

Plasmagestützte Aufdampfprozesse für die Herstellung haftfester optischer Beschichtungen auf Bisphenol-A Polycarbonat

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

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

von

Kerstin Lau
geboren am 22. Juni 1975 in Dresden

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. H. Graener

Gutachter: 1. Prof. Dr.-Ing. habil. Günther Leps
 2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Blasek

Halle (Saale), 27.09.06

verteidigt am 04.09.2006

urn:nbn:de:gbv:3-000010816

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010816>]

Inhalt

1	Einleitung.....	11
2	Aufgabenstellung.....	13
3	Stand der Technik.....	15
3.1	Materialeigenschaften von Polycarbonat	15
3.1.1	Chemischer Aufbau.....	15
3.1.2	Polycarbonat Makrolon® – Typen und ihre Anwendungsvorteile.....	16
3.1.3	Stabilität / Degradationsmechanismen.....	17
3.1.3.1	Hydrolyse.....	17
3.1.3.2	Thermolyse und thermische Oxidation.....	18
3.1.3.3	Photodegradation.....	18
3.1.3.4	Zusammenwirken der verschiedenen Degradationsmechanismen.....	24
3.1.3.5	Degradationstiefe der Photoreaktionen.....	25
3.1.4	Additivausrüstung handelsüblichen Polycarbonats.....	26
3.2	Wechselwirkungen zwischen Plasmen und Polymeren.....	28
3.2.1	Eigenschaften von Plasmen.....	28
3.2.2	Plasmaemission und Polymerabsorption.....	30
3.2.3	Wirkung von Plasmen auf Polymeroberflächen – speziell Polycarbonat.....	31
3.2.3.1	Reinigungswirkung.....	31
3.2.3.2	Ätzwirkung.....	32
3.2.3.3	Vernetzung.....	33
3.2.3.4	Chemische Modifizierung.....	35
3.2.3.5	Post-Plasma-Reaktionen und die Stabilität plasmabehandelter Oberflächen.....	35
3.3	Schichthaftung auf Polycarbonat.....	36
3.4	Optische Beschichtungen auf Polycarbonat.....	39
3.4.1	Verfahren zur Herstellung optischer Beschichtungen.....	39
3.4.2	Physikalische Dampfphasenabscheidung.....	40
3.4.3	Optikdesign	41
3.4.3.1	Optische Schichten.....	41
3.4.3.2	Interferenzschichtsysteme zur Entspiegelung von Oberflächen.....	41
3.4.4	Eigenschaften dielektrischer optischer Schichten.....	44
3.5	Adhäsion.....	46
3.5.1	Grundlagen der Adhäsion	46
3.5.2	Klassische Adhäsionstheorien	47
3.5.3	Adhäsion auf Polymer-Oberflächen.....	49
3.5.3.1	Kontaminations-Effekte.....	50
3.5.3.2	Weitere prozessspezifische Einflüsse auf die Oberflächen im Zusammenhang zur Schichthaftung.....	50
3.5.4	Verfahren der Adhäsionsprüfung.....	51
3.6	Kleben.....	53
3.6.1	Klebertechnik – Verfestigungsarten und Voraussetzungen für eine stabile Klebeverbindung.....	53
3.6.2	Enthftung von Haftklebstoffen.....	54

4	Experimentelle Grundlagen.....	57
4.1	Herstellung der Beschichtungen mittels Plasma-IAD.....	57
4.2	Analysemethoden – Spektroskopieverfahren	59
4.2.1	UV und VIS- Spektroskopie: Messung der Transmission und Reflexion.....	60
4.2.2	FTIR-Spektroskopie und Untersuchung der Barrierewirkung von Schichten .	61
4.2.3	TOF-SIMS.....	63
4.2.4	XPS.....	64
4.2.5	Vergleich der Leistungsfähigkeit der Spektroskopieverfahren zur Oberflächenanalyse	66
4.3	Analysemethoden – weitere Verfahren zur Oberflächenanalyse.....	66
4.3.1	Topographie der Oberflächen – Atomic Force Microscopy (AFM).....	66
4.3.2	Bestimmung der Schichtspannung.....	67
4.3.3	Kontaktwinkelmessung.....	67
4.4	Prüfverfahren für Beschichtungen zur Simulation anwendungsnaher Belastungssituationen für den Substrat-Schicht-Verbund.....	68
4.4.1	Tape-Test am Gitterschnitt.....	68
4.4.2	Schallemissionsanalyse (SEA).....	69
4.4.3	UV- und Klimabelastung.....	70
4.5	Probenherstellung.....	71
4.5.1	Untersuchung der Haftung verschiedener Schichtmaterialien auf unbehandeltem Polycarbonat.....	71
4.5.2	Schichthaftung nach verschiedenen Plasmavorbehandlungen.....	72
4.5.3	Herstellung von PC-Schichten auf Quarzglas durch Spin-Coating	72
4.5.4	TOF-SIMS-Analysen.....	72
4.5.4.1	Vergleich unbehandelter Polycarbonat-Substrate.....	72
4.5.4.2	Analyse von kontaminierten Polycarbonatoberflächen nach Plasmabehandlung.....	73
4.5.4.3	Analyse der Trennstelle enthafteter Schichten auf kontaminationsfreien PC-Oberflächen	74
4.5.5	Herstellungsparameter der Schichten zur Untersuchung des UV-Schutzes beschichteten Polycarbonats unter Anwendungsbedingungen.....	74
5	Ergebnisse und Diskussion.....	75
5.1	Haftungseigenschaften von Schichten auf Bisphenol-A Polycarbonat	75
5.1.1	Schichthaftung auf unbehandeltem Polycarbonat.....	75
5.1.1.1	Einfluss des Schichtmaterials und verschiedener Prozessparameter auf die Schichthaftung.....	75
5.1.1.2	Zusammenhang zwischen Bias-Spannung und Verdichtung der Schichtmaterialien.....	78
5.1.1.3	Schichtspannungen.....	79
5.1.1.4	Barrierewirkung der hochbrechenden Schichtmaterialien gegenüber Wasser.....	80
5.1.1.5	Zusammenfassung der Untersuchungen zur Schichthaftung auf unbehandeltem Polycarbonat.....	81
5.1.2	Einfluss von Plasmavorbehandlungen auf die Polycarbonatoberfläche.....	83
5.1.2.1	Schichthaftung auf Polycarbonat nach verschiedenen Plasmavorbehandlungen.....	83
5.1.2.2	Vergleich der plasmavorbehandelten Oberflächen mittels AFM.....	85

5.1.2.3	Vergleich der optischen Eigenschaften der plasmavorbehandelten Oberflächen mittels UV-VIS-Spektroskopie.....	86
5.1.2.4	Charakterisierung der unbeschichteten Substrate nach Plasmavorbehandlung mittels XPS.....	87
5.1.2.5	Oberflächenanalyse von unbehandelten Polycarbonatsubstraten mittels TOF-SIMS.....	88
5.1.2.6	Analyse der durch Silikonöl kontaminierten Polycarbonatoberflächen mittels TOF-SIMS an der Trennstelle nachfolgend aufgebrachtter enthafteter Schichten nach Plasmavorbehandlung.....	88
5.1.2.7	Analyse der Trennstelle schlecht haftender Schichten auf silikonölfreien Polycarbonatoberflächen mittels TOF-SIMS.....	89
5.1.3	Schlussfolgerungen zur Lösung der Problematik der Schichthaftung auf Polycarbonat.....	91
5.2	UV-Empfindlichkeit und UV-Schutz von Polycarbonat.....	95
5.2.1	Untersuchung der UV-Schutz-Wirkung verschiedener Schichtsubstanzen auf Polycarbonat unter UV – Globalstrahlung	95
5.2.1.1	Beschreibung der optischen Eigenschaften der hochbrechenden Schichtsubstanzen.....	95
5.2.1.2	Vergleich der UV-Schutzwirkung verschiedener hochbrechender Schichtmaterialien anhand der UV-induzierten Absorptionzunahme des Substrates (Globalstrahlung).....	98
5.2.1.3	Vergleich der UV-Schutzwirkung verschiedener hochbrechender Schichtmaterialien hinsichtlich der Schichthaftung der hochbrechenden Substanzen nach UV-Bestrahlung (Globalstrahlung).....	99
5.2.2	Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit des Polycarbonats gegenüber Global-UV-Strahlung mittels Bestrahlung durch Filtergläser.....	101
5.2.2.1	Langpass-Filter und ihre spektralen Eigenschaften.....	101
5.2.2.2	Ergebnisse der Global-UV-Bestrahlung von SiO ₂ -Schichten auf PC durch Filtergläser.....	102
5.2.2.3	Konsequenzen aus dem Vergleich zwischen den Ergebnissen der UV-Bestrahlung mit Langpass-Filtern und den spektralen Eigenschaften der hochbrechenden Schichtsubstanzen – speziell TiO ₂	102
5.2.3	Untersuchung des Schadensbildes durch UV-Strahlung an Polycarbonat mittels XPS an der Abriss-Stelle einer TiO ₂ -Schicht nach UV-bedingtem Haftversagen.....	103
5.2.4	Schlussfolgerungen zur Lösung der Problematik des UV-Schutzes für Polycarbonat.....	105
5.3	Schlussfolgerungen zur praktischen Umsetzung einer haftfesten optischen Beschichtung mit integrierter UV-Schutzwirkung auf Polycarbonat mittels Plasma-IAD.....	106
6	Tape-Test am Gitterschnitt – kritische Diskussion der Methode	107
6.1	Untersuchung der Schichtadhäsion mit anerkannten Methoden der Adhäsionsprüfung.....	107
6.1.1	Stirnabreißversuch nach DIN EN 24 624.....	107
6.1.2	Schallemissionsanalyse (SEA).....	109
6.2	Konstruktion eines Gerätes zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit des Tape-Tests am Gitterschnitt.....	111
6.3	Schlussfolgerungen zur Prüfung der Schichthaftung optischer Beschichtungen auf Polycarbonat.....	115

7	Zusammenfassung.....	117
8	Conclusion.....	121
9	Ausblick.....	125
10	Literatur.....	127
11	Anhang.....	135
11.1	Adhäsionstest – Patente.....	135
11.2	Tabellen der Ergebnisse zur Schichthaftung.....	136
11.3	XPS-Ergebnisse der verschiedenen Oberflächenbehandlungen.....	143
11.4	Ergebnisse der TOF-SIMS-Analysen.....	146

Abkürzungen, Formelzeichen, Symbole

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy)
AL	Automotive Lightning (Polycarbonat Makrolon® -Typ für Autoscheinwerfer)
APS	Advanced Plasma Source (Plasmaquelle der Leybold Optics GmbH)
AR	Entspiegelung (engl. Anti-Reflection)
at%	Atom-Prozent
CASING	„Crosslinking via Activated Spezies of Inert Gases“, ein plasma-bedingter Vernetzungseffekt auf Polymeroberflächen
cps	Ionenhäufigkeit je Sekunde (engl. counts per second)
CVD	Chemische Dampfphasenabscheidung (engl. Chemical Vapour Deposition)
ESV	Elektronenstrahlverdampfung
EUV	Spektralbereich des Extrem-UV
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GKW	Gitterkennwert (Tape-Test am Gitterschnitt)
Gl.	Gleichung
IR	Infraroter Spektralbereich
LQ	Lens Quality (Polycarbonat Makrolon® -Typ für optische Anwendung)
MW	Mikrowellen-Anregung (des Plasmas)
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVD	Physikalische Dampfphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition)
Plasma-IAD	Plasmaionen-gestützte Bedampfung (engl. Plasma-Ion Assisted Deposition)
QWOT	optische Dicke von einem Viertel der Design-Wellenlänge ($\lambda/4$, engl. quarter-wave optical thickness)
RF	Radiofrequenzanregung (des Plasmas)
THF	Tetrahydrofuran C ₄ H ₈ O (organisches Lösungsmittel)
TOF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry)
UV	Ultravioletter Spektralbereich
VIS	Sichtbarer Spektralbereich
VUV	Spektralbereich des Vakuum-UV
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)

Lateinische Buchstaben

$a_{\text{beschichtet}}$	linearer Anstieg des Wassergehaltes des beschichteten Polymers bei Feuchtlagerung
$a_{\text{unbeschichtet}}$	linearer Anstieg des Wassergehaltes des unbeschichteten Polymers bei Feuchtlagerung
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,10 \text{ nm}$
A_g	geometrische Oberfläche (Adhäsionsprüfung)
A_w	bei Bruch der Grenzfläche entstehende Oberfläche (Adhäsionsprüfung)
B_w	quantitativer Barrierewert einer Schicht
C1s	Bezeichnung für die erste (kernnahe) Elektronenschale des Kohlenstoffatoms
d	geometrische Dicke einer optischen Schicht
d_p	Durchmesser des Prüfstempels (Stirnabreißversuch)
D	Federkonstante
F_a	äußere Kraft, die in der Grenzfläche zur Überwindung der Haftung nötig ist
F_i	innere Kraft, die in der Grenzfläche zur Überwindung der Haftung nötig ist
F_F	Federkraft
F_P	Abreißkraft (Stirnabreißversuch)
$h \cdot \nu$	Photonenenergie
H	$\lambda/4$ -Schicht hochbrechenden Materials (high-index)
I_t	Intensität des transmittierten Lichts
I_r	Intensität des reflektierten Lichts
I_a	Intensität des absorbierten Lichts
I_s	Intensität des gestreuten Lichts
k	Extinktionskoeffizient
L	$\lambda/4$ -Schicht niedrigbrechenden Materials (low-index)
L1	Phenylsalicylat
L2	Dihydroxybenzophenon
L3	Zusammenfassung verschiedener Phenolverbindungen ... die drei Reaktionsprodukte der Photodegradation von PC nach <i>Rivaton</i>
$L_{x,y}$	Integrationslänge in x- bzw. y-Richtung (Ermittlung der rms-Rauheit)
M	$\lambda/4$ -Schicht mittelbrechenden Materials (medium-index)
n_0	Brechungsindex des Umgebungsmediums
n_1	Brechungsindex des reflektierenden Mediums
n_s	Brechungsindex der Schicht
n_{Sub}	Brechungsindex des Substrates
O1s	Bezeichnung für die erste (kernnahe) Elektronenschale des Sauerstoffatoms
r	Reflexionskoeffizient (Amplitudenverhältnis)
R	Reflexionsgrad (Intensitätsverhältnis)
R_{Substrat}	Krümmungsradius des Substrates im Grundzustand (Messung der Schichtspannung)
R_{Schicht}	Krümmungsradius des beschichteten Substrates (Messung der Schichtspannung)
rms	root mean square = Standardabweichung der Höhenmesswerte einer Oberfläche von der Referenzebene

s	Weg der Stauchung einer Feder
sccm	Standard-Kubikzentimeter (Einheit für den Volumenstrom der Gase)
t _{Substrat}	Substratdicke (Ermittlung der Schichtspannung)
t _{Schicht}	Schichtdicke (Ermittlung der Schichtspannung)
z	Ordnungszahl der Elemente
z(x, y)	Höhenwert an der Stelle (x,y) zur Ermittlung der rms-Rauheit
\bar{z}	arithmetischer Mittelwert aller Höhenwerte z(x,y)

Griechische Buchstaben

λ	Wellenlänge des Lichtes
$\lambda_{T=50\%}$	Lage der Absorptionskante
δ	Gangunterschied zweier interferierender Lichtwellen
σ_A	Abreißfestigkeit
σ_V	Verbundfestigkeit
σ_H	Haftfestigkeit
$\sigma_{Schicht}$	Schichtspannung

Chemische Symbole

Al	Aluminium
Ar	Argon
C	Kohlenstoff
CaF ₂	Kalziumfluorid
CH ₂ Cl ₂	Methylenchlorid, Dichlormethan
CO ₂	Kohlendioxid
H bzw. H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff bzw. Salzsäure
He	Helium
LaB ₆	Lanthanhexaborid
LiF	Lithiumfluorid
N bzw. N ₂	Stickstoff
Nb ₂ O ₅	Niob (V)-oxid
NH ₃	Ammoniak
O bzw. O ₂	Sauerstoff
SF ₄	Schwefel-Tetrafluorid
Si	Silizium
SiO	Siliziummonoxid
SiO ₂	Siliziumdioxid, Quarz
SO ₂	Schwefeldioxid
Ta ₂ O ₅	Tantal (V)-oxid
Ti	Titan
TiO	Titan (II)-oxid
TiO ₂	Titandioxid bzw. Titan (IV)-oxid
Ti ₃ O ₅	Titan (III, IV)-oxid
ZrO ₂	Zirkondioxid

1 Einleitung

Polymerwerkstoffe nehmen einen zunehmend hohen Marktanteil auf dem Gebiet optischer Komponenten ein, da sie aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften sowohl in der Herstellung als auch im Gebrauch gegenüber Glas als traditionellem optischem Material neue Perspektiven eröffnen.

Ein wichtiger Schwerpunkt ist die Automobilindustrie, weil z.B. der Ersatz gläserner Autoscheiben durch Kunststoffmaterialien eine Gewichtseinsparung der gesamten Karosserie ermöglicht und damit eine Chance zur Senkung des Kraftstoff-Verbrauches darstellt. Ein zusätzlicher Nutzen ist dabei der Gewinn größerer Designfreiheit. So erlaubt Kunststoff z.B. im Bereich der Scheinwerfer oder Display-Ausstattung die Realisierung neuer Formen, die mit mineralischem Glas fertigungstechnologisch nicht möglich wären.

Polycarbonat ist einer der attraktivsten dafür in Frage kommenden Polymerwerkstoffe. Seine physikalischen Eigenschaften vereinen eine hohe Transparenz mit sehr guter Steifigkeit, Schlagzähigkeit und Bruchsicherheit, Hitzestabilität und Wasserbeständigkeit – eine Kombination, die sowohl den strengen Sicherheitsrichtlinien der Automobil-Branche genügt als auch eine Anwendung in der Ophthalmologie und für Sicherheitsverschiebungen und Schutzbrillen ermöglicht.

Polycarbonat hat zwei Nachteile, mit denen es sich aber nicht wesentlich von anderen Polymeren unterscheidet – seine kratzempfindliche Oberfläche und die Vergilbungseigenschaften unter dem Einfluss natürlichen Sonnenlichts. Gegen letzteres werden dem Rohmaterial UV-Absorber zugesetzt, die die Energie des auftreffenden UV-Lichts ihrerseits für chemische Reaktionen nutzen, so dass sie gewissermaßen als „Opfer-substanzen“ dem Polycarbonat in Abhängigkeit ihrer Konzentration über eine bestimmte Lebensdauer zum Schutz vor den schädlichen Einflüssen des UV-Lichtes verhelfen. Allerdings befindet sich ausgerechnet an der Polymeroberfläche – dem Bereich, an dem die gesamte Strahlungsenergie auftrifft – eine geringe Konzentration dieser Absorbersubstanzen, da diese in der Polymermatrix verteilt vorliegen. Demzufolge ist der Schutz des Werkstoffes an seiner Oberfläche gering [1].

Für den Einsatz als optische Komponenten werden Polycarbonatflächen entspiegelt, um die Reflexion an ihrer Oberfläche zu verringern und damit den Transmissionsgrad des gesamten optischen Systems zu verbessern. Diese Funktion wird durch die Beschichtung mit Interferenzschicht-Systemen erreicht. Da auch gegen die Kratzempfindlichkeit der Polycarbonatoberflächen Beschichtungen angewandt werden müssen, ist die Kombination beider zu kratzfesten Antireflexbeschichtungen naheliegend.

Die Funktionalität optischer Komponenten liegt in ihrer Oberflächengestalt und -qualität, so dass für kratzfeste Antireflexschichten nur technologische Verfahren in Frage kommen, die diese ohne Beeinträchtigung durch die Beschichtung wiedergeben. Speziell in der Präzisionsoptik ist es nicht zulässig, dass eine Beschichtung die Oberflächengestalt auf interferometrisch nachweisbarem Level verändert [2]. Diesen hohen Qualitätsanspruch an Beschichtungen erfüllen Aufdampfverfahren. Klassische Aufdampfverfahren sind allerdings meist mit so hohen Prozesstemperaturen verbunden, dass sie sich nicht für Kunststoffsubstrate eignen. Die optische Beschichtung von Polymeren wurde erst durch den Einsatz von Niedertemperatur-Plasmaverfahren ermöglicht.

Die Verknüpfung von Aufdampfverfahren und Plasmatechnik bietet viele Vorteile, z.B. im Hinblick auf eine mögliche Plasmavorbereitung direkt vor der Beschichtung im gleichen Reaktor. Plasmatechnologien sind ein nach wie vor expandierender Wirtschaftsbereich, da sie sowohl technisch leistungsfähig und vielseitig als auch ökonomisch attraktiv und umweltfreundlich sind [3]. Einer ihrer Hauptvorteile ist, dass sie keine schädlichen Abfallprodukte verursachen und keine giftigen oder gefährlichen Flüssigkeiten oder Gase benötigen oder hervorbringen, so dass auch kritische Entsorgungsprozeduren keine Rolle spielen. Normalerweise sind die Reaktionsprodukte solcher Prozesse nur CO, CO₂ und Wasserdampf, von denen keines in toxischen Mengen auftritt [3].

Der derzeitige Stand der Technik hinsichtlich der Beschichtung von Polycarbonat mittels plasmaunterstützter Aufdampfverfahren weist mehrere noch nicht gelöste Probleme auf, deren zwei wichtigste sind: Unzulänglichkeiten in der Schichthaftung [2] und die UV-Sensitivität der Oberflächen [1].

Der Aspekt der Schichthaftung ist eine zentrale Anforderung, die der Endanwender beschichteter Kunststoffoptiken an das Produkt stellt. Die Anwendung optisch beschichteten Polycarbonats im Automobilbereich bzw. als Displayabdeckung in weiteren Endanwender-Märkten scheitert zum Teil bisher noch an mangelnder Schichthaftung, die dann zum Versagen des Substrat-Schicht-Verbundes unter verschiedenen anwendungsnahen Klimabedingungen führt.

Aus diesen Gründen wurde die haftfeste Beschichtung von Polycarbonat mittels plasmaunterstützter physikalischer Dampfphasenabscheidung zum Gegenstand dieser Dissertation gewählt, deren Ergebnisse die Eigenschaften des Materialverbundes aus Polycarbonatsubstrat und Beschichtungsmaterial verbessern sollen.

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Realisierung einer haftfesten optischen Beschichtung auf Bisphenol-A Polycarbonat durch plasmaunterstützte Vakuumbedampfung (Plasma-IAD-Technologie).

Die wesentliche Aufgabe dieser Beschichtung ist die Entspiegelung der Oberfläche. Darüber hinaus soll die Integration einer UV- Schutzwirkung in diese optische Beschichtung realisiert werden, um die transparenten Polymeroptiken vor UV-Bestrahlung unter Anwendungsbedingungen zu schützen.

Dafür ist der spektrale Bereich zu ermitteln, vor dessen Strahlung Polycarbonat geschützt werden muss, um sowohl seine optische Qualität als auch die Haftung seiner Beschichtung auch über lange Anwendungszeiträume hinweg gewährleisten zu können.

Die Haftfestigkeit der plasmaunterstützt gedampften Schichten auf Polycarbonat ist problematisch und soll im Rahmen dieser Arbeit verbessert werden. Zu diesem Zweck sollen durch verschiedene Prozessbedingungen und Plasmavorbehandlungen des Polycarbonatsubstrates unterschiedliche Fälle des Haftversagens der Schichten simuliert werden.

In Abstimmung mit den theoretischen Grundlagen der Oberflächenreaktionen an Polycarbonat unter Einfluss spezieller Expositionsbedingungen – wie z.B. kurzwelliger Strahlung oder Plasmaionen-Beschuss – sind die Mechanismen der haftfesten Anbindung der Beschichtung an das Polymer zu untersuchen.

Besonderes Augenmerk gilt dabei der Frage, wie sich die Schadensbilder von UV-bedingtem Haftversagen in der Anwendung von denen des direkt nach der Fertigung auftretenden Haftversagens der Schichten unterscheiden. Die zu untersuchenden Oberflächenveränderungen bzw. -zustände werden mittels moderner Analysemethoden – wie z.B. AFM, XPS oder TOF-SIMS – experimentell zugänglich und unter Einbeziehung der theoretischen Grundlagen ausgewertet.

Daraus folgend wird als Ergebnis dieser Arbeit neben dem optimierten Substrat-Schicht-Verbund zwischen Polycarbonat und einer haftfest aufzubringenden UV-Schutz-Beschichtung eine Optimierung der Prozessführung der Plasma-IAD-Technologie angestrebt, die speziell auf Polycarbonatsubstrate abgestimmte Grundsätze erfüllt.

Auf dem Gebiet der optischen Beschichtungen ist der Tape-Test am Gitterschnitt nach Norm DIN EN ISO 2409 als Prüfmethode für die Haftfestigkeit von Schichten in der Praxis weit verbreitet, obwohl er wesentliche Nachteile vor allem in Bezug auf die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse aufweist. Deshalb soll die Adhäsion der in dieser Arbeit untersuchten Schichten auf Polycarbonat anhand anerkannter Adhäsionsprüfverfahren untersucht und mit den Ergebnissen des Tape-Tests am Gitterschnitt verglichen werden.

Die Prüfmethode des Tape-Tests am Gitterschnitt stellt einen praxisnahen und schnellen Test dar, der für die Anwendung speziell im Bereich optischer Schichten auf Polymer-substraten optimiert werden soll. Der subjektive Einfluss des Prüfers ist dabei zu minimieren. Die dafür erforderliche Gerätekonstruktion soll gleichzeitig eine Verstärkung der Prüfung und eine deutlich verbesserte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleisten.

3 Stand der Technik

3.1 Materialeigenschaften von Polycarbonat

Erste aromatische Polycarbonate wurden bereits 1898 (Einhorn) bzw. 1902 (Bischoff und Hedenström) entwickelt, waren damals allerdings noch nicht in üblichen Lösungsmitteln löslich und auch praktisch noch nicht verwertbar. Erst Dr. Hermann Schnell gelangte für die Bayer AG zu technisch brauchbaren aromatischen Polycarbonaten, 1953 wurde das Patent auf Polycarbonat Makrolon[®] erteilt und 1958 begann die großtechnische Produktion. Erste Produktanwendungen waren z.B. die hauchdünne und extrem reißfeste Polycarbonatfolie Makrofol[®], die unter anderem bei Agfa für die Herstellung von Filmen genutzt wird [4]. Unabhängig davon entdeckte D.W. Fox von General Electrics bei Versuchen mit Polyesterharzen durch Zufall, dass sich in einer Flasche eine durchsichtige Masse gebildet hatte, aus der der Rührstab nicht mehr herausgezogen werden konnte – nach Zertrümmern der Flasche war der Kunststoffkörper so zäh, dass er nicht mit Hammerschlägen zerkleinert werden konnte. Diese Entdeckung war die Grundlage für Polycarbonat Lexan[®], das General Electrics 1973 auf den Markt brachte [5].

3.1.1 Chemischer Aufbau

Polycarbonat ist das Produkt einer Polykondensationsreaktion. Zuerst wird aus Phenol und Aceton Bisphenol hergestellt. Dieses wird dann umgeestert, und zwar entweder mit Diphenylcarbonat bei hohen Temperaturen unter Phenolabspaltung oder durch Lösen des Bisphenol A in Pyridin und nachfolgendem Umsetzen mit Phosgen unter Mitwirkung von Lösungsmitteln. Die Strukturformel des resultierenden Polycarbonats ist in Abb. 3-1 ersichtlich. Bei der Polykondensationsreaktion zwischen Bisphenol A und Phosgen entsteht als weiteres Reaktionsprodukt HCl [6].

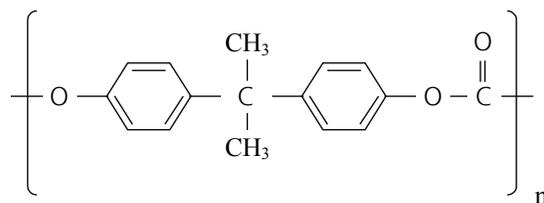


Abb. 3-1: Poly-(Bisphenol-A-Carbonat) [7]

Um die erwünschten Anwendungseigenschaften zu erreichen, werden viele verschiedene funktionelle Zusatzstoffe hinzugefügt, die vor allem die thermooxidative Schädigung und die Photooxidation des Polycarbonats unterbinden sollen. Gegen die Vergilbung des Materials im geschmolzenen Zustand bzw. während der Verarbeitungsprozesse werden z.B. Phosphite und Phosphonite eingesetzt, gegen die Photooxidation in der späteren Anwendungssituation gehören verschiedenartige UV-Absorber zur standardmäßig erhältlichen Additivausrüstung. Eine weitere praktikable Lösung ist der Zusatz optischer Aufheller, der die visuelle Wahrnehmung der Vergilbung des Polycarbonats verringert [5].

3.1.2 Polycarbonat Makrolon® – Typen und ihre Anwendungsvorteile

Die in dieser Arbeit untersuchten Polycarbonatsubstrate stammen ausschließlich aus der Typenreihe Makrolon® der Bayer AG, basierend auf Bisphenol-A-Polycarbonat. Polycarbonat bietet vielseitige Vorteile für verschiedenste Anwendungen. Die unterschiedlichen Makrolon®-Typen werden durch eine vierstellige Kennzahl bezeichnet, deren erste beiden Ziffern die Molekülmasse des Polymers bezeichnen (in 1000 g/mol) und damit Auskunft über seine Kettenlänge geben. Daraus folgend kann auch eine grobe Einteilung der Fließfähigkeit des Werkstoffes im Spritzgießprozess erfolgen. Polycarbonat ist ein amorpher Thermoplast, welcher nach dem Spritzgießprozess die vorteilhaften Eigenschaften der Festigkeit, Steifigkeit und Härte sowie Zähigkeit und Bruchfestigkeit besitzt.

Viskosität	Makrolon®-Typ	Additivausrüstung	Anwendungsschwerpunkte
Niedriger viskos	22xx	Variabel je nach Anwendung	CD-Spritzguss (extrem kurze Taktzeiten)
	LQ 2647	Mit UV-Stabilisator und Formtrennmittel	Lens Quality → optische Bauteile; 26xx ist das niedrigmolekularste Linsenmaterial
	AL 2647		Automotive Lightning → Automobil-Scheinwerfer
Mittelviskos	2805	Mit Formtrennmittel	Schutzbrillen, Helmvisiere, Verschiebungen, Leuchtenabdeckungen,
	2807	Mit UV-Stabilisator und Formtrennmittel	-reflektoren und -gehäuse, elektr. Schalter, Steckdosen, Sicherungen,
	2808	additivfrei	Gehäuse für Haushaltsgeräte, Auto-Innenleuchten, Verkehrszeichen, Nahrungsmittelcontainer, Schokoladenformen
Höher viskos	3xxx	Variabel je nach Anwendung	Kein Spritzguss, ab 31xx Extrusionsverfahren

Tabelle 3-1: Polycarbonat Makrolon® -Typenreihen und ihre Anwendungsschwerpunkte

Durch eine individuelle Additivausrüstung können die PC-Typen aus Tabelle 3-1 an spezielle Anwendungsanforderungen angepasst werden. So entstanden z.B. Typ 2858 mit einer erhöhten Heißwasser-Beständigkeit für Anwendungen im Lebensmittelkontakt oder Typ 2865 mit einer gegenüber 2805 herabgesetzten Brennbarkeit.

Die in Tabelle 3-1 beschriebenen Polycarbonat-Typen des Molekülmassebereichs 26 bis 28 haben die in Tabelle 3-2 dargestellten physikalischen Eigenschaften [8, 9].

Eigenschaft	Wert
Glasübergangstemperatur [°C]	145
Wärmeformbeständigkeit [°C] (für Formteilbelastung von 0,45 MPa)	136
Brechungsindex nach ISO 489/ Methode A ($\lambda = 589 \text{ nm}$)	1,587
Kugeldruck-Härte [N/mm ²]	115
Durchstoß-Maximalkraft [N] bei 23°C und 2 mm Dicke	5400
Dichte [kg/m ³] bei 23°C	1200
Wasserdampfdurchlässigkeit [g/m ² ·d], (gemessen an 100 µm dicker Folie)	15
Permeabilität für Gase	H ₂ , CO ₂ , SO ₂ , He, Ethylenoxid
Chemikalienbeständigkeit gegen	die meisten Säuren, neutrale und saure Salzlösungen, viele Fette und Öle, gesättigte aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkohole (Ausnahme: Methylalkohol)
Unbeständig gegen Chemikalien	Methylalkohol, Laugen, Ammoniakgas und dessen Lösungen und Amine
Löslichkeit in	vielen technischen Lösungsmitteln, Anquellen durch Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff

Tabelle 3-2: Physikalische Eigenschaften von mittelviskosem Polycarbonat Makrolon® LQ 2647 [8, 9]

3.1.3 Stabilität / Degradationsmechanismen

Polycarbonat ist einer der chemisch stabilsten handelsüblichen Kunststoffe, aber unter verschiedenen Bedingungen trotzdem anfällig gegen unterschiedliche Degradationsmechanismen, z.B. Thermolyse, Thermoxydation, Hydrolyse und Photolyse bzw. Photoxydation. Deren Wirkmechanismen wurden z.B. von *Factor* [7] detailliert untersucht und werden im Folgenden näher erläutert.

3.1.3.1 Hydrolyse

Die Neigung des Polycarbonats, mit Wasser zu reagieren, spielt in der Herstellung (z.B. im Schmelzprozess) und auch in der Anwendung an normaler Atmosphäre bzw. Luftfeuchtigkeit eine Rolle. Sowohl saure als auch basische Verbindungen wirken dabei als Katalysator, der Reaktionsweg ist in Abb. 3-2 dargestellt.

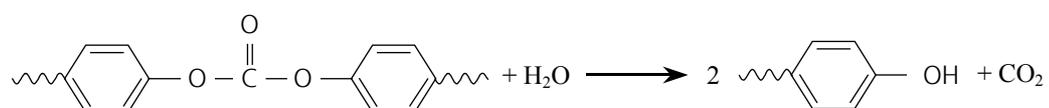


Abb. 3-2: Sauer und basisch katalysierte Hydrolysereaktion von Bisphenol-A Polycarbonat [7]

Die Hydrolysereaktion von PC wird durch folgende Faktoren vermieden [7]:

- Vor dem Extrusionsprozess sollte das Polycarbonat-Granulat möglichst frei von sauren oder basischen Rückständen sein und auf einen Wassergehalt von $< 0,05$ m% getrocknet werden.
- Die verwendeten Stabilisatoren (siehe Abschnitt 3.1.4 zur Additiv-Ausrüstung von PC) müssen selbst neutral und hydrolytisch stabil sein.
- Für Anwendungen, bei denen eine gute hydrolytische Stabilität benötigt wird, empfiehlt sich die Zugabe eines Puffersystems in das Polycarbonat.

3.1.3.2 Thermolyse und thermische Oxidation

Das Heizen von Polycarbonat über eine Temperaturregion von $220\text{ °C} - 340\text{ °C}$ hinaus führt zur Verringerung der Molekülmasse und zu Gelbildungsreaktionen, als Reaktionsprodukte dieser Thermolyse-Reaktionen werden u.a. signifikante Mengen CO_2 und Phenol beschrieben [7].

Die thermische Oxidation von Polycarbonat führt hingegen zu einer zeit- und temperaturabhängigen Vergilbung, die aus mehreren parallel ablaufenden chemischen Prozessen besteht. Beteiligt sind:

- eine Oxidation der Methylgruppen,
- säurekatalysierte Fries-Umgruppierungsreaktionen, deren Reaktionsprodukte Salicylat-Verbindungen sind,
- eine Hydrolysereaktion der Carbonatgruppen, die zur Entstehung von Phenol-Endgruppen führt. Diese Phenol-Endgruppen können sich wiederum oxidativ miteinander verbinden und dabei Dimer-Produkte bilden oder selbst Degradationsprozesse durchlaufen, deren Reaktionsprodukte ebenfalls nicht stabil sind und weitere Reaktionen eingehen.

Das Ergebnis dieser Reaktionen ist in jedem Fall eine Vergilbung des Polycarbonats, die als negative Veränderung seiner Gebrauchseigenschaften zu vermeiden ist [7].

3.1.3.3 Photodegradation

Die Degradationsmechanismen von Polycarbonat infolge von UV-Bestrahlung sind in ihrem Verlauf abhängig vom Wellenlängenbereich der Bestrahlung und von der Anwesenheit von Sauerstoff im umgebenden Medium. Es sind mindestens vier verschiedene Prozesse daran beteiligt [7]:

- Photo-Fries-Umordnungsreaktionen und Fragmentierungs- bzw. Kopplungsreaktionen, die wahrscheinlich die Hauptquelle freier Radikale sind, die wiederum zu photolabilen Oxidationsprodukten führen, z.B. Hydroperoxide und aromatische Ketone
- Photooxidation der Methylgruppen in β -Stellung
- Ringoxidation
- Angriff der Phenol-Endgruppen auf die aromatischen Ringe des Polycarbonats

Factor [7] erkannte die komplexen Degradationsprozesse von Bisphenol-A Polycarbonat unter natürlicher Bewitterung als eine Kaskade von Reaktionen, wobei die Photo-Fries-Reaktion verantwortlich ist für die initiale Bildung der freien Radikale, die dann zur Bildung der photolabilen Oxidationsprodukte wie Hydroperoxiden und aromatischen Ketonen führt. Als Hauptursache für die Vergilbung kommt demnach hauptsächlich die Seitenkettenoxidation in Frage.

All diese chemischen Reaktionen wurden von einer französischen Forschergruppe um *Agnès Rivaton* seit Beginn der 80er Jahre intensiv erforscht und detailliert dokumentiert [10, 11, 12, 13]. Die vielfältigen Reaktionspfade zeigten sich dabei als stark abhängig von der Spektralverteilung der anregenden Lichtquelle und von der Anwesenheit von Sauerstoff. Deshalb werden folgende Reaktionsschwerpunkte hinsichtlich der Expositionsbedingungen unterschieden:

- Photolyse bei $\lambda = 254$ nm im Vakuum
- Photooxidation bei $\lambda = 254$ nm
- Photolyse bei $\lambda \geq 310$ nm im Vakuum
- Photooxidation bei $\lambda \geq 310$ nm,

deren Hauptmerkmale im Folgenden zusammengefasst sind.

a) Photolyse bei $\lambda = 254$ nm im Vakuum

Die chemische Reaktion bei kurzweiliger Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) im Vakuum ist nach *Rivaton et al.* [11] eine Photo-Fries-Umlagerungsreaktion, deren Beginn unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff abläuft. Diese Initialreaktion ist der Ausgangspunkt aller auch unter anderen Expositionsbedingungen ablaufenden Degradationsprozesse, da sie zur Bildung von Radikalen und von photolabilen Reaktionsprodukten führt. Diese sind auch zeitverzögert jederzeit in der Lage, weitere Reaktionen einzugehen, sobald eine Anregung dazu erfolgt.

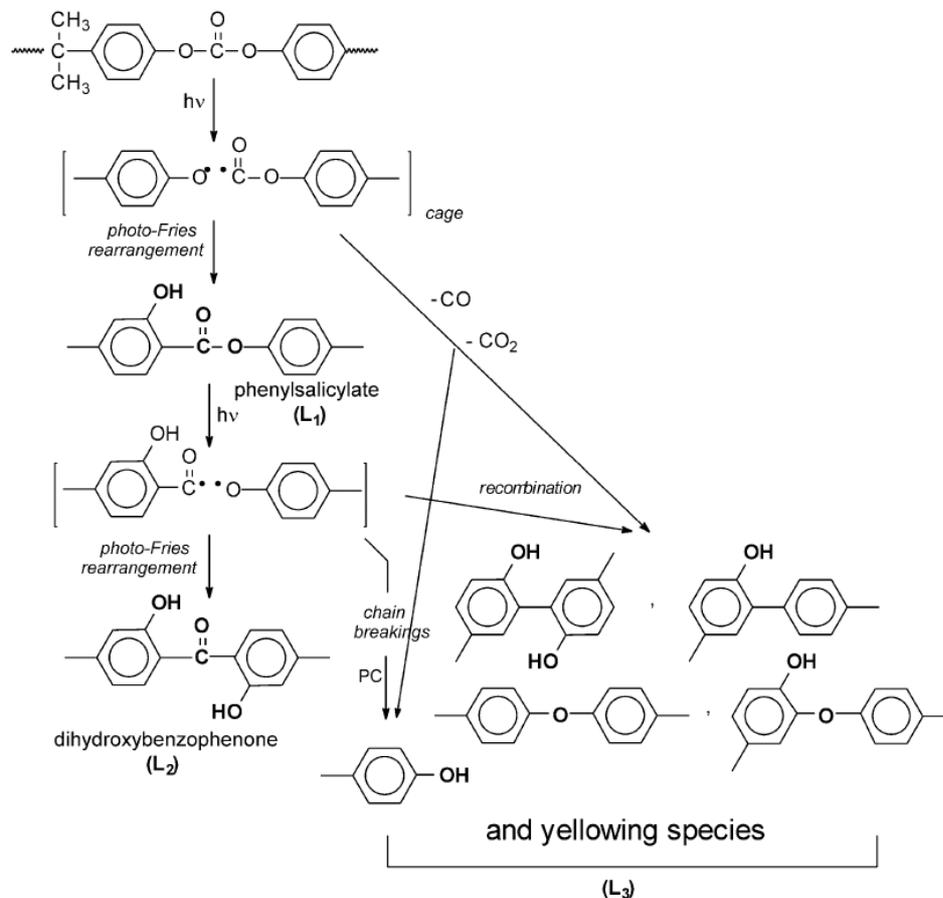


Abb. 3-3: Photolyse von Polycarbonat bei $\lambda = 254$ nm im Vakuum nach [11]

Wie in Abb. 3-3 dargestellt, ist der erste Reaktionsschritt die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus der Polymerkette durch ein freies Radikal, das sich durch photonische Anregung von im Polycarbonat befindlichen chromophoren Teilchen bildet. Durch die Photo-Fries-Umlagerung entsteht zuerst das Reaktionsprodukt L1, ein Phenylsalicylat, das sich durch eine weitere Umlagerungsreaktion in L2 (Dihydroxybenzophenon) verwandelt. In Konkurrenz zu diesem Reaktionspfad besteht ein weiterer, bei dem geringere Mengen von Phenolverbindungen entstehen, die unter der Bezeichnung L3 als drittes Haupt-Reaktionsprodukt zusammenfasst werden. Dessen Bestandteile bzw. weitere Reaktionsprodukte stellen eine breite Vielfalt von Substanzen dar, die eine Vergilbung des Polycarbonats hervorrufen, ohne selbst eine klar definierte Struktur darzustellen [11].

Diese Reaktionsprodukte treten bei allen beschriebenen Reaktionspfaden unter den verschiedenen Expositionsbedingungen auf, jedoch unterscheiden sich ihre Reaktionspfade und Mengenverhältnisse untereinander in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. *Rivaton* [13] beschreibt, dass sich die Formationsrate der verschiedenen Photoprodukte ungefähr proportional zur Abbaurate der reaktiven Gruppen des Polycarbonats verhält. Die Photolyserate sinkt kontinuierlich während der Bestrahlung und erreicht einen pseudo-stationären Zustand. Zum einen sinkt die Eindringtiefe kurzwelliger Strahlung mit deren Wellenlänge, zum anderen absorbieren die bei der Photolyse entstehenden Reaktionsprodukte ebenfalls kurzwellige Strahlung, deren Energie die weiteren Reaktionsschritte bewirkt. Damit begrenzt sich der Tiefenbereich, in dem die Photolyse ablaufen kann. Es handelt sich damit klar um einen rein oberflächlichen Degradationsmechanismus. Dessen Tiefenausbreitung wird in der Literatur unterschiedlich angegeben, die Aussagen reichen von ca. 200 nm [14] bis 3 μm [13].

b) Photooxidation bei $\lambda = 254 \text{ nm}$

Rivaton [13] beschreibt die anfängliche Ausbeute des Photoreaktionsproduktes L1 zu Beginn der Photoreaktionen als unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff. Die Weiterreaktion von L1 zu L2 wird jedoch durch Sauerstoff gehemmt, so dass die Bildung von L3 kaum noch nachgewiesen werden kann. Dafür kommen mehrere Begründungen in Frage:

- Sauerstoff kann mit Radikalen reagieren, die bei der direkten Photospaltung der CO – O – Bindungen entstehen, und dadurch nicht mehr für die Rekombinationsreaktionen zu L3-Strukturen zur Verfügung stehen, was deren Bildung hemmt. Die oxidierten Radikale können dann die oxidative Phase der Polycarbonat-Degradation einleiten, indem sie labilen Wasserstoff aus der Makromolekulkette abspalten.
- Einige der L3-Verbindungen sind selbst sehr leicht photooxidierbar.

Alle diese oxidierten Radikale, die in den ersten 5 μm der Oberfläche gebildet werden, können die Photooxidation von PC durch Abspaltung von Wasserstoff von den Methylgruppen auslösen [13].

Die Photooxidation bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ läuft genau wie die Photolyse bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ nur in einem oberflächlichen Bereich ab. Die Konzentration der Photoprodukte erreicht über die Expositionszeit einen stabilen Wert. Allerdings werden über L1, L2 und L3 hinausgehend Photoprodukte nachgewiesen, die nur unter Beteiligung von Sauerstoff entstehen [13].

Durch Derivatisierungsreaktionen mit SF₄ konnte *Rivaton* [13] eine Anreicherung von Carbonsäuren in der Polymermatrix mittels IR-Spektroskopie nachweisen. Durch nach-

folgendes Heizen der Proben und die dadurch ausgelösten Thermolysereaktionen wurden molekulare aliphatische Säuregruppen identifiziert. Nach der Entfernung der sauren Gruppen durch die thermische Behandlung wurden aliphatische Ketone im IR-Spektrum sichtbar.

Des Weiteren wurde durch thermische Behandlung unter massenspektrometrischer Analyse der photooxidierten Polycarbonatproben ein Ausgasen von Essigsäure und Spuren von Ameisensäure nachgewiesen [13]. Infolge von Kombinations-Experimenten mit Photolyse und Photooxidation von Polycarbonat konnte belegt werden, dass die niedermolekularen aliphatischen Säuren nicht in der direkten Photooxidation der L3-Einheiten entstehen, sondern in den letzten Schritten der PC-Degradation.

c) Photolyse bei $\lambda \geq 310$ nm im Vakuum

Die langwellige Grenze für die Entstehung von Photo-Fries-Umlagerungsreaktionen war allgemein umstritten – bis *Rivaton* [13] bei Bestrahlung mit $\lambda \geq 310$ nm im Vakuum mittels FTIR-Spektroskopie klar die Bildung der Reaktionsprodukte L1, L2 und L3 nachweisen konnte. Demzufolge geschieht auch bei diesen Bestrahlungsbedingungen eine Photo-Fries-Reaktion wie für $\lambda = 254$ nm im Vakuum beschrieben.

Es besteht aber eine Abhängigkeit der Konzentration der einzelnen Reaktionsprodukte von der Anregungswellenlänge der Photolyse:

- Bei Bestrahlung mit $\lambda \geq 310$ nm geschieht eine direkte Photospaltung der O – CO – O -Bindungen.
- Während der Photolyse bei 254 nm wurde an L1 beobachtet, dass es schnell einen festen Wert erreichte und sich zu L2 umwandelte. Im Gegensatz dazu wird bei der Photolyse mit $\lambda \geq 310$ nm das meiste einfallende Licht von L1 absorbiert, was dessen Umwandlung in L2 hemmt.
- Die später entstehenden vergilbenden Photoprodukte sind instabil und leicht photooxidierbar, weshalb sie in der Lage sind, weitere Radikalen-Reaktionen im Polycarbonat zu induzieren. Sie sind aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht im IR-Spektrum nachweisbar.

Aufgrund ihrer längeren Wellenlänge dringt die Strahlung oberhalb von $\lambda \geq 310$ nm etwas tiefer in das Polycarbonat ein als die von $\lambda = 254$ nm. Allerdings bilden sich mit fortschreitender Photolyse immer mehr vergilbende Reaktionsprodukte an der PC-Oberfläche, die ihrerseits selbst UV-Strahlung oberhalb $\lambda \geq 310$ nm und bis hinein in den sichtbaren Spektralbereich absorbieren. Dies verhindert das tiefere Eindringen längerer Wellenlängen und bietet damit eine Art Schutzfunktion für tiefer liegende Polymer-schichten.

d) Photooxidation bei $\lambda \geq 310$ nm

Als *Rivaton et al.* [11, 13] mit ihrer Arbeit begannen, war es eine umstrittene Frage, wie die Photooxidation von PC bei längeren Wellenlängen von $\lambda \geq 310$ nm ausgelöst wird. Der Beginn der Photooxidation von Polymeren wurde für ein Resultat der Lichtabsorption von chromophorischen Unreinheiten oder durch Ladungs-Transfer-Komplexe gehalten. Die Ergebnisse von *Rivaton* konnten zeigen, dass die Photooxidation von Polycarbonat oberhalb von 310 nm ebenfalls von einem Photo-Fries Prozess gestartet wird [13]. Die Entstehung von L1 konnte auch unter oxidativen Bedingungen bei $\lambda \geq 310$ nm nachgewiesen werden. Allerdings absorbiert L1 bei ca. 310 nm selbst und ist damit in der Lage, weitere Oxidationsreaktionen zu initiieren.

Konkurrierend dazu finden bereits Ringoxidation bzw. Ringöffnungsreaktionen statt, die entscheidend zur Vergilbung des Polymers führen. Insgesamt wird die fortschreitende Photooxidation in diesem Wellenlängenbereich einem konventionellen Radikalen-Mechanismus zugeordnet, der z.B. die Bildung tertiärer Hydroperoxide beinhaltet. Die anfängliche Photo-Fries-Umlagerungsreaktion stellt nur den Startpunkt für die nachfolgende Reaktionskette dar, deren Resultat eine Mischung von Ringoxidations-Produkten ist, die durch die letzten Oxidationsschritte von Reaktionsprodukten aus der Seitenketten-Photooxidation entstehen. Die Seitenkettenoxidations-Reaktion ist in Abb. 3-4 dargestellt, die Ringoxidation zeigt Abb. 3-5 (beide nach *Rivatton* [11]).

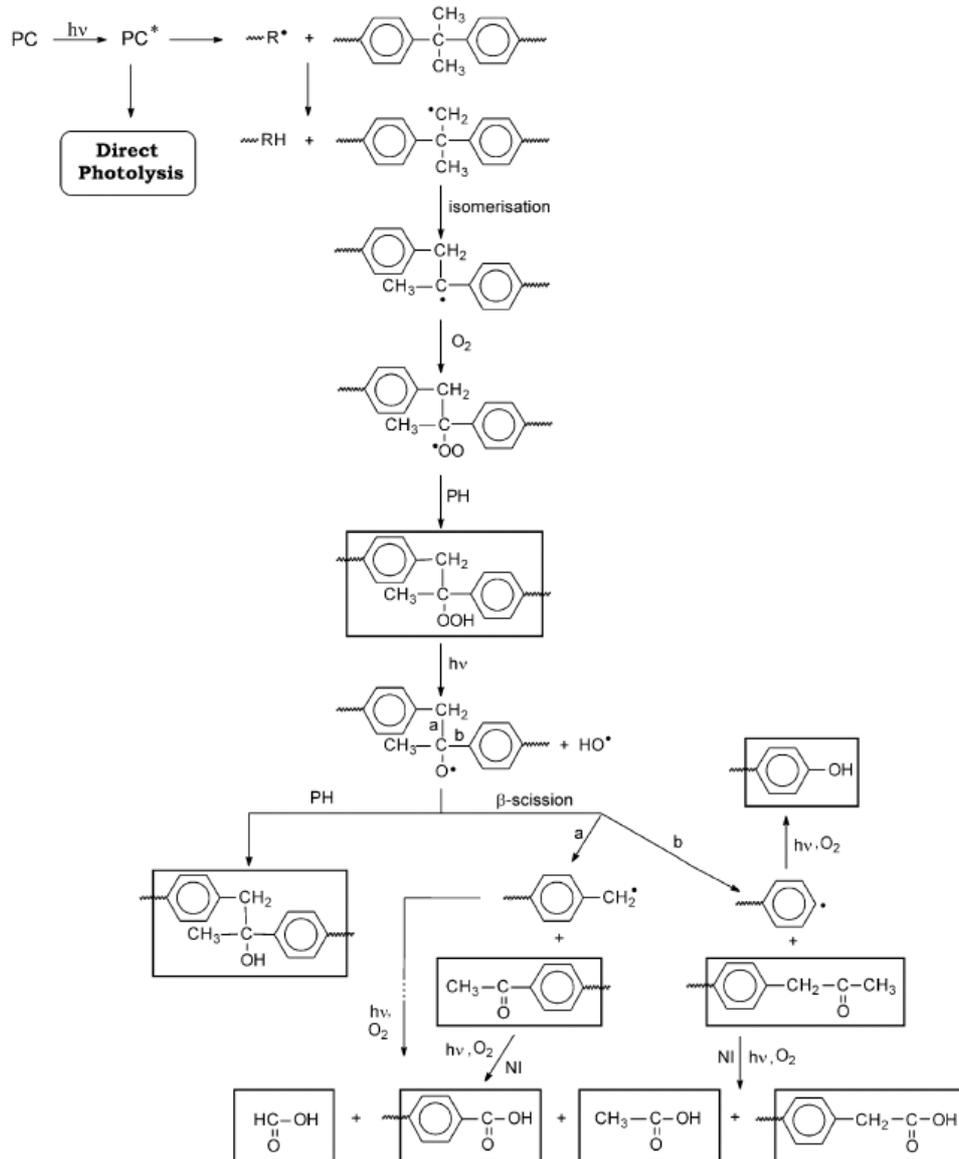


Abb. 3-4: Photooxidation der Dimethyl-Seitenketten von Polycarbonat nach [11]

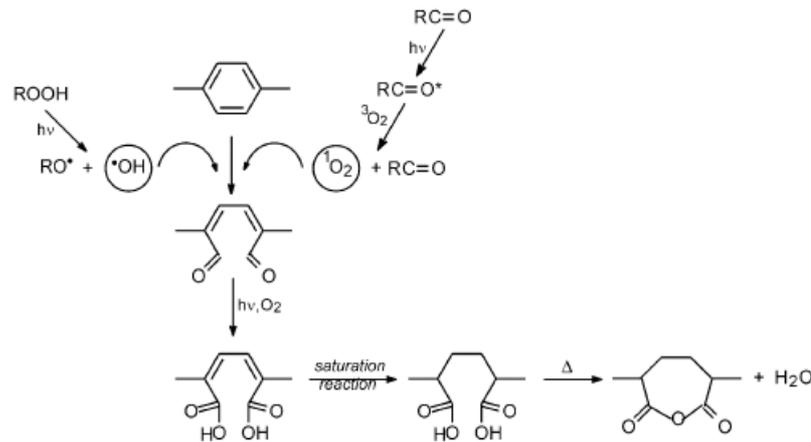


Abb. 3-5: Ringoxidationsmechanismus von Polycarbonat nach [11]

Bei der in Abb. 3-4 dargestellten Dimethyl-Seitenketten-Photooxidation wird zuerst Wasserstoff aus einer der Methylgruppen abgespalten, die dabei entstandenen primären Methylen-Makroradikale ordnen sich danach neu zu stabileren tertiären Benzyl-Radikalen. Diese reagieren mit Sauerstoff, woraus ein Peroxy-Radikal resultiert, das ein Hydroperoxid bildet, indem es ein labiles Wasserstoffatom abspaltet. Hydroperoxide zersetzen sich thermisch oder photochemisch, dies führt wiederum zu Radikalen, die die Kettenoxidations-Reaktion fortsetzen und zur Bildung folgender Photoproducte führen:

- Aliphatische und aromatische Ketten-Ketone,
- Aliphatische und aromatische Säureketten
- Ketten-Alkohole
- Ameisen- und Essigsäure, die in die Gasphase übergehen können.

