

# **Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch Plasmabehandlung**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

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

von

Frau Antje Kaless  
geb. am 29.06.1975 in Magdeburg

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. H. Graener

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Günther Leps
2. Prof. Dr. Hans K. Pulker

Halle (Saale), 13.10.2006

**urn:nbn:de:gbv:3-000010801**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010801>]

# Inhaltsverzeichnis

## Abkürzungen, Formelzeichen und Symbole

1	Einleitung und Problemstellung.....	1
1.1	Hintergrund.....	1
1.2	Problemstellung dieser Arbeit.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	3
2.1	Grundlagen der optischen Entspiegelung.....	3
2.1.1	Interferenzschichten.....	3
2.1.2	Oberflächen mit Brechzahlgradient.....	5
2.2	Stand der Technik zur Entspiegelung von Kunststoffen.....	8
2.2.1	Verfahren zu optischen Interferenzschichten in Vakuumprozessen.....	8
2.2.2	Technische Verfahren zur Erzeugung von Gradientenschichten.....	8
2.3	Materialeigenschaften, chemischer Aufbau und Verwendung von PMMA.....	14
2.4	Grundlagen der Niederdruck-(ND)-Plasmatechnik.....	17
2.5	Wechselwirkungen eines ND-Plasmas mit Polymeroberflächen.....	19
2.5.1	Effekte unterschiedlicher Plasmagasbehandlungen (bzw. Plasmagase).....	20
2.5.2	Einfluss der VUV-Strahlung auf die Polymeroberfläche.....	22
2.5.3	Einfluss des Ionenbeschusses aus einem Plasma auf die Polymeroberfläche.....	24
2.6	Wechselwirkungen von Niederdruckplasmen mit PMMA.....	25
2.6.1	DC-, RF- und MW-Plasmabehandlungen von PMMA.....	25
2.6.2	Studien zur Modifizierung von PMMA durch UV-Licht.....	27
2.6.3	Modifizierung von PMMA durch Ionenbeschuss.....	30
2.6.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	32
3	Experimenteller Teil.....	35
3.1	Probenmaterial für die Plasmabehandlungsversuche.....	35
3.2	Plasmabehandlungsprozess.....	35
3.2.1	Komponenten der Vakuumbedampfungsanlage.....	35
3.2.2	Plasmaerzeugung in der Vakuumbedampfungsanlage.....	36
3.2.3	Versuchsbeschreibungen.....	38
3.3	Analyseverfahren zur Oberflächencharakterisierung.....	40
3.3.1	Rasterkraftmikroskopie.....	40
3.3.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	41
3.3.3	Infrarotspektroskopie.....	42
3.3.4	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....	47
3.4	Weitere Messverfahren.....	50
3.4.1	UV/VIS-Spektralphotometrie.....	50
3.4.2	Prozessüberwachung mittels thermischem Profilerstellungssystem.....	51
3.4.3	Klimatische Untersuchungen.....	52

4	Ergebnisse und Diskussion.....	53
4.1	Zusammenhang zwischen Plasmametern und den dadurch auf PMMA erzeugten optischen Eigenschaften.....	53
4.1.1	Steuerung der Plasmabehandlung durch die Plasmagase .....	54
4.1.2	Steuerung der Plasmabehandlung durch die Behandlungszeit.....	58
4.1.3	Steuerung der Plasmabehandlung durch den Energieeintrag.....	59
4.1.4	Weitere Kombinationen der Plasmametere.....	61
4.2	Optische Eigenschaften nach der optimierten Plasmabehandlung .....	64
4.3	Topographische Untersuchungen der plasmabehandelten PMMA-Oberflächen.....	67
4.4	Zusätzliche Untersuchungen an der plasmaerzeugten AR-Struktur .....	73
4.4.1	Temperaturverlauf .....	73
4.4.2	Klimabeständigkeit .....	74
4.5	Chemische Analyse der modifizierten PMMA-Oberfläche .....	79
4.5.1	FTIR-Analyse.....	79
4.5.2	XPS-Analyse.....	86
4.6	Physikalisch-chemische Modellbeschreibung zur AR-Strukturbildung.....	90
4.7	Zusatzfunktionen für plasmabehandelte PMMA-Oberflächen.....	99
4.7.1	Erhöhung der Abriebfestigkeit und Klimabeständigkeit .....	99
4.7.2	Replikation.....	101
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	102
6	Conclusion.....	106
7	Literatur.....	110

# Abkürzungen, Formelzeichen und Symbole

## Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
APS	Plasmaionenquelle der Fa. Leybold Optics (engl. Advanced Plasma Source)
AR	Entspiegelung (engl. Antireflection)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. Attenuated Total Reflection)
a. u.	arbitrary unit (engl.)
BIAS	Spannung zwischen Substratposition und Kathode (engl. für Vorspannung)
CASING	Cross- linking via Activated Species of INert Gases
CVD	Chemische Dampfphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition)
DC	Gleichstrom (engl. Direct Current)
ECR	Electron Cyclotron Resonance
EMA	Effektiv-Medien-Ansatz
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FIR	Ferner Infrarotbereich
FTIR	FT-Infrarotspektroskopie (engl. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
IBE	Ion Beam Etching
IR	Infrarot
IRE	Internal Reflection Element
IRRAS	InfraRot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LMWOM	low-molecular-weight oxidized molecules
MIR	Mittlerer Infrarotbereich
MMA	Methylmethacrylat
MW	Mikrowellenanregung (des Plasmas)
ND	Niederdruck(-plasma)
NIR	Naher Infrarotbereich
PC	Polycarbonat
PDA	persönlicher digitaler Assistent (engl. Personal Digital Assistant)
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
PIAD	Plasma-Ionen gestützte Bedampfung (engl. Plasma Ion Assisted Deposition)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physikalische Dampfphasenabscheidung (engl. Physical Vapor Deposition)
RCW	Rigorous Coupled Wave
REM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. SEM)
RF	Radiofrequenzanregung (des Plasmas)
rms	root mean square
SEM	Scanning Electron Microscopy
sccm	Standard-Kubikzentimeter (Einheit für Volumenstrom)
SMC	Surface Magic Clusters
STM	Scanning Tunneling Microscopy
UV	ultravioletter Spektralbereich
VIS	sichtbarer Spektralbereich (engl. visible)
VUV	Vakuum-UV
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

## Lateinische Buchstaben

A	Absorbanz
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$c_K$	Konzentration
$d_p$	Eindringtiefe der Strahlung in die Probe
d	Schichtdicke
e	Eulersche Zahl
E	Strahlungsenergie
$E_b$	Bindungsenergie
$E_{kin}$	kinetische Energie
f	Frequenz
h	Planck-Konstante
$h_{gemessen}$	gemessene Strukturhöhe
$h_{real}$	reale Strukturhöhe
I	transmittierte Intensität
$I_0$	eingestrahelte Intensität
k	Absorptionsindex
l	mittlere freie Weglänge
L	Grad der Depolarisation
$m_e$	Anzahl der Elektronen
$m_i$	Anzahl der ionisierten Teilchen
m	Anzahl der Neutralteilchen
$n_D$	Brechzahl bei 589,2 nm Wellenlänge
$n_{eff}$	effektive Brechzahl
$n_{IRE}$	Brechzahl des ATR-Kristalls (engl. Internal Reflection Element)
$n_0$	Brechzahl des Umgebungsmediums
$n_S$	Brechzahl der Schicht
$n_{Sub}$	Brechzahl des Substrates
p	Druck
$p_i$	Füllfaktor
r	Reflexionskoeffizient
$r_0$	Amplitude
$r_1, r_2$	Amplituden der reflektierten Teilwellen
R	Reflexionsgrad / Reflexion
sccm	Standard-Kubikzentimeter (Einheit für Volumenstrom)
T	Transmissionsgrad / Transmission
z	Abstand von der Grenzfläche IRE-Probe

## Griechische Buchstaben

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\beta$	Einfallswinkel
$\delta$	Phasen- bzw. Gangunterschied
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge
$\Lambda$	Gitterperiode
$\Theta$	Einfallswinkel der IR-Strahlung
$\nu$	Abbesche Zahl
$\tilde{n}$	Wellenzahl

## Chemische Symbole

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminium(III)oxid
Ar	Argon
$\text{CH}_4$	Methan
CO	Kohlenmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlendioxid
CuO	Kupferoxid
$\text{H}_2$	Wasserstoff
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser (hier auch Wasserdampf)
He	Helium
Kr	Krypton
$\text{LaB}_6$	Lanthanhexaborid
LaO	Lanthanoxid
$\text{MgF}_2$	Magnesiumfluorid
$\text{N}_2$	Stickstoff
$\text{O}_2$	Sauerstoff
Si	Silizium
$\text{Si}_3\text{N}_4$	Siliziumnitrid
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid
TiAlN	Titanaluminiumnitrid
$\text{TiO}_x$	Titanoxid
Xe	Xenon

# 1 Einleitung und Problemstellung

## 1.1 Hintergrund

Die fortschreitende Substitution des Werkstoffes Glas durch hochtransparente Kunststoffe führt zu immer neuen Anforderungsprofilen an diese Materialgruppe. Von Vorteil sind vor allem die geringe Masse sowie die hohe Bruchzähigkeit, aber auch die Möglichkeiten zur Formgebung der Thermoplaste. Kostengünstige Massenproduktion steht im Vordergrund, wenn Kunststoffoptiken solche aus Glas ablösen sollen. Hochtransparentes Polymethylmethacrylat (PMMA) ist bis heute das wichtigste Polymermaterial für die Präzisionsoptik.

Die immer häufiger geforderte optische Funktionalisierung, hauptsächlich die Entspiegelung, kann dabei traditionell durch das Aufbringen dünner Schichten erzielt werden. Für Kunststoffe, insbesondere für PMMA, sind dabei speziell angepasste Prozesse erforderlich. Die unterschiedlichen Materialeigenschaften von Polymer substraten und Oxidschichten bedingen oft Probleme mit Schichtadhäsion und Klimabeständigkeit. Eine Verbesserung der sehr geringen Haftfestigkeit der abgeschiedenen Schichten auf PMMA lässt sich bisher nur mit speziellen Vorbehandlungen der Kunststoffoberfläche oder mit Haftvermittlerschichten erreichen. Die Vakuumbeschichtung mit Entspiegelungsschichtsystemen auf Kunststoffen, wie PMMA, ist deshalb heute noch kein kostengünstiges industrietaugliches Verfahren. Aus diesem Grund rückt die Suche nach preiswerten Alternativmöglichkeiten zur Entspiegelung von Polymeroberflächen immer mehr in den Vordergrund.

Eine alternative Herangehensweise für die Entspiegelung von Polymeroberflächen bietet das Einbringen geeigneter Mikrostrukturen. Stochastische oder periodische Oberflächenstrukturen können in ihrer optischen Wirkung einem Schichtsystem äquivalent sein, bei dem der effektive Brechungsindex von der Substratseite her zum Umgebungsmedium Luft hin kontinuierlich abnimmt und das damit breitbandige Antireflexwirkung zur Folge hat. Periodische Subwellenlängen-Oberflächenstrukturen mit Antireflexeigenschaften wurden zuerst in der Natur auf den Augen nachtaktiver Motten entdeckt und werden in Anlehnung daran mit „Mottenaugenstruktur“ bezeichnet [1]. Die ersten künstlichen Strukturen, die nach diesem Prinzip funktionieren, wurden nach Überlagerung kohärenter Laserstrahlen und der Aufnahme des Interferenzmusters in Photoresists erhalten [2]. Heute werden Masterstrukturen auf einer Fläche von bis zu einem halben Quadratmeter lithographisch erzeugt, jedoch erfordert dieser Prozess einen hohen technologischen Aufwand [3].

## 1.2 Problemstellung dieser Arbeit

Eine neue Methode zur Herstellung von Antireflexstrukturen stellt ein vom *Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik (IOF) Jena* zum Patent angemeldetes Plasma-Ätzverfahren dar [4, 5].

Niederdruck-Plasmabehandlungen sind heutzutage weit verbreitet, um Polymeroberflächen vor dem Beschichtungsprozess chemisch zu aktivieren oder zu reinigen. Bei den dabei auf Polymeren stattfindenden Ätzprozessen wurde außerdem vielfach eine Änderung der Oberflächentopographie beobachtet. Im speziellen Fall von Acryloberflächen führt nun eine

Kombination des physikalischen Ionen-Ätzens und chemischer Abbaureaktionen zur Ausbildung einer Nanostruktur mit Antireflexeigenschaften. Da der Bedarf der Industrie an einem kostengünstigen und schnellen Verfahren zur Entspiegelung von transparenten Kunststoffen heute stärker denn je ist, bietet diese Arbeit eine gute Basis für eine industrielle Verwertung. Vor allem die Entspiegelung von stark gekrümmten und vorstrukturierten Flächen ist bisher nur mit hohem technologischen Aufwand realisierbar. Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren sind auch in dieser Problematik neue Fortschritte zu erwarten.

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist zum einen die Bestimmung eines optimierten Parameterfensters für den Plasma-Ätzprozess, in welchem die zur Entspiegelung auf dem Kunststoff Polymethylmethacrylat notwendige Ätzcharakteristik erreicht werden kann. Dabei werden Untersuchungen zur Topographie bezüglich der Strukturbildung sowie die Abhängigkeiten der Prozessparameter und deren Einfluss auf die Entspiegelungswirkung herangezogen.

Zum anderen soll die chemische Modifizierung der plasmabehandelten Oberfläche herausgearbeitet und damit der Plasma-Ätzprozess analysiert werden. Ziel ist weiterhin, ein Modell aufzustellen, mit welchem die Ausbildung der Antireflexstrukturen erklärt werden kann.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der optischen Entspiegelung

Beim Übergang elektromagnetischer Wellen durch die Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex wird in den meisten Fällen ein Teil der Strahlung reflektiert. Für den Übergang  $n_0 < n_{Sub}$  (mit  $n_0$  als Umgebungsmedium Luft und  $n_{Sub}$  als Substratmaterial) gilt: je größer der Brechzahlunterschied und je größer der Einfallswinkel, desto mehr Strahlung des einfallenden Lichtes wird an der Grenzfläche reflektiert (unpolarisiertes Licht vorausgesetzt). Beim senkrechten Einfall von Licht auf eine Grenzfläche (einer transparenten Glasscheibe) mit dem Brechungsindex  $n_{Sub} = 1,5$  beträgt der reflektierte Anteil  $\approx 4\%$ . Für einen Einfallswinkel von  $60^\circ$  steigen die Reflexionsverluste auf  $\approx 9\%$ . Bei einer Doppelverglasung ergeben sich Reflexionsverluste von 15% bei senkrechtem Einfall bzw. 31% bei  $60^\circ$ . Die auf der Grenzfläche der transparenten Medien auftretenden Reflexerscheinungen führen zur Verminderung der Transparenz und des Kontrastes, wodurch z. B. auch das Ablesevermögen bei Bildschirmen, Instrumentenabdeckscheiben und Displays beeinträchtigt werden kann.

Der Reflexionskoeffizient  $r$  bzw. der Reflexionsgrad  $R$  an einer Grenzfläche berechnen sich nach dem *Fresnel'schen Reflexionsgesetz* als

$$r = \frac{n_0 - n_{Sub}}{n_0 + n_{Sub}} \quad \text{bzw.} \quad R = \left( \frac{n_0 - n_{Sub}}{n_0 + n_{Sub}} \right)^2 \quad (1)$$

wobei mit  $n_0$  und  $n_{Sub}$  die unterschiedlichen Brechzahlen der angrenzenden Medien definiert sind und sowohl senkrechter Lichteinfall als auch absorptionsfreie Medien vorausgesetzt werden.

Für eine Vielzahl von optischen Systemen ist es wünschenswert die auftretende Reflexion zu verringern. Durch den Einsatz von Antireflexionsschichten können z. B. auf Brillengläsern und Abdeckungen störende Reflexe vermindert werden, wodurch eine Erhöhung der Funktionsfähigkeit erzielt wird.

Zur Entspiegelung und somit zur Erhöhung der Transparenz sind verschiedene technische Maßnahmen bekannt, die jeweils unterschiedlichen Einfluss auf die Reflexionseigenschaften an den Grenzflächen nehmen. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert.

#### 2.1.1 Interferenzschichten

Erste Beobachtungen betreffend reflexmindernder Schichten machte *Joseph Fraunhofer* im Jahr 1817, und seit den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts werden diese standardmäßig eingesetzt [6].

Die Verwendung dünner Schichten ist heutzutage ein etabliertes Verfahren zur Entspiegelung von Oberflächen. Dabei wird zur Reduktion des reflektierenden Lichtes an der Grenzfläche

zweier optischer Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes ( $n_0$ ,  $n_{Sub}$ ) an dieser Grenzfläche eine optische Schicht aufgebracht, deren Brechzahl ( $n_S$ ) zwischen dem der beiden optischen Medien liegt.

In Abb. 1 ist schematisch die Reflexion an den Grenzflächen einer dünnen Schicht dargestellt. An jeder Grenzfläche (Luft-Schicht und Schicht-Substrat) wird ein Teil des einfallenden Lichtes transmittiert und ein Teil wird reflektiert. Die außerdem innerhalb der Schicht auftretenden Mehrfachreflexionen werden hierbei vernachlässigt. Die zwei reflektierten Teilwellen  $r_1$  und  $r_2$  ( $r_0$  bezeichnet die Amplitude der reflektierten Welle) kommen von der gleichen Lichtquelle und schwingen deshalb eine gewisse Zeit lang synchron, d. h. sie sind kohärent. Da die an der Grenzfläche Schicht-Substrat reflektierte Welle einen längeren optischen Weg zurücklegt, als die an der vorderen Grenzfläche Luft-Schicht reflektierte Welle, haben  $r_1$  und  $r_2$  zueinander einen Phasenunterschied  $d$ . In Abhängigkeit von der optischen Dicke ( $n_S \times d$ ) der Schicht und der Richtung des Brechzahlüberganges zum Substrat ( $n_S < n_{Sub}$ ,  $n_S > n_{Sub}$ ) können sich diese Teilreflexionen nun verstärken oder auslöschen.

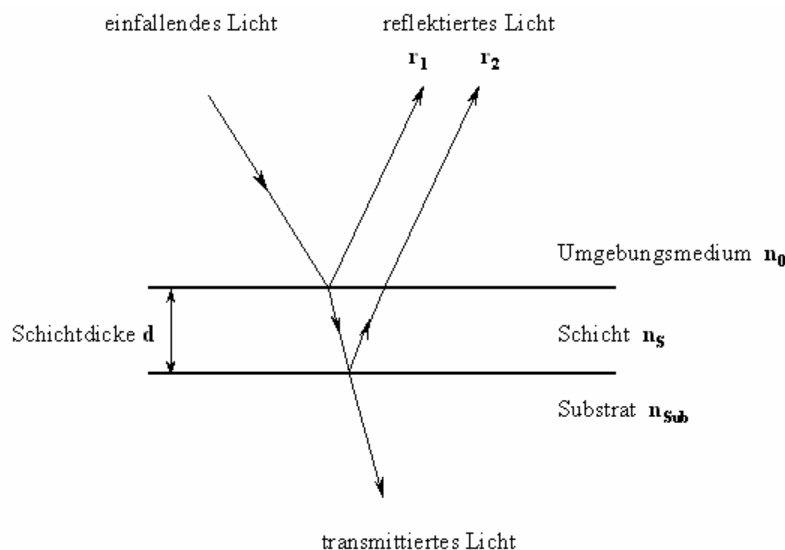


Abb. 1: Schematische Darstellung der Reflexion des Lichtes an den Grenzflächen einer dünnen Schicht.

Die Abhängigkeit der Phasenlage der Teilstrahlen von der Lichtwellenlänge sowie der optischen Dicke der Schicht wird durch folgende Gleichung beschrieben (senkrechter Lichteinfall):

$$d = \frac{2p}{l} n_S d \quad (2)$$

$d$	...	Phasen- bzw. Gangunterschied
$l$	...	Lichtwellenlänge
$n_S$	...	Brechzahl der Schicht
$d$	...	geometrische Dicke der Schicht

Beträgt die optische Dicke einer niedrigbrechenden Schicht ein Viertel der Lichtwellenlänge ( $l/4$ ) bzw. ein ungeradzahliges Vielfaches von  $l/4$ , so ist die Phasendifferenz zwischen den beiden reflektierten Teilwellen nach Hin- und Rücklauf durch die Schicht  $p$  bzw. ein

ungeradzahliges Vielfaches von  $\lambda$ . Die Gesamtreflexion ergibt sich aus der Summe der beiden reflektierten Wellen. Bei einer optischen Schichtdicke von  $\lambda/4$  sind die Teilwellen so verschoben, dass die Vorzeichen der Amplituden entgegengesetzt sind. In ihrer Summe heben sie sich demzufolge teilweise gegeneinander auf (bei  $n_0 < n_s < n_{sub}$ ). (Eine hochbrechende  $\lambda/4$ -Schicht verstärkt hingegen die Reflexion.) Dieser Effekt wird als destruktive Interferenz bezeichnet. Die  $\lambda/4$ -Dicke einer Einzelschicht stellt dabei die Basis für das Design der meisten Interferenzschichtsysteme dar [7].

Für eine vollständige Entspiegelung der Substratoberfläche ( $R \rightarrow 0$ ) muss nicht nur die eben beschriebene Phasenbedingung erfüllt sein, sondern auch die Amplitudenbedingung, d. h. die Amplituden beider Teilwellen müssen gleich groß sein (Amplitudenbedingung:  $r_1 = r_2$ ).

Diese Anforderung ist nur erfüllbar, wenn der Brechungsindex der Schicht der Wurzel aus dem Produkt  $n_0 \cdot n_{sub}$  entspricht. Das würde für den Übergang Glas-Luft bedeuten, dass die Schicht einen Brechungsindex von  $n_s \approx 1,22$  (unter der Annahme, dass  $n_0 = 1$  (Luft) und  $n_{sub} = 1,5$  beträgt) aufweisen muss. Diese nach theoretischen Analysen notwendige Brechzahl ist industriell jedoch nicht realisierbar, da dielektrische feste Materialien mit diesem Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich (VIS) nicht bekannt sind.  $MgF_2$  mit einer Brechzahl von 1,38 kommt dem schon relativ nah. Für eine Entspiegelung mit einer Einzelschicht wird deshalb meist eine Magnesiumfluoridschicht verwendet, was Smakula schon 1935 zur industriellen Anwendung brachte [8].

Mit einer  $\lambda/4$ - $MgF_2$ -Schicht kann die Glasoberfläche nur von  $R = 4\%$  auf 1,41% entspiegelt werden. Da mit einer Einzelschicht kein Reflexionsgrad von 0% möglich ist, bedient man sich der Verwendung von Schichtstapeln. Beim Einsatz von zwei  $\lambda/4$ -Schichten kann eine effektivere Verminderung der Reflexion bei einer Wellenlänge erreicht werden. Nach Aufbringen einer mittelbrechenden  $\lambda/4$ -Schicht ( $n_s > n_{sub}$ ) als erste Schicht auf dem Substrat ist es möglich, durch eine weitere  $\lambda/4$ -Schicht mit niedriger Brechzahl, eine Reflexion von 0% bei der Design-Wellenlänge zu erreichen. Diese Systeme werden aufgrund der Form der spektralen Reflexionskurve auch V-Entspiegelung oder auch V-Coat genannt. Um eine Antireflexwirkung über einen breiteren Wellenlängenbereich zu erhalten, wurden Entspiegelungen mit drei Schichten entwickelt. Durch das Einbringen einer hochbrechenden  $\lambda/2$ -Schicht in die Zweischichtentspiegelung kann die Reflexion an zwei Wellenlängen theoretisch auf Null reduziert werden, weshalb dieses Design auch W-Coat genannt wird [9]. Für sehr breitbandige entspiegelnde Schichtsysteme ist die Verwendung von mindestens 4 bis 6 Schichten (und mehr) notwendig, wodurch sich viel komplexere Designs ergeben.

### 2.1.2 Oberflächen mit Brechzahlgradient

Eine Alternative zur Entspiegelung durch Interferenzschichten bietet der Einsatz von porösen Beschichtungen bzw. das Einbringen einer Oberflächenstrukturierung [10]. Wird in einer Größendimension unterhalb der Wellenlänge des Lichtes ein Festkörper mit Luft gemischt, so können sehr niedrige Brechungsindizes erzielt werden. Effektiv haben solche Medien einen Brechungsindex zwischen dem von Luft und Material. Dieser kann, im Fall von porösen Schichten, über die Volumenanteile verschiedener Medien (z. B. durch Größe oder Dichte von Poren) gezielt beeinflusst werden [11].

Eine Reflexminderung der Oberfläche kann ebenfalls durch das Einbringen einer geeigneten Mikrostrukturierung realisiert werden, die in Anlehnung an die Oberflächenstruktur von

Insektenaugen mit „Mottenaugenstruktur“ bezeichnet wird. Das Vorbild dieses Entspiegelungsprinzips war das Auge nachtaktiver Motten, auf deren Cornea (Abb. 2) die antireflektierende Wirkung von *Bernhard* im Jahr 1967 entdeckt wurde [1]. Die einzelnen Facettenaugen besitzen Strukturen, die einem periodischen hexagonalen Oberflächenreliefgitter mit Perioden von  $\approx 230$  nm sehr ähnlich sind. Das Einbringen dieser Struktur führt auf der Grenzfläche eines optisch transparenten Mediums zu einem Brechzahlgradienten, der zum Substrat hin kontinuierlich zunimmt [12].

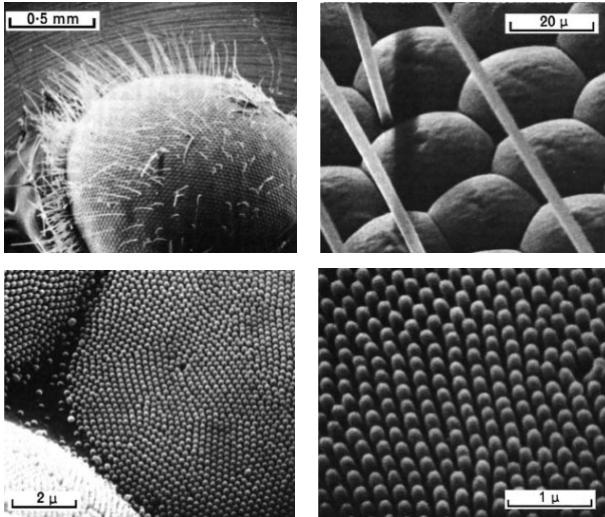


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines Nachtfalterauges [13].

