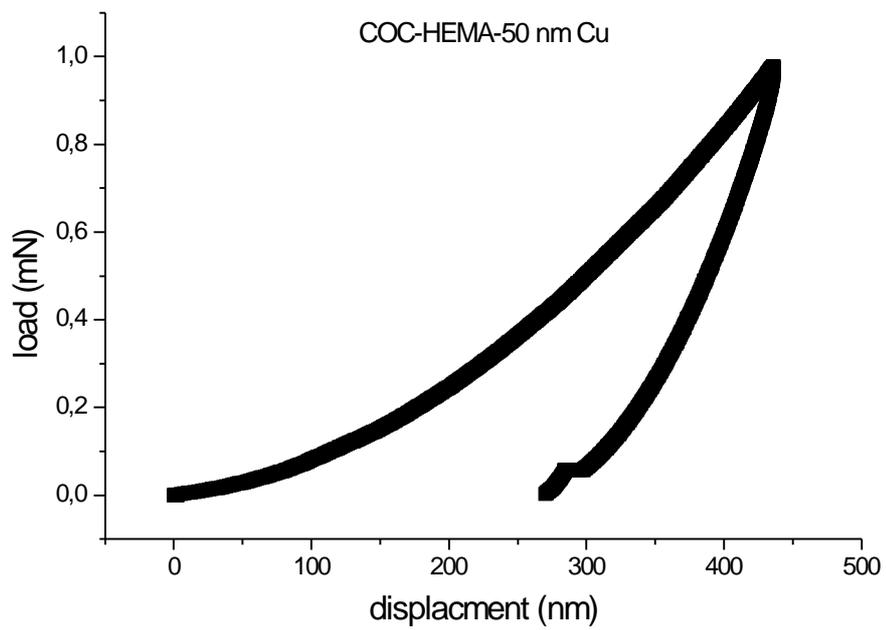
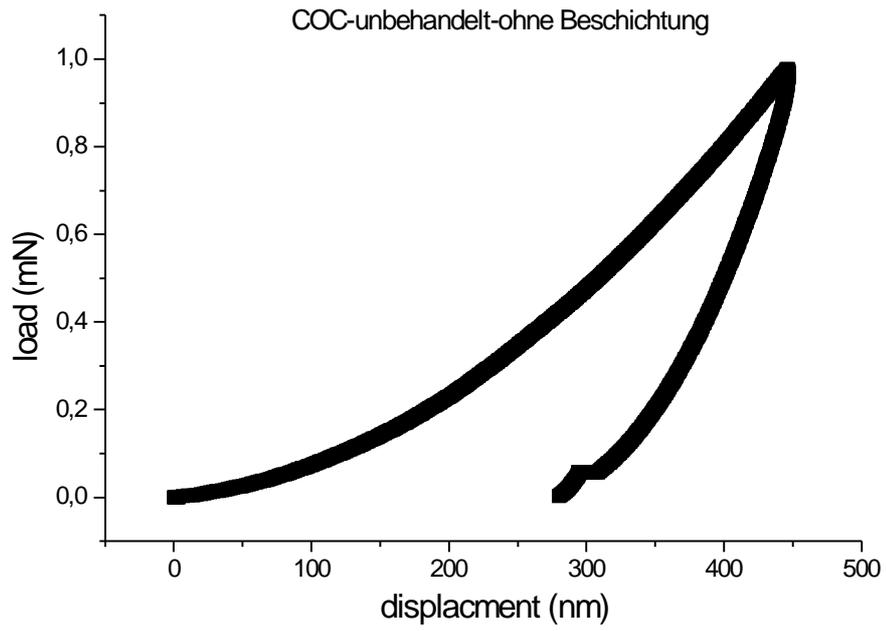