Wird Polycarbonat mit polychromatischem Licht bestrahlt, so hängt die photochemische Veränderung des Polymers direkt von der spektralen Verteilung des Lichtes ab [13]. Das Verhältnis zwischen kurzweiliger und langweiliger Emission im Strahlungsspektrum der UV-Quelle bestimmt die Ausprägung der beiden Reaktionspfade Photo-Fries-Umlagerungsreaktionen und Seitenketten-Photooxidation [11]:

- Bei Wellenlängen unterhalb von 330 nm ist der Hauptprozess eine Photo-Fries-Umlagerung, die unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff durch eine Wasserstoff-Abspaltung an der polymeren Hauptkette beginnt
- Bei Wellenlängen oberhalb von 330 nm werden unter Anwesenheit von Sauerstoff Dimethyl-Seitenketten- und Phenylring-Oxidation ausgelöst, beide Reaktionen wurden auch von *Lemaire et al.* [15] gefunden.

Dies hat Auswirkungen auf die Interpretation von Ergebnissen aus Bestrahlungsversuchen mit unterschiedlicher UV-Strahlung. Selbst bei gleichem Yellowing index von unterschiedlich bestrahlten PC-Proben kann sich deren chemische Zusammensetzung hinsichtlich der Photo-Oxidationsprodukte gravierend unterscheiden [13].

Das Ausgasungsverhalten von PC während der UV-Bestrahlung untersuchten *Rivaton et al.* [11] durch die Bestrahlung von PC-Proben mit $\lambda = 300$ nm in einem gasdicht verschlossenen und mit Sauerstoff gefüllten Glaszylinder. Dabei wurden sowohl CO_2 als auch Spuren gasförmiger Ameisen- und Essigsäure detektiert. Das bestätigt, dass einige der aliphatischen Säuregruppen Verbindungen von geringerer Molekülmasse sind und bereits bei 100°C aus dem Polycarbonat verdunsten können [13].

e) Zusammenwirken der kurz- und langwelligen Photoreaktionen

Die verschiedenen Reaktionsprodukte einer ersten Photolyse oder Photooxidation stellen unterschiedliche Ausgangspositionen für eine zweite Photoreaktion dar, deren Ablauf damit von der Vorgeschichte des Polycarbonats abhängt.

Folgt auf eine Photooxidation bei $\lambda = 254$ nm eine Photolyse bei $\lambda \geq 310$ nm bzw. $\lambda = 365$ nm im Vakuum, so sinkt der L1-Gehalt im Polycarbonat genauso schwach, wie die L2-Konzentration ansteigt. Andere Photoprodukte konnten von *Rivaton* [13] nicht nachgewiesen werden. Demzufolge sind die Photo-Fries-Produkte L1 und L2 unter Vakuumbedingungen offenbar annähernd photostabil und wandeln sich nur sehr langsam von L1 in L2 um.

Wird Polycarbonat zuerst bei $\lambda = 254$ nm photooxidiert und danach mit längerwelliger Bestrahlung polychromatisch photooxidiert, dann können zwei Effekte ablaufen [13]: Ist die Vorphotooxidation kurz genug, so dass nur L1 entstanden ist, dann wird die Umwandlung von L1 in L2 durch das absorbierte polychromatische Licht beschleunigt. L1 erhöht also noch die Photosensibilität von Polycarbonat.

Wird andererseits das Polycarbonat bei $\lambda = 254$ nm bereits so lange vorphotooxidiert, dass es bereits L1 und L2 enthält, so verlangsamt sich die nachfolgende langwellige Photooxidation. L2 scheint vorübergehend eine reaktionshemmende Funktion auszuüben, bevor es selbst photooxidiert wird.

3.1.3.4 Zusammenwirken der verschiedenen Degradationsmechanismen

In Polycarbonat werden durch Wärme, Wasser und UV-Bestrahlung irreversible Degradationsprozesse ausgelöst, die aus einer Vielzahl parallel ablaufender chemischer Reaktionen bestehen, die sich gegenseitig beeinflussen können. Sie alle sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Reaktionsprodukte nicht stabil sind und weitere Angriffspunkte für nachfolgende Schädigungseinflüsse bieten. Deshalb laufen die beschriebenen Degradationsmechanismen unter Umständen in modifizierter Form ab, wenn das Polycarbonat bereits Vorschädigungen durch eine andere Degradationsreaktion aufweist.

Rivaton [13] konnte z.B. zeigen, dass der Umwandlungsgrad von L1 und L2 in vorphotooxidiertem Polycarbonat auch den Ablauf einer nachfolgenden Thermolysereaktion beeinflusst. Im Vergleich der Wirksamkeit polychromatischer Bestrahlung auf die Photooxidation des PC zeigten sich temperaturabhängige Unterschiede der Konzentrationsverhältnisse von Reaktionsprodukten. Für die langwellige Photooxidation von PC wurde eine thermische Umwandlung von Photoprodukten beobachtet, die bei kurzweiliger Bestrahlung nicht auftritt.

Die Anwesenheit von Feuchtigkeit fördert gemäß *Clark et al.* [16] bzw. *Rivaton et al.* [17] bestimmte Photodegradationsprozesse. Die Bildung von Kettenbrüchen und polaren Verbindungen bei einer vorher in trockener Umgebung erfolgten Photooxidation begünstigt demnach das spätere Eindringen von Wasser in das Polycarbonat. Ein höherer Wassergehalt vereinfacht den Beginn der Hydrolysereaktion. Deren niedermolekulare Reaktionsprodukte sind wiederum leichter photooxidierbar als das Polycarbonat selbst, so dass eine Art Selbst-Beschleunigung der Degradation entsteht.

Bei UV-Bestrahlung von Polycarbonat in feuchter Umgebung bildet sich aufgrund dieser Beschleunigung relativ schnell eine dünne, stark photooxidierte Schicht, die von *Tjandraatmadja et al.* [18] an Bisphenol-A Polycarbonat „Lexan 8010“ von GE genauer untersucht wurde. Die in diesem stark photooxidierten Oberflächenbereich befindlichen

Photoprodukte absorbieren selbst im UV-Bereich, so dass sie eine Art Schutzwirkung für das tiefer liegende Polymer ausüben. Bei Trockenheit laufen die Photoreaktionen langsamer ab, so dass die UV-Strahlen tiefer in das Polymer eindringen können, was zu einer dickeren Schicht degradierten Polymers führt.

3.1.3.5 Degradationstiefe der Photoreaktionen

Zur Tiefenausdehnung der hier beschriebenen Prozesse gibt es unterschiedliche Angaben zwischen ca. 200 nm [14] und 3 μm [13]. Letztere stammt von *Rivaton* und basiert auf der limitierten Tiefenauflösung der durchgeführten Analysen. Da in vorherigen Publikationen die Werte noch ungenauer und höher angegeben sind, war die Eingrenzung auf 3 μm bereits ein Fortschritt. Außerdem lag das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung der chemischen Vorgänge bei den unterschiedlichen Photoprocessen, was auch das Vorhandensein einer mit den entsprechenden Analysemethoden – wie in [13] die FTIR-Spektroskopie – detektierbaren chemischen Konzentration erfordert. Die Schwierigkeit bei der Ermittlung der Degradationstiefe besteht darin, dass die Information der chemischen Veränderungen mit ausreichender Messsicherheit detektiert werden muss, obwohl die Konzentration der Photoprodukte sehr gering ist und ständig weitere Zerfalls- oder Rekombinationsprozesse ablaufen. Die Art des Materialabtrages darf nicht durch ihren Energieeintrag in das Material zu den zu untersuchenden chemischen Vorgängen beitragen. Verfahren wie z.B. XPS oder TOF-SIMS arbeiten mit Ionenbeschuss, der selbst schon Veränderungen an den Photoprodukten auslösen kann. Die Tiefenprofilbetrachtungen bei *Rivaton* wurden mittels FTIR-Spektroskopie an „gestapelten“ Polycarbonat-Schichten durchgeführt, die in Dicken zwischen 3 μm und 25 μm aus einer PC-Lösung in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) verdampft wurden. Die dünnste aller untersuchten Schichten weist bereits alle Degradationsprodukte auf, deren gemessene Intensitäten steigen für die dickeren Schichten nicht an. Demnach bedeutet die Angabe von *Rivaton* in [13], dass alle hier beschriebenen Prozesse in den obersten 3 μm ablaufen – sie belegt nicht, welchen Tiefenbereich sie innerhalb dieser Dicke einnehmen.

Der Tiefenangabe von 200 nm von *Nagai et al.* [14] liegen zwar auch FTIR-Messungen zugrunde, allerdings ist die Art der Probenpräparation eine andere: mittels einer geeigneten Abschälung wird nach der UV-Bestrahlung mit einer Diamantklinge ein Keil aus der Oberfläche geschnitten, der je nach Material ca. 10 bis 100 nm Dicke auf einer Länge von ca. 100 μm aufweisen kann und auf Silizium oder Quarzglas präpariert wird. Die erreichbare Tiefenauflösung hängt dann ab von der Anzahl der Messpunkte auf diesem Polymer-Streifen und liegt für Polymere üblicherweise im Sub- μm -Bereich.

Bereits nach 72 Stunden UV-Bestrahlung wurden von *Nagai et al.* die bei *Rivaton* [13] beschriebenen Photoprodukte nachgewiesen und auf einen Oberflächenbereich von nur 200 nm an der Oberfläche lokalisiert. Bei fortschreitender Bestrahlungszeit erreicht der Degradationsgrad in dieser Region extreme Ausmaße. Die Degradation des inneren PC schreitet zwar auch fort, aber der Bereich der stärksten Degradation ändert nicht seine Tiefenausdehnung. Als Ursache dafür wird von *Nagai et al.* [14] der auch von *Rivaton* angegebene Mechanismus betrachtet, dass gleich zu Beginn der Bestrahlung an der Oberfläche Photoprodukte entstehen, die ihrerseits die Bestrahlungswellenlängen des UV-Lichts selbst stark absorbieren, so dass die tiefer liegenden Polymer-schichten nur noch von einem Bruchteil der einstrahlenden Intensität erreicht werden.

3.1.4 Additivrüstung handelsüblichen Polycarbonats

Um die Degradationsprozesse an Polycarbonat infolge von UV-Strahlung zu hemmen, werden der Polymermasse UV-Absorber zugesetzt. Es existieren gegensätzliche Angaben darüber, ab welchen Wellenlängen die UV-Strahlung geblockt werden muss, um eine komplette Hemmung der Photodegradation von PC zu gewährleisten. In der Literatur wird einerseits die komplette Absorption der Wellenlängen unterhalb 400 nm vorgeschlagen [1]. Andererseits gibt es Herstellerangaben der Bayer AG über standardmäßig eingesetzte UV-Absorber, deren Schutzwirkung bis 380 nm reicht und nur für die Anwendung als Sonnenschutz für das menschliche Auge auf eine Kantenlage von 400 nm erweitert wird [19]. Auch im Bereich der Lackherstellung für Kunststoffe in der Außenanwendung sind UV-Schutz-Kriterien für PC bekannt. Ein Lack gilt als UV-Schutz für Polycarbonat, wenn seine Absorptionskante (Wellenlänge, bei der die Transmission 50 % beträgt) bei mindestens 370 nm oder darüber liegt [20].

Stabilisatoren werden einem Polymer in sehr geringen Mengen von < 1% zugefügt und wirken durch eine strategische Blockade wichtiger Abbaumechanismen, z.B. durch die Blockade aktiver Startzentren chemischer Abbaureaktionen, durch das Abfangen von Zwischenprodukten zur Verhinderung einer selbständigen Fortsetzung der Reaktion oder durch das Abfangen energiereicher Teilchen (z.B. Photonen) und die Aufnahme ihrer Energie [21].

Zu diesem zweiten Typ zählt das Benzotriazol als klassisches Polycarbonatadditiv. Sein hauptsächlichster Wirkmechanismus wird einem Bruch der inneren Wasserstoffbindung zugeordnet.

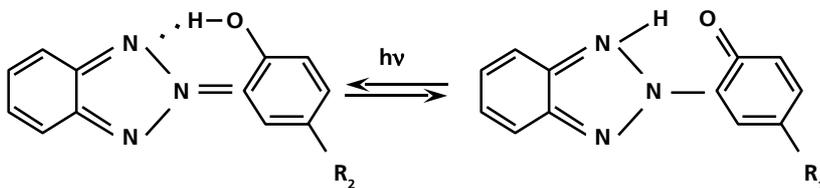


Abb. 3-6: Benzotriazol und eine seiner UV-induzierten Umwandlungsreaktionen nach [22]

Beweise des substanziellen Abbaus von Benzotriazol (siehe Abb. 3-6) wurden von *Pratt und Smith* [22] in einem ähnlichen Stadium der UV-Bestrahlung gefunden, in dem auch der photochemische bzw. photooxidative Abbau an unstabiliertem Polycarbonat geschah. Der UV-Stabilisator verbraucht sich demnach unter Exposition. Weitere gebräuchliche UV-Stabilisatortypen sind z.B. Benzophenone, Zimtsäurederivate oder sterisch gehinderte Amine [23].

Ein vollständiger Schutz der Oberfläche vor UV-Strahlung kann an der Probenoberfläche jedoch nicht erreicht werden, da die Absorber-Substanzen in der gesamten Polymermasse verteilt sind und so an der Oberfläche nur eine geringe Konzentration erreichen. Hinzu kommt, dass die Strahlung eine umso geringere Eindringtiefe besitzt, je kürzer ihre Wellenlänge ist, wobei der Energieeintrag ansteigt. So ist selbst die im oberflächennahen Bereich befindliche Menge an UV-Absorbern in kürzester Zeit verbraucht. Demzufolge bieten konventionelle UV-Schutzsysteme keinen ausreichenden Oberflächenschutz, vor allem bei sehr kurzen Wellenlängen, wie sie z.B. bei der Elektronenstrahlverdampfung [24], in Plasmaprozessen (siehe Kapitel 3.2) oder bei Anwendungen in der Raumfahrt oft vorkommen [25].

Für Plasmaprozesse gibt es bereits Ansätze, die Polymeroberfläche durch Einleitung eines UV-Absorbers in die Prozesskammer vor der kurzwelligen Plasmaemission zu schützen. Im US-Patent Nr. 6 426 144 B1 [26] der Leybold Optics GmbH ist ein solcher prozessinterner UV-Schutz auf Benzotriazol-Basis beschrieben.

Polycarbonat ist sehr anfällig gegen Angriffe durch freie Radikale, die jedoch bei fast jedem Reaktionsschritt innerhalb der Degradationsprozesse neu entstehen. Demzufolge ist Polycarbonat als Grundmaterial für optische Komponenten und innerhalb der dazu nötigen Herstellungsschritte nicht nur anfällig gegenüber „neuen“ Schäden. Vielmehr müssen die bereits durchlaufenen Prozessschritte und ihre möglichen Initialschäden mit einkalkuliert werden – jedes PC-Substrat hat gewissermaßen eine Vorgeschichte, die einen Einfluss auf seine im Laufe der folgenden Verarbeitung eintretenden Veränderungen ausübt.

Die Photodegradation kann eine hohe Bedeutung für die Beschichtungseigenschaften von Polycarbonat haben, da sowohl die Bildung von Endketten-Ketonen, die Anwesenheit saurer Verbindungen als auch das Vorhandensein gasförmiger Verunreinigungen in der zu beschichtenden Oberflächenregion in der Lage wären, eine kovalente Anbindung des Schichtmaterials an das Polycarbonatsubstrat zu beeinträchtigen oder zu verhindern. Das Ausgasverhalten von Polycarbonat unter UV-Bestrahlung sollte bei der Beschichtung von Polycarbonat ebenfalls Berücksichtigung finden, da eine Barrierewirkung von Schichten auf Polymer substraten auch Ursache für deren Haftungsveragen sein könnte. UV-Absorber in der Polymermatrix handelsüblichen Polycarbonats besitzen an der Polymeroberfläche eine im Vergleich zum Festkörperinneren herabgesetzte Wirksamkeit.

3.2 Wechselwirkungen zwischen Plasmen und Polymeren

Ursprünglich wurden Niederdruckplasmen für die Halbleiterindustrie entwickelt. Inzwischen werden sie aber weitgehend auch für Polymeranwendungen genutzt, z.B. im Automobilbereich, in der Verpackungsindustrie, Pharmaindustrie, Textilveredlung u. a. Plasmaprozesse sind sehr komplex, da sie eine Verbindung aus physikalischem Bombardement durch energetische Partikel und der Wirkung ultravioletter Photonen darstellen. Daraus resultieren chemische Reaktionen auf und unter der Oberfläche des Polymers [27]. Plasmaprozesse werden in der Industrie heutzutage vielseitig eingesetzt, die Anwendung konzentriert sich auf drei Hauptgebiete:

- Abscheidung dünner Schichten
- Plasma-Ätzen (Materialabtrag) von Halbleitermaterialien, Metallen und Polymeren (z.B. organischen Photoresists)
- Oberflächenmodifizierung, bei der weder Material abgeschieden, noch abgebaut wird – sich jedoch die Zusammensetzung und Struktur einiger Molekularschichten an oder nahe der Materialoberfläche ändert,

von denen vor allem der dritte Punkt maßgeblich dazu beigetragen hat, der Plasmatechnologie neue Marktsegmente zu eröffnen [3].

3.2.1 Eigenschaften von Plasmen

Plasma kann kurz definiert werden als ein teilweise oder vollständig ionisiertes makroskopisch neutrales Gas, in dem die geladenen Partikel in Wechselwirkung zueinander stehen [28]. Plasma wird hauptsächlich charakterisiert durch die Dichte der geladenen Partikel und die Elektronentemperatur T_e , die der mittleren kinetischen Energie der Elektronen entspricht. Dabei liegt die Elektronentemperatur typischerweise sehr hoch bei ca. 10^4 K (das entspricht ungefähr einer kinetischen Energie von 1 eV), während die Temperatur schwerer Partikel (Ionen, Moleküle, Molekülfragmente) sich nicht stark von der Umgebungstemperatur (300 K bzw. 0,025 eV) unterscheidet. Diese geringere Temperatur ist die Voraussetzung dafür, dass Polymere mittels Plasma behandelt werden können. Unter Exposition heißer Gase würden sie schnell degradieren [27].

Andererseits kollidieren die heißen Elektronen, die ihre Energie direkt aus dem angelegten elektrischen Feld erhalten, mit Gasmolekülen und übertragen Energie durch Ionisation, Bindungsbruch (molekulare Fragmentierung) und andere Formen der Anregung. Die so angeregten molekularen und atomaren Teilchen im Plasma können ihrerseits selbst Photonen über einen sehr breiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums emittieren, der von der Röntgen- bis zur Infrarotstrahlung reicht. Vor allem die Photonen der Vakuum-UV- und UV-Wellenlängen sind dabei leicht in der Lage, photochemische Prozesse an Polymeren auszulösen, da ihre Energien vergleichbar mit den Bindungsenergien kovalenter Bindungen (meist einige eV) oder höher sind [27].

Die Bezeichnung Vakuum-UV (VUV) -Strahlung beschreibt den sich ans kurzwellige Ende der UV-Strahlung anschließenden Spektralbereich. Diese Strahlung wird von Luft absorbiert und kann sich deshalb nur im Vakuum ausbreiten. Der Spektralbereich ist nicht genau definiert, sein kurzwelliges Ende wird mit einer Wellenlänge von ca. 4 bis 140 nm angegeben, je nachdem, ob als Grenze zum Extrem-UV-(EUV) oder weichen Röntgenbereich definiert.

Plasmen, die üblicherweise in der Beschichtungstechnik eingesetzt werden, beinhalten die in Tabelle 3-3 ersichtlichen Energieträger. Sie wechselwirken simultan mit den Polymeroberflächen, wodurch sich deren chemische Zusammensetzung und Struktur verändern kann [29].

Plasmakomponenten	Energie	Wirkung
Elektronen	1 ... 8 eV (in Abh. vom Entladungstyp)	Energietransfer (Erwärmung)
Ionen	< 10 eV	Implantation, chemische Reaktionen, Funktionalisierung
	100 eV ... einige keV	Sputtern (Ätzen), Kettenspaltung, Implantation
Angeregte Neutrale (Radikale)	< 10 eV	Chemische Reaktionen, Funktionalisierung, Vernetzung
Schnelle Neutrale	> 100 eV	wie schnelle Ionen
Photonen	> 3,5 eV (UV)	Bindungsbruch (Aktivierung), Vernetzung
	3,5 eV ... 1,6 eV (VIS)	Energietransfer (Erwärmung)
	< 1,6 eV (IR)	

Tabelle 3-3: Plasmakomponenten und ihre Wirkung auf Polymeroberflächen [29]

Ein Vergleich der im Plasma vorhandenen Teilchen und ihrer Energien aus Tabelle 3-3 mit den Bindungsenergien innerhalb von Polymermolekülen in Tabelle 3-4 zeigt, dass alle vom Plasma emittierten Photonen mit Wellenlängen unterhalb des sichtbaren Bereiches ausreichend Energie zur Auslösung von Kettenbrüchen besitzen.

Bindung	Bindungsenergie		Wellenlänge [nm]
	[kcal/mol]	[eV]	
C = C	160	6,9	179
C – C	85	3,7	336
C – H	95 – 100	4,1 – 4,3	286 - 301
C – O	80 – 100	3,5 – 4,3	286 – 357
C – Cl	60 – 86	2,6 – 3,7	332 – 477
O – O	35	1,5	817
O – H	85 – 115	3,7 - 5	249 - 336

Tabelle 3-4: Bindungsenergien und Strahlungswellenlängen typischer Polymerbindungen nach [30]

Bei der Diskussion der in der Praxis auftretenden Plasmaeffekte muss aber beachtet werden, dass ein reales Plasma nicht ausschließlich als Plasma gemäß der Theorie betrachtet werden kann. In der technischen Anwendung werden z.B. meist eine Plasmavorbereitung und eine nachfolgende Beschichtung im selben Rezipienten durchgeführt. Kommt die Plasmakammer mit diesen Prozessmaterialien in Berührung, so entstehen im Plasmagas Kontaminationen von flüchtigen Nebenprodukten dieser Materialien. Dies geschieht noch stärker, wenn Sauerstoff im Plasma vorhanden ist. Bei der Behandlung von Polymeren mit sauerstoffhaltigen Plasmen können über 20% des Restgases aus flüchtigen Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, von denen alle chemisch mit der Polymeroberfläche reagieren können [3].

VUV-Spektren vieler verschiedener Plasmaarten wurden bereits gemessen, und in allen Fällen wurden darin intensive VUV-Banden gefunden, wobei diese Emissionsspektren sehr komplex sind und stark von den experimentellen Parametern wie Gasmischung, Leistung, Druck und Konzentration von Kontaminationen im Reaktor abhängen [3].

3.2.2 Plasmaemission und Polymerabsorption

Der Zusammenhang zwischen Plasmaemission und Polymerabsorption wurde ausführlich von *Wertheimer et al.* [27] untersucht.

Stickstoff- und sauerstoffhaltige Plasmen haben einige intensive Banden im VUV-Bereich, so z.B. eine Resonanzlinie von atomarem Sauerstoff bei 130,5 nm. Hingegen zeigen die Edelgas-Emissionen von Helium oder Argon eine auffälligere Charakteristik, bei der viele der intensiven VUV-Eigenschaften nicht von den Gasen selbst herrühren, sondern von allgegenwärtigen Verunreinigungen z.B. durch Wasserdampf. Auch kleinste Spuren von Unreinheiten können zu relativ intensiven Emissionen im VUV-Bereich führen. Genau solche Unreinheiten bringen Polymere aber selbst mit in den Beschichtungsprozess: sie geben desorbierte Gase aus ihrem Bulkmaterial und von der Oberfläche ab, so z.B. H_2 , H_2O , Luft, Kohlenwasserstoffe u.a. Diese führen dann zu unterschiedlichen kurzwelligen Emissionsspektren [27].

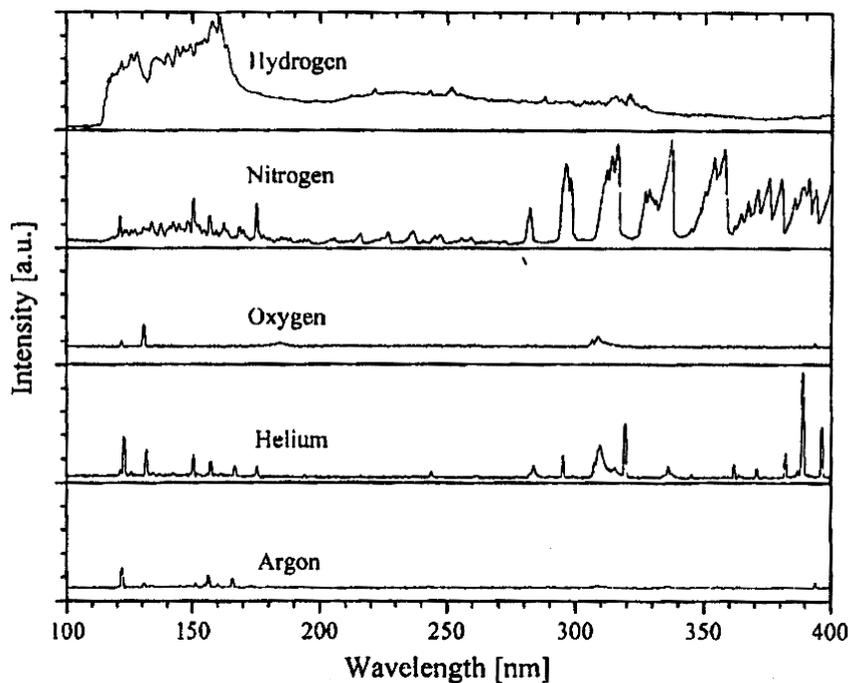


Abb. 3-7: Emissionsspektren verschiedener Plasmagase nach [27]

Emissionsspektren häufig verwendeter Plasmagase zeigt Abb. 3-7. Aber sie allein entscheiden noch nicht über die im Plasma ablaufenden Schädigungsmechanismen an Polymeren. Die emittierte Strahlung kann ihre Wirkung auf das Polymer nur in Abhängigkeit von der spektralen Absorption des Polymers entfalten – nur absorbierte Energie richtet Schaden an [27].

Die Absorptionscharakteristik der Polymere ist eine Folge ihres chemischen Aufbaus analog den in Tabelle 3-4 dargestellten Bindungsenergien und entsprechenden Wellenlängenbereichen: Polymere, die aus einer Kohlenstoffhauptkette bestehen, haben ähnliche und einfache Absorptionsspektren, bei denen oberhalb von 160 nm nur wenig absorbiert wird, bei 120 nm und bei 80 nm aber zwei starke Absorptionsbanden

liegen, z.B. die von Polyethylen (PE). Die in dem Bereich aufgenommene Energie führt zum Bruch von C-C und C-H -Bindungen, wobei Radikale gebildet werden. Ein ähnliches Absorptionsverhalten besitzen Polypropylen (PP) und alle Polymere, die nur C-C- bzw. C-H-Einfachbindungen enthalten.

Das Vorhandensein von Mehrfachbindungen oder aromatischen Ringen führt zu einer zusätzlichen starken Absorption zwischen 170 und 190 nm. So ist z.B. für die Benzene- ringe von Polystyrol (PS) der Absorptionskoeffizient bei 190 nm fast zwei Größenordnungen höher als bei 240 nm. Polymere, die in ihrer Struktur auch Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, absorbieren auch sehr stark bei Wellenlängen oberhalb von 160 nm [27].

3.2.3 Wirkung von Plasmen auf Polymeroberflächen – speziell Polycarbonat

Plasma besitzt vier grundlegende Wirkungsweisen gegenüber Polymeroberflächen:

- Oberflächenreinigung (Entfernung von Kontaminationen)
- Abtragung bzw. Ätzen des Materials (Entfernung von weak boundary layers oder Vergrößerung der spezifischen Oberfläche)
- Vernetzung oder Verzweigung von Makromolekülen, das kann den oberflächennahen Bereich kohäsiv verfestigen
- Veränderung der chemischen Oberflächenstruktur

Diese vier Effekte sind immer zu einem bestimmten Grade präsent, auch wenn oft einer von ihnen im Vordergrund steht. Ihr Zusammenwirken ist abhängig von der Gaschemie, dem Reaktordesign und den Prozessparametern. Sie alle können die Haftung nachfolgend aufgebracht Schichten beeinflussen [3].

Liston *et al.* [3] beschreibt mehrere experimentelle Ergebnisse, bei denen die Wirkung der VUV-Strahlung von der des Bombardements durch reaktive Radikale und Plasma- ionen getrennt werden konnte. Verschiedene Polymeroberflächen wurden durch Filtergläser hindurch Plasmabehandlungen ausgesetzt, so dass nur VUV-Strahlung die Oberflächen modifizieren konnte. In einigen Fällen wurden bis zu 80% des Plasma- effektes allein durch den Anteil der VUV-Strahlung ausgelöst.

3.2.3.1 Reinigungswirkung

Fast alle kommerziell erhältlichen Polymerprodukte wie Folien oder Spritzgussteile enthalten Additive oder Verunreinigungen durch z.B. Antioxidanzien, Entformungsmittel oder Lösungsmittel, die organischen Ursprungs und meist ölig oder wachsartig sind. Sie sollen auf den Oberflächen ausblühen und eine Schicht bilden, die der Erleichterung ihrer Verarbeitung dient. Da diese Materialien den Polymergrundstoffen chemisch stark ähneln, ist es besonders schwierig, sie z.B. mittels XPS nachzuweisen. Typischerweise ist eine solche Kontaminationsschicht ca. 1 nm bis 10 nm dick und neigt nach Reinigungsvorgängen dazu, sich zu regenerieren – die organischen Verbindungen diffundieren ständig aus der Polymermatrix heraus an die Oberflächen [3].

Plasma-Reinigungsprozesse sind deshalb oft die einzige Alternative, um auf kontaminierten Oberflächen eine ausreichende Schichthaftung zu erreichen. Sie eignen sich allerdings hauptsächlich für die Oberflächen vernetzender Polymere. Wichtig ist dabei, dass die Dauer der Plasmabehandlung in Abstimmung mit der Plasmaleistung ausreichend ist, um die Kontaminationen völlig zu entfernen. Zum Beispiel reichen bei Plasmaleistungen von einigen mW/cm^2 für die meisten Polymeroberflächen bereits einige 10 Sekunden für eine komplette Dekontamination. Bei hohen Leistungsdichten von vielen 10 mW/cm^2 können auch einige Sekunden genügen.

Die Kontrolle dieser Reinigungsergebnisse durch analytische Methoden ist schwierig, da die organischen Verunreinigungen auf der Oberfläche im Plasma ähnlich reagieren, wie die zu behandelnden Polymeroberflächen. Auch sie erhalten durch Plasmaeinfluss eine erhöhte Benetzbarkeit und zeigen Veränderungen im XPS-Spektrum, die dem zu beschichtenden Polymer sehr ähnlich sind. So können die Ergebnisse analytischer Techniken wie XPS oder Kontaktwinkelmessung den Anschein einer erfolgreichen Plasmabehandlung erwecken und trotzdem befindet sich quasi unbemerkt auf der Polymeroberfläche eine lose gebundene – und nun auch plasmabehandelte – Kontaminationsschicht (weak boundary layer) [3].

Da diese Kontaminationsschicht eine haftfeste Anbindung nachfolgend aufgedampfter Beschichtungen gravierend beeinträchtigen kann, kann der Erfolg einer reinigenden Plasmavorbereitung letztendlich nur anhand erstklassiger Haftungseigenschaften der Beschichtung belegt werden.

3.2.3.2 Ätzwirkung

Plasmaätzen unterscheidet sich von der Plasmareinigung nur durch den Materialabtrag. Dieser ist vor allem wichtig für stark verschmutzte Oberflächen und für die Entfernung von locker gebundenen Kontaminationsschichten (weak boundary layers) [3].

Bei teilkristallinen Materialien kann durch Plasmaätzen die Oberflächentopographie verändert werden, da amorphes Material viel schneller entfernt wird als kristallines, demzufolge erscheinen bei solchen Materialien die amorphen Zonen als Täler. Dabei wird auch die Benetzbarkeit erhöht und eine vergrößerte Oberfläche steht für chemische Interaktionen zur Verfügung bzw. begünstigt das mechanische Verhaken zwischen Beschichtung und Oberfläche (z.B. PET). Polycarbonat als amorphes Material zeigt solche Effekte allerdings nicht [3].

Der Materialabtrag beim Plasmaätzen resultiert aus der Anwesenheit von Sauerstoff im Plasmaprozess. Sauerstoffmoleküle absorbieren VUV-Strahlung im Wellenlängenbereich von 130 nm – 170 nm. Das führt zur Photo-Dissoziation der Moleküle. Es entstehen Sauerstoffatome, die wesentlich reaktiver gegenüber Polymer substraten sind als molekularer Sauerstoff [27].

Sowohl VUV-Photonen, Ionen als auch Elektronen stellen mögliche Energiequellen dar, die zum initialen Bindungsbruch und damit zur Auslösung der Photodegradationsmechanismen von Polycarbonat und anderen Polymeren führen können. Demnach begründet das Zusammenwirken der Effekte

- a) der VUV-induzierten Radikalenbildung an der Polymeroberfläche und
- b) dem Angriff dieser Radikale durch atomaren Sauerstoff

eine Ätzwirkung an Polycarbonat- und anderen Polymeroberflächen [27].

Fozza et al. [31, 32] verglichen die Ätzrate, d.h. den Materialabtrag pro Ätz-Zeit, in Abhängigkeit von diesen beiden am Ätzprozess beteiligten Effekten für PE, PMMA und PS. Es resultierte folgende Einordnung anhand der erreichten Ätzraten:

atomarer Sauerstoff < VUV-Strahlung < VUV-Strahlung + atomarer Sauerstoff

Auch *Morra et al.* [33] bezeichnete die chemische Modifizierung der Polymeroberfläche – in diesem Fall untersucht an Polydimethylsiloxan-Schichten (PDMS) – und den Materialabtrag durch die Ätzwirkung in sauerstoffhaltigen Plasmen als konkurrierende Prozesse, bei denen die Prozessbedingungen entscheiden, welche Wirkung überwiegt.

Die Ätzwirkung des Plasmas auf Polymere hängt außerdem gemäß der obigen Ausführungen auch von der Absorptionscharakteristik des Polymers ab. Im Vergleich der erreichten Ätzraten verschiedener Polymere bei identischen Ätzbedingungen konnte eine

wesentlich höhere Ätzrate für PMMA belegt werden als für PE, als deren Ursache *Fozza et al.* [31] die unterschiedliche Absorptionscharakteristik beider Polymere im VUV-Spektralbereich betrachten. Allerdings übt VUV-Strahlung auch eine Ätzwirkung auf Polymere wie z.B. PE, PMMA und PS aus, ohne dass dem Prozess gezielt Sauerstoff zugeführt wird. Ursache dafür ist, dass Wasserstoff unter VUV-Anregung starke Strahlung emittiert. Dafür reichen bereits sehr geringe Konzentrationen von z.B. ca. 1% H₂ innerhalb einer Argonatmosphäre [32].

Diese Beobachtung ist vor allem deshalb wichtig, da alle Polymere ein materialspezifisches Ausgasungsverhalten in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen haben. Unter den Prozessbedingungen des Plasmas und der Schichtherstellung ist in jedem Falle damit zu rechnen, dass dem Polymer flüchtige Stoffe entweichen und so die Gasphase im oberflächennahen Bereich der zu beschichtenden Substrate in ihrer Zusammensetzung signifikant verändert wird, was unter Plasmaeinfluss zu einer entsprechenden Strahlungsemission führt. Deren Intensität und spektrale Verteilung kann sich grundlegend von der des „restlichen“ Rezipienten unterscheiden. Aufgrund der äußerst schwierigen Zugänglichkeit dieses oberflächennahen Bereiches während eines Plasmaprozesses werden dafür in der Literatur keine experimentellen Ergebnisse angegeben [32].

3.2.3.3 Vernetzung

Bei kurzweiliger Bestrahlung im Vakuum wurde eine UV-induzierte Vernetzung an Polycarbonat beobachtet [25, 34]. Einer der ersten erkannten Plasmaeffekte auf Polymeroberflächen war 1966 der sog. „CASING“-Prozess (Crosslinking via Activated Spezies of Inert Gases), bei dem durch Plasmabehandlung mit inerten Gasen, z.B. Helium oder Argon, Vernetzungseffekte an Polymeren ausgelöst wurden [3]. Inertgase tragen zwar effektiv zur Radikalenbildung bei, bilden aber keine neuen chemischen Funktionalitäten an den Oberflächen. Wenn die aus der Spaltung von C – C und C – H -Bindungen durch Ionenbombardement oder VUV-Photonen hervorgegangenen Radikale nur mit anderen Oberflächenradikalen reagieren können oder sich mit anderen Ketten an Transfer-Reaktionen beteiligen, dann tendieren sie zu einer relativ hohen Stabilität. Dies kann bei flexiblen Polymerketten oder wanderungsfähigen Radikalen zu Umordnungsreaktionen führen, deren Resultat eine Entsättigung, Verzweigung oder Vernetzung des Polymers sein kann. Im Fall der Vernetzung kann sich sowohl die Hitzebeständigkeit als auch die Bindungsstärke verbessern, was sich in einer verstärkten kohäsiven Oberfläche widerspiegelt [3].

Claudé et al. [35] beobachteten nach ausgedehnter UV- Bestrahlung von Bisphenol-A Polycarbonat mit Wellenlängen oberhalb von 300 nm mittels einer Quecksilberlampe hinter Borosilikat-Glasfiltern einen Anstieg von Elastizitätsmodul und Glasübergangstemperatur. Dies deutet auf eine eingeschränkte molekulare Mobilität hin, die durch die Bildung einer vernetzten Struktur erklärt werden kann. *Larsson et al.* [36] konnten durch eine RF-Plasma-Behandlung ebenfalls eine solche Erhöhung des Elastizitätsmoduls auf Polycarbonat erreichen und mittels Nanoindentation nachweisen.

Lange wurde davon ausgegangen, dass Vernetzung durch Plasmaeinwirkung nur durch die Verwendung von Inertgasen erreichbar ist. Es gibt aber auch Berichte über Vernetzung durch Sauerstoffplasma z.B. an PP [37, 38]. Die damit erreichte vernetzte Schicht ist sehr dünn, und das hat zwei Ursachen:

- Aufgrund der Absorptionsspektren der Materialien wird in PP die kurzweilige Strahlung in einer dünneren Oberflächenschicht absorbiert als z.B. in PE.
- Das Sauerstoffplasma trägt die Polymeroberfläche zur gleichen Zeit ab, in der die vernetzte Schicht an der Oberfläche gebildet wird.

Anzeichen für Vernetzungsreaktionen unter Einwirkung eines 2.45 GHz Mikrowellenplasmas wurden auch von *Hofrichter et al.* [39] in handelsüblichem Polycarbonat Lexan® gefunden, während bei additivfreiem Polycarbonat Kettenspaltungs- und Photodegradations-Mechanismen überwogen. Daraus zogen *Hofrichter et al.* [39] die Schlussfolgerung, dass die Additivausrüstung von kommerziellem Polycarbonat einen Einfluss auf das Vernetzungsvermögen von Polycarbonat unter Plasmaexposition hat. Eine verringerte Sauerstoffkonzentration an den mittels Stickstoff- und Wasserstoff-Plasma vorbehandelten Oberflächen wurde in Verbindung gebracht mit einer Adhäsionsverbesserung nachfolgend aufgebrachtener Quarzschichten. Das Vorhandensein einer Zwischenschicht an der plasmabehandelten Oberfläche wurde nicht bestätigt, sondern die obersten ca. 330 nm der degradierten additivfreien Polycarbonatschichten als homogen verändert beschrieben. Allerdings wurde auch kein Hinweis auf einen oberflächlich erhöhten Brechungsindex gefunden [39].

Dieser oberflächlich erhöhte Brechungsindex ist aber ein wesentliches Indiz für Vernetzungsprozesse an der Oberfläche, wie er z.B. von *Vallon et al.* [40] an PP und PC nach einer Behandlung durch Argonplasma (MW) mittels UV-VIS-Ellipsometrie gefunden wurde. Ob diese Erhöhung des Brechungsindex an der Oberfläche tatsächlich ein Beweis für eine stattgefundene Vernetzung ist, wurde untersucht mittels Löslichkeitsexperimenten in Tetrahydrofuran (THF). Dabei zeigte sich, dass durch die Argon-Plasmabehandlung der Anteil unlöslichen Materials an der Oberfläche erhöht wird, was die Vernetzungstheorie bestätigt. In dieser Studie wurde auch das Auftreten von simultan zu den Vernetzungsvorgängen ablaufenden Degradationsreaktionen beschrieben – gezeigt z.B. durch Untersuchungen der Molekülmasse bzw. der Kettenlängen an den aufgelösten Polymerproben. Auch für plasmabehandeltes PC wurden zwei neue Maxima der Kettenlängenverteilung gefunden – eines für längere Ketten als im Ausgangszustand, was für den vernetzten Anteil spricht, und eines für kürzere Ketten, was die Existenz abgelaufener Degradationsmechanismen belegt. Der Abbau von Dimethylgruppen wurde beobachtet, ebenso die Entstehung neuer Carbonylgruppen. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Studie ist eine Plasmabehandlung, bei der sich ein LiF-Filter mit einer cutoff-Wellenlänge von 110 nm zwischen Plasma und Probe befand. Die dahinter gemessenen Veränderungen waren nur wenig schwächer ausgeprägt als an den plasmabehandelten Proben ohne vorgeschalteten Filter. Dies zeigt, dass die Plasmaeffekte an den von *Vallon et al.* [40] untersuchten Polymeren hauptsächlich von der UV-Strahlung des Plasmas oberhalb der Wellenlänge von 110 nm hervorgerufen wurden.

Ein Zusammenhang dieser plasmainduzierten Vernetzungsvorgänge zur Haftung nachfolgend aufgebrachtener Beschichtungen wird von der gleichen Forschergruppe in [41] hergestellt. Für die Vorbehandlung mit Argonplasma wurde mittels Mikroscratch-Test eine Adhäsionsverbesserung nachfolgend aufgedampfter SiO₂-Schichten gezeigt.

Poncin-Epaillard et al. [42, 43] kommen in Anbetracht der Summe ihrer experimentellen Ergebnisse zu der Schlussfolgerung, dass eine Argon-Plasmabehandlung (MW) von Polycarbonat im Vakuum eine Vernetzung bewirkt, die von Kettenspaltungsprozessen begleitet wird. Hintergrund hierfür ist, dass sowohl der Abbau von Dimethylgruppen und die Zunahme von Carbonylgruppen sowie eine Absorptionszunahme des Polymers im UV-Bereich nachgewiesen wurden (diese Merkmale sprechen für einen Degradationsmechanismus) als auch eine Oberflächenregion mit erhöhtem Brechungsindex und verringerter Löslichkeit (beides signalisiert Vernetzung).

3.2.3.4 Chemische Modifizierung

Bei der chemischen Modifizierung der Oberfläche geht es darum, die Oberfläche mit neuen chemischen Funktionalitäten auszustatten, die eine nachfolgende Schichtanbindung begünstigen [3]. Welche Funktionalisierung im Einzelfall hilfreich wirkt, hängt sowohl vom Substratpolymer als auch vom Beschichtungsmaterial ab. Zum Beispiel verbessert eine Oxidation der Polymeroberfläche die Anbindung von Metallen, während stickstoffhaltige Plasmen basische Gruppen in die Oberfläche einbauen und so die Haftung saurer Färbemitteln oder die Biokompatibilität verbessern [3].

Allerdings gibt z.B. eine erhöhte Sauerstoffkonzentration an einer Polycarbonatoberfläche nach Bestrahlung nicht automatisch einen Hinweis auf eine verbesserte Schichthaftung. So beobachtete z.B. *Adams* [34] bei an Luft UV-bestrahlten Polycarbonatoberflächen eine starke Sauerstoffanreicherung der Oberfläche, die jedoch gleichzeitig mit Kettenspaltungsreaktionen an der polymeren Hauptkette des PC einherging.

3.2.3.5 Post-Plasma-Reaktionen und die Stabilität plasmabehandelter Oberflächen

Das Ergebnis der chemischen Modifizierung durch Plasmabehandlungen ist nicht langzeitstabil – die erreichten Eigenschaften verändern sich mit der Zeit in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen der Polymeroberflächen. Einer der Gründe dafür ist eine erhöhte Mobilität von Polymerketten-Segmenten und physisorbierten Atomen bzw. Molekülen an den Oberflächen im Vergleich zum Bulkmaterial, die ihnen eine Einstellung auf verschiedene Umgebungsbedingungen ermöglicht [33]. Funktionelle Gruppen, die bei der Plasmabehandlung auf den Polymeroberflächen entstehen, können später im oberflächennahen Bereich ein- oder herausdiffundieren. So optimiert sich Ihre Oberflächenkonzentration zur Minimierung der freien Energie der Grenzfläche zwischen Polymer und Umgebungsmedium. Das System strebt durch diese reversiblen Diffusionsprozesse nach dem Erreichen eines möglichst energiearmen Zustands [44].

Chemische Modifizierungen geschehen nicht nur während der Plasmabehandlung, sondern auch selbsttätig beim Wieder-Aussetzen des vorbehandelten Polymers zur Luft. Die während der Plasmabehandlung an der Polymeroberfläche gebildeten Zwischenprodukte sind instabil. Sie können jedoch unter bestimmten Bedingungen lange Zeit scheinbar stabil bleiben und gehen erst später bei günstigen Umgebungsbedingungen chemische Reaktionen ein. Diese günstigen Reaktionsbedingungen eröffnen sich meist durch den Kontakt mit atmosphärischem Sauerstoff oder Wasserdampf. Das erklärt auch das Vorhandensein von gebundenem Sauerstoff in XPS-Spektren von mit He-, Ar- oder N₂-Plasma behandelten Polymeren [37, 27].

3.3 Schichthaftung auf Polycarbonat

Bereits 1997 bezeichneten *Lee et al.* [2] die Adhäsion von Beschichtungen auf Polycarbonat als problematisch nicht nur im Sinne der Qualität, sondern auch im Sinne der Reproduzierbarkeit. Es gibt Ansätze, die davon ausgehen, dass z.B. die Wasseraufnahme des Substratmaterials infolge seiner Mikroporosität ein Grund für Haftungsveragen sein kann. *Lee et al.* konnten beobachten, dass Haftvermittlerschichten mittels Sol-Gel-Verfahren oder sauerstoff-defizitäre Oxidschichten (SiO₂, TiO₂) die Adhäsion wirksam verbessern. Allerdings sind Sol-Gel-Verfahren nicht für die Präzisionsoptik geeignet, da sie die optischen Oberflächen der Bauteile nicht mit der geforderten Genauigkeit abbilden und unterstöchiometrische Oxide absorbieren Licht im sichtbaren Bereich, was den Wirkungsgrad der Endoptiken signifikant verringert. Deshalb sind plasmaunterstützte Beschichtungsverfahren das Mittel der Wahl auch für Polycarbonat, obwohl die Haftung der Schichten als problematisch gilt.

Die in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Auswirkungen von Plasma auf Polymeroberflächen laufen parallel bzw. synergetisch ab und wirken gemeinsam auf die Adhäsionsmechanismen. Sie wurden ausgiebig untersucht und kritisch zusammengefasst durch eine Forschergruppe um *E.M. Liston, L. Martinu und M.R. Wertheimer* [3]. Die mittels Plasmavorbereitung erreichten Haftungsverbesserungen von Schichten können demnach als Überlappung folgender Effekte betrachtet werden:

- Entfernung organischer Kontaminationen und weak boundary layers durch Reinigung und Abtrag
- Kohäsive Stärkung der Oberfläche durch die Bildung einer vernetzten Schicht, die die Oberfläche mechanisch verstärkt und als Barriere dient gegen die Diffusion von niedermolekularen Fragmenten an die Grenzfläche
- Bildung chemischer Gruppen auf der stabilisierten Oberfläche, die zu Säure-Base-Interaktion und zu kovalenten Bindungen führen

Ihr Wirken formt die Interphase, die eine haftfeste Anbindung der Schicht an das Substrat gewährleisten soll. Deren Dicke und Eigenschaften sind abhängig von folgenden Faktoren:

- Substratmaterial und seine chemischen Eigenschaften
- Eindringtiefe der vernetzenden Teilchen (Photonen, Ionen) und daraus folgend die Energetik an der Grenzfläche zwischen Plasma und Polymer
- Plasmacharakteristik und die daraus resultierende Gasphasen-Plasmachemie

Demzufolge müssen die zur Anwendung kommenden Plasmaprozesse für jede Materialpaarung speziell abgestimmt werden [3].

Adhäsion basiert normalerweise auf der Anziehungskraft zwischen verschiedenen Atomen oder Molekülen. Die stärkste dieser Bindungen ist die kovalente Bindung. *Rank et al.* [29] stellten im Zusammenhang zur industriellen Nutzung von Plasmavorbereitungen fest, dass selbst in Fällen, in denen aus chemischen Gründen keine kovalente Bindung erreicht werden kann, funktionelle Gruppen immer noch permanente elektrische Dipolmomente auf atomarem Level bieten, die bevorzugte Bindungsstellen für kondensierende Partikel darstellen. Diese können über elektrostatische Kräfte mit den funktionellen Gruppen wechselwirken.

Polymere ohne permanente elektrische Dipolmomente können nicht solche stabilen Bindungen bilden, dann sind die einzigen möglichen Bindungen zu kondensierenden Partikeln van-der-Waals-Kräfte, die sogar zwischen Partikeln auftreten, die überhaupt keine klassischen Dipolmomente besitzen. Sie sind die schwächsten Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen, ihre Bindungsenergie pro Atompaar liegt bei ca. 0,1 eV – im

Vergleich zu 1 eV bis 10 eV für elektrostatische Interaktionen und kovalente Bindungen [45]. Diese theoretischen Betrachtungen setzen jedoch perfekte Oberflächen voraus, die in der industriellen Praxis nicht vorliegen [29].

Selbst auf frisch präparierten Oberflächen befinden sich adsorbierte Moleküle bzw. Feuchtigkeit, so dass die Reinigungswirkung die erste Aufgabe einer Plasmavorbehandlung ist. Erst in zweiter Priorität steht die Funktion der Plasmavorbehandlung zur Funktionalisierung der Oberfläche. Wichtig bei der Diskussion der Auswirkungen von Plasmavorbehandlungen ist aber, dass eine Funktionalisierung der Oberfläche, die sich in sinkenden Kontaktwinkeln manifestiert, nicht automatisch eine Verbesserung der Schichthaftung garantiert: So genanntes „over-treatment“ führt zwar zu einer besser benetzbaren Oberfläche, aber auch zu degradierten Oberflächen infolge von Ketten-spaltungsprozessen [46]. Auf solchen weak boundary layers ist eine haftfeste Anbindung von Schichten nicht möglich.

Da die in Tabelle 3-3 (Abschnitt 3.2.1) beschriebenen Plasmateilchen bei den meisten Plasmaquellen alle gemeinsam auftreten, kann eine Funktionalisierung von Polymeroberflächen kaum ohne eine Degradation der sensiblen Polymeroberflächen erreicht werden. Die Einstellung der Plasmaparameter entspricht einer sehr sensiblen Balance zwischen einer möglichen Funktionalisierung der Oberflächen mittels COOH, C=O oder COH –Gruppen und dem Risiko von Kettenabbauprozessen [29].

Die Konzentrationsverteilung der Plasmateilchen kann durch die Zugabe von Reaktivgasen beeinflusst werden, meist werden Mischungen von Ar mit O₂, N₂, CO₂ oder NH₃ angewandt. Dabei erreicht oft die Zugabe einer relativ geringen Menge einen ähnlichen Effekt, wie die Verwendung des reinen Reaktivgases erzielen würde. Demzufolge kann die Gaszufuhr sparsam erfolgen und so z.B. eine Quer-Kontamination mit dem Verdampfungsprozess vermieden werden [29].

Ein Konzept zur Schichtadhäsion auf Polymeren, das allgemein unter Adhäsions-Wissenschaftlern anerkannt wurde, ist die Existenz einer Interphase, definiert als Zwischenregion zwischen zwei kontaktierenden Feststoffen, die sich in Struktur und Eigenschaften von beiden Kontaktmaterialien unterscheidet. Eine solche Interphase kann z.B. durch die Plasmavorbehandlung der Polymere entstehen und wird für die Verbesserung der Adhäsion nachfolgend aufgedampfter Schichten verantwortlich gemacht [47]. Allerdings existiert auch Widerspruch zu dieser Ansicht [3].