Man bezeichnet Oberflächen mit „Mottenaugenstrukturen“ auch als periodische Oberflächenprofile, die als optische Gitter beschrieben werden können. Als optische Gitter gelten alle örtlich periodischen Strukturen, die auf Amplitude oder Phase der Lichtstrahlung einwirken [14]. Die Gittereigenschaften werden durch die Materialeigenschaften, die Strukturform und Strukturperiode bestimmt. Für eine Klassifizierung lässt sich letztere heranziehen. Man unterteilt in drei Bereiche:

- Strukturperiode kleiner als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung (a),
- Strukturperiode in etwa gleich der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung (b),
- Strukturperiode größer als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung (c).

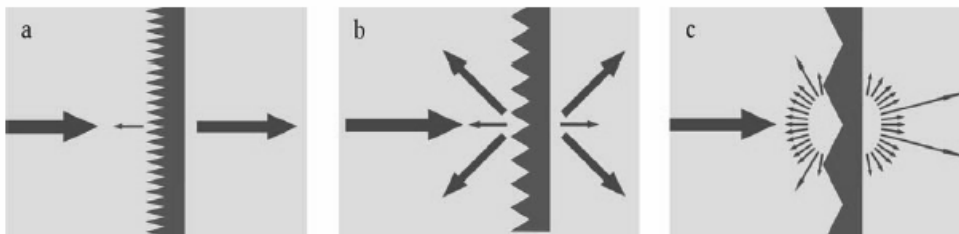


Abb. 3: Das Verhältnis von Gitterperiode  $L$  zur Wellenlänge  $I$  der eingestrahltten elektromagnetischen Welle bestimmt das optische Verhalten des Gitters; a)  $L \ll I$ , b)  $L = I$ , c)  $L \gg I$  [15].

Es ergeben sich unterschiedliche Beugungseffizienzen, die dem Anteil der umverteilten Energie für die jeweiligen Beugungsordnungen entsprechen (Abb. 3). Für Fall c) sind deutlich mehr Beugungsordnungen ausbreitungsfähig als für Fall b). Im Fall a) kann sich jeweils nur die 0. Beugungsordnung in Reflexion und Transmission ausbreiten, da die Gitterperiode verglichen

mit der Wellenlänge des einfallenden Lichts klein ist. Das Licht tritt durch die strukturierte Grenzfläche wie durch eine plane Grenzfläche, was bedeutet, dass das Gebiet als optisch homogen betrachtet und mit einer effektiven Brechzahl beschrieben werden kann [3] (Abb. 4).

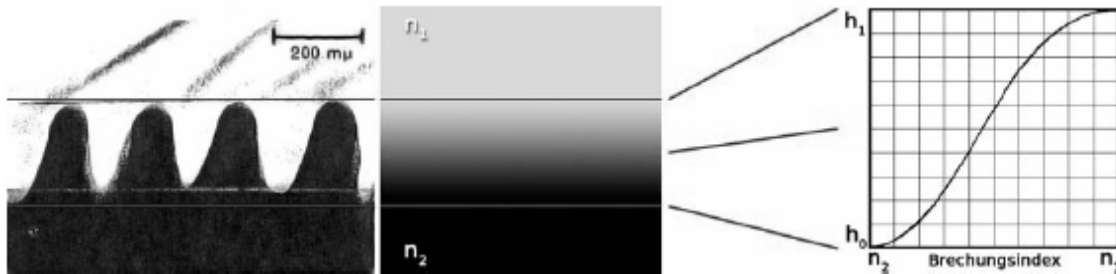


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch die Mottenaugenstruktur auf der Cornea nachtaktiver Insekten [1] und der dadurch erzeugte Brechzahlverlauf [16].

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Materialmischungen bzw. der Mottenaugenstruktur gibt es mittlerweile eine Vielzahl von Methoden, Modellen und Simulationen, die für die unterschiedlichen Aspekte geeignet erscheinen. So ist z. B. die RCW-Analyse (Rigorous Coupled Wave) für die Simulation von periodischen Gittern gut geeignet. Für die Beschreibung der Strukturen in dieser Arbeit wird das Modell des Effektiv-Medien-Ansatzes (EMA) favorisiert. Der Effektiv-Medien-Ansatz ist ein physikalisches Modell zur Beschreibung von Materialmischungen [17]. In dem hier vorliegenden Fall werden Mischungen mit ausschließlich zwei Konstituenten behandelt. Es gibt im Wesentlichen drei Mischmodelle: das *Maxwell-Garnett*-, das *Bruggeman*- und das *Lorentz-Lorenz-Mischmodell*. Zur Beschreibung der in dieser Arbeit behandelten Oberflächenstrukturen kann das *Bruggeman-Modell* [18] angewandt werden, welches in Formel (3) gezeigt wird:

$$\sum_{j=1}^J p_j \frac{n_j^2 - n_{eff}^2}{n_{eff}^2 + (n_j^2 - n_{eff}^2)L} = 0. \quad (3)$$

Die Größe  $L$  gibt den Grad der Depolarisation durch die Struktur an, der je nach Struktur und Lichteinfallsgometrie von 0 (säulenförmige Mikrostruktur) bis 1 (abgeflachte Mikrostruktur) variieren kann, während  $p_j$  den Füllfaktor darstellt, d. h. der Anteil, den das Material zur Mischung beiträgt. Das Mischmodell verlagert die Problematik auf die Suche eines geeigneten Füllfaktors in Abhängigkeit der Strukturtiefe. Ein stetiger Füllfaktor führt dabei zu einem stetigen Brechzahlgradienten [19].

Unter Verwendung von kommerzieller Dünnschichtsoftware kann der erhaltene Brechzahlgradient in homogene Schichten zerlegt werden. Werden die Schnitte sehr dünn definiert, erhöht sich die Anzahl der Schichten und verbessert somit die Approximation.

## 2.2 Stand der Technik zur Entspiegelung von Kunststoffen

### 2.2.1 Verfahren zu optischen Interferenzschichten in Vakuumprozessen

Bei den meisten kommerziell erhältlichen Entspiegelungen handelt es sich um aufgedampfte dünne optische Schichten bzw. Interferenzschichtsysteme [8, 20]. Während die Herstellung solcher Schichten auf Glassubstraten durch Anwendung von PVD- (Physical Vapor Deposition) und CVD- (Chemical Vapor Deposition) Verfahren realisiert wird [21], erfordert die Beschichtung von organischen Polymeren Niedertemperaturprozesse, da die Kunststoffe den erhöhten Prozesstemperaturen der konventionellen Verfahren nicht standhalten. Geeignete Vakuumverfahren sind PIAD (Plasma Ion Assisted Deposition) und PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [22]. Bei diesen in der Regel ionen- bzw. plasmagestützten Aufdampfprozessen erhält die aufwachsende Schicht zusätzliche Energie durch Ionenbeschuss. Damit kann die im Niedertemperaturprozess fehlende thermische Energie ersetzt werden und es entstehen Schichten mit hoher Packungsdichte [23].

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen ist die Vielfalt der Kunststoffmaterialien wesentlich größer als die der anorganischen Glassubstrate. In vielen Fällen variieren zusätzlich die Eigenschaften eines Polymers in Abhängigkeit von Additiven und von den Bedingungen der Herstellung. Alterungsbedingt sind Kettenabbaureaktionen möglich. Somit sind die Oberflächen jedes Polymers in vielfältigen chemisch-physikalischen Zuständen denkbar. Der Zustand der Oberfläche beeinflusst allerdings entscheidend den Aufwuchsprozess und die Haftung von dünnen Schichten. Beschichtungsprozesse für Kunststoffe müssen daher immer gezielt für jedes Substratmaterial neu optimiert werden [24]. Als besonders kritisches Material für die Vakuumbeschichtung gilt der Kunststoff PMMA, da im Vakuum aufgedampfte Oxidschichten auf diesem Polymer in der Regel keine gute Haftung zeigen.

Ein weiteres Hindernis für eine breitere Anwendung der optischen Vergütung durch Interferenzschichten bei technischen Produkten sind trotz der optischen Vorteile bis heute die enormen Kosten dieser Entspiegelungsschichten, da spezielle Schichtdesigns und Aufdampfmaterialien angewandt werden müssen.

### 2.2.2 Technische Verfahren zur Erzeugung von Gradientenschichten

Durch die Mischung von Luft und Material können nicht nur Schichten mit konstantem effektiven Brechungsindex realisiert werden, sondern auch Medien mit einem Brechzahlverlauf (Gradientenschichten). Drei mögliche Realisierungen effektiver Gradientenschichten sind in Abb. 5 dargestellt. Den horizontalen Schnitten (parallel zur Oberfläche) sind dabei die vom Füllfaktor (Volumenanteil des Materials) abhängigen effektiven Brechungsindizes  $n_{eff}$  zugeordnet. Die drei abgebildeten Beispiele repräsentieren verschiedene technologische Ansätze: Effektive Brechzahlgradienten können durch eine mit zunehmender Tiefe abnehmende Porosität realisiert werden. Ein anderer Ansatz sind periodische oder stochastische Profile [3].

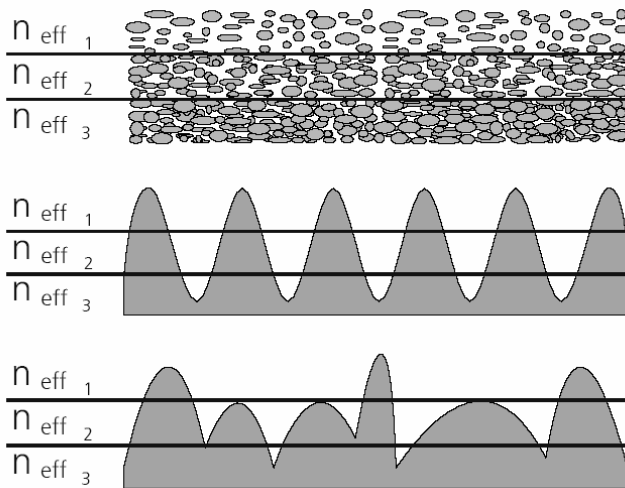


Abb. 5: Verschiedene Arten von Gradientenschichten: poröse Schicht (oben), periodische Oberflächenstruktur („Mottenaugenstruktur“, Mitte) und stochastische Oberflächenstruktur (unten) [3]. In dieser Darstellung befindet sich jeweils das Substrat unterhalb des gezeigten modulierten Bereiches.

In der Literatur werden verschiedene Arten zur Realisierung von Medien mit effektivem Brechungsindex beschrieben:

- als poröse Sol-Gel-Schichten [25, 26, 27, 28] bzw. nanoporöse Schichten [29, 30]
- durch periodische oder stochastische Oberflächenstrukturen [2, 3, 31].

Mit diesen Technologien ist die Herstellung von Einschicht-Interferenzsystemen oder Gradientenschichten, die sich sehr gut für eine Entspiegelung im visuellen und solaren Spektralbereich eignen, möglich. In den nachfolgenden Ausführungen werden Beispiele für poröse Schichten als Einzelschichten mit effektivem Brechungsindex vorgestellt. Weiterhin werden verschiedene Möglichkeiten zur Erzeugung von Gradientenschichten beschrieben. Einen gemeinsamen Nachteil weisen jedoch alle Medien mit effektivem Brechungsindex auf: In ihrem „Grundzustand“ fehlen ihnen die Eigenschaften wie mechanische Belastbarkeit, Putzbeständigkeit und Härte. Aus diesem Grund können diese Strukturen nicht auf zugänglichen „Außenseiten“ optischer Komponenten eingesetzt werden.

Poröse  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit exakt einstellbaren effektiven Brechungsindizes werden am *Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC* erzeugt. Grundlage ist eine Lösung aus Silizium-Alkoholat, welches durch kontrollierte Zugabe einer Lauge so hydrolysiert wird, dass sich extrem kolloidales  $\text{SiO}_2$  ausscheidet. Zusammen mit dem Lösungsmittel bildet sich dabei ein sogenanntes Sol, in welches das Glas getaucht wird. Diese im Tauchverfahren applizierten Schichten auf Glas werden anschließend bei  $500^\circ\text{C}$  getempert. Dabei wandelt sich der anhaftende Nassfilm in eine feste  $\text{SiO}_2$ -Schicht um. Organische Substanzen, die dem Sol zugesetzt waren, verbrennen und hinterlassen die gewünschten Poren. Zusätzlich wird durch die Temperung die notwendige Haftung auf dem Substrat erreicht. Auf polymeren Materialien ist die Haftung der porösen Sol-Gel-Schichten allerdings ungenügend, da hohe Temperaturen nicht realisiert werden können [32, 33].

Ebenfalls auf der Grundlage von Sol-Gel-Schichten basiert die Entwicklung von porösen, haft- und wischfesten  $\text{SiO}_2$ -Schichten für Borosilikatglas. Die  $\text{SiO}_2$  und Phosphor enthaltende Schicht kann eine Dicke von 80 nm bis 160 nm aufweisen, mit der sehr gute Ergebnisse bei der Reflexionsverminderung erreicht werden. Vorteil dieser Sol-Gel-Tauchmethode ist die

Beschichtbarkeit der Innenseiten von Glasrohren. Eine Eignung für Kunststoffe ist jedoch auch hier ausgeschlossen, da diese den hohen Temperaturen nicht standhalten [34].

Die Herstellung von Antireflexschichten auf organischen und anorganischen Substraten wird durch kontrollierte Strukturbildung in Polymerfilmen realisiert. Dabei besteht die optische Vergütung aus einer oder mehreren nanoporösen Polymerschichten. Zur Herstellung dieser Antireflexschichten werden makromolekulare Substanzen (z. B. Polystyrol, Polymethylmethacrylat) unter Zugabe von organischem Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) derart gelöst, dass eine gemeinsame durchmischte Phase entsteht. Aus dieser Lösung wird dann auf einem geeigneten Substrat eine Schicht, z. B. durch Spin-Coating, erzeugt. Die eigentliche Antireflexschicht wird erzielt, indem in einem zweiten Schritt unter Verwendung eines selektiven Lösungsmittels das Polymer gelöst wird, welches den höheren Anteil in der Schicht besitzt. Durch Variation der Mengenverhältnisse der Komponenten, die im zweiten Schritt aufgelöst werden, lässt sich die effektive Brechzahl der Antireflexschicht einstellen [29, 30].

Neben der aufwendigen Herstellung dieser porösen Schichten, ist nur die Herstellung von Einfachschichten realisierbar.

Die Erzeugung einer „Mottenaugenstruktur“ zur Verminderung der Oberflächenreflexion hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem geeigneten Entspiegelungsverfahren etabliert. Die Herstellung der Strukturen ist dabei mit verschiedenen Methoden realisierbar.

Die ersten künstlichen Mottenaugen sind durch die Aufnahme eines Interferenzmusters in Photoresist, auch Fotolack genannt, durch die Überlagerung zweier kohärenter Laserstrahlen produziert worden. Dabei erzeugen zwei Laserstrahlen, die zur Interferenz gebracht werden, eine periodische sinusförmige Intensitätsmodulation. Mit diesem Muster wird das photoempfindliche Material belichtet. Bei der Entwicklung des Photoresists wird dieser seiner Belichtung entsprechend abgetragen und es entsteht eine periodische Oberflächenstruktur bzw. ein Höhenprofil (Master). Das Ergebnis eines Belichtungsvorganges nach der Entwicklung ist eine Lamellenstruktur. Im Fall zweier Belichtungen, zwischen denen die Fotoplatte gedreht wird, ergibt sich ein Kreuzgitter oder eine hexagonale Struktur [35, 36, 37].

Dieses Prinzip zur Strukturherstellung ist heutzutage Stand der Technik und wird weltweit praktiziert, u. a. am *Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE* (Abb. 6). Hier können solche Oberflächenstrukturen homogen auf Flächen bis zu 0,5 m<sup>2</sup> generiert werden [15]. Nachteilig ist, dass dieses Herstellungsprinzip nur zur Strukturierung ebener Oberflächen geeignet ist. Auch ist eine großflächige Herstellung derartiger Mikrostrukturen aufgrund der nur sehr engen optischen Toleranzbereiche äußerst schwierig. Es sind lange Strahlwege nötig und die dafür erforderlichen Reinraumbedingungen verursachen hohe Kosten. Es ist eine extrem schwingungsarme und steife Basis notwendig, damit die Interferenzstreifen stabil sind und die abzubildenden Konturen nicht „verwaschen“ werden.

Um diese Strukturen für industrielle Abformprozesse nutzen zu können, muss das Profil galvanisch in Nickel übertragen werden. Mit diesen Mastern können dann die Muster über verschiedene Replikationsverfahren in andere Materialien übertragen werden [3].



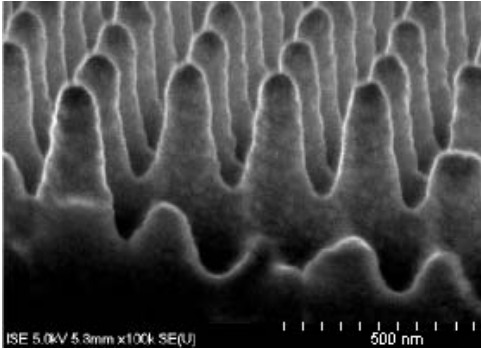


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer „Mottenaugenstruktur“ (Kreuzgitter) mit einer Periode von 250 nm und einer Tiefe von 500 nm [12].

Für viele Displayanwendungen ist es wünschenswert, die spekulare (spiegelnde) Reflexion von externen Lichtquellen zu unterdrücken, um die Bildqualität zu verbessern. Das wird gewöhnlich durch das Aufrauen der Oberfläche realisiert. Einfallende Strahlung wird dann in verschiedene Richtungen reflektiert und die direkte Reflexion der Lichtquellen wird vermieden. Diese Art der Entspiegelung wird erfolgreich bei Displays mit der Bezeichnung Antiglare-Schicht eingesetzt. Die Kombination von regelmäßigen „Mottenaugenstrukturen“ mit einer derartigen Antiglare-Struktur<sup>1</sup> wird in [38] beschrieben. Durch diese Kombination kann sowohl die spekulare als auch die hemisphärische<sup>2</sup> Reflexion vermindert und damit der Bildkontrast erhöht werden. Die bevorzugte Ausführungsform dieser Entspiegelungsschicht ist die Trägerfolie. Ist diese z. B. einseitig klebend, so kann die Schicht auf die unterschiedlichsten optischen Systeme aufgebracht werden. Die antireflektierende Oberflächenseite weist dabei eine Oberflächenrauheit mit stochastisch verteilten Strukturen - den sogenannten Makrostrukturen - auf. Diese können auf mechanischem oder chemischem Weg sowie durch holographische Belichtung aufgebracht werden und weisen eine durchschnittliche Strukturgröße auf, die typischerweise in der Größenordnung des 10-100fachen der Wellenlänge liegt. Die Makrostrukturen sind zusätzlich mit Oberflächenstrukturen periodischer Abfolge moduliert - den sogenannten Mikrostrukturen -, die eine typische Periodenlänge von kleiner als 250 nm und eine typische Strukturtiefe von größer als 100 nm aufweisen. Aufgrund der rein statistischen Verteilung der Makrostrukturen erhält die Entspiegelungsschicht eine Oberflächenrauheit, durch welche die an der Oberfläche auftretende Strahlung vollständig diffus reflektiert wird. Diese diffus reflektierten Strahlungsanteile gelangen, bedingt durch die zusätzliche Mikrostrukturierung (hergestellt durch holographische Belichtung der Photoresistschicht), in destruktive Interferenz, wodurch die hemisphärischen Reflexionseigenschaften erheblich verbessert werden [39].

Industriell wird dieses Verfahren bereits eingesetzt. Die Firma *Autotype Ltd.*, Entwickler und Hersteller von Folien und chemischen Produkten, hat diese antireflektierende und entspiegelte Folie unter dem Namen *Autoflex MARAG<sup>®</sup>* (MothEye Anti-Reflection and Anti-Glare) eingeführt. Anwendungsbereiche sind u. a. Flachbildschirme, Oberflächen von Tastbildschirmen und Linsen für Mobiltelefone und PDAs.

<sup>1</sup> Antiglare-Struktur: Raue Oberflächenstruktur einer Oberfläche, die das einfallende Licht streut und dadurch die spekulare Reflektivität der Oberfläche reduziert.

<sup>2</sup> Summe aus spekularer und diffuser Reflexion

Mit der Herstellung stochastischer Mikrostrukturen, die ebenfalls einen „Mottenaugeneffekt“ aufweisen, beschäftigen sich u. a. die *Fachhochschule Heilbronn* und das *Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM*. Hier werden die Antireflexstrukturen durch das Aufdampfen von verschleiß- und hochtemperaturbeständigen keramischen Hartstoffschichten aus TiAlN (kubisches Kristallsystem) und TiO<sub>x</sub> (tetragonales Kristallsystem) erzeugt. Über diese PVD-Beschichtung (reaktives Kathodenzerstäuben) werden z. B. Prägestempel oder Spritzgießwerkzeuge aus gängigen Werkzeugmaterialien wie Stähle und Legierungen mit stochastischen Strukturen versehen. Durch gezieltes Kristallwachstum und geeignete Wahl der Depositionsparameter wird so die gewünschte Oberflächentopographie auf dem Werkzeugeinsatz realisiert. Charakteristisch sind die säulenförmigen selbstorganisierenden Oberflächenstrukturen, deren individuelle Säulen durch pyramidenförmige Spitzen gekennzeichnet sind. Die Form der Werkzeuge, von eben bis leicht gekrümmt, ist in bestimmten Grenzen frei wählbar. Durch Replikationstechniken, wie z. B. Spritzgießprozesse oder Heißprägen können diese Strukturen in Kunststoffkomponenten bzw. -oberflächen abgeformt werden und so eine deutlich sichtbare Entspiegelung bewirken. Abformversuche in PC (Polycarbonat) und PMMA haben eine Verringerung der spiegelnden Reflexion gegenüber glatten Kunststoffoberflächen im gesamten sichtbaren Spektralbereich gezeigt [3, 40, 41].

Die Herstellung eines Werkzeuges zur Schaffung optisch wirksamer Oberflächenstrukturen im sub- $\mu\text{m}$  Bereich wird ebenfalls in der Literatur beschrieben. Die Erzeugung der stochastischen Strukturen basiert auf einem mehrstufigen Herstellungsverfahren. Dabei wird die Trägeroberfläche des Werkzeuges mit einer Maske kontaktiert, in der Öffnungen mit Durchmessern im sub- $\mu\text{m}$  Bereich vorgesehen sind. Als Maske dient im einfachsten Fall eine Photoresist-Lackschicht, in die nach dem Aufbringen auf die Trägeroberfläche mit Hilfe geeigneter photolithographischer Belichtungstechniken, in Abhängigkeit vom Belichtungsmuster, Öffnungen beliebiger Größe und Verteilung einbelichtet werden. Anschließend wird die Trägeroberfläche samt Maske einem Beschichtungsprozess unterzogen, bei dem sich das Schichtmaterial auch durch die Öffnungen der Maske hindurch auf der Trägeroberfläche abscheidet. Nach Erreichen einer bestimmten Endstrukturhöhe wird die Maske von der Trägeroberfläche entfernt und anschließend der Beschichtungsprozess ohne Maske fortgeführt. Die unmittelbar nach dem Entfernen der Maske gebildeten Teiloberflächenstrukturen dienen hierbei als Wachstums- oder Kristallisationskeime für den weiteren Beschichtungsprozess, durch den bevorzugt an den Kristallisationskeimen eine Materialablagerung und weiteres Kristallitwachstum erfolgt. Mit Hilfe einer derartigen, jedoch sehr aufwendigen Beschichtung wird die Abformung der Oberflächenstruktur auf optische oder technische Oberflächen ermöglicht. Der Einsatz des Werkzeuges ist auch unter hohen Temperaturen möglich, wodurch Oberflächen sowohl aus organischen und als auch anorganischen Materialien, wie Glas, entspiegelt werden können [42].

Ein Verfahren, das ebenfalls auf einer Nanostrukturierung der Oberfläche beruht, ist unter dem Namen *AlCoStruct*<sup>a</sup> auf dem Markt eingeführt worden. Bei diesem patentierten reflexionsvermindernden Verfahren wird die Struktur mit Hilfe einfacher Präge-, Spritzguss oder Spritzprägetechniken auf die Oberfläche von Polymeren wie PMMA oder PC übertragen. Eine poröse Oxidschicht (Aluminiumoxid aufgrund der Härte), die durch anodische Oxidation gebildet und mit offenen Hohlräumen versehen ist, wird hierbei als Prägefläche eines Prägewerkzeuges eingesetzt. Die Ausbildung der offenen Hohlräume ermöglicht die Herstellung von Strukturen im Nanometerbereich. Es können Strukturweiten von  $\approx 30$  nm bis 600 nm realisiert werden. Die Hohlräume weisen eine Tiefe auf, die mindestens dem 0,5fachen des mittleren Durchmessers der Hohlräume (10 nm bis 500 nm)

entspricht. Auf diese Art werden in Polymeroberflächen sowohl nanoporöse Oberflächen als auch kleinste, nm-große Säulen erzeugt, die zu einer Verbesserung der Transmission führen. Die spektrale Lage der Entspiegelung kann aufgrund der einstellbaren Größe der Strukturen variiert werden. Für einen kontinuierlichen Produktionsprozess kann die o. g. poröse Oxidschicht auch in ein Spritzprägewerkzeug integriert werden. Die Strukturierung kann somit in einem Arbeitsgang mit dem Spritzguss hergestellt werden [43, 44]. Vorteilig ist auch die Unabhängigkeit von der Geometrie. Plane oder gewölbte Oberflächen bis zu Radien kleiner 1 mm scheinen problemlos möglich zu sein. Eine maximal strukturierbare Größe der Fläche ist nicht benennbar.

Eine Erfindung, die insbesondere bei Kraftfahrzeugen Anwendung finden soll - zur Vermeidung von Reflexionen an Windschutzscheiben und/oder Abdeckscheiben von Instrumenten auf dem Armaturenbrett - ist eine transparente Deckschicht aus Polyurethan mit einer reflexionsvermindernden regelmäßigen Oberflächenstruktur. Diese besteht aus einer regelmäßigen zweidimensionalen Gitterstruktur, welche auf einen lichtempfindlichen Film, z. B. Fotolack, mit monochromatischem Licht aufbelichtet wird. Durch die Entwicklung der belichteten Schicht bildet sich ein reliefartiges Gittermuster aus. Die Schichtdicke und die Entwicklungsbedingungen werden dabei so gewählt, dass eine Strukturtiefe erreicht wird, die einem Viertel der mittleren Wellenlänge des sichtbaren Lichtes entspricht. Von der hergestellten strukturierten Oberfläche wird anschließend eine metallische Negativform hergestellt, die als Gießunterlage bei der Herstellung der Deckschicht fungiert. Vorzugsweise dient als Deckschicht eine Folie, die auf das zu versehende Substrat aufgebracht wird. Dabei wird zuvor die Reaktionsmischung, bestehend aus verschiedenen trifunktionellen Komponenten, auf die Gießunterlage aufgetragen, die das Negativbild der gewünschten Oberflächenstruktur trägt. Die Folie wird nach dem Auspolymerisieren mit einer Klebeschicht versehen, anschließend von der Gießunterlage abgezogen und mit der Oberflächenstruktur nach oben auf das Substrat (transparente Platten oder Scheiben) aufgebracht [45]. Eine Information zum industriellen Einsatz dieses Verfahrens konnte durch Internet- und Literaturrecherchen nicht erbracht werden.