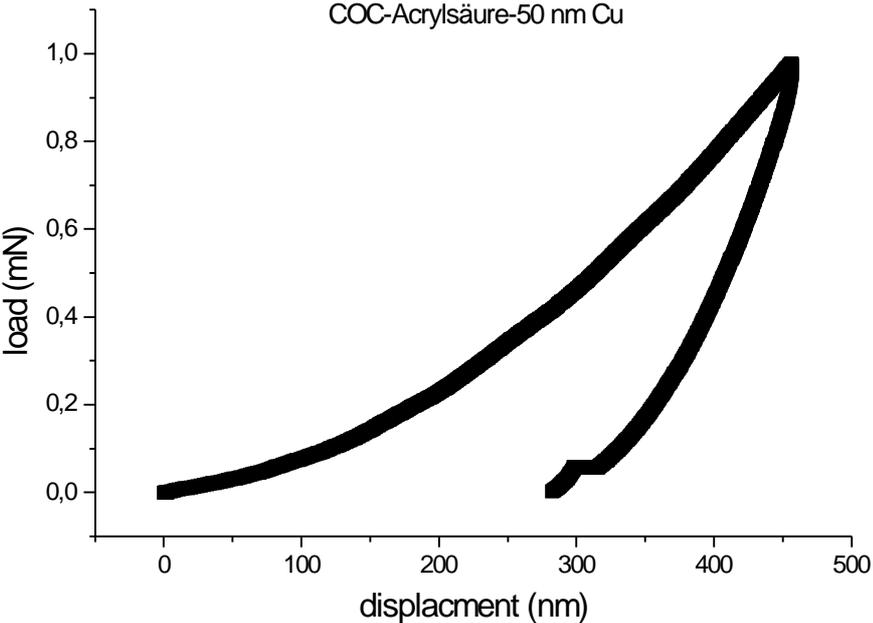




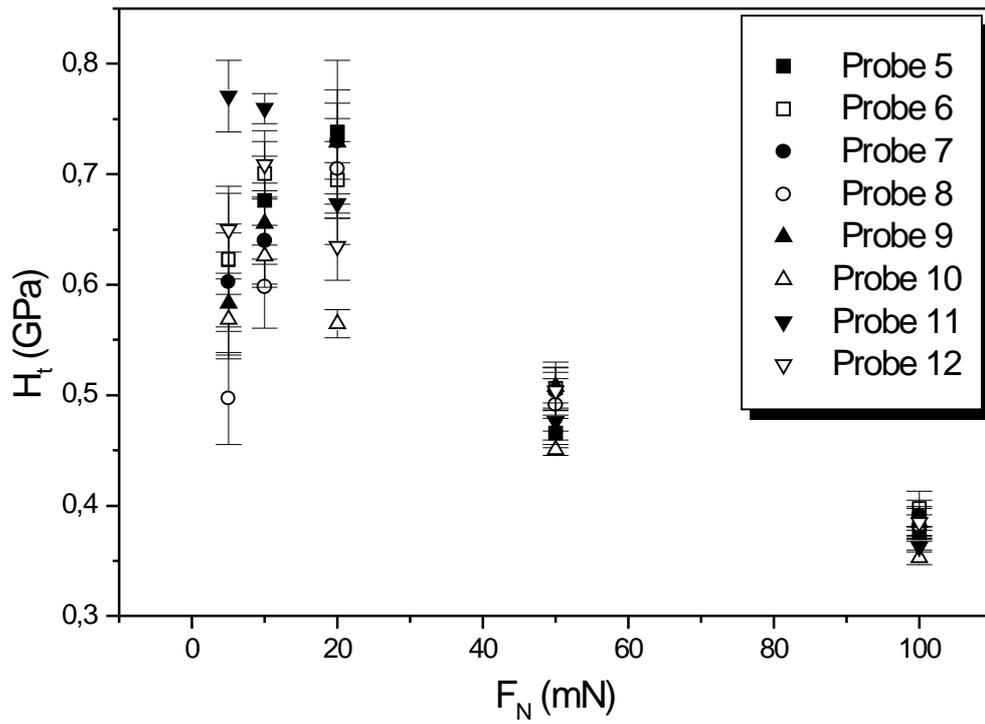




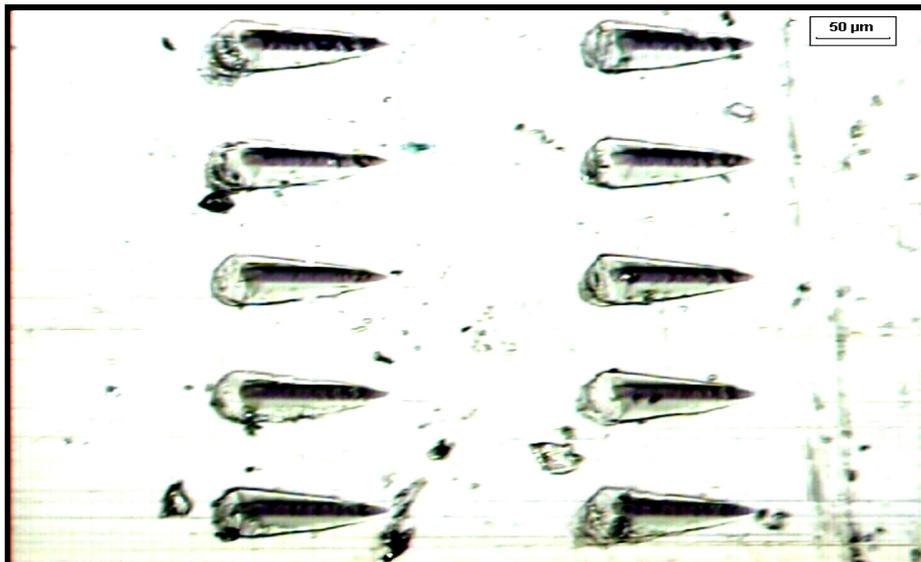




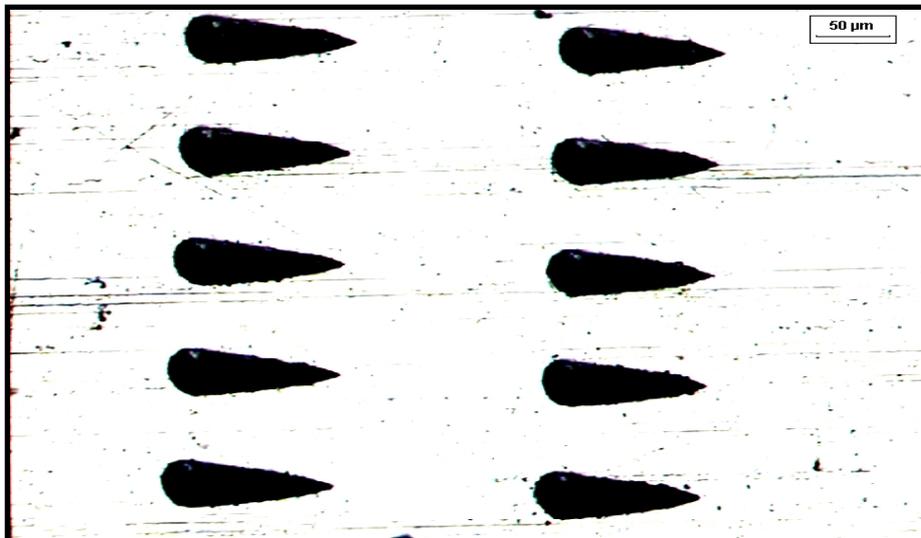