Für plasmabehandelte Polymeroberflächen mit Beschichtung wird davon ausgegangen, dass sich auf dem Polymer-Festkörper eine vom Plasma vernetzte Schicht befindet, gefolgt von einer Region, an die eine kovalente Schichtenanbindung erfolgt [48, 49, 3, 50]. Diese vernetzte Region verringert die Mobilität von Teilchen (Additive, Oligomere oder niedermolekulare Reste) im oberflächennahen Bereich, was zu einer verbesserten Stabilität von Oberflächenmodifizierungen führen soll und sich auch in einem erhöhten Widerstand gegen das Eindringen von Prüfkörpern äußert. Dementsprechend wurden z.B. von *Zajicková et al.* [51] und *Dahl et al.* [50] sowohl erhöhte Härtewerte mittels Nano-Indenter als auch eine verbesserte Kratzfestigkeit mittels Scratch-Tests festgestellt [50]. In den Kraftkurven solcher Nanoindenter-Messungen an plasmabehandeltem Polycarbonat fanden *Benítez et al.* [52] Wendepunkte des Anstiegs, die auf einen Härteunterschied zwischen Bulkmaterial und modifizierter Oberfläche hinweisen.

Bei einer zu stark plasmabehandelten Oberfläche steigt zwar die messbare Härte der modifizierten Oberfläche an, jedoch wurde auch über eine verringerte Haftung derselben an dem darunter liegenden PC-Substrat berichtet. Des Weiteren zeigte sich an unbehandeltem PC im Scratch-Test eine starke plastische Ausdehnung an der Kratzspur, während an plasmabehandeltem PC ein eher sprödes Verhalten beobachtet wurde [52].

Vallon et al. [41, 53] konnten zeigen, dass die Verbesserung der Haftung nachfolgend aufgedampfter SiO_2 -Schichten auf PC in Folge von MW-Plasmavorbehandlungen unter Einsatz einer Argon-Stickstoff-Mischung den Effekt von Argon allein als Plasmagas deutlich übertrifft. Auf den mit Argon-Stickstoff-Plasma behandelten Oberflächen wurden in dieser Studie aufgepfropfte Stickstoffverbindungen nachgewiesen. Allerdings ist noch nicht klar, ob die Adhäsionsverbesserung infolge der Bildung kovalenter Bindungen wie C – O – Si und C – N – Si an der Oberfläche eintritt oder ob sie auf einer Säure-Base-Interaktion zwischen dem SiO_2 und der behandelten Polymeroberfläche beruht. Die Säure-Base-Interaktion kann dadurch zustande kommen, dass die Plasmaeinwirkung auf Polycarbonatoberflächen zur Entstehung phenolischer Gruppen führt. Dies sind saure Verbindungen, die leicht mit den elektronegativen Sauerstoffatomen des SiO_2 reagieren können und damit für eine haftfeste Schichtanbindung sorgen [53].

Klemberg-Sapieha et al. [48] konnten nach Plasmabehandlungen mit Stickstoff und N_2O an Polycarbonat und nachfolgend aufgedampften SiO_2 -Schichten keine direkte Bindung zwischen C und Si mittels XPS nachweisen, wohl aber C – N – Si und C – O – Si -Bindungen. Im Gegensatz dazu zeigten Plasmabehandlungen mit Wasserstoff oder H_2 -haltigem Gas (NH_3) keinen adhäsionsverbessernden Effekt. Wahrscheinlich führt die Anwesenheit von Wasserstoff zu C – H -Bindungen, die zu einer schwächeren Grenzfläche führen.

Für den Fall des Argon-Plasmas ordnen *Klemberg-Sapieha et al.* die Adhäsionsverbesserung nur der Vernetzung infolge der VUV-Strahlung aus dem Plasma zu, da auf den Oberflächen C – Si und C – O – Si -Bindungen nachweisbar waren – genau wie zwischen SiO_2 -Schichten und nicht vorbehandeltem Polycarbonat [43]. Die Dicke der in diesem Fall adhäsionsverbessernden Interphase wird mit ca. 40 nm angegeben [48].

Vallon et al. [53] bezeichnen die Vernetzungsreaktion als progressive Reaktion und erreichten Adhäsionsverbesserungen infolge von Vernetzung mit sehr kurzen Expositionszeiten des Plasmas. Kurze Expositionszeiten in diesem Sinne wurden auch von *Zajicková et al.* [54] quantifiziert mit maximal 5 Minuten im RF-Plasma bei geringstmöglicher Leistung. Allerdings wurden infolge von UV-Bestrahlung im Vakuum vernetzte Oberflächenschichten bei *Adams et al.* [25] als vergilbt beschrieben, was für eine Anwendung im Bereich der optischen Beschichtung problematisch wäre.

Bichler et al. [55] verglichen die Haftungseigenschaften von SiO -Schichten (Beschichtungsverfahren ohne Plasmabeteiligung) auf plasmavorbehandelten PP-Substraten mit denen von plasmagestützt aufgedampften SiO -Schichten auf vorher unbehandelten PP-Substraten und fand sehr ähnliche Adhäsionseigenschaften. Daraus wurde geschlossen, dass eine Sauerstoff-Plasmavorbehandlung die Schichthaftung in gleicher Weise beeinflusst, wie eine erhöhte Plasmaleistung bei der plasmagestützten Beschichtung.

Die Wirkung von Plasma auf Polycarbonatoberflächen ist nach wie vor Gegenstand kontroverser Diskussionen, die sich hauptsächlich auf zwei Kernfragen konzentrieren:

- *Unter welchen Bedingungen handelt es sich bei den Folgen der Plasmabehandlung um Degradation durch Kettenbruch bzw. wann sind auch Vernetzungsreaktionen nachweisbar?*
- *Ist die plasmabehandelte Oberfläche als eine Grenzfläche zum darauf folgenden Beschichtungsmaterial zu betrachten, oder bildet sich eine Art Zwischenschicht, die mit ihren Eigenschaften getrennt von denen des Bulkpolymers betrachtet werden muss? Die Existenz einer solchen Zwischenschicht wird in der Literatur ebenso kontrovers diskutiert, wie die Frage nach deren Dicke.*

3.4 Optische Beschichtungen auf Polycarbonat

Polycarbonat eignet sich aufgrund seiner hohen Schlagzähigkeit, Transparenz und seines mittleren Brechungsindex von 1,59 sehr gut als Substratmaterial zur Herstellung optischer Komponenten. Mit dem für Polycarbonat geeigneten Spritzgießverfahren steht dazu ein kostengünstiges Herstellungsverfahren zur Verfügung. Diese Konstellation macht Polycarbonat zu einem attraktiven Material zur Herstellung optischer Komponenten in hohen Stückzahlen. Hinzu kommt, dass durch den Spritzgießprozess auch komplizierte Geometrien kostengünstig herstellbar sind, so dass Polymersubstrate für den Einsatz als optische Bauteile die klassischen Glasoptiken zunehmend ersetzen.

An einer Polycarbonatoberfläche tritt im unbeschichteten Zustand ca. 5,2 % Reflexion auf. Vorder- und Rückfläche eines optischen Bauteils verursachen demnach beinahe 11 % Reflexion – die einen Transmissionsverlust darstellen und damit die Qualität der optischen Abbildung deutlich mindern. Die Reflexion an den Grenzflächen verringert den Wirkungsgrad optischer Systeme. Aus diesem Grunde ist für optische Bauteile aus Glas genau wie aus Kunststoff eine Entspiegelung zur Verringerung dieser Reflexionsverluste unerlässlich. Die Prinzipien des optischen Designs sind für Polymersubstrate unverändert wie für Glassubstrate gültig. Sie unterscheiden sich nur in der Art und Weise ihrer praktischen Umsetzung, da Polymersubstrate im Vergleich zu Glas die in Kapitel 3.1 beschriebenen besonderen mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften besitzen. So ist z.B. Beispiel die klassische Beschichtungstechnologie für Silikatglas-Oberflächen mit Beschichtungstemperaturen verbunden, die für Polymersubstrate zu hoch sind. Auch haben Polymere den Nachteil einer relativ weichen Oberfläche und sind demnach sehr kratzempfindlich. Hinzu kommt bei vielen Polymeren die in Kapitel 3.1 auch für Polycarbonat beschriebene Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlung, die unter Anwendungsbedingungen im Freien zu Degradationsprozessen am Polymer führt. Mit der optischen Beschichtung sollen alle diese Nachteile möglichst innerhalb eines Prozesses ausgeglichen werden, so dass sich für die optische Beschichtung auf Polycarbonat vor allem folgende Hauptaufgaben ergeben:

- Entspiegelung der Oberfläche
- Kratzschutzwirkung
- UV-Schutz des Substrates

Dafür stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, die unterschiedliche Vor- und Nachteile besitzen.

3.4.1 Verfahren zur Herstellung optischer Beschichtungen

Zur Herstellung von Beschichtungen auf Polymersubstraten bieten sich eine Vielzahl von Verfahren an. So können zum Beispiel Kratzschuttschichten oder UV-Schutzschichten relativ günstig durch Lackierungstechnologien bzw. Sol-Gel-Prozesse hergestellt werden. Sol-Gel-Prozesse verbinden die Lacktechnologie zum Aufbringen des gelösten Schichtmaterials mit einer Härtung zur Entfernung des Lösungsmittels bzw. Polymerisation der Komponenten, dies kann z.B. thermisch oder durch UV-Bestrahlung geschehen.

Die Vielzahl der möglichen Verfahren verringert sich jedoch sehr stark für den Bereich der optischen Beschichtungen, da diese auf Interferenzschichtsystemen basieren. Für Interferenzschichtsysteme ist eine sehr hohe Präzision der Schichtdicken-Steuerung erforderlich. Klassische Schichtdicken in Interferenzschichtsystemen betragen ungefähr ein Viertel der Wellenlänge des Lichtes, das entspricht innerhalb der Grenzen des sichtbaren Spektralbereiches (ca. 400 – 800 nm) Schichtdicken der Größenordnung von ca. 60 nm bis 100 nm. Moderne Entspiegelungssysteme benötigen zum Teil kleinste

Schichtdicken von 5 nm bis 10 nm. Um diese Präzision mit Toleranzen von maximal $\pm 1\%$ prozesstechnisch zu beherrschen, reichen Lackierungs- oder Sol-Gel-Technologien nicht aus, sondern es werden Vakuum-Verdampfungsverfahren benötigt.

Sie basieren auf einer starken Erhitzung des Beschichtungsmaterials, der daraus entstehende Dampf kondensiert auf dem Substrat. Dies geschieht im Vakuum, so dass die Atome des Schichtmaterials eine möglichst große freie Weglänge haben. Das bedeutet: sie bewegen sich geradlinig und es sind keine bzw. kaum Gasmoleküle in der Vakuumkammer, mit denen sie zusammenstoßen könnten. Dadurch kann das Aufwachsen der Schicht als materialspezifischer Zusammenhang zwischen der Leistung der Verdampferquelle und der Beschichtungszeit betrachtet werden [56].

Physikalische Dampfphasen-Abscheidung (PVD)	Chemische Dampfphasen-Abscheidung (CVD)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aufdampfen (klassisch oder plasmagestützt) ▪ Sputtern (= Zerstäuben) ▪ Ionenplattieren 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Thermische aktiviertes CVD ▪ Plasmaaktiviertes CVD ▪ Photonenaktiviertes CVD

Tabelle 3-5: Vakuumbeschichtungsverfahren für die Dünnschichtherstellung [56]

Im Sinne eines kurzen Überblickes lassen sich die Beschichtungsverfahren gemäß Tabelle 3-5 systematisieren. Die dargestellten PVD-Verfahren können z.B. durch Zusatz von Sauerstoff oder Monomeren in den Prozess auch reaktiv betrieben werden. In dieser Arbeit wird das in Kapitel 4.1 (Experimentelle Grundlagen) näher beschriebene Verfahren der plasmagestützten physikalischen Dampfabscheidung (Plasma-IAD) angewandt.

3.4.2 Physikalische Dampfphasenabscheidung

Für PVD-Prozesse stehen mehrere Arten von Verdampferquellen zur Verfügung, um das Beschichtungsmaterial in die Dampfphase zu überführen:

- **Direkte Widerstandsheizung:**
Elektrische leitfähige Verdampfungsmaterialien werden durch Integration in einen Stromkreis selbst als Widerstand genutzt, um die nötige Verdampfungswärme zu erzielen.
- **Indirekte Widerstandsheizung:**
Ein Heizer aus hochschmelzendem Metall (z.B. Wolfram) in Form eines Schiffchens oder Tiegels beinhaltet das dielektrische Verdampfungsmaterial und bildet den heizenden Widerstand.
- **Induktive Heizung:**
Durch Anlegen eines hochfrequenten Feldes wird das Verdampfungsmaterial induktiv geheizt.
- **Elektronenstrahlverdampfer:**
Ein Elektronenstrahl wird erzeugt durch die Beschleunigung von Elektronen zwischen Anode und Kathode, er wird durch ein Loch an der Anode extrahiert. Dieser hochenergetische Elektronenstrahl wird durch ein Magnetfeld gelenkt und ermöglicht durch seine extrem hohe Temperatur die Verdampfung hochschmelzender Metalle und Oxide, z.B. Tantal, SiO₂, TiO₂ u.a. aus wassergekühlten Tiegeln.

Für reaktive Prozesse auf Basis der klassischen physikalischen Vakuumverdampfung wird ein zusätzlicher Einlass von Prozessgasen (z.B. Sauerstoff oder Stickstoff) in Verbindung mit dem Einsatz einer Plasmaquelle benötigt. Im Plasma werden die geladenen Teilchen beschleunigt, in Folge dieser erhöhten Energiefreisetzung beim Zusammenstoß der Teilchen laufen chemische Reaktionen beschleunigt ab [56].

3.4.3 Optikdesign

3.4.3.1 Optische Schichten

Für die Herstellung transparenter optischer Beschichtungen werden vorwiegend Metalloxide und -fluoride verwendet. Die Eigenschaften der Materialien unterscheiden sich in Form einer dünnen Schicht grundlegend von denen des Festkörpers der gleichen Substanz. Ausschlaggebend dafür ist zum einen das stark veränderte Verhältnis zwischen der Oberfläche des Materials und seinem Volumen, zum anderen die Mikrostruktur der Schicht. Die Ursache für den Einfluss der Mikrostruktur ist die eingeschränkte Beweglichkeit der Elektronen in dünnen Schichten im Vergleich zum Festkörper [56].

3.4.3.2 Interferenzschichtsysteme zur Entspiegelung von Oberflächen

Optische Interferenzschichtsysteme bestehen aus mehreren dünnen Schichten im Dickenbereich einiger bis einiger hundert Nanometer aus Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes. An jeder Grenzfläche zwischen zwei dieser Medien kommt es zu einem bestimmten Grad an Reflexion, der sich gemäß des Fresnelschen Reflexionsgesetzes für absorptionsfreie Medien bei senkrechtem Lichteinfall wie folgt berechnet:

$$r = \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \quad \Rightarrow \quad R = r^2 \quad \text{Gl. [3-1]}$$

Mit	n_0 ...	Brechungsindex des Umgebungsmediums
	n_1 ...	Brechungsindex des reflektierenden Mediums
	r ...	Reflexionskoeffizient (Amplitudenverhältnis)
	R ...	Reflexionsgrad (Intensitätsverhältnis)

Bei Reflexion an einem beschichteten Substrat wird ein Teil des Lichtes bereits an der Schichtoberseite reflektiert, der andere tritt in die Schicht ein und wird am Substrat reflektiert. Beide reflektierten Strahlen sind kohärent und können deshalb miteinander interferieren. Die erst am Substrat reflektierte Lichtwelle durchläuft das Schichtmaterial zweimal und wird dabei in ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit gebremst, so dass ein Gangunterschied entsteht im Vergleich zur bereits an der Schichtoberfläche reflektierten Welle. Dieser Gangunterschied beträgt bei senkrechtem Lichteinfall gemäß Gleichung [3-2] je Schichtdurchquerung:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_s d \quad \text{Gl. [3-2]}$$

Mit	δ ...	Gangunterschied des Lichtes nach Durchlaufen der Schicht
	λ ...	Wellenlänge des Lichtes
	n_s ...	Brechungsindex der Schicht
	d ...	geometrische Dicke der Schicht

Da die Phasendifferenz von 2π genau einer Wellenlänge λ entspricht, entsteht für eine niedrigbrechende Schicht auf einem höherbrechenden Substrat genau dann eine optimale Auslöschung der interferierenden reflektierten Wellenzüge bei dieser Wellenlänge, wenn ihre Phasendifferenz π beträgt, also einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge aufweist. Da der am Substrat reflektierte Lichtstrahl die Schichtdicke zweimal durchläuft, wird diese Wirkung durch eine optische Weglänge von einem Viertel der Wellenlänge (quarter wave optical thickness = QWOT) erreicht. Die erforderliche Brechzahl einer solchen $\lambda/4$ -Schicht für eine maximale Entspiegelungswirkung in Luft als Umgebungsmedium bei senkrechtem Lichteinfall berechnet sich gemäß Gleichung [3-3]:

$$n_s = \sqrt{n_{Sub}} \quad \text{Gl. [3-3]}$$

Mit n_s ... Brechungsindex der Schicht
 n_{Sub} ... Brechungsindex des Substrates

Für häufig vorkommende Substratbrechzahlen von ca. 1,5 bis 1,6 in der transmittierenden Optik bedeutet das einen erforderlichen Brechungsindex von ca. 1,22 bis 1,26. Zu diesen theoretischen Brechungsindizes existieren jedoch keine Schichtsubstanzen.

Im klassischen Optikdesign hat sich für Schichten unterschiedlicher Brechungsindizes folgende Nomenklatur durchgesetzt:

- H ... für eine $\lambda/4$ -Schicht hochbrechenden Materials (high-index)
- L ... für eine $\lambda/4$ -Schicht niedrigbrechenden Materials (low-index)
- M ... für eine $\lambda/4$ -Schicht mittelbrechenden Materials (medium-index) [56].

Klassische Entspiegelungsdesigns basieren auf alternierenden Wechselschichtsystemen aus mehreren $\lambda/4$ -Schichten, mit denen sich unterschiedliche spektrale Reflexionsverteilungen realisieren lassen [57]. Solche klassischen Entspiegelungssysteme sind z.B. nach *DeBell* [58]:

- der „V-Coat“:
ein $\lambda/4 - \lambda/4$ – Design, bestehend aus der Schichtabfolge ML, dessen spektrale Reflexion nur für eine Wellenlänge minimiert ist und deshalb einen V-förmigen Spektralverlauf der Reflexion ergibt
- der „W-Coat“:
ein $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ – Design, bestehend aus der Schichtabfolge MHHL, dessen spektrale Reflexion für zwei Wellenlängen minimiert ist und deshalb einen W-förmigen Spektralverlauf der Reflexion ergibt.

Gemäß dem Äquivalenz-Schicht-Theorem von *Herpin et al.* [59] kann die Kombination zweier Schichtmaterialien als Dreischicht-System LHL durch Variation ihrer geometrischen Schichtdicken eine effektive Brechzahl bilden, die einer homogenen Einzelschicht dieser Brechzahl entspricht. So lassen sich theoretisch alle möglichen Brechungsindizes zwischen denen der beiden Schichtmaterialien bilden. Vorteilhaft ist die Kombination zweier Materialien mit möglichst großem Brechzahl-Unterschied, da dann die Variationsbreite der erreichbaren effektiven Brechzahlen des Systems am größten ist. Der außergewöhnliche Vorteil dieser Entdeckung war, dass sich damit sogar Äquivalenzbrechzahlen erzeugen lassen, zu denen kein Beschichtungsmaterial existiert, mit dem diese Brechzahl als homogene Einzelschicht hätte erreicht werden können.

Dieses Prinzip der Äquivalenzbrechzahlen ist die Grundlage moderner Interferenzschichtsysteme – der sog. Step-down-Systeme. Ein Vertreter dieser Systeme ist der am Fraunhofer IOF Jena entwickelte Designtyp AR-hard® [60, 61] auf Basis des von *Tikhonrarov* vorgestellten Needle-Designs [62] – dargestellt in Abb. 3-8.

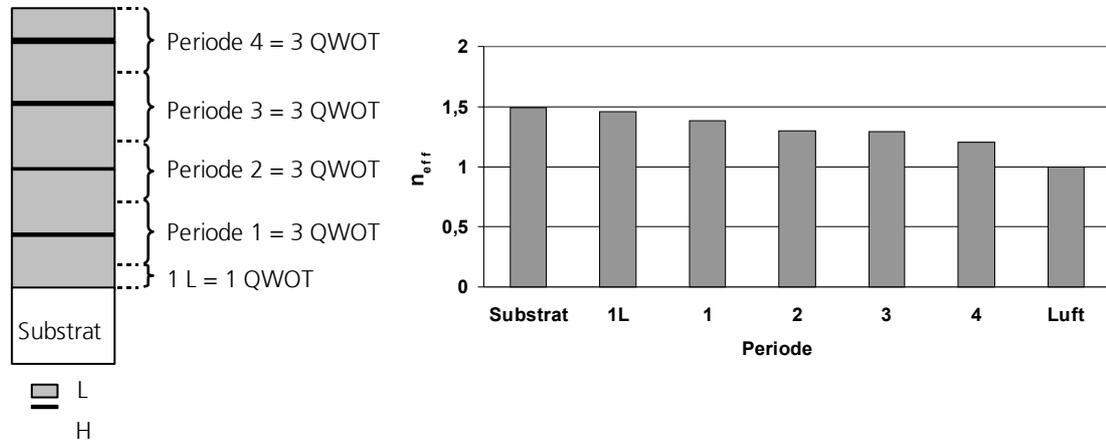


Abb. 3-8: Design-Prinzip und Indexprofil der Äquivalenzbrechzahlen n_{eff} eines Step-Down-Systems: AR-hard® gemäß [60]

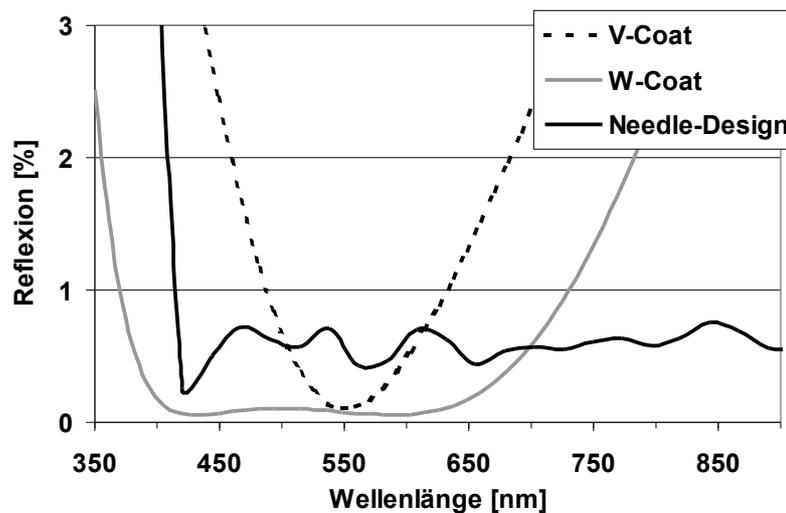


Abb. 3-9: Reflexionsspektren der verschiedenen AR-Design-Typen: V-Coat / W-Coat / Needle-Design nach [62]

Diese Designs erreichen eine wesentlich größere spektrale Bandbreite für die Reflexionsminderung im Vergleich zu den klassischen Systemen, wie in Abb. 3-9 dargestellt. Durch Erhöhung der Schichtanzahl ist eine weitere Vergrößerung der Bandbreite des Step-Down-Systems AR-hard® möglich.

Die Materialauswahl für die Realisierung solcher optischen Interferenzschichtsysteme richtet sich aufgrund der Qualitätsanforderungen an die Beschichtungen vorrangig nach den optischen und den Verdampfungseigenschaften der Substanzen. Tabelle 3-6 zeigt einige der gebräuchlichsten Materialbeispiele.

Material	Verdampferquelle	Brechungsindex	Transparenter Spektralbereich
SiO ₂	Elektronenstrahl-Verdampfer	1,46 @ 500 nm	< 200 nm bis 8 μm
Ta ₂ O ₅	Elektronenstrahl-Verdampfer	2,16 @ 550 nm	300 nm – 10 μm
TiO ₂	Elektronenstrahl-Verdampfer	2,2 bis 2,7 @ 550 nm in Abhängigkeit von der Mikrostruktur	350 nm – 12 μm
ZrO ₂	Elektronenstrahl-Verdampfer	2,1 @ 550 nm	340 nm – 12 μm

Tabelle 3-6: Häufig verwendete Beschichtungsmaterialien und ihre Eigenschaften nach [63]

3.4.4 Eigenschaften dielektrischer optischer Schichten

Die Mikrostruktur der Dünnschichtmaterialien hängt von den Prozessparametern bei ihrer Herstellung ab.

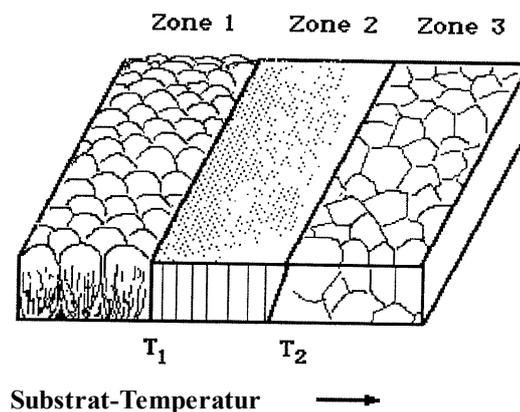


Abb. 3-10: Zonenmodell der Mikrostruktur dünner Schichten nach [64] (T₁ – ca. 30% der Schmelztemperatur des Verdampfungsmaterials, T₂ – ca. 45% der Schmelztemperatur des Verdampfungsmaterials)

In Abb. 3-10 ist das Zonenmodell der Mikrostruktur dünner Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei ihrer Abscheidung dargestellt:

- Zone 1 hat eine poröse Struktur aus nadelförmigen Kristalliten.
- In Zone 2 ist das Wachstum säulenförmig (kolumnares Gefüge), während
- in Zone 3 diese Säulen bereits wieder zerstört sind zugunsten eines rekristallisierten Gefüges maximaler Packungsdichte.

Klassisch thermisch verdampfte Dünnschichtmaterialien wachsen im Allgemeinen in kolumnarer, also säulenförmiger Struktur auf. Zwischen diesen Säulen befinden sich Lücken bzw. Poren. Das Verhältnis des Feststoff-Volumens der Schicht zum gesamten Schichtvolumen (bestehend aus Feststoffanteil und Poren) wird als Packungsdichte bezeichnet [63].

Die Packungsdichte der Schichten steigt mit zunehmendem Energieeintrag während des Beschichtungsprozesses – dies kann sowohl durch eine erhöhte Beschichtungstemperatur geschehen als auch durch den Einsatz einer Plasmaquelle.

Eng mit der zunehmenden Verdichtung verbunden ist ein steigender Brechungsindex, außerdem verringert sich durch die sinkende Porengröße bzw. -anzahl das Wasseraufnahmevermögen der Schichten. Wenn zuviel Feuchtigkeit in optische Schichtsysteme hinein diffundiert, verschiebt sich ihre optische Wirkung in Richtung anderer Wellenlängen – dies muss für viele Anwendungsbereiche zuverlässig verhindert werden und die Verdichtung der Schichten ist hierfür ein zuverlässiges Kriterium [65]. Außerdem steigt die Härte der Oberflächen mit zunehmender Verdichtung, dies konnte *Pivot* für SiO₂ zeigen [66].

Die Schichtspannung wird wesentlich beeinflusst durch die Packungsdichte. Sie kann als Zug- oder als Druckspannung auftreten, wie in Abb. 3-11 dargestellt:



Abb. 3-11: Arten der Schichtspannung: Zug und Druck

Bei Druckspannung ist die Flächenausdehnung der Schicht gewissermaßen zu groß für die Substratfläche, bei Zugspannungen hingegen zu klein. Beides kann zum Verlust der Schichtadhäsion führen. Die Schichtspannung setzt sich aus einer intrinsischen und einer thermischen Komponente zusammen [67]. Die thermische Spannung ist nach *Lepian et al.* [67] im Kontrast der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat- und Schichtwerkstoff begründet. Die intrinsische Komponente der Schichtspannung entsteht während des Beschichtungsprozesses und besteht ihrerseits aus der intrinsischen Komponente des Beschichtungsmaterials und einer zusätzlichen Komponente, die von der Packungsdichte der Schichten und ihrem daraus resultierenden Wasseraufnahmevermögen abhängt. Demzufolge kann mittels variabler Beschichtungsbedingungen Einfluss auf die Schichtspannungen ausgeübt werden.

Die Wasseraufnahme der Schichten unterscheidet sich ebenfalls in Abhängigkeit von ihrer Mikrostruktur und Dichte. Hochbrechende Schichten nehmen aufgrund ihrer höheren Packungsdichte fast kein Wasser auf, das niedrigbrechende SiO₂ jedoch deutliche Mengen, die z.B. mittels IR-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.2.2) sehr gut nachweisbar sind. *Lepian et al.* [67] konnten die Korrelation zwischen steigenden Druckspannungen bei zunehmender Dichte von mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedenen SiO₂-Schichten zeigen. *Schulz et al.* [68] fanden heraus, dass poröse SiO₂-Schichten nach ihrer Fertigung langsam Wasser aus der Umgebung aufnehmen. Dabei werden die Druckspannungen kontinuierlich abgebaut. Als Ursache für diese Relaxation fanden *Scherer et al.* [69] eine Änderung des Bindungswinkels des SiO₂-Moleküls in Folge der Anwesenheit der Wassermoleküle.

3.5 Adhäsion

3.5.1 Grundlagen der Adhäsion

Die Qualität eines Werkstoffverbundes wird häufig durch die experimentell ermittelte Kraft charakterisiert, die zur Zerstörung des Verbundes nötig ist. Dieser als Verbundfestigkeit σ_V bezeichnete Kennwert entspricht der äußeren Kraft, die auf die geometrische Oberfläche aufgebracht werden muss, um den Verbund an der Phasengrenze zu zerstören [70]:

$$\sigma_V = \frac{F_a}{A_g} \quad \text{Gl. [3-4]}$$

Mit σ_V ... Verbundfestigkeit
 F_a ... äußere Kraft, die in der Grenzfläche zur Überwindung der Haftung nötig ist
 A_g ... geometrische Oberfläche

Gleichung [3-3] vernachlässigt jedoch zwei Dinge: zum einen muss die an der Phasengrenze wirkende Kraft nicht genau der von außen angreifenden Kraft entsprechen, zum anderen resultiert die geometrische Oberfläche aus den geometrischen Abmaßen der beschichteten Fläche und vernachlässigt so z.B. den Einfluss der Oberflächenrauheit. In der Größe der Haftfestigkeit $\vec{\sigma}_H$ soll beides berücksichtigt werden, es gilt:

$$\vec{\sigma}_H = \frac{\vec{F}_i}{A_w} \quad \text{Gl. [3-5]}$$

Mit $\vec{\sigma}_H$... Haftfestigkeit
 \vec{F}_i ... innere Kraft, die in der Grenzfläche zur Überwindung der Haftung nötig ist
 A_w ... beim Bruch entstehende wahre Oberfläche

In dieser wahren Oberfläche sind die Oberflächenrauheit und geometrische Unregelmäßigkeiten der Oberfläche enthalten. Allerdings gibt sie nicht die eigentliche Größe der Grenzfläche an, da die Größe der Kontaktfläche zwischen Substrat und Schicht nicht messbar ist. Sie lässt sich z.B. bei Klebeverbindungen mit Hilfe des Benetzungsverhaltens des Klebers im Zusammenhang zur Oberflächenbeschaffenheit (z. B. Porosität) theoretisch beschreiben. Allerdings ist die Größe der wirksamen Oberfläche nicht experimentell zugänglich. Für im molekularen Maßstab glatte Oberflächen kann Adhäsion zwischen Festkörpern beobachtet werden, dabei wirkt eine Abhängigkeit zwischen Oberflächenenergie, Abstand und Adhäsionskraft [71].

Die Haftfestigkeit kann nicht direkt gemessen werden, weil sie von sehr vielen Einflussfaktoren abhängig ist. So werden zum Beispiel folgende Parameter als bestimmend für die Haftfestigkeit betrachtet [70]:

- Chemische Zusammensetzung
- Struktur
- Geometrie ... der Oberfläche sowie
- Porosität
- Strukturdefektstellen (z.B. in Kristallgitter)
- Verunreinigungen ... des Materials.

Die physikalischen Vorgänge, die zur Haftung zwischen flüssigen und festen oder zwischen festen Stoffen führen, werden zusammenfassend als „Adhäsion“ bezeichnet. Diese ist definiert als der Zustand einer sich zwischen zwei kondensierten und einander kontaktierenden Phasen ausbildenden Grenzschicht, der sich durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen auszeichnet und durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzschicht hervorgerufen wird. Aus der Bezeichnung Adhäsion für anhaftende Stoffe folgt die Definition des Substratmaterials als „Adhärens“ und die des Schichtmaterials als „Adhäsiv“. Die Adhäsion an Phasengrenzen derselben Substanz wird als „Autohäsion“ bezeichnet [70].

3.5.2 Klassische Adhäsionstheorien

Aus dem Bemühen um die Beschreibung der bei der Adhäsion wirksamen Mechanismen resultiert eine historisch gewachsene Vielzahl von Adhäsionstheorien, auf deren Wichtigste im Folgenden eingegangen werden soll. *Bischof* [70] unterscheidet die in Abb. 3-12 dargestellten nachfolgend beschriebenen Adhäsionstheorien:

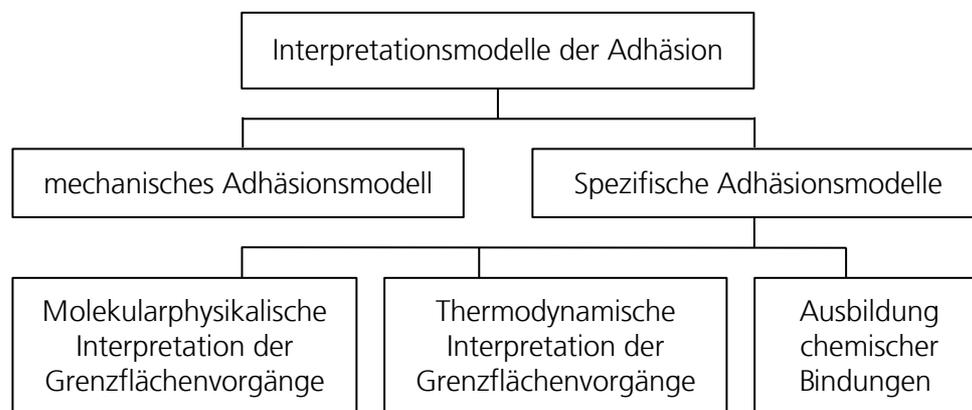


Abb. 3-12: Übersicht über die Modelle zur Interpretation der Adhäsion nach Bischof [70]

Das Modell der **mechanischen Adhäsion** basiert auf der Rauheit der Substratoberfläche, in deren Vertiefungen das Schichtmaterial eindringt und sich dort gewissermaßen „druckknopfartig“ mechanisch verankert. Eine mögliche Anwendung ist die galvanische Metallbeschichtung von Polymeren. Die Adhäsion von Schichten auf polierten, glatten Oberflächen lässt sich mit diesem Modell allerdings nicht erklären.

Die **molekularphysikalische Interpretation** der Grenzflächenvorgänge beinhaltet folgende theoretischen Modelle:

- Die Polarisierungstheorie nach *De Bruyne* (1935), deren Grundlage der Dipolcharakter der Moleküle ist. Demnach müssen Adhäsiv und Adhärens von gleichartiger Polarität sein, um Adhäsion erzielen zu können. Bei hinreichender Annäherung beider entsteht eine zunehmende Kraftwirkung bei sinkendem Abstand.
- Die elektrostatische Theorie nach *Derjagin* (1950) basiert auf dem Transport elektrischer Ladungen mit dem Ziel der Herstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts an der Kontaktstelle zweier Körper. Durch Ladungsträgerdiffusion bildet sich eine elektrische Doppelschicht, nach Trennung des Verbundes

sind beide Teile gegensätzlich geladen. Beobachtet wurde dies z.B. an Verbunden aus Glas und Kautschuk bzw. Metall.

- Die Diffusionstheorie nach *Vojuckij* (1960) besagt, dass die Beweglichkeit der Moleküle zur Diffusion von Molekülsegmenten zwischen Substrat- und Schichtmaterial führt. Durch das Übertreten der Phasengrenze durch die diffundierenden Moleküle entsteht eine stoffschlüssige Verbindung.

Die **thermodynamische Interpretation** der Grenzflächen berücksichtigt die Grenzflächenenergie der beteiligten Phasen, die Struktur der Grenzflächenschicht und schließt daraus auf Benetzungs- bzw. Adsorptionseigenschaften und Dispersionskräfte. Im Kontaktwinkel zeigt sich das Benetzungsverhalten einer Oberfläche für eine bestimmte Flüssigkeit. An einem statischen Tropfen bildet sich ein Gleichgewichtswinkel aus, indem sich zwischen der flüssigen, festen und gasförmigen Phase an der Dreiphasenlinie ein Gleichgewicht frei einstellt. Bei der Ausbildung der Dreiphasenlinie wirken an der Kontaktfläche hauptsächlich die van-der-Waals-Kräfte. Sie beschreiben drei Arten von Interaktionen zwischen Molekülen:

- μ - μ -Interaktion:
polare Wechselwirkung, korreliert mit dem Dipolmoment der Moleküle
- μ - α -Interaktion:
induzierte Wechselwirkung zwischen polaren und unpolaren Molekülen, korreliert mit der Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls
- α - α -Interaktion:
Dispersionswechselwirkung, Anziehungskraft dipolloser Moleküle; korreliert mit der Polarisierbarkeit und der Ionisationsenergie der Moleküle

Die Stärke dieser drei Interaktionen ist proportional zu r_m^{-6} (r_m^{-6} ... Abstand der Moleküle), d.h. sie wirken auf sehr kurzer Distanz.

Im Zusammenhang zur Schichthftung der in dieser Arbeit aufgedampften Schichtmaterialien spielt die thermodynamische Interpretation der Adhäsion keine entscheidende Rolle. Dieses Modell beschreibt lediglich Benetzungseigenschaften von Oberflächen. So sind z.B. auch durch Plasmaeinwirkung geschädigte Polymeroberflächen mit deutlichen Anzeichen von Kettenbrüchen sehr gut benetzbar. Speziell solche Polymeroberflächen zeigen sehr schlechte Haftungseigenschaften aufgedampfter Oxidschichten. Demnach sind die Benetzungseigenschaften der Polymeroberflächen für die Schichthftung ein zwar notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium [46].

Grundlage des **Adhäsionsmodells der chemischen Anbindung** ist die Chemisorption der Schichtsubstanz, d.h. ihre Anbindung über kovalente und ionische Bindungen. Die chemische Anbindung gilt als die stärkste Bindungsart mit Bindungsenergien wie in Tabelle 3-7 ersichtlich:

Bindungsart	Energie [kJ/mol]
Ionenbindung	560 – 1000
Kovalente Bindung	60 – 680
Metallische Bindung	110 – 260

Tabelle 3-7: Vergleich der Bindungsenergien verschiedener chemischer Bindungsarten nach [70]

Auch Wasserstoffbrückenbindungen können in diesen Zusammenhang integriert werden, da sie zwar als physikalische Kräfte einzuordnen sind, aber mit Bindungsenergien von bis zu 50 kJ/mol wirken und so durchaus an das Gebiet der chemischen Bindungen heranreichen. Besondere Bedeutung haben auf dem Gebiet der Haftvermittlung zwischen organischen und anorganischen Substanzen siliziumorganische Verbindungen, da Siliziumatome starke kovalente Bindungen zu organischen und anorganischen Molekülen bilden können und so als Bindeglied zwischen anorganischen und organischen Komponenten geeignet sind [70]. Für Aluminiumschichten konnte außerdem experimentell gezeigt werden [72], dass Polymere, die C = O -Gruppen enthalten, in der Lage sind, kovalente Bindungen von Al – O – C zwischen Polymer und Aluminiumschicht zu bilden.

Abb. 3-13 zeigt eine Zusammenfassung der in diesem Abschnitt beschriebenen Adhäsionsmodelle:

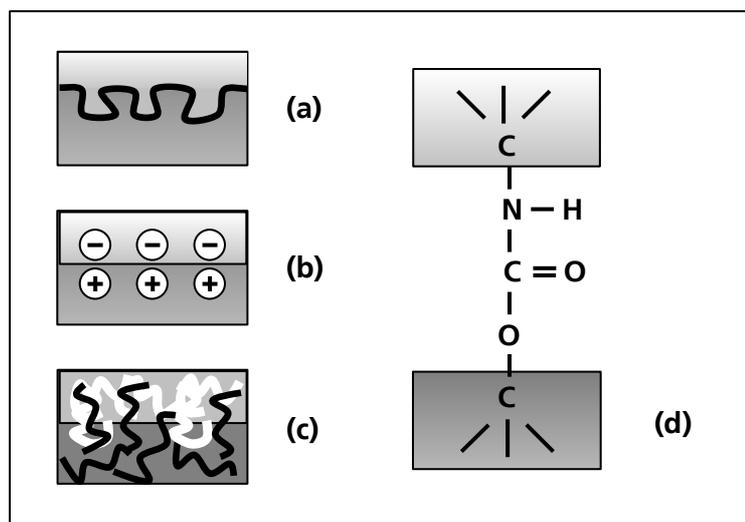


Abb. 3-13: Grafische Darstellung einiger Adhäsionsmechanismen [70, 71, 73]:

- (a) mechanische Adhäsion
- (b) elektrostatische Theorie
- (c) Diffusionstheorie
- (d) Chemische Anbindung

3.5.3 Adhäsion auf Polymer-Oberflächen

Die meisten der in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Adhäsionsmodelle treffen für die Schichthaftung auf Polymeren nicht hinreichend zu. Einzig die chemischen Reaktionen an der Grenzfläche spielen in vielen Fällen offenbar eine Schlüsselrolle.

Die Abgrenzung der Wirksamkeit einer guten Adhäsion von Beschichtungen auf Polymeren ist schwierig, da in vielen Belastungssituationen am Polymer-Schicht-Verbund auch molekulare und chemische Effekte ablaufen, die nicht hinreichend von klassischen Adhäsionsmodellen berücksichtigt werden, z.B. hinsichtlich der Mobilität von Polymerketten bzw. -fragmenten. Demnach ist eine hohe Adhäsionsarbeit nicht zwangsläufig ein Indikator für die Stabilität bzw. Belastbarkeit eines 2-Material-Systems unter mechanischer Beanspruchung [74]. Genau diese muss aber angewendet werden, um Adhäsionskräfte von Beschichtungen messen zu können (siehe Abschnitt 3.5.4).

3.5.3.1 Kontaminations-Effekte

Die primäre Kontaminationsquelle im Zusammenhang mit Haftungsversagen an Schichten sind Silikonöle, vor allem Polydimethylsiloxan (PDMS) und seine Oligomere [75]. PDMS hat eine niedrige Glastemperatur von -44 °C . Sie ermöglicht die Diffusion der Verbindung in die Porenstruktur des freien Volumens der Substrate bei Raumtemperatur. Einmal in die Poren eingedrungen, kann es nicht mehr durch organische oder anorganische Lösungsmittel entfernt werden, sondern nur noch durch Plasma-Ätzen. Deshalb kommt gemäß *Ames et al.* [75] dem Reinigungsschritt vor der Beschichtung eine sehr entscheidende Bedeutung zu. Als typische Oberflächenkontaminationen auf Kunststoffen werden außerdem beschrieben:

- Kohlenwasserstoffe (Öle und Fette, Chemikalien aus der Substratfertigung)
- Oberflächenadsorbate (Wasser, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff)
- durch Umwelt-Exposition sorbierte oder anhaftende Chemikalien (z.B. Oxidationsprodukte, diffundierte Gase, gelöste Ionen)
- Stoffe, die durch Prozessierung oder Handling auf die Oberfläche gelangen

Infolge der Polymerketten-Diffusion innerhalb duro- und thermoplastischer Polymere kann selbst oberflächlich entferntes PDMS immer wieder an die Grenzfläche diffundieren und die Haftung aufgedampfter Schichten verringern. Nur durch Ätzprozesse wird ein ausreichender Materialabtrag des verunreinigten Oberflächenbereiches realisiert [75].

3.5.3.2 Weitere prozessspezifische Einflüsse auf die Oberflächen im Zusammenhang zur Schichthftung

Auch ohne Beteiligung einer Plasmaquelle tritt in physikalischen Dampfabscheidungsprozessen (PVD) kurzweilige Strahlung auf, deren Ursprung in den verwendeten Elektronenstrahl-Verdampferquellen liegt. Infolge von Energieverlusten des heizenden Elektronenstrahles emittiert das Verdampfungsmaterial elektromagnetische Strahlung, die sog. Bremsstrahlung. In der Optik oft verwendete Multikomponenten-Gläser wie BK7 sind z.B. sensibel gegen diese Strahlung und reagieren darauf mit einer Absorptionserhöhung, die von *Escoubas et al.* [24] näher untersucht wurde. Bei Multikomponenten-Gläsern wird diese Absorption teilweise durch Ausheizen wieder rückgängig gemacht. Im Gegensatz dazu sind die Schädigungsmechanismen an Polycarbonat jedoch irreversibel, so dass im Falle der Schädigung der Polycarbonatoberfläche durch Bremsstrahlung eine negative Wirkung auf die Schichthftung zu erwarten wäre. Das Strahlungsspektrum der Verdampfungsmaterialien ist materialabhängig und reicht vom Röntgenbereich ($\lambda_{\min} = 0,1\text{ nm}$) bis ins nahe Infrarot.

3.5.4 Verfahren der Adhäsionsprüfung

Es gibt keinen Universaltest zur generellen Adhäsionsmessung an dünnen Schichten, sondern viele verschiedene Testmethoden zur Untersuchung der Adhäsion spezieller Schicht-Substrat-Kombinationen. Die Ursache ist, dass sich viele Dünnschichtsysteme sehr stark unterscheiden – hinsichtlich Substrat- bzw. Schichtmaterialien, Geometrie der Teile, Art der Grenzfläche u.a. [76]. Außerdem sind die Anforderungen an die Substrat-Schicht-Systeme je nach Anwendungsfall so unterschiedlich, dass jede Branche eigene Testbedingungen entwickelt und genau an ihrem Anforderungsprofil ausrichtet. Eines ist den meisten dieser Testmethoden jedoch gemein: sie nähern sich den Grenzflächeneigenschaften von Seiten der Zerstörschwelle und messen den Energieaufwand, der zur Trennung von Schicht und Substrat nötig ist [76]. Aufgrund der unübersichtlichen Situation wurden drei Informationsquellen zu Adhäsionsprüfverfahren ausgewertet: Patente, Normen und Fachliteratur.

Patente:

Eine Patentrecherche bestätigte die Vielfalt der je nach praktischen Anforderungen gestalteten Lösungen. In Tabelle 11-1 (siehe Anhang) sind die Schwerpunkte der relevanten Treffer dargestellt. Zusammenfassend entfallen auf die Prüfverfahren folgende Mengen an Patenten [77]:

- | | |
|-----------------------------|---|
| ▪ Ritztest: | 2 |
| ▪ Zugscherversuch: | 2 |
| ▪ Stirnabreißversuch: | 1 |
| ▪ Schälbelastung unter 90°: | 1 |
| ▪ Biegeversuch: | 1 |

Literatur:

Im Folgenden sind die wichtigsten in der Literatur zu findenden Adhäsionsteste gemäß *Volinsky et al.* [76] klassifiziert.

- Superlayer – Test:
Auf die zu untersuchende Schicht wird eine zusätzliche Oberschicht gedampft, deren Materialeigenschaften und Dicke der gezielten Einstellung einer bestimmten intrinsischen Spannung dienen. Diese überträgt sich über die Grenzschicht auf die zu prüfende Beschichtung. Die nachfolgende Durchtrennung des Schichtstapels entkoppelt einen Bereich definierter Fläche von der übrigen beschichteten Probenoberfläche. Übersteigt die Energie der intrinsischen Spannung die der Adhäsion, dann verlieren die Schichten ihre Haftung zum Substrat. Andernfalls wird die Prüfung mit einer dickeren und damit spannungsreicheren Oberschicht wiederholt.
- Indentation-Test:
Mittels Nanoindentation werden normalerweise Elastizitätsmodul und Härte der Schichtoberfläche gemessen. Im Fall spröder und schwach angebundener Schichten kann mit dieser Methode die Schicht vom Substrat getrennt und die Kraft der Grenzfläche gemessen werden. Für Schichten mit Druckspannungen, die sich unter Einwirkung des Prüfkörpers aufwölben, kann ein Zusammenhang zwischen Eindringtiefe und Aufwölbungshöhe gezeigt werden. Bei duktilen Schichten auf spröden Substraten ist der Indentation-Test oft nicht anwendbar, weil sich duktile und fest anhaftende Schichten oft verformen, bevor sie sich vom Substrat lösen lassen. Die dabei entstehenden Schadensbilder sind schlecht reproduzierbar.
- Scratch-Test:
Die Testmethode kombiniert zwei verschiedene Belastungsvorgänge, den normalen Indentation-Prozess und eine horizontale Kratzbewegung der Testspitze. Die

minimale kritische Kraft, mit der eine Schichtablösung verursacht werden kann, dient als Maß für die Adhäsionskraft. Eine plastische Deformation der Schicht ist hierbei nicht erwünscht, das Verfahren eignet sich am besten für spröde Schichten unter Zugspannung.

- Durchbiegungs- bzw. Blasenbildungs-Test:
An freistehenden Schichten bzw. Folien wird in einer Art Fenster-Anordnung auf der einen Seite der Druck definiert erhöht, während auf der anderen die resultierende Durchbiegung gemessen wird.
- Sandwich-Proben-Test:
Eine Schicht wird komplett in eine Teststruktur eingebettet und so durch Diffusionsbindung gehalten. Der dafür nötige temperaturintensive Verklebungsprozess kann die Mikrostruktur und Adhäsion des Schichtmaterials verändern. Das ausgehärtete „Sandwich“ wird zerbrochen und die Bruchkanten charakterisiert. Ein weiterer Nachteil der Methode ist, dass bei dieser Prüfung die Spannungen in den Schichten nicht berücksichtigt werden können [76].

Normen:

Im Bereich der optischen Beschichtungen gilt vor allem der in DIN EN ISO 2409 beschriebene Tape-Test am Gitterschnitt als wichtigster Adhäsionstest. Ein definiertes Klebeband wird auf die mit einem Gitterschnitt versehene Schichtoberfläche geklebt und unter einem Winkel von ca. 60° abgezogen – der verursachte Schaden an der Schichthftung wird visuell danach beurteilt, wie groß der vom Substrat heruntergerissene Flächenanteil der Beschichtung ist (siehe Abschnitt 4.4.1 im experimentellen Teil). Gleiches Vorgehen ist ebenfalls beschrieben in den "Standard testing procedures", section 5.2.4 (1998) des „AR testing council of America“ und in der Norm ASTM D 3359 – 95a. Sie unterscheiden sich nur geringfügig, z.B. in der Angabe des Abreißwinkels: das „AR testing council of America“ und die Norm ASTM D 3359 – 95a verlangen einen Abreißwinkel annähernd parallel zur Probenoberfläche, während DIN EN ISO 2409 einen Abreißwinkel von ca. 60° vorschreibt.

Da der Tape-Test ein manuelles Abreißen des Klebebandes und die visuelle Beobachtung des Schadensbildes beinhaltet, wird sie vor allem bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit kritisch hinterfragt – aber im Rahmen der industriellen optischen Beschichtung trotzdem als weit verbreiteter Schnelltest angewandt. Eine ausführliche Auseinandersetzung mit der Methode findet sich in Kapitel 6.

Für die Haftfestigkeitsprüfung an Lacken und Anstrichstoffen wurde der in EN 24624 beschriebene Stirnabreißversuch spezifiziert. Ein Prüfstempel des Durchmessers 20 mm wird durch einen geeigneten Kleber auf die zu untersuchende Beschichtung aufgeklebt und nach Aushärten des Klebers senkrecht zur Beschichtungsebene bei einer Geschwindigkeit von max. 1 MPa/s abgerissen. Aus der gemessenen Abreißkraft wird gemäß Gleichung [3-6] die Abreißfestigkeit ermittelt. Zusätzlich erfolgt eine Beurteilung der Trennstelle innerhalb des Schicht-Substrat-Verbundes.

$$\sigma_A = \frac{4 F_P}{\pi d_P^2} \quad \text{Gl. [3-6]}$$

Mit

σ_A ...	Abreißfestigkeit [MPa]
F_P ...	Abreißkraft [N]
d_P ...	Durchmesser des Prüfstempels [mm]

3.6 Kleben

Die in Kapitel 3.5.4 beschriebenen Untersuchungsverfahren zur Prüfung der Adhäsion von Beschichtungen sind im Falle der Abreißtests untrennbar mit grundlegenden Aspekten der Klebetechnologie verbunden. Der abzureißende Prüfkörper muss zur Beschichtung eine bessere Adhäsion erhalten als die Beschichtung auf dem Substrat besitzt. Nur dann kann die Schicht abgerissen und die dafür erforderliche Kraft gemessen werden. Andererseits muss auch sichergestellt sein, dass der Klebstoff nicht durch poröse Schichten hindurch diffundiert und direkt am Substratmaterial haftet.