Auf einem Niederdruck-Plasmaverfahren beruht eine Methode zur Herstellung von stochastischen Antireflexstrukturen auf PMMA [4, 5]. Die Plasmabehandlung verändert dabei die Oberflächentopographie derart, dass es zur Ausbildung einer Nanostruktur kommt. Diese weist einen effektiven Brechzahlgradienten an der Probenoberfläche auf, wodurch exzellente Antireflexeigenschaften im sichtbaren Spektralbereich erzielt werden können. Mit der Erzeugung dieser stochastischen „Mottenaugenstruktur“ durch eine Plasmabehandlung beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

*Die aufgeführten Beispiele zu Methoden der Oberflächenentspiegelung zeigen, dass eine Vielzahl technischer Verfahren entwickelt und beschrieben wurden. Der industrielle Einsatz beschränkt sich allerdings auf nur wenige Techniken. Dazu zählt das Verfahren der holographischen Belichtung von Photoresist zur Erzeugung periodischer Mottenaugenstrukturen, welche vor allem zur Masterherstellung angewandt wird. Eine Abformung dieser Strukturen in PMMA durch Heißprägen wird bereits erfolgreich durch die Firma Fresnel Optics praktiziert. Die Kombination aus Antiglare und Mottenaugenstruktur, die als sog. MARAG<sup>®</sup>-Folie auf dem Markt ist, wird ebenfalls vielseitig eingesetzt. Auch das AlCoStruct<sup>®</sup>-Verfahren zeigt ein hohes Anwenderpotenzial, da der Strukturierungsprozess in einem Arbeitsgang mit dem*

*Spritzguss hergestellt werden kann. Ein vielversprechendes und für den industriellen Einsatz durchaus interessantes Verfahren ist die in dieser Arbeit vorgestellte Plasmabehandlung zur Erzeugung von Antireflexstrukturen auf PMMA. Die Herstellung einer Entspiegelung durch eine Plasmabehandlung wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.*

### **2.3 Materialeigenschaften, chemischer Aufbau und Verwendung von PMMA**

Erstmalig wurde in den Jahren 1877 und 1880 über die Polymerisation der Methacrylate berichtet. Doch bis zur ersten Verwendung der Polymethacrylate als Kunststoff vergingen noch über 50 Jahre. Es war *Röhm*, dem späteren Mitbegründer der Firma *Röhm & Haas*, vorbehalten, das Interesse für Entwicklungen auf dem Polymerisatgebiet für technische Zwecke zu wecken und den Anstoß für entsprechende Forschungsarbeiten zu geben. Die wesentlichen Untersuchungen bei der Firma *Röhm & Haas*, seit 1971 *Röhm GmbH*, begannen dazu im Jahr 1928. Mit dem im Jahr 1932 von *Crawford* (von der Imperial Chemical Industries (ICI)) entwickelten Verfahren zur Gewinnung von monomerem Ester, welches im Vergleich zu dem dahin bekannten Verfahren einfacher und schneller war, wurde eine wesentliche Voraussetzung für die ab 1935 einsetzende stürmische Entwicklung der Polymethacrylatkunststoffe geschaffen [46]. Bis heute ist dieses thermoplastische Material aufgrund seiner sehr hohen Lichttransmission sowie der geringen Dispersion beliebt und für (präzisions)optische Anwendungen wie optische Linsen, Fasern oder Displayabdeckungen hervorragend geeignet.

Bei der Verarbeitung des Polymethylmethacrylats im Spritzgussverfahren, das für thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe wichtigste Verfahren zur Herstellung von Formteilen, kann aufgrund der niedrigen erreichbaren Schmelzviskosität eine optische Anisotropie des spritzgegossenen Teils weitgehend vermieden werden. Aufgrund der großen Formfreiheit des Spritzgießens lassen sich eine Vielzahl von Oberflächen und Bauteilen aus PMMA herstellen. Auch ist die Abformung optischer Oberflächen sehr gut möglich. Die gute Formbarkeit führt zur Verwendung als Uhrgläser oder Schutzverkleidungen für Maschinen. Für optische Linsen und harte Kontaktlinsen spielen insbesondere auch die optischen Eigenschaften, das geringe spezifische Gewicht sowie die gute mechanische Bearbeitbarkeit (Schleifen, Polieren) eine bedeutende Rolle. Infolge seiner Geruchs- und Geschmacksneutralität eignet sich PMMA auch ausgezeichnet für Rohre in der Getränkeindustrie [46, 47]. Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften finden PMMA-Formmassen ebenso einen steigenden Einsatz im Fahrzeugbau. Neben bekannten Anwendungen wie Heckleuchten, Reflektoren und Tachoabdeckungen finden die Produkte mehr und mehr Verwendung in Lichtleitsystemen und nicht transparenten Fahrzeugteilen. Überdies hinaus reichen die Anwendungsfelder von PMMA auch in spezielle Einsatzgebiete, z. B. optische Bildplatten oder transparente Überdachungen von Gewächshäusern und Wintergärten, hinein [48].

PMMA ist als positives Resistmaterial<sup>3</sup> mit einer sehr hohen Ablationsrate gebräuchlich [49, 50]. Aufgrund dieser Eignung wird es insbesondere in der Mikroelektronik und der Mikrosystemtechnik für die Produktion von Strukturen im Mikro- und Submikrometerbereich und bei der Leiterplattenherstellung verwendet.

Wesentlicher Rohstoff für die Herstellung von PMMA ist Methacrylsäuremethylester bzw. Methylmethacrylat (MMA). Ausgangsprodukte für das Monomer MMA sind Aceton (aus Propylen), Blausäure (aus Erdgas und Ammoniak) und Methanol (siehe Abb. 7).

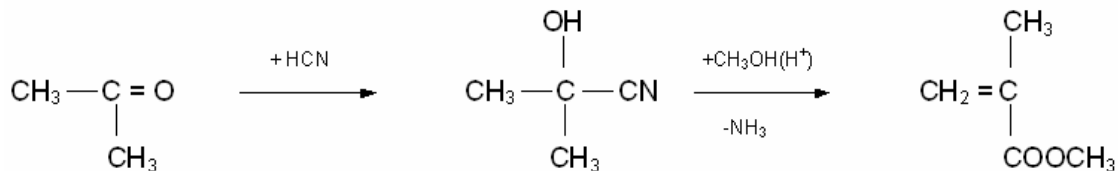


Abb. 7: Bildung von Methacrylsäuremethylester aus Aceton, Blausäure und Methanol [51].

Durch radikalische Polymerisation (Substanzpolymerisation<sup>4</sup>) und Zugabe von Initiatoren entsteht aus dem Monomer MMA das Polymerisat PMMA. Abb. 8 zeigt eine Struktureinheit im Makromolekül des Polymethylmethacrylats. Die Molekülkette enthält einen schwach polaren Teil mit relativ starr verbundenen CH<sub>3</sub>-Gruppen und einen stark polaren Teil, die Esterseitengruppen mit der charakteristischen Gruppierung -COOCH<sub>3</sub>. PMMA zählt zu den amorphen Thermoplasten, d. h. die Kettenmoleküle sind statistisch unregelmäßig angeordnet und es liegt in den Teilbereichen weder eine Nah- noch Fernordnung der Moleküle vor [48]. Dieser amorphe, glasartige Charakter der Polyacrylate ist durch die große Anzahl sperriger Methylestergruppen in der Molekülstruktur erklärbar.

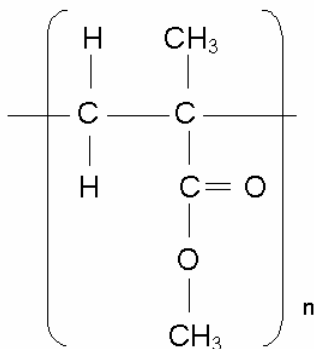


Abb. 8: Struktureinheit des PMMA.

Die Homogenität amorpher Polymere, d. h. das Fehlen von örtlichen Dichte-(Brechzahl-) Fluktuationen führt zur Unterdrückung der Lichtstreuung im Volumen und damit i. a. zu einer

<sup>3</sup> Als Photoresist bezeichnet man in der Regel ein strahlungsempfindliches Polymer, welches in Positiv-Resist und Negativ-Resist unterschieden werden kann. Durch UV-, Röntgen-, Ionen- oder Elektronenbestrahlung werden die Eigenschaften des Polymers verändert.

<sup>4</sup> Polymerisation von Monomeren in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder Verdünnungsmitteln. Die Reaktionsgemische enthalten also nur die reinen Monomere und die für den Start der Polymerisation erforderlichen Initiatoren oder Katalysatoren.

ausgezeichneten optischen Transparenz der amorphen Kunststoffe. Aus diesem Grund zeigt PMMA keine Trübung und Eigenfarbe und weist einen mittleren Transmissionsgrad für den sichtbaren Spektralbereich von 92% auf (Probendicke: 1 mm, senkrechter Lichteinfall, Abb. 9). Durch die geringe Neigung zu thermischen Degradations- und Oxidationsvorgängen müssen dem Kunststoff PMMA nur geringe Mengen an Additiven zugesetzt werden. Zusammen mit einem sehr hohen Polymerisationsgrad bzw. dem Fehlen absorbierender Funktionalitäten wird die Absorption des sichtbaren Lichts vernachlässigbar klein (Abb. 10). PMMA zeichnet sich weiterhin durch seine hervorragende Beständigkeit gegenüber Witterung und UV-Strahlung aus (UV - ultravioletter Spektralbereich) [47, 52].

Polymethylmethacrylat, das häufig einfach „Acryl“ genannt wird, ist zwar fest und starr, aber gleichzeitig spröde und kerbempfindlich. Seine Beständigkeit gegenüber Ermüdung und Lösungsmitteln ist jedoch nur gering. Obwohl es brennbar ist, kommt es bei seiner Verbrennung nur zu geringer Rauchentwicklung. Der Anwendungsbereich liegt i. a. unterhalb der Glastemperatur.

Wichtige Eigenschaften des PMMA sind in nachfolgender Tab. 1 aufgeführt. Die optischen Eigenschaften des Polymers sind im Speziellen in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

Tab. 1: Eigenschaften des untersuchten Kunststoffsubstrates PMMA nach Angaben des Herstellers [53]

Polymereigenschaften von PMMA	
Dichte	1,18 g/cm <sup>3</sup>
Wasseraufnahme	2%
Wärmeformbeständigkeit unter 1,8 MPa (nach DIN ISO 75)	95 °C
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	7 × 10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>
Brechungsindex $n_D$ (@ 589 nm)	1,491
Abbesche Zahl $n$	57,2

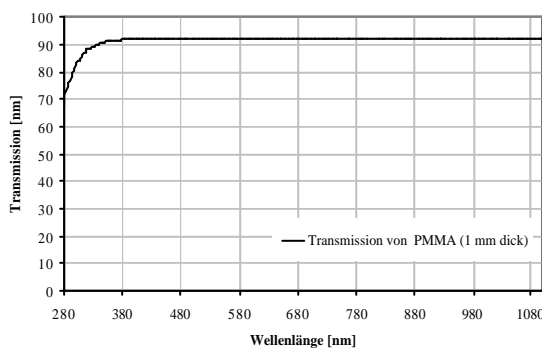


Abb. 9: Spektrale Transmission von PMMA (Probendicke: 1 mm) im Wellenlängenbereich 280 nm - 1100 nm (senkrechter Lichteinfall).

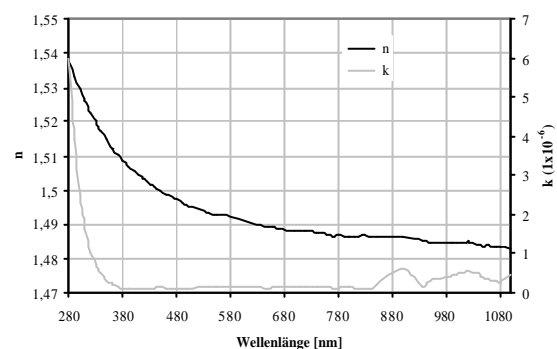


Abb. 10: Brechzahl- und Absorptionsverlauf von PMMA (Probendicke: 1 mm) im Wellenlängenbereich 280 nm - 1100 nm (senkrechter Lichteinfall).

## 2.4 Grundlagen der Niederdruck-(ND)-Plasmatechnik

In der Reihenfolge der Aggregatzustände der Materie fest – flüssig – gasförmig wird der vierte Aggregatzustand als Plasma bezeichnet. Bei einem Plasma handelt es sich um ein ionisiertes Gas, d. h. ein Gas, in dem sich neben den elektrisch neutralen Gasteilchen (Atome, Moleküle) geladene Teilchen (freie Elektronen und positive Ionen) befinden. Die Plasmateilchen stehen dabei untereinander in ständiger Wechselwirkung [21].

Das Plasma scheint nach außen hin neutral, da im Mittel die Anzahl der negativen Ladungen durch die Anzahl der positiven Ladungen je Volumeneinheit kompensiert wird. Diese Tatsache wird als Quasineutralität des Plasmas bezeichnet [54]. Das Vorhandensein frei beweglicher elektrischer Ladungsträger führt aber auch dazu, dass ein Plasma elektrisch leitend ist. Die Ladungsträger im Plasma lassen sich dabei durch elektrische und magnetische Felder beeinflussen (Lorentz-Kraft, Coulomb-Kraft).

Die am weitesten verbreiteten plasmabasierten Prozesse zur Oberflächenbehandlung beruhen auf der Anwendung von Niedertemperaturplasmen in einer Reaktivgasatmosphäre. Das Niedertemperaturplasma, auch Niederdruckplasma (kurz: ND-Plasma) oder „kaltes“ Plasma genannt, ist durch niedrige Drücke ( $p < 100 \text{ Pa} = 1 \text{ mbar}$ ) gekennzeichnet. Der Druck bestimmt über die mittlere freie Weglänge ganz wesentlich die Plasma- und damit die Anwendungseigenschaften. Die mittlere freie Weglänge  $l$  beschreibt die durchschnittliche Weglänge, die von einem Restgasatom oder -molekül ohne Zusammenstoß durchflogen wird. Die mittlere freie Weglänge ist dabei umgekehrt proportional zum Druck. Weiterhin ist die mittlere freie Weglänge auch gasart- und temperaturabhängig [55]. Für Luft bei  $20^\circ\text{C}$  gilt mit guter Näherung:

$$l = \frac{0,665}{p} \text{ [cm]}. \quad (4)$$

$l$	...	mittlere freie Weglänge [cm]
$p$	...	Restgasdruck [Pa]

D. h., bei  $0,665 \text{ Pa}$  beträgt die mittlere freie Weglänge  $1 \text{ cm}$  [56].

Während die Temperatur der Ionen und neutralen Gasteilchen im ND-Plasma annähernd der Raumtemperatur entspricht, kann die Temperatur (die kinetische Energie) der freien Elektronen durchaus einige Elektronenvolt (mehrere  $10\,000 \text{ K}$ ) betragen [57]. Dieser Zustand wird deshalb als Nichtgleichgewichtsplasma bzw. nichtthermisches Plasma bezeichnet. Durch diese Temperatureigenschaft ist der Einsatz von Niederdruckplasmen für die Modifizierung von temperaturempfindlichen Materialien, wie z. B. Polymere, möglich.

Bei thermischen Plasmen (Gleichgewichtsplasmen) hingegen befinden sich die Elemente im thermischen Gleichgewicht. Aufgrund der hohen Temperaturen, einige  $100 \text{ eV}$  (wobei  $1 \text{ eV}$  einer Temperatur von  $11\,600 \text{ K}$  entspricht), werden sie auch als „heiße“ Plasmen bezeichnet.

Im Zustand der Quasineutralität sind die positiven und negativen Ladungen je Volumeneinheit gleich groß, d. h.  $m_e = m_i \equiv m$  (unter der Annahme, dass nur einfach geladene Ionen vorliegen), wobei  $m$  die Trägerdichte, d. h. die Anzahl der Trägerpaare pro  $\text{m}^3$  bezeichnet. Die Plasmadichte eines kalten Plasmas liegt zwischen  $10^{15} \text{ m}^{-3}$  und  $10^{18} \text{ m}^{-3}$ .

Eine weitere Kenngröße ist der Ionisierungsgrad eines Plasmas. Dieser gibt an, wie viele der vorhandenen Neutralteilchen ionisiert sind, d. h. durch Ionisation Elektronen abgegeben haben.

Der Ionisationsgrad von Niedertemperaturplasmen ist meist sehr gering und liegt typischerweise unter  $10^{-4}$  [54].

Bei einem ND-Plasma wird die Ionisation durch Stöße hervorgerufen, die durch freie, im elektrischen Feld beschleunigte Elektronen, die auf Gasmoleküle treffen und diese positiv aufladen, erzeugt und aufrechterhalten werden. Im Ergebnis dieser primären Stoßprozesse und einer Vielzahl von Sekundärprozessen entstehen neben Ionen auch elektronisch angeregte Moleküle und Molekülfragmente sowie Ultraviolettstrahlung [58]. Bleibt die Energieeinkopplung aus, so erlischt das Plasma, d. h. es kommt zur Rekombination der positiven und negativen Ladungsträger. Ladungsträger können aber auch durch z. B. elektrisch leitende Wände verloren gehen. Um den permanenten Verlust ionisierter Teilchen zu kompensieren, müssen diese immer wieder neu erzeugt werden, was durch Stoßionisation geschieht. Sehr schnelle Elektronen sind beim Auftreffen auf ungeladene Teilchen in der Lage, Elektronen aus deren Atomhülle herauszuschlagen. Unter geeigneten Bedingungen läuft dann ein sogenannter Lawineneffekt ab, sofern nach dem Stoß aus einem vorhandenen Elektron zwei (plus ein positives Ion) entstehen. Dabei werden die Elektronen der Neutralteilchen auf höhere Energieniveaus angehoben. Kehren diese zurück in den Grundzustand, führt das zur Abstrahlung von elektromagnetischen Wellen in Form von charakteristischen Spektrallinien.

Zur Erzeugung einer Gasentladung kann prinzipiell jede Form der elektrischen Energie benutzt werden. Die verwendeten Verfahren werden entsprechend der Form der bereitgestellten Energie bezeichnet, z. B. DC- (*direct current* = Gleichstrom), RF- (*radio frequency*) oder MW- (*Mikrowellen*) Plasma.

Die bei einer Plasmabehandlung verwendeten Gase können in drei Kategorien eingeteilt werden:

- Edelgase (Ar, He, Ne)
- reaktive Gase (z. B. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. a.) und
- organische Gase (bei Plasmapolymerisationsprozessen).

Neben der Anwendung von Einzelgasen kommen aber auch Gasgemische zum Einsatz.



## 2.5 Wechselwirkungen eines ND-Plasmas mit Polymeroberflächen

Treffen im Plasma erzeugte Elektronen, Ionen, Neutralteilchen und Photonen auf eine Festkörperoberfläche, so werden vielfältige physikalische und chemische Prozesse induziert [21]. Somit können durch eine Plasmamodifizierung allgemein die Oberflächeneigenschaften von Festkörpern gezielt verändert werden (z. B. Benetzbarkeit, Entflammbarkeit, Adhäsion, Brechungsindex usw.). Für die Behandlung von Polymeren werden hauptsächlich Gasentladungen bei niedrigen Drücken eingesetzt [59]. Nach *Liston et al.* [60] kann die Einwirkung eines Plasmas in Abhängigkeit von der Plasmagaszusammensetzung und den Entladungsparametern folgende Effekte auf Polymeroberflächen erzeugen:

- Reinigung der Substratoberfläche und damit Entfernen organischer Verunreinigungen (Fette, Wachse, Öle) von der Oberfläche. Bei Zugabe von Sauerstoff wird das Plasma oxidierend eingestellt, so dass zusätzlich zur Plasmawirkung eine Oxidation stattfindet, welche die organischen Verbindungen in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O überführt.
- Abtragen oder Ätzen des Materials von der Oberfläche, was zum Aufrauen der Oberflächenstruktur oder auch zum Entfernen lose gebundener Oberflächenschichten (weak boundary layers) führt.
- Vernetzen oberflächennaher Moleküle, wodurch eine kohäsiv verfestigte Oberflächenschicht entsteht.
- Modifizieren der oberflächen-chemischen Struktur während der Plasmabehandlung oder nach dem Wiederaussetzen des behandelten Teils an Luft. Es kommt zur Veränderung der atomaren und molekularen Zusammensetzung einer dünnen Oberflächenschicht. In den meisten Fällen werden atomare Bestandteile aus dem Plasma angebonden.

Der molekulare Aufbau des Kunststoffes, die Art des Plasmas bzw. deren Anregungsfrequenz (DC, RF, MW), aber auch die Zusammensetzung der verwendeten Prozessgase bestimmen dabei, welcher dieser Effekte bei der Plasmabehandlung eines Polymers bevorzugt auftritt.

Die verschiedenen Plasmabestandteile tragen in unterschiedlicher Art und Wirkung zur Modifikation der Polymeroberfläche bei. Tab. 2 zeigt eine mögliche Einteilung der vorkommenden Plasmaspezies in Niederdruckplasmen unter der Angabe ihrer geschätzten charakteristischen Eindringtiefe sowie deren Wirkung auf die Polymeroberflächen.

Tab. 2: Plasmabestandteile und deren Wirkung in der Polymermodifikation nach [61]

Plasma- bestandteile	Kinetische Energie [eV]	Prozesse und verursachte Effekte im Polymer	Wechselwirkungs- tiefe
Ionen, schnelle Neutralteilchen	100 – 500	Elastische Kollisionen, Sputtern, chemische Reaktionen	2 nm – 5 nm
	~ 10	Sputtern von Adsorbaten chemische Reaktionen	Monoschicht
Elektronen	5 – 10	Nichtelastische Kollisionen, Oberflächendissoziation, Oberflächenionisation	~ 1 nm
Reaktive Neutralteilchen	thermische, 0,05	Adsorption, chemische Oberflächenreaktionen, Einbau funktioneller Gruppen, niedermolekulare (flüchtige) Produkte	Monoschicht
		Diffusion und chemische Reaktionen	Volumen
Photonen	> 5 (VUV)	Photochemische Prozesse	10 nm – 50 nm
	< 5 (UV)	Sekundäre Prozesse	µm Bereich

### 2.5.1 Effekte unterschiedlicher Plasmagasbehandlungen (bzw. Plasmagase)

Die Wechselwirkung der reaktiven Spezies eines ND-Plasmas mit der Substratoberfläche kann eine intensive Änderung der morphologischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche (Oberflächeneffekt) und der oberflächennahen Bereiche bis in eine Tiefe von  $\approx 5 \mu\text{m}$  (Tiefeneffekt) bewirken. Die Haupteigenschaften des behandelten Polymers bleiben dabei unverändert. Die Reaktionen auf der Festkörperoberfläche werden vorrangig durch die chemisch sehr aktiven Radikale initiiert und sind von der Art des eingesetzten Prozessgases abhängig (ätzgasspezifische Funktionalisierung). Die Tiefeneffekte dagegen werden durch die sehr energiereiche Plasma-Vakuum-UV-Strahlung hervorgerufen und können z. B. zu Vernetzung, Dehydrierung und Veränderung der Kristallinität führen [62].

Durch eine entsprechende Auswahl der Prozessgase lassen sich polare, funktionelle Gruppen auf der Kunststoffoberfläche mit spezifischen Eigenschaften erzeugen, wodurch u. U. eine nachhaltige Änderung der Anordnungen von Bausteinen und funktionellen Gruppen der Polymerkette an der Oberfläche bewirkt werden kann. Eine Anlagerung der polaren, gegebenenfalls reaktiven funktionellen Gruppen an der Polymeroberfläche ist relativ stabil, da zum einen die polaren Gruppen über  $\sigma$ -Bindungen an die Polymerkette gebunden sind. Zum

anderen haben die Segmente mit polaren Gruppen aus thermodynamischen Gründen das Bestreben, an der Oberfläche stabil zu verbleiben [63].

Aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Prozessgase sollen an dieser Stelle drei Gase, die auch in der hier vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, näher betrachtet, sowie deren Einfluss auf Polymeroberflächen dargestellt werden.

In Edelgasplasmen entstehen chemische Veränderungen (z. B. Vernetzung, sog. CASING-Effekt) auf der Substratoberfläche durch Stöße mit atomaren angeregten Spezies und Elektronen, unter Umständen auch durch Photonen. Das Argonplasma bewirkt (wie auch alle anderen Edelgasplasmen) allerdings keinen Einbau funktioneller Gruppen in die Polymeroberfläche, da die Argonatome nicht mit dieser reagieren können. Die aufgebrochenen Polymerketten rekombinieren und bilden neue Strukturen aus. Es können sich auf der Polymeroberfläche auch freie Radikale bilden, die z. B. beim Öffnen der Plasmakammer nach Beendigung des Prozesses mit dem Sauerstoff aus der Luft reagieren. Dieser Effekt kann sogar dazu führen, dass es zu einem größeren O<sub>2</sub>-Einbau im Argonplasma kommt als im Sauerstoffplasma [64]. Am Beispiel von Argon kann die Stoßwirkung der energiereichen Teilchen aus dem Plasma eine Entfernung von Atomen, Molekülen und Molekülbruchstücken aus der Polymeroberfläche bewirken (Sputtereffekt). Diese gelangen in den Gasraum und für das Kunststoffteil resultiert daraus ein Masseverlust. Andererseits führt die vom Plasma auf die Oberfläche übertragene Energie zum Aufbruch von Bindungen im oberflächennahen Bereich, dessen Tiefe von dem Durchdringungsvermögen der Energieträger abhängt. In diesen entsprechenden Haftplätzen werden Teilchen aus dem Gasraum angelagert (Adsorption). Sie bewirken eine Massezunahme der Probe [65].