**3. Tangentiale Härte als Funktion der Normalkraft für alle Proben**



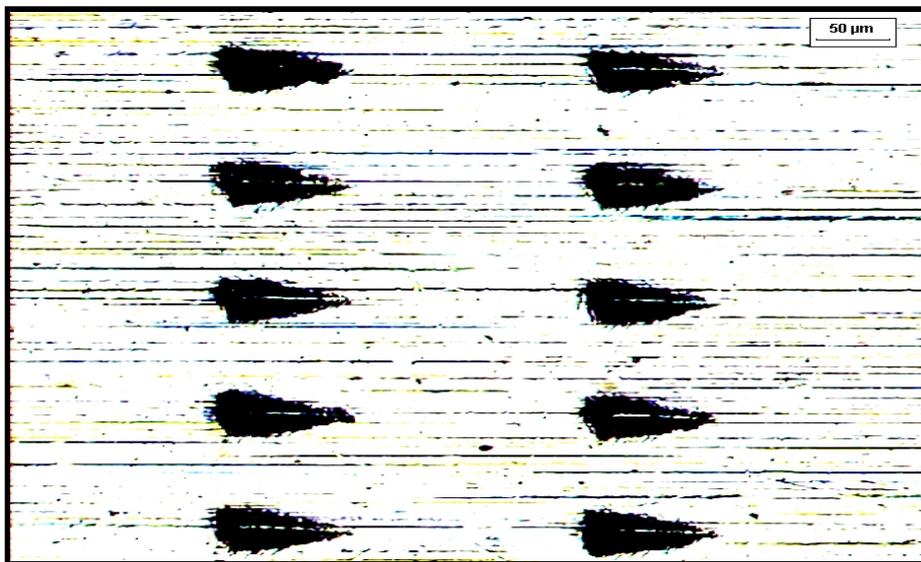
#### 4. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ritze