3.6.1 Klebetechnik – Verfestigungsarten und Voraussetzungen für eine stabile Klebeverbindung

Die Klebetechnik vereint die beiden Wirkprinzipien der Adhäsion und der Kohäsion. Eine Klebung ist nur dann stabil, wenn die Adhäsionskräfte zwischen Klebstoff und Werkstoffoberfläche ebenso stark genug sind, wie die Kohäsionskräfte innerhalb des Klebstoffes [78]. Die verschiedenen Klebstoffe lassen sich anhand ihrer Verfestigungsvorgänge unterscheiden in physikalisch abbindende Klebstoffe und in Klebstoffe, die durch eine chemische Reaktion aushärten. Tabelle 3-8 und Tabelle 3-9 zeigen deren wichtigste Vertreter nach [79].

Klebstoffart	Abbindemechanismus	Typische Anwendung
Haftklebstoffe	Erfolgt bereits beim Hersteller	Klebebänder
Schmelzklebstoffe („Hotmelts“)	Verfestigung durch Abkühlung	Verpackungen
Dispersionsklebstoffe	Wasserverdunstung	Tapeten
Lösungsmittelklebstoffe	Verdunstung des Lösungsmittels	Folien, Gummi, Metall, Holz, Papier

Tabelle 3-8: Die wichtigsten physikalisch abbindenden Klebstoffe nach [79]

Klebstoffart	Abbindemechanismus	Typische Anwendungen
Photoinitiert härtend	UV/VIS-Strahlung, Polymerisation	Glas, Kunststoff, Metalle
Epoxidharz	Harz + Härter, Polyaddition	Konstruktionsklebstoffe
Polyurethan		
Methacrylat	Harz + Härter, Polymerisation	Ebene Flächen
Anaerob härtend	Metallionen und Luftabschluss, Polymerisation	Welle-Nabe-Verbindungen
Cyanoacrylate	Luftfeuchtigkeit, Polymerisation	Kunststoff, Gummi
Silikon	Luftfeuchtigkeit, Polymerisation	Dichtung, Verguss
Dualhärtend	2 unabhängige Härtungsmechanismen (z.B. Licht + Wärme) Polymerisation/ Polyaddition	Schwer zugängliche Klebeverbindungen (1. Fixierung 2. Härtung)

Tabelle 3-9 Die wichtigsten Reaktionsklebstoffe nach [79]

Die Voraussetzungen für eine optimale Klebeverbindung werden durch eine Vorbehandlung der Oberfläche geschaffen. Die Ziele einer solchen Vorbehandlung sind:

- Die Entfernung von Schichten bzw. deren Resten
- Eine Aufrauung zur Vergrößerung der Wirkfläche
- Die chemische Veränderung zur Adhäsionserhöhung

Zu den dabei zu entfernenden Verunreinigungen zählen in der Klebetechnik auch Metalloxide [80]. Sie sind einerseits oft selbst nicht haftfest genug mit dem Untergrund verbunden, andererseits ist ihre Oberfläche nicht aktiv genug für eine gute Klebstoffbenetzung [78].

Für die in dieser Arbeit angestrebten Abreißversuche zur Untersuchung der Schichthaftung auf Polycarbonat ist eine stabile Klebeverbindung zwischen dem Abreiß-Prüfkörper und den Metalloxid-Schichtmaterialien nötig. Es sollen zwei Klebstoffarten zum Einsatz kommen – zum einen Haftklebstoffe in Form des Klebebandes für den Tape-Test am Gitterschnitt, zum anderen soll ein geeigneter Reaktionsklebstoff gefunden werden, um die Ergebnisse der Tape-Test –Methode mit den Resultaten eines klassischen Stirnabreiß-Versuches abgleichen zu können.

3.6.2 Enthftung von Haftklebstoffen

Beim Tape-Test am Gitterschnitt verläuft die Kraftübertragung vom Trägermaterial eines Klebebandes auf die zu untersuchende Schicht durch den Haftklebstoff nicht linear, wie Abb. 3-14 zeigt. Um die Enthftung von Haftklebstoffen zu charakterisieren, ist es nötig, den gesamten zeitlichen Verlauf der Kraft zu betrachten, die zum Abreißen der Klebeverbindung benötigt wird [81].

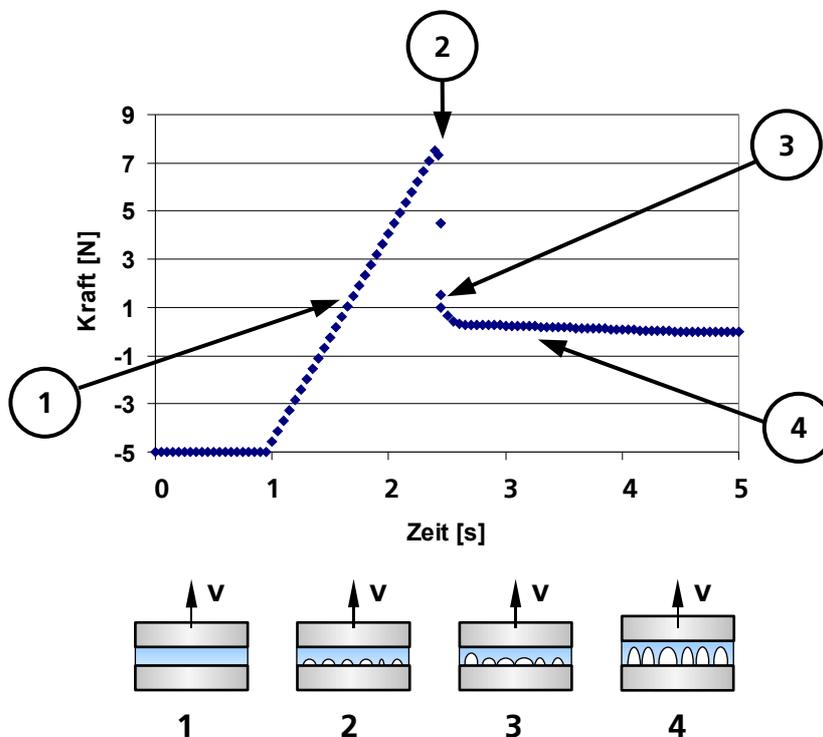


Abb. 3-14: Stadien der Enthftung von Haftklebstoff nach [81] (v = konstante Abreißgeschwindigkeit)

Maurer [81] unterscheidet verschiedene Stadien der Enthaftung:

1. Homogene Ausdehnung des Klebstoff-Films:
Dabei bleibt die Kontaktfläche geschlossen, die Kraft steigt steil an.
2. Bildung von Kavitäten:
Kurz vor Erreichen der maximalen Kraft beginnt die Bildung von Kavitäten, das sind lokale Versagensstellen in Form von Hohlräumen. Der darauf folgende rapide Kraftabfall entspricht der Phase der verstärkten Kavitätenbildung.
3. Laterales Wachstum der Kavitäten:
Die laterale Expansion der Kavitäten führt zu einer Art schaumigen Struktur, die Kontaktfläche ist nicht mehr geschlossen. Die einzelnen Kavitäten bleiben aber durch polymere Wände getrennt.
4. Vertikales Wachstum:
Die polymeren Wände werden vertikal gedehnt. Bei zunehmender Entfernung der Fügeiteile werden die polymeren Wände so destabilisiert, dass Luft von außen eindringt – dann ist die Enthaftung abgeschlossen.

Die Enthaftung polymerer Haftklebstoffe stellt demnach einen komplexen Prozess dar, der auch bei jedem Tape-Test am Gitterschnitt abläuft. Eine effektive Kraftübertragung ist nur in der Zeit möglich, bis sich die Kavitäten bilden.

Die hier beschriebenen Vorgänge wurden allerdings beim langsamen Abziehen eines Haftklebers beobachtet und repräsentieren nicht, was bei einem ruckartig schnellen Abreißen geschieht. Ursache dafür sind die viskoelastischen Eigenschaften der Polymere, aus denen moderne Haftklebstoffe bestehen. Deren mechanische Eigenschaften verändern sich in Abhängigkeit der Temperatur, Verformungsgeschwindigkeit und Zeit, so dass sich das Deformationsverhalten der Materialien zusammensetzt aus einer zeitunabhängigen elastischen Komponente und einer zeitabhängigen viskosen Komponente [82].

Dies ermöglicht die Beschreibung einer Vielzahl von Phänomenen, die an Polymerwerkstoffen auftreten, z.B.:

- Das Boltzmannsche Superpositionsprinzip:
beschreibt den Einfluss der Vorgeschichte eines Werkstoffes auf sein Verhalten unter mechanischer Beanspruchung
- Das Maxwell-Modell:
beschreibt die Relaxation in Abhängigkeit von der Zeit (unter konstanter Deformation wird eine Spannung $\sigma(t)$ initiiert, die mit der Zeit nachlässt)
- Das Voigt-Kelvin-Modell:
beschreibt Retardationsprozesse, d.h. die Zunahme der Deformation unter einer zeitlich konstanten Spannung (sog. Kriechverhalten)

Diese Prozesse sind temperaturabhängig, infolgedessen verschieben sich z.B. Kurven der viskoelastischen Kenngrößen von Polymeren bei einer Temperaturänderung auch auf der Zeitachse [82].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es nicht möglich ist, den Tape-Test am Gitterschnitt unter reproduzierbaren Bedingungen durchzuführen – er bleibt eine ungenaue, relative Vergleichsmethode. Kapitel 6 stellt sich dennoch seiner Optimierung, um ihn als Schnelltest im relativen Vergleich innerhalb der Untersuchungen zur Schichthaftung in dieser Arbeit anwenden zu können.

4 Experimentelle Grundlagen

4.1 Herstellung der Beschichtungen mittels Plasma-IAD

Die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen und Plasmabehandlungen entstanden am Fraunhofer IOF Jena in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage APS 904 (benannt nach der darin enthaltenen Plasmaquelle „**A**dvanced **P**lasma **S**ource“) der Leybold Optics GmbH. Ihre Wirkungsweise ist ausführlich dokumentiert durch die Veröffentlichungen von *Zöller et al.* [83 bis 86]. Abb. 4-1 zeigt ihren prinzipiellen Aufbau:

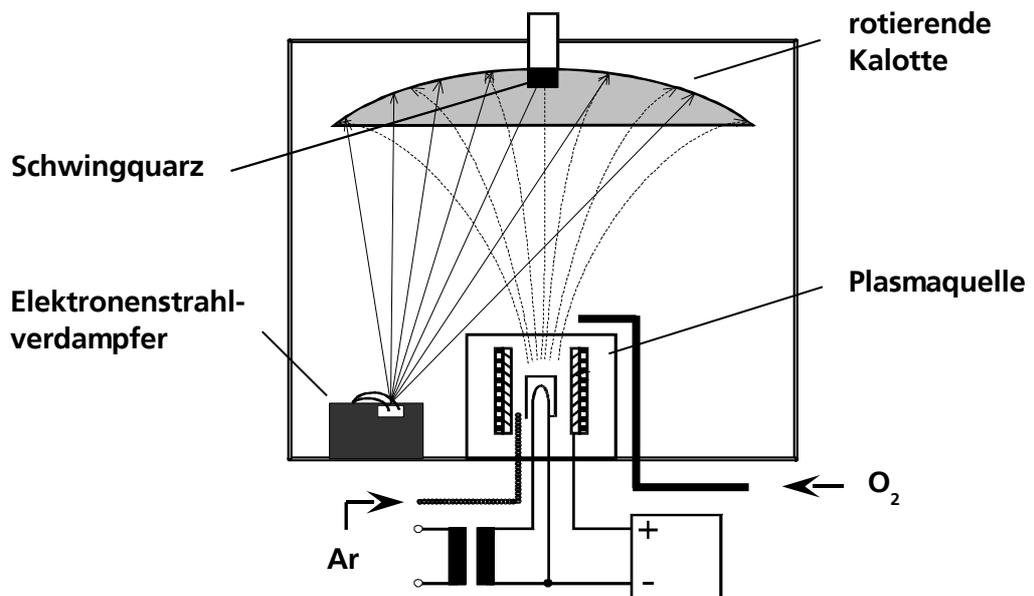


Abb. 4-1: Prinzip der Vakuumbeschichtungsanlage APS 904

Beim plasmaionenunterstützten Aufdampfen (Plasma-IAD) wird die physikalische Dampfabscheidung aus einem Elektronenstrahlverdampfer oder einem Widerstandsverdampfer kombiniert mit dem Bombardement der aufwachsenden Schicht durch Ionen eines inerten Gases. Die energiereichen Ionen aus dem Plasma treffen auf die aufwachsenden Schichtpartikel auf dem zu beschichtenden Substrat und bewirken eine Erhöhung ihrer Packungsdichte. Das verbessert die mechanischen und optischen Eigenschaften der Schichten sowie ihre Stabilität in erweiterten klimatischen Arbeitsbereichen. Diese Schichten besitzen eine Schichtqualität, die ohne die Beteiligung eines Plasmas nur durch sehr hohe Substrattemperaturen erreichbar wäre (siehe Abb. 3-10 zum Zusammenhang von Substrattemperatur und Mikrostruktur der Schichten, Kapitel 3.4.4). Das Plasma-IAD-Verfahren ermöglicht die Herstellung einer solchen Schichtqualität ohne hohe Substrattemperaturen, deshalb ist es besonders gut geeignet für die Kunststoffbeschichtung.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Anlage befindet sich die Plasmaquelle in der Mitte des Rezipienten, um sie herum sind zwei Elektronenstrahlverdampfer und ein Widerstandsverdampfer angeordnet. Der Substrathalter (Kalotte) von 80 cm Durchmesser rotiert darüber, um eine gleichmäßige Verteilung des Verdampfungsmaterials und der Plasmaionen über alle Substrate zu gewährleisten. Zur Realisierung von Reaktivprozessen können oberhalb der Plasmaquelle über eine Ringdusche Reaktivgase, z.B. Sauerstoff, eingelassen werden. Der Arbeitsdruck der Plasmaquelle liegt bei ca. 10^{-4} mbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bis zu 30 sccm Sauerstoff in den Plasmaprozess eingelassen. Bei einer Saugleistung der Hochvakuumpumpe von 12.000 l/s entspricht das einem Sauerstoff-Partialdruck von $4,5 \times 10^{-5}$ mbar.

Die Plasmaquelle besteht aus einer zylindrischen LaB₆-Kathode, die über einen elektrisch beheizten Graphitkern indirekt auf ca. 1500°C geheizt wird. Konzentrisch dazu ist das wassergekühlte Anodenrohr angeordnet, zwischen beiden strömt Argon ein. Durch Anlegen einer Gleichspannung wird ein Glimmentladungsplasma gezündet, in dem die von der Kathode emittierten Elektronen in Richtung der Anode beschleunigt werden. Durch ein magnetisches Feld wird das Plasma aus dem Anodenrohr extrahiert und damit eine Bewegung der Ionen in Richtung der auf Wandpotential befindlichen Kalotte ermöglicht. Dieses Magnetfeld wird durch die Höhe eines durch Magnetspulen fließenden Stromes bestimmt. Die an der Anlage einzustellende Bias-Spannung wird über diesen Spulenstrom geregelt, wobei die Bias-Spannung zwischen Kathode und Masse gemessen wird. So wird der Beschuss der gesamten Kalottenfläche mit Ionen definierter Energien gewährleistet.

Genauere Untersuchungen der Plasmaeigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Plasmaquelle APS haben gezeigt [87], dass die Höhe der Ionenenergie und ihre Energieverteilung direkt von der an der Plasmaquelle eingestellten Bias-Spannung abhängen. Es wurden vor allem Gasionen, z.B. Ar⁺, Ar²⁺, O⁺, O₂²⁺, und in geringerem Maße auch Ionen der verdampften Schichtsubstanzen detektiert. Die Energieverteilung der Ar⁺- und Ar²⁺-Ionen zeigt zwei charakteristische Maxima: eines im Bereich des Plasmapotentials von 10 eV und das zweite bei der entsprechenden Bias-Spannung (zwischen 60 eV und 150 eV). Der Zusammenhang ist grafisch dargestellt in Abb. 4-2.

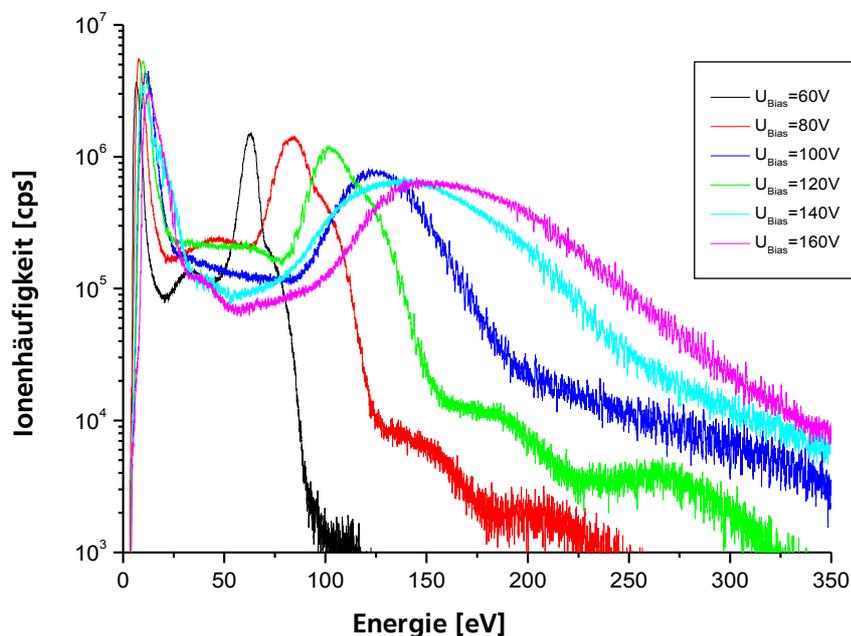


Abb. 4-2: Energiespektren der Ar⁺-Ionen an der Plasmaquelle APS in Abhängigkeit von der Bias-Spannung nach [87]

Die Häufigkeit dieser Ionen hängt jedoch sehr stark vom Reinigungszustand der Anlage ab, wobei die an der Kalotte detektierten Ionenhäufigkeiten in der frisch gereinigten Anlage (d.h. sandgestrahlte Abdeckbleche, große metallische Oberfläche) wesentlich niedriger waren als bei einer komplett dielektrischen Innenwandbelegung.

Bei Einlaß reaktiver Gase treten auch deren Ionen deutlich messbar auf, in geringerem Maße ebenso Ionen der verdampften Schichtsubstanzen.

Ionenstrom-Messungen an einem Argonplasma bei unterschiedlichen Bias-Spannungen zwischen 80 V und 140 V ergaben Werte zwischen ca. 10 μA bei einer Bias-Spannung von 80 V und ca. 18 μA bei einer Bias-Spannung von 140 V [87]. Allerdings können Veränderungen an verschiedenen Prozessparametern die Plasmageometrie und damit die am Substrat auftreffende Ionenstromdichte verändern. Innerhalb dieser Arbeit wurde deshalb die Aufrechterhaltung eines möglichst konstanten Anlagenzustands angestrebt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Dies ist z.B. möglich durch ein spezielles Reinigungsregime an der Anlage und durch ihre konstante Vorkonditionierung mittels SiO_2 nach Reinigungsvorgängen.

Die Dickenmessung der Schichten erfolgt im Zentrum der Kalotte mittels Schwingquarzmethode. Der Schwingquarz besteht aus einer dünnen, mit Gold beschichteten Quarzscheibe, die in Schwingung versetzt wird. Die Resonanzfrequenz des Quarzes ist abhängig von seiner Masse und ändert sich deshalb über die Prozesszeit mit zunehmender Masse des aufwachsenden Schichtmaterials. Das Signal dieser Frequenzänderung wird innerhalb der Anlagensteuerung umgerechnet in einen Schichtdicken-Messwert und in einen Messwert für die Beschichtungsrate.

4.2 Analysemethoden – Spektroskopieverfahren

Die Bezeichnung Spektroskopie fasst alle analytischen Methoden zusammen, die auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und der Materie beruhen [88]. Dabei wird die Materie durch elektromagnetische Strahlung angeregt und ihre Reaktion auf diesen Energieeintrag detektiert. Die verschiedenen Analysemethoden arbeiten mit Strahlung verschiedener Spektralbereiche und erreichen damit unterschiedlichen Anregungsarten der Materie, wie in Tabelle 4-1 dargestellt.

Spektroskopieart	Spektralbereich	Art der Anregung
γ -Strahlen-Emission	0,005 – 1,4 Å	Kern
Röntgenspektroskopie	0,1 – 100 Å	Innere Elektronenschalen
Vakuum UV-Spektroskopie (VUV)	10 – 180 nm	Valenzelektronen
UV-Spektroskopie	180 – 400 nm	Valenzelektronen
Sichtbare Spektroskopie (VIS)	400 – 780 nm	Valenzelektronen
Nahe Infrarot-Spektroskopie (NIR)	780 – 2500 nm	Kombinations- und Oberschwingungen von Molekülen
Infrarot-Spektroskopie (IR)	4000 – 400 cm^{-1}	Rotation und Schwingungen von Molekülen
Mikrowellen-Spektroskopie	0,75 – 3,75 mm	Rotation von Molekülen
Elektronen Spin Resonanz (ESR)	3 cm	Elektronenspin im Magnetfeld
Kernmagnetische Resonanz (NMR)	0,6 – 10 m	Kernspin im Magnetfeld

Tabelle 4-1: Zusammenhang zwischen spektroskopischen Methoden und elektromagnetischem Spektrum [88]

Darüber hinaus werden heute auch einige analytische Messmethoden, die nicht direkt auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Materie beruhen, den spektroskopischen Methoden zugeordnet - so z. B. auch die Massenspektrometrie, obwohl sie vom Prinzip her ein Trennverfahren ist. Deshalb wird sie in dieser Arbeit auch in dieses Spektroskopie-Kapitel integriert.

Die spektroskopischen Methoden im Bereich der UV-, sichtbaren und IR-Wellenlängen werden zusammenfassend als optische Spektroskopie bezeichnet. Je nach spektralem Wellenlängenbereich werden für die einzelnen Methoden der optischen Spektroskopie unterschiedliche Strahlungsquellen und verschiedene Detektoren benötigt.

4.2.1 UV und VIS- Spektroskopie: Messung der Transmission und Reflexion

Zur Messung der spektralen Transmission und Reflexion wurde ein Zweistrahl-Spektralphotometer Lambda 900 der Fa. PerkinElmer Ltd. verwendet. Es deckt mittels einer Deuteriumlampe und einer Halogenlampe einen Wellenlängenbereich von 185 nm bis 3300 nm ab, was den Bereichen UV/ VIS und NIR entspricht. Für die Reflexions- und Transmissionsmessungen dieser Arbeit ist der Bereich des UV/ VIS interessant, alle aufgenommenen Spektren liegen in einem Wellenlängenbereich von 190 nm – 1100 nm. Die photometrische Genauigkeit des Gerätes wird vom Hersteller mit $\pm 0,08 \%$ in Transmission angegeben [89].

Die Intensität des einfallenden Lichtes I_0 teilt sich nach Auftreffen auf die Probe in folgende Bestandteile:

$$I_0 = I_t + I_r + I_a + I_s \quad \text{Gl. [4-1]}$$

Mit	I_t	...	Intensität des transmittierten Lichtes
	I_r	...	Intensität des reflektiertes Lichtes
	I_a	...	Intensität des absorbiertes Lichtes
	I_s	...	Intensität des Streulichtes

Die Streulicht-Komponente kann durch Inhomogenitäten des durchstrahlten Materials und durch seine Oberflächenrauheit entstehen. Da es sich in dieser Arbeit um optische Substratmaterialien handelt, sind bereits für ihre Herstellung im Spritzgießprozess Kenngrößen spezifiziert, die einen vernachlässigbar geringen Streulichtanteil gewährleisten. Demzufolge lässt sich die Intensität des absorbierten Lichtes ermitteln aus den Intensitäten der Reflexion und Transmission, wie in Gleichung [4-2] beschrieben:

$$I_a = 100\% - (I_t + I_r) \quad \text{Gl. [4-2]}$$

Die Spektren der Transmission bzw. Reflexion enthalten darüber hinaus die wesentlichen Informationen zur Berechnung der abgeschiedenen Schichtdicken, sowie der optischen Konstanten von Substrat- bzw. Schichtmaterialien.

4.2.2 FTIR-Spektroskopie und Untersuchung der Barrierewirkung von Schichten

Die Infrarot-Spektroskopie beruht auf der Absorption der Infrarotstrahlung durch Atome und Moleküle, die dabei in Rotationen und Schwingungen versetzt werden. Jede dieser Schwingungen besitzt eine charakteristische Frequenz. Bei der Anregung einer Schwingung wird Energie dieser Frequenz verbraucht - also absorbiert, was sich in einer verringerten spektralen Transmission für die entsprechende Wellenlänge zeigt. Diese Spektren können als spektrale Transmission oder als spektrale Absorbanz dargestellt werden. Die Abszisse der Spektren wird in Wellenzahlen [cm^{-1}] skaliert. Die einzelnen Schwingungsformen werden wie folgt definiert [88]:

- Schwingungen in der Valenzrichtung der miteinander gebundenen Atome, die zu einer Abstandsänderung führen, werden als Valenzschwingungen (ν) (oder auch Streckschwingungen) bezeichnet
- Schwingungen bei konstant bleibenden Atomabständen, die zur Änderung des Valenzwinkels führen, werden als Deformationsschwingungen (δ) (oder auch Beugeschwingungen) bezeichnet

Aufgrund der charakteristischen Massen und Kraftkonstanten der Atome ergeben sich für diese Schwingungsbereiche charakteristische Frequenzbereiche, für deren Zuordnung zu den bekannten funktionellen Gruppen klassische Tabellenwerke (z.B. COLTHUP-Tabelle nach Borsdorf und Scholz, siehe [88]) oder computergestützte Spektrendatenbanken herangezogen werden können. Diese beinhalten Auflistungen aller charakteristischen Schwingungsbanden und ermöglichen einen Abgleich zur Identifikation von Spektren neuer bzw. unbekannter Materialien.

Die Besonderheit der Fourier-Transform-Spektroskopie (FTIR) besteht darin, dass der gesamte Datensatz eines Spektrums innerhalb einer Messung aufgenommen wird – und nicht schrittweise, wie bei dispersiven IR-Spektrometern. Die zugrunde liegende Messanordnung ist ein klassisches Michelson-Interferometer, der Datensatz einer Messung ist ein Interferogramm. Die FTIR-Spektren für diese Arbeit entstanden an einem FTIR-Spektrometer FT175 der Firma BIO-Rad. Die Wellenzahlgenauigkeit der Methode wird mit $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ in Transmission angegeben [90].

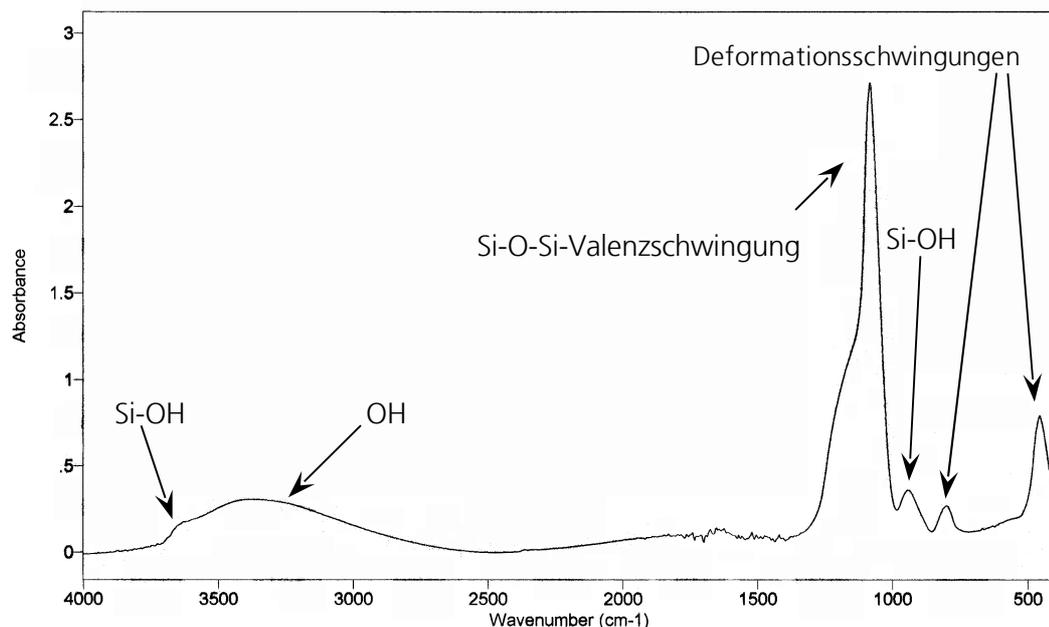


Abb. 4-3: IR-Spektrum einer mittels Plasma-IAD hergestellten SiO_2 -Schicht [91]

Abb. 4-3 zeigt ein typisches FTIR-Transmissions-Spektrum (dargestellt in Absorbanz) einer innerhalb dieser Arbeit untersuchten durch Plasma-IAD gedampften SiO_2 -Schicht. Die FTIR-Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit vorrangig zur Untersuchung der Wasseraufnahme der Substrate bzw. Schichten und der daraus folgenden Ermittlung der Barrierewirkung von Schichten gemäß *Schulz et al.* [92] genutzt:

Die zu untersuchenden Proben werden in einem geschlossenen Probenraum unter Konstanthaltung einer Feuchtigkeit von 90% und Temperatur von 23°C gelagert. Vor und während dieser Feuchtlagerung werden die Transmissionsspektren der Proben im NIR aufgenommen. Dies geschieht am ersten Tag in 2-stündigem Rhythmus, danach einmal täglich über eine Dauer von 4 bis 6 Tagen. Die Transmissionsspektren werden in Absorbanzspektren umgewandelt. Diese zeigen im Bereich von $5330 \text{ cm}^{-1} - 5200 \text{ cm}^{-1}$ eine OH-Bande, deren Fläche Auskunft über die Menge aufgenommenen Wassers in der Probe gibt. Da alle Proben die gleiche Dicke haben, können die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden. Um der Fläche der OH-Bande einen Wasseranteil in Masseprozent zuordnen zu können, wird ein Proportionalitätsfaktor aus der Massenzunahme einer Probe bei Feuchtlagerung und der damit einhergehenden Vergrößerung der OH-Bande bestimmt. Der Wassergehalt der Substrate erreicht nach einigen Tagen linearen Anstiegs eine Sättigung, deren Wert aussagekräftig darüber ist, wie viel Wasser das Substrat maximal aufnehmen kann. Der Anstieg des Wassergehaltes zeigt, wie schnell oder langsam die Wasseraufnahme geschieht.

Bei beidseitig beschichteten Proben repräsentieren die gemessenen OH-Banden den Wassergehalt innerhalb der gesamten durchstrahlten Probendicke, bestehend aus Substrat und den beiden Beschichtungen. Der Vergleich der Anstiege des Wassergehaltes zwischen einer unbeschichteten und einer beidseitig beschichteten Probe gibt Auskunft über die Verzögerungswirkung der Beschichtung auf den Wasseraufnahmeprozess des Polymersubstrates, beispielhaft dargestellt in Abb. 4-4.

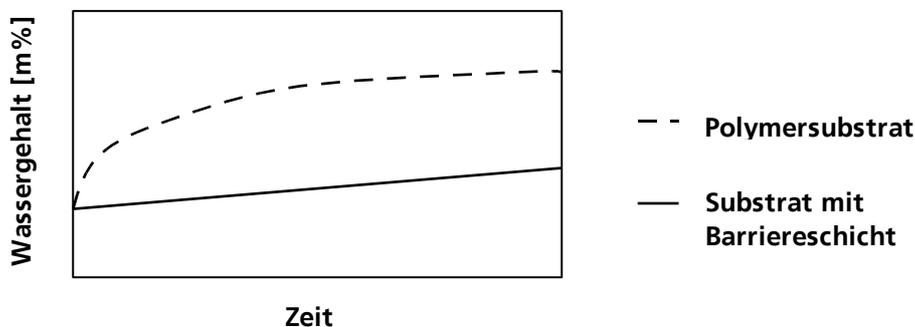


Abb. 4-4: Beispielhafter Vergleich der Wasseraufnahme eines unbeschichteten Kunststoff-Substrates und des Substrates mit einer Barrierschicht

Daraus folgend lässt sich die Barrierewirkung von Beschichtungen quantitativ ausdrücken. Der zunehmende Wassergehalt in Massenprozent (m%) korreliert mit der Zunahme der OH-Bande im NIR-Bereich [93], deshalb kann bereits der Anstieg der Fläche der OH-Bande zu Beginn dieses Wasseraufnahmeverhaltens zur Berechnung des quantitativen Barrierewertes B_w gemäß Gleichung [4-3] genutzt werden:

$$B_w = 1 - \frac{a_{\text{beschichtet}}}{a_{\text{unbeschichtet}}} \quad \text{Gl. [4-3]}$$

Mit $a_{\text{beschichtet}}$... linearer Anstieg des Wassergehaltes des beschichteten Polymers
 $a_{\text{unbeschichtet}}$... linearer Anstieg des Wassergehaltes des unbeschichteten Polymers

4.2.3 TOF-SIMS

Die Grundlage der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry – TOF-SIMS) ist die Auftrennung der Ionen im elektrischen oder magnetischen Feld. Die Intensität wird als Maß für die Häufigkeit eines Ions in Abhängigkeit vom Masse-Ladungs-Verhältnis ausgewertet [88].

Durch Beschuss mit energiereichen Primärteilchen werden Stöße an und zwischen den Atomen der Festkörperoberfläche ausgelöst, bei denen das Primärteilchen einige nm tief in die Probe eindringen kann und dabei eine Stoßkaskade auslöst. Die Energie bzw. der Impuls des Primärteilchens gehen dabei auf die Festkörperatome über, daraufhin ergeben sich auch Stoßfolgen, die zur Oberfläche zurückführen. Die Teilchen der ersten 2 bis 3 Atomlagen der Probenoberfläche können dabei soviel kinetische Energie aufnehmen, dass sie ihre Bindungsenergie überwinden und die Oberfläche verlassen. Daraus folgt die Emission von Atomen, Molekülen oder Molekülfragmenten – auch als Zerstäuben bzw. Sputtern bezeichnet [94]. Für die in dieser Arbeit vorgestellten TOF-SIMS -Untersuchungen wurden als Primärteilchen Argon-Ionen mit einer Energie von 10 keV verwendet. Mit diesem Ionenstrahl wird die Probenoberfläche gescannt. Die TOF-SIMS-Spektren dieser Arbeit wurden aus einer Rasterfläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ generiert.

Der Hauptanteil der emittierten Teilchen ist elektrisch neutral, nur $\ll 1\%$ ist elektrisch positiv oder negativ geladen – diese sog. Sekundärionen werden mittels Massenspektrometrie detektiert (SIMS). Bei der Flugzeit-Massenspektrometrie wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ionen von ihrer Masse genutzt. Die Sekundärionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt auf eine bestimmte kinetische Energie, danach durchlaufen sie eine feldfreie Driftstrecke (in die sie möglichst zeitgleich eintreten). Nach dieser Driftzeit erreichen sie das Nachweissystem. Leichte Teilchen erreichen den Detektor früher als schwere, da die Driftzeit proportional ist zur Wurzel der Teilchenmasse. Am Detektor werden die Sekundärionen zeitaufgelöst mittels Einzelteilchen-Zählverfahren nachgewiesen. Nachfolgend wird das Flugzeitspektrum in ein Massenspektrum umgerechnet.

Das Verfahren ist sehr attraktiv für die Oberflächenanalyse, da es eine hohe Massenauflösung besitzt, die den Nachweis von Einzelatomen ermöglicht. Ebenfalls von Vorteil ist die Tatsache, dass die analytische Information ausschließlich aus den ersten 2 bis 3 Monolagen der Probenoberfläche stammt. Dies entspricht einer Informationstiefe des Verfahrens von ca. 1 nm [94]. TOF-SIMS kann über die reine Element-Analyse hinaus auch Bruchstücke der ursprünglich an der Oberfläche vorhandenen chemischen Verbindungen nachweisen, so dass z.B. auch eine Kontaminationsdiagnose möglich wird. Durch ein Scannen der Oberfläche können die gefundenen Elemente lokalisiert werden.

Nachteilig im Sinne der praktischen Anwendbarkeit erscheint momentan einerseits der Preis der Messungen, der aufgrund des hohen technischen Aufwands und der erforderlichen Auswertungs-Erfahrung bei durchschnittlichen 1000 € je Messung liegt, und andererseits die Tatsache, dass es sich bei TOF-SIMS um ein zerstörendes Verfahren handelt und durch den Ionenbeschuss bei der Messung bereits Veränderungen an den zu untersuchenden Oberflächen initiiert werden können.

4.2.4 XPS

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wird die Probenoberfläche durch quasi monochromatische Röntgenstrahlung angeregt. Die auftreffenden Photonen bewirken durch die Übertragung ihrer Energie die Emission von Photoelektronen aus den kernnahen Energieniveaus der Oberflächenatome. Die Photoelektronen erhalten eine kinetische Energie, die genau der Differenz zwischen der Energie des Anregungs-Photons und der Bindungsenergie des emittierten Photoelektrons zum Atomkern entspricht. Diese kinetische Energie wird gemessen und damit die Bindungsenergie der Photoelektronen ermittelt. Diese sind charakteristisch für bestimmte Bindungszustände der Elemente, so dass aus ihren Intensitäten die chemische Zusammensetzung von Oberflächen ermittelt werden kann. Es sind Elemente ab $z \geq 3$ mit einer Nachweisgrenze von ca. 0,1 at% nachweisbar, die Informationstiefe beträgt ca. 5 nm [95, 96]. Abb. 4-5 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage.

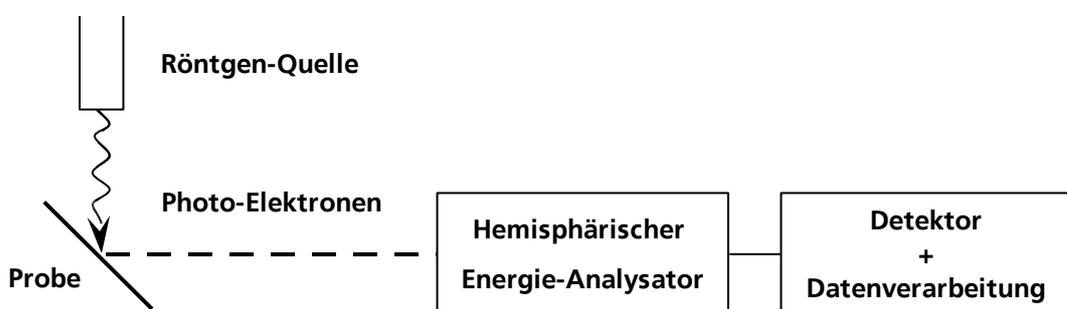


Abb. 4-5: Experimenteller Aufbau der XPS nach [97]

Für die XPS-Analysen innerhalb dieser Arbeit wurde zur Anregung $MgK\alpha$ -Strahlung verwendet, ihre Quantenenergie beträgt 1253,6 eV. Ihre niedrige Halbwertsbreite gewährleistet eine gute Auflösung und Sensitivität des Messverfahrens. In einem Oberflächenbereich von $7 \times 4 \text{ mm}^2$ wurden sowohl Übersichtsspektren im Energiebereich von 150 -1254 eV aufgenommen als auch energetisch hoch aufgelöste Spektren des C1s- und O1s-Peaks. Die XPS-Analysen dieser Arbeit wurden bei der JENOPTIK Laser, Optik, Systeme GmbH in Jena durchgeführt.

Die Auswertung der Übersichtsspektren erfolgt durch Integration der nachgewiesenen Peaks, aus deren Intensitäten wird die chemische Zusammensetzung unter Annahme einer homogenen Durchmischung berechnet. Die zur Konzentrationsbestimmung benötigten Photoionisationswirkungsquerschnitte wurden [98] entnommen, die mittleren Austrittstiefen wurden nach [99] berechnet. Die Auswertung der hoch aufgelösten gemessenen Peaks geschieht durch Fittung mittels Gausspeaks variabler Halbwertsbreite, die in [100] angegebenen typischen Bindungsenergien für die verschiedenen Kohlenstoff- und Sauerstoffatome innerhalb des Polycarbonatmoleküls zugrundeliegen. Die Bindungsenergien der detektierten Strukturelemente zeigen Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3, sie sind in Abb. 4-6 und Abb. 4-7 grafisch dargestellt.

Kohlenstoffatom	Bindungsenergie [eV]	Bindungszustand
C1	285,0+6,0	-O-C(=O)-O-
C2	285,0+1,8	-C-O-
C3	285,0	-CH ₂ -

Tabelle 4-2: Fittungsparameter für den C1s-Peak von Polycarbonat

Sauerstoff-Bindungszustand	Bindungsenergie [eV]
C=O	532 + 0,2 eV
C – O	532 + 1,4 eV

Tabelle 4-3: Fittungsparameter für den O1s-Peak von Polycarbonat

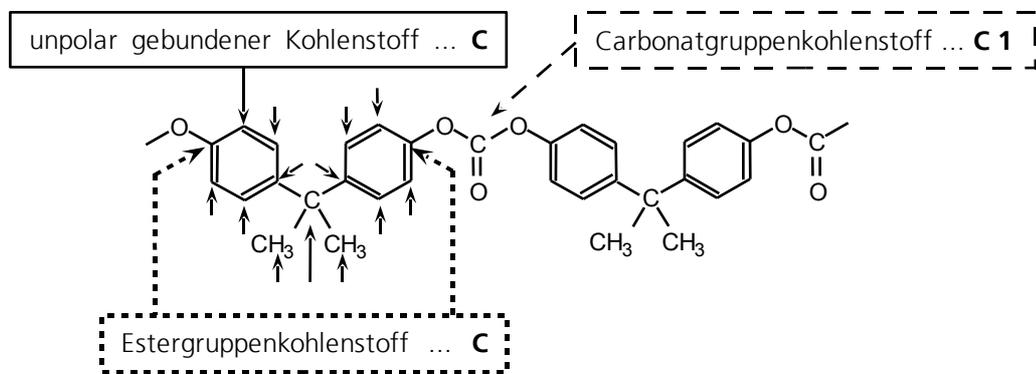


Abb. 4-6: Zuordnung der C1s-Signale anhand ihrer Bindungsverhältnisse

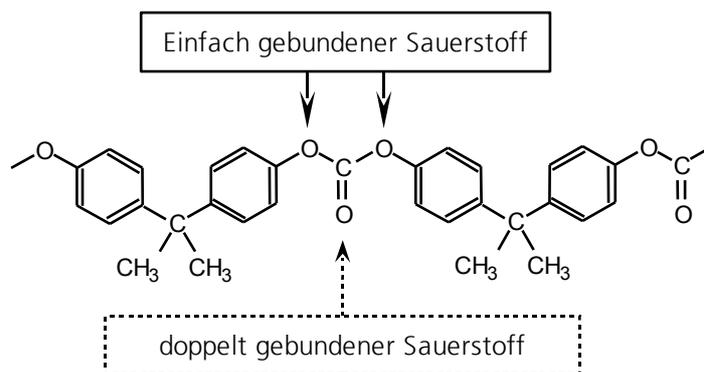


Abb. 4-7: Zuordnung der O1s-Signale anhand ihrer Bindungsverhältnisse

4.2.5 Vergleich der Leistungsfähigkeit der Spektroskopieverfahren zur Oberflächenanalyse

In Tabelle 4-4 werden die beiden letztgenannten Spektroskopieverfahren hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit verglichen.

	TOF-SIMS	XPS
Informationstyp	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elementnachweis (alle Elemente) ▪ Molekulare Fragmente ▪ Chemisch aufgelöstes Massenspektrum 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Element-Zusammensetzung ab $z \geq 3$ ▪ Chemische Bindungen
Informationstiefe	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ca. 1 nm [94] ▪ 0,3 – 100 nm [95] 	ca. 5 nm, max. 10 nm
Nachweisgrenze	$1 - 10^{-3}$ at% einer Monolage [95]	0,1 at%
Laterale Auflösung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1 μm [95] ▪ < 1 μm möglich [94] 	Fläche von 7x4 mm ²

Tabelle 4-4: Kenndaten der in dieser Arbeit verwendeten Spektroskopieverfahren

4.3 Analysemethoden – weitere Verfahren zur Oberflächenanalyse

4.3.1 Topographie der Oberflächen – Atomic Force Microscopy (AFM)

Bei der Rasterkraftmikroskopie (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy) werden die Kräfte zwischen einer speziellen Messspitze (Cantilever) und der Oberfläche der Probe gemessen, um Rückschlüsse auf die Oberflächentopographie der Probe zu ziehen. Die in dieser Arbeit verwendeten Aufnahmen wurden in der Abteilung Optische Systeme/ Optische Messtechnik des Fraunhofer IOF Jena angefertigt. Alle AFM-Aufnahmen wurden im TappingMode™ erstellt, bei dem die Cantileverspitze die Probenoberfläche schrittweise tippend berührt, während sie in oder nahe ihrer Resonanzfrequenz schwingt. Die Amplitude liegt üblicherweise zwischen 20 nm und 100 nm. Übliche Messgebietsgrößen sind $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Die Aufnahme der größeren Bildausschnitte ermöglicht eine Orientierung auf der untersuchten Oberfläche, das kleinste Messgebiet bietet hingegen die beste Auflösung feinsten Strukturmerkmale.

Die untersuchte Oberfläche wird als statistisch rau betrachtet und kann so als Überlagerung von Sinusfunktionen dargestellt werden. Deren Frequenz wird als Ortsfrequenz bezeichnet, ihre Periode als Ortswellenlänge. Das erreichbare Auflösungsvermögen ist abhängig von der Größe des Messgebietes, da jede Aufnahme aus 512×512 Pixeln besteht und die größte erfasste Ortswellenlänge gleich der Breite des Messgebietes ist, während die kleinste 3 Pixel beträgt. So entstehen die in Tabelle 4-5 ersichtlichen Auflösungsbereiche.

	Messgebiet [μm^2]		
	1 x 1	10 x 10	50 x 50
Kleinste auflösbare Strukturbreite [nm]	6	59	293
Größte auflösbare Strukturbreite [μm]	1	10	50

Tabelle 4-5: Auflösungsvermögen des AFM

Aus der AFM-Aufnahme wird der Wert der rms-Rauheit (**r**oot **m**ean **s**quare) ermittelt, sie ist definiert [101] als Standardabweichung der Höhenwerte $z(x,y)$ einer Oberfläche von der Ebene $z(x,y)=0$:

$$rms = \sqrt{\lim_{\substack{L_x \rightarrow \infty \\ L_y \rightarrow \infty}} \frac{1}{L_x L_y} \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} \int_{-\frac{L_y}{2}}^{\frac{L_y}{2}} (z(x,y) - \bar{z})^2 dx dy} \quad \text{Gl. [4-4]}$$

Mit

rms	...	rms-Rauheit
$L_{x,y}$...	Integrationslänge in x- bzw. y-Richtung
$z(x,y)$...	Höhenwert an der Stelle (x, y)
\bar{z}	...	arithmetischer Mittelwert aller z-Werte

Nur rms-Daten von Aufnahmen der gleichen Messgebietsgröße sind miteinander vergleichbar. Die rms-Rauheit beschreibt die Mikrotopographie einer Oberfläche nicht vollständig, sie gibt keine Auskunft über laterale Ausdehnungen oder strukturelle Eigenschaften.

4.3.2 Bestimmung der Schichtspannung

Mittels Laserabtastung wird am Spannungsmessgerät FLX-2320 der Fa. Tencor die Durchbiegung eines Silizium-Wafers gemessen. Dies geschieht im Grundzustand und nach der Beschichtung. Die Differenz beider Krümmungen ist die Grundlage für die Berechnung der mechanischen Schichtspannung. Diese ergibt sich aus der Stoney-Gleichung [102, 103]:

$$\sigma_{Schicht} = \frac{E_{Substrat}}{1 - \nu_{Substrat}} \frac{t_{Substrat}^2}{6t_{Schicht}} \left[\frac{1}{R_{Schicht}} - \frac{1}{R_{Substrat}} \right] \quad \text{Gl. [4-5]}$$

Mit

$\frac{E_{Substrat}}{1 - \nu_{Substrat}}$...	biaxialer Elastizitätsmodul des Substrates
$t_{Substrat}$...	Substratdicke
$t_{Schicht}$...	Schichtdicke
$R_{Substrat}$...	Krümmungsradius im Ausgangszustand
$R_{Schicht}$...	Krümmungsradius nach der Beschichtung

Diese Messung wird auf jeder Scheibe in zwei Ausrichtungen rechtwinklig zueinander durchgeführt. Die in dieser Arbeit angegebenen Spannungswerte repräsentieren den Mittelwert von je zwei Proben, d.h. aus vier Messungen.

4.3.3 Kontaktwinkelmessung

Mit einer Spritze wird ein Tropfen von 3 μl der Testflüssigkeit gebildet und dieser durch Heranfahren des Messtisches mit der Prüfglasoberfläche aufgenommen, worauf der Messtisch wieder gesenkt wird (siehe Abb. 4-8). Daraufhin wird innerhalb von ca. 10 s der sich bildende Kontaktwinkel des Tropfens mit der Oberfläche über eine Kamera aufgenommen und computertechnisch vermessen. Diese Methode der Tropfenapplikation (sog. „sessile drop“) schließt Hystereseffekte weitgehend aus [97].

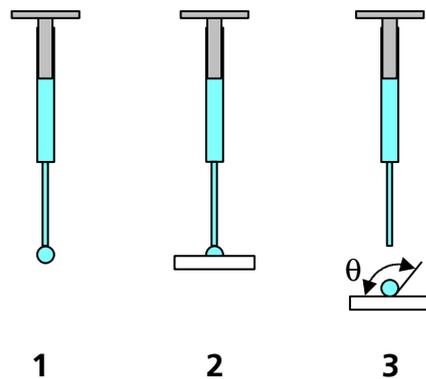


Abb. 4-8: Applikationsprinzip bei der Kontaktwinkelmessung

Innerhalb dieser Arbeit wird die Methode verwendet, um durch die Applikation von Wassertropfen die Benetzbarkeit von Oberflächen zu vergleichen.

4.4 Prüfverfahren für Beschichtungen zur Simulation anwendungsnaher Belastungssituationen für den Substrat-Schicht-Verbund

4.4.1 Tape-Test am Gitterschnitt

Der Gitterschnitt wird direkt nach der Beschichtung mit einem speziellen mehrschneidigen Messer als rechtwinkliges Kreuz nach DIN EN ISO 2409 ausgeführt, wobei in jede Richtung sechs Schnitte gesetzt werden. Bei harten Schichten mit einer Dicke zwischen 0 und 60 μm beträgt der Abstand der Schnitte 1 mm. Das eingeschnittene Gitter wird mit Klebeband bedeckt, welches gut anzudrücken ist, und das innerhalb der ersten 5 Minuten danach unter einem Winkel von ca. 60° abgezogen wird. Als Klebeband wird Tesa® Nr. 4129 der Beiersdorf AG verwendet.

Das Abziehen erfolgt sowohl langsam als auch ruckartig schnell auf je einem separaten Gitterschnitt. Die so belasteten Bereiche werden mikroskopisch auf Schichtablösungen untersucht. Die Einstufung der verursachten Oberflächendefekte wird nach ISO 2409 in den Stufen 0 bis 5 vorgenommen (siehe Abb. 4-8), wobei 0 eine unversehrte und 5 eine zu mehr als 65% zerstörte Oberfläche bezeichnet. Bei der Angabe der Ergebnisse bezeichnet die erste Ziffer das Ergebnis des langsamen Abziehens des Klebebandes, die zweite Ziffer das Ergebnis des schnellen Abziehens.

Die subjektiv vergebenen Bewertungen zwischen 0 und 5 stellen keine Messwerte dar, sondern repräsentieren eher eine Einteilung in Gruppen einer bestimmten Qualität. Deshalb wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, die Standardabweichung als klassische Streugröße der gebildeten Mittelwerte anzugeben. Da keine Zwischenwerte der Gitterkennwerte vergeben werden, ist von einer Ungenauigkeit von plus/ minus einer Bewertungsstufe für alle angegebenen Mittelwerte auszugehen.

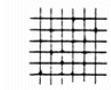
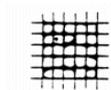
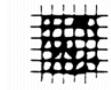
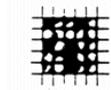
Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Aussehen der Oberfläche im abgeplatzten Bereich des Gitterschnittes
0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt	—
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche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

Abb. 4-9: Einstufung der Prüfergebnisse des Tape-Tests am Gitterschnitt gemäß ISO 2409

4.4.2 Schallemissionsanalyse (SEA)

Die Schallemissionsanalyse bietet die Möglichkeit, einen Ritztest mit der Detektierung der Schallsignale bei der Überwindung der Adhäsion der Schicht zu kombinieren, sie wurde am Fraunhofer IWS Dresden an folgenden Proben durchgeführt:

Charge	Schicht	Bias-Spannung [V]	Rate [nm/s]	Dicke [nm]	Tape-Test
S 1	SiO ₂	80	1.2	1000	0/0
S 2	TiO ₂	80	0.25	200	0/0
S 3	TiO ₂	120	0.25	200	0/5

Tabelle 4-6: Probenumfang der Schallemissionsmessungen

Der Prüfkörper ist ein Rockwell-Diamant mit einem Spitzenradius von 0,2 mm bei einem Kegelwinkel von 120°. Unter einer Normalkraft von 20 N wird die Schichtoberfläche eingeritzt. Zur Auswertung gelangen sowohl mikroskopische Aufnahmen der Ritzspur als auch die detektierte akustische Emission beim Abplatzen der Schicht. Die erwartete Schallemission für das Abplatzen spröder Schichten liegt in einem Bereich von ca. 200 kHz.

4.4.3 UV- und Klimabelastung

Für die Untersuchung der Klima- und UV-Stabilität der Beschichtungen kommt ein Klimaschrank UV 200 SB der Fa. Weiss zum Einsatz. Gemäß DIN ISO 9022-2 werden die in Tabelle 4-7 beschriebenen Beanspruchungen realisiert:

Beanspruchung	Methode	Schärfegrad	Temperatur [°C]	Feuchte [%]	Dauer [h]
Kälte	10	2	-10		16
	10	5	-25		16
Trockene Wärme	11	3	55	30	16
	11	4	63	30	16
	11	5	70	30	16
	11	6	85	30	16
Feuchte Wärme	12	7	55	95	16
			55	95	72
Langsamer Temperaturwechsel	14	2	-25/+55		5 x 3 je Temp.