Sauerstoff zählt zu den am häufigsten verwendeten Reaktivgasen. Im Sauerstoffplasma werden in erheblichem Maße atomarer Sauerstoff oder energetisch angeregte Sauerstoffmoleküle gebildet [65, 66]. Diese Sauerstoffatome bzw. -moleküle können Bindungen direkt aufbrechen und neue niedermolekulare Produkte bilden. Die Reaktionen spielen sich in den oberflächennahen Bereichen ab und führen sowohl zur Einlagerung von Molekülen als auch zur Bildung flüchtiger Verbindungen [67]. Atomarer Sauerstoff reagiert z. B. mit Wasserstoff und Kohlenstoff aus der Polymeroberfläche. Hierbei bilden sich als typische Reaktionsprodukte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Beides sind unter den gegebenen Vakuumbedingungen leicht flüchtige Gase, die mit dem durchlaufenden Gasstrom der Arbeitsgase aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Sauerstoffplasmen können z. B. auch zu einer verbesserten Benetzbarkeit führen, die hauptsächlich auf die Oxidation der unmittelbaren Oberfläche zurückgeführt wird. C–C- und C–H-Bindungen werden durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt, wodurch sich der Anteil polarer Gruppen auf der Oberfläche erhöht [68]. Solche sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, die in die Oberfläche eingebaut werden, sind z. B. Carbonyl- (-C=O), Carboxyl- (-COOH), Hydroxyl- (-OH) und peroxidische (=C–O–O– (H,R)) Gruppen [69]. Ein unerwünschtes Phänomen bei Einwirkung eines Sauerstoffplasmas ist die „Überbehandlung“ der Polymeroberfläche. Dies kann zu übermäßigen Bindungsbrüchen und Oxidationen führen, die sich in einer massiven Ausbildung von niedermolekularen Spezies („low-molecular-weight oxidized molecules“ (LMWOM)) widerspiegelt, welche als feste Trümmer oder flüssige Tröpfchen auf der Oberfläche zu erkennen sind [60]. Folglich erscheint die Oberfläche aufgeraut.

Neben Sauerstoff zählt Stickstoff zu den reaktiven Gasplasmen, die zur Modifizierung einer Polymeroberfläche genutzt werden. Durch eine Behandlung im N<sub>2</sub>-Plasma erhält man stickstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Oberfläche. Dies können z. B. Amine (-NH<sub>2</sub>, =NH, ≡N), Nitro- (-NO<sub>2</sub>, -NO) oder Nitrilverbindungen (-C≡N) sein [69]. Diese Gruppen

können zur Erhöhung der Polarität eines Substrates beitragen, wobei dieser Effekt kleiner als der im Sauerstoffplasma erreichbare ist [70]. Im Gegensatz zu Sauerstoff bewirkt Stickstoff ähnlich wie die Edelgase eine Vernetzung der Oberfläche.

### 2.5.2 Einfluss der VUV-Strahlung auf die Polymeroberfläche

Aufgrund von Rekombinationsprozessen, thermischer Strahlung der Ionen sowie der Abbremsung schneller Elektronen kann ein Niederdruckplasma sehr energiereiche elektromagnetische Strahlung emittieren. Die optischen Emissionen eines Plasmas sind vor allem von der Energie der Plasmaanregung als auch vom Plasmagas und dem Partialdruck abhängig und können sich bis in den Vakuum-UV-Bereich ( $\lambda < 180$  nm) erstrecken [59]. VUV-Photonen spielen in Wechselwirkung mit der Polymeroberfläche eine bedeutende Rolle [60]. Die hochenergetischen Photonen können in Tiefen von einigen 100 nm eindringen. Das sind deutlich höhere Eindringtiefen als beim Ionenbombardement, wo nur die ersten 1-2 Monolagen attackiert werden [71]. Die Wirkung von VUV-Strahlung auf Polymere ist von großer Bedeutung, da sich aufgrund der Strukturveränderungen bei einer Belichtung der Einsatz als Photoresist in der Lithographie und Halbleitertechnik anbietet [72].

Als „energiereich“ wird Strahlung mit  $\lambda < 350$  nm, d. h. einer Energie größer 3,5 eV angesehen, da diese im Bereich der Bindungsenergien organischer Bindungen (kovalent) liegt und somit photochemische Reaktionen hervorrufen kann [73]. Nach dem 1. photochemischen Grundgesetz von *Grotthus-Draper* ist aber nur die von einem Stoff absorbierte Strahlung photochemisch wirksam [74]. Um Bindungen in Kunststoffen zu spalten, muss Strahlung folglich genug Energie besitzen, und sie muss gleichzeitig auch von der entsprechenden Bindung (oder Bindungen in der Umgebung) absorbiert werden. Diese selektive Absorption ist der Grund für die spezifischen Reaktionen bei der Photodegradation von Kunststoffen im Vergleich zu thermischen Degradationsvorgängen. Die für die meisten organischen Polymere typischen C-C- und C-H-Bindungen haben ihr Absorptionsmaximum bei  $\lambda \sim 160$  nm bzw.  $\lambda \sim 80$  nm [75]; die C=O-Bindung des PMMA beginnt dagegen schon bei Wellenlängen  $< 200$  nm zu absorbieren [76].

Eine für die Auswirkungen der Bestrahlung wichtige Größe ist die Eindringtiefe der Strahlung in das Volumenmaterial des Kunststoffs. Die Eindringtiefe ist definiert als reziproker Wert des Absorptionskoeffizienten  $a$  des Polymers in den entsprechenden Wellenlängenbereichen und kann von wenigen Nanometern bis zu einigen Millimetern betragen. Aus dem *Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz*

$$\frac{I}{I_0} = e^{-a d} \quad \text{mit } a = \frac{4pk}{l} \quad (5)$$

geht zudem die Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Wellenlänge  $l$  der Strahlung hervor, d. h. kurzwellige Strahlung wird bei gleichem Absorptionsindex  $k(l)$  in einer geringeren Dicke  $d$  absorbiert. Die Eindringtiefe der Strahlung ist hierbei als Schichtdicke  $d = l/a$  definiert, nach der die Intensität  $I$  auf  $\frac{I_0}{e}$  abgefallen ist.

Strahlung im VUV-Bereich hat aufgrund der sehr hohen Absorptionskoeffizienten der meisten polymeren Werkstoffe in diesem Spektralbereich ( $\lambda < 180$  nm) eine Eindringtiefe von weniger

als 100 nm und kann durch die hohe Energieaufnahme dieses sehr dünnen absorbierenden Oberflächenbereiches Grenzflächenreaktionen wie Kettenspaltung, Vernetzung oder Oxidation verursachen [75].

Photochemische Reaktionen treten als Ergebnis der Aktivierung eines Makromoleküls durch energiereiche Strahlung auf. Reine Degradation (Kettenspaltung und/oder Vernetzung) tritt nur in einer inerten Atmosphäre auf. Bei Anwesenheit von Luft (Sauerstoff) findet die photooxidative Degradation statt. Der photooxidative Abbau von Polymeren, der Prozesse wie Photooxidation, Kettenspaltung, Vernetzung und Sekundärreaktionen einschließt, beinhaltet für die meisten Polymere folgende Abläufe [77]:

1. Aktivierung – Bildung der freien Radikale.
2. Ausbreitung – Reaktion der freien Polymerradikale mit Sauerstoff, Erzeugung von Oxy- ( $\text{PO}^\bullet$ ) und Peroxy- ( $\text{POO}^\bullet$ ) Radikalen und zusätzlichen Radikalen, die zu einer Kettenspaltung führen.
3. Abbruch – Reaktion von verschiedenen freien Radikalen miteinander, die zu einer Vernetzung führen.

Der freie Radikal-Mechanismus bei einer Sauerstoff-Plasmabehandlung umfasst im Allgemeinen folgende Schritte (Abb. 11). Wenn P als Polymer, d. h. Makromoleküle mit C- und C-H-Bindungen, definiert ist, dann:

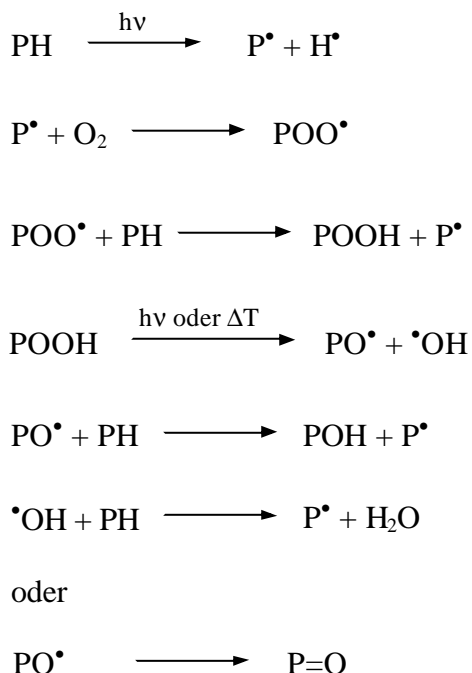


Abb. 11: Allgemeiner Mechanismus der Photooxidation [78].

Der Mechanismus der Photooxidation ist durch peroxydische Zwischenstrukturen gekennzeichnet. Wird ein Polymer mit UV-Licht (aus dem Plasma) bestrahlt, so spalten sich Wasserstoffatome von der Polymerkette ab, wodurch Alkylradikale entstehen, die das Vermögen besitzen, Sauerstoff anzubinden. Die dabei entstandenen Alkylperoxyradikale sind wiederum in der Lage, C-H-Bindungen zu spalten und durch Wasserstoffanlagerung zu

Hydroperoxyden zu werden. Hydroperoxyde sind energetisch instabil und absorbieren im gesamten UV-Bereich. Sie zerfallen daher bei Einwirkung von Licht oder Wärme sehr leicht unter Bildung von Radikalen, die weitere Sauerstoffmoleküle anbinden, Wasserstoff von Polymerketten abstrahieren oder zu Carbonylgruppen werden können.

Dieser Mechanismus ist für fast alle Polymere sowohl für die Photooxidation als auch für die thermische Oxidation gültig, allerdings unterscheiden sich die Aktivierungsschritte [77].

Die Oxidation durch Plasmaeinwirkung kann zum Abbau der Polymerkette führen und dabei kurzkettige (stark polare) Spalt- und niedermolekulare Produkte ( $\text{CO}_2$  und andere) erzeugen.

Beim Abbau des Polymers sind zwei Reaktionsmöglichkeiten zu unterscheiden: Depolymerisation und Kettenspaltung [79]. Bei der Depolymerisation werden vom Kettenende her die Grundbausteine in Form von Monomermolekülen nacheinander abgespalten. Die Depolymerisation ist daher die Rückreaktion der Polymerisation. Bei der Kettenspaltung hingegen zerfallen die Makromoleküle in unterschiedlich große Bruchstücke. Diese Reaktion ist die Umkehrung der Kettenverknüpfung.

### 2.5.3 Einfluss des Ionenbeschusses aus einem Plasma auf die Polymeroberfläche

Bei einer Plasmabehandlung von Polymeren ist der Einfluss hochenergetischer Teilchen kaum von den Effekten, die durch energiereiche Strahlung ausgelöst werden, zu trennen. Zur Untersuchung der Auswirkungen energiereicher Ionen eines Plasmas müssen daher Erkenntnisse, die mit anderen Behandlungsverfahren gewonnen wurden, hinzugezogen werden. Der Beschuss von Oberflächen mit Ionen ruft verschiedenartige Effekte hervor. Diese Vielfältigkeit beruht vor allem auf einer sehr breiten nutzbaren Skala der kinetischen Energie der Ionen von einigen 10 eV bis zu einigen 100 eV. Neben der Übertragung von Energie und Impuls auf den Festkörper lassen sich die Beschusstechniken darüber hinaus mit der Wirkung chemisch aktiver Spezies zur Eigenschaftsmodifizierung der Oberfläche oder des Volumens im Bereich der Eindringtiefe der Beschussionen zu einer noch größeren Anwendungsvielfalt kombinieren.

Ionenstrahlen haben, abhängig von ihrer Energie und Ionenspezies, eine im Vergleich zu Elektronen und Photonen sehr geringe Eindringtiefe in den Festkörper, und darüber hinaus auch lateral einen sehr begrenzten Wechselwirkungsbereich. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich Ionenstrahlen zum scharf lokalisierten Abtragen von beliebigen Oberflächenmaterialien [55].

Zu den verschiedenen Verfahren der Lithographie zählt auch das Strukturieren mittels Ionenstrahl. Der Polymerresist wird hierbei mit hochenergetischen Ionen beschossen, die, falls es sich um einen positiven Resist handelt, zu einem räumlich begrenzten Materialabtrag führen [80]. Ionenstrahlbehandlungen können auch zur Variation des Brechungsindex von Polymeren genutzt werden [81, 82]. Ein Ionenbeschuss von Polymeren kann ebenfalls zu chemischen Veränderungen, wie Kettenspaltung oder Vernetzung der Oberflächenschicht, führen [49, 83].

## 2.6 Wechselwirkungen von Niederdruckplasmen mit PMMA

In den nachfolgenden Ausführungen sollen Effekte diskutiert werden, die durch die Wechselwirkung mit Niederdruckplasmen beim PMMA – dem Kunststofftyp, der im Mittelpunkt dieser Arbeit steht – entstehen. Dabei soll speziell das Verhalten des PMMA bei verschiedenen Plasmaeinwirkungen untersucht werden, wobei vor allem Änderungen der Oberflächeneigenschaften von Interesse sind.

### 2.6.1 DC-, RF- und MW-Plasmabehandlungen von PMMA

Die Oberflächeneigenschaften von PMMA lassen sich durch Plasmabehandlungen in unterschiedlicher Art und Weise beeinflussen.

Verschiedene Arbeiten beschreiben Plasmabehandlungen, die speziell zur Haftverbesserung von dielektrischen und metallischen Schichten auf PMMA entwickelt wurden [84, 85, 86, 87]. PMMA, das für seine schlechte Schichthaftung bekannt ist, kann z. B. durch eine Modifizierung der Oberfläche in einem speziell entwickelten H<sub>2</sub>O-Glimmentladungsplasma günstige Oberflächeneigenschaften erhalten [88]. Mit einer speziellen Ar/H<sub>2</sub>O-Plasmabehandlung konnte die Molekülstruktur des PMMA in einem breiten Oberflächenbereich so verändert werden, dass deutliche Bandenverschiebungen in einem FTIR-ATR-Spektrum sichtbar wurden (FTIR = Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie, ATR = Attenuated Total Reflection). Durch diese Vorbehandlung wird die freie Oberflächenenergie signifikant erhöht. Eine deutliche Verbesserung der Hafteigenschaften wird dabei auf die hydrophilen Oberflächeneigenschaften, für welche die neuen OH-Funktionalitäten verantwortlich sind, zurückgeführt. Weiterhin zeigte die chemische Analyse, dass nach der DC-Plasmabehandlung ein Verlust der Ester-CH<sub>3</sub>-Funktionalitäten (O-CH<sub>3</sub>, C=O, C-O) zu verzeichnen war, während neue CH<sub>2</sub>- und OH-Signale detektiert wurden. Der Anstieg des CH<sub>2</sub>-Signals deutet dabei auf einen Abbau der PMMA-Seitenkette mit Vernetzungseffekten in der modifizierten Schicht hin. Das mit dem H<sub>2</sub>O-Glimmentladungsplasma modifizierte PMMA zeigte weiterhin eine von  $n = 1,49$  auf  $n = 1,63$  erhöhte Brechzahl [84, 85]. Auch *Lian et al.* [86] konnten durch eine Glimmentladungsbehandlung mit Luft als Plasmagas eine haftfeste Beschichtung von SiO<sub>2</sub> erzielen. Die Oberflächenmodifikation geht dabei mit einer Erhöhung der Oberflächenenergie von PMMA einher. Dass die chemische Struktur der PMMA-Oberfläche durch diese Behandlung modifiziert wurde, konnte durch XPS-Analysen (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) bestätigt werden. Diese zeigten eine Zunahme der C-C- und C-H-Anteile, während die funktionellen Gruppen der Estergruppe (C-O und O=C-O) in ihrer Häufigkeit abnahmen. Neuentstandene Funktionalitäten wurden ebenfalls detektiert, dabei handelt es sich um an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff in Form von O-C-O oder C=O. Eine Zunahme von OH-Gruppen in der Polymerkette wurde darüber hinaus festgestellt. *Duchatelard et al.* [87] führten RF-Plasmabehandlungen auf PMMA durch, um die Oberfläche zu glätten und die Oberflächenenergie zu erhöhen. Dabei wurde mit abnehmender Rauheit des Substrats eine Zunahme der Haftung von RF-gesputterten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf PMMA gefunden, womit sie die Oberflächenvergrößerung als Einflussgröße auf die Haftfestigkeit ausschließen konnten.

Mehrere Autoren konnten ebenso wie *Schulz* [84, 85] auch in ihren Arbeiten nach einer ECR-MW-Plasmabehandlung unter Verwendung von Edelgasen (z. B. Argon) und bei Zugabe von Sauerstoff einen Abbau der Estergruppen beobachten. Dabei wird die Abspaltung der Estergruppen auf die Wirkung niederenergetischer Ionen ( $< 10$  eV) zurückgeführt [83, 89]. Dieser Seitenkettenabbau führt zu einer Abnahme der polaren Komponenten und somit auch zur Verminderung einer haftfesten Verbindung zwischen der Oberfläche und der anorganischen Schicht.

Eine  $O_2$ -Plasmabehandlung von PMMA wurde in [90] durchgeführt. Dabei wurde eine Verringerung des Kontaktwinkels auf unter  $20^\circ$  (unbehandeltes PMMA:  $\approx 65^\circ$ ) festgestellt. Diese verbesserte Benetzbarkeit scheint ein Hinweis auf die Zunahme der polaren Gruppen an der PMMA-Oberfläche zu sein. Auch nachträglich durchgeführte XPS-Untersuchungen zeigten, dass der Anteil von sauerstoffhaltigen Kettensegmenten (C–O und O=C–O) in oberflächennahen Regionen signifikant höher ist.

Einer Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch ein  $O_2/H_2O$ - bzw.  $H_2O$ -(RF)-Plasma widmete sich *Vargo* [91]. Untersuchungen der modifizierten Oberfläche zeigten, dass eine Anbindung sauerstoffhaltiger Gruppen immer über eine Abspaltung der Methylestergruppe oder Hauptkettenbrüche verläuft. Diese Ergebnisse werden durch *Hook* und *Gardella* [92] bestätigt, die zur Modifikation ein  $H_2O/Ar$ -(RF)-Plasma einsetzen. In Abhängigkeit der verwendeten Plasmagase kann es dann unter bestimmten Bedingungen zu einer Vernetzung der Kettenbruchstücke im Oberflächenbereich kommen.

Topographieänderungen nach einer RF-Plasmabehandlung werden durch *Collaud et al.* in [93] beschrieben. Die Einwirkung eines Edelgasplasmas auf PMMA bewirkt hier die Bildung von makroskopisch wurmartigen Strukturen in einer Größenordnung von 50 nm – 100 nm. Diese werden durch mögliche Aufschmelzprozesse begründet, die Bindungsbruch und Ätzeffekte zur Folge haben. Die chemische Analyse des modifizierten PMMA zeigt weiterhin eine Degradation der Estergruppen. Laut *Groening et al.* [83, 89] konnte durch XPS-Untersuchungen gezeigt werden, dass die Ionen eines Ar-Plasmas für die chemische Modifikation des PMMA, d. h. einem Estergruppenabbau, verantwortlich sind. Mittels XPS-Analyse wurde nachgewiesen, dass der Anteil der C–O- und C=O-Funktionalitäten der Estergruppe (O–C=O) mit zunehmender Ionendosis vermindert wird. Dabei werden die O-Funktionalitäten des Esters in der Reihenfolge ihrer Polarität abgebaut, höhere Polarität zuerst. Weiterhin wird angedeutet, dass die Degradation der Estergruppen in einem Zwei-Schritt-Prozess geschieht, der über einen instabilen Zwischenzustand - durch Interaktion des Plasmaions mit der Carbonylgruppe - zu einem Elektronentransfer von der benachbarten C–C-Bindung führt und letztendlich in einer Abspaltung der gesamten Seitenkette vom PMMA resultiert (Abb. 12). Die Hauptkette liegt dann in einem chemischen Zustand vor, der ähnlich dem des Polypropylen (siehe Abb. 13) ist.





Bestrahlung zurückzuführen ist. Der Degradationsmechanismus hängt dabei stark von der Wellenlänge ab. D. h., Photonen mit Energien  $< 8,5$  eV ( $\lambda > 145$  nm) beeinflussen vor allem die Seitengruppen, während höherenergetische Photonen die Hauptkette schädigen. Weiterhin zeigt PMMA eine höhere Empfindlichkeit für  $115 \text{ nm} < \lambda < 125$  nm im Vergleich zu  $125 \text{ nm} < \lambda < 170$  nm und  $170 \text{ nm} < \lambda < 300$  nm (mehr als eine Größenordnung im letzteren Fall) [97]. Wechselwirkt das Polymer zusätzlich in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre mit der VUV-Strahlung, werden noch höhere Ätzzraten erzielt [96]. Durch ellipsometrische Messungen wurde weiterhin ein Anstieg des Brechungsindex um bis zu 2% festgestellt. Das Polymer zeigte unter VUV-Bestrahlung die höchste Brechzahlzunahme. Dies bestärkt die Annahme, dass sich eine vernetzte oberflächennahe Schicht auf dem VUV-bestrahlten Polymer ausgebildet hat. Außerdem wurde mittels XPS-Untersuchungen ein Verlust der Estergruppen festgestellt, was im Zusammenhang mit dem Abbau der oberflächennahen sauerstoffhaltigen Gruppen steht.

Auch *Wertheimer et al.* [73] konnte in seinen Untersuchungen zeigen, dass PMMA verglichen mit anderen Polymeren (Polypropylen, Polystyren) eine hohe Ätzrate aufweist. Mit Erhöhung der Leistungsdichte (pro Fläche eingestrahlte Strahlungsleistung) der VUV-Strahlung steigt auch die Ätzrate für alle untersuchten Polymeren an. Es konnte wie bei *Fozza* gezeigt werden, dass ein Ätzeffekt auf PMMA unter dem Einfluss der VUV-Strahlung auftritt, dieser kann durch die Anwesenheit von Sauerstoff weiter verstärkt werden.

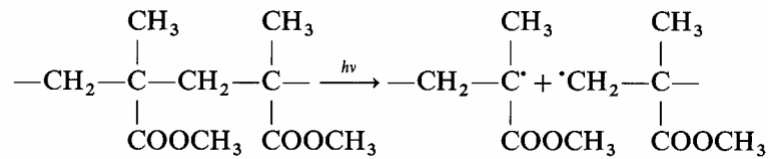
*Choi et al.* [98] verglichen in ihren Untersuchungen das Reaktionsverhalten von PMMA unter VUV-, Röntgen-, Elektronen- und Protonenbestrahlung. Dominierende Effekte bezüglich der chemischen Zusammensetzung des PMMA waren hierbei die Abspaltung der Estergruppen unter Bildung von Doppelbindungen sowie die Spaltung der Polymerhauptkette. Zu dem Ergebnis einer Abspaltung der Estergruppen kommt auch *Bityurin* [99]. Bei der Einwirkung eines Nd:YAP-Lasers, dessen korrespondierende Wellenlänge ( $\lambda = 216$  nm; entspricht der fünften Harmonischen<sup>5</sup> eines Nd:YAP-Lasers) dem Absorptionsmaximum der Estergruppen im PMMA sehr nahe ist, kommt es unter Vakuumbedingungen zu einer Seitenkettendegradation im Polymer. Die Detektion einer höheren Ätzrate an Luft schreibt er einer zusätzlichen photochemischen Aufspaltung der Oxidationsprodukte zu. Weitere Untersuchungen der Photodegradation von PMMA unter der Einwirkung von UV-Lasern beschreiben noch eine Zerlegung der abgespaltenen Estergruppe in niedermolekulare bzw. gasförmige Substanzen [100, 101].

In *Rabek* [77] werden verschiedene Möglichkeiten des PMMA-Abbaus durch Photodegradation beschrieben. Einerseits kann eine homolytische Spaltung der Hauptkette eintreten, andererseits können die Esterseitengruppen oder die Methylseitengruppe abgespalten werden (Abb. 14). Die Abspaltung der Esterseitengruppen kann dabei auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. So kann es nach dem Seitenkettenbruch zur Ausbildung von Radikalen in Form von  $\bullet\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}\bullet$  und  $\bullet\text{CH}_3$  kommen (in Abhängigkeit von der Position der Kettenspaltung), die mittels der ESR (Elektronen-Spin-Resonanz) nachgewiesen wurden.

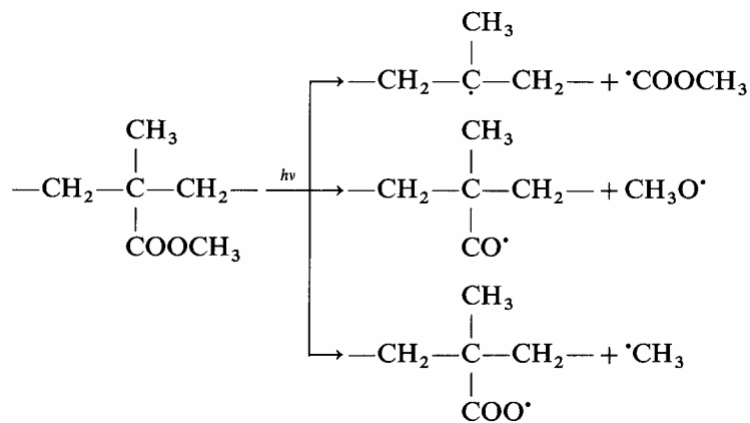
---

<sup>5</sup> ganzzahliges Vielfaches einer bestimmten Grundfrequenz

1. Zufällige homolytische Spaltung des Polymergerüsts [102, 103]:



2. Photolyse der Esterseitengruppen:



3. Photolyse der Methylseitengruppe:

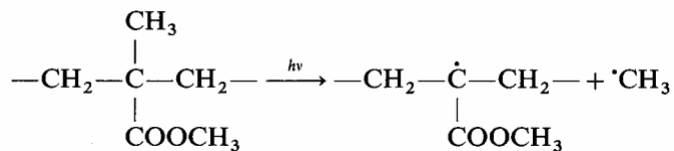


Abb. 14: Schematische Darstellungen der Photodegradation von PMMA [77].

Die Mechanismen der Photodegradation und -oxidation für PMMA umfassen weiterhin  $\beta$ -Spaltung und Norrish-Typ I und II-Reaktionen [77, 104].