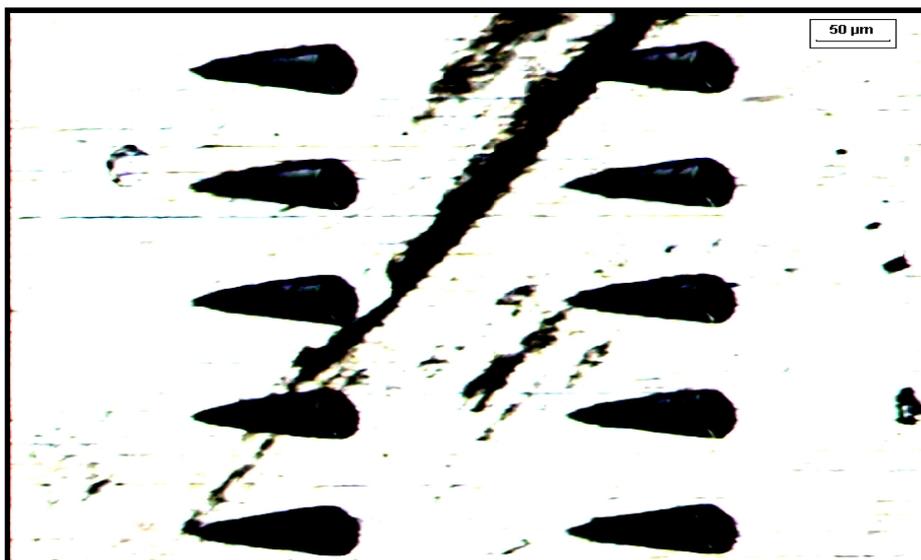
a) unbeschichtete COC 6017-Probe



b) 6sO<sub>2</sub>-plasmabehandelte Probe aus COC 6017



c) 1μm SiO<sub>2</sub>-Schicht auf COC 6017



d) HEMA auf COC 6017

Halle (Saale), 20.09.2005

### **Schriftliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Denica Nikolova, dass ich die Dissertation mit dem Titel "*Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund*" 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.

Denica Nikolova

## **Danksagung**

Bei Herrn Prof. Leps möchte ich mich für die Bereitstellung des Promotionsthemas, die Betreuung während meiner Zeit als Doktorandin und die vielen hilfreichen Diskussionen und Hinweise bedanken.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Radusch, der die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglicht hat und mich auch als mein zweiter Betreuer in allen Bereichen unterstützte.

An alle Mitarbeiter der Professur Oberflächentechnik richtet sich mein besonderer Dank für ihre fachliche und moralische Unterstützung während meiner Promotion. Besonders möchte ich Frau Dr. Dayss und Herrn Dr. Crimmann für die Hinweise bei der Durchführung meiner Versuche und die zahlreichen fachliche Gespräche danken.

Ich danke allen Mitarbeitern der Professur Kunststofftechnik für ihre Unterstützung bei meinen Versuchen - insbesondere Herrn Dr. Wutzler, Herrn Dr. Müller, Herrn Dipl.-Ing. P. Doschev.

Ich danke den vielen Mitarbeitern anderer Professuren des Fachbereichs Ingenieurwissenschaften für ihre fachliche Unterstützung bei der Durchführung meiner experimentellen Arbeiten. Insbesondere zu erwähnen sind hierbei Frau Dr. Funke (Professur Heterogene Polymere), Herrn Dr. Adhikari (Professur Allgemeine Werkstoffwissenschaft), Frau Dr. Krumova (Professur Allgemeine Werkstoffwissenschaft).

Die Nanoindentation-Untersuchungen wurden am Fachbereich Physik der Martin-Luther Universität durchgeführt. Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Meinhard für seine Unterstützung bei diesen Messungen und die hilfreichen Diskussionen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich herzlichst bei meinen Eltern und Freunden für die Unterstützung und die Rücksicht während der Anfertigung dieser Arbeit.

## LEBENS LAUF

### Persönliche Daten

Name Denica Tanieva Nikolova  
Geburtstag 14.06.1978  
Geburtsort Plovdiv, Bulgarien  
Familienstand ledig  
Staatsbürgerschaft Bulgarisch  
Anschrift Krienitz Str. 3a  
06130 Halle(Saale)

### Beruflicher Werdegang

seit 3/2002 Doktorandin an der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg  
Forschungsthema: *Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund*

7/2001-03/2002

Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Forschungsprojekt mit dem Thema: *Mechanische und Morphologische Untersuchungen von Polyurethan Schäumen-(PUR)*, Kooperation mit der Bayer AG

### Studium

09/1995-10/2000

Studium an der Universität für chemische Technologie und Metallurgie, Sofia, Bulgarien

05/2000-08/2000

Diplomarbeit, Anfertigung an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg zum Thema: *Mikroskopische Verfahren zur Kollagenuntersuchung auf synthetischen Polymer-Materialien*

10/2000

erfolgreicher Abschluss und Verleihung des akademischen Grades *Diplom-Chemieingenieur*, Spezialisierung *Kunststofftechnik*, Vertiefung Synthese von Lacken und Farben, Gesamtnote *sehr gut*

### Schulausbildung

09/1984-05/1987

Grundschule, in Plovdiv, Bulgarien, Abschluss: Mittlere Reife

09/1987-06/1995

Gymnasium, Saint und Saint Cyril Philosoph in Plovdiv, Bulgarien, Abitur

### Zusatzqualifikationen

Sprachenkenntnisse

Deutsch (sehr gut in Wort und Schrift)  
Englisch (sehr gut in Wort und Schrift)  
Russisch (gute Kenntnisse)  
Bulgarisch (Muttersprache)

Halle (Saale), 20.09.2005

Denica Nikolova