Tabelle 4-7: Prüfbedingungen der realisierten Klimauntersuchungen nach DIN ISO 9022-2

Die UV-Einheit dieses Klimaschranks emittiert Strahlung im Wellenlängenbereich von 290 nm bis 450 nm [104]. Dabei entspricht die Bestrahlungsstärke unterhalb von 400 nm der Bestrahlungsstärke der natürlichen Sonnenstrahlung (Globalstrahlung) in Davos/Schweiz. Die Intensitätsverteilung der UV-Strahlung beträgt $\pm 10\%$ auf einer Fläche von $90 \times 70 \text{ cm}^2$.

Bei der aktuellen Lampenbestückung für Prüfungen nach DIN 53384 treten entsprechend der Gerätespezifikation des Herstellers die in Tabelle 4-8 angegebenen spektralen Bestrahlungsstärken auf.

Wellenlängenbereich [nm]	Bestrahlungsstärke [W/m^2]
290 ... 320	6 ± 1
320 ... 360	25 ± 5
360 ... 400	25 ± 5

Tabelle 4-8: Bestrahlungsstärken bei UV-Test nach [104]

4.5 Probenherstellung

Als Standardsubstrate wurden spritzgegossene runde Probenscheiben des Durchmessers 55 mm und einer Dicke von 1 mm verwendet. Für die Untersuchungen zur Schichthaftung auf Polycarbonat wurde in der gesamten Arbeit der Polycarbonat Makrolon®-Typ Al 2647 der Bayer AG genutzt, er enthält eine handelsübliche Additivrüstung mit UV-Stabilisator und Formtrennmittel. Ergänzend findet der additivfreie Substrattyp Makrolon® 2808 in einigen Untersuchungen zum UV-Schutz Anwendung. Alle Substrate wurden in ihren Originalverpackungen (Pappkartons, Substrate durch Seidenpapier getrennt) unter Laborbedingungen bei ca. 23°C und ca. 45 % relativer Luftfeuchte im gleichen Substratschrank gemeinsam aufbewahrt und nach ihrer Lieferung so frisch wie möglich, d.h. nach spätestens 6 Monaten, beschichtet.

4.5.1 Untersuchung der Haftung verschiedener Schichtmaterialien auf unbehandeltem Polycarbonat

Tabelle 4-9 zeigt die Verdampfungsparameter der Schichten zur Untersuchung der Schichthaftung verschiedener Materialien auf unbehandeltem Polycarbonat. Die gewählten Schichtdicken und Beschichtungsraten orientieren sich an häufig für optische Interferenzschichtsysteme verwendeten Werten.

Material	Rate [nm/s]	Bias-Spannung [V]	Schichtdicke [nm]	Verdampferquelle
SiO ₂	0,6 / 1,2 / 2	80 / 100 / 120	2000	ESV
TiO ₂	0,25	80 / 120	100	ESV, Widerstandsheizung (Wolframschiffchen)
Ta ₂ O ₅	0,25	80 / 120	50 / 100 / 200	ESV
ZrO ₂	0,4	80 / 100 / 120 / 140	200	ESV
Nb ₂ O ₅	0,25	80 / 100 / 120	200	ESV

Tabelle 4-9: Beschichtungsparameter der verschiedenen Schichtsubstanzen zur Untersuchung der Haftungseigenschaften auf unbehandeltem PC

Zur Untersuchung der Dichte der Schichten mittels Röntgen-Diffraktometrie wurden aus diesem Parameterfeld die Materialien TiO₂, Ta₂O₅ und Nb₂O₅ ausgewählt und als 20 nm dünne Schichten mit einer Rate von 0,25 nm/s und einer Plasmastützung von 80 V auf Silizium-Wafer (beidseitig polierte Wafer des p-Typs, Bor-dotiert, Durchmesser 3", Dicke 0,375 mm) aufgedampft. Anhand der Ergebnisse sollen Schlussfolgerungen aus dem Zusammenhang zwischen Plasmastützung und Schichtdicke über dessen Auswirkungen auf die Schichthaftung gezogen werden. Alle diese Schichtmaterialien wurden außerdem zum Vergleich ohne Plasmastützung unter ansonsten identischen Parametern abgeschieden und ebenfalls untersucht.

Mit den in Tabelle 4-9 gezeigten Herstellungsparametern wurden auch die Proben zur Untersuchung der Schichtspannung und der Barrierewirkung der Schichten hergestellt. Die Schichten zur Messung der Schichtspannungen wurden dafür auf Silizium-Wafer gedampft, während die Barrierewirkung der Schichten anhand von beidseitig beschichtetem Polycarbonat stattfand.

4.5.2 Schichthaftung nach verschiedenen Plasmavorbehandlungen

Für die Plasmavorbehandlungen wurden folgende Parameter variiert:

- Behandlungszeit (5 s ... 1000 s)
- Plasmastützung (Bias-Spannungen von 0 / 80 / 100 V)
- Sauerstoffeinlass (ohne / 30 sccm bzw. 35 sccm)

Als Referenzschichten wurden ungestütztes SiO₂ und mit 120 V hoch gestütztes TiO₂ verwendet, da beide sehr gegensätzliche Haftungseigenschaften auf unbehandeltem Polycarbonat aufweisen und so geeignete Indikatoren für die Untersuchung der Wirkung verschiedener Plasmavorbehandlungen darstellen, worauf im Ergebnisteil in Abschnitt 5.1.1 detailliert eingegangen wird.

	SiO ₂	TiO ₂
Beschichtungsrate [nm/s]	1,2	0,25
Bias-Spannung [V]	Ohne Plasma- stützung	120
Dicke [nm]	1000	200

Tabelle 4-10: Beschichtungsparameter der Referenzschichten SiO₂ und TiO₂

4.5.3 Herstellung von PC-Schichten auf Quarzglas durch Spin-Coating

Für die spektrometrischen Untersuchungen an plasmabehandelten PC-Oberflächen wurden Polycarbonatschichten auf Quarzglas mittels Spin-Coating aufgeschleudert. Hierfür wurden in kleine Stücke zerteilte Probenscheiben des Typs Al 2647 in Methylenchlorid aufgelöst und auf rotierende Quarzgläser „Suprasil“ aufgeschleudert. Durch Verdünnung der Lösung und Variation der Drehzahl beim Aufschleudern wurden Schichtdicken von 800 nm und 300 nm realisiert.

4.5.4 TOF-SIMS-Analysen

4.5.4.1 Vergleich unbehandelter Polycarbonat-Substrate

Ziel der Analyse von Probenumfang 1 war die Suche nach potentiellen Kontaminationen der Oberflächen und deren Zusammenhang zur Additivausrüstung des PC. Polycarbonatsubstrate wurden in dem Grundzustand analysiert, in dem sie normalerweise in die Beschichtung gelangen. Aufgrund der Gefahr, dass bei evtl. Reinigungsprozeduren Spuren der verwendeten Chemikalien auf der Polymeroberfläche haften bleiben, wurde generell auf einen solchen Schritt verzichtet und die Substrate nur mit deionisierter Luft abgeblasen. Die analysierten Proben wurden aus Makrolon® -Granulat der Bayer AG gefertigt, und zwar durch Spritzgießen in zwei darauf spezialisierten Firmen A und B. Die TOF-SIMS-Analyse fand im Testing Center von Bayer-Material-Science statt. Die Zusammensetzung dieses Probenumfangs 1 ist in Tabelle 4-3 ersichtlich.

Probe	UV-Stabilisator	Spritzguss - Hersteller	Anzahl
T1	Enthalten (Typ Al 2647)	A	1
T2_1 T2_2		A	2 unterschiedliche Chargen
T3		B	1
T4	Nicht enthalten (Typ 2808)	B	1

Tabelle 4-11: Probenumfang 1 zur TOF-SIMS-Analyse unbehandelter PC-Oberflächen

4.5.4.2 Analyse von kontaminierten Polycarbonatoberflächen nach Plasmabehandlung

Aufbauend auf den Ergebnissen dieses Probenumfangs 1 wurde anhand eines zweiten Probensatzes untersucht, wie sich verschiedene Plasmavorbehandlungen auf die chemischen Eigenschaften kontaminierter Polycarbonatoberflächen auswirken.

Bei der Analyse plasmabehandelter Oberflächen werden minimale Veränderungen gesucht, es handelt sich also um sehr kleine Mess-Signale. Dabei sind Oberflächenverunreinigungen während des Transports oder Handlings unbedingt auszuschließen. Die TOF-SIMS-Analyse ist ein so sensitives Messverfahren, dass selbst Additiv-Ausdünstungen handelsüblicher Folienverpackungen problematisch sind – ganz abgesehen davon, dass auch in deren Herstellungsprozessen üblicherweise Silikonöl-Verunreinigungen der Oberflächen auftreten.

Womit ist aber eine plasmabehandelte Polycarbonatoberfläche auf dem Weg zur Oberflächenanalyse optimal verpackt? – Die Antwort ist: mit genau den Schichten, um deren Haftung es letztlich geht. So wurden Kombinationen aus Plasmavorbehandlung und nachfolgend aufgebracht Referenzschicht gewählt, die eine schlechte Schichthaftung gewährleisten, um damit die Grenzfläche der Analyse zugänglich zu machen. Die Schichten wurden erst direkt vor der Analyse durch Tesafilm von den Proben abgerissen und sofort untersucht.

Dieser Probenumfang 2 ist in Tabelle 4-12 dargestellt und verknüpft zwei in dieser Arbeit mehrfach verwendete Referenzschichten (SiO_2 und TiO_2) mit zwei unterschiedlichen Plasmavorbehandlungen auf den Substraten von Hersteller A aus Probenumfang 1.

Probe	Schichtparameter				Parameter der Plasmavorbehandlung		
	Schicht	Rate [nm/s]	Bias-Spannung [V]	Schichtdicke [nm]	Dauer [s]	Bias-Spannung [V]	Sauerstoff [sccm]
T5	SiO_2	1,2	0	1000	500	80	–
T6	TiO_2	0,25	120	200	500	80	–
T7	TiO_2	0,25	120	200	500	80	35

Tabelle 4-12: Probenumfang 2 zur TOF-SIMS-Analysen plasmavorbehandelter, kontaminierter PC-Substrate des Herstellers A mit schlecht haftenden „Verpackungsschichten“

4.5.4.3 Analyse der Trennstelle enthafteter Schichten auf kontaminationsfreien PC-Oberflächen

Das Haftversagen an Referenzschichten in Folge zu hoher Plasmastützung oder ungeeigneter Plasmavorbereitungen sollte auf kontaminationsfreien PC-Oberflächen abgegrenzt werden von den erwartungsgemäß haftungsvermindernden Eigenschaften kontaminierter PC-Oberflächen. Der dafür genutzte Probenumfang 3 ist in Tabelle 4-13 dargestellt.

Probe	Schichtparameter		
	Substanz	Herstellungsprozess	Schichtdicke [nm]
T8	TiO ₂	Plasma-IAD, Bias 120 V	200
T9	Ti	Magnetron-gesputtert	800

Tabelle 4-13: Probenumfang 3 der TOF-SIMS-Analysen an kontaminationsfreien PC-Substraten des Herstellers B mit schlecht haftenden Referenzschichten

4.5.5 Herstellungsparameter der Schichten zur Untersuchung des UV-Schutzes beschichteten Polycarbonats unter Anwendungsbedingungen

Zur Untersuchung der hochbrechenden Schichtsubstanzen hinsichtlich ihrer Eignung für einen UV-Schutz wurden diese unter den in Tabelle 4-14 dargestellten Prozessparametern auf Quarzglas und auf PC Makrolon® Al 2647 und 2808 aufgedampft.

Substanz	Beschichtungsrate [nm/s]	Bias-Spannung [V]	Schichtdicke [nm]
TiO ₂	0,25	80	20 / 50 / 100 / 200
Nb ₂ O ₅	0,25	80	20 / 200
Ta ₂ O ₅	0,25	80	20 / 200
ZrO ₂	0,4	80	20 / 200

Tabelle 4-14: Beschichtungsparameter der hochbrechenden Schichtsubstanzen zur Untersuchung ihrer UV-Schutz-Eigenschaften

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Haftungseigenschaften von Schichten auf Bisphenol-A Polycarbonat

Die Adhäsion von mittels plasmaunterstützter Beschichtungsverfahren aufgebrachtene optischen Schichten wurde bereits in der in Kapitel 3.3 dargestellten Literatur als stark verbesserungswürdig beschrieben, und zwar sowohl hinsichtlich der Qualität als auch der Reproduzierbarkeit. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten unterschiedlichen Schichten weisen analog dazu ebenfalls sehr verschiedene Haftungseigenschaften auf. Aus diesem Grunde sollten die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Schichthaftung in Anbetracht folgender Schwerpunkte ermittelt werden:

- Schichtmaterial
- Dichte der Schicht
- Barriereigenschaften der Schicht, z.B. gegen Wasser
- Schichtspannungen
- Mikrostruktur der Schicht
- Plasmavorbehandlung der PC-Oberfläche
- Kontamination der PC-Oberfläche

5.1.1 Schichthaftung auf unbehandeltem Polycarbonat

Auf unbehandelten PC-Oberflächen wurden zuerst alle Einflüsse auf die Schichthaftung untersucht, die allein von den Eigenschaften der Schichten ausgehen. Diese Schichteigenschaften lassen sich durch die Wahl der Prozessparameter gezielt beeinflussen. Als klassische Materialien für optische Interferenzschichtsysteme wurden SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 und ZrO_2 verwendet.

5.1.1.1 Einfluss des Schichtmaterials und verschiedener Prozessparameter auf die Schichthaftung

SiO_2 :

Durch die Variation von Bias-Spannung und Beschichtungsrate wurden Schichten unterschiedlicher Dichte gedampft. Die Einzelergebnisse aller Tape-Tests am Gitterschnitt finden sich im Anhang, Tabelle 11-2, Tabelle 11-3, Tabelle 11-4, Tabelle 11-5 bzw. Tabelle 11-6.

Um eine übersichtliche Auswertung dieser Ergebnisse zu ermöglichen, wurden die Mittelwerte der Ergebnisse für das schnelle Abreißen des Klebebandes gebildet und sind in Tabelle 5-1 dargestellt. Zuerst wurde bei einer Beschichtungsrate von 1,2 nm/s die Bias-Spannung variiert. Die Rate von 1,2 nm/s ist eine häufig bei der Verdampfung von SiO_2 innerhalb von Antireflexsystemen angewandte mittlere Rate.

Bias-Spannung [V]	0	80	100	120
Mittelwert GWK	0	0,9	1,1	1,8

Tabelle 5-1: Mittelwerte der Gitterkennwerte (GWK bei schnellem Abriss) für SiO_2 -Schichten (Dicke 2 μm , Rate 1,2 nm/s) in Abhängigkeit von der Bias-Spannung, aus je 19 Proben je Bias-Spannung

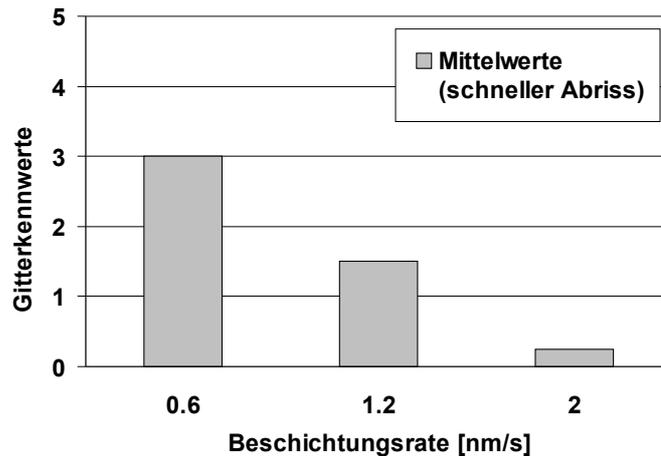


Abb. 5-1: Tape-Test-Ergebnisse der mit 80 V gestützten SiO₂-Schichten der Dicke 2 µm bei verschiedenen Bedampfungsraten

Die in Tabelle 5-1 dargestellten Mittelwerte der erreichten Gitterkennwerte im Tape-Test am Gitterschnitt (schneller Abriss) zeigen deutlich, dass die Schichten umso besser auf Polycarbonat haften, je geringer die eingesetzte Plasmastützung ist. Dies könnte sowohl ein Effekt der Plasmaeinwirkung sein als auch ein Effekt der Dichte der Schichten oder eine Kombination beider Einflüsse. Abb. 5-1 zeigt für eine Bias-Spannung von 80V deutlich den Einfluss der Beschichtungsrate auf die Schichthaftung. Das deutet auf einen Einfluss der Dichte der Schichten auf ihre Haftungseigenschaften hin.

TiO₂:

Ein Vergleich aller TiO₂-Schichten der Dicke 100 nm ergibt die in Tabelle 5-2 dargestellten Mittelwerte für die verschiedenen Plasmastützungen und die beiden verwendeten Verdampferquellen – den Elektronenstrahl-Verdampfer (ESV) und den Widerstandsverdampfer. Der Mittelwert für die ungestützten Schichten entstand aus 5 Proben, alle anderen Mittelwerte aus je 10 Proben. Die vollständige Darstellung aller Einzelergebnisse für TiO₂ findet sich im Anhang, Tabelle 11-7.

Verdampferquelle	ESV	ESV	ESV	Widerstandsverdampfer
Bias-Spannung [V]	0	80	120	120
Mittelwert GWK	0	0,1	4,7	1,6

Tabelle 5-2: Mittelwerte der Gitterkennwerte (GWK bei schnellem Abriss) für TiO₂-Schichten (Dicke 100 nm, Rate 0,25 nm/s, gedampft aus zwei unterschiedlichen Verdampferquellen) in Abhängigkeit von der Bias-Spannung

Es sind deutlich zwei Tendenzen erkennbar:

- Die Haftung von nicht oder nur gering plasmagestützten Schichten ist auf PC wesentlich besser als die Haftung von hoch gestützten Schichten
- In Kombination mit einer hohen Plasmastützung von 120 V führt die thermische Verdampfung von TiO₂ zu einer besseren Schichthaftung als die Abscheidung aus dem Elektronenstrahlverdampfer.

Ta₂O₅:

Ein Vergleich aller Ta₂O₅-Schichten der Dicke 100 nm ergibt die in Tabelle 5-3 dargestellten Mittelwerte aus je 3 Proben für die variierten Bias-Spannungen. Die vollständigen Haftungsresultate für Ta₂O₅ finden sich im Anhang in Tabelle 11-8.

Bias [V]	0	80	120
Mittelwert GWK	0	0,3	3,7

Tabelle 5-3: Mittelwerte der Gitterkennwerte (GWK) für Ta₂O₅ - Schichten (Dicke 100 nm, Rate 0,25 nm/s) in Abhängigkeit von der Bias-Spannung

Auch hier wird deutlich, dass die bei hoher Bias-Spannung aufgedampften Schichten eine schlechtere Haftung auf Polycarbonat aufweisen als ungestützt oder mit der relativ geringen Plasmastützung von 80 V gefertigte Proben.

Die im Anhang in Tabelle 11-8 dargestellten Einzelergebnisse für die Ta₅O₅-Schichten belegen zusätzlich den bereits in der Literatur beschriebene Zusammenhang zwischen Schichthaftung und Schichtdicke. Mit wachsender Schichtdicke steigt die Eigenspannung der Schichten, so dass eine höhere Kraft auf die Grenzfläche wirkt und damit Haftversagen begünstigt wird [105].

ZrO₂:

Die ZrO₂-Schichten zeigen, wie in Tabelle 5-4 dargestellt, eine sehr gute Schichthaftung bis zu einer Bias-Spannung von 120 V. Erst bei einer Plasmastützung von 140 V tritt Haftversagen auf. Die Mittelwerte entstanden aus je vier bis 8 Proben, deren einzelne Ergebnisse im Anhang in Tabelle 11-9 zusammengefasst sind.

Bias [V]	0	80	100	120	140
Mittelwert GWK	0	0	0	0,3	4,9

Tabelle 5-4: Mittelwerte der Gitterkennwerte (GWK) für ZrO₂-Schichten (Dicke 200 nm, Rate 0,4 nm/s) in Abhängigkeit von der Bias-Spannung

Nb₂O₅:

Tabelle 5-5 zeigt die Mittelwerte der Gitterkennwerte der Nb₂O₅-Schichten aus je 5 Proben für die ungestützten Schichten und eine Bias-Spannung von 80 V bzw. aus je 8 Proben für die höheren Bias-Spannungen von 100 V und 120 V. Bis zu einer Bias-Spannung von 80 V zeigen diese Schichten eine sehr gute Schichthaftung, bei Bias-Spannungen von 100 V und 120 V jedoch tritt Haftversagen auf. Die Einzelergebnisse finden sich im Anhang in Tabelle 11-10.

Bias [V]	0	80	100	120
Mittelwert GWK	0	0	3,6	4,8

Tabelle 5-5: Mittelwerte der Gitterkennwerte (GWK) der Nb₂O₅-Schichten (Dicke 200 nm, Rate 0,25 nm/s) in Abhängigkeit von der Bias-Spannung

5.1.1.2 Zusammenhang zwischen Bias-Spannung und Verdichtung der Schichtmaterialien

Bereits in Kapitel 4.1 wurde die Schichtdickenmessung während des Beschichtungsprozesses mittels Schwingquarz beschrieben, bei der die abgeschiedene Masse an Schichtmaterial detektiert wird. Infolge dieses Messprinzips ist es vor der Fertigung komplizierter Schichtsysteme nötig, die Steuerparameter der Anlage auf die tatsächlich unter den speziellen Prozessparametern erreichten Schichtdicken abzustimmen.

Aus der spektralen Transmission und Reflexion der Einzelschichten wird deren physikalische Dicke berechnet, daraus folgen anlagenspezifische Tooling-Faktoren. Diese geben den materialspezifischen Zusammenhang zwischen Beschichtungsrate und Plasmastützung gegenüber der erreichten Schichtdicke und -dichte an. Um diesen relativen Zusammenhang in absolute Dichtewerte überführen zu können, wurde die Dichte von je einer Probe je Schichtmaterial mittels Röntgen-Diffraktometrie vermessen. Daraus konnte beispielhaft für je eine Beschichtungsrate die Dichte der Schichtmaterialien in Abhängigkeit von der Plasmastützung berechnet werden. Die Herstellungsparameter entsprechen den in Tabelle 4-9 (siehe Experimenteller Teil) angegebenen Werten. Die Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 11-11 zusammengefasst und in Abb. 5-2 grafisch dargestellt.

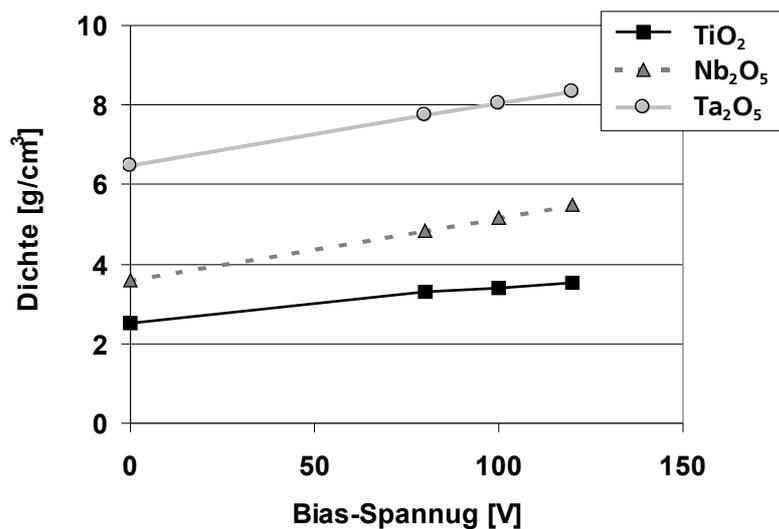


Abb. 5-2: Materialspezifischer Zusammenhang zwischen Bias-Spannung und Dichte der Schichten am Beispiel der Materialien TiO₂, Nb₂O₅ und Ta₂O₅ (Rate 0,25 nm/s, Dicke 20 nm)

Diese Verdichtung der Schichten hat die im Folgenden dargestellten Auswirkungen auf ihre Schichtspannungen.

5.1.1.3 Schichtspannungen

Die SiO_2 -Schichten (Rate 1,2 nm/s, Dicke 2 μm) weisen mit zunehmender Plasma-stützung stärkere Druckspannungen (= negative Spannungswerte) auf. Diese durchlaufen während der Lagerzeit nach der Beschichtung eine Relaxation, so dass ungestützte oder gering gestützte SiO_2 -Schichten nach einigen Tagen fast spannungsfrei sind, wie in Abb. 5-3 dargestellt. Der Graph für die bei einer Bias-Spannung von 120 V gedampften Schichten zeigt die für alle Schichten realisierten Messzeitpunkte an.

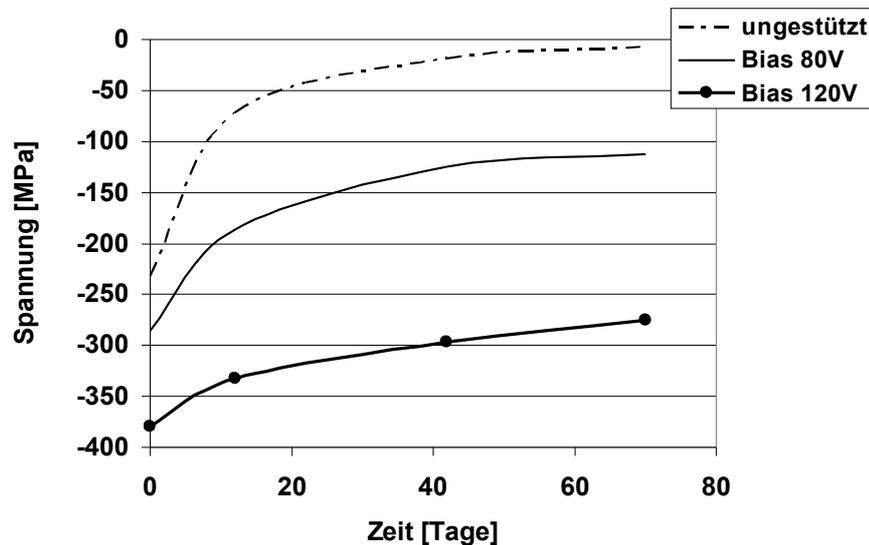


Abb. 5-3: Schichtspannung von SiO_2 -Schichten (Rate 1,2 nm/s, Dicke 2 μm)

Im Gegensatz dazu weisen die hochbrechenden Schichtmaterialien Zugspannungen auf (positive Spannungswerte). Abb. 5-4 zeigt die Auswirkung unterschiedlicher Plasma-stützung und unterschiedlicher Beschichtungsrate für TiO_2 und ZrO_2 . Dieselbe Plasma-stützung bewirkt bei geringer Beschichtungsrate (hier TiO_2) eine stärkere Verdichtung der Schichten als bei einer höheren Abscheiderate (hier ZrO_2). Das Umschlagen der Spannungsverhältnisse der stark verdichteten TiO_2 -Schichten in Druckspannungen zeigt das Erreichen einer hohen Packungsdichte an, diese Schichten besitzen auch eine Barrierewirkung gegenüber Wasser.

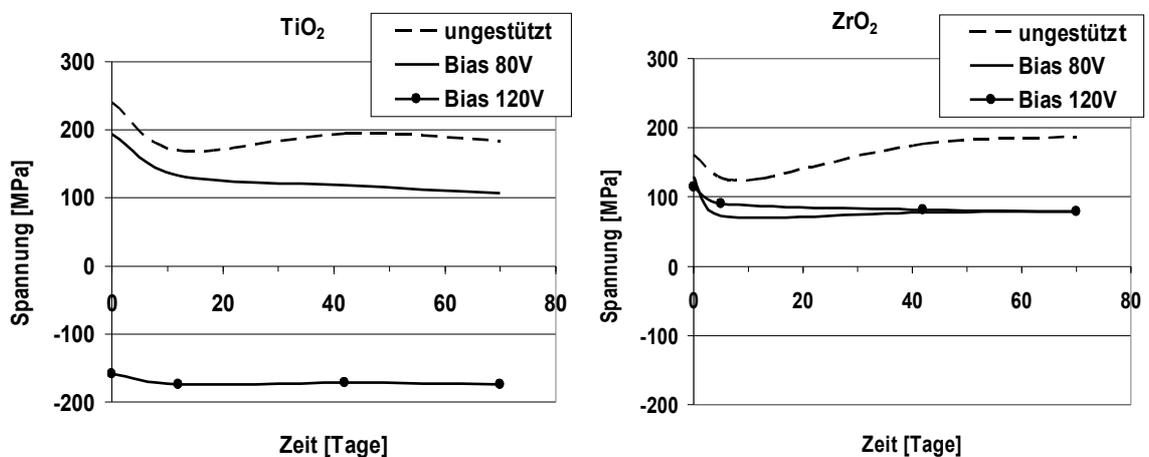


Abb. 5-4: Schichtspannungen von TiO_2 -Schichten der Rate 0,25 nm/s und ZrO_2 -Schichten der Rate 0,4 nm/s (Dicke konstant 200 nm) bei verschiedenen Bias-Spannungen

5.1.1.4 Barrierewirkung der hochbrechenden Schichtmaterialien gegenüber Wasser

Im engen Zusammenhang zur Dichte der Schichten steht ihre Barrierewirkung gegenüber Substanzen, die zwischen dem Polymersubstrat und dem umgebenden Medium ausgetauscht werden, um einen Gleichgewichtszustand an der Grenzfläche herzustellen. Die Barrierewirkung der Schichten wird gemäß der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Methode zur Bestimmung der Barriereigenschaften von Schichten untersucht.

Tabelle 11-12 (siehe Anhang) zeigt die Regressionsparameter der linearen Anstiege des Wassergehaltes der beschichteten PC-Proben und des unbeschichteten PCs über die ersten 10 Stunden der Lagerungszeit unter feuchten Bedingungen (ca. (23 ± 3) °C und (74 ± 4) % relativer Luftfeuchte). Aus dem Verhältnis der Anstiege der beschichteten Proben zu dem des unbeschichteten Polycarbonats ergeben sich die in Tabelle 5-6 dargestellten Barrierewerte.

Material	Bias-Spannung [V]	Rate [nm/s]	Rel. Wasserbarriere B_w
Ta ₂ O ₅	80	0,25	0
Nb ₂ O ₅	80	0,25	$0,2 \pm 0,05$
TiO ₂	80	0,25	$0,7 \pm 0,05$
ZrO ₂	80	0,4	0
ZrO ₂	120	0,4	$0,7 \pm 0,05$

Tabelle 5-6: Barrierewerte für die hochbrechenden Schichtmaterialien bei konstanter Schichtdicke von 200 nm bei unterschiedlicher Beschichtungsrate und Plasmastützung

Deutlich erkennbar ist auch hier das materialspezifische Zusammenwirken von Beschichtungsrate und Bias-Spannung, d.h. der Energieeintrages je Teilchen des Schichtmaterials. Die mit gleicher Beschichtungsrate und konstanter Plasmastützung erreichte Schichtdicke und damit verknüpften Barriereigenschaften sind für jedes Material anders, gut sichtbar im Vergleich der Barrierewerte von Nb₂O₅, Ta₂O₅ und TiO₂.

Der bereits bei einer Plasmastützung von 80 V relativ hohe Barrierewert von $0,7 \pm 0,05$ für TiO₂ weist darauf hin, dass TiO₂ ein Material ist, das zu einer relativ guten und leicht erreichbaren Verdichtung der Schichten neigt. Für TiO₂-Schichten, die mit einer Plasmastützung von 120 V gedampft wurden, sind Barrierewerte von ca. 0,9 bekannt (bei einer Rate von 0,25 nm/s und einer Dicke von 100 nm, ermittelt auf Polyamid Grilamid®) [93].

Für ZrO₂ bei 120 V Plasmastützung und einer Rate von 0,4 nm/s wurde derselbe Barrierewert ermittelt wie für TiO₂ bei 80 V und einer Rate von 0,25 nm/s. Dies verdeutlicht ebenfalls den Einfluss des Zusammenwirkens der Beschichtungsrate und der Plasmastützung auf die Dichte der Schichten.

5.1.1.5 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Schichthaftung auf unbehandeltem Polycarbonat

Die Resultate der Schichthaftungs-Untersuchungen mittels Tape-Test am Gitterschnitt zeigen für alle untersuchten Schichtsubstanzen ähnliche Tendenzen, wie in Abb. 5-5 dargestellt.

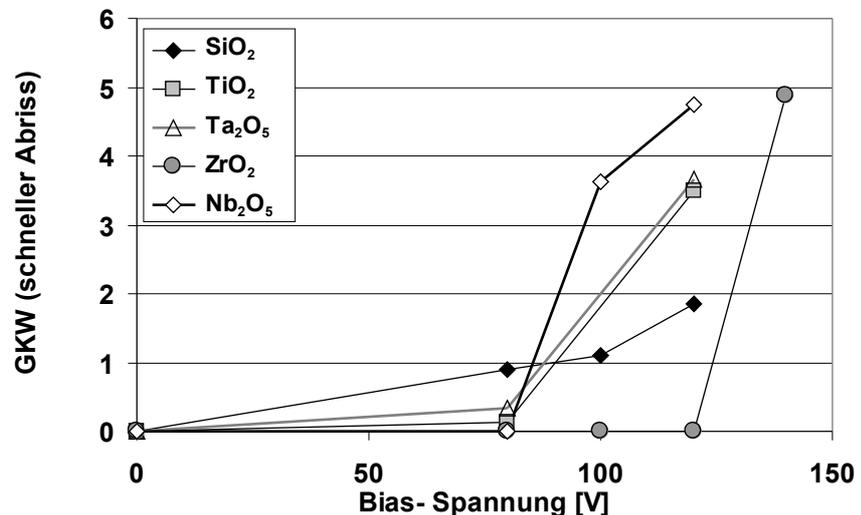


Abb. 5-5: Zusammenfassung der Mittelwerte der Gitterkennwerte (schneller Abriss) aller untersuchter Schichtsubstanzen in Abhängigkeit von der Bias-Spannung

Zusammenfassend können zur Schichthaftung der für den sichtbaren Spektralbereich am häufigsten angewandten Materialien SiO₂ (niedrigbrechend) und TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂ sowie Nb₂O₅ (hochbrechend) auf unbehandeltem Polycarbonat folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Die Schichthaftung ist umso besser, je geringer die Plasmastützung während des Plasma-IAD-Prozesses ist und umso schlechter, je stärker diese eingesetzt wird. An ionengestützten SiO₂-Schichten konstanter Bias-Spannung zeigt sich, dass die Schichthaftung umso besser ist, je höher die Beschichtungsrate und umso schlechter, je langsamer die Schicht aufwächst.

Untersuchungen der Schichtspannungen und der Wasserbarriere zeigen, dass die schlechten Haftungseigenschaften der mit hoher Plasmastützung gefertigten Schichten gleichzeitig einhergehen mit einer signifikanten Verdichtung und daraus resultierenden verstärkten Barrierewirkung gegen Wasser.

Diese Beobachtungen weisen auf mehrere mögliche Auslöser für das Haftversagen hochgestützter Schichten hin. Zum einen wurde bereits im Theorieteil beschrieben, dass sowohl die energiereichen Ionen als auch die kurzwellige Strahlung des Plasmas Degradationsvorgänge am PC auslösen können. Eine Degradation im Grenzschichtbereich kann eine mögliche Ursache für Haftversagen sein. Zum anderen bewirkt die Plasmastützung während des Beschichtungsprozesses eine Verdichtung der aufwachsenden Schicht. Entscheidend hierfür ist nicht die Stärke der Plasmastützung allein, sondern ihr Zusammenwirken mit der Beschichtungsrate. Erst ein hoher Energieeintrag je Teilchen des Schichtmaterials bewirkt die Verdichtung.

Auch sie kann ein Haftversagen auslösen oder begünstigen, da Polycarbonat wie fast alle Polymersubstrate zum Beispiel Wasser aus der Luft aufnimmt bzw. an eine trockenere Umgebung auch wieder abgibt. Wird das Polycarbonatsubstrat daran gehindert, sein Gleichgewicht mit den Umgebungsbedingungen zu finden, so kann Haftversagen aus der Barrierewirkung der Beschichtung resultieren.

Werden die Schichten durch den Einsatz einer höheren Plasmastützung stärker verdichtet, so führt das auch zur Erhöhung ihrer intrinsischen Spannungen. Im Zusammenwirken mit der Schichtdicke entstehen hohe Kräfte, die auf die Grenzfläche wirken und ein Haftversagen begünstigen [105].

Der Vergleich der Haftungsergebnisse aller Schichtmaterialien (siehe Tabellen 11-2 bis 11-10 im Anhang) bestätigt außerdem, dass ein in die Polymermasse integrierter UV-Stabilisator keine Wirkung auf die Haftungseigenschaften von Beschichtungen besitzt.

5.1.2 Einfluss von Plasmavorbehandlungen auf die Polycarbonatoberfläche

5.1.2.1 Schichthaftung auf Polycarbonat nach verschiedenen Plasmavorbehandlungen

Aus der im Theorieteil beschriebenen Literatur ist abzuleiten, dass Plasmavorbehandlungen im Allgemeinen ein adhäsionssteigernder Einfluss zugeordnet wird. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob das auch mit der in diesem Prozess angewandten Plasmatechnologie erreichbar ist. Die Wirkung der verschiedenen Plasmavorbehandlungen wird daran gemessen, wie sich die Haftungseigenschaften nachfolgend aufgedampfter Referenzschichten im Vergleich zu ihrer Adhäsion auf unbehandeltem Polycarbonat verhalten. Dabei wird eine Absicherung nach zwei Seiten angestrebt – es soll eine Plasmavorbehandlung gefunden werden, die die Adhäsion einer auf unbehandeltem Polycarbonat schlecht haftenden Schicht deutlich verbessert und dabei nicht zu einer Adhäsionsverschlechterung an denjenigen Schichten führt, die bereits auf unbehandeltem PC gute bis sehr gute Haftungseigenschaften besitzen.

Deshalb wurden als Referenzschichten die beiden Materialien ausgewählt, die in Kapitel 5.1.1 mit der höchsten Anzahl an Stichproben charakterisiert worden sind – SiO_2 und TiO_2 . Ungestützt gedampft SiO_2 der Dicke 2 μm stellt mit 29 Stichproben von exzellenter Haftung (siehe Tabelle 11-2 im Anhang) die Referenz der sehr gut haftenden Beschichtung dar. Hingegen wurden an 16 Proben TiO_2 einer Dicke von 100 nm, gefertigt aus dem Elektronenstrahlverdampfer mit einer hohen Plasmastützung von 120 V, reproduzierbar schlechte Haftungseigenschaften festgestellt (siehe Tabelle 11-7 im Anhang). Die genauen Beschichtungsparameter der Referenzschichten zeigt Tabelle 4-10 in Abschnitt 4.5.2, ebenso die für die verschiedenen Plasmavorbehandlungen variierten Plasmaparameter. Tabelle 5-7 und Tabelle 5-8 zeigen die daraus folgenden Auswirkungen auf die Haftung der nachfolgend aufgetragenen Referenzschichten aus SiO_2 und TiO_2 aus je 18 Proben.

Plasmadauer [s]	Plasmavorbehandlung	5	30	500	1000
Mittelwert GW	ohne Sauerstoff	0,3	1,2	3,9	4,3
Mittelwert GW	mit Sauerstoff	0	0,9	0,4	0,7

Tabelle 5-7: Mittelwerte der GW (schneller Abriss) am Gitterschnitt in Abhängigkeit von der Dauer der Plasmavorbehandlung mit und ohne Sauerstoff für SiO_2 - Referenzschichten (Plasmaparameter: Bias-Spannung 80 V, Sauerstoff 30 sccm)

Plasmadauer [s]	Plasmavorbehandlung	5	30	500	1000
Mittelwert GW	ohne Sauerstoff	5	5	5	5
Mittelwert GW	mit Sauerstoff	5	5	5	0,2

Tabelle 5-8: Mittelwerte der GW (schneller Abriss) am Gitterschnitt in Abhängigkeit von der Dauer der Plasmavorbehandlung mit und ohne Sauerstoff für TiO_2 - Referenzschichten (Plasmaparameter: Bias-Spannung 80 V, Sauerstoff 30 sccm)

Die in Tabelle 5-7 und Tabelle 5-8 dargestellten Haftungseigenschaften der beiden Referenzschichten nach verschiedenen Plasmavorbehandlungen basieren auf den im Anhang in Tabelle 11-13 bis 11-16 einzeln aufgeführten gezeigten Resultaten. Sie führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

- Nur eine lange Plasmabehandlung unter Sauerstoff-Beteiligung ist in der Lage, die Haftung der hochgestützten TiO₂-Schicht zu verbessern
- Diese bei TiO₂ positiv wirksame Plasmavorbehandlung beeinträchtigt nicht die Schichthaftung der ungestützt gefertigten SiO₂-Referenzschichten
- Die Ergebnisse der Haftungsuntersuchungen an den ungestützten SiO₂-Schichten zeigen deutlich, dass eine Plasmavorbehandlung ohne Sauerstoff-Beteiligung die Schichthaftung mit zunehmender Behandlungsdauer beeinträchtigt.

Nachfolgend durchgeführte Experimente mit diesen Plasmabehandlungen unter Abdeckung der PC-Substrate durch Filtergläser mit verschiedenen Absorptionskanten zeigten für alle Filter dasselbe Resultat:

Bei Abdeckung der Substratoberflächen durch Filter traten die oben beschriebenen Effekte auf die Haftung nachfolgend aufgedampfter Referenzschichten nicht ein, und zwar weder die Haftungsverbesserung für TiO₂ (nach Plasma mit Sauerstoff), noch die Haftungsverschlechterung für SiO₂ (nach Plasma ohne Sauerstoff). Der Filter mit der am kurzweiligsten gelegenen Absorptionskante war dabei CaF₂ mit $\lambda_{T=50\%} = 123$ nm. Kurzweilige Strahlung der Wellenlängen zwischen 123 nm und 400 nm stellt aber theoretisch ein nicht zu vernachlässigendes Schädigungspotential für die UV-empfindlichen PC-Oberflächen dar.

Des Weiteren wurde bei einer Plasma-Nachbehandlung an sehr gut haftenden SiO₂-Schichten (die ohne Plasmavorbehandlung gefertigt wurden) kein nachträgliches Haftversagen ausgelöst. Diese Schichten transmittieren kurzweilige Strahlung bis zu Wellenlängen unterhalb von 190 nm.

Die Ergebnisse zur Schichthaftung in Verbindung mit diesen Plasmabehandlungen stellen den nach Studium der Theorie erwarteten starken Einfluss der kurzweiligen Strahlung im Plasmaprozess auf die Schichthaftung in Frage. Die Beobachtung der im Plasma tatsächlich vorhandenen Strahlungswellenlängen und ihrer Intensitäten ist bisher jedoch einer Messung nicht zugänglich. Offenbar wird bei den hier diskutierten Effekten der Plasmaparameter auf die Schichthaftung die Wirkung der kurzweiligen Plasmaemission übertroffen von der Wirksamkeit des Ionenbombardements auf die Oberflächen.

5.1.2.2 Vergleich der plasmavorbereiteten Oberflächen mittels AFM

Um die Auswirkungen der im vorherigen Abschnitt untersuchten beiden Plasmavorbereitungen weiter zu untersuchen, wurden sie mit der hohen Behandlungsdauer von 1000 Sekunden nochmals auf Polycarbonat ausgeführt, jedoch ohne sie hinterher zu überschichten. Tabelle 5-9 zeigt die genauen Plasmaparameter der mittels AFM untersuchten Proben:

Proben	Zeit [s]	Bias-Spannung [V]	Sauerstoff [sccm]
Probe 1	1000	80	-
Probe 2	1000	80	35
PC	unbehandelt		

Tabelle 5-9: Plasmaparameter der mittels AFM untersuchten PC-Oberflächen

Die mit durch Plasmabehandlungen mit und ohne Sauerstoff erreichten Oberflächenstrukturen unterscheiden sich grundlegend voneinander:

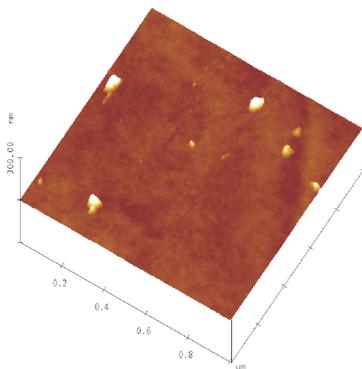


Abb. 5-6: 1 x 1 μm^2 -Scan von Probe 1 (Plasma ohne Sauerstoff)

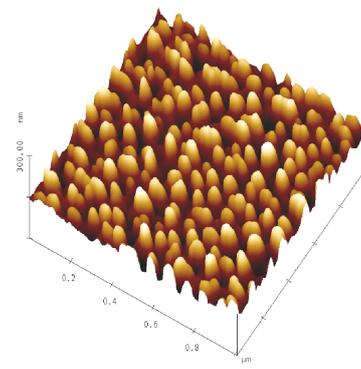


Abb. 5-7: 1 x 1 μm^2 -Scan von Probe 2 (Plasma mit Sauerstoff)

Durch die Plasmabehandlung mit Sauerstoff (Probe 2) wird eine Aufrauung der Oberfläche auf eine rms-Rauheit von ca. 20 nm erreicht. Die rms-Rauheit von Probe 1 liegt bei ca. 1,5 nm und unterscheidet sich damit nicht von einer unbehandelten Polycarbonatoberfläche.

Die Rauheitserhöhung bei Probe 2 zeigt deutlich den Einfluss des Sauerstoffs auf das Resultat der Plasmavorbereitung. Die dabei entstehenden Strukturen sind ca. 60 – 80 nm breit und ca. 45 – 65 nm tief. Diese Rauigkeitserhöhung könnte eine Ursache für die Haftungsverbesserung nachfolgend aufgedampfter Schichten sein, da sie die spezifische Oberfläche des Substrates vergrößert und damit eine größere Anzahl chemischer Bindungen ermöglicht.

Die mit einer Bias-Spannung von 120 V gedampften und damit hoch gestützten TiO_2 -Schichten nach der Plasmavorbereitung von 1000 s unter Sauerstoffzufuhr waren nicht nur direkt nach der Beschichtung sehr haftfest, sondern auch noch nach mehreren Klimatests. Deren Prüfbedingungen finden sich in Kapitel 4.4.3 in Tabelle 4-7.

Bei einer Plasmavorbereitung mit derartig starken Auswirkungen auf die Oberflächenrauheit und Haftungseigenschaften der Schichten ist es sehr wahrscheinlich, dass durch das Plasma eine chemische Veränderung an der Polycarbonatoberfläche ausgelöst wurde. Um dies zu untersuchen, wurden verschiedene spektroskopische Analysemethoden angewandt, deren Ergebnisse im Folgenden beschrieben sind.

5.1.2.3 Vergleich der optischen Eigenschaften der plasmavorbehandelten Oberflächen mittels UV-Vis-Spektroskopie

Die Unterschiede hinsichtlich der Oberflächenstruktur der plasmabehandelten Oberflächen haben Auswirkungen auf deren optische Eigenschaften, hier verglichen anhand der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Proben 1 und 2 nach Plasmavorbehandlungen mit und ohne Sauerstoff (Plasmaparameter siehe Tabelle 5-9).

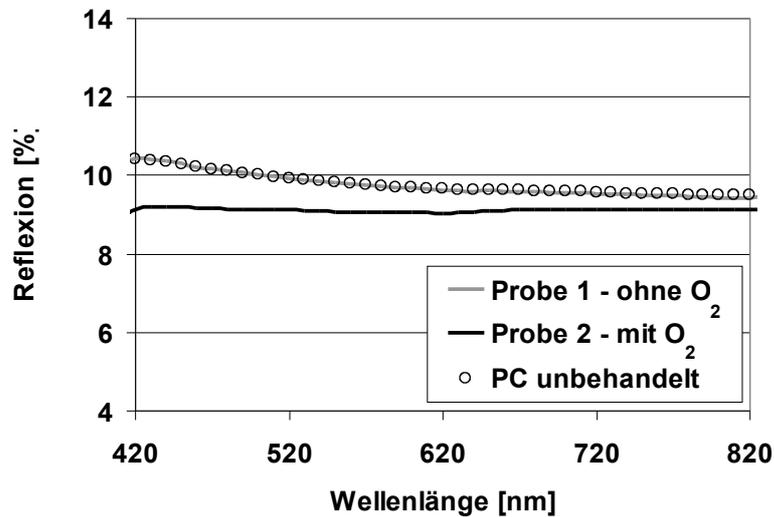


Abb. 5-8: Reflexion der PC-Oberfläche nach Plasmavorbehandlungen mit und ohne Sauerstoff im Vergleich zum unbehandelten Zustand

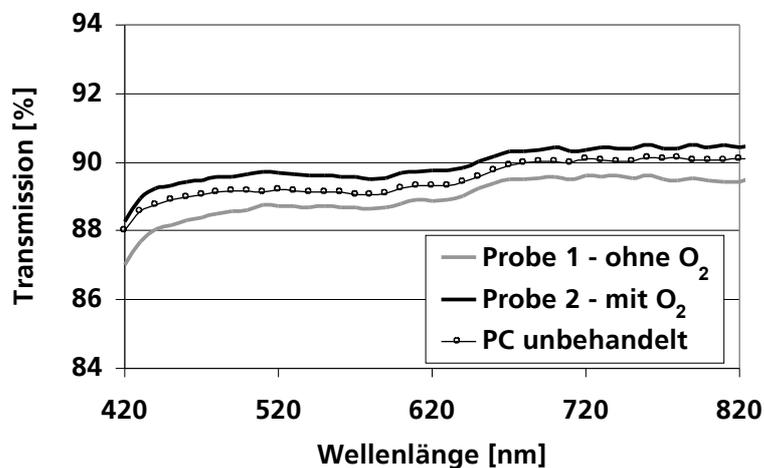


Abb. 5-9: Transmission der PC-Oberfläche nach Plasmavorbehandlungen mit und ohne Sauerstoff im Vergleich zum unbehandelten Zustand

Abb. 5-8 zeigt eine Reflexionsminderung im sichtbaren Spektralbereich an Probe 2, Abb. 5-9 die damit einhergehende Transmissionserhöhung. Demnach bewirkt die Plasmavorbehandlung mit Sauerstoff mit der deutlichen Aufrauung der Oberfläche auch eine Reflexionsminderung. Diese ist aber noch kein Beleg für eine chemische Oberflächenveränderung, da sie auch rein optisch erklärbar ist: die Aufrauung führt zu einer veränderten Oberflächenbrechzahl, die einer Mischung aus Polycarbonat und Luft entspricht. Demnach sinkt die effektive Brechzahl an der Oberfläche infolge ihrer „Verdünnung“ mit Luft.

5.1.2.4 Charakterisierung der unbeschichteten Substrate nach Plasmavorbehandlung mittels XPS

Die XPS-Messungen an Polycarbonat nach den verschiedenen Plasmavorbehandlungen wurden an den auf Quarzglas aufgeschleuderten Polycarbonatschichten durchgeführt. Die Auswirkungen der langen Plasmabehandlungen mit und ohne Sauerstoff sollten mittels XPS untersucht werden, da sich die behandelten PC-Oberflächen grundlegend in der Haftung nachfolgend aufgedampfter Schichten unterscheiden. Die einzelnen XPS-Spektren finden sich im Anhang, Abb. 11-1 und Abb. 11-2.

Probe	Behandlung	C	O	Si
Probe 1	1000s, 80V	69	28	3
Probe 2	1000s, 80V, 35 sccm O ₂	70	28	2
PC	unbehandelt	81	19	<1

Tabelle 5-10: Chemische Zusammensetzung der Oberfläche von PC-Schichten nach zwei verschiedenen Plasmabehandlungen im Vergleich zum unbehandelten Zustand [at%]

Die im experimentellen Teil beschriebenen typischen Signallagen für Polycarbonat waren in diesem Fall nicht ausreichend für eine gute Anpassungsrechnung, so dass unter der Bezeichnung C4 ein weiterer – für PC eigentlich untypischer – Bindungszustand mit einer Bindungsenergie von 289 eV in die Auswertung einbezogen wurde.

Probe	Behandlung	C1	C2	C3	C4
Probe 1	1000s, 80V	65	13	2	19
Probe 2	1000s, 80V, 35 sccm O ₂	62	14	2	21
PC	unbehandelt	72	22	6	<1

Tabelle 5-11: Fittingsergebnisse für den C1s-Peak der Oberfläche von PC-Schichten nach zwei verschiedenen Plasmabehandlungen im Vergleich zum unbehandelten Zustand [%]

Probe	Behandlung	C–O	C=O
Probe 1	1000s, 80V	36	64
Probe 2	1000s, 80V, 35 sccm O ₂	36	64
PC	unbehandelt	67	33

Tabelle 5-12: Fittingsergebnisse für den O1s-Peak der Oberfläche von PC-Schichten nach zwei verschiedenen Plasmabehandlungen im Vergleich zum unbehandelten Zustand [%]

Die XPS-Analyse ergab für die Proben 1 und 2, also für die Plasmabehandlung ohne bzw. mit Sauerstoff, annähernd gleiche chemische Zusammensetzungen (siehe Tabelle 5-10). Diese unterscheiden sich deutlich vom unbehandelten Referenz-PC. Das Verhältnis von C – O zu C = O -Bindungen ist bei den beiden plasmabehandelten Proben genau umgekehrt im Vergleich zur unbehandelten Oberfläche, wie in Tabelle 5-12 ersichtlich. Dies ist ein sicheres Zeichen für Kettenbrüche, die zur Bildung von weak boundary layers führen und damit die Schichthaftung schädigen können.

5.1.2.5 Oberflächenanalyse von unbehandelten Polycarbonatsubstraten mittels TOF-SIMS

Die Analyse der in Abschnitt 4.5.4, Tabelle 4-11 beschriebenen PC-Proben aus der Herstellung zweier unterschiedlicher Spritzguss-Anbieter ergab die im Folgenden zusammengefasste Ergebnisse, die einzelnen Spektren der Proben T2 und T3 finden sich im Anhang (Abb. 11-5 und Abb. 11-6).