Neben den beschriebenen Mechanismen zum Kettenabbau des PMMA könnte auch ein Polymerabbau in Form einer Depolymerisation auftreten. Eine Depolymerisation von inaktiven Makromolekülen tritt allerdings nicht ohne weiteres auf. Für den Start der Reaktion muss eine Aktivierung erfolgen, z. B. durch homolytische Bindungsspaltung. Im Fall von PMMA kann diese Bindungsspaltung an den Endgruppen erfolgen, da sich dort homolytisch leicht spaltbare Bindungen in Nachbarschaft zur endständigen Doppelbindung befinden (Abb. 15). Dabei entstehen stabilisierte Allylradikale.

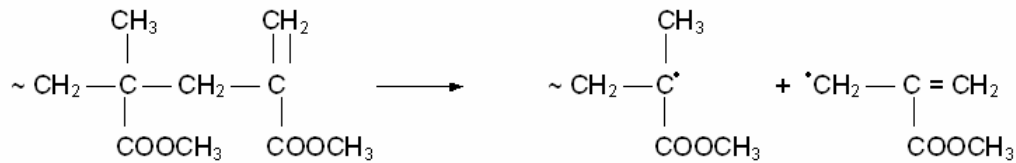


Abb. 15: Bindungsspaltung an den Endgruppen beim PMMA [79].

Die bei der homolytischen Bindungsspaltung an den Makromolekülen gebildeten Radikalstellen sind die Startzentren für die Depolymerisation (Abb. 16). Erfolgt die Depolymerisation in einem offenen System, wo das Monomer (hier: MMA) ständig abgeführt werden kann, dann verläuft die Reaktion so lange, bis das aktivierte Makromolekül vollständig in Monomeres umgewandelt ist oder es zu einem Reaktionsabbruch (z. B. Deaktivierung mit einem anderen Radikal) kommt.

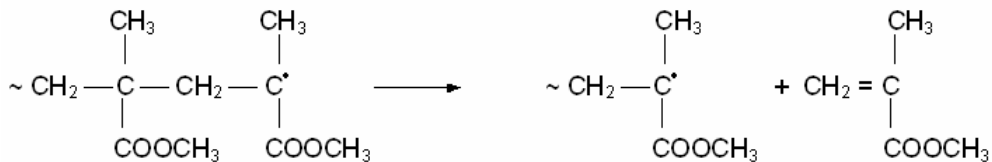


Abb. 16: Depolymerisation von PMMA [79].

Der Rückstand des Polymers, dessen Menge mit zunehmender Depolymerisationszeit immer kleiner wird, weil laufend Monomer freigesetzt wird, behält aber stets den ursprünglichen Polymerisationsgrad. Bei der Kettenspaltung hingegen bauen die entstehenden Bruchstücke nicht vom Kettenende ab; sie zerfallen im weiteren Verlauf der Reaktion in noch kleinere Teile. Dadurch sinkt der Polymerisationsgrad des Ausgangsproduktes ab, ohne dass Monomer dabei gebildet wird.

Zwischen den hier dargestellten Extremfällen des Abbaus durch Depolymerisation oder Kettenspaltung gibt es auch Polymere bei denen beide Prozesse nebeneinander ablaufen.

### 2.6.3 Modifizierung von PMMA durch Ionenbeschuss

In der Ionenstrahlolithographie und für Anwendungen in der Halbleiterherstellung wird PMMA aufgrund seiner sehr hohen Strahlungsempfindlichkeit bezüglich Kettenspaltung und Abspaltung der Seitengruppen (C=O, O-C=O) vorzugsweise eingesetzt [105]. *Groening et al.* [83] zeigten in Vergleichsuntersuchungen zwischen einer Niederdruckplasma- und einer Ionenstrahlbehandlung von PMMA, dass die Abspaltung der Estergruppe auch hier den dominierenden Degradationseffekt darstellt und quantitativ auf die Wirkung niederenergetischer Ionen (< 10 eV) zurückzuführen ist.

In der Literatur werden verschiedene Methoden der Ionenstrahlbehandlungen von PMMA-Oberflächen beschrieben, wobei unterschiedliche Ionendichten und -energien zum Einsatz kommen. Bei der Ionenimplantation, einem Verfahren, das z. B. zur Änderung des Brechungsindex von PMMA eingesetzt wird, werden Ionen von inerten Gasen mit

Ionenenergien zwischen 100 keV und 1 MeV verwendet [82]. Die Erhöhung der Brechzahl wird mit dem Verlust von flüchtigen Komponenten (vor allem  $O_2$ ) durch den Beschuss und der damit zusammenhängenden Verdichtung des Materials begründet. Es kommt zur Bildung von Doppelbindungen an den Positionen der abgespaltenen Seitengruppen.

Die chemische Modifikation der PMMA-Oberfläche ist auch von der Ionenfluenz (pro Fläche [ $cm^{-2}$ ] auftreffende Ionen) abhängig. Sowohl *Licciardello et al.* [49] als auch *Pignataro et al.* [106] fanden dabei heraus, dass beim Ionenbeschuss einer PMMA-Oberfläche mit einem Helium- bzw. Argonionenstrahl in Abhängigkeit von der Ionenfluenz unterschiedliche Effekte erzielt werden können. Während bei kleinen Ionenfluenzen das PMMA-typische Verhalten zur Kettenspaltung überwiegt, wurde bei höheren Fluenzen eine Vernetzung der Oberfläche beobachtet. Aus dem ursprünglich positiven wird demzufolge ein negatives Resistmaterial. Der Haupteffekt des Bombardements ist dabei vor allem die Verringerung der Konzentration der O-Atome und der an Sauerstoff gebundenen C-Atome ( $CH_3-O-$ ). Schlussfolgernd scheint die Energie, die durch das bombardierende Ion im Polymer frei wird, zur Aktivierung der chemischen Vorgänge genutzt zu werden, die zum Verlust von  $-COOCH_3$ -Fragmenten aus der Seitenkette führen. Dieser Verlust der Esterfunktionalitäten ist mit der Bildung von flüchtigen Spezies nach der Ionenstrahlung verbunden. Zu den wichtigsten Spezies, die aus dem bombardierten PMMA austreten, zählen  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HCOOCH_3$  und  $H_2$ . Dieses Phänomen wandelt die Oberflächenschicht des Polymers allmählich in einen Zustand um, der ein polyolefin-ähnliches Verhalten aufweist, d. h. in ein Polymer, bei dem die Vernetzungseffizienz stärker ist als der Spaltungsgrad.

Eine weitere Methode zur Ionenbehandlung von Polymeren ist das Ionenätzen (IBE). Der Hauptunterschied dieses Verfahrens zur Ionenimplantation ist die geringe Energie der Ionen, die 1 keV und weniger beträgt. Die geringere Ionenenergie führt nur zu einer Modifikation einer dünnen Subsurface-Schicht des Polymers. So wird in [80] nach einem Argon-Ionen-Bombardement mit Energien von 250 eV eine veränderte PMMA-Oberflächentopographie in Form von Wellenstrukturen und Blasen beobachtet. Laut *Koval* [80] verursacht das IBE auf dem Polymer eine Schichteinteilung der Subsurface-Schicht. Die oberste Schicht besteht demnach aus graphitisiertem Material, die darunter liegende Schicht weist einen vernetzten Zustand auf und wird durch eine niedermolekulare Schicht vom unveränderten Polymermaterial getrennt. Weiterhin wurde nach einem Argon-Ionen-Bombardement mit Energien von 500 eV bis 1000 eV eine erhöhte Leitfähigkeit des PMMA festgestellt.

In [90] wurden PMMA-Substrate mit einem 1 keV  $O_2^+$ -Ionenstrahl behandelt. Nach dem  $O_2^+$ -Bombardement wurde durch die XPS-Analyse eine deutliche Abnahme der polaren Gruppen (C–O, O=C–O) festgestellt. Obwohl der Beschuss mit keV-Ionen nicht exakt die Wechselwirkung zwischen Ion und Oberfläche während einer Plasmabehandlung nachbilden kann, scheint das Ausmaß der Modifikation, selbst für diese sehr geringe Ionendosis ( $10^{16} cm^{-2} O_2^+$ ), eine Vorstellung über die Schwere dieses Abbauprozesses zu geben.

### 2.6.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Tab. 3 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die wichtigsten Veröffentlichungen zu PMMA im Zusammenhang mit Plasmabehandlungen und Ionenstrahlbehandlungen.

Tab. 3: Überblick zu verschiedenen Plasmabehandlungen sowie Ionen- bzw. Ionenstrahlbehandlungen und deren Auswirkungen auf PMMA

Art der Behandlung	Initiierte Veränderungen auf der PMMA-Oberfläche und deren Auswirkungen	Literatur
Glimmentladung mit Luft als Plasmagas  Arbeitsdruck: 1,33 Pa	<u>Oberflächenenergie:</u> - Erhöhung <u>Schichtherstellung:</u> - haftfeste Beschichtung von SiO <sub>2</sub> <u>Chemische Effekte:</u> - Zunahme der C–C- und C-H-Anteile - Verminderung von C–O und O=C–O - Detektion neuer Intensitäten - Zunahme von OH-Gruppen in der Polymerkette	[86]
O <sub>2</sub> -Plasma  Arbeitsdruck: k. A.	<u>Oberflächenenergie:</u> - Erhöhung <u>Chemische Effekte:</u> - Zunahme der polaren Gruppen (der Anteil von sauerstoffhaltigen Kettensegmenten (C–O und O=C–O) ist in oberflächennahen Regionen signifikant höher)	[90]
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O- bzw. H <sub>2</sub> O-(RF)-Plasma, H <sub>2</sub> O/Ar-(RF)-Plasma  Arbeitsdruck: (20–30) Pa [91] (17–30) Pa [92]	<u>Chemische Effekte:</u> - Anbindung von sauerstoffhaltigen Gruppen verläuft immer über eine Abspaltung der Methylestergruppe oder Hauptkettenbrüche - in Abhängigkeit der verwendeten Plasmagase kann es unter bestimmten Bedingungen zu einer Vernetzung der Kettenbruchstücke im Oberflächenbereich kommen	[91, 92]
H <sub>2</sub> O-Glimmentladung  Arbeitsdruck: 4,0 Pa	<u>Chemische Effekte:</u> - hoher Anteil von Methylen- und Hydroxylgruppen - teilweiser Abbau der C–O- und C=O-Gruppen <u>Opt. Eigenschaften:</u> - von n = 1,49 auf n = 1,63 erhöhte Brechzahl	[85]
CO <sub>2</sub> -(RF)-Plasma  Arbeitsdruck: 1,0 Pa	<u>Oberflächenenergie:</u> - Erhöhung <u>Schichtherstellung:</u> - verbesserte Haftung von gesputterten Metallschichten <u>Topographie:</u> - Glättung der Oberfläche	[87]
verschiedene RF-Plasmen (Ar, He, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> )  Arbeitsdruck: 1×10 <sup>-1</sup> Pa	<u>Chemische Effekte:</u> - jede durchgeführte Plasmabehandlung führt zur Abnahme des O <sub>2</sub> -Anteils im Polymer - C=O-Bindungen werden dabei stärker abgebaut als die C-O-Bindungen - die Estergruppe werden als flüchtige Verbindungen entfernt, die übrigen Monomere weisen ein polyolefinähnliches Verhalten auf	[94]
Ar-(ECR-MW)-Plasma  Arbeitsdruck: 1×10 <sup>-1</sup> Pa	<u>Chemische Effekte:</u> - Anteil der C–O- und C=O-Funktionalitäten der Estergruppe (O–C=O) wird mit zunehmender Ionendosis vermindert - Degradation der Estergruppen erfolgt in einem Zwei-Schritt-Prozess - Ionen eines Ar-Plasmas sind für Estergruppenabbau verantwortlich	[83, 89]

Ar/H <sub>2</sub> O-(DC)-Plasma  Arbeitsdruck: 4,0 Pa	<u>Oberflächenenergie:</u> - Erhöhung <u>Chemische Effekte:</u> - Verlust der Ester-CH <sub>3</sub> -Funktionalitäten - Detektion von neuen CH <sub>2</sub> - und OH-Signalen - Anstieg des CH <sub>2</sub> -Signals deutet auf einen Abbau der PMMA-Seitenkette mit Vernetzungseffekten der modifizierten Schicht	[84]
He-(RF)-Plasma  Arbeitsdruck: 3,0 · 10 <sup>-2</sup> Pa	<u>Topographie:</u> - Bildung makroskopisch wurmartiger Strukturen <u>Chemische Effekte:</u> - mögliche Aufschmelzprozesse könnten die Ursache sein, mit Bindungsbruch und Ätzeffekten zur Folge - Degradation der Estergruppe durch Plasmaionen	[93]
Ionenbeschuss; 5 keV Ar <sup>+</sup>	<u>Chemische Effekte:</u> - Verringerung der Konzentration der O-Atome und der an Sauerstoff gebundenen C-Atome - PMMA wird in polyolefin-ähnlichen Zustand umgewandelt	[106]
Ar-Ionenbeschuss; 250 eV, (500 eV... 1000 eV)	<u>Topographie:</u> - Wellenstrukturen und Blasen <u>Chemische Effekte:</u> - Schichteinteilung der Subsurface-Schicht - oberste Schicht ist graphitisiert → darunter liegende vernetzte Schicht → niedermolekulare Schicht → unverändertes Polymermaterial <u>Sonstiges:</u> - Leitfähigkeit des PMMA nach einem Ar-Ionen-Beschuss mit Energien von 500 eV bis 1000 eV	[80]
Ionenbeschuss mit 200 keV He <sup>+</sup> ; 400 keV Ar <sup>2+</sup>	<u>Chemische Effekte:</u> - in Abhängigkeit der Ionenfluenz kommt es zu unterschiedlichen Effekten: - kleine Fluenzen – Kettenspaltung; - höhere Fluenzen – Vernetzung der Oberflächenschicht → Umwandlung von positiven in negativen Resist - Verringerung der Konzentration der O-Atome und der an Sauerstoff gebundenen C-Atome (CH <sub>3</sub> -O-) - Verlust der Esterfunktionalitäten → Bildung von flüchtigen Spezies - Umwandlung der Oberflächenschicht in einen polyolefin-ähnlichen Zustand	[49]
verschiedene Ionen (He, Ne, Ar, Kr, Xe); 100 keV ... 380 keV	<u>Chemische Effekte:</u> - PMMA und Materialien mit Seitenketten, die C=O Gruppen enthalten, sind bei weitem empfindlicher gegenüber Ionenbestrahlung <u>Opt. Eigenschaften:</u> - Erhöhung des Brechungsindex von PMMA durch Ionenbombardement	[82]
O <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Ionenstrahl; 1 keV	<u>Chemische Effekte:</u> - deutliche Abnahme der polaren Gruppen (C-O, O=C-O)	[90]
N-14-Ionen; 100 keV ... 350 keV	<u>Chemische Effekte:</u> - Bildung neuer CH- und COH-Gruppen an PMMA <u>Opt. Eigenschaften:</u> - Erhöhung des Brechungsindex von PMMA durch Ionenbombardement	[105]

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, können die Auswirkungen auf dem Kunststoff PMMA sehr vielseitig sein. So resultiert in vielen Untersuchungen die Wechselwirkung des Plasmas bzw. der Ionen mit der PMMA-Oberfläche in einem Abbau der Esterseitengruppe, d. h. eine Verminderung der Sauerstoff-Funktionalitäten. Eine Aussage darüber, welche Spezies des Plasmas für diese chemische Modifikation verantwortlich sind, wird jedoch nur in sehr wenigen

Fällen getroffen. Aufgrund der sehr hohen Strahlungsempfindlichkeit bezüglich Kettenspaltung und Abspaltung der Seitengruppen sind diese Effekte hier dominierend. Bei den diskutierten Ionenbehandlungen darf die Anwesenheit der VUV-Photonen nicht vernachlässigt werden. Deshalb lassen sich die in 2.6.3 diskutierten Phänomene nur im Zusammenhang mit denen in 2.6.2 interpretieren.

Unter bestimmten Bedingungen führt eine Ionenstrahlbehandlung bzw. ein Ionenbeschuss auf PMMA auch zu einer Oberflächenvernetzung, die häufig mit einer Brechzahlerhöhung einhergehen kann. Bezüglich der Oberflächenenergie stellten einige zitierte Veröffentlichungen nach einer Plasmabehandlung von PMMA eine Zunahme fest, wodurch beispielsweise eine verbesserte Schichthaftung erreicht werden kann. Plasmabehandlungen können weiterhin auch zu einer Veränderung der Topographie führen. Mit diesen Effekten beschäftigten sich jedoch nur sehr wenige Veröffentlichungen.



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Probenmaterial für die Plasmabehandlungsversuche

Für den im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Kunststoff Polymethylmethacrylat wurde der Typ „Plexiglas<sup>®</sup> 7N“ ausgewählt. Dieser Thermoplast wurde durch Spritzgussverfahren bei der Firma *Wahl optoparts GmbH* abgeformt. Das Spritzgießen ist das bedeutendste Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Thermoplasten. In einem einzigen Arbeitsschritt können Teile mit komplexer Geometrie und in nahezu beliebiger Größe hergestellt werden. Da keine oder nur geringe Nacharbeit notwendig ist und die Herstellung von Spritzgussteilen in kurzen Taktzeiten erfolgt, gilt das Spritzgießen als ausgesprochenes Massenfertigungsverfahren.

Die für die Versuche verwendeten Probekörper zeigten folgende Geometrie:

- Durchmesser 55 mm
- Dicke 1 mm.

Alle Probekörper wiesen Oberflächenrauheiten (*rms*-Rauheit, root mean square) kleiner 1 nm auf, was optischer Qualität entspricht und Streulichtverluste im sichtbaren Spektralbereich an den Grenzflächen vernachlässigbar klein macht.

### 3.2 Plasmabehandlungsprozess

#### 3.2.1 Komponenten der Vakuumbedampfungsanlage

Die Plasmabehandlungen wurden in einer Vakuumbedampfungsanlage APS 904 der Firma *Leybold Optics GmbH*, die in Abb. 17 gezeigt ist, durchgeführt. Die Anlage besitzt ein Kammervolumen von 700 l, einen Kalottendurchmesser von 800 mm und einen Abstand zwischen den Verdampferquellen und der Kalotte von 800 mm [107]. Die Erzeugung des Vakuums erfolgt mit einer Drehschieberpumpe als Vorvakuumpumpe und einer Öldiffusionspumpe für das Hochvakuum. Ein Basisdruck von  $\approx 1 \times 10^{-7}$  mbar kann hierbei erreicht werden.



Abb. 17: Vakuumbedampfungsanlage APS 904 (*Leybold Optics GmbH*).

Für die durchgeführten Plasmabehandlungen ist die APS-(Advanced Plasma Source) Plasmaionenquelle (1) in Abb. 18 von entscheidender Bedeutung. Diese ist zentral unter der Kalotte angeordnet. Auf einem Kreisbogen gruppieren sich weiterhin zwei Elektronenstrahlverdampfer (2) und (3) sowie ein Widerstandsverdampfer (4). Diese Verdampferquellen werden für die Plasmamodifizierung nicht eingesetzt, sollen aber der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

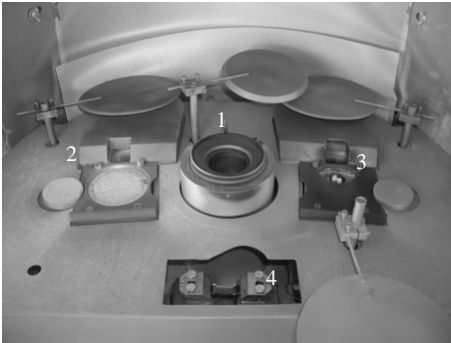


Abb. 18: Innenansicht der Vakuumbedampfungsanlage APS 904.

### 3.2.2 Plasmaerzeugung in der Vakuumbedampfungsanlage

Zur Oberflächenmodifizierung der PMMA-Substrate wurde ein DC-Gleichstromplasma eingesetzt. Dieses wird wie nachfolgend beschrieben erzeugt und ist schematisch in Abb. 19 dargestellt. Zu den Komponenten der Plasmaquelle zählen eine zylindrische Kathode, bestehend aus  $\text{LaB}_6$  und eine wassergekühlte rohrförmige Anode aus Kupfer, welche die Kathode umschließt. Aus der heißen ( $\approx 1500^\circ\text{C}$ ) Kathode werden Elektronen emittiert. Der Raum zwischen Anode und Kathode wird mit Argongas mit einem Druck im Bereich von  $10^{-4}$  mbar durchströmt. Durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen Kathode und Anode wird ein Glimmentladungsplasma gezündet, welches zwischen Kathode und Anode brennt. Die von der heißen Kathode emittierten freien Elektronen werden im elektrischen Feld zwischen Kathode und Anode auf eine Geschwindigkeit beschleunigt, die der Entladespannung zwischen Kathode und Anode entspricht. Ist die kinetische Energie der freien Elektronen mindestens so groß wie die Bindungsenergie der Elektronen der Gasatome, können durch Stöße zwischen den freien Elektronen und Argonatomen positiv geladene Argonionen, sowie zusätzliche Elektronen erzeugt werden. Um das ionisierte Gas und damit die Bewegung der Ionen in die Richtung der sich auf Wandpotenzial befindlichen Kalotte zu ermöglichen, wird das Plasma mittels eines magnetischen Feldes, welches durch einen Solenoidmagnet, der die Anode umgibt, erzeugt wird, aus dem Anodenrohr extrahiert. Durch das Magnetfeld werden die Elektronen gleichzeitig auf eine Spiralbahn gezwungen, wodurch die Weglänge der Elektronen verlängert und die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße mit einem Argonatom erhöht wird. Darüber hinaus bestimmt die Magnetfeldstärke die Form der Plasmakeule. Mit zunehmendem Spulenstrom (dieser erzeugt das Magnetfeld) verdichten sich die Feldlinien entlang der Magnetfeldachse und die Plasmakeule wird dadurch schmaler. Unmittelbar oberhalb der Anode wird über eine ringförmige feindüsige Dusche zusätzlich Sauerstoff als Reaktivgas eingelassen. Dabei wird der Sauerstoff angeregt und liegt dann durch Zusammenstöße mit anderen Plasmateilchen teilweise ionisiert vor [23, 108].

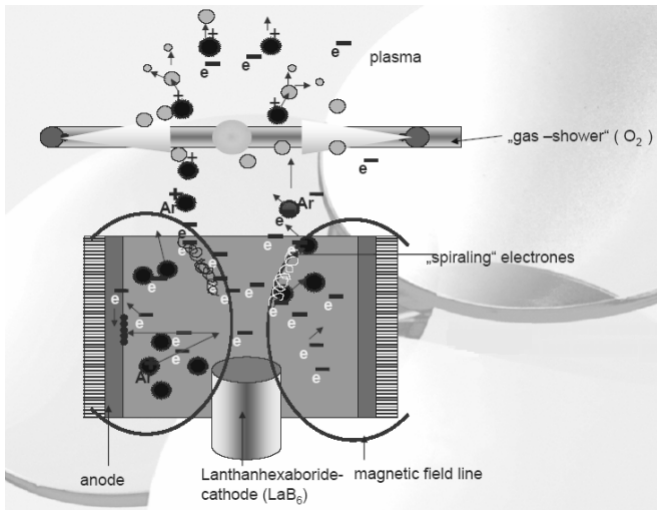


Abb. 19: Schematische Darstellung der Plasmaerzeugung mit der APS-Ionenquelle [109].

Abb. 20 zeigt schematisch die Vakuumbedampfungsanlage mit der APS-Ionenquelle der Firma *Leybold Optics GmbH*, die im Rahmen dieser Arbeit für die Versuche verwendet wurde. Die Substrate befinden sich auf der Kalotte, einer drehbar gelagerten Halterung. Die Plasmaionenquelle ist zentrisch darunter angeordnet. Über einen separaten Gaseinlass wird das Prozessgas eingelassen.

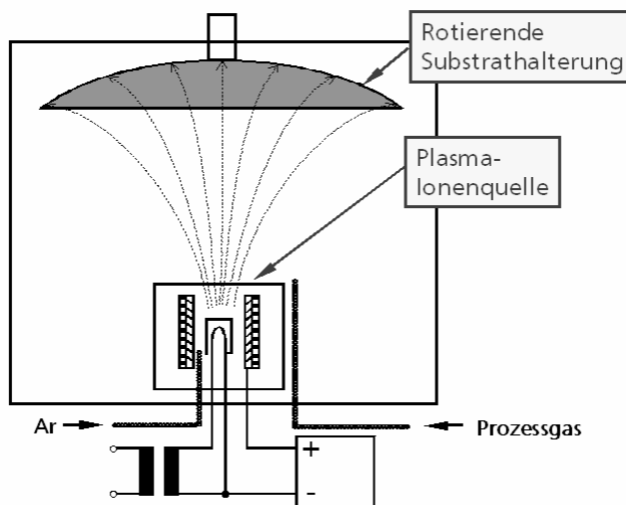


Abb. 20: Schematische Darstellung der Vakuumbedampfungsanlage mit der APS-Ionenquelle der Firma *Leybold Optics GmbH*.

Die Potenzialdifferenz zwischen Kathode und Masse wird während des gesamten Prozesses auf einem bestimmten Wert konstant gehalten. Diese sogenannte „Bias“-Spannung ist eine resultierende Parametergröße und ergibt sich im Wesentlichen aus den Einstellungen der Magnetfeldstärke (Spulenstrom), der Entladespannung des Plasmas sowie dem Gasfluss. Die Gasionen des Plasmas werden durch die Bias-Spannung (elektrisches Feld) zu den Substraten hin beschleunigt. Die Bias-Spannung definiert somit die kinetische Energie der auf die Substrate auftreffenden Ionen.

Laut einer Untersuchung der Charakteristik der verwendeten Leybold-Plasmaionenquelle entsprechen die maximalen Energien der Argonionen (in eV), die auf die Kalotte auftreffen, in etwa dem Wert der eingestellten Bias-Spannung (in V) [110]. Die Bias-Spannung und damit die Energie der an den Substraten auftreffenden Ionen kann bei der hier verwendeten Plasmaquelle zwischen 70 eV und 150 eV betragen.

### 3.2.3 Versuchsbeschreibungen

Für die durchgeführten Plasmabehandlungen wurden die in 3.1 beschriebenen PMMA-Substrate eingesetzt. Stichprobenartig wurden auch Plasmabehandlungen auf größeren Substratflächen durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen mit denen der verwendeten Standardsubstratgröße ( $\varnothing$  55 mm) überein. Deshalb können alle am PMMA-Substrat ( $\varnothing$  55 mm) erhaltenen Ergebnisse durchaus auf eine Substratdimension von bis zu 20 x 20 cm<sup>2</sup> übertragen werden. Die Probenverteilung auf der Kalotte sowie die Anzahl der Substrate (Flächenverteilung) wurden während der Plasmabehandlung nicht betrachtet.