Die Massenspektren der unbehandelten Polycarbonatoberflächen der von Firma A gefertigten Proben T1 und T2 werden von Massenfragmenten dominiert, die eindeutig Silikonölen zuzuordnen sind. Interessanterweise waren zwei verschiedene Typen von Silikonöl zu finden – auf Probe T1 und Probe T2_1 handelte es sich hauptsächlich um Polydimethylsiloxan, während auf Probe T2_2 ein CH_2 -Endgruppen-modifiziertes Silikonöl nachgewiesen wurde.

Im Gegensatz dazu wurden an beiden Polycarbonatproben aus der Herstellung der Firma B typische Polycarbonatspektren gemessen, die silikonfrei waren. Die Proben T1 bis T3 beinhalten eine komplette handelsübliche Additivausrüstung aus UV-Stabilisator und Formtrennmittel. Im Gegensatz dazu ist Probe T4 völlig additivfrei. Da auf beiden bei entsprechender Herstellung (Firma B) keine Oberflächenverunreinigungen gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Kontaminationen unabhängig von Art und Umfang der Additivausrüstung der Substrate sind.

Die Quelle der Verunreinigung durch Silikonölverbindungen ist demnach in der Produktionsumgebung oder im Handling bzw. Transport der spritzgegossenen Substrate zu suchen.

5.1.2.6 Analyse der durch Silikonöl kontaminierten Polycarbonatoberflächen mittels TOF-SIMS an der Trennstelle nachfolgend aufgebrachtter enthafteter Schichten nach Plasmavorbehandlung

Nachdem sich die Oberflächen der PC-Proben des Herstellers A als durch Silikonöl kontaminiert herausgestellt hatten, sollte untersucht werden, wie diese Verunreinigungen durch die Einwirkung der in dieser Arbeit untersuchten Plasmavorbehandlungen beeinflusst werden. Dies geschah nach Abreißen schlecht haftender „Verpackungsschichten“ des in Abschnitt 4.5.4 beschriebenen Probensatzes (siehe Tabelle 4-12).

In Anlehnung an Kapitel 5.1.2 (Haftung nach Plasmavorbehandlungen) repräsentieren die hier untersuchten Proben folgende Haftungszustände:

- Probe T5 ist eine sonst sehr gut haftende SiO_2 -Schicht, deren Adhäsion hier durch eine zu lange Plasmavorbehandlung ohne Sauerstoff versagt hat
- Probe T6 ist eine aufgrund der zu hohen Plasmastützung sehr schlecht haftende Schicht, deren Adhäsion sich durch die sauerstofffreie Plasmabehandlung nicht verbessert
- Probe T7 besteht aus der selben schlecht bzw. nicht haftenden Schicht, allerdings aufgebracht nach einer Plasmabehandlung, die bei längerer Zeitdauer zu einer verbesserten Haftung führen würde, hier aber nach ungefähr der Hälfte der dafür nötigen Zeit abgebrochen wurde

Von allen Proben wurden nach Abreißen der Beschichtung mittels eines Klebebandes die Unterseite der abgerissenen Schicht und die Abriss-Stelle auf dem Substrat analysiert. Die SIMS-Spektren der drei Proben sind im Anhang (Abb. 11-7, Abb. 11-8 und Abb. 11-9 dargestellt).

Für T5 (ungestütztes SiO₂, Plasmavorbehandlung ohne O₂) wurden sowohl auf der Unterseite der abgerissenen Schicht als auch auf der Abriss-Stelle der Substratoberfläche Massenfragmente nachgewiesen, die eindeutig Polycarbonat repräsentieren. Darüber hinaus wurden auf der Unterseite der abgerissenen Schicht erhöhte Intensitäten sauerstoffreicher Massenfragmente gefunden, die an den unbehandelten Polycarbonatoberflächen nicht nachweisbar waren.

Bei den Proben T6 und T7 (TiO₂ mit Bias-Spannung 120 V) waren an der Unterseite der abgerissenen Schichten in beiden Fällen keine dem Polycarbonat zuzuordnenden Massenfragmente zu finden, dafür jedoch auffallend hohe Massenbelegungen für silikontypische Massenfragmente. Diese Silikonbelegung ist bei T6 (Plasmavorbehandlung ohne O₂) am höchsten. Auf beiden Proben wurde an der abgerissenen Schichtunterseite Zink gefunden, das evtl. während der Plasmavorbehandlung von den Wänden des Rezipienten rückgesputtert wurde. Auf der Substratseite dieser beiden Proben wurden nur sehr kleine Intensitäten für Silikonverbindungen festgestellt, dafür sind typische Polycarbonatfragmente erkennbar. Der Anteil dieser Polycarbonatfragmente ist bei Probe T6 höher als bei Probe T7.

5.1.2.7 Analyse der Trennstelle schlecht haftender Schichten auf silikonölfreien Polycarbonatoberflächen mittels TOF-SIMS

Haftungsversagen von Schichten tritt auf den verunreinigten und den nicht verunreinigten Substraten gleichermaßen auf. Deshalb sollte das Haftversagen von hochgestützten Schichten oder in Folge ungeeigneter Plasmavorbehandlungen abgegrenzt werden von den bekanntermaßen haftungsvermindernden Eigenschaften von Silikonöl-Verunreinigungen. Hierfür wurden zwei schlecht haftende Beschichtungen auf kontaminationsfreien Polycarbonatsubstraten des Herstellers B untersucht.

Bei den beiden schlecht haftenden Schichten handelt es sich zum einen um TiO₂, das mit einer zu hohen Plasmastützung im Plasma-IAD-Verfahren aufgedampft wurde (Probe T8) und zum anderen um eine gesputterte Titanschicht (Probe T9), deren Herstellungsparameter in Abschnitt 4.5.4 (siehe Tabelle 4-13) beschrieben sind.

Das Ergebnis der TOF-SIMS-Untersuchungen der Abriss-Stellen der beiden schlecht haftenden Schichten ergab auf der Unterseite beider Beschichtungen Massenfragmente, die typisch sind für Polycarbonat, wobei auch Spuren des Titans nachweisbar waren. Das freigelegte Substrat-Areal unter der abgerissenen Schicht zeigte Polycarbonat-Spektren ohne Auffälligkeiten.

Dies bestätigt, dass ohne Beteiligung von Silikonölverunreinigungen ein Haftversagen nicht zwischen Schicht und Substrat eintritt, sondern eine Schädigung des oberflächennahen Bereiches im Polycarbonat vorliegt. Beim Abriss trennen sich offenbar die geschädigten Bereiche des Polycarbonats vom intakten Bulkmaterial.

Zusammenfassend kann zu den mittels TOF-SIMS untersuchten Proben festgestellt werden:

... dass der Haftungsverlust der ansonsten sehr gut haftenden ungestützten SiO_2 -Schicht von T5 nach der Plasmavorbehandlung ohne Sauerstoff nicht zwischen Schicht und Polymersubstrat geschieht, sondern innerhalb eines oberflächennahen Bereiches des Polycarbonats. Der Nachweis von Polycarbonat und mit Sauerstoff angereicherten Polycarbonatfragmenten an der Unterseite der abgerissenen Schicht kann als weak boundary layer interpretiert werden.

... dass die an der Unterseite der TiO_2 -Schichten detektierten Silikonfragmente eine Barrierewirkung dieser Schichten gegenüber Silikonöl-Verunreinigungen anzeigen. Die poröse SiO_2 -Schicht wurde auf dem gleichen Substrat realisiert, es ist deshalb sicher von einer gleichartigen Oberflächenkontamination des Substrates auszugehen. Es wurden dennoch keine Silikonsignale gefunden. Das SiO_2 muss demnach porös genug sein, diese Moleküle aufzunehmen.

5.1.3 Schlussfolgerungen zur Lösung der Problematik der Schichthaftung auf Polycarbonat

Optische Interferenzschichtsysteme bestehen aus einer Vielzahl an Schichten, deren Dicken im nm-Bereich liegen. Sie werden mit einer hohen Präzision der Schichtdicken und der optischen Eigenschaften der Materialien mittels Plasma-IAD-Verfahren im Hochvakuum auf das Polycarbonat aufgedampft. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist der Einsatz der Plasmaquelle, deren energiereiche Ionen durch die Verdichtung der aufwachsenden Schichten die geforderte Schichtdickengenauigkeit und Reproduzierbarkeit der optischen Eigenschaften der Schichtsubstanzen gewährleisten. Die Auswirkungen dieses Plasmaprozesses haben allerdings im speziellen Fall des Polycarbonats unerwünschte Nebenwirkungen auf die Schichthaftung der verdampften Substanzen.

So konnte an allen in dieser Arbeit untersuchten Schichtsubstanzen (SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2) gezeigt werden, dass die Schichthaftung der mittels Elektronenstrahl-Verdampfer gefertigten Schichten auf Polycarbonat umso schlechter wird, je stärker die Plasmastützung im Beschichtungsprozess eingesetzt wird. Entscheidend für die Auswirkungen des untersuchten Parameterfeldes der Prozessgrößen ist dabei nicht die Stärke der Plasmastützung allein, sondern ihr Zusammenwirken mit der Beschichtungsrate. Diese beiden Größen bestimmen den Energieeintrag je Teilchen der Schichtsubstanz und sind verantwortlich für die erreichte Packungsdichte der Schichten. Eine starke Verdichtung der Schichten durch den Einsatz einer hohen Ionenenergie führt zu Haftversagen auf Polycarbonat, wie in dieser Arbeit deutlich belegt werden konnte.

Bei zunehmender Verdichtung üben die Schichten eine Barrierewirkung gegen hindurchtretende Feuchtigkeit aus. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit für hochbrechende Schichten, die bei höherer Plasmastützung und verhältnismäßig geringen Raten gedampft wurden, experimentell bestätigt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Polycarbonat Wasser aus seiner Umgebung aufnimmt bzw. an diese abgibt und so einen Gleichgewichtszustand zum Umgebungsmedium anstrebt. Des Weiteren sind für alle chemischen Degenerationsprozesse an Polycarbonat, z.B. Hydrolyse, Thermolyse, thermische Oxidation und UV-induzierte Abbauprozesse, gasförmige Reaktionsprodukte bekannt – z.B. CO und CO_2 , Phenol, HCl und flüchtige aliphatische Säureverbindungen, wie gasförmige Essig- und Ameisensäure.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass nur diejenigen Schichten eine gute bis sehr gute Schichthaftung aufweisen, die keine Barrierewirkung besitzen. Untersucht wurde die Barrierewirkung der Schichten anhand der Wasseraufnahme der beschichteten Proben. Eine Barrierewirkung der Schichten wäre in der Praxis auch dann gegeben, wenn die anderen hier genannten flüchtigen Substanzen nicht durch die Schichten hindurchtreten könnten – und damit Haftversagen verursachen können.

Neben der Barrierewirkung dichter Schichten wurde auch die Wirkung von Plasmabehandlungen auf die Schichthaftung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich eine lange Argonplasma-Exposition negativ auf die Haftung nachfolgend aufgedampfter Referenzschichten auswirkt.

Im Gegensatz dazu erzielte eine lange Plasmabehandlung unter Sauerstoffzufuhr eine deutliche Haftverbesserung für zu hoch plasmagestütztes TiO_2 – eine Referenzschicht mit normalerweise sehr schlechter Haftung auf PC. Die nach der langen Argon-Sauerstoff-Plasmavorbereitung gedampften TiO_2 -Schichten blieben auch nach den Standard-Klimatests gemäß DIN ISO 9022-2 sehr gut haftfest. Diese Plasmabehandlung bewirkt einen Materialabtrag an der PC-Oberfläche und geht mit einer starken Erhöhung der Oberflächenrauheit sowie einer um ca. 1% verringerten Reflexion einher.

Durch die Analyseverfahren XPS und TOF-SIMS wurden die Ursachen der Haftungsunterschiede nach Plasmavorbehandlungen mit und ohne Sauerstoff untersucht. An den Trennstellen enthäfteter Schichten fanden sich deutliche Anzeichen von Kettenbrüchen, und zwar sowohl nach der Argonplasma-Behandlung als auch nach der Argon-Sauerstoff-Plasmabehandlung, die allerdings zeitlich kürzer war als die zur Haftverbesserung hochgestützten TiO₂'s benötigte Behandlungsdauer. An der Substratstelle des Polycarbonats, von der vorher die schlecht haftenden Schichten abgezogen wurden, fanden sich in allen Fällen Strukturen, die denen von unbeschädigtem Polycarbonat entsprechen. Es wurde keine Trennstelle gefunden, an der sich das Schichtmaterial vom Substrat getrennt hätte. Die Trennung erfolgte immer zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Polycarbonat.

Dieses Ergebnis lässt sich hinsichtlich der Ursache von Haftversagen an Schichten im Zusammenhang mit dem Plasma-Prozess dahingehend interpretieren, dass das Ionenbombardement und/oder kurzweilige Strahlung unterhalb von 123 nm aus dem Plasma zu Kettenbrüchen an der Polycarbonatoberfläche führen können. Diese weak boundary layers verhindern eine haftfeste Anbindung von Schichten. Bei der Argon-Sauerstoff-Plasmabehandlung entstehen diese Fragmente zu Beginn der Plasmavorbehandlung ebenfalls. Der entscheidende Unterschied ist jedoch die Ätzwirkung des im Plasma dissoziierten Sauerstoffs, welche zu einem Materialabtrag des PC unter deutlicher Erhöhung der Oberflächenrauheit führen.

Der haftverbessernde Effekt dieser langen sauerstoffreichen Plasmavorbehandlung des Polycarbonats könnte zum einen in der vergrößerten spezifische Oberfläche liegen, die einen verstärkten Einfluss der van-der-Waals-Kräfte begünstigt. Zum anderen bietet eine vergrößerte spezifische Oberfläche eine höhere Anzahl von funktionellen Gruppen, so dass die Anzahl der Bindungen an der Probenoberfläche insgesamt steigt. Auch die Entstehung neuer haftungsverbessernder chemischer Funktionalitäten ist sehr wahrscheinlich, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, da die Grenzschicht einer sehr gut haftenden Beschichtung nicht mehr zerstörungsfrei einer Analyse zugänglich ist und jedes Verfahren des Materialabtrags im Nanometermaßstab potentiell chemische Veränderungen am zu untersuchenden Material auslöst. Als haftungsverbessernde chemische Funktionalität kommt vor allem dem Sauerstoff eine starke Bedeutung zu.

Das Polycarbonatmolekül (siehe Abb. 3-1) enthält zwei funktionelle Gruppen, die potentielle Reaktionspartner für die Schichtenanbindung darstellen: den Bisphenol-A-Rest mit seinen beiden Methylgruppen und die Carbonylgruppe. Eine Schichtenanbindung über die Methylgruppen ist extrem unwahrscheinlich, da sie eine sehr stabile chemische Struktur darstellen. Im Vergleich dazu ist die Carbonylgruppe wesentlich instabiler und reaktionsfreudiger. Vorausgesetzt der Anbindungsmechanismus der Schichtsubstanzen geschieht am unverletzten PC-Molekül ohne Hauptkettenbrüche, ist die Carbonylgruppe der am wahrscheinlichsten zu erwartende Anbindungsort. Die C = O -Doppelbindung kann sich dabei dahingehend verändern, dass C – O – Si bzw. C – O – Ti - Bindungen entstehen. Silizium ist ein Nichtmetall der 4. Hauptgruppe, Titan ist ein Übergangsmetall der 4. Nebengruppe. Beide besitzen vier Valenzelektronen und sind in ihren Eigenschaften sehr nah verwandt [106].

Da beide unter Sauerstoffzufuhr plasmagestützt verdampft werden und porös genug sind, um Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, kann davon ausgegangen werden, dass ausreichend Sauerstoff zur Bildung kovalenter Bindungen der Form C – O – Si bzw. C – O – Ti zur Verfügung steht. Auch in der Literatur ist bekannt, dass Polymere mit C = O -Doppelbindungen in der Lage sind, z.B. C – O – Al -Bindungen zu bilden [72]. Eine Bildung direkter C – Si oder C – Ti -Bindungen ist theoretisch zwar möglich, aufgrund der hohen Reaktivität und ausreichenden Verfügbarkeit des Sauerstoffs jedoch eher unwahrscheinlich.

Die Anwesenheit von OH-Gruppen begünstigt darüber hinaus die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, über die Si – O – H -Gruppen an der Carbonylgruppe anbinden können. Die dabei wirkende Anziehungskraft beruht auf der relativen Negativladung des Sauerstoffatoms in Wechselwirkung zur relativen Positivladung des Wasserstoffatoms. Eine derartige Anbindung ist sowohl zwischen Silizium- und Sauerstoffatomen möglich als auch zwischen Kohlenstoff und dem Sauerstoff des SiO₂-Moleküls.

Die Carbonylgruppen des Polycarbonats ermöglichen theoretisch an dessen Oberfläche auch die Ausbildung heteropolarer Bindungen mit Metallionen [70], allerdings trifft dies im Falle der in dieser Arbeit diskutierten Oxidschichten mangels Verfügbarkeit an freien Metallionen nicht zu. Auch eine Säure-Base-Interaktion zwischen der sauer wirkenden Carbonylgruppe und dem Beschichtungsmaterial kommt für Polycarbonatoberflächen nach einer Argon-Plasmabehandlung in Frage [53].

Des Weiteren neigt Polycarbonat im Zusammenhang mit den im theoretischen Teil beschriebenen Degradationsmechanismen zur Bildung von Carbonsäuren, daraus folgend ist immer mit der Anwesenheit von Carboxylgruppen an der Polymeroberfläche zu rechnen. Auch diese kommen als Anbindungspunkte für die Schichtsubstanzen in Frage, da sie über ihre C = O -Doppelbindung und die OH-Gruppe beide oben beschriebenen Anbindungsmechanismen ermöglichen. Allerdings ist angesichts der Flüchtigkeit der in PC entstehenden Carbonsäuren keine haftfeste Schichtanbindung zu erwarten, sondern eher ein Haftversagen. Möglicherweise ist dies die Ursache der schwierigen Abgrenzbarkeit der Ursachen des Haftversagens der Schichten auf PC z.B. anhand der XPS-Ergebnisse: die zu erwartenden chemischen Bindungstypen für den Fall der haftfesten Schichtanbindung und die detektierbaren Bindungen im Falle des Haftversagens sind identisch und unterscheiden sich beide vom unbehandelten Polycarbonat. Sowohl bei der haftfesten Schichtanbindung als auch bei der Schädigung der Grenzschicht durch Plasmavorbehandlung oder eine zu hohe Ionenenergie bei der Schichtabscheidung finden zuerst Reaktionen an der Carbonylgruppe des PC statt.

Die Untersuchungen zur Haftfestigkeit der Schichtsubstanzen auf Polycarbonat führen ebenfalls zu der Schlussfolgerung, dass sich bei der Anbindung des Schichtmaterials an die Polycarbonatoberfläche durch das Plasma-IAD-Verfahren vorrangig kovalente Bindungen bilden. Zum einen liegen die zur Enthftung der schlecht haftenden Schichten benötigten Abreißkräfte relativ hoch. Zum anderen befindet sich die Trennstelle dieses Schicht-Substrat-Verbundes nicht zwischen Schicht und Substrat, sondern am Übergang zwischen geschädigtem und unbeschädigtem Polycarbonat. Die Abreißkraft überwindet demnach erst die herabgesetzte Bindung innerhalb der Polycarbonatmatrix nach deren oberflächennaher Schädigung durch Kettenbruch-Prozesse. Dies sollte ein deutliches Indiz dafür sein, dass sich zwischen Schicht und Substrat stärkere chemische Bindungen befinden, die in ihrer Größenordnung folgerichtig denen einer intakten kovalenten Anbindung entsprechen.

Die Untersuchungen sowohl der Haftungseigenschaften der Schichtmaterialien auf PC als auch der Auswirkungen der Plasmavorbehandlungen deuten insgesamt daraufhin, dass das Ionenbombardement aus der Plasmaquelle der primäre Auslöser für das prozessbedingte Haftversagen von Schichten auf Polycarbonat ist.

Degradationsprozesse an PC durch UV-Bestrahlung in Wellenlängenbereichen, wie sie auch in Plasmen vorkommen, sind zwar aus der Literatur bekannt, konnten aber im Rahmen der in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen nicht nachgewiesen werden. Ihr Auftreten im Beschichtungsprozess hängt vom Eintreten folgender Konstellation ab: die von Polycarbonat stark absorbierten (und damit erst schädlichen) Wellenlängen müssten im Plasma in hinreichender Intensität vorhanden sein. Offenbar war dies entgegen der anfänglichen Erwartungen innerhalb des Parameterfeldes des angewandten

Plasma-IAD-Prozesses nicht der Fall. Ein wichtiges Ergebnis ist in diesem Zusammenhang, dass eine poröse SiO_2 -Schicht bei nachfolgender Plasmabehandlung kein Haftungsversagen entwickelt und damit als Schutz für die Grenzfläche während des weiteren Aufdampfprozesses optischer Systeme auf PC ausreicht.

Auch die Ergebnisse der TOF-SIMS-Analysen an den Trennstellen enthafteter Schichten weisen darauf hin, dass sowohl die Diffusion im Grenzflächenbereich ermöglicht als auch ein Schutz der Polymeroberfläche vor energiereicher Strahlung bzw. Plasmaionen gesichert werden muss, um die Haftfestigkeit der Schichten zu gewährleisten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen ebenfalls, dass sich die an der Oberfläche der für diese Experimente verwendeten Substrate befindlichen Silikonöl-Verunreinigungen nur an der Unterseite dichter TiO_2 -Schichten nachweisen lassen – nicht jedoch an der Unterseite einer porösen SiO_2 -Schicht. Offenbar sind die Silikonölverbindungen in die poröse Schichtstruktur hineindiffundiert, während sie sich an den dichteren TiO_2 -Schichten stauen.

5.2 UV-Empfindlichkeit und UV-Schutz von Polycarbonat

Unter UV-Exposition zeigt Polycarbonat neben der bereits in Kapitel 3.1 beschriebenen mit der Photodegradation einhergehenden Vergilbung noch ein zweites Schadensbild, das sich erst im Zusammenhang mit den Beschichtungen offenbart: unter UV-Globalstrahlung verlieren sowohl Einzelschichten verschiedener Materialien als auch Entspiegelungssysteme ihre Schichthaftung. Deshalb wird ein UV-Schutz benötigt, der vor allem das UV-bedingte Haftversagen der Schichten verhindern oder zumindest über einen definierten Zeitraum hinweg aufhalten kann.

5.2.1 Untersuchung der UV-Schutz-Wirkung verschiedener Schichtsubstanzen auf Polycarbonat unter UV – Globalstrahlung

Um die Schutzwirkung von Schichtsubstanzen zu untersuchen, wird der additivfreie Polycarbonat-Typ Makrolon® 2808 verwendet. Er reagiert sehr sensibel auf UV-Strahlung und zeigt dabei beide wichtigen Schadensbilder – sowohl die Zunahme der Substratabsorption im Laufe der Bestrahlung als auch ein UV-bedingtes Haftversagen von vorher sehr gut haftenden Schichten.

SiO₂ als niedrigbrechende Komponente von Interferenzschichtsystemen transmittiert die UV-Strahlung schon ab weniger als 200 nm (siehe Tabelle 3-6) und kann deshalb keine Schutzwirkung für die Grenzschicht bzw. das Polycarbonatsubstrat vor den Wellenlängen der Global-UV-Strahlung bieten. Dafür kommen nur die hochbrechenden Schichtmaterialien in Frage, da sie im kurzwelligen Bereich absorbieren.

5.2.1.1 Beschreibung der optischen Eigenschaften der hochbrechenden Schichtsubstanzen

Jede dieser hochbrechenden Substanzen weist eine andere Lage der Absorptionskante auf. Abb. 5-10 zeigt die Ergebnisse der Transmissionsmessungen für die untersuchten Materialien TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂ und Nb₂O₅ bei einer Schichtdicke von 20 nm, deren genaue Herstellungsparameter in Kapitel 4.5.5 in Tabelle 4-14 dargestellt sind.

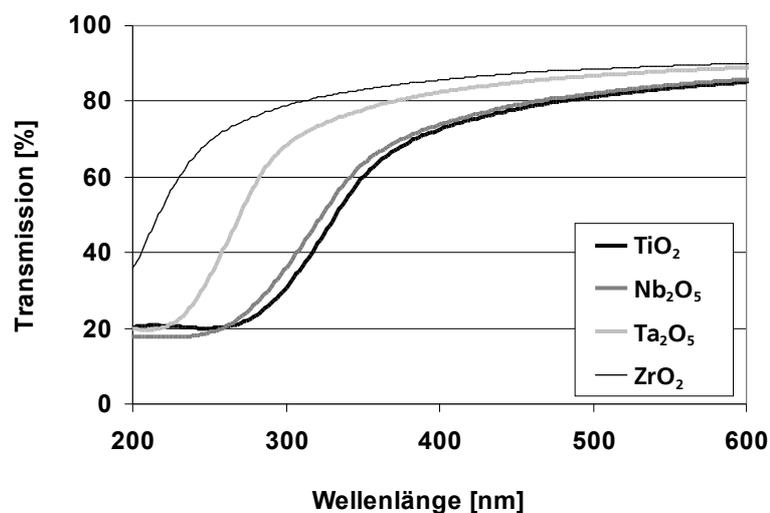


Abb. 5-10: Transmission der untersuchten hochbrechenden Schichtsubstanzen als 20 nm dünne Schichten auf Quarzglas Suprasil

Aus Abb. 5-10 lassen sich für eine Transmission von 50% die Lage der Absorptionskanten ablesen, deren Werte in Tabelle 5-13 zusammengefasst sind.

Substanz	$\lambda_{T=50\%}$ [nm]
TiO ₂	335
Nb ₂ O ₅	324
Ta ₂ O ₅	270
ZrO ₂	218

Tabelle 5-13: Lage der Absorptionskanten der 20 nm dicken hochbrechenden Schichten ($\lambda_{T=50\%}$ [nm])

Die hier verglichenen Schichten wurden gezielt so dünn gedampft, um im Bereich nahe der Absorptionskante noch eine Rest-Transmission zu erhalten, die die Berechnung von Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k erlaubt. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Absorptionskante steiler und die Transmission unterhalb der Wellenlänge von $T = 50\%$ sinkt rapide auf 0 – dann ist eine solche Berechnung der optischen Konstanten in der Nähe der Absorptionskante nicht mehr möglich.

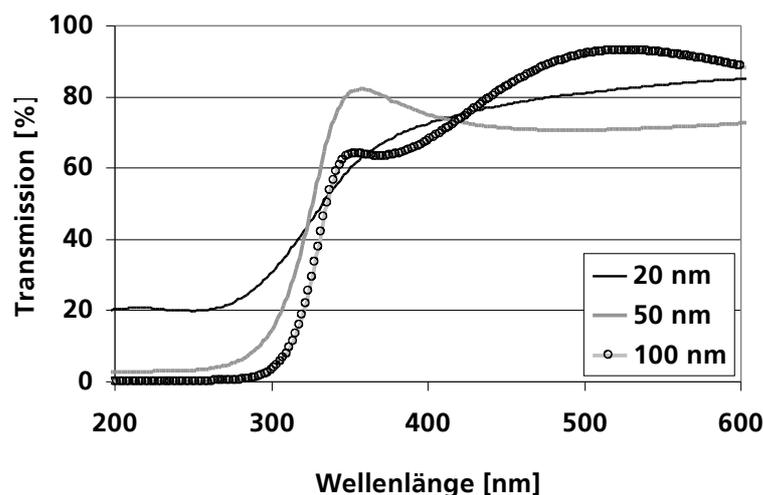


Abb. 5-11: Transmission von TiO₂ unterschiedlicher Schichtdicke auf Quarzglas Suprasil – Auswirkung der Schichtdicke auf den Bereich der Absorptionskante

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 5-11 am Beispiel von TiO₂ unterschiedlicher Schichtdicke dargestellt. Mit Überschreiten einer Schichtdicke, bei der die Transmission im kurzwelligeren Bereich Null ist, verändert sich die Lage der Absorptionskante (= Wellenlänge bei Transmission = 50%) kaum noch, sie wird nur steiler mit zunehmender Schichtdicke. Die spektrale Absorption der Schichtsubstanzen bei einer Dicke von 100 nm zeigt Abb. 5-12.

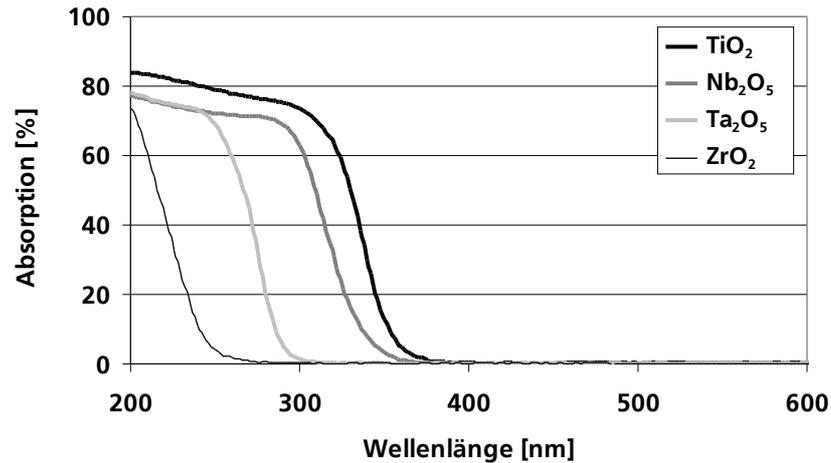


Abb. 5-12: Absorption der untersuchten hochbrechenden Schichtsubstanzen als 100 nm dicke Schichten auf Quarzglas Suprasil

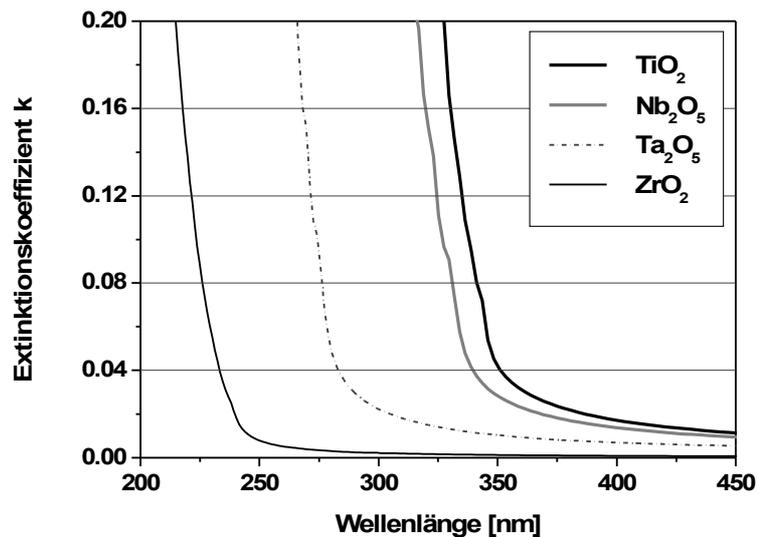


Abb. 5-13: Extinktionskoeffizient k der hochbrechenden Schichten der Dicke von 20 nm im Bereich der Absorptionskante zwischen 200 nm und 400 nm

Abb. 5-13 zeigt den Extinktionskoeffizienten k der hochbrechenden Schichtsubstanzen, berechnet aus Transmission und Reflexion der 20 nm dicken Schichten aus Abb. 5-10. Deutlich erkennbar ist dabei der höhere Extinktionskoeffizient von TiO₂ gegenüber den anderen Materialien.

5.2.1.2 Vergleich der UV-Schutzwirkung verschiedener hochbrechender Schichtmaterialien anhand der UV-induzierten Absorptionzunahme des Substrates (Globalstrahlung)

Die hochbrechenden Schichten wurden mit den in Kapitel 4.5.5 beschriebenen Prozessparametern in einer Dicke von 200 nm auf Polycarbonat abgeschieden und insgesamt 320 h lang der Global-UV-Strahlung des in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Klima- und UV-Schranks der Fa. Weiss ausgesetzt.

Diese Bestrahlung bewirkt im unbeschichteten additivfreien PC-Typ 2808 eine deutliche Zunahme der Absorption. Diese soll verglichen werden mit der entstehenden Absorption der mit den hochbrechenden Schichtsubstanzen beschichteten Proben. Die Absorptionsspektren verändern sich dabei sowohl hinsichtlich ihrer Intensität als auch ihrer Kantenlage. Um eine optimale Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden deshalb aus den Absorptionsspektren die Differenzspektren gebildet, indem für jede Wellenlänge die Absorption vor der Bestrahlung von derjenigen nach der Bestrahlung subtrahiert wurde.

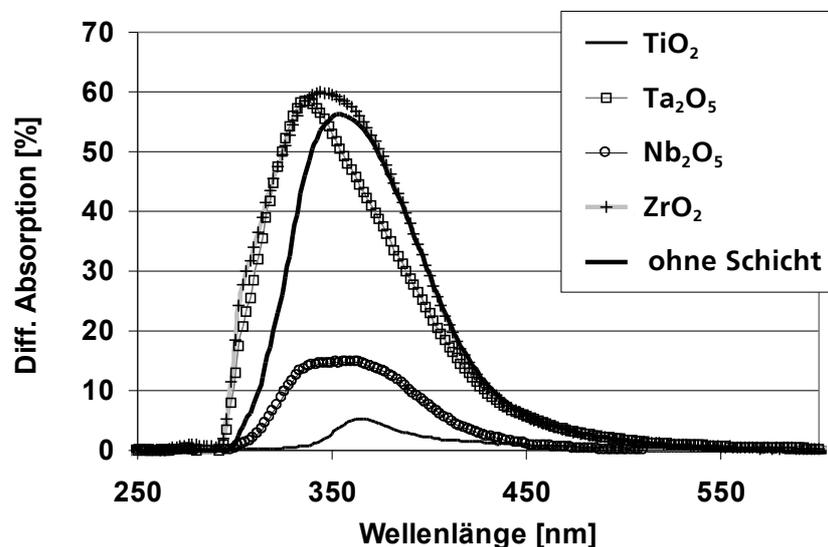


Abb. 5-14: Differenzspektren der Absorption für 200 nm dicke hochbrechende Schichten auf PC Makrolon® 2808 nach 320 h UV-Bestrahlung (Differenz der Absorptionswerte vor und nach der Bestrahlung)

Die so entstandenen Differenzspektren zeigen in Abb. 5-14, dass Ta₂O₅ und ZrO₂ keine Schutzwirkung gegen die UV-induzierte Absorptionzunahme des Polycarbonats bieten. Nur TiO₂ und Nb₂O₅ verringern diese deutlich. Angesichts der in Abb. 5-13 ersichtlichen Absorptionseigenschaften dünner Schichten dieser hochbrechenden Materialien ist dies auch ein erwartungsgemäßes Resultat.

5.2.1.3 Vergleich der UV-Schutzwirkung verschiedener hochbrechender Schichtmaterialien hinsichtlich der Schichthaftung der hochbrechenden Substanzen nach UV-Bestrahlung (Globalstrahlung)

Nachdem TiO_2 und Nb_2O_5 eine wirksame Verminderung der UV-bedingten Vergilbung an PC bewirken konnten, soll im Folgenden die Entwicklung ihrer Schichthaftung durch die UV-Bestrahlungs-Experimente verglichen werden.

Schichtmaterial	UV-Stabilisator im Substrat	Schichthaftung (schneller Abriss)	
		vorher	nach 320 h UV
TiO_2	ja	Sehr gut (GKW 0 – 1)	Sehr gut (GKW 0 – 1)
	nein		
Ta_2O_5	ja		Sehr schlecht (GKW 4 – 5)
	nein		
Nb_2O_5	ja		
	nein		
ZrO_2	ja		
	nein		

Tabelle 5-14: Gitterkennwerte (schneller Abriss) nach Tape-Test am Gitterschnitt für die vier untersuchten hochbrechenden Schichten einer Dicke von 200 nm vor und nach 320-stündiger UV-Bestrahlung

Wie in Tabelle 5-14 erkennbar, bietet nur TiO_2 nach 320 Stunden noch einen Schutz gegen UV-induziertes Haftungsversagen von ursprünglich sehr gut haftenden Schichten. Auch bei *Munzert* [107] wird TiO_2 als ein aussichtsreiches Material für die Realisierung eines UV-Schutzes für PMMA beschrieben.

Dieser Schutz scheint jedoch trotzdem nicht ausreichend zu sein, da bei Fortsetzung der Bestrahlungsexperimente an den TiO_2 -Schichten aus Tabelle 5-14 später auch Haftversagen auftrat. 320 Stunden UV-Globalstrahlung repräsentieren noch keine lange Lebensdauer in der Anwendung, sondern sind eher als Eingangstest zu betrachten, um aussichtslose Materialkandidaten möglichst frühzeitig zu eliminieren.

Dieses Ergebnis zeigt nur, dass TiO_2 von den untersuchten Schichtsubstanzen die am günstigsten liegende Absorptionskante besitzt, um den schädigenden Einfluss auf die Haftung der Schichten auf PC signifikant zu verringern. Bei der Schädigung der Schichthaftung in Folge der Global-UV-Bestrahlung spielt die Expositionszeit eine wesentliche Rolle. Durch die günstigeren Absorptionseigenschaften des TiO_2 ist es möglich, dass die Schädigung der Schichthaftung erst bei längeren Expositionszeiten eintritt als bei den anderen untersuchten Materialien. Um einen zuverlässigen Schutz davor zu gewährleisten müsste das Schichtmaterial genau in dem Wellenlängenbereich eine maximale Absorption besitzen, in dem die Grenzfläche zum PC am empfindlichsten gegenüber der UV-Strahlung ist. Deshalb soll im Folgenden die spektrale Empfindlichkeit von PC unabhängig von den Schichtmaterialien genauer untersucht werden.

Die Resultate verdeutlichen, dass der Schutz vor der UV-induzierten Absorptionserhöhung nicht gleichzeitig einhergehen muss mit dem Schutz vor UV-bedingtem Haftversagen – wie an den Nb₂O₅-Schichten erkennbar. Bereits in der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Literatur finden sich Angaben über eine ausgeprägte Wellenlängenselektivität der Photodegradationsmechanismen an PC. Die unterschiedliche Lage der Absorptionskanten von Nb₂O₅ und TiO₂ ist offenbar entscheidend dafür, dass nur TiO₂ zumindest ansatzweise eine Schutzwirkung gegen UV-bedingtes Haftversagen ausübt. Die UV-bedingte Vergilbung des Polycarbonats hingegen wird offensichtlich von etwas kürzeren Wellenlängen ausgelöst als das Haftversagen, so dass auch Nb₂O₅ noch eine Schutzwirkung gegenüber der UV-bedingten Vergilbung des PC aufweist.

5.2.2 Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit des Polycarbonats gegenüber Global-UV-Strahlung mittels Bestrahlung durch Filtergläser

Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, an vorher sehr gut haftenden Schichten durch UV-Bestrahlung Haftversagen auszulösen – direkt und durch Filtergläser hindurch. Es wurden mehrere verschiedene Filtergläser verwendet, um herauszufinden, welche Kantenlage eine Schutzwirkung für die Schichthftung auf PC gewährleistet. Aufgrund seiner Transparenz im UV-Bereich ist SiO₂ das dafür geeignete Schichtmaterial.

5.2.2.1 Langpass-Filter und ihre spektralen Eigenschaften

Der für die Simulation der Globalstrahlung verwendete Spektralbereich erstreckt sich bei dem in dieser Arbeit genutzten UV- und Klimaschrank der Fa. Weiss von 290 nm bis zu 450 nm. Um zu untersuchen, ob spezielle Teile dieses spektralen Bereiches besonders schädigend auf die Schichthftung wirken, wurde er mittels spezieller Filtergläser in einzelne Bereiche unterteilt. Bei diesen Filtergläsern handelt es sich um mittels Plasma-IAD gedampfte Langpassfilter, deren spektrale Transmission Abb. 5-15 zeigt.

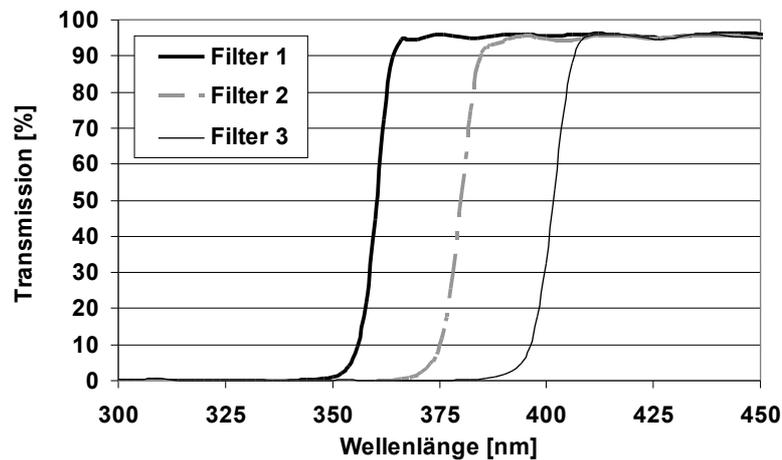


Abb. 5-15: Transmission der Langpass-Filter

	$\lambda_{T=50\%}$ [nm]
Filter 1	360
Filter 2	380
Filter 3	400

Tabelle 5-15: Lage der Absorptionskanten der Langpass-Filter ($\lambda_{T=50\%}$ [nm])

Aus der Messung der Transmission lassen sich die in Tabelle 5-15 gezeigten Lagen der Absorptionskante ablesen. Die Absorptionskante bezeichnet die Wellenlänge, bei der die Transmission 50 % beträgt.

5.2.2.2 Ergebnisse der Global-UV-Bestrahlung von SiO₂-Schichten auf PC durch Filtergläser

Die als Indikator für die Veränderungen der Schichthaftung genutzten SiO₂-Schichten sind 2 µm dick und wurden ungestützt mit einer Rate von ca. 1,2 nm/s mittels Elektronenstrahlverdampfer gefertigt.

Bestrahlungszeit [h]	GKW				
	0	300	440	580	720
SiO ₂ ohne Filter	0/0	5			
SiO ₂ + Filter 1		5			
SiO ₂ + Filter 2		1	4		
SiO ₂ + Filter 3		1	1	1	1

Tabelle 5-16: Gitterkennwerte nach Tape-Test am Gitterschnitt der UV-bestrahlten SiO₂-Schichten mit und ohne verschiedene Langpass-Filter in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

Wie in Tabelle 5-16 ersichtlich konnte nur Filter 3 mit einer Absorptionskante von 400 nm einen Schutz gegen UV-induziertes Haftversagen der ungestützten SiO₂-Schicht bieten. Es ist demnach davon auszugehen, dass alles Licht unterhalb von 400 nm von der Grenzfläche bzw. vom Polycarbonat-Substrat fernzuhalten ist, um das UV-bedingte Haftungsversagen auch nach 720 Stunden Bestrahlung zuverlässig zu vermeiden. Dies übertrifft die Angaben des PC-Herstellers Bayer MaterialScience ebenso, wie auch die betriebsinternen Kriterien der Hella KGaA für UV-Schutzlacke auf PC [19, 20].

5.2.2.3 Konsequenzen aus dem Vergleich zwischen den Ergebnissen der UV-Bestrahlung mit Langpass-Filtern und den spektralen Eigenschaften der hochbrechenden Schichtsubstanzen – speziell TiO₂

In vorangegangenen Abschnitt wurde festgestellt, dass ein wirksamer Schutz der Grenzfläche bzw. des Polycarbonats vor UV-induziertem Haftversagen nur durch ein Blockieren aller Strahlung unterhalb 400 nm erreicht werden kann. Im Vergleich mit den in Abschnitt 5.2.1.1 beschriebenen Eigenschaften der hochbrechenden Schichtsubstanzen ergibt sich daraus, dass keine davon allein durch ihre Absorption die für Polycarbonat benötigte Schutzwirkung aufweist.

TiO₂ ist das Schichtmaterial, das diesem Ziel von allen hier untersuchten Substanzen am nächsten kommt, es allerdings auch bei hohen Schichtdicken nicht erreichen kann – wie ein Vergleich mit seinen in Abschnitt 5.2.1.1 bereits beschriebenen Absorptionseigenschaften zeigt.

Damit scheidet der Ansatz, einen Schutz der Grenzfläche bzw. des Polycarbonats ausschließlich über die Absorption der Verdampfungsmaterialien zu realisieren. Eine Alternative ist die Gestaltung eines optischen Designs, das zusätzlich zur minimierten Reflexion im sichtbaren Spektralbereich eine erhöhte Reflexion im kurzwelligen Bereich aufweist. Erreichbar ist dies z.B. auf Basis klassischer Systeme gemäß *Wiley* [57] oder *MacLeod* [63] bzw. der in Patent WO 02 043 74 [60] beschriebenen modernen Designgrundlage AR[®]-hard.

5.2.3 Untersuchung des Schadensbildes durch UV-Strahlung an Polycarbonat mittels XPS an der Abriss-Stelle einer TiO₂-Schicht nach UV-bedingtem Haftversagen

Die Untersuchung der Trennstelle einer durch zu lange UV-Bestrahlung enthafteten TiO₂-Schicht soll Informationen über die Art der Schädigung in der Grenzfläche erbringen und außerdem eine Lokalisierung der Trennstelle innerhalb des Schicht-Substrat-Verbundes ermöglichen.

Eine TiO₂-Schicht von 400 nm Dicke wurde mit einer Rate von ca. 0,24 nm/s bei einer Bias-Spannung von 80 V gedampft und später so lange mit Global-UV-Strahlung behandelt, bis sie ihre Schichthaftung verlor. Dann wurden die Unterseite der abgerissenen Schicht und die durch den Abriss freigelegte Substratstelle analysiert.

	C	O	Si	Ti
Abgezogene Schicht	76	23	1	<1
Substrat darunter	80	20	0	<1

Tabelle 5-17: Chemische Zusammensetzung an Abrissunterseite und Substratfläche einer enthafteten TiO₂-Schicht nach UV-Bestrahlung [at%]

Es wurde offenbar soviel Polycarbonat mit dem Abriss entfernt, das auf seiner Unterseite kaum noch Titan nachweisbar ist (siehe Tabelle 5-17). Bei einer Detektionstiefe des XPS-Verfahrens von 5 – 10 nm bedeutet das, dass eine ca. 5 – 10 nm dicke Oberflächenschicht degradierten Polycarbonats mit der TiO₂-Schicht abgerissen worden sein muss. Die gefundenen Siliziumspuren könnten durch Plasmaeinwirkung vom Wandbelag der Beschichtungsanlage rückgesputtert worden sein.

	C 3	C 2	C 1
	-CH ₂ -	-C-O-	-O-C(=O)-O-
Abgezogene Schicht	68,5	22,5	9,0
Substrat darunter	68,9	22,7	8,4

Tabelle 5-18: Fittingsergebnisse des C1s-Peaks von Abrissunterseite und Substratfläche einer enthafteten TiO₂-Schicht nach UV-Bestrahlung [%]

Da im Analysevolumen des Abrisses Titan enthalten ist (wenn auch in geringen Mengen), ändern sich die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs insgesamt infolge der beteiligten Titan-Sauerstoff-Bindungen, wie in Tabelle 5-19 ersichtlich.

	O – Ti	C=O	C – O
Abgezogene Schicht	15,1	53,6	31,3
Substrat darunter	0	32,8	67,2

Tabelle 5-19: Fittingsergebnisse des O1s-Peaks von Abrissunterseite und Substratfläche einer enthafteten TiO₂-Schicht nach UV-Bestrahlung [%]

Aufgrund des Anteils von an Titan gebundenem Sauerstoff lassen die unterschiedlichen Anteile des Sauerstoffs keine sicheren Schlüsse auf Veränderungen des Polycarbonats selbst zu. Dennoch fällt auf, dass sich der Anteil von doppelt gebundenem zu einfach gebundenem Sauerstoff umkehrt. Auch wenn die Dimensionen dieses Vorganges nicht quantitativ auswertbar sind, zeigt es doch die Tendenz zu Hauptkettenbrüchen auf der

Unterseite der abgerissenen Schicht bzw. ein Überwiegen der Einfachbindungen auf der darunter liegenden Substratseite. Die einzelnen Spektren befinden sich im Anhang Abb. 11-3 und Abb. 11-4.

Diese Ergebnisse deuten auf eine Photooxidationsreaktion hin. Die C-O-Gruppen gehen bei Polycarbonat auf die Verkettung der Polymere zurück, ihr Abnehmen an der abgerissenen Schichtunterseite ist ein Zeichen für Kettenbrüche. Die damit einhergehende relative Zunahme der Carbonylgruppen (C=O) deutet ebenfalls darauf hin, dass etwas mit den Kettenenden geschieht. Dies könnte ein Abbau der Ketten sein oder auch ein „Umschlagen“ am Kettenende, bei dem z.B. zwei Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom jeweils durch Einfachbindungen miteinander gewissermaßen dreieckig verbunden sind.

5.2.4 Schlussfolgerungen zur Lösung der Problematik des UV-Schutzes für Polycarbonat

Der UV-Schutz von Polycarbonat beinhaltet sowohl den Schutz vor Vergilbung des Materials als auch den Schutz vor UV-bedingtem Haftversagen an vor der Exposition sehr gut haftenden Schichten. Diese beiden Folgen der photoinduzierten Degradation von Polycarbonat treten nicht zwangsläufig aneinander gekoppelt auf, wie im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel von Nb_2O_5 -Schichten gezeigt werden konnte. Der UV-bedingte Haftungsverlust der Schichten wird durch andere Strahlungswellenlängen ausgelöst als eine Vergilbung des Polycarbonatsubstrates.

Im Vergleich der hochbrechenden Schichtmaterialien ist TiO_2 infolge seiner Absorptionseigenschaften das aussichtsreichste Material für das Erreichen der UV-Schutzwirkung. Die Global-UV-Bestrahlung von PC mit eingangs sehr gut haftenden SiO_2 -Beschichtungen hinter verschiedenen Filtergläsern zeigte jedoch, dass alle Wellenlängen unterhalb von 400 nm grundsätzlich in der Lage sind, ein nachträgliches Haftversagen der Schichten auszulösen. Dies geht deutlich über die im theoretischen Teil zitierten Angaben sowohl des Polycarbonat Makrolon[®]-Herstellers Bayer Material Science [19] als auch dem UV-Schutz-Kriterium in der Lackherstellung der Hella KGaA Hueck & Co [20] hinaus.

Diese Sensitivität des beschichteten Polycarbonats gegenüber UV-Strahlung bis zu einer Wellenlänge von 400 nm ist der Grund dafür, dass TiO_2 aufgrund seiner Materialeigenschaften (Absorptionskante bei ca. 345 nm) auch bei hohen Schichtdicken nicht allein die Schutzwirkung gegen die UV-induzierte Haftungsschädigung der Schichten auf PC gewährleisten kann. Deshalb wird als Alternative im Bereich der optischen Beschichtungen die Anwendung eines Bandpass-Designs vorgeschlagen, welches durch eine Erhöhung der Reflexion im kurzwelligen Bereich eine mangelnde Absorption ausgleicht.

5.3 Schlussfolgerungen zur praktischen Umsetzung einer haftfesten optischen Beschichtung mit integrierter UV-Schutzwirkung auf Polycarbonat mittels Plasma-IAD

Die Konsequenz aus den hier zusammengefassten Erkenntnissen liegt vor allem in einem optimierten Parameterfenster des Plasma-IAD-Prozesses, welches sowohl eine starke Plasmaeinwirkung auf das Polycarbonatsubstrat vor und während der Beschichtung vermeidet als auch die Verdichtung der aufwachsenden Schichten limitiert. Dafür eignet sich der Einsatz einer Plasmastützung von maximal 80 V bei Abscheideraten von mindestens 0,25 nm/s, wobei das Optimum im Hinblick auf die Haftungseigenschaften und die erreichbare optische Qualität materialspezifisch eingestellt werden muss.

Es erweist sich als günstig für die Schichthaftung von Interferenzschichtsystemen, mit einer porösen SiO_2 -Schicht unter geringer Plasmastützung zu beginnen und damit eine Schutzwirkung für die Polycarbonatoberfläche gegen das Ionenbombardement der nachfolgenden hochbrechenden Substanzen zu schaffen und gleichzeitig durch diese poröse Startschicht einen barrierefreien Übergang zwischen Substrat und Beschichtung zu gewährleisten. Durch diesen können sowohl Feuchtigkeit als auch Degradationsprodukte aus der Polymermatrix oder organische Verunreinigungen von der Polymeroberfläche hindurchdiffundieren, ohne Schäden an der Schichthaftung zu initiieren.

Für den Fall der technischen Notwendigkeit, direkt auf das Polycarbonatsubstrat eine hochverdichtete hochbrechende Schicht wie z.B. TiO_2 aufdampfen zu müssen, hat sich eine Vorbehandlung mit Argon-Sauerstoff-Plasma als hilfreich erwiesen, die bei ausreichender Behandlungsdauer zu sehr gut haftenden hochgestützten TiO_2 -Schichten führt. Die Wirkung dieser Argon-Sauerstoff-Plasmavorbehandlung besteht zum einen in einem Ätzprozess, der weak boundary layers von der Polymeroberfläche entfernt und zum anderen in der Entstehung stark reaktiver Sauerstoffgruppen, die eine Anbindung der Schichtmaterialien über $\text{Ti} - \text{O} - \text{C}$ bzw. $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ -Bindungen begünstigen kann.

Unter Erfüllung dieser Einschränkungen des Parameterfeldes im Plasma-IAD-Prozess ist es möglich, auf Polycarbonatsubstraten Interferenzschichtsysteme zu fertigen, die eine UV-Schutzwirkung für alle Wellenlängen unterhalb von 400 nm gewährleisten und sich damit für die Anwendung unter natürlicher Sonneneinstrahlung eignen. Dies ist unabhängig von einem innerhalb der Additivausrüstung des Polycarbonats vorhandenen UV-Stabilisators, dessen An- oder Abwesenheit innerhalb dieser Arbeit keinerlei Auswirkungen auf die Schichthaftung zeigte.

Folgende beispielhafte Spezifikation erfüllt die Aufgabenstellung dieser Arbeit:

- Bandpassdesign mit Kantenlage 400 nm und ca. 850 nm
- zwischen 340 nm und 400 nm: Reflexion > 95%
- zwischen 400 und 850 nm: Reflexion < 1% (je Fläche)
- niedrigbrechendes Material: SiO_2 , Rate ca. 1,2 nm/s, Bias-Spannung 80 V
- hochbrechendes Material: TiO_2 , Rate ca. 0,25 nm/s, Bias-Spannung 80 V
- Startschicht des Systems ist immer eine SiO_2 -Schicht

6 Tape-Test am Gitterschnitt – kritische Diskussion der Methode

Der in Kapitel 4.4.1 beschriebene Tape-Test am Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 weist mehrere Angriffspunkte auf, die die Reproduzierbarkeit seiner Resultate ebenso beeinträchtigen, wie auch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen verschiedenen Anwendern. Die wichtigsten Schwerpunkte sind dabei:

- Das manuelle Abreißen des Klebebandes
- Die visuelle Auswertung des Schadensbildes

Eine quantitative Bestimmung der Adhäsionskraft ist mittels Tape-Test nicht möglich [108], da die Haftklebstoffe der Klebebänder die in Kapitel 3.6.2 beschriebenen viskoelastischen Eigenschaften aufweisen, d.h. deren mechanische Kenngrößen sind sowohl temperatur- als auch zeitabhängig. In Kombination mit den meist auch viskoelastischen Trägermaterialien der Klebebänder ergibt sich eine nicht quantitativ auswertbare mechanische Prüfsituation. Deshalb sollten die Adhäsionseigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten zuerst mit anerkannten Adhäsionsprüfmethoden ermittelt werden.

6.1 Untersuchung der Schichtadhäsion mit anerkannten Methoden der Adhäsionsprüfung

Für eine Quantifizierung der Adhäsionskräfte der in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen kommen zwei anerkannte Adhäsionsprüfverfahren in Frage – zum einen ein Abreißversuch mittels eines aufgeklebten Prüfkörpers und zum anderen ein Ritztest.

6.1.1 Stirnabreißversuch nach DIN EN 24 624

Der Stirnabreißversuch nach DIN EN 24 624 wurde am Fraunhofer IOF Jena an einer Zug-Druck-Maschine Instron (Messbereich bis 10 kN) durchgeführt. Die Verfahrensgeschwindigkeit beträgt 0,2 mm/min, der Prüfkörper besteht aus Aluminium und hat einen Durchmesser von 20 mm. Die in Tabelle 6-1 dargestellten Referenzschichten wurden im Hinblick auf ihre unterschiedlichen Haftungseigenschaften im Tape-Test am Gitterschnitt ausgewählt.

Probe	Material	Schichtparameter	Schichthaftung mittels Tape-Test
S 1	SiO ₂	2 µm, Bias 80 V	sehr gut (GKW 0/0)
S 2	TiO ₂	200 nm, Bias 80 V	
S 3	TiO ₂	200 nm, Bias 120 V	schlecht (GKW 0/5)
S 4	Ti	gesputtert	sehr schlecht (GKW 5/5)

Tabelle 6-1: Referenzschichten für die Stirnabreißversuche

Diese Untersuchungen setzen vor allem eine stabile Klebung zwischen dem abzureißenden Prüfstempel und der Schichtoberfläche voraus, was speziell auf den in dieser Arbeit untersuchten Oxidschichten zum Problem wird: Metalloxide gelten im Sinne der Klebethorie als klassische Verunreinigungen, die es für eine stabile Klebung zu entfernen gilt (siehe Kapitel 3.6.1). Aufgrund der Porosität der aufgedampften Schichten

sollte kein lösungsmittelhaltiger Kleber verwendet werden, um eine Diffusion durch die Schichten und die daraus folgende Verklebung direkt zum PC-Substrat zu vermeiden. Mehrere Klebeversuche mit UHU-Sekunden-Alleskleber (einem Cyanoacrylat), einem Welle-Nabe-Klebstoff (anaerob härtend) und dem Zweikomponenten-Epoxidharz „DELO Rapid“ führten nicht zum gewünschten Erfolg. Der Welle-Nabe-Klebstoff härtete auf den untersuchten Schichtoberflächen nicht aus. Bei den anderen beiden Klebstoffen fand im Abreißversuch die Trennung immer zwischen Klebstoff und Schichtoberfläche statt – und nicht zwischen Schicht und Substrat. Erst mit dem Cyanoacrylat „Loctite 408“ konnte eine stabile Verbindung zwischen dem Abreikörper und der gesputterten Titanschicht hergestellt werden, die zur Messung der in Tabelle 6-2 dargestellten Abreißkräfte führte.

Messung	Kraft _{max} [N]
1	360
2	198
3	260
4	113
5	130
6	201
7	234
8	294
9	205
10	221
11	217
12	270

Tabelle 6-2: Ergebnisse der gesputterten Titanschicht (Probe S 4) im Stirnabreißversuch mit Loctite 408

Betrachtet man die Messwerte 1 und 4 als Ausreißer, ergibt sich für die verbleibenden 10 Messungen ein Mittelwert von $223 \text{ N} \pm 46 \text{ N}$. Dies entspricht bei einem Durchmesser des Prüfkörpers von 20 mm gemäß Gl. [3-6] (siehe Abschnitt 3.5.4) einer Abreißfestigkeit von 0,71 MPa.

Allerdings war auch mit diesem Klebstoff keine stabile Klebeverbindung zu den Oberflächen der Oxidschichten möglich. Deshalb wurden diese mit Titan übersputtert und nachfolgend mittels Loctite 408 mit dem Abreiß-Prüfkörper verklebt. An den übersputterten TiO₂-Schichten erfolgte ein Abriss zwischen TiO₂-Schicht und PC-Substrat, wie mittels FTIR-Spektroskopie abgesichert werden konnte. Tabelle 6-3 zeigt die gemessenen Abreißkräfte.

Messung	Kraft _{max} [N]
1	438
2	502
3	355
4	520
5	547

Tabelle 6-3: Ergebnisse der mit Titan übersputterten TiO₂-Schichten (Probe S3) im Stirnabreißversuch mit Loctite 408

Aus den in Tabelle 6-3 dargestellten Messwerten ergibt sich ein Mittelwert von $448 \text{ N} \pm 91 \text{ N}$. Das entspricht ungefähr dem Doppelten der an den gesputterten Titanschichten gemessenen Abreißkräfte. Die Abreißfestigkeit gemäß Gl. [3-6] (siehe Abschnitt 3.5.4) beträgt für die mit Titan übersputterten TiO_2 -Schichten ca. 1,43 MPa.

An den übersputterten SiO_2 -Schichten konnte im Stirnabreißversuch keine hinreichende Schichtablösung beobachtet werden, da sich die Trennstelle beim Abreißen des Prüfkörpers an der Klebestelle zwischen Prüfkörper und Schichtoberfläche befand und nicht zwischen Schicht und Substrat. Daraus lässt sich schließen, dass die für das sehr gut haftende SiO_2 auf Polycarbonat benötigten Abreißkräfte höher sein müssen als die Stabilität der Klebeverbindung zwischen der Titan-Deckschicht, dem Kleber Loctite 408 und dem Prüfstempel es zulassen. Sie können demnach größer als 1,43 MPa eingeschätzt werden.

6.1.2 Schallemissionsanalyse (SEA)

Bei keiner der in Tabelle 4-6 beschriebenen Proben konnte eine Schallemission detektiert werden. Dafür kommen zwei Gründe in Frage:

Zum einen sind Polycarbonatsubstrate relativ weiche Substrate, so dass eine Trennung zwischen Substrate und Schicht nicht mit einer solch deutlichen Schallemission einhergeht, wie bei spröden Materialpaarungen, z.B. SiO_2 auf Edelstahl.

Zum anderen wurde für die hier untersuchten Proben kein richtiges Abplatzen der Schichten beobachtet, wie es z.B. bei Hartstoffschichten auf Metall häufig vorkommt. Die TiO_2 -Schichten entwickelten viele Haarrisse, innerhalb der Ritzspur war das verbleibende Schichtmaterial aber deutlich erkennbar. Die SiO_2 -Schicht zeigte viele kurze Risse, ebenfalls ohne ein Haftversagen der Schicht.



Abb. 6-1: Ritzspur in SiO_2 (von links nach rechts)

Alle drei Schadensbilder ähneln sich stark (siehe Abb. 6-1) und repräsentieren den sog. „Eierschalen-Effekt“: das weiche Substrat hat sich unter der punktuellen Beanspruchung durch die Testspitze elastisch oder plastisch verformt, was zu spröden Brüchen innerhalb der unelastischen Schichten führt und auch bei anderen Prüfverfahren mit punktueller Beanspruchung der Schichten für Polycarbonatsubstrate bereits beobachtet wurde [109].

In Zusammenfassung der Untersuchungen mit anerkannten Adhäsionsprüfverfahren muss festgestellt werden, dass spröde Metalloxidschichten auf einem weichen Polymersubstrat wie Polycarbonat eine spezielle Materialpaarung darstellen, die nicht zu den gewünschten Ergebnissen klassischer Verfahren führt:

Ritzmethoden werden als ungeeignet erachtet, weil ihre Ergebnisse nicht die Adhäsion der Schichten charakterisieren, sondern hauptsächlich die schwachen Härteeigenschaften des Polymersubstrates widerspiegeln.

Methoden des Abreißens eines Prüfkörpers setzen eine stabile Klebeverbindung mit der optischen Beschichtung voraus – deren Metalloxid-Materialien in der Klebetechnologie deutlich haftvermindernde Verunreinigungen darstellen. Oxide lassen sich nur nach entsprechender Aktivierung der Oberflächen in ausreichender Qualität verkleben. Dies geschieht z.B. durch Plasmabehandlung oder durch eine chemische Vorbehandlung. Beides ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten nicht möglich: Plasmabehandlungen können das Polycarbonatsubstrat bzw. die Grenzfläche zur Beschichtung schädigen und flüssige Chemikalien zur Aktivierung der Oberfläche können durch die porösen Schichten hindurch bis auf das Substrat diffundieren und eine Klebeverbindung zwischen Abreißstempel und Substrat begünstigen. In beiden Fällen wäre eine Messung der Adhäsion zwischen den Oxidschichten und dem PC-Substrat nicht aus-sagefähig.

Infolge der mangelnden Eignung anerkannter Adhäsionsprüfverfahren für die in dieser Arbeit untersuchten Oxidschichten auf Polycarbonat soll im Folgenden eine Verbesserung der Prüfmethodik des Tape-Tests am Gitterschnitt vorgestellt werden.

6.2 Konstruktion eines Gerätes zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit des Tape-Tests am Gitterschnitt

Die beiden Möglichkeiten der subjektiven Einflussnahme auf die Ergebnisse des Tape-Tests am Gitterschnitt durch das manuelle Abreißen des Klebebandes und die visuelle Beurteilung der Schadensbilder sind entscheidende Nachteile bei der Verteidigung erhaltener Ergebnisse.

Mit modernen Software-Lösungen ist es heutzutage kein Problem mehr, die Schadensbilder an einem Mikroskop mittels Digitalkamera zu fotografieren und über die Suche nach geschlossenen Flächen mit zu definierendem Helligkeitskontrast innerhalb der Grauwertbilder eine genaue Berechnung abgerissener Flächenanteile durchzuführen. Das wichtigere Problem ist die Simulation des manuellen Abreißens des Klebebandes unter konstanten Bedingungen zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Methode. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit nur die konstruktive Verbesserung der Abreißmethodik bearbeitet und nicht die Auswertung der Schadensbilder. Die zu realisierende Bewegungsbahn ist relativ einfach. Die konstruktive Herausforderung liegt hauptsächlich darin, die Abreißkräfte genau in den Bereich zu dimensionieren, in dem die Adhäsionseigenschaften für die speziell in dieser Arbeit genutzten optischen Beschichtungen praxisnah simuliert werden können.

Das konstruierte Gerät zur Durchführung des Tape-Tests hat demnach folgende Aufgaben zu erfüllen, um die wesentlichen Nachteile des manuellen Abreißens des Klebebandes zu beseitigen:

- Einhaltung eines konstanten Winkels beim Abreißen aller Proben
- Definiert und reproduzierbar wirksame Kräfte beim Abreißen
- Variabilität dieser Kräfte in Abhängigkeit von den Anforderungen an die zu prüfenden Beschichtungen, d.h. variabler Prüfbereich

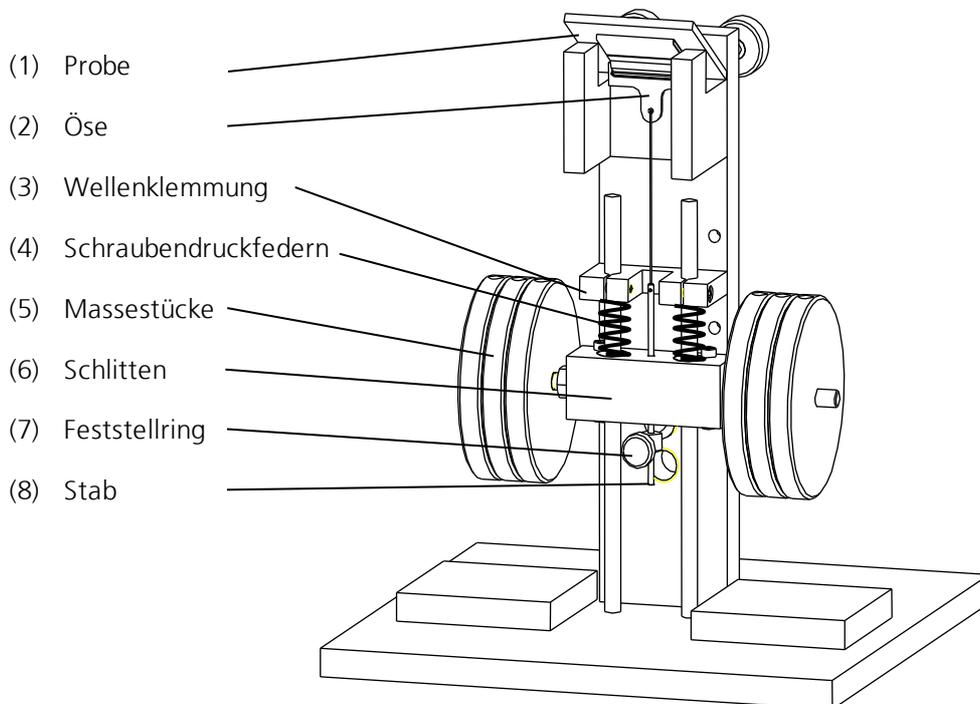


Abb. 6-2: Konfiguration des Tape-Test-Gerätes

Abb. 6-2 zeigt die Konfiguration des Tape-Test-Gerätes. Der Schlitten (6) mit den waagerechten Bolzen für die Massestücke (5) wird vor Auslösen des Abreißvorgangs von einem Rastbolzen in ca. 7 cm Höhe gehalten. In dieser Position ist die eigentliche Abreißvorrichtung, bestehend aus dem Stab (8) mit dem Feststellring (7) unterhalb des Schlittens und dessen Drahtverbindung zur Öse für das Klebeband (2), von dem Schlitten und den daran befindlichen Massestücken entkoppelt. So ist ein einfaches Fixieren des Klebebandes an der Öse möglich. Das Klebeband wird bereits vor dem Einspannen der Probe auf dieselbe aufgeklebt.

Nachdem die Probe (1) mit dem Klebeband in die Probenhalterung eingespannt ist, und danach das lose Ende des Klebebandes (von ca. noch 1 cm Länge) um die Öse fixiert wurde, wird der unter dem Schlitten befindliche Feststellring direkt unter dem Schlitten fixiert und festgeschraubt. Durch vorheriges Glattziehen des fixierten Klebeband-Endes wird so auch ein eventueller Längenüberschuss des losen Klebeband-Endes an der Öse ausgeglichen. Der Prüfvorgang – also das Abreißen – wird durch das Herausziehen des Rastbolzens an der Rückseite des Gerätes ausgelöst. Der Schlitten mit den Massestücken fällt ca. 5 cm in die Tiefe und reißt das Klebeband mit sich, wobei es ruckartig von der Probe getrennt wird.

Wenn der Schlitten mit den Massestücken vor Start des Prüfvorgangs in ca. 7 cm Höhe arretiert ist, werden die zwischen der Oberkante des Schlittens und der Unterkante der Wellenklemmung (3) fixierten Federn (4) der Länge 56 mm auf eine verbleibende Länge von 20 mm gestaucht.

$$F_F = D \cdot s$$

Gl. [6-1]

mit F_F ... Federkraft
 D ... Federkonstante
 s ... Weg der Stauchung

In dieser Position beträgt die Federkraft beider Federn infolge Gl. [6-1] ca. 31,4 N. Die Federkraft ist wegabhängig und verringert sich im Verlaufe der Fallbewegung des Schlittens. Beim Auslösen des Prüfvorgangs addiert sich die Federkraft zur Gewichtskraft des Schlittens mit den Massestücken. Sowohl die Federn als auch die Massestücke sind auswechselbar, es ergibt sich die in Tabelle 6-4 dargestellte Gerätespezifikation:

Fallweg [cm]	5
Max. Fallende Masse (= 8 Massestücke) [kg]	2,2
Federkonstante [N/m] (der 2 verstärkenden Federn)	871
Max. Abreißkraft [N] ohne Federn	21,7
Max. Abreißkraft mit Federn (bei Auslösen) [N]	84,5
Abreißwinkel [°]	0 bzw. 60

Tabelle 6-4: Spezifikation des Tape-Test-Gerätes

Tabelle 6-5 zeigt die damit realisierbaren Abreißkräfte:

Anzahl der Massestücke	Summe der fallenden Masse inkl. Schlitten [g]	Kraft [N] (ohne Federn)	Kraft [N] (mit Federn, bei Auslösung)
0	105	1,03	63,8
2	633	6,21	68,9
4	1159	11,37	74,1
6	1688	16,55	79,3
8	2216	21,73	84,5

Tabelle 6-5: Kräfte am Tape-Test-Gerät mit variabler Anzahl an Massestücken

Auch die Probenhalterung wurde austauschbar gestaltet, so dass eine Variation des Abreißwinkels möglich ist, zwei dafür charakteristische Proben-Anordnungen zeigt Abb. 6-3:

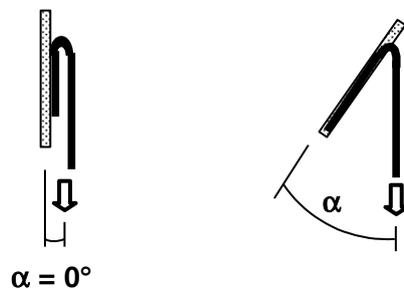


Abb. 6-3: Abreißwinkel α am Tape-Test-Gerät

Die Variation des Abreißwinkels α hat starken Einfluss auf die Prüfergebnisse, wie Tabelle 6-6 zeigt.

Manuell	0/2
Winkel [°]	GKW - Tape-Test-Gerät
0	0
15	0
25	1
30	1
40	0
50	2
55	3
70	2
80	4
90	5

Tabelle 6-6: Vergleich der Gitterkennwerte (GKW) nach schnellem Abreißen: manuell und unter variiertem Abreißwinkel am Tape-Test-Gerät unter Einsatz von 8 Massestücken (Abreißkraft = 21,7 N)

Aus den Ergebnissen von Tabelle 6-6 ist erkennbar, dass die Variation des Abreißwinkels einen starken Einfluss auf die realisierten Gitterkennwerte hat. Mit einem Abreißwinkel von $\alpha = 90^\circ$ kann sogar ein völliges Haftversagen an Proben ausgelöst werden, an denen dies durch manuelles Abreißen nicht gelingt. Infolge dieser Erkenntnisse wurde die Entscheidung getroffen, den Abreißwinkel für die Endkonfiguration des hier entwickelten Tape-Test-Gerätes auf 60° festzulegen. Dieser Abreißwinkel simuliert die an die Beschichtungen dieser Arbeit gestellten Anforderungen sehr gut und hält darüber hinaus eine Reserve zur Wirkungsverstärkung des Tape-Test-Gerätes bereit, die für andere Materialpaarungen oder Anwendungsbedingungen evtl. nötig werden könnte. Außerdem sei erwähnt, dass ein Abreißen der Schicht unter einem Winkel von 60° ebenfalls der Norm DIN EN ISO 2409 entspricht.

Alle Resultate am Tape-Test-Gerät zeigten bereits zu Beginn der Arbeiten eine sehr gute Reproduzierbarkeit im Bereich sehr gut haftender Schichten und im Bereich sehr schlecht haftender Schichten. Die Abstimmung der Spezifikation auf den Bereich „mittelmäßiger“ Schichthaftung gestaltete sich schwieriger. Durch den Einsatz der beiden Schraubendruckfedern und des schrägen Abreißwinkels von 60° konnte diese Aufgabe erfüllt werden. Tabelle 6-7 zeigt deutlich die Verbesserung der Prüfmethodik durch das Tape-Test-Gerät.

	Manuelles Abreißen	Tape-Test-Gerät
Mittelwert GWK	1,30	2,40
Standardabweichung	0,95	0,52

Tabelle 6-7: Vergleich der Gitterkennwerte des Tape-Tests am Gitterschnitt zwischen manuellem Abreißen und dem Tape-Test Gerät (Mittelwerte und Standardabweichungen über jeweils 10 Stichproben)

Das Tape-Test-Gerät führt in seiner finalen Konfiguration zu Ergebnissen, die sowohl eine härtere Prüfung der Haftfestigkeit repräsentieren als auch eine deutlich verbesserte Reproduzierbarkeit aufweisen.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen wurde ein Parameterbereich realisiert, der den in der Praxis üblichen Anforderungen an optische Beschichtungen auf Kunststoffsubstraten entspricht.

Darüber hinaus bietet die Gerätekonfiguration die Möglichkeit einer Verschärfung der Prüfbedingungen für andere Substrat-Schicht-Materialpaarungen oder für härtere Anwendungsanforderungen als die in dieser Arbeit untersuchten. Die Wirksamkeit des Tape-Test-Gerätes kann durch die Erhöhung des Abreißwinkels bzw. durch Anpassung anderer Federn erhöht werden.

Aufgrund seiner Relevanz für die praktische Anwendung auch in der Industrie wird das Gerät als Gebrauchsmuster angemeldet und durch das Fraunhofer IOF Jena vermarktet.

6.3 Schlussfolgerungen zur Prüfung der Schichthaftung optischer Beschichtungen auf Polycarbonat

Die Messung der Adhäsionskräfte optischer Interferenzschichtsysteme auf Polycarbonat mit anerkannten Verfahren der Adhäsionsprüfung gestaltet sich schwierig. Zum einen erweist sich die Kombination aus weichem Substrat und sprödharter Schicht für viele Verfahren als ungünstig (z.B. Ritztests, Schallemissionsanalyse).

Zum anderen setzen viele Adhäsionsprüfungen auf der Basis von Abreißvorgängen eine stabile Klebverbindung an der Schichtoberfläche voraus, um die zur Trennung des Materialverbundes nötige Kraft messen zu können. Die Oberfläche einer Oxidschicht ist jedoch ein klebetechnischer Problemfall, was sich z.B. im Stirnabreißversuch als kritisch erweist.

Um die Probleme der Schichthaftung auf Polycarbonat dennoch durch eine für die praktische Anwendung einfach zu handhabende Prüfmethode quantifizieren zu können, wurde die Methode des Tape-Tests am Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit verbessert. Ein im Rahmen dieser Arbeit konstruiertes mechanisches Gerät realisiert den Klebebandabriss unter Ausschluss der bisher vorhandenen subjektiven Einflüsse des Prüfers. Aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften der Klebebänder und ihrer Klebmassen ist es damit zwar trotzdem nicht möglich, mit dieser Prüfanordnung Adhäsionskräfte zu messen. Dennoch bietet sie einen schnellen, praxisorientierten Vergleich der Haftungseigenschaften optischer Schichten, dessen Härte und Reproduzierbarkeit der Prüfungen durch das in dieser Arbeit realisierte Tape-Test-Gerät deutlich gesteigert werden konnte.

7 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dienen der Aufgabe, eine haftfeste Entspiegelung auf Polycarbonat zu realisieren und diese Entspiegelung mit einem UV-Schutz auszurüsten, der die Anwendung der resultierenden beschichteten optischen Komponente unter natürlicher Sonneneinstrahlung ohne Qualitätsverlust hinsichtlich der optischen Transmission und des unter UV-Exposition eintretenden Haftungsversagens der Beschichtung ermöglicht.

Optische Interferenzschichtsysteme bestehen aus vielen Schichten mit Einzeldicken im nm-Bereich. Sie werden mit einer hohen Präzision der Schichtdicken und der optischen Eigenschaften der Materialien mittels Plasma-IAD-Verfahren im Hochvakuum auf das Polycarbonat aufgedampft. Die Auswirkungen dieses Plasmaprozesses haben allerdings im speziellen Fall des Polycarbonats unerwünschte Nebenwirkungen auf die Haftung der aufgedampften Schichten.

So konnte an allen in dieser Arbeit untersuchten Schichtsubstanzen (SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2) gezeigt werden, dass die Schichthaftung der mittels Elektronenstrahl-Verdampfer gefertigten Schichten auf Polycarbonat umso schlechter wird, je stärker die Plasmastützung im Beschichtungsprozess eingesetzt wird. Entscheidend für die Auswirkungen des untersuchten Parameterfeldes der Prozessgrößen ist dabei nicht die Stärke der Plasmastützung allein, sondern auch ihr Zusammenwirken mit der Beschichtungsrate. Diese beiden Größen bestimmen den Energieeintrag je Teilchen der Schichtsubstanz und sind verantwortlich für die erreichte Packungsdichte der Schichten. Eine starke Verdichtung der Schichten durch den Einsatz einer hohen Plasmaenergie führt zu Haftversagen auf Polycarbonat, wie in dieser Arbeit deutlich belegt werden konnte.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich eine lange Argonplasma-Vorbehandlung negativ auf die Haftung nachfolgend aufgedampfter Referenzschichten auswirkt. Im Gegensatz dazu erzielte eine lange Plasmabehandlung unter Sauerstoffzufuhr eine deutliche Haftverbesserung für hoch verdichtetes TiO_2 – eine Referenzschicht mit normalerweise sehr schlechter Haftung auf PC. Diese nach der langen Argon-Sauerstoff-Plasmavorbehandlung aufgedampften TiO_2 -Schichten blieben auch nach den Standard-Klimatests gemäß DIN ISO 9022-2 sehr gut haftfest. Diese Plasmabehandlung bewirkt einen Materialabtrag an der PC-Oberfläche und geht mit einer deutlichen Erhöhung der Oberflächenrauheit sowie einer um ca. 1% verringerten Reflexion einher.

Mit Hilfe der Analyseverfahren XPS und TOF-SIMS wurden die Ursachen der Haftungsunterschiede nach Plasmavorbehandlungen mit und ohne Sauerstoff untersucht. An den Trennstellen enthafteter Schichten fanden sich deutliche Anzeichen von Kettenbrüchen, und zwar sowohl nach einer Argonplasma-Behandlung als auch nach einer Argon-Sauerstoff-Plasmabehandlung. An der Substratstelle des Polycarbonats, von der die schlecht haftenden Schichten abgezogen wurden, fanden sich in allen Fällen Strukturen, die denen von unbeschädigtem Polycarbonat entsprechen. Es wurde keine Trennstelle gefunden, an der sich das Schichtmaterial vom Substrat getrennt hätte. Die Trennung erfolgte immer zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Polycarbonat.

Dieses Ergebnis lässt sich hinsichtlich der Ursache von Haftversagen an Schichten im Zusammenhang mit dem Plasma-Prozess dahingehend interpretieren, dass das Ionenbombardement und/oder kurzweilige Strahlung aus dem Plasma zu Kettenbrüchen an der Polycarbonatoberfläche führen können. Diese weak boundary layers verhindern eine haftfeste Anbindung von Schichten. Ein wichtiges Ergebnis ist in diesem Zusam-

menhang, dass eine poröse SiO_2 -Schicht bei nachfolgender Plasmabehandlung (also einer UV-Bestrahlung unter Vakuumbedingungen) kein Haftungsversagen entwickelt und damit als Schutz für die Grenzfläche während des weiteren Aufdampfprozesses optischer Systeme auf PC ausreicht.

Für die haftfeste Anbindung der Beschichtungssysteme ist es demnach wichtig, die Diffusion in der Grenzfläche zu ermöglichen und die Polymeroberfläche bereits im Prozess vor dem Einfluss der energiereichen Plasmaionen zu schützen. Dies ist unabhängig von einem innerhalb der Additivausrüstung des Polycarbonats vorhandenen UV-Stabilisator, dessen An- oder Abwesenheit innerhalb dieser Arbeit keinerlei Auswirkungen auf die Schichthaftung zeigte.

Die Untersuchungen zur Haftfestigkeit der Schichtsubstanzen auf Polycarbonat führen zu der Schlussfolgerung, dass sich bei der Anbindung des Schichtmaterials an die Polycarbonatoberfläche durch das Plasma-IAD-Verfahren vorrangig kovalente Bindungen bilden. Zum einen sind die zur Enthftung der schlecht haftenden Schichten benötigten Abreißkräfte relativ hoch. Zum anderen befindet sich die Trennstelle dieses Schicht-Substrat-Verbundes nicht zwischen Schicht und Substrat, sondern am Übergang zwischen geschädigtem und unbeschädigtem Polycarbonat. Die Abreißkraft überwindet demnach erst die herabgesetzte Bindung innerhalb der Polycarbonatmatrix nach deren oberflächennaher Schädigung durch Kettenbruch-Prozesse. Dies sollte ein deutliches Indiz dafür sein, dass sich zwischen Schicht und Substrat stärkere chemische Bindungen befinden, die in ihrer Größenordnung folgerichtig denen einer intakten kovalenten Anbindung entsprechen.

Zur Anbindung der Schichtsubstanzen kommen gemäß der Literatur sowohl direkte Bindungen mit dem Polycarbonat in Frage als auch eine indirekte Anbindung über adsorbierte Gase [48]. Das bedeutet am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten Schichtsubstanzen SiO_2 und TiO_2 ein mögliches Vorhandensein folgender Bindungstypen: $\text{Si} - \text{C}$ bzw. $\text{Ti} - \text{C}$, $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ bzw. $\text{Ti} - \text{O} - \text{C}$, von denen jedoch die zweite aufgrund der hohen Reaktivität des Sauerstoffs und seiner reichlichen Verfügbarkeit im Beschichtungsprozess wesentlich wahrscheinlicher ist.

Außerdem ermöglichen die Carboxylgruppen des Polycarbonats an dessen Oberfläche die Ausbildung heteropolarer Bindungen mit Metallionen [70]. Auch eine Säure-Basen-Interaktion zwischen der sauer wirkenden Carboxylgruppe und dem Beschichtungsmaterial kommt für Polycarbonatoberflächen nach einer Argon-Plasmabehandlung in Frage [53]. Des Weiteren besteht im speziellen Fall des SiO_2 die Möglichkeit, dass auch Bindungen vom Typ Si-O-H vorhanden sind, da man ihnen haftungsvermittelnde Wirkung zuschreibt und im Polycarbonat auf jeden Fall genügend chemisorbierte OH-Gruppen vorhanden sind, die zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehen.

Der UV-Schutz von Polycarbonat beinhaltet sowohl den Schutz vor Vergilbung des Werkstoffes als auch den Schutz vor UV-bedingtem Haftversagen an vor der Exposition sehr gut haftenden Schichten. Der UV-bedingte Haftungsverlust der Schichten wird durch andere Strahlungswellenlängen ausgelöst als die Vergilbung des Polycarbonatsubstrates. Offenbar sind alle Wellenlängen unterhalb von 400 nm an Luft und wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Luftfeuchtigkeit grundsätzlich in der Lage, ein nachträgliches Haftversagen der Schichten auszulösen. Aufgrund ihrer spektralen Absorption ist keine der untersuchten hochbrechenden Schichtsubstanzen in der Lage, allein die Schutzwirkung gegen die UV-induzierte Haftungsschädigung der Schichten auf Polycarbonat zu gewährleisten.

Deshalb wird als Alternative im Bereich der optischen Beschichtungen die Anwendung eines Bandpass-Designs vorgeschlagen, welches durch eine Erhöhung der Reflexion im kurzwelligen Bereich eine mangelnde Absorption ausgleicht.

Folgende beispielhafte Spezifikation erfüllt die Aufgabenstellung dieser Arbeit:

- Bandpassdesign mit Kantenlage 400 nm und ca. 850 nm
- zwischen 340 nm und 400 nm: Reflexion > 95%
- zwischen 400 und 850 nm: Reflexion < 1% (je Fläche)
- niedrigbrechendes Material: SiO₂, Rate ca. 1,2 nm/s, Bias-Spannung 80 V
- hochbrechendes Material: TiO₂, Rate ca. 0,25 nm/s, Bias-Spannung 80 V
- Startschicht des Systems ist immer eine SiO₂-Schicht

Um die Probleme der Schichthaftung auf Polycarbonat durch ein geeignetes Prüfverfahren quantifizieren zu können, wurde der Tape-Tests am Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 hinsichtlich seiner Reproduzierbarkeit verbessert. Ein im Rahmen dieser Arbeit konstruiertes mechanisches Gerät realisiert den Klebebandabriss unter Ausschluss der bisher vorhandenen subjektiven Einflüsse des Prüfers. Aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften der Klebebänder dient sie jedoch nur einem schnellen, praxisorientierten Vergleich von Haftungseigenschaften.

Der Abgleich zu anerkannten Methoden der Adhäsionsprüfung gestaltet sich schwierig, da zum einen die Kombination aus weichem Substrat und sprödharter Schicht eine ungünstige Konstellation für alle Ritzverfahren ist und zum anderen die Oberflächen der Oxidschichten einen klebetechnischen Problemfall darstellen, was der Anwendung von Abreißverfahren entgegensteht.

Zur zukünftigen Anwendung beschichteten Polycarbonats, z.B. für Displayabdeckungen im Automobilbereich, sind die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen prinzipiell geeignet. Unter Einhaltung der beschriebenen Prozessparameter und optischen Spezifikation können haftfeste Anti-Reflex-Systeme mit integriertem UV-Schutz für die Anwendung realisiert werden.

8 Conclusion

The main interest of this thesis is focused on the challenge to implement an anti-reflective coating on bisphenol-A polycarbonate by plasma-ion-assisted deposition that exhibits excellent adhesion and additionally offers an UV-protective functionality. This combination enables the usage of coated optical polymer components also under outdoor exposure, e.g. to insolation, without decreasing transmission or losing adherence of the coating.

Optical interference coatings consist of various thin films of nanoscale thickness. They are evaporated by plasma-ion-assisted deposition in a high-vacuum process that ensures a high thickness precision. Especially in the case of polymer substrates like polycarbonate, this coating technology can show undesired adverse effects on coating adhesion.

All of the coating materials investigated in this study (SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2) and deposited onto bisphenol-A polycarbonate substrates by electron-beam evaporation showed decreasing adherence in consequence of an increased plasma-ion assistance during the deposition process. The critical value within the varied parameter field is not the plasma intensity alone, but rather its interaction with the deposition rate of the coating materials. The configuration of those two parameters determines the energy input per particle of the evaporation material and is responsible for the obtained packing density of the coatings. A strong densification of the thin films on polycarbonate by using high plasma intensity leads to adhesion failure of the coatings, as was clearly documented in this work. Furthermore it was shown that prolonged argon-plasma pretreatment of the PC substrates has a negative effect on the adhesion of subsequently evaporated reference coatings. In comparison, a long-time argon-oxygen plasma pretreatment of the polycarbonate substrates clearly improves the adherence of highly densified TiO_2 – a reference coating known for poor adherence to polycarbonate. These dense TiO_2 -layers still adhere after standard environmental testing procedures according to DIN ISO 9022-2. This argon-oxygen plasma pretreatment causes a substantial material removal from the polycarbonate surface, involving significant roughening and a decrease in reflection by 1%.

The causes of the differences in adhesion of the coatings to PC after plasma pretreatments with and without oxygen were analysed by means of XPS und TOF-SIMS. At the parting interfaces of detached coatings, indications of chain breaking have been found, after argon-plasma treatment as well as after argon-oxygen-plasma treatment. Under the detached thin films, structures of intact polycarbonate were found on the substrate surface in all cases, whereas underneath the removed coating region there were detectable fragments of damaged polycarbonate structures. There was no separation between coating material and polycarbonate substrate in this study, but only between damaged and intact polycarbonate structures.

These results can be interpreted as chain breaking processes on the polycarbonate surface due to ion bombardment and/or short-wavelength irradiation from the plasma process, that generate weak boundary layers and prevent a good coating adhesion. An important result in this context is that a porous SiO_2 -layer does not lose its adherence during plasma after-treatment, which corresponds to UV-exposure under vacuum conditions. So this layer is sufficient to protect the interface from plasma-ion bombardment during the deposition process of optical interference systems on polycarbonate.

Two aspects are important, then, to ensure a well-adhesive linkage of plasma-assisted evaporated coating systems to polycarbonate: (1) diffusion through the interface has to be enabled, and (2) the polymer surface has to be protected against the attack of high-energy ions from the plasma. This is independent from a UV-stabilizer provided within the additive equipment of the polycarbonate substrate; this stabilizer did not show any influence at all on coating adhesion in this study.

The investigations into the adhesion properties of several coating substances on polycarbonate lead to the conclusion that the linkage of the coating material to the polycarbonate surface in a plasma-ion-assisted deposition process is implemented by covalent bonding. On the one hand, the forces which are necessary to separate the poorly adhering thin films are comparatively high. On the other hand, the separation point of the coating-substrate-composite is located between affected and non-affected polycarbonate rather than between coating material and polycarbonate substrate. Accordingly, the tear-off force first overcomes the diminished bond strength within the polycarbonate matrix after its superficial degradation by chain-breaking processes. This can be interpreted as an indication for the existence of stronger chemical bonds between coating and substrate, which do consequentially correspond to covalent bonds. According to the literature, direct bonds to the polycarbonate are considered for the linkage of the coating material as well as indirect bonds via adsorbed gases [48]. Considering the investigated coating substances SiO_2 and TiO_2 as examples, this means a potential existence for the following bonding types: $\text{Si} - \text{C}$ or $\text{Ti} - \text{C}$ and $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ or $\text{Ti} - \text{O} - \text{C}$, respectively. Due to the high reactivity of the oxygen and on the basis of its abundant availability within the deposition process, the second alternative of bonding via oxygen is much more probable.

Furthermore the carboxyl groups of the polycarbonate enable the formation of heteropolar bonds with metal ions on its surface [70]. Acid-base interaction between the acidically acting carboxyl group and the coating material also comes into question for polycarbonate surfaces after argon-plasma pretreatment [53]. Moreover, especially for SiO_2 there is the possibility of Si-O-H bonds, because they are attributed to be adhesion-promoting, and in polycarbonate there are definitely sufficient amounts of chemisorbed hydroxyl groups that are available to form hydrogen bonds.

The UV-protection of polycarbonate includes protection against yellowing of the substrate as well as the conservation of the coating adhesion during extended UV-exposure. The actinic loss of adhesion of coatings on polycarbonate is initiated by wavelengths different from those that cause substrate yellowing. In air and probably in connection with air humidity, apparently all wavelengths beneath 400 nm are able to cause adhesion failures of initially well-adhering coatings on polycarbonate. Due to their spectral absorptions, none of the investigated coating substances is able on its own to provide the desired protection against UV-actinic adhesion failure for coated polycarbonate optical components. Therefore, as an alternative for the field of optical coatings it is proposed to apply a bandpass design that balances the lack of absorption of the coating materials in the region directly below 400 nm by an enhanced reflection in this range.

The following specification fulfils the task of this thesis:

- Bandpass design with edge positions at wavelengths of 400 nm and approx. 850 nm
- Between 340 nm and 400 nm: reflection > 95%
- Between 400 nm and 850 nm: reflection < 1% (per surface)
- Low-index material: SiO₂, deposition rate approx. 1.2 nm/s, bias voltage 80 V
- High-index material: TiO₂, deposition rate approx. 0.25 nm/s, bias voltage 80 V
- The starting material of the system is always a layer of SiO₂

To quantify the problems of coating adhesion on polycarbonate by a qualified test procedure, the tape test at a crosshatch cut corresponding to DIN EN ISO 2409 was improved with regard to its reproducibility. Within the scope of this thesis, a mechanical testing device was designed and built that carries out the tear-off of the tape eliminating the previous subjective influence of the operator. But due to the visco-elastic properties of the tapes, it only provides a basis for a quick and practicability-oriented comparison of the coatings' adhesion properties.

Comparing these tape test results with established adhesion test methods is very difficult, because on the one hand, the combination of the soft polymer substrate with the brittle coating is an unfavourable constellation for all scratch-test procedures, and on the other hand, the surfaces of oxide coating materials are problematic when it comes to forming adhesive joints with the test pieces of tearing tests.

The coatings investigated in this thesis are generally suitable for future applications of optically coated polycarbonate, for example as display covers in the automotive industry. Given compliance with the process parameters and optical specifications described in this work, it is possible to fabricate well-adhering anti-reflective coating systems with integrated UV-protection for several applications.

9 Ausblick

Ausgehend vom Stand der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse gibt es mehrere Ansatzpunkte für eine weiterführende Optimierung der optischen Beschichtung von Polycarbonat.

Zur Umsetzung des vorgeschlagenen Bandpass-Filters wäre eine umfassende Designstudie sinnvoll. Es gibt klassische Designlösungen, aber auch moderne Systeme auf Basis einer Abfolge von Äquivalenzbrechzahlen stellen eine interessante Alternative dar. Kriterien wie die optische Designfreiheit, Prozesszeiten, Sensitivität des Schichtdesigns gegenüber fertigungsbedingten Schichtdickentoleranzen oder die Temperaturentwicklung im Prozessverlauf mit den daraus folgenden Einflüssen auf das Spannungsverhalten der Schichten sind dabei zu vergleichen und gemäß der anwendungsbezogenen Prioritäten zu optimieren.

Nicht für alle Anwendungsfälle ist es wirtschaftlich, einen UV-Schutz für Polycarbonat durch ein kompliziertes optisches Interferenzschichtsystem zu gewährleisten. Eine Lösung, die eine UV-Schutzschicht mit einem relativ einfachen Entspiegelungsdesign verbindet, wäre aufgrund einer geringeren Fehleranfälligkeit für die industrielle Umsetzung wesentlich attraktiver.

Die im US-Patent Nr. 6 426 144 B1 [26] der Firma Leybold Optics beschriebene Einleitung eines Monomerdampfes auf Basis des UV-Absorbers Benzotriazol in einen Plasmaprozess soll bewirken, dass die kurzwellige Plasmaemission nicht zur Polymeroberfläche gelangt. Für den UV-Schutz von Polycarbonat in der Anwendung unter natürlicher Sonneneinstrahlung ist die Einlagerung solcher Additivsubstanzen in die aufwachsende Schicht vorstellbar. Dies könnte zum Beispiel analog der organischen Modifikation von SiO_2 -Schichten zur Verbesserung ihrer Klimabeständigkeit bereits im Plasma-IAD-Prozess geschehen. Allerdings wäre dabei das Problem zu lösen, wie die Additivmoleküle unverletzt in die Schicht eingebaut werden könnten - angesichts kurzwelliger Plasmaemission und der Einwirkung von Plasmaionen eine wohl fast unlösbare Aufgabe.

Eine andere Alternative könnte in einer Nachbehandlung der Beschichtungen liegen. Auf Polycarbonat dürfen die Beschichtungen zu Gunsten einer guten Schichthaftung ohnehin keine Barrierewirkung aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die SiO_2 -Schichten porös genug sind, um sogar Silikonöl-Verunreinigungen aufnehmen zu können. Demnach sollte es möglich sein, ein UV-absorbierendes Additiv von außen in die Schichten zu transportieren. Durch eine langsame Trocknung des beschichteten Polymersubstrates unter leicht erhöhten Temperaturen (die die Schichten ohnehin in der späteren Anwendung tolerieren müssen) könnte ein Konzentrationsgefälle geschaffen werden, das nach Umlagerung in eine feuchtere Atmosphäre die Aufnahme von Feuchtigkeit in größeren Mengen begünstigt. In dieses feuchtere Umgebungsmedium könnte ein dampfförmiger UV-Absorber integriert und so in die Schichten geschleust werden.

Die Prüfung der Haftfestigkeit von Oxidschichten ist ebenfalls ein wichtiger Schwerpunkt weiterführender Arbeiten. Erst durch die Schaffung stabiler Klebeverbindungen zwischen den Oxidschichten und einem Prüfkörper werden die anerkannten Verfahren zur Messung der Adhäsionskraft von Beschichtungen auch für den Bereich der optischen Interferenzschichtsysteme nutzbar.

10 Literatur

- [1] B. Claudé, L. Gonon, V. Verney, J.L. Gardette: Consequences of photoageing on the durability of plastic glasses for automotive applications, *Polymer Testing* 20 (2001), 771 – 778
- [2] C. Lee, J. Hsu, C. Jaing: Optical Coatings on polymethyl methacrylate and polycarbonate; *Thin Solid Films* 295 (1997), 122 – 124
- [3] E.M. Liston, L. Martinu, M.R. Wertheimer : Plasma surface modification of polymers for improved adhesion, *J. Adhesion Sci. Technol.* Vol. 7 No. 10 (1993) 1091 – 1127
- [4] <http://www.bayermaterialsscience.de>
- [5] H. Domininghaus: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*; 5., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage; Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Budapest; Hongkong; London; Mailand; Paris; Santa Clara; Singapur; Tokio; Springer, 1998
- [6] http://www.seilnacht.com/Lexikon/k_polyca.html
- [7] A. Factor: Mechanisms of thermal and Photodegradations of Bisphenol A Polycarbonate; *Polymer Durability, Advances in Chemistry Series* 249 (1996) 59 – 76
- [8] Produktdatenblatt Makrolon® LQ 2647,
<http://plastics.bayer.com/plastics/emea/de/products/types/index>
- [9] Anwendungstechnische Information ATI KU 28057 Makrolon® - Chemische Beständigkeit, <http://plastics.bayer.com/plastics/emea/de/products/properties/article.jsp?docId=2025&pid=53>
- [10] A. Rivaton, D. Sallet, J. Lemaire: The photochemistry of Bisphenol-A Polycarbonate - Reconsidered; *Polymer Photochemistry* 3 (1983) 463 – 481
- [11] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette: Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane-polycarbonate ; *Polymer Degradation and Stability* 75 (2002) 17-33
- [12] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Vargese, J.L. Gardette: Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of cross-linking and chain scissions to the photothermal aging, *European Polymer Journal* 38 (2002) 1349-1363
- [13] A. Rivaton: Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation; *Polymer Degradation and Stability* 49 (1995) 163 – 179
- [14] N. Nagai, H. Okumara, T. Imai, I. Nishiyama: Depth profile analysis of the photochemical degradation of polycarbonate by infrared spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability* 81 (2003) 491 – 496
- [15] J. Lemaire, J.-L. Gardette, A. Rivaton, A. Roger : Dual Photo-chemistries in Aliphatic Polyamides, Bisphenol A Polycarbonate and Aromatic Polyurethanes – A Short Review; *Polymer Degradation and Stability* 15 (1986) 1 – 13

-
- [16] D. T. Clark, H. S. Munro: Surface and Bulk Aspects of the natural and Artificial Photo-Ageing of Bisphenol A Polycarbonate as Revealed by ESCA and Difference UV Spectroscopy ; Polymer Degradation and Stability 8 (1984) 195 – 211
- [17] A. Rivaton, D. Sallet, J. Lemaire: The photochemistry of Bisphenol-A Polycarbonate reconsidered: Part 3 – Influence of water on polycarbonate photo-chemistry, Polymer Degradation and Stability 14 (1986) 23 – 40
- [18] G.F. Tjandraatmadja, L.S. Burn, M.C. Jollands: Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A-radiation – the role of humidity in photodegradation; Polymer Degradation and Stability 78 (2002) 435 – 448
- [19] Bayer MaterialScience – Plastics – TECH-Center: <http://plastics.bayer.com/plastics/emea/de/cases/expert/article.jsp?docId=1173>
- [20] M. Kalwa, Hella KgaA Hueck & Co, Mündliche Informationen (über B. Szyszka, Fraunhofer IST Braunschweig)
- [21] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg: Werkstoffkunde Kunststoffe, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2002
- [22] G.J. Pratt, M.J.A. Smith: Ultraviolet degradation and stabilization in Poly(dian carbonate): dielectric measurements – II; Polymer Degradation and Stability 56 (1997), 179 – 183
- [23] R. Gächter, H. Müller: Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1989
- [24] L. Escoubas, A. Gatto, G. Abrand, P. Roche, M. Commandré: Solarization of glass substrates during thin-film deposition; Applied Optics Vol. 37, No. 10 (1998) 1883 – 1889
- [25] M.R. Adams, A. Garton: Surface modification of bisphenol-A-polycarbonate by far UV radiation. Part I: In vacuum, Polymer Degradation and Stability 41 (1993) 265 – 273
- [26] H. Grünwald, T. Schulte, K. Nauenburg, W. Dicken, R. Beckmann: Process for coating plastic substrates, Patent US 6 426 144 B1, 2000
- [27] M.R. Wertheimer, A.C. Fozza, A. Holländer: Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 151 (1999) 65 – 75
- [28] B. Chapman: Glow Discharge Processes, Wiley, New York, 1980
- [29] R. Rank, T. Wünsche, M. Fahrland, C. Charton, N. Schiller: Adhesion promotion techniques for coating of polymer films, SVC News Bulletin Winter 2005, 34 – 38
- [30] J. F. Rabek: Photodegradation of Polymers – Physical Characteristics and Applications, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996
- [31] A.C. Fozza, J. Roch, J.E. Klemberg-Sapieha, A. Kruse, A. Holländer, M.R. Wertheimer: Oxidation and ablation of polymers by vacuum – UV radiation from low pressure plasmas; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 131 (1997) 205 – 210
- [32] A. C. Fozza, J. E. Klemberg-Sapieha, M. R. Wertheimer: Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers, Plasmas and Polymers, Vol. 4, No. 2/3 (1999) 183 – 206

- [33] M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, D. Johnson: On the Aging of Oxygen Plasma-Treated Polydimethylsiloxane Surfaces; *Journal of Colloid and Interface Science* 137 (1990) 11 – 24
- [34] M.R. Adams, A. Garton: Surface modification of bisphenol-A-polycarbonate by far UV radiation. Part II: In air, *Polymer Degradation and Stability* 42 (1993) 145 – 151
- [35] B. Claude, L. Gonon, J. Duchet, V. Verney, J.L. Gardette: Surface cross-linking of polycarbonate under irradiation at long wavelengths; *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 237 – 240
- [36] A. Larsson, H. Dérand: Stability of Polycarbonate and Polystyrene Surfaces after Hydrophilization with High Intensity Oxygen RF Plasma; *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002) 214 – 221
- [37] F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse: Modification of isotactic poly(propylene) with a nitrogen plasma; differences in comparison to the treatment with a carbon dioxide plasma, *Makromol. Chem. Vol. 192, Issue 7* (1991) p. 1589 – 1599
- [38] D. T. Clark, A. Dilks: Esca applied to polymers. XXIII. RF glow discharge modification of polymers in pure oxygen and helium-oxygen mixtures, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition Vol. 17, Issue 4* (1979) 957 – 976
- [39] A. Hofrichter, P. Bulkin, B. Drévilion: Plasma treatment of polycarbonate for improved adhesion; *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (1), (2002) 245 – 250
- [40] S. Vallon, A. Hofrichter, B. Drévilion, F. Poncin-Epaillard: Argon Plasma treatment of Polypropylene and Polycarbonate studied by in situ Spectro-ellipsometry and Proton NMR Spectroscopy; EURADH '96 – Adhesion '96: September 3rd to 6th, 1996; Churchill College, Cambridge; p. 161 – 166
- [41] S. Vallon, A. Hofrichter, B. Drévilion, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, F. Poncin-Epaillard, A. Schalchli, J.J. Benattar: Adhesion Improvement of silica layers on polypropylene and polycarbonate induced by plasma treatments; EURADH '96 – Adhesion '96: September 3rd to 6th, 1996; Churchill College, Cambridge; p. 325 – 330
- [42] F. Poncin-Epaillard; S. Vallon, B. Drévilion: Illustration of surface crosslinking of different polymers treated in argon plasma; *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 2439 – 2456
- [43] S. Vallon, B. Drévilion, F. Poncin-Epaillard, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu: Argon plasma treatment of polycarbonate: In situ spectro-ellipsometry study and polymer characterizations, *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (6), (1996) 3194 – 3201
- [44] T. Murakami, S. Kuroda, Z. Osawa: Dynamics of Polymer Solid Surfaces Treated with Oxygen Plasma: Effect of Aging Media after Plasma Treatment; *Journal of Colloid and Interface Science* 202 (1998) 37 – 44
- [45] B. Chapman: Thin Film adhesion, *J. Vac. Sci. Technol.* 11(1) (1974) p. 106
- [46] F.D. Egitto, L.J. Matienzo: Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement, *IBM J. Res. Dev.* 38 (4) (1994) p. 423
- [47] M.R. Wertheimer, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, G. Czeremuskin: Adhesion Promotion Techniques – Technological Applications, chap. 5. Plasma Treatment of Polymers to Improve Adhesion: Marcel Dekker, New York, 1999