Zur Oberflächenmodifikation von PMMA mittels Plasmabehandlung wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Ziel dabei war, ein geeignetes Parameterfeld der Plasmabehandlung zu finden, in welchem ein Entspiegelungseffekt auftritt. Die nachfolgenden Tabellen beinhalten die durchgeführten Versuchsreihen unter Angabe der Prozessparameter und deren Variationen.

Tab. 4: Variation des Reaktivgases Sauerstoff zum Plasma

Versuchsreihe	Prozessparameter			
	Behandlungszeit	eingestellte Bias-Spannung	Plasmagas	Arbeitsdruck [mbar]
1	300 s	120 V	Ar (14 sccm)	$3,1 \times 10^{-4}$
	300 s	120 V	Ar / O <sub>2</sub> (14 sccm/10 sccm)	$4,1 \times 10^{-4}$
	300 s	120 V	Ar / O <sub>2</sub> (14 sccm/20 sccm)	$4,5 \times 10^{-4}$
	300 s	120 V	Ar / O <sub>2</sub> (14 sccm/30 sccm)	$5,6 \times 10^{-4}$
	300 s	120 V	Ar / O <sub>2</sub> (14 sccm/35 sccm)	$6,0 \times 10^{-4}$

Tab. 5: Variation der Behandlungszeit unter Verwendung des Reaktivgases Stickstoff

Versuchsreihe	Prozessparameter		
	Behandlungszeit	eingestellte Bias-Spannung	Plasmagas
2	300 s ... 600 s	120 V	Ar/N <sub>2</sub> (14 sccm/30 sccm)

Tab. 6: Variation der Behandlungszeit und der Bias-Spannung

Versuchsreihe	Prozessparameter		
	Behandlungszeit	eingestellte Bias-Spannung	Plasmagas
3	50 s ... 1000 s	120 V	Ar/O <sub>2</sub> (14 sccm/30 sccm)
4	200 s ... 800 s	80 V	Ar/O <sub>2</sub> (14 sccm/30 sccm)
5	200 s ... 600 s	100 V	Ar/O <sub>2</sub> (14 sccm/30 sccm)

Tab. 7: Variation der Behandlungszeit, der Bias-Spannung und des Reaktivgases Sauerstoff

Versuchsreihe	Prozessparameter			
	Behandlungszeit	eingestellte Bias-Spannung	Plasmagas	
6	300 s ... 1000 s	80 V ... 120 V	Ar (14 sccm)	O <sub>2</sub> (10 sccm ... 30 sccm)

### 3.3 Analyseverfahren zur Oberflächencharakterisierung

#### 3.3.1 Rasterkraftmikroskopie

Eine direkte Methode, die Mikrotopographie von Substraten zu untersuchen und somit die tatsächliche Oberflächenstruktur zu beschreiben, ist durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM - Atomic Force Microscopy) gegeben.

Mit Hilfe der von *Binnig et al.* 1986 [111] entwickelten Rasterkraftmikroskopie, die eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM - Scanning Tunneling Microscopy) ist, können Oberflächenprofile von kleinen Probengebieten über ein zweidimensionales Scangebiet mit hoher Auflösung gemessen werden. Eine elektrisch leitende Beschichtung, wie es beim REM (Rasterelektronenmikroskop) notwendig ist, ist hierbei nicht erforderlich.

Bei der AFM wird die Kraft zwischen der Messspitze und einer Oberfläche mittels der durch sie verursachten Auslenkung des Federbalkens gemessen. Diese Kräfte resultieren aus Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche und liegen je nach Messmodus in einem Bereich von  $10^{-7}$  N bis  $10^{-12}$  N [112].

Das allgemeine Messprinzip [113] ist in Abb. 21 dargestellt. Es beruht auf der Abrasterung der Probenoberfläche mit einer sehr dünnen Messspitze (Spitzenradius:  $> 5$  nm). Diese Spitze ist am freien Ende eines Federbalkens befestigt, der im Folgenden Cantilever genannt wird. Dieser kraftdetektierende Cantilever, der auf einer Piezokeramik (Scanner) montiert ist, wird monolithisch hergestellt und besteht meist aus Si oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . An diesen Kristall werden Spannungen in die zwei Querrichtungen ( $x$  und  $y$ ) angelegt, wodurch die Spitze über die Oberfläche gerastert wird. Eine Änderung der Topographie bewirkt eine Auslenkung des Cantilevers, die mittels Laserstrahlableitung detektiert wird. Dafür wird an einer geteilten Photodiode eine Differenzspannung gemessen. Durch Anlegen einer variablen Spannung in der senkrechten Achsenrichtung ( $z$ ) verkürzt oder verlängert sich die Piezokeramik, so kann die Höhenposition des Cantilevers und damit der Spitze mit Hilfe eines sehr schnellen elektronischen Regelkreises reguliert werden, die  $z$ -Spannung wird dabei als Messwert für das Höhenprofil aufgezeichnet.

In Abhängigkeit von der Anregungsspannung oszilliert der Cantilever mit einer Amplitude von 10 nm bis 100 nm nahe seiner Resonanzfrequenz. Die Resonanzfrequenzen betragen je nach Cantilever 50 kHz bis 500 kHz. Eine Änderung der Topographie bewirkt nun eine Verschiebung der Resonanzfrequenz und einer Änderung der Schwingungsamplitude, die mittels Laserstrahlableitung detektiert wird.

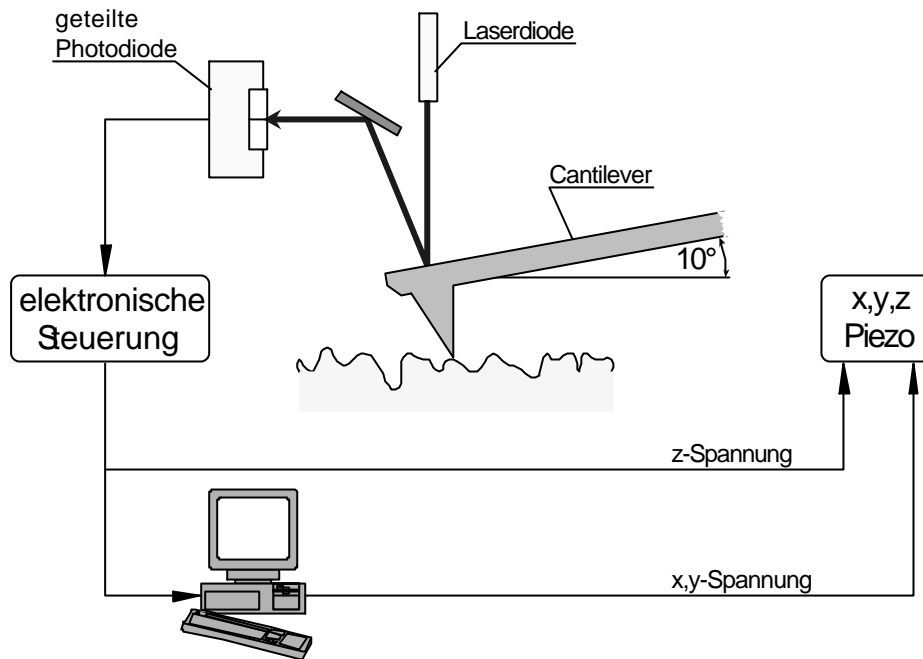


Abb. 21: Schematische Darstellung des AFM-Prinzips [113].

Die Rasterkraftmikroskopie zeichnet sich durch ein laterales Auflösungsvermögen von wenigen Nanometern und ein vertikales Auflösungsvermögen von  $< 0,1 \text{ nm}$  aus, abhängig vom Spitzenradius und dem verwendeten Messmodus. Der maximale Scanbereich beträgt  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Im Allgemeinen lassen sich Ortswellenlängen (laterale Dimension des Strukturanteils) von  $10 \text{ nm}$  bis  $10 \mu\text{m}$  sicher erfassen [114]. Die relative Messunsicherheit des Piezostellers beträgt maximal 2% [115]. Der Probenstisch muss hierbei schwingungsgedämpft gebaut werden, um Messungenauigkeiten durch Erschütterungen zu vermeiden. Die Darstellung der Topographie als 3D-Abbildung, als Linienscan der Höhenprofile und die statistische Auswertung der Daten (z. B. Rauheitswerte) bieten eine anschauliche Aussage über die Oberflächenbeschaffenheit des Messobjektes.

Ziel der AFM-Untersuchungen war, die Charakterisierung der Oberflächen nach der Plasmabehandlung und dabei im Speziellen die Bestimmung der entstandenen Strukturdimensionen. Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma *Digital Instruments*, „Dimension 3100“, im Tapping-Mode<sup>TM</sup> durchgeführt. Der Scanbereich wurde auf  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  beschränkt, um die maximal mögliche laterale Auflösung zu erhalten.

### 3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) oder Scanning Electron Microscope (SEM) basiert auf der Abrasterung der Probenoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls. Der monochromatische Elektronenstrahl wird im Hochvakuum (um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden) in einer Elektronenquelle erzeugt, die einer thermischen Kathode entspricht. Die emittierten Elektronen werden dabei über Wehneltzylinder und zwei bis drei elektromagnetische Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert. Der gebündelte Primärelektronenstrahl mit einer Energie von einigen kV bis einigen 10 kV wird zeilenweise über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe geführt (gerastert),

synchron zum Elektronenstrahl eines Anzeige-Bildschirms. Wenn der Elektronenstrahl auf die Probe trifft, treten eine Reihe komplexer Wechselwirkungen auf, d. h. es wird Strahlung aus der Probenoberfläche freigesetzt, bei der es sich vornehmlich um Sekundär- und Rückstreuielektronen sowie Auger-Elektronen handelt. Diese können je nach Einstellung des Detektors getrennt gemessen und zur Bildverarbeitung benutzt werden. Eine Elektronikeinheit stellt die erforderlichen Ströme und Spannungen zur Verfügung, welche die Bildinformation verstärkt. Die Anzahl der detektierenden Elektronen bestimmt dann die Intensität der Lichtpunkte auf dem Bildschirm. Objektstellen, die viele Sekundärelektronen freisetzen, erscheinen daher auf dem Bildschirm heller als solche, die weniger freisetzen [116, 117].

Das Auflösungsvermögen des REM beträgt zwischen 5 nm bis 10 nm, im Vergleich dazu das Lichtmikroskop mit etwa 400 nm bis > 10 mm [48]. Die Vergrößerung liegt zwischen 10fach und etwa 150 000fach. Ein besonderer Vorteil des Rasterelektronenmikroskops liegt in seiner hohen Schärfentiefe, die bei REM-Bildern zu einem dreidimensionalen Eindruck führt.

Die Verwendung der REM-Technik in dieser Arbeit erfolgte hinsichtlich der topographischen Veränderung der PMMA-Oberfläche durch die Plasmabehandlungen. Die damit erhältliche Information zum Strukturprofil und zur Strukturtiefe sind vor allem für die Modellbeschreibung essenziell. Die Beschleunigungsspannung wurde bei den verschiedenen Aufnahmen zwischen 8 kV und 16 kV variiert. Die eingestellte Vergrößerung lag im Bereich zwischen 15 000fach und 25 000fach. Die Vermessung der Proben erfolgte bei einem Kippwinkel von 45°. Die Probenverkipfung hat allerdings zur Folge, dass die ermittelten Strukturhöhen einer Korrektur nach folgender Formel bedürfen:

$$h_{real} = \frac{h_{gemessen}}{\cos(45^\circ)} \quad (6)$$

$h_{real}$	...	reale Strukturhöhe
$h_{gemessen}$	...	gemessene Strukturhöhe.

Voraussetzung für eine zufriedenstellende Abbildung ist eine elektrisch leitfähige Probenoberfläche, d. h. vor der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung müssen die Polymerproben mit einer leitenden Schicht (hier wurde Gold verwendet) versehen werden. Die aufgesputterte Schichtdicke lag bei etwa 20 nm, woraus sich ein resultierender Fehler von etwa  $\pm 20$  nm ergibt.

### 3.3.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-(IR)-Spektroskopie ist ein optisches Verfahren, bei dem die Absorptionsspektren von anorganischen und organischen, festen, flüssigen oder gasförmigen Verbindungen im Bereich des nahen (NIR), mittleren (MIR) und fernen Infrarot (FIR) zur qualitativen bzw. quantitativen Analyse herangezogen werden.

Dabei macht sich die IR-Spektroskopie die Molekülschwingungen und -rotationen zunutze, die durch elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im Infrarotbereich angeregt werden. Die Energie der IR-Strahlung liegt zwischen 0,001 eV und 1,6 eV, was bei den betrachteten Materialien zur Anregung von Molekülschwingungen bzw. deren funktioneller Gruppen ausreicht, jedoch nicht zur Anregung von Elektronenübergängen (2 eV bis 10 eV). Das



Infrarotgebiet schließt sich an das langwellige Ende des sichtbaren Spektralbereichs an und erstreckt sich bis zu den Mikrowellen.

Durch Strahlungsabsorption im Wellenlängenbereich zwischen  $2,5 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$  (MIR) werden in einem Molekül unterschiedliche Schwingungen von Atomen und von funktionellen Gruppen angeregt. Die aufzuwendende Energie hängt dabei von der Masse der beteiligten Atome und den zwischen ihnen wirkenden Bindungskräften ab. Daher absorbieren unterschiedliche Moleküle bzw. Molekülteile oder -strukturen bei verschiedenen bekannten Frequenzen, so dass aus dem detektierten Strahlungsspektrum auf den Molekülaufbau der chemischen Verbindungen geschlossen werden kann.

Die Absorption der IR-Strahlung erfolgt, wenn die Frequenz der Infrarotstrahlung auf die Eigenfrequenz eines infrarotaktiven Schwingungszustands des betrachteten Moleküls abgestimmt ist (*Resonanzbedingung*). Außer der Resonanzbedingung muss für das Auftreten von messbaren Signalen im IR-Spektrum als weitere Bedingung die Infrarotaktivität gegeben sein: die Schwingung muss zu einer Änderung des Dipolmomentes führen (IR-Aktivität), denn nur ein schwingender Dipol tritt mit dem elektromagnetischen Feld unter Energieaufnahme (Absorption) in Wechselwirkung. Einzelne, stark polare Gruppen in einem Molekül ergeben besonders intensive Absorptionen (z. B.  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ). Tritt bei einer Schwingung keine Dipoländerung auf, wird die Signalintensität im Spektrum entweder Null oder nur sehr klein. Man spricht von einer IR-inaktiven Schwingung, z. B. bei  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  [118].

Der Wellenlängenbereich infraroter Strahlung umfasst folgende Teile:

- Fernes IR       $500 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$
- Mittleres IR     $50 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$
- Nahes IR         $2,5 \mu\text{m} - 0,75 \mu\text{m}$

Der für die IR-spektrometrischen Untersuchungen ausgenutzte Bereich ist der mittlere Infrarotbereich, da die Schwingungsbanden aller organischen Verbindungen polymerer Materialien (auch des PMMA) in diesem Wellenlängenbereich liegen.

Im IR-Spektrum kann die Lage der Absorptionsbande in Einheiten der Wellenlänge  $l$  in  $\mu\text{m}$  des absorbierten Lichtes ausgedrückt werden. In der Infrarotspektroskopie hat sich die Angabe der Einheiten der reziproken Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  durchgesetzt. Wellenzahlen haben den Vorteil, dass sie der Frequenz der absorbierten Strahlung und damit der Energie  $\Delta E$  direkt proportional sind. Es gilt:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{l} = \frac{f}{c} \quad (7)$$

$$\Delta E = hf = \frac{hc}{l} = hc\tilde{\nu} \quad (8)$$

f	...	Frequenz
$\tilde{\nu}$	...	Wellenzahl
c	...	Lichtgeschwindigkeit
h	...	Planck-Konstante.

Die Einteilung der molekularen Grundschwingungen erfolgt entsprechend der Schwingungsform in Valenzschwingungen (Streckschwingungen) und verschiedene Arten von

Deformationsschwingungen. Die Valenzschwingungen lassen sich in symmetrisch und antisymmetrisch unterteilen, wobei sich immer die Bindungslängen (Abstände der Atome in Bindungsrichtung) ändern. Die Schwingung der Atome verläuft dabei in Richtung ihrer Kernverbindungsline. Bei den verschiedenen Deformationsschwingungen, die grundsätzlich symmetrisch sind, beruht die Schwingung auf einer Änderung des Bindungswinkels, die Atomabstände bleiben konstant. Valenzschwingungen liegen im Vergleich zu den Deformationsschwingungen im Allgemeinen bei höheren Frequenzen, da bei vergleichbaren Massen der schwingenden Atome die Anregungsenergien für Bindungswinkeldeformation wesentlich kleiner sind als für Abstandsänderungen in Bindungsrichtung [119].

Zur Ermittlung der Spektren dienen Fouriertransform-Infrarot-(FTIR)-Spektrometer, die seit 1980 Einzug in die IR-Spektroskopie gefunden haben. Mit der FTIR-Spektroskopie gelingt es, außerordentlich schnell mit einem hohen Energiedurchsatz ein Spektrum aufzunehmen. Das Fourier-Transform-IR-Spektrometer arbeitet nach dem Prinzip des Michelson-Interferometers, im Gegensatz zu dispersiven Spektrometern, die eine Zerlegung des Lichts über Prismen oder Gitter realisieren. Das FTIR-Spektrometer zeichnet sich gegenüber dem dispersiven Spektrometer durch eine konstante Auflösung über den gesamten Spektralbereich aus [118]. Das Prinzip der FTIR-Spektrometer beruht auf der Erzeugung eines Interferenz-Signals (Interferogramm), das rechnerisch über die FT (Frequenzanalyse) in ein Spektrum umgewandelt wird.

Das Intensitätsspektrum  $I$  ist abhängig von der Intensitätscharakteristik der IR-Strahlungsquelle, der Transmission durch optische Komponenten, der Charakteristik des Detektors und von der Absorption der Probe. Das gesuchte Transmissionspektrum  $T$  der Probe wird durch Quotientenbildung des bei Durchstrahlung der Probe aufgenommenen Spektrums  $I$  mit dem im offenen Strahlengang aufgenommenen Spektrum  $I_0$  (sog. Background-Spektrum) gewonnen:

$$T = \frac{I}{I_0} . \quad (9)$$

Üblich ist, darüber hinaus die Darstellung des Absorbanzspektrums  $A$  anzugeben:

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c_K \cdot d , \quad (10)$$

A	...	Absorbanz
$\epsilon$	...	Extinktionskoeffizient
$c_K$	...	Konzentration
d	...	Schichtdicke

da nach dem *Lambert-Beerschen Gesetz* die Absorbanz  $A$  zur Konzentration und zur durchstrahlten Schichtdicke proportional ist.

Die Interpretation der Spektren wird dadurch vereinfacht, dass gewisse Absorptionsbanden bestimmten Teilen im Molekül zugeordnet werden können. Oberhalb einer Wellenzahl von etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$  befinden sich charakteristische Banden der funktionellen Gruppen (z. B.  $X^6$ -H Valenzschwingungen, Doppel- und Dreifachbindungen), unterhalb befindet sich die Fingerprint-Region, die von Schwingungen des gesamten Molekülgerüsts herrührt. Anhand des

---

<sup>6</sup> X = beliebiges Atom

Fingerprint-Bereichs ist eine Identifizierung des untersuchten Moleküls bei reinen Stoffen meistens möglich. Dort sind besonders viele und auffällige Banden zu ersehen.

Neben den klassischen und meist angewandten Durchlichtverfahren (Transmissionsmessungen), gewinnen Reflexionstechniken in der IR-spektroskopischen Analyse immer größere Bedeutung. Insbesondere durch die FTIR-Technik haben sich die Voraussetzungen für die Reflexionsspektroskopie entscheidend verbessert.

Generell werden bei den Reflexionstechniken zwei Kategorien unterschieden. Bei der äußeren Reflexion wird der Messstrahl vom optisch dünneren Medium (meist Umgebungsluft) in die optisch dichtere Probe eingestrahlt, während bei der inneren Reflexion Wechselwirkungen der elektromagnetischen Strahlung an der Phasengrenze zwischen Probe und einem Medium mit höherem Brechungsindex beobachtet werden. Dabei breitet sich die reflektierte Strahlung innerhalb des optisch dichteren Materials aus.

Auf Basis der äußeren Reflexion kommt in der IR-Spektroskopie z. B. die **InfraRot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)** zum Einsatz. Dieses Prinzip der gerichteten Reflexion wird zur Analyse dünner Schichten, die sich auf einer ebenen reflektierenden Metalloberfläche befinden, verwendet. Mit dieser Methode werden Beschichtungen von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  Dicke untersucht. Anwendungsbereiche sind in der Beschichtungs- und Halbleiterindustrie zur Untersuchung von Dünnschichtbeschichtungen auf reflektierender Metalloberfläche zu finden. Weil sowohl Komponenten aus der Absorption als auch der spiegelnden Reflexion enthalten sind, ist eine quantitative Analyse erschwert.

Beim IRRAS-Messverfahren wird IR-Licht nach Durchgang durch die zu untersuchende Schicht an einer Metalloberfläche reflektiert und durchläuft das Untersuchungsmedium ein zweites Mal (Abb. 22). Als Ergebnis erhält man Absorptions- bzw. Transmissionsspektren, eine Korrektur der Spektren ist nicht notwendig.

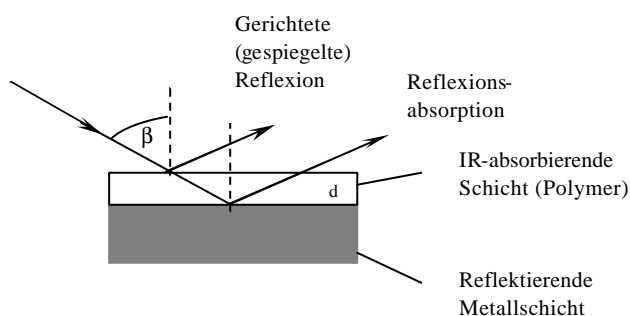


Abb. 22: Prinzip der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie.

Bei dünnen Schichten kann durch Vergrößerung des Einfallswinkels die Empfindlichkeit verbessert werden und die damit verbundene Absorption wird erhöht. Bei großen Einfallswinkeln ( $\beta = 85^\circ$ ) bildet die zur Einfallsebene parallel polarisierte Strahlungskomponente eine stehende Welle entlang der Metalloberfläche, so dass eine Wechselwirkung mit der darüber liegenden IR-absorbierenden Schicht stattfinden kann [120]. Die Empfindlichkeit dieser Methode kann durch die Verwendung eines Polarisators bei großem Einfallswinkel signifikant gesteigert werden, wodurch sich die Bandenintensität erhöht. Die s-polarisierten Anteile des E-Feldes tragen dabei nicht zur Messung bei. Sie würden nur zusätzlichen „Energieballast“ am Detektor erzeugen und das Rauschen erhöhen. Es werden

demnach nur Schwingungen senkrecht zur Oberfläche detektiert.

Als ein oberflächensensitives Verfahren der FTIR-Spektroskopie gilt die Methode der „Attenuated Total Reflection“ (ATR), der abgeschwächten Totalreflexion. Diese Reflexionsmethode, die ein Beispiel für die Anwendung der inneren Reflexion ist, ermöglicht insbesondere Informationen aus dem oberflächennahen Bereich zu erhalten, was für die Untersuchungen der Oberflächenreaktionen an den PMMA-Oberflächen, wie es Gegenstand dieser Arbeit ist, notwendig war.

Bei dieser Technik wird der Effekt ausgenutzt, dass Strahlung aus einem optisch dichteren Medium – prismenförmiger ATR-Kristall (Internal Reflection Element, IRE) – schräg auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium trifft. Beim Überschreiten eines kritischen Einfallswinkels (Grenzwinkel der Totalreflexion) tritt Totalreflexion auf und die Strahlung wird nahezu vollständig in das dichtere Medium zurückreflektiert. Ein Teil der elektromagnetischen Energie dringt in das optisch dünnere Medium, das die zu untersuchende Probe darstellt, ein. Die Amplitude  $E$  dieser evaneszenten Welle nimmt, wie Gleichung 11 zeigt, mit zunehmenden Abstand  $z$  von der Grenzfläche ab.

$$E = E_0 e^{-\frac{z}{d_p}} \quad (11)$$

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

Wird die eindringende Strahlung absorbiert, so ist die Reflexion kleiner als 100% (abgeschwächte Totalreflexion), und es ergeben sich ähnliche spektrale Abhängigkeiten wie bei der Transmissionsspektroskopie. Die Eindringtiefe  $d_p$  ist dabei abhängig von den Brechungsindizes beider Materialien, der Wellenlänge der IR-Strahlung, sowie von ihrem Einfallswinkel (siehe Gleichung 12) [121]. Die Eindringtiefe ist demzufolge über dem Wellenlängenspektrum nicht gleich, sondern bei niedrigen Wellenzahlen hoch und bei hohen Wellenzahlen niedrig.

$$d_p = \frac{\lambda}{2p n_{IRE} \sqrt{\sin^2 \Theta - (n_S / n_{IRE})^2}} \quad (12)$$

$d_p$	...	Eindringtiefe der Strahlung in die Probe
$\Theta$	...	Einfallswinkel der Strahlung
$n_{IRE}$	...	Brechzahl des ATR-Kristalls (IRE, Internal Reflection Element)
$n_S$	...	Brechzahl der Probe
$\lambda$	...	Wellenlänge der Strahlung

Verwendung als ATR-Kristall finden hierbei bestimmte Materialien, wie z. B. Germanium oder Diamant mit entsprechend hohen Brechungsindizes von  $n = 4,0$  bzw.  $n = 2,35$ .

*Mirabella et al.* [121] fanden allerdings heraus, dass die wirkliche „Probentiefe“  $d_s$ , die durch das Spektrum repräsentiert wird, viel tiefer ist als  $d_p$ . Experimentelle ATR-Untersuchungen, die an PMMA durchgeführt wurden, stützen diese Aussage [84]. Dabei konnte der

Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe der Strahlung in die Probe und der Probentiefe mit der durch *Mirabella et al.* aufgestellten Beziehung (Gleichung 13) bestätigt werden.

$$d_s \approx 3d_p \quad (13)$$

Zur Charakterisierung der plasmabehandelten PMMA-Oberflächen wird neben der FTIR-Spektroskopie in Transmission auch das IRRAS-Verfahren eingesetzt. Für die IR-Analyse in Transmission wurden Siliziumwafer mit PMMA-Schichten im Spin-Coat-Verfahren angefertigt (Schichtdicken  $\approx 1 \mu\text{m}$ ). Für die IRRAS-Messungen wurden Aluminiumspiegel mit verschiedenen PMMA-Schichtdicken nach demselben Verfahren hergestellt. Die ATR-Methode ist prädestiniert für die Untersuchung von Grenzflächeneffekten sowie für die Charakterisierung dünner Schichten und oberflächennaher Bereiche. Aus diesem Grund wird die ATR-Technik ebenfalls zur Untersuchung der plasmabehandelten PMMA-Oberflächen eingesetzt.