-
- [48] J.E. Klemberg-Sapieha, D. Poitras, L. Martinu, N.L.S. Yamasaki, C.W. Lantman: Effect of interface on the characteristics of functional films deposited on polycarbonate in dual-frequency plasma; *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (3), May/June 1997, 985 – 991
- [49] A.S. da Silva Sobrino, N. Schühler, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer, M. Andrews, S.C. Gujrathi: Plasma-deposited silicon oxide and silicon nitride films on poly(ethylene terephthalate): A multitechnique study of the interphase regions; *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (4), Jul/Aug 1998, 2021 – 2030
- [50] S. Dahl, D. Rats, J. von Stebut, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha: Micro-mechanical characterisation of plasma treated polymer surfaces, *Thin Solid Films* 355 – 356 (1999) 290 – 294
- [51] L. Zajícková, D.P. Subedi, V. Bursíková, K. Veltruská: Study of Argon plasma treatment of polycarbonate substrate and its effect on film deposition; *acta physica slovacica* vol. 53, No. 6 (2003), 489 – 504
- [52] F. Benítez, E. Martínez, M. Galán, J. Serrat, J. Esteve: Mechanical properties of plasma deposited polymer coatings, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 383 – 387
- [53] S. Vallon, A. Hofrichter, L. Guyot, B. Drévillon, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, F. Poncin-Epaillard: Adhesion Mechanisms of silica layers on plasma-treated polymers. Part I. Polycarbonate; *Journal of Adhesion Science and Technology* 10 (1996) 1287 – 1311
- [54] L. Zajícková, V. Bursíková, V. Perina, A. Macková, D. Subedi, J. Janca, S. Smirnov: Plasma modification of polycarbonates, *Surface and Coatings Technology* 142 – 144 (2001) 449 – 454
- [55] C. Bichler, M. Bischoff, H. C. Langowski, U. Moosheimer: The Substrate-Process Interface in Thin Barrier Film Coating, *Society of Vacuum Coaters, 39th Annual Technical Conference Proceedings* (1996) 378 – 383
- [56] N. Kaiser: Vorlesungsskript Beschichtungstechnik, Studiengang Laser- und Optiktechnologie, FH Jena, 2004
- [57] R. Wiley: *Practical Design and Production of optical thin films*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 2002
- [58] G. W. DeBell: Antireflection Coatings utilizing multiple half waves, in: *Thin Film Technologies I*, J.R. Jacobsson, ed., *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 401 (1983) 127 – 137
- [59] A. Herpin, N.J. Cabannes: *Optique Électromagnétique – Calcul du Pouvoir Réflecteur dun Systeme Stratifié Quelconque*, *Comp. Rend. Acad. Sci.* 225 (1947) p. 182
- [60] U. Schulz, U. Schallenberg, N. Kaiser: Reflection-reducing coating, Patent WO 02 043 74, 2002
- [61] U. Schulz, N. Kaiser, U. Schallenberg: Reflexionsmindernde Beschichtung aus einem Wechselschichtsystem unterschiedlicher Schichtmaterialien mit jeweils niedrigerem und höherem Brechungsindex, Patent DE 100 34 158 C2, 2003
- [62] A. V. Tikhonrarov, M. K. Trbetskov, G. W. DeBell: Application of the needle optimization technique to the design of optical coatings, *Applied Optics*, Vol. 35, No. 28 (1996) 5493 – 5508

- [63] A. MacLeod: Optical Coatings from Design through Manufacture, Thin Film Center Inc, Tucson, 2004
- [64] B. A. Movchan, A. V. Demchishin: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide; *Fiz Metall Metalloved*, vol. 28 (1969) 653 – 660
- [65] A. Zöller, R. Götzelmann, K. Matl, D. Cushing: „ Temperature-stable band-pass filters deposited with plasma ion-assisted deposition “, *Appl. Optics*, 35, No. 28, (1996) 5609 – 5612
- [66] J. Pivot: Mechanical properties of SiO_x thin films, *Thin Solid Films*, 89 (1982) 175 – 190
- [67] H. Leplan, B. Geenen, J. Y. Robic, Y. Paleau: Residual stress in silicon dioxide thin films prepared by reactive electron beam evaporation; *SPIE* 2253; pp. 1263 – 1275
- [68] U. Schulz, S. Jacobs, N. Kaiser: SiO₂ protective coatings on plastic optics deposited with plasma-IAD; *SPIE* 2776; pp. 169 – 174
- [69] K. Scherer, L. Nouvelot, P. Lacan, R. Bosmans: Optical and mechanical characterization of evaporated SiO₂ layers. Long-term evolution; *Appl. Optics*, 35, No. 25 (1996) 5067 – 5072
- [70] C. Bischof, W. Possart: Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen, Akademie-Verlag, Berlin, 1983
- [71] M. Michel: Adhäsion und Klebtechnik – Die theoretischen Grundlagen der Klebstoffe auf der Basis von Kunststoffen; Carl Hanser Verlag, München, 1969
- [72] R.W. Burger, L.J. Gerenser: Understanding the formation and properties of Metal/Polymer Interfaces via spectroscopic studies of chemical bonding, 34th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters (1991) p. 162
- [73] P. Crimman: Grenzflächenmodifizierung und –analyse im Polypropylen-Kupfer-Verbund, Dissertation, Mathematisch-Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003
- [74] M. Deng, V.B.C. Tan, T.E. Tay: Atomistic modeling: interfacial diffusion and adhesion of polycarbonate and silanes; *Polymer* 45 (2004) 6399 – 6407
- [75] D. P. Ames, S. J. Chelli: Surface contamination effects on film adhesion on metals and polymers; *Surface and Coatings Technology* 187 (2004) 199 – 207
- [76] A. A. Volinsky, N.R. Moody, W. W. Gerberich: Interfacial toughness measurements for thin films on substrates, *Acta Materialia* 50 (2002) 441 – 466
- [77] Deutsches Patent- und Markenamt (www.depatistnet.de)
- [78] W. Endlich: Fertigungstechnik mit Kleb- und Dichtstoffen: Praxishandbuch der Kleb- und Dichtstoffverarbeitung; Verlag Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1995
- [79] DELO Industrieklebstoffe GmbH: Bond it – Nachschlagewerk zur Klebtechnik, 2002
- [80] W. Gruber: Hightech-Industrieklebstoffe – Grundlagen und industrielle Anwendungen, Henkel Teroson, Verlag Moderne Industrie, Landsberg/Lech, 2000

-
- [81] E. Maurer, S. Loi, P. Müller-Buschbaum, D. Wilff, N. Willenbacher, M. Ruckpaul: Enthaftung unter die Lupe genommen; Tagungsband der Zweiten Wing-Konferenz Aachen 9.-11.11.2005, Projektträger Jülich/ Forschungszentrum Jülich GmbH, (2005) 71 – 73
- [82] H. Schmiedel (Hrsg.): Handbuch der Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1992
- [83] A. Zöller: Plasmaunterstütztes Aufdampfverfahren eröffnet neue Perspektiven in der Brillen- und Feinoptik, *Vakuum in Forschung und Praxis*, Nr. 1 (1997) 19 – 24
- [84] A. Zöller, S. Beißweger, R. Götzelmann, K. Matl: Plasma ion assisted deposition: A novel technique for the production of optical coatings, SPIE-Vol. 2253-22, Grenoble, June 6-10, 1994
- [85] A. Zöller, R. Götzelmann, K. Matl: Shift free interference coatings deposited with plasma ion assisted deposition, OIC Tucson Arizona (1995)
- [86] A. Zöller, R. Götzelmann, K. Matl: Plasma-ion assisted deposition: investigation of film stress, SPIE Vol. 2776-23, Glasgow, May 1996
- [87] D. Gäbler: Plasmaanalyse für APS-Beschichtungsprozesse, Abschlußbericht zum Verbundprojekt zwischen Institut für Ionenphysik der Universität Innsbruck und Fraunhofer IOF Jena (intern) 2002
- [88] M. Otto: Analytische Chemie, Zweite, vollständig überarbeitete Auflage; Wiley-VHC Verlag, Weinheim. 2000
- [89] PerkinElmer Ltd: Lambda 800/900 User's Guide; Buckinghamshire; 2000
- [90] H. Günzler, H. Heise, H. Michael: IR-Spektroskopie – Eine Einführung. 3. neubearb. Aufl. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996
- [91] M. Lohse: Charakterisierung von SiO₂-Beschichtungen für die Kunststoffoptik, Diplomarbeit, FH Jena, 2003
- [92] U. Schulz, N. Kaiser: Near-infrared spectroscopy for monitoring water permeability of optical coatings on plastics; *Applied Optics*; Vol. 36, No. 4; Februar 1997
- [93] N. Bollwahn: Untersuchungen zur Feuchteabsorption transparenter Polymere und zur Barrierewirkung anorganischer Schichten, Diplomarbeit FH Jena, 2005
- [94] M. von Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, H. Hilgers, M. Kopnarski: Charakterisierung von Plasma-Polymerfilmen mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS); *Vakuum in Forschung und Praxis* 17 (2005) Nr. 2, 73 – 79
- [95] O.W. Madelung: Oberflächenanalyse – Verfahren, Anwendung, Anbieteradressen, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989
- [96] D. Brune, R. Hellborg, H.J. Whitlow, O. Hunderi: Surface Characterization – A user's sourcebook, Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997
- [97] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello: Polymer surfaces: From physics to technology; John Wiley & Sons; Chichester –New York-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto; 1998
- [98] J. K. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(1976), p. 129-136

-
- [99] M. P. Seah; W. A. Dench; *Surface and Interface Analysis*, 1(1979), p. 2
- [100] Th. Gross; A. Lippitz, W. E. S. Unger; Ch. Wöll; G. Hähner; W. Braun; *Applied Surface Science*, 68(1993), p. 291-298
- [101] J. C. Stover: *Optical Scattering – Measurement and Analysis*, 2nd ed.; SPIE-The International Society for Optical Engineering; Bellingham; Washington; 1995
- [102] KLA-Tencor Corporation: *Obtaining thin film stress using the FLX Tools; Zusatz zur Anleitung für Spannungsmessgerät Tencor FLX 2320*, 1996
- [103] J.Y. Robic, H. Leplan, Y. Pauleau, B. Rafin: *Residual stress in silicon dioxide thin films produced by ion-assisted deposition; Thin solid films* 290 – 291 (1996), S. 34 – 39
- [104] Gerätespezifikation für Global UV-Testgerät UV 200 SB der Fa. Weiss
- [105] Robert W. Schaffer; *Problems and Solutions for Coating Plastic Optics*, SPIE Vol. 896 *Replication and Molding of Optical Components* (1988) p. 140 – 144
- [106] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101., verb. und stark erw. Aufl. / von Nils Wiberg, de Gruyter, Berlin, 1995
- [107] P. Munzert: *Entwicklung von Vakuumbeschichtungsprozessen für die Entspiegelung von Polymethylmethacrylat*, Dissertation, Mathematisch-Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004
- [108] T. Lüpke, K. Rieß, T. Wagner, P. Bloß: *Bruchmechanische Untersuchungen zur Bewertung der Haftfestigkeit von Metallschichten auf Polymeren*, 10. Tagung „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, 15. – 17. Juni 2005, Merseburg
- [109] U. Schulz, T. Bräutigam, K. Lau, N. Kaiser: *Mechanische Eigenschaften von Antireflexschichten AR-hard® auf Kunststoffen*, 12. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium (NDVaK), 14. – 15.10.2004, Dresden

11 Anhang

11.1 Adhäsionstest – Patente

Patent	Anmelder	Datum	Inhalt
DE 199 50 310 A1	GFE Schmalkalden/ Chemnitz mbH	2001	<ul style="list-style-type: none"> - Kombination aus Ritztest und Eindrucktest nach Art einer Rockwell-C-Prüfung für Hartstoffschichten oder Schichtverbunde - mikroskopische Beurteilung von Rissen und Schichtausbrüchen zur Einordnung in Haftfestigkeitsklassen
DE 195 38 388 A1	Audi AG	1997	<ul style="list-style-type: none"> - Stirnabreißversuch an einer Beschichtungsmasse auf Karosserieblech - Prüfstempel hat zur Substratform passende Kontaktflächengestalt und wird auf die frische Beschichtung aufgesetzt und nach Trocknung abgerissen
EP 1 321 759 B1, bzw. A2 und A3	Air products polymers (US)	2003	<ul style="list-style-type: none"> - Messung des Haftvermögens eines polymeren Bindemittels an einer erwärmten Oberfläche - Zugscherversuch (nach Härtung)
EP 0 187 968 B1, bzw. A2 und A3	International Business Machines Corporation (US)	1990	<ul style="list-style-type: none"> - Speziell gestaltete Prüfstelle auf einem Halbleiterchip, die Haftungstest mehrerer leitender und isolierender Schichten gegeneinander gleichzeitig ermöglicht - Eine der damit geschaffenen Prüfgrenzflächen ist durchgängig, ihr Ende wird durch Spaltung des Substrates freigelegt - An dieser Stelle: Anlegen einer Schälkraft und Aufzeichnung der erforderlichen Kräfte zur Trennung der Schichten (Schälbeanspruchung unter 90°)
EP 0 049 862 B1 bzw. A1	Hoechst AG	1985	<ul style="list-style-type: none"> - Bestimmung der Glashaftung von Glasverbund-Zwischenschichten - Zugscherversuch
JP 63 158 438 A	Mitsubishi Electric Corp.	1988	<ul style="list-style-type: none"> - Biegeversuch zur Untersuchung der Adhäsion von Metallisierungen auf Phosphor-Bronze in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit
JP 56 101 540 A	Mitsubishi Electric Corp.	1981	<ul style="list-style-type: none"> - Ritztest unter konstanter Normalkraft zur Adhäsionsprüfung von Beschichtungen

Tabelle 11-1: Schwerpunkte der Patentrecherche zu Methoden der Adhäsionsprüfung

11.2 Tabellen der Ergebnisse zur Schichthaftung

Rate [nm/s]	0,6	1,2	2
UV-stabilisierte Proben	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/0	0/0
		0/0	
nicht UV-stabilisierte Proben		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	
		0/0	

Tabelle 11-2: Tape-Test-Ergebnisse der ungestützten SiO₂-Schichten der Dicke 2 µm bei verschiedenen Bedampfungsraten

Rate [nm/s]	0,6	1,2	2	2
UV-stabilisierte Proben	0/3	0/3	0/0	0/0
	0/3	0/2	0/0	0/0
	0/3	0/1	0/0	0/1
	0/3	0/0	0/0	0/1
			0/0	
nicht UV-stabilisierte Proben		0/1		
		0/2		
		0/0		
		0/1		
		0/2		
		0/1		
		0/1		
		0/0		
		0/0		
		0/0		
		0/1		
		0/1		
		0/1		
	0/0			

Tabelle 11-3: Tape-Test-Ergebnisse der mit 80 V gestützten SiO₂-Schichten der Dicke 2 µm bei verschiedenen Bedampfungsraten

Rate [nm/s]	1,2
UV-stabilisierte Proben	0/0
	0/0
	0/2
	0/0
	0/2
nicht UV-stabilisierte Proben	0/3
	0/2
	0/2
	0/1
	0/1
	0/1
	0/2
	0/0
	0/1
	0/1
	0/0
	0/3
	0/0
0/0	

Tabelle 11-4: Tape-Test-Ergebnisse der mit 100 V gestützten SiO₂-Schichten der Dicke 2 µm bei einer Bedampfungsrage von 1,2 nm/s

Rate [nm/s]	0,6	1,2	2
UV-stabilisierte Proben	0/2	2/2	0/1
		0/2	
	0/2	0/2	1/3
		0/1	
	0/3	0/2	0/1
nicht UV-stabilisierte Proben		0/1	
	0/2	0/3	0/3
		0/2	
		0/3	
		0/2	
		0/1	
		1/3	
		0/1	
		0/2	
		2/4	
		0/2	
		1/2	
		0/0	
	0/0		

Tabelle 11-5: Tape-Test-Ergebnisse der mit 120 V gestützten SiO₂-Schichten der Dicke 2 µm bei verschiedenen Bedampfungsraten

Bias-Spannung [V]	0	80	100	120
UV-stabilisierte Proben	0	3	0	2
	0	2	0	2
	0	1	2	2
	0	0	0	1
	0	0	2	2
Nicht UV-stabilisierte Proben	0	1	3	1
	0	2	2	3
	0	0	2	2
	0	1	1	3
	0	2	1	2
	0	1	1	1
	0	1	2	3
	0	0	0	1
	0	0	1	2
	0	0	1	4
	0	1	0	2
	0	1	3	2
	0	1	0	0
	0	0	0	0
Mittelwert	0	0,89	1,11	1,84
Standardabweichung	0	0,88	1,05	1,01

Tabelle 11-6: Ergebnisse, Mittelwerte und Standardabweichungen der mittels Tape-Test am Gitterschnitt (schneller Abriss) erzielten Gitterkennwerte an SiO₂-Schichten unterschiedlicher Plasmastützung (Beschichtungsrate 1,2 nm/s, Schichtdicke 2 µm)

Verdampferquelle	ESV		ESV		Widerstandsverdampfer		
Bias-Spannung [V]	0	80		120		120	
UV-stabilisiertes Polycarbonat	0	0	0	5	4	0	3
	0	0	0	5	5	1	3
	0	0	0	5	5	3	2
	0	1	0	5	3	1	0
Nicht UV-stab. PC	0	0	0	5	5	2	1

Tabelle 11-7: Tape-Test-Ergebnisse der TiO₂-Schichten (Dicke 100 nm, Rate 0,25 nm/s), gefertigt mit unterschiedlicher Bias-Spannung aus dem Widerstands- bzw. Elektronenstrahlverdampfer (ESV)

Bias-Spannung [V]	0	80	120	120	120
Dicke [nm]	100	100	50	100	200
UV-stabilisiertes Polycarbonat	0/0	0/0	0/1	0/4	3/5
	0/0	0/1	0/3	1/4	4/5
Nicht UV-stab. PC	0/0	0/0	0/0	0/3	3/5

Tabelle 11-8: Tape-Test-Ergebnisse der Ta₂O₅-Schichten (Rate 0,25 nm/s), gefertigt mit unterschiedlicher Bias-Spannung und Schichtdicke aus dem ESV

Bias-Spannung [V]	0	80	100	120	140
UV-stabilisiertes Polycarbonat	0/0	0/0	0/0	0/0	4/5
	0/0	0/0	0/0	0/0	5/5
			0/0	0/1	3/5
			0/0	0/1	3/5
Nicht UV-stabilisiertes Polycarbonat	0/0	0/0	0/0	0/0	3/5
	0/0	0/0	0/0	0/0	1/5
					2/4
					1/5

Tabelle 11-9: Tape-Test-Ergebnisse der ZrO₂-Schichten (Dicke 200 nm, Rate 0,4 nm/s), gefertigt mit unterschiedlicher Bias-Spannung aus dem ESV

Bias-Spannung [V]	0	80	100	120
UV-stabilisiertes PC	0/0	0/0	0/4	5/5
	0/0	0/0	0/4	1/5
	0/0	0/0	0/3	2/5
			1/5	1/5
Nicht UV-stabilisiertes PC	0/0	0/0	0/3	1/4
	0/0	0/0	0/4	1/5
			0/1	0/4
			0/5	4/5

Tabelle 11-10: Tape-Test-Ergebnisse der Nb₂O₅-Schichten (Dicke 200 nm, Rate 0,2 nm/s), gefertigt mit unterschiedlichen Bias-Spannungen aus dem ESV

Material	Abscheiderate [nm/s]	Bias-Spannung [V]			
		0	80	100	120
SiO ₂	1,2	2,05	2,13	2,26	2,28
TiO ₂	0,25	2,50	3,31	3,39	3,54
Nb ₂ O ₅	0,25	3,58	4,84	5,16	5,48
Ta ₂ O ₅	0,25	6,47	7,76	8,05	8,33
ZrO ₂	0,4	4,01	4,83	5,41	5,59

Tabelle 11-11: Extrapolation der Dichte [g/cm³] der Beschichtungssubstanzen in Abhängigkeit von der Bias-Spannung

Material	Rate [nm/s]	Dicke [nm]	a	n	R ²
ZrO ₂	0,4	200	0,083	1,82	0,97
Nb ₂ O ₅	0,2	200	0,063	1,71	0,96
Ta ₂ O ₅	0,25	200	0,087	1,78	0,94
Ti ₃ O ₅	0,24	200	0,025	1,64	0,98
PC-Substrat			0,083	1,75	0,95

Tabelle 11-12: Regressionsparameter (allg. Form: $y = ax + n$ mit Bestimmtheitsmaß R²) der Anstiege der Wasseraufnahme von beidseitig beschichtetem PC im Vergleich zum unbeschichteten PC zur Ermittlung der Barrierewirkung der mit 80 V gestützten hochbrechenden Schichten (Kapitel 5.1.1.4)

Zeit [s]	30	300	1000	30	300	1000
Sauerstoff [sccm]	ohne			35	35	35
UV-stabilisiertes PC	5	5	5	5	5	0
	5	4	4	5	5	0
						0

Tabelle 11-13: Gitterkennwerte nach Tape-Test am Gitterschnitt für TiO₂-Referenzschichten (Dicke 200 nm, Bias-Spannung 120 V, Rate 0,25 nm/s) nach unterschiedlichen Plasmavorbehandlungen des PC-Substrates bei einer Bias-Spannung von 80 V

	Plasmaparameter							
Zeit [s]	5	30	500	1000	5	30	500	1000
Bias-Spannung [V]	80	80	80	80	80	80	80	100
Sauerstoff [sccm]	ohne				30	35	35	30
UV-stabilisiertes PC	5/5	4/5	5/5	5/5	5/5	5/5	3/5	0/0
	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	3/5
	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/0
	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	0/0
nicht UV-stabilisiertes PC	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/0
	5/5	3/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	0/0
	5/5	3/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/0
	5/5	4/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/0
	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/0
	5/5	4/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/0
	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	0/0
	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	5/5	0/0
	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/0
	5/5	2/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	0/0
	5/5	3/5	5/5	5/5	5/5	5/5	4/5	0/0
	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	2/5	0/0
5/5	3/5	5/5	5/5	5/5	5/5	3/5	4/5	0/3
5/5	3/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	0/0

Tabelle 11-14: Gitterkennwerte nach Tape-Test am Gitterschnitt für TiO₂-Referenzschichten (Dicke 200 nm, Bias-Spannung 120 V, Rate 0,25 nm/s) nach unterschiedlichen Plasmavorbehandlungen des PC-Substrates

Zeit [s]	30	300	1000	30	300	1000
Sauerstoff [sccm]	ohne			35	35	35
UV-stabilisiertes PC	0	4	4	0	1	0
	0	0	5	0		1
	5		4			1

Tabelle 11-15: Gitterkennwerte nach Tape-Test am Gitterschnitt für ungestützte SiO₂-Referenzschichten (Dicke 1000 nm, Rate 1,2 nm/s) nach unterschiedlichen Plasmavorbehandlungen des PC-Substrates bei einer Bias-Spannung von 80 V

	Plasmaparameter					
Zeit [s]	5	30	500	5	30	500
Bias-Spannung [V]	80	80	80	80	80	80
Sauerstoff [sccm]	ohne			35	35	35
UV-stabilisiertes PC	0/0	0/1	0/3	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/2	0/4	0/0	0/2	0/0
	0/2	0/3	0/3	0/3	0/2	0/0
	0/0	0/1	0/4	0/2	0/1	0/0
nicht UV-stabilisiertes PC	0/3	0/5	0/3	0/4	0/4	0/0
	0/0	0/0	0/2	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/1	0/2	0/0	0/1	0/0
	0/0	0/0	0/3	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/1	0/5	0/0	0/1	0/0
	0/0	0/0	0/4	0/0	0/1	4/4
	0/0	0/1	0/3	0/0	0/0	0/3
	0/0	0/0	0/4	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/3	0/4	0/0	0/2	0/0
	0/0	0/1	0/4	0/0	0/2	0/0
	0/0	0/0	0/3	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/2	0/5	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/0	0/4	0/0	0/0	0/0
	0/0	0/0	0/5	0/0	0/0	0/0

Tabelle 11-16: Gitterkennwerte nach Tape-Test am Gitterschnitt für ungestützte SiO₂-Referenzschichten (Dicke 1000 nm, Rate 1,2 nm/s) nach unterschiedlichen Plasmavorbereitungen des PC-Substrates

11.3 XPS-Ergebnisse der verschiedenen Oberflächenbehandlungen

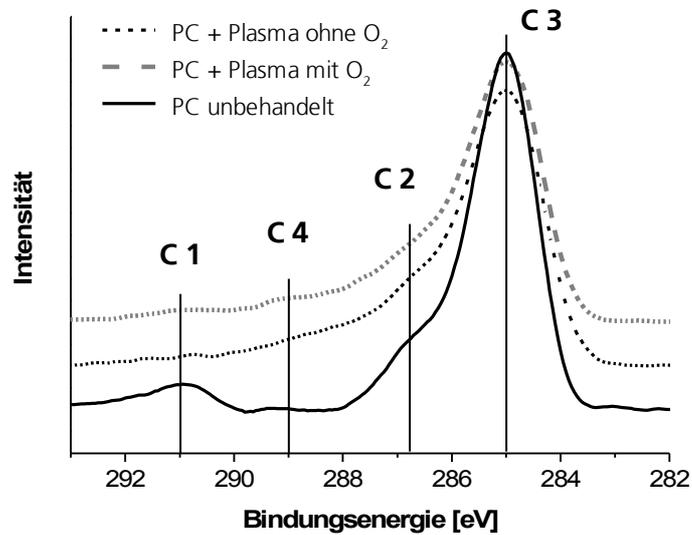


Abb. 11-1: C1s-Peak der Oberfläche von Polycarbonatschichten nach zwei verschiedenen Plasmabehandlungen im Vergleich zum unbehandelten Zustand (Kapitel 5.1.2.4)

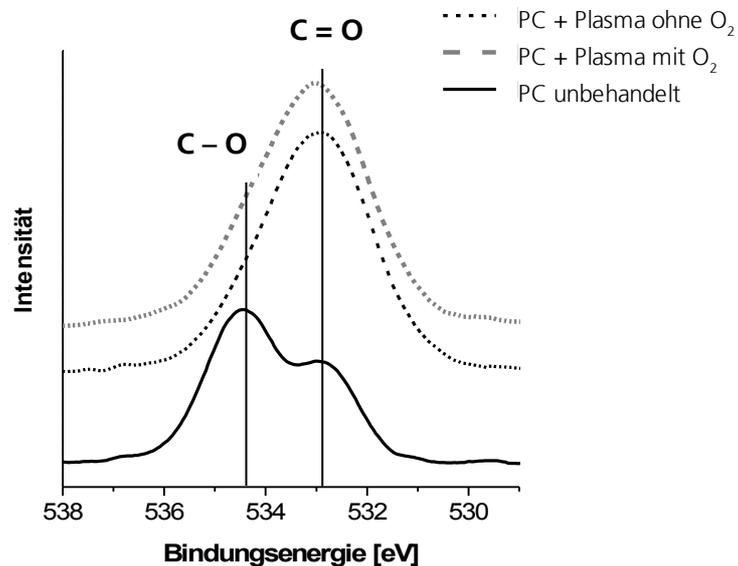


Abb. 11-2: O1s-Peak der Oberfläche von Polycarbonatschichten nach zwei verschiedenen Plasmabehandlungen im Vergleich zum unbehandelten Zustand (Kapitel 5.1.2.4)

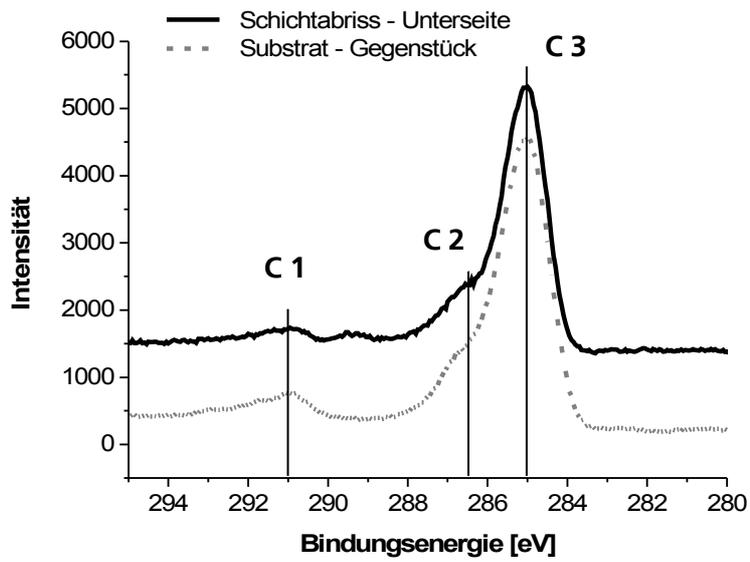


Abb. 11-3: C1s-Peak der Abriss-Unterseite der UV-bestrahlten TiO₂-Schicht und dem Substrat-Gegenstück darunter (Kapitel 5.2.3)

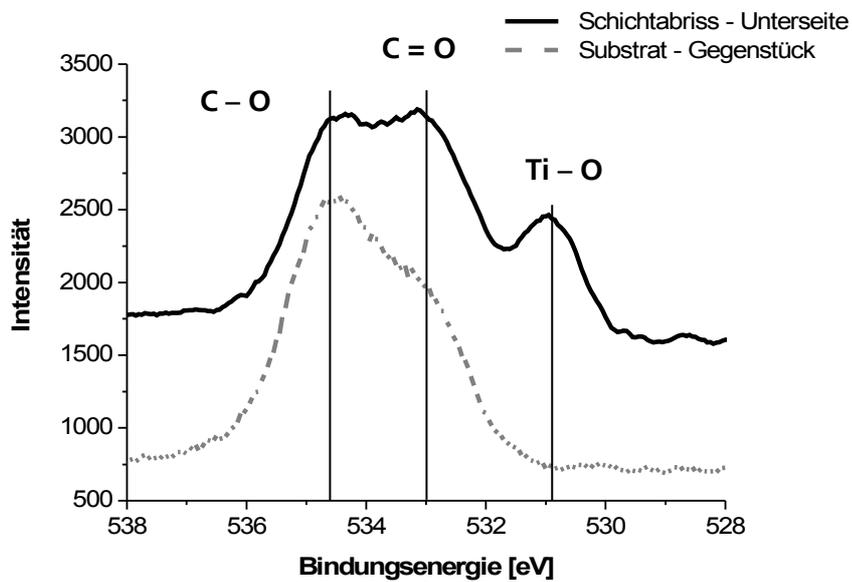


Abb. 11-4: O1s-Peak der Abriss-Unterseite der UV-bestrahlten TiO₂-Schicht und dem Substrat-Gegenstück darunter (Kapitel 5.2.3)

Probe	Behandlung	C	O	Si	Ti
PC	Unbehandelt (Spritzguss)	83,8	14,8	1,4	
PC	unbehandelt (Spin-Coat)	81	19	<1	
Unterseite TiO ₂	Global - UV	76	23	1	<1
Substrat unter TiO ₂	Global - UV	80	20	0	<1
Probe 1 (Spin Coat)	1000 s Plasma ohne O ₂	69	28	3	
Probe 2 (Spin Coat)	1000 s Plasma mit O ₂	70	28	2	

Tabelle 11-17: Zusammenfassung der chemischen Zusammensetzung aller untersuchten PC-Oberflächen

Probe	Behandlung	C1	C2	C3	C4
		-O-C(=O)-O-	-C-O-	-C-H ₂ -	
PC	Unbehandelt (Spritzguss)	8	16	76	
PC	unbehandelt (Spin-Coat)	6	22	72	<1
Unterseite TiO ₂	Global - UV	9	22,5	68,5	
Substrat unter TiO ₂	Global - UV	8,4	22,7	68,9	
Probe 1 (Spin Coat)	1000 s Plasma ohne O ₂	2	13	65	19
Probe 2 (Spin Coat)	1000 s Plasma mit O ₂	2	14	62	21

Tabelle 11-18: Zusammenfassung der ermittelten Flächenanteile der C1s-Peaks aller Proben

Probe	Behandlung	C-O	C=O	O – Ti
PC	Unbehandelt (Spritzguss)	58	42	
PC	unbehandelt (Spin-Coat)	67	33	
Unterseite TiO ₂	Global - UV	31,3	53,6	15,1
Substrat unter TiO ₂	Global - UV	67,2	32,8	0
Probe 1 (Spin Coat)	1000 s Plasma ohne O ₂	36	64	
Probe 2 (Spin Coat)	1000 s Plasma mit O ₂	36	64	

Tabelle 11-19: Zusammenfassung der ermittelten Flächenanteile der O1s-Peaks aller Proben

11.4 Ergebnisse der TOF-SIMS-Analysen

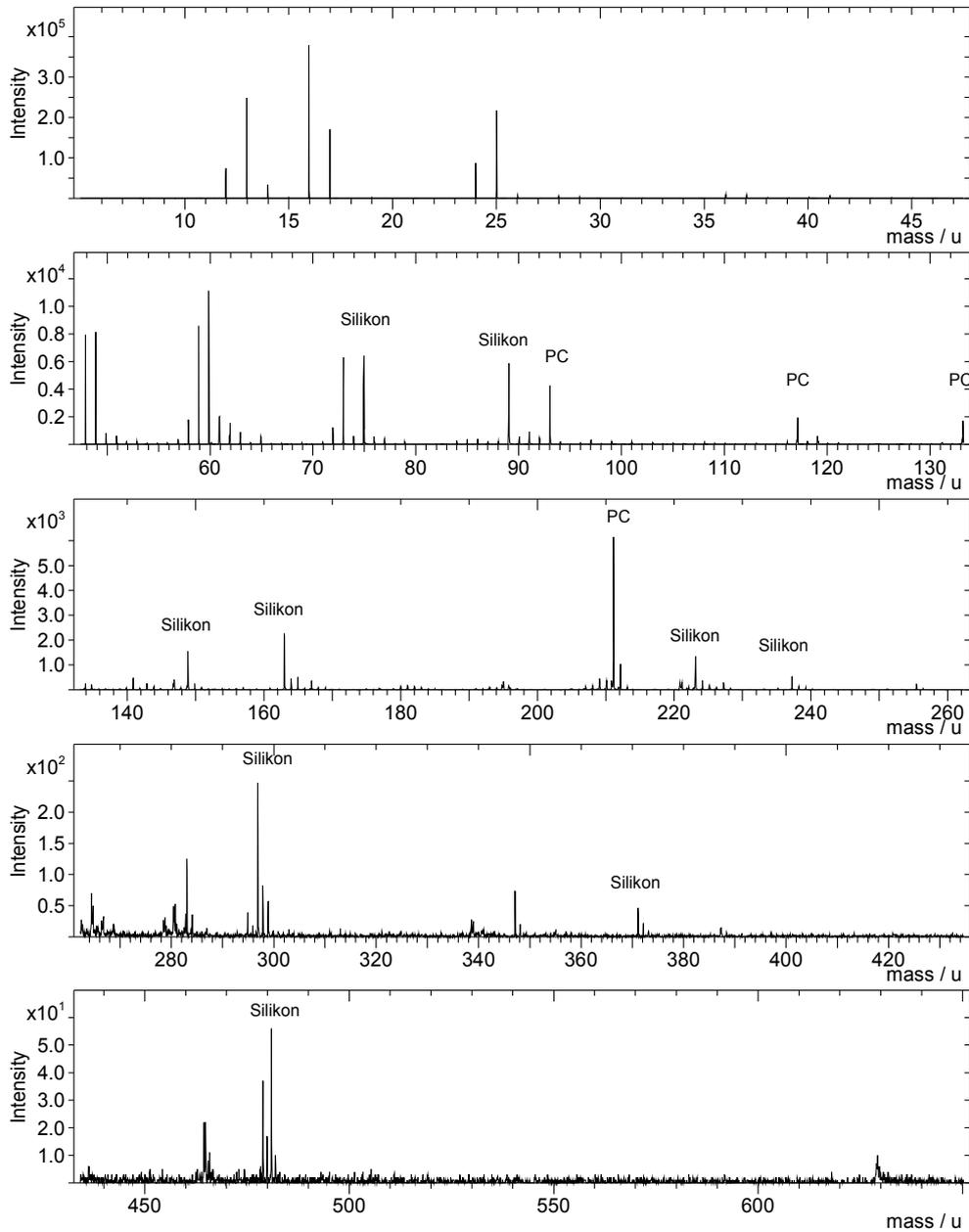


Abb. 11-5: SIMS-Spektrum des unbehandelten PC-Substrates Probe TS 2

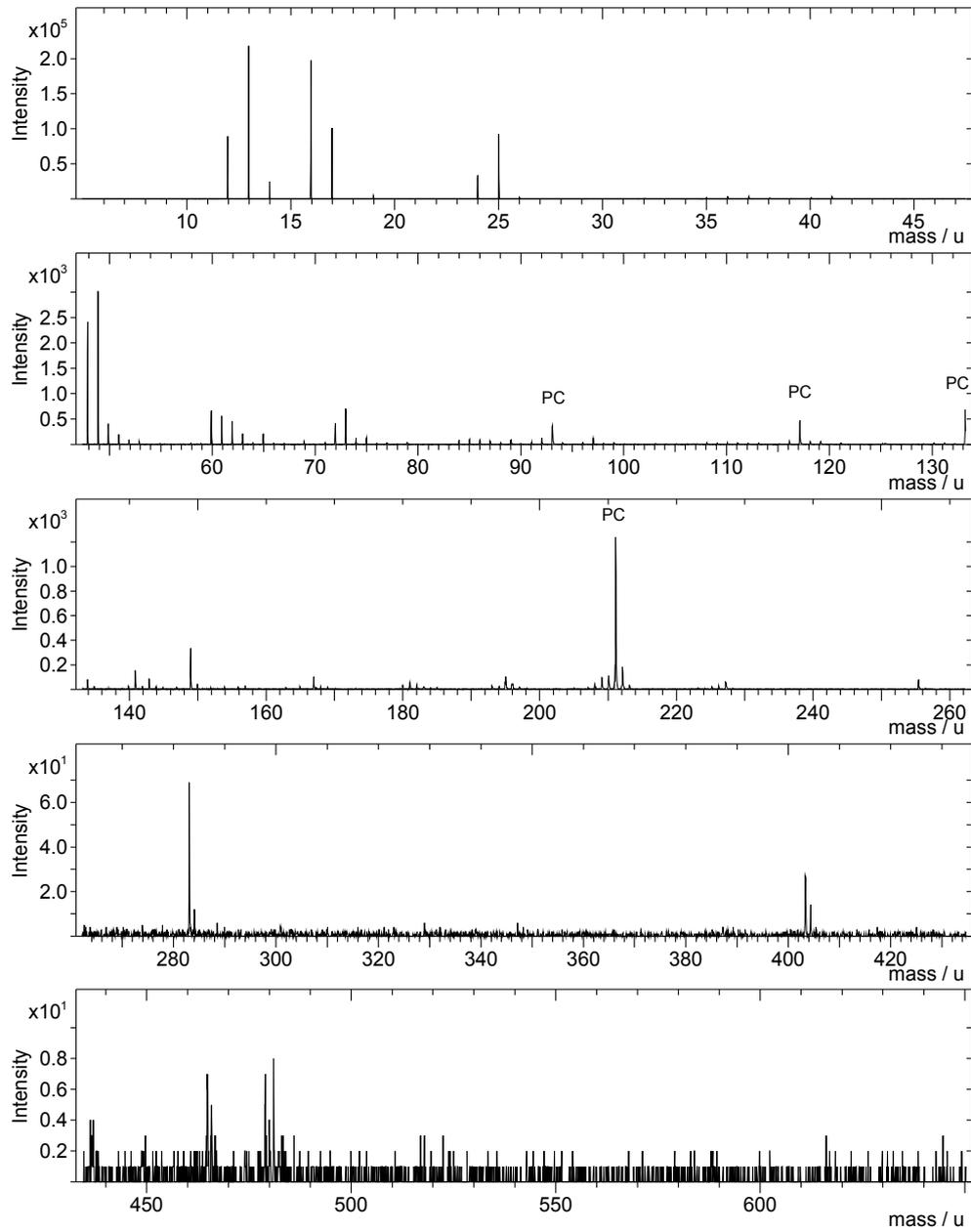


Abb. 11-6: SIMS-Spektrum des unbehandelten PC-Substrates Probe TS 3

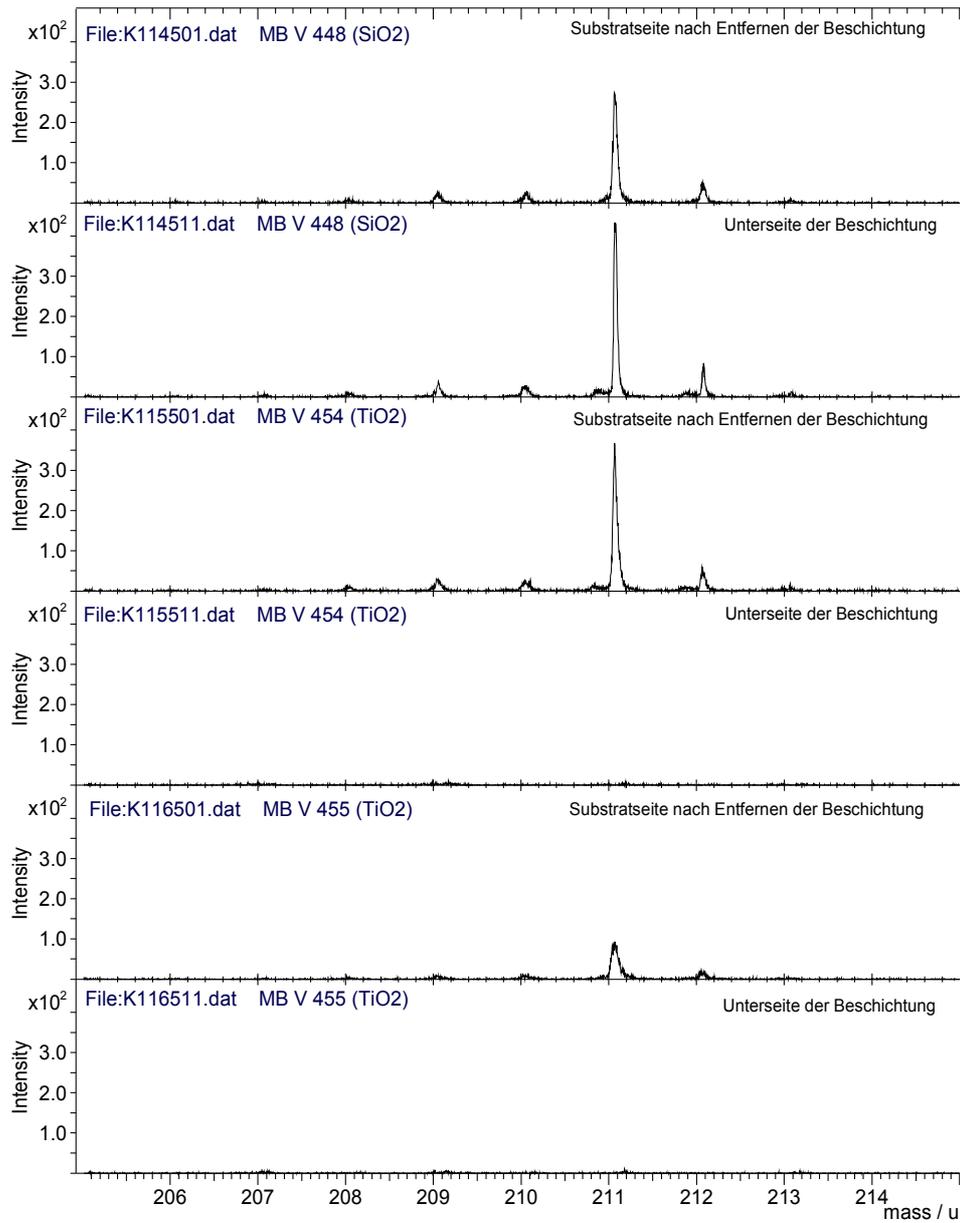


Abb. 11-7: SIMS-Spektren der Abriss-Stellen schlecht haftender Schichten auf PC nach verschiedenen Plasmavorbehandlungen (Atommassen zwischen 205 u und 215 u)

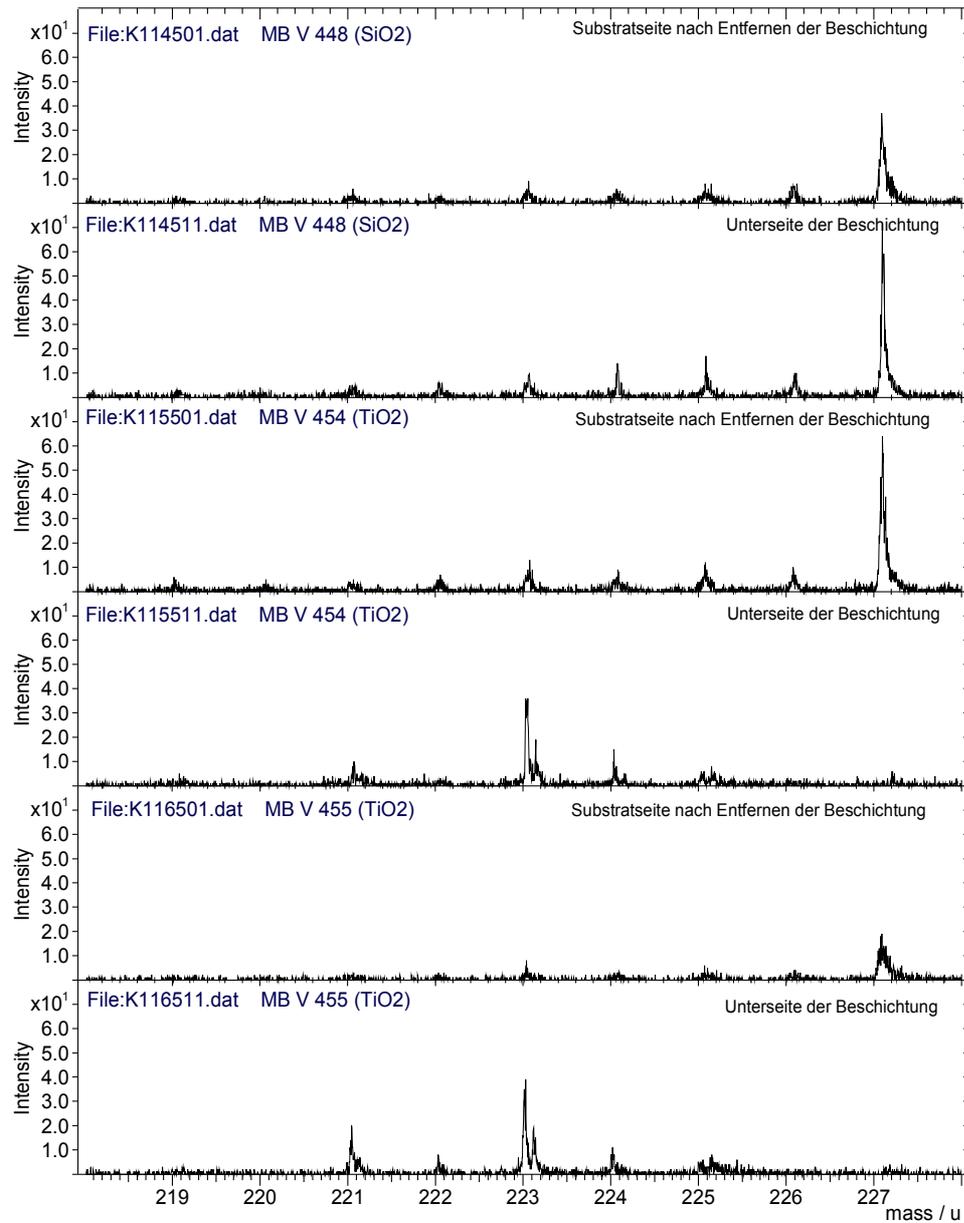


Abb. 11-8: SIMS-Spektren der Abriss-Stellen schlecht haftender Schichten auf PC nach verschiedenen Plasmavorbehandlungen (Atommassen zwischen 218 u und 228 u)

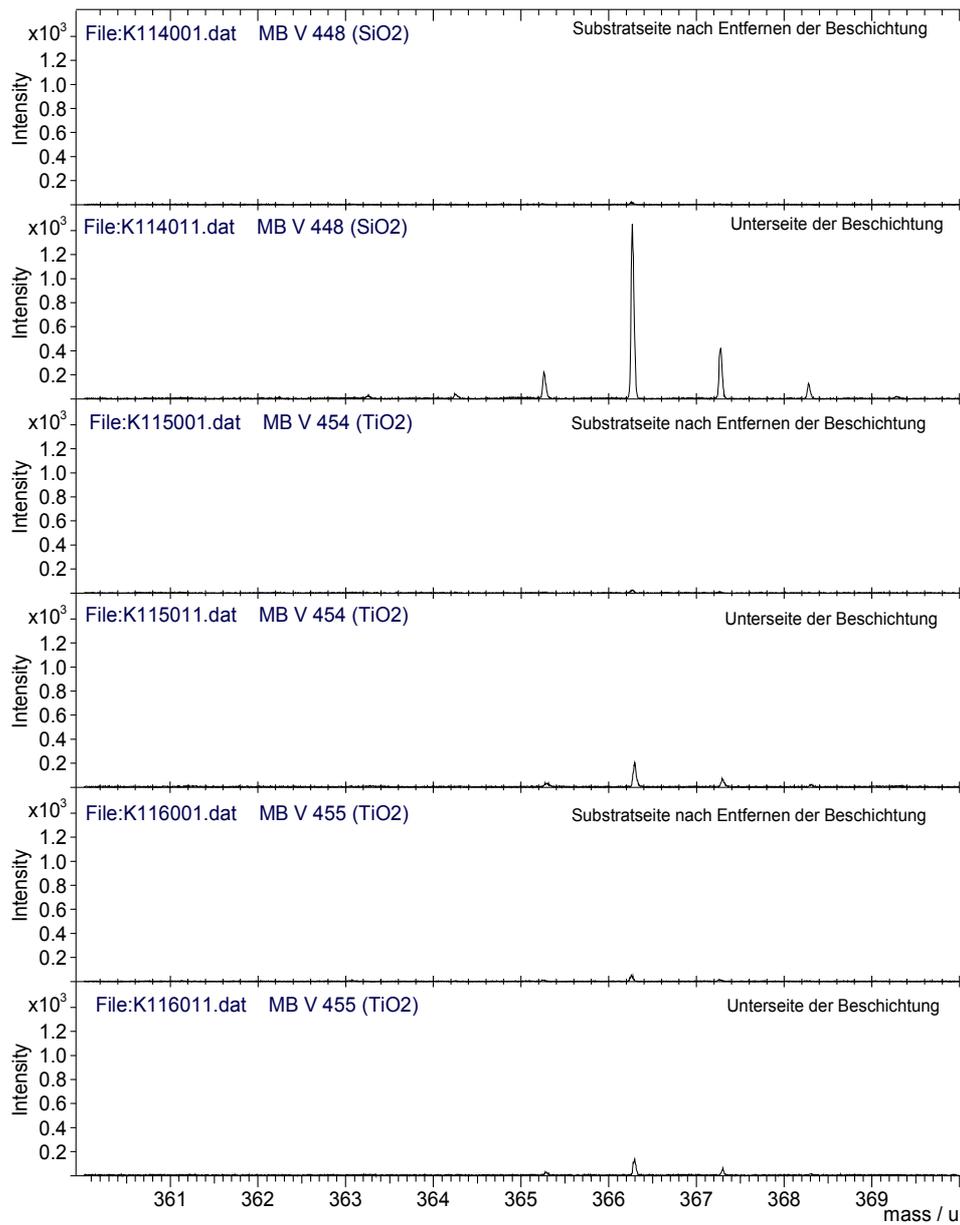


Abb. 11-9: SIMS-Spektren der Abriss-Stellen schlecht haftender Schichten auf PC nach verschiedenen Plasmavorbehandlungen (Atommassen zwischen 360 u und 370 u)

Danksagung

Ich möchte mich bei allen, die am Entstehen meiner Dissertation mitgewirkt haben, ganz herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Leps von der MLU Halle-Wittenberg für die sehr gute Betreuung bei der Erstellung dieser Dissertation, vor allem für viele wertvolle Anregungen, Ratschläge und motivierende Gespräche.

Frau Dr. Ulrike Schulz für die sehr interessante Themenstellung, ihre intensive fachliche Beratung und Begeisterung während der Entstehung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. Norbert Kaiser, der diese Arbeit als Leiter der Abteilung Optische Schichten am Fraunhofer IOF Jena ermöglicht hat.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Optische Schichten für ihre Unterstützung und ständige Hilfsbereitschaft in einem sehr angenehmen Arbeitsklima.

Sandra Müller und Matthias Rohde für die Durchführung der Stirnabreißtests und für ihre Geduld bei zahlreichen Klebeversuchen.

Den Konstrukteuren und der Werkstatt des Fraunhofer IOF Jena für ihre konstruktive Hilfe bei der Entwicklung des Tape-Test Gerätes.

Liliana Kotte am Fraunhofer IWS Dresden für die Schallemissionsanalysen.

Meinen Eltern und Michael – weil Ihr immer für mich da seid.

Schriftliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Kerstin Lau, dass ich die Dissertation mit dem Titel „Plasmagestützte Aufdampfprozesse für die Herstellung haftfester optischer Beschichtungen auf Bisphenol-A Polycarbonat“ selbständig verfasst, und dass ich bei den der Dissertation zugrunde liegenden Arbeiten nur die Hilfe in Anspruch genommen habe, die ich in der Dissertation in Zitaten, Fußnoten oder einer Danksagung genannt und gewürdigt habe.

Jena, 27. September 2006

Kerstin Lau

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Kerstin Lau
Geburtstag	22. Juni 1975
Geburtsort	Dresden
Familienstand	ledig
Anschrift	Buchaer Str. 8c 07745 Jena
Telefon	0173/ 355 01 36

Beruflicher Hintergrund

Seit Januar 2003	wissenschaftliche Mitarbeiterin/ Doktorandin am Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik (IOF) Jena im Bereich Optische Schichten/ Kunststoffbeschichtung
Okt 1998 – Dez 2002	Studium der Augenoptik (FB Feinwerktechnik) an der Fachhochschule Jena, Abschluss als Diplomingenieur (FH) Augenoptik
1997 – 1998	Augenoptikerin bei Optik Schubert in Dresden
1994 – 1997	Ausbildung zur Augenoptikerin bei Panzer Augenoptik (Inh. Dipl.-Ing. A. Schubert) in Dresden

Schulbildung

1992 – 1994	Vitzthum – Gymnasium Dresden, Abitur
1982 – 1992	110. Polytechnische Oberschule Dresden

Fremdsprachen

Englisch	fließend in Wort und Schrift (UNICERT® II)
Französisch	gute Grundkenntnisse (UNICERT® I)

Jena, 27. September 2006

Kerstin Lau