Verwendete Geräte bzw. Parameter:

FTIR-Spektrometer	FT175 der Firma BIO-Rad
Spektralbereich	4000 $\text{cm}^{-1}$ - 500 $\text{cm}^{-1}$
Anzahl der Scans	100
Auflösung	4 $\text{cm}^{-1}$ (für IR-Messung in Transmission und ATR) 8 $\text{cm}^{-1}$ (für IRRAS-Messung)
Reflexionseinrichtung	VEEMAX
Einfallswinkel (IRRAS)	70°, p-polarisiertes Licht
ATR-IRE	Germaniumkristall ( $n = 4,0$ )
Einfallswinkel auf IRE	45°
Detektor (ATR)	MCT.

### 3.3.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Mittels der oberflächenanalytischen Messmethode XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), auch bekannt als ESCA (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) können einzelne Atomlagen bezüglich ihrer Elementzusammensetzung und ihres chemischen Zustandes analysiert werden. Dieses Verfahren liefert Informationen über Art, Menge und Bindungszustand der vorhandenen Atome bis zu einer Tiefe von 5 nm bis 10 nm. Die Untersuchung von Oberflächenreaktionen ist damit um ein Vielfaches sensitiver als die FTIR-Spektrometrie.

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) beruht auf der Wechselwirkung von monochromatischer Röntgenstrahlung mit der Materialoberfläche. Die Energie eines angeregten Photons wird auf ein gebundenes Elektron in einem Atom, Molekül oder Festkörper übertragen, wodurch das Elektron in einen angeregten Zustand übergeht. Ist die Energie des absorbierten Photons größer als die Bindungsenergie des Elektrons, so nimmt das Elektron genügend Energie auf, um die Austrittsarbeit zu überwinden und den Festkörper zu verlassen. Diese Elektronen werden danach energieaufgelöst analysiert. Damit erhält man ein Röntgenphotoelektronenspektrum, welches die quantitative Elementzusammensetzung der

Oberfläche für alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium liefert. Darüber hinaus werden Informationen über chemische Strukturen (Funktionalgruppen) aus den Bindungszuständen der Atome gewonnen.

Aufgrund der begrenzten Ausdringtiefe der Elektronen wird die XPS-Messung als eine sehr oberflächensensitive Messmethode verstanden. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  der aus der Oberfläche ausgelösten Elektronen kann durch Gleichung 14 bestimmt werden:

$$E_{kin} = h \cdot f - E_b \quad (14)$$

mit  $hf$  als Photonenenergie und  $E_b$  als Bindungsenergie, mittels deren Bestimmung auf das chemische Element geschlossen werden kann.

Als Röntgenquelle dienen hauptsächlich die Materialien Magnesium und Aluminium, deren Quantenenergien  $MgK\alpha = 1253,6$  eV und  $AlK\alpha = 1486,6$  eV betragen [122]. Beide zeichnen sich durch eine geringe Halbwertsbreite der Strahlung aus. Die Röntgenquelle ist ein Heizfaden, aus dem Elektronen austreten und zu einer Anode beschleunigt werden, wo die Röntgenstrahlung entsteht. Bei dem Energieanalysator wird häufig ein Halbkugelanalysator bzw. Zylinderspiegelanalysator verwendet, bei dem über ein elektrostatisches System nur die Elektronen in den Detektor gelangen, die eine bestimmte Energie besitzen. Die bei der XPS emittierten Photoelektronen werden nach ihren kinetischen Energien analysiert. Die mittlere freie Weglänge der austretenden Photoelektronen ist dabei weitgehend unabhängig vom zu untersuchenden Material, wird aber stark von der übertragenen Photonenenergie beeinflusst. Die Oberflächensensitivität der Messmethode kann somit durch Variation der Energie der Röntgenstrahlung auf verschiedene Tiefen variiert werden. Niedrige Röntgenenergien verkürzen die mittlere freie Weglänge, wobei es eher zur Detektion oberflächennaher Elektronen kommt. Durch höhere Energien werden zusätzlich Elektronen aus dem Inneren der Probe erfasst [122, 123].

Für die XPS-Spektrenanalyse werden die durch die Röntgen-Photoelektronenanregung erhaltenen Intensitäten der emittierten Elektronen über der jeweiligen ihrer kinetischen Energie entsprechenden Bindungsenergie aufgetragen. Um quantitative Aussagen zu ermöglichen, muss die Anzahl der in einer bestimmten Zeiteinheit detektierten Elektronen angegeben werden. Die Linien (Peaks) des Photoelektronenspektrums werden dabei üblicherweise mit den Quantenzahlen des jeweiligen Elements bezeichnet (z. B. C1s oder O1s). Unter Einbeziehung der jeweiligen Wirkungsquerschnitte der Photoionisation sowie den mittleren Austrittstiefen der Photoelektronen kann die atomare Oberflächenkonzentration eines Elementes oder einer Bindungsart berechnet werden [124].

Eine schnelle Identifikation einzelner Elemente wird durch die Aufnahme von Übersichtsspektren ermöglicht. Dabei müssen jedoch zuerst die Energiebereiche für die Einzelspektren festgelegt werden. Tab. 8 zeigt Bindungsenergien, die typisch für die angegebenen Elemente in einem Übersichtsspektrum sind.

Tab. 8: Energiebereiche der Photoelektronenemission einiger in Polymeren vorkommender Elemente nach [123]

chemisches Element	Bindungsenergie [eV]
C	285
O	532
N	400
S	164

Bei höherer Energieauflösung ist die Messung exakter Bindungsenergien möglich. Für die XPS-Spektrenanalyse von Kunststoffoberflächen sind vor allem die unterschiedlichen Bindungszustände des Kohlenstoffs von Bedeutung, d. h. hochaufgelöste Spektren im Energiebereich von etwa 280 eV – 290 eV. Da sich Bindungsenergien teilweise überlagern, können die dort erhaltenen Intensitätssignale in den meisten Fällen nicht direkt einer funktionellen Gruppe zugeordnet werden. Somit begrenzt sich die XPS auf eine Strukturgruppenanalyse. Das bedeutet, dass bestimmte Bindungsenergien immer nur die gleiche Anzahl an Bindungen der Kohlenstoffspezies mit dem Sauerstoff zugeordnet werden können. Die (-C-O)-Spezies (z. B. Ether- oder Hydroxylgruppe) sind durch Einfachbindung, die (-C=O)-Spezies (z. B. Carbonylgruppe) durch Doppelbindung bzw. zwei Einfachbindungen und schließlich die (-COO)-Spezies (z. B. Ester- oder Carboxylgruppe) durch eine Einfach- und eine Doppelbindung oder drei Einfachbindungen charakterisiert [125].

Tab. 9: Zuordnung der chemischen Verschiebung der Bindungsenergie des Kohlenstoffs zu dessen Bindungszustand zu Sauerstoff sowie die daraus resultierenden möglichen funktionellen Gruppen nach [125]

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

Die in dieser Arbeit verwendeten XPS-Analysen wurden vom *Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)* als Dienstleistung vorgenommen und ausgewertet. Zur Anregung der untersuchten PMMA-Proben wurde  $AlK\alpha$ -Strahlung verwendet, die Analysetiefe für diese Messungen betrug  $\approx 7$  nm in einem Oberflächenbereich von 0,3 mm x 0,7 mm. Es wurden zum einen Übersichtsspektren, zum anderen energetisch hochaufgelöste Spektren des C1s- und O1s-Peaks aufgenommen. Mit dieser Messmethode sind Elemente ab einer Kernladungszahl  $\geq 3$  mit einer Nachweisgrenze von  $\approx 0,5$  at% detektierbar. Die hochaufgelösten Spektren der 1s-Regionen von Sauerstoff und Kohlenstoff können durch Gaußfunktionen angeglichen werden, welche die Atome in einem bestimmten Bindungszustand repräsentieren.

### 3.4 Weitere Messverfahren

#### 3.4.1 UV/VIS-Spektralphotometrie

Die quantitative Bestimmung des Reflexions- und Transmissionsgrades erfolgte wellenlängenaufgelöst mit dem Spektralphotometer Lambda 900 der Firma *PerkinElmer*<sup>®</sup>. Mit diesem Gerät können Spektren in einem Wellenlängenbereich von 185 nm bis 3300 nm bei einer maximalen Auflösung von 0,2 nm aufgenommen werden [126].

Als Lichtquellen werden im verwendeten Spektralphotometer eine Deuteriumlampe für den UV-Bereich und eine Wolfram-Halogenlampe für den VIS/NIR-Bereich genutzt. Das eingesetzte Spektralphotometer ist ein Zweistrahlssystem mit einem Zweifachmonochromator. Mit Hilfe des Zweistrahlsystems lassen sich nach einer einmaligen Initialisierung die photometrischen Werte aus dem Intensitätsverhältnis von Mess- zu Referenzstrahl bestimmen. Die Messung von Transmission und Reflexion einer Probe erfolgte nach dem sogenannten „VN-Prinzip“. Dieser „VN-Einsatz“, der eine Eigenkonstruktion des *IOF Jena* ist, ermöglicht beide Messungen ohne Veränderung der Probenposition. Der Einfallswinkel auf die Probe beträgt dabei 6°. Der Name „VN-Einsatz“ basiert auf der Form des Strahlenganges für die Transmissionsmessung („V“) bzw. für die Reflexionsmessung („N“) (siehe Abb. 23).

Vor den Messungen wird eine 100%-Kalibrierung ohne Probe vorgenommen. Dabei erfolgt ein Abgleich des Messstrahls mit dem Vergleichsstrahl zur Festlegung des 100%-Wertes. Nach der 100%-Kalibrierung kann das Transmissions- und das Reflexionsvermögen gemessen werden. Der Wechsel zwischen Transmissions- und Reflexionsmessung erfolgt hier durch Veränderung der Position zweier Umlenkspiegel (Spiegel 1 und 2).

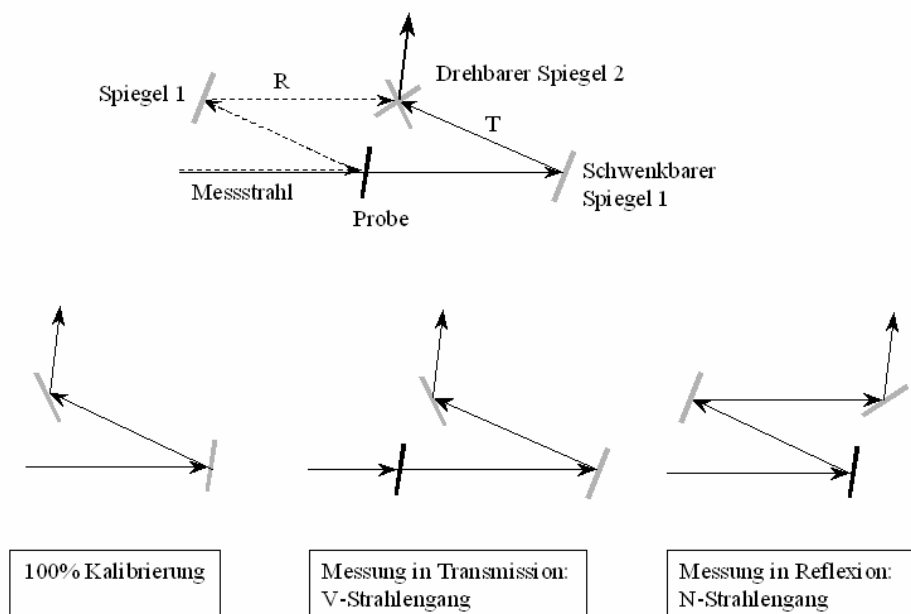


Abb. 23: Prinzipskizze des VN-Strahlengangs [127].

Mit diesem Aufbau sind absolute Messungen von Reflexionswerten möglich, da hierfür kein zusätzlich in den Strahlengang eingebrachter Spiegel notwendig ist. Ein weiterer Vorteil liegt in



der konstanten Probenposition bei der R- und T-Messung, wodurch eine Verfälschung der Signale durch laterale Unterschiede oder Verkippen der Probe vermieden wird.

Der Messbereich des Spektrometers (wie o. g.) wurde nicht vollständig genutzt. Für die Versuche an PMMA ist aufgrund der Absorptionskanten im UV und NIR lediglich das Intervall 300 nm – 1100 nm von Interesse. Neben dem standardmäßigen Einfallswinkel von  $6^\circ$ , lassen sich mit anderen Einsätzen auch andere Winkel realisieren. Die Winkelabhängigkeit des Antireflex-Effektes wurde speziell auch mit dem VN- $45^\circ$ -Einsatz untersucht.

Für die Transmissionsmessung wird vom Hersteller ein relativer Fehler von 0,2% angegeben, der relative Fehler der Reflexionsmessung kann bis zu 0,5% betragen [126].

Die experimentelle Erfassung der Streulichtdaten erfolgte am Lambda 19, ebenfalls einem Zweistrahlenspektrometer der Firma *PerkinElmer*<sup>®</sup> [128]. Der Aufbau des Gerätes ist dem Lambda 900 ähnlich, allerdings ist der Strahlengang für die Streulichtmessung modifiziert (Abb. 24). Der Messstrahl trifft unter einem festen Einfallswinkel von  $15^\circ$  auf die Probe. Der direkt transmittierte und reflektierte Strahl wird durch kleine Öffnungen an der Ulbrichtkugel ausgekoppelt, so dass nur noch Streuung in alle anderen Richtungen auftritt. Diese kommt nach diffusen Reflexionen an der hochreflektierend beschichteten Kuginnenfläche am Detektor an. Kleine Strahlableiter (sog. „baffle’s“) verhindern ein direktes Einfallen des Referenzstrahls auf den Detektor, der zu dessen Übersteuerung und Zerstörung führen könnte. Der Messfehler des Gerätes beträgt  $\approx \pm 0,5\%$ . Die Messung des Streulichtes erfolgte mittels Ulbrichtkugel im Bereich von 300 nm bis 800 nm.

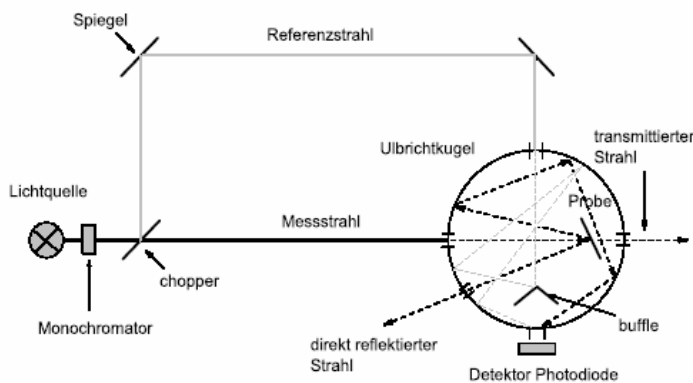


Abb. 24: Versuchsaufbau zur integralen Streulichtmessung am Lambda 19 [129].

### 3.4.2 Prozessüberwachung mittels thermischem Profilerstellungssystem

Die Aufnahme des Temperaturverlaufes während eines Plasma- oder Beschichtungsprozesses ist insbesondere bei Kunststoffsubstraten sinnvoll, da der Temperatureintrag in das Polymer im Hinblick auf deren Wärmeformbeständigkeit von immenser Bedeutung sein kann. Das Profilerstellungssystem SuperM.O.L.E.<sup>®</sup> Gold (SGM) der Firma *ECD* erlaubt eine derartige thermische Prozessüberwachung. Die M.O.L.E.<sup>®</sup> (Multichannel Occurrent Logger Evaluator) ist ein kleines batteriebetriebenes Temperaturaufnahmeggerät, welches Informationen über einen zeitlichen Temperaturverlauf liefert. Dabei werden Thermolemente (Typ K, teflonisoliert), welche die Temperaturinformation aufnehmen, mit dem zu interessierenden Objekt (z. B.

Substrat) verbunden. Die SMG verfügt über ein 6-Kanal-Messsystem, wodurch die Temperaturenaufnahme an 6 verschiedenen Messpositionen möglich ist. Die Messsensoren (Thermoelemente) können z. B. auf der Substratvorderseite bzw. -rückseite oder auf der Kalotte aufgebracht werden. Nach Prozessende wird die M.O.L.E.<sup>®</sup> über eine serielle Schnittstelle mit dem Computer verbunden, um die aufgezeichneten Zeit- und Temperaturinformationen mittels spezieller Software auswerten zu können. Neben der Bestimmung der Temperatur, die innerhalb der aufgenommenen Prozessgesamtzeit für jede beliebige Position (zeitlich) möglich ist, können z. B. auch die Durchschnittstemperatur und die Standardabweichung angegeben werden. Laut Herstellerdaten reicht der mögliche Temperaturmessbereich von  $-129^{\circ}\text{C}$  bis  $1250^{\circ}\text{C}$ . Die interne Betriebstemperatur wird mit  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $65^{\circ}\text{C}$  angegeben, Temperaturen außerhalb dieses Bereiches können zu ungenauen Messungen führen. Die Messgenauigkeit der Temperatur beträgt  $\approx \pm 1^{\circ}\text{C}$  bei einer Auflösung von  $0,56^{\circ}\text{C}$ . Das programmierbare Messintervall liegt zwischen 0,1 s und 24 h [130]. Während der Plasmabehandlungen wurde der Temperaturverlauf auf der Probenvorderseite aufgezeichnet. Für die durchgeführten Temperaturmessungen wurde ein Messintervall von 0,2 s festgelegt.

### 3.4.3 Klimatische Untersuchungen

Für die Untersuchung der Klimabeständigkeit kam der Klimaschrank SB 22300 der *Fa. Weiss* zum Einsatz. Die Durchführung der Klimatests erfolgte gemäß DIN ISO 9022 [131]. Diese Standardklimatests werden hauptsächlich als Umweltprüfverfahren für die Optik und optische Instrumente eingesetzt werden (z. B. Testung der Klimastabilität von Beschichtungen). Tab. 10 zeigt die in dieser Arbeit eingesetzten Tests.

Tab. 10: Durchgeführte Klimatests nach DIN ISO 9022 (\*laut DIN ISO ist nur die angegebene Dauer notwendig, es wurde aber das Klimaverhalten über eine längere Zeitdauer getestet)

Nr.	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Feuchte [%]	Dauer [h]	Methode	Schärfegrad
1	-25	-	16	10	5
2	70	30	6*	11	5
3	55	95	16	12	7
4	85	30	6*	11	6

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die durchgeführten Untersuchungen dargestellt und diskutiert werden, die bezüglich der Plasmabehandlung von PMMA - mit dem Ziel, eine reflexmindernde Oberfläche zu erzeugen - Einfluss auf die Polymeroberfläche nehmen.

Die Ergebnisdarstellung gliedert sich dabei in drei Abschnitte. Im ersten Teil werden die Ergebnisse zur Erzeugung einer spektral breitbandigen Antireflexwirkung präsentiert. Zur Erforschung des geeigneten Parameterbereiches wurden zahlreiche Untersuchungen zu möglichen Kombinationen der variablen Prozessparameter durchgeführt. Weiterhin sollen die Abhängigkeiten der Prozessparameter und deren Einfluss auf das Endresultat herausgearbeitet werden. Zur Auswertung wurden optische und topographische Untersuchungsmethoden eingesetzt. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der modifizierten Oberfläche dargestellt. Hierbei kamen die FTIR- und XPS-Technik zum Einsatz. Die Oberflächenanalyse soll einerseits Informationen zur chemischen Modifikation der plasmabehandelten PMMA-Oberfläche geben, andererseits soll ein Modell zur Strukturentstehung formuliert werden.

Im 3. Teil wird die Haltbarkeit unter Einfluss verschiedener Klimabedingungen bewertet und ein Verfahren zur Verbesserung der Lebensdauereigenschaften dargestellt.

### 4.1 Zusammenhang zwischen Plasmaparametern und den dadurch auf PMMA erzeugten optischen Eigenschaften

Üblicherweise wird in einem PIAD-Beschichtungsprozess eine Vorbehandlung der Substrate mittels Niederdruckplasma durchgeführt. Sowohl das für Gläser vor der Schichtabscheidung notwendige Entfernen der Wasserhaut, als auch die Aktivierung niederenergetischer Kunststoffoberflächen werden standardmäßig durch eine Plasmabehandlung von wenigen Minuten bei mittleren Ionenenergien (80 eV – 120 eV) durchgeführt.

Während einer derartigen Vorbehandlung wurde festgestellt, dass eine spezielle Plasmabehandlung auf der PMMA-Oberfläche zu einer Änderung der optischen Eigenschaften führen kann. Diese Plasmabehandlung mit einem Gasgemisch aus Argon (14 sccm) und Sauerstoff (10 sccm) bei einer eingestellten Bias-Spannung von 120 V (entspricht in etwa einer Ionenenergie von 120 eV) führte nach 300 s zu einem sichtbaren Anstieg der Transmission des PMMA (Abb. 25).

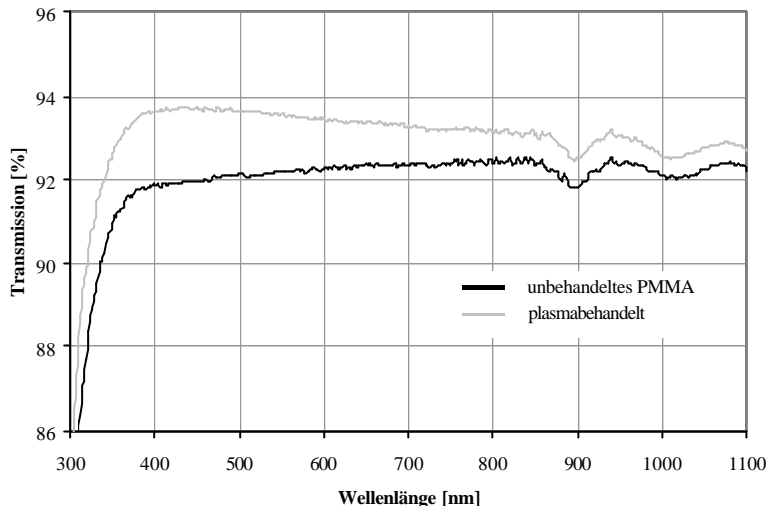


Abb. 25: Vergleich der Transmissionskurven von unbehandeltem und plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 10 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s) über einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1100 nm.

Auf Basis dieser Erkenntnis wurden weitere Plasmabehandlungen durchgeführt, die Aufschluss geben sollten, ob der erzielte Effekt weiter optimiert werden kann. D. h., es sollte untersucht werden, in welchem Parameterfeld die detektierte Entspiegelungswirkung auf PMMA erreicht wird.

#### 4.1.1 Steuerung der Plasmabehandlung durch die Plasmagase

Eine Argon-Plasmabehandlung unter Zugabe von Sauerstoff führt zu einer Änderung der optischen Eigenschaften von PMMA (siehe 4.1). Aus diesem Grund wurde in weiteren Untersuchungen erforscht, ob das Reaktivgas bzw. die Reaktivgasmenge einen signifikanten Einfluss auf die Entspiegelungswirkung hat.

Unter Konstanthaltung aller anderen Anlagenparameter:

- Ar-Gaseinlass: 14 sccm
- Bias-Spannung: 120 V
- Behandlungszeit: 300 s

wurde der Anteil des Sauerstoffs zum Plasmagas von 0 sccm bis 35 sccm variiert. Durch vermehrte Zugabe von Sauerstoff zum Plasma stellt sich eine geringfügige Änderung des Arbeitsdruckes ein (Zunahme), da sich die Teilchendichte in der Kammer erhöht.

Abb. 26 zeigt die Ergebnisse der spektralen Eigenschaften nach der Plasmabehandlung von PMMA-Substraten unter Variation des Reaktivgasanteils. Demnach erfolgt eine Transmissionserhöhung erst unter Zugabe von Sauerstoff zum Plasma. Ein definierter Anteil (> 10 sccm O<sub>2</sub>) ist essenziell für das Auftreten einer Transmissionserhöhung. Wird kein Reaktivgas eingesetzt, vermindert sich die Transmission im Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm sogar um ≈ 0,25%.

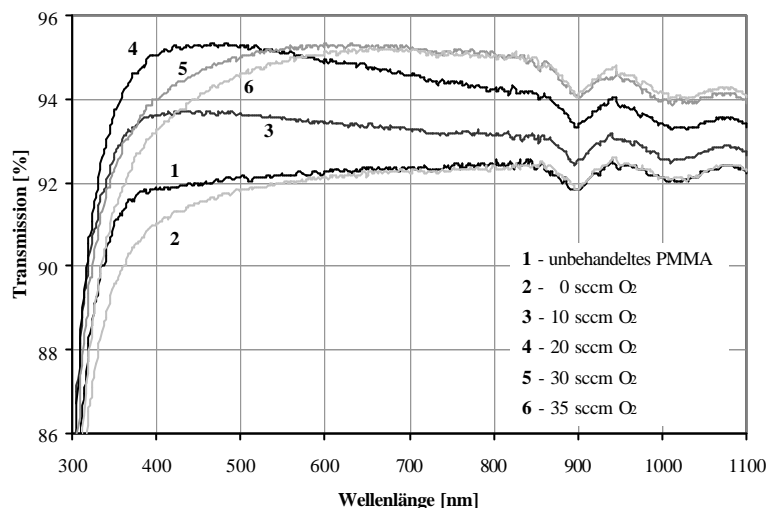


Abb. 26: Einfluss des Sauerstoffanteils während der Plasmabehandlung von PMMA auf die Transmissionszunahme unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 120 V, 300 s).

Ein  $O_2$ -Anteil von 10 sccm führt zu einem Anstieg der Transmission vor allem im kurzwelligen bis sichtbaren Spektralbereich. Eine Erhöhung des Gaseinlasses auf 20 sccm verbessert das spektrale Ergebnis um durchschnittlich 1,5%. Eine Verschiebung des Transmissionsmaximums wird durch einen Sauerstoffanteil von 30 sccm erreicht. Das Maximum der Transmission wird nun im Zentrum des sichtbaren Spektralbereiches detektiert, zuvor lag dieses im kurzwelligen Bereich des VIS. Eine Erhöhung des  $O_2$ -Anteils auf 35 sccm führt zu keiner Transmissionsverbesserung. Vielmehr treten optische Verluste in Form von Reflexionserhöhung und Absorptionszunahme, sowie wahrscheinlich Streulicht auf. Die Abbildungen 27 und 28 zeigen die Veränderungen der Reflexion bzw. Absorption für drei verschiedene Sauerstoffanteile im Plasma.

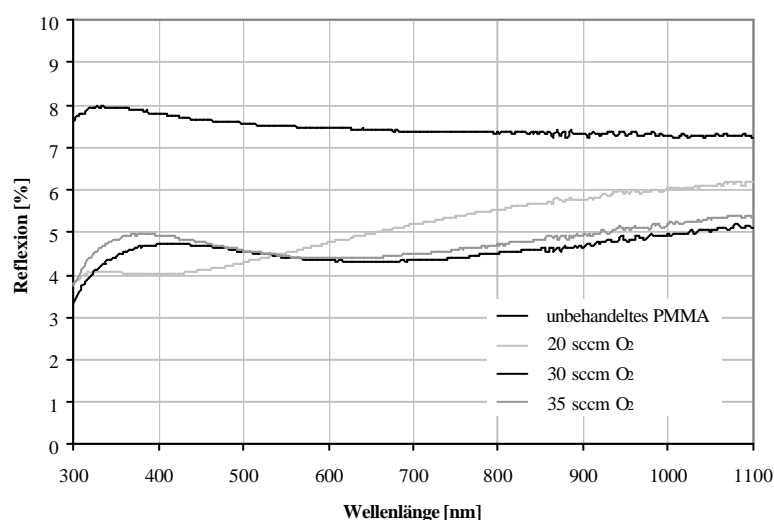


Abb. 27: Einfluss des Sauerstoffanteils während der Plasmabehandlung von PMMA auf die Reflexion unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 120 V, 300 s).

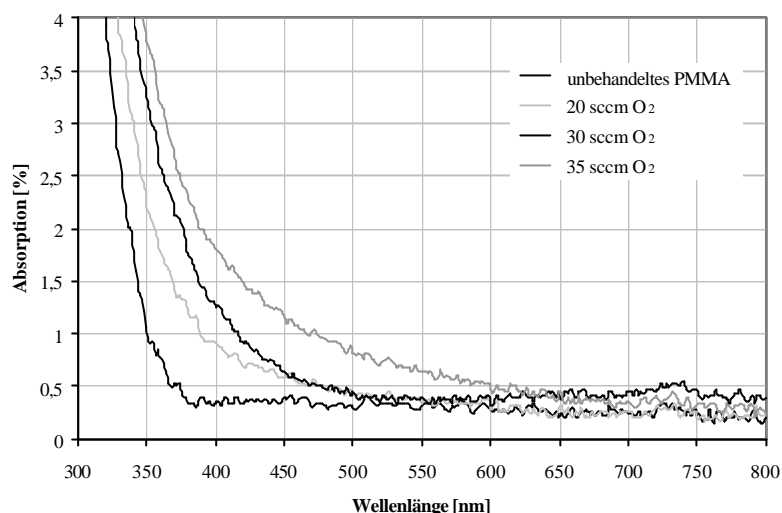


Abb. 28: Ermittelte Absorptionen aus den R- und T-Spektren nach Variation des Sauerstoffanteils während der Plasmabehandlung von PMMA unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 120 V, 300 s).

Um den signifikanten Einfluss des Reaktivgases Sauerstoff darzulegen, wurde in weiteren Versuchen Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt.

Die verwendeten Prozessparameter entsprechen denen der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung mit 120 V, 14 sccm Ar sowie einer Behandlungszeit von 300 s, um möglichst identische Parameter bezogen auf die Parameter der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung zu gewährleisten. Der Gaseinlass für N<sub>2</sub> wurde mit 30 sccm festgelegt.

Nach Durchführung der Ar/N<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen wurden die in Abb. 29 gezeigten Reflexions- und Transmissionskurven erhalten. Es wird deutlich, dass ein Austausch von Sauerstoff mit Stickstoff bei sonst konstant gehaltenen Anlagenparametern keine Verbesserung der optischen Performance bewirkt. Es kommt vielmehr nach der Plasmabehandlung zu einer erhöhten Reflexion um durchschnittlich  $\approx 0,20\%$  (350 nm bis 800 nm). Auch eine Veränderung der Prozessparameter (Ionenenergie, Behandlungszeit) zeigte keine derartige Änderung der spektralen Eigenschaften, wie sie bei einer Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung erzielt wurde.

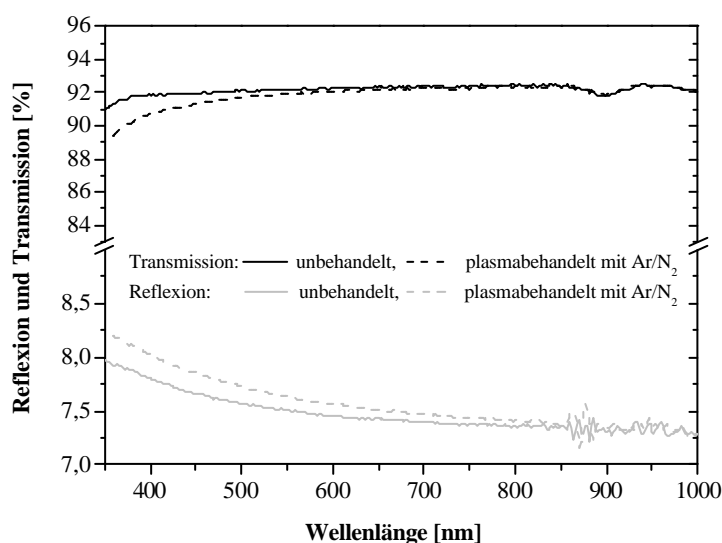


Abb. 29: Reflexions- und Transmissionspektren vor und nach einer Ar/N<sub>2</sub>-Plasmabehandlung von PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm N<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).

Es wurden topographische Untersuchungen mittels AFM-Technik durchgeführt, um Aufschluss über die Oberflächenstruktur der modifizierten PMMA-Substrate zu erhalten. Die AFM-Aufnahmen werden in Abb. 30 (a-c) präsentiert.

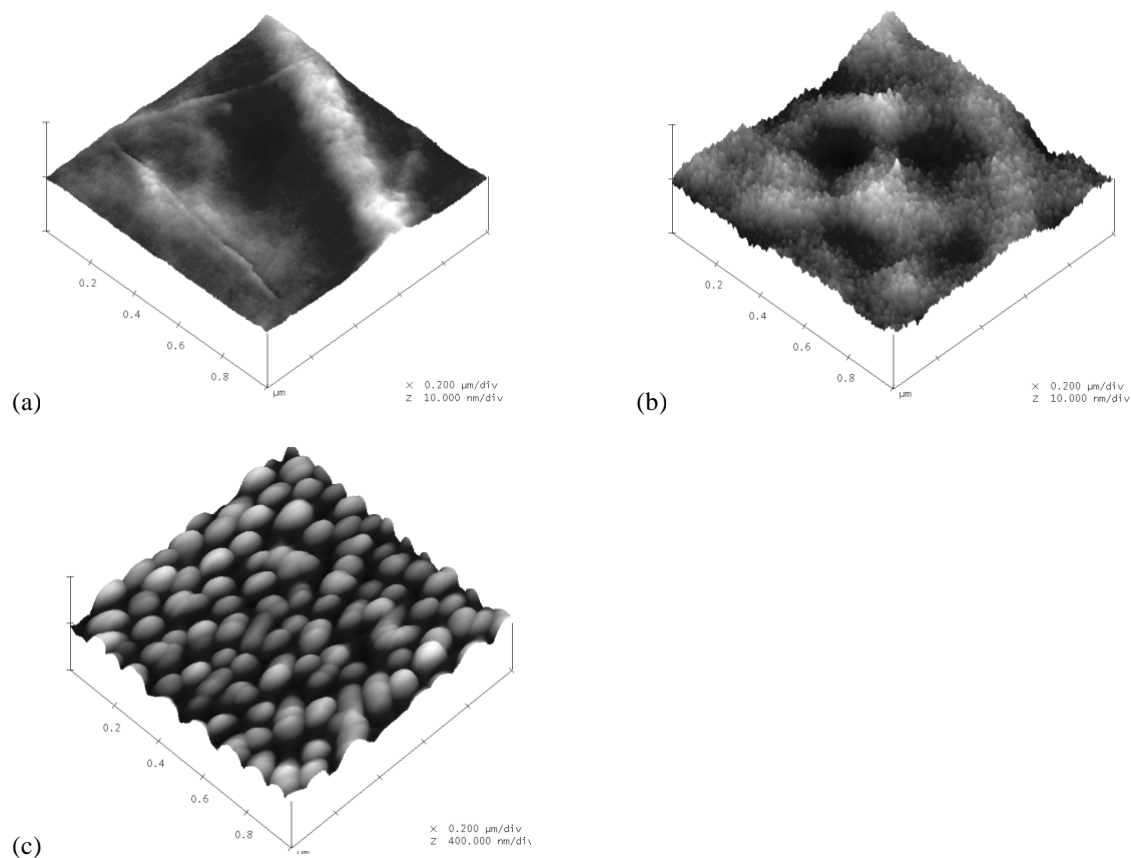


Abb. 30: AFM-Aufnahmen ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) von PMMA-Substraten;  
 (a) unbehandelt (Höhenskala 10 nm)  
 (b) nach 300 s Ar/N<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (Höhenskala 10 nm)  
 (c) nach 300 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (Höhenskala 400 nm).

Abb. 30 a) zeigt die AFM-Aufnahme einer unbehandelten PMMA-Probe. Die erkennbaren Abformspuren sind auf die optische Politur des Spritzgusswerkzeuges zurückzuführen. Die dargestellten AFM-Aufnahmen Abb. 30 b) und Abb. 30 c) zeigen, dass sowohl bei Zugabe von Stickstoff als auch von Sauerstoff nach 300 s Behandlungszeit eine stochastische Strukturbildung erfolgt, die sich von der unbehandelten PMMA-Oberfläche signifikant unterscheidet. Die erhaltenen Strukturdimensionen weisen allerdings unterschiedliche Charakteristika auf. Nach einer Ar/N<sub>2</sub>-Plasmabehandlung liegt eine modifizierte Oberfläche vor, die durch stochastisch verteilte Strukturen mit Strukturhöhen  $< 5 \text{ nm}$  gekennzeichnet ist. Im Gegensatz dazu sind nach einer Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung Strukturhöhen von mindestens 200 nm erkennbar. Anhand der AFM-Bilder kann ein lateraler Strukturabstand zwischen 70 nm und 100 nm ermittelt werden. Daraus ergibt sich ein Aspektverhältnis, welches als Quotient aus Profiltiefe und Periode definiert ist, von mindestens 2:1.

### 4.1.2 Steuerung der Plasmabehandlung durch die Behandlungszeit

Aus den bisherigen Untersuchungen und dargestellten Ergebnissen kann bislang folgende Erkenntnis gewonnen werden: Unter Verwendung eines Ar/O<sub>2</sub>-Plasmas kann nach einer Plasmabehandlungszeit von 300 s ein sichtbarer Transmissionsanstieg auf dem Kunststoff PMMA realisiert werden.

Um die Ergebnisse aller nachfolgenden Plasmabehandlungen vergleichbar zu machen, soll an dieser Stelle ein „Optimum“ bezüglich der spektralen Eigenschaften definiert werden: Optimale Ergebnisse sind demnach erreicht, wenn sich nach der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung eine mittlere Transmission im Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm von mindestens 95% bei einer einseitig plasmabehandelten PMMA-Probe (1 mm dick) einstellt. Der mittlere Streulichtanteil sollte hierbei weniger als 0,5% betragen. Nach diesem Kriterium sollen alle nachfolgend beschriebenen Untersuchungen bewertet werden.

Interessant ist nun die Fragestellung, was passiert bei Verlängerung der Prozesszeit im Hinblick auf die spektralen Eigenschaften und bezüglich der Oberflächenstrukturierung. Die nachfolgenden Ausführungen sollen die erhaltenen Ergebnisse aus weiteren Untersuchungen dokumentieren.

Die optischen Veränderungen in Abhängigkeit von der Behandlungszeit werden in den Abbildungen 31 und 32 dargestellt. Die anderen Prozessparameter blieben während der Versuchsdurchführungen konstant:

- Ar-Gaseinlass: 14 sccm
- O<sub>2</sub>-Gaseinlass: 30 sccm
- Bias-Spannung: 120 V.

Ein geringer Anstieg der Transmission konnte bereits nach 100 s detektiert werden. Wird die Behandlungszeit verlängert, zeigt sich eine allmähliche Erhöhung der Transmission. Dabei wird deutlich, dass die Transmission im kurzwelligen Spektralbereich zunächst stärker ansteigt als im langwelligen Spektralbereich. Sehr gute Antireflexeigenschaften (mittlere Transmission von 95,2%, mittlerer Streulichtanteil von 0,38%) werden nach 300 s im gesamten sichtbaren Spektralbereich erreicht. Nach dieser Behandlungszeit befindet sich das Maximum der Transmissionskurve im Bereich der maximalen Empfindlichkeit des menschlichen Auges ( $\lambda \approx 550$  nm). Mit Erhöhung der Zeitdauer verschiebt sich das Transmissionsmaximum vom kurzwelligen in den langwelligen Spektralbereich (nach 600 s, bei  $\lambda \approx 800$  nm) und Streulicht tritt im sichtbaren Spektralbereich als Verlustkomponente auf [132]. Nach einer Behandlungsdauer von 600 s beträgt die mittlere Transmission  $\approx 94,95\%$  und der Streulichtanteil  $\approx 0,60\%$  im Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm.



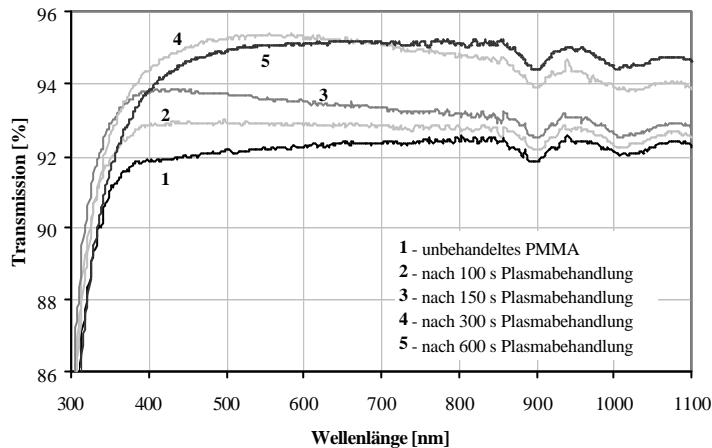


Abb. 31: Zunahme der Transmission während der Plasmabehandlung von PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V) in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.

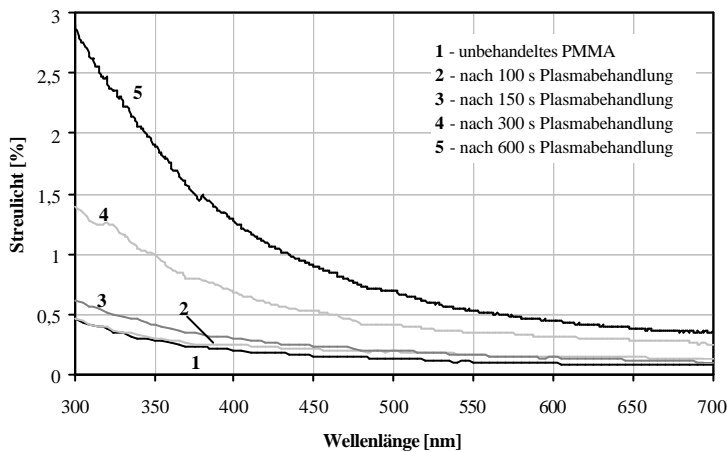


Abb. 32: Zunahme des Streulichts während der Plasmabehandlung von PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V) in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.

#### 4.1.3 Steuerung der Plasmabehandlung durch den Energieeintrag

Zum Erhalt einer Entspiegelungswirkung wurde in den bisherigen Versuchen eine Bias-Spannung von 120 V eingesetzt. Von Interesse ist dabei die Fragestellung, ob bei Verwendung einer geringeren Bias-Spannung ebenfalls ein AR-Effekt (AR; engl. für Antireflection) erreicht werden kann. Zur Klärung dieser Frage wurden für die weiteren Plasmabehandlungen Bias-Spannungen von 80 V und 100 V gewählt. Unter Konstanthaltung der folgenden Prozessparameter:

- Ar-Gaseinlass: 14 sccm
- O<sub>2</sub>-Gaseinlass: 30 sccm
- Bias-Spannung: 80 V bzw. 100 V

wurde die Behandlungszeit im Bereich von 200 s bis 800 s für 80 V und von 200 s bis 600 s für 100 V variiert.

Die Ergebnisse der erhaltenen Transmissionsspektren für eine Bias-Spannung von 80 V sind in Abb. 33 dargestellt. Sie zeigen, dass auch eine geringe Ionenenergie ausreichend ist, um eine

Entspiegelungswirkung auf PMMA hervorzurufen. Nach 600 s werden sehr gute optische Eigenschaften mit einer mittleren Transmission von 95,38% erreicht. Um optimale Antireflexeigenschaften (Transmission > 95%) zu erreichen, muss die geringere Bias-Spannung demzufolge durch eine verlängerte Behandlungsdauer kompensiert werden. Bei weiterer Erhöhung der Behandlungszeit (800 s) wird die Transmission durch den zunehmenden Streulichtanteil vermindert. Auf die Darstellung der Streulichtkurven wird an dieser Stelle verzichtet, da sich eine ähnliche Tendenz, wie in Abb. 32 gezeigt, einstellt.

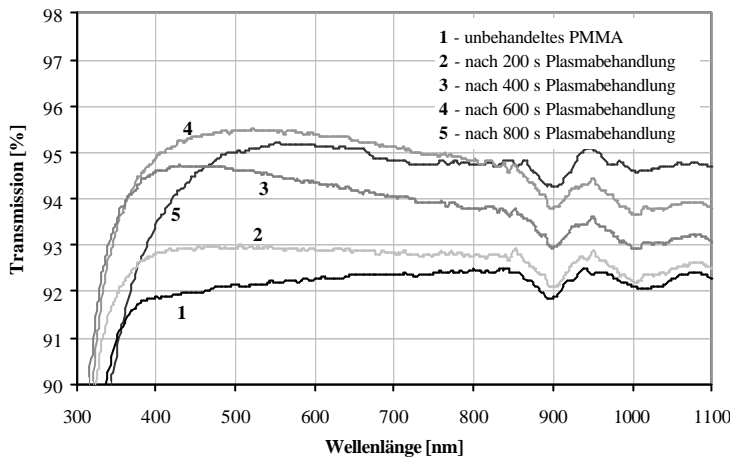


Abb. 33: Gemessene Transmissionen von PMMA nach unterschiedlichen Plasmabehandlungszeiten unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 80 V).

Die Plasmabehandlungen bei mittleren Ionenenergien (100 V Bias-Spannung) weisen ein analoges Verhalten wie die Behandlungen bei 80 V auf (siehe Abb. 34). Hier werden Transmissionswerte > 95% sowohl nach 400 s als auch nach 600 s erreicht, allerdings liegen die Transmissionsmaxima an verschiedenen Positionen.

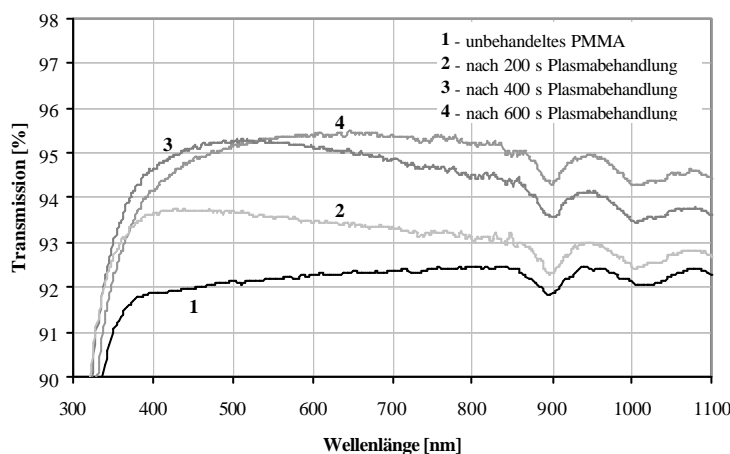


Abb. 34: Gemessene Transmissionen von PMMA nach unterschiedlichen Plasmabehandlungszeiten unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 100 V).

#### 4.1.4 Weitere Kombinationen der Plasmaparameter

Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt, kann der Energieeintrag von 80 V bis 120 V (bezogen auf die Bias-Spannung) variieren, um auf dem Kunststoff PMMA eine Entspiegelung zu erzeugen. Durch eine Anpassung der Behandlungszeit entsprechend der Höhe der eingestellten Spannung kann somit das optimale Endresultat problemlos erreicht werden.

In weiteren Versuchen wurde untersucht, ob die Plasmaparameter (Bias-Spannung, Sauerstoffgehalt und Zeit) gegenseitig austauschbar sind. Aus der Vielzahl der möglichen Kombinationen sollen an dieser Stelle stellvertretend einige Ergebnisse präsentiert werden. In Abb. 35 werden die Transmissionskurven verschiedener Parameterkombinationen gezeigt. Dabei erreichen alle gezeigten Kombinationen eine Transmission  $> 95\%$ , sowie Streuverluste  $< 0,5\%$  (Abb. 36) im Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm. Auffällig sind die verschiedenen Positionen der Transmissionsmaxima, die im Bereich von 500 nm bis 700 nm zu finden sind.

Fazit ist, dass für eine Transmissionserhöhung auf über 95% Bias-Spannungen von 80 V bis 120 V eingesetzt werden können. Dabei ist eine geringere Bias-Spannung durch eine längere Behandlungsdauer zu kompensieren. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Variation des Reaktivgases, welches im Bereich von 10 sccm bis 30 sccm variiert wurde. Tab. 11 zeigt die grundlegenden Zusammenhänge zwischen den eingesetzten Plasmaparametern.

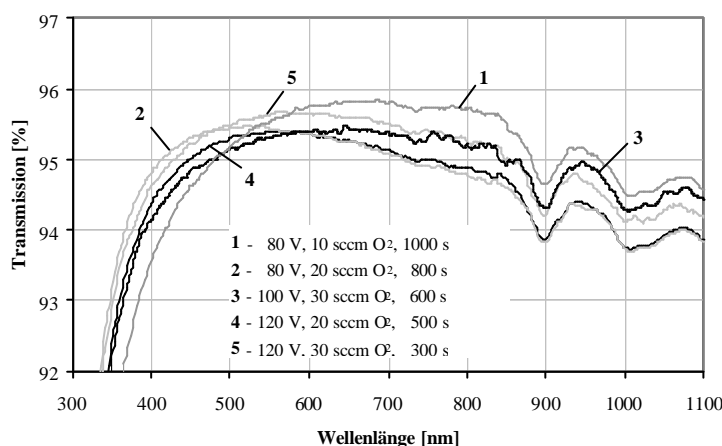


Abb. 35: Gemessene Transmissionen von plasmabehandelten PMMA-Proben nach unterschiedlicher Kombination der Plasmaparameter (bei konstantem Ar-Gaseinlass mit 14 sccm).

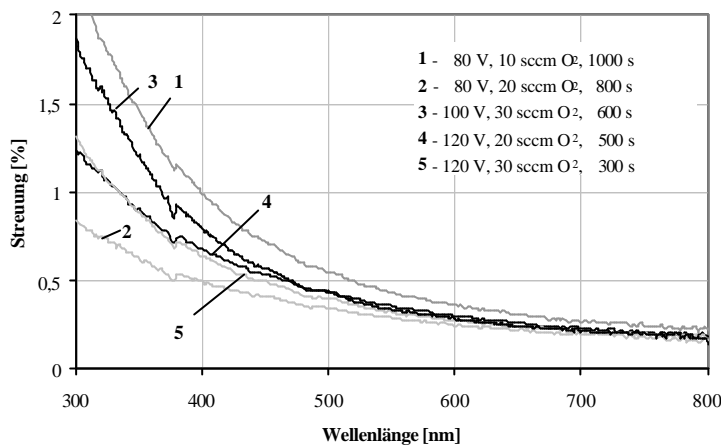


Abb. 36: Gemessenes Streulicht von plasmabehandelten PMMA-Proben nach unterschiedlicher Kombination der Plasmaparameter (bei konstantem Ar-Gaseinlass mit 14 sccm).

Tab. 11: Zusammenhang zwischen den einzelnen Plasmaparametern

Veränderte Parameter		Konstante Parameter
Bias-Spannung -	Zeit -	O <sub>2</sub> - und Ar-Anteil
Bias-Spannung -	Zeit -	O <sub>2</sub> - und Ar-Anteil
O <sub>2</sub> -Anteil -	Zeit -	Bias-Spannung, Ar-Anteil

Mit der in dieser Arbeit untersuchten Plasmabehandlung kann auf dem Kunststoff PMMA eine wirkungsvolle Entspiegelung realisiert werden. Die Festlegung eines Parameterbereiches, in welchem für den sichtbaren Spektralbereich eine ausgezeichnete Entspiegelungswirkung auf PMMA erreicht wird, hängt dabei von mehreren Faktoren ab. Durch Variation der Prozessparameter (Behandlungszeit, Ionenenergie, O<sub>2</sub>-Anteil) kann zum einen der Betrag der Reflexionsminderung beeinflusst werden, zum anderen kann auch der Spektralbereich in gewissen Grenzen festgelegt werden. Die Untersuchungen zur Parametervariation zeigten, dass zur Erzeugung eines Entspiegelungseffektes ein gewisser Sauerstoffanteil im Plasma notwendig ist. Dieser kann im Bereich von 10 sccm bis 30 sccm liegen. Eine Verwendung von Stickstoff bewirkt nur eine geringe Aufrauung der Oberfläche, führt jedoch nicht zur Ausbildung des für die Entspiegelung notwendigen Aspektverhältnisses. Die Variation der Ionenenergie (Bias-Spannung) ergab, dass die Erzeugung einer AR-Struktur sowohl durch hohe Ionenenergien (120 eV), als auch durch geringere Ionenenergien (80 eV) möglich ist. Wird eine geringere Ionenenergie eingesetzt, muss diese mit einer verlängerten Behandlungszeit kompensiert werden.

Der in dieser Arbeit untersuchte Plasmaätzprozess ist beschränkt reproduzierbar und unterliegt einer bestimmten Schwankungsbreite. Abb. 37 zeigt die Transmissionskurven von drei aufeinanderfolgenden Prozesschargen, die mit konstanter Parametereinstellung durchgeführt wurden. Im kurzwelligen Spektralbereich (um 400 nm) sind Schwankungen von bis zu 0,7% vorhanden.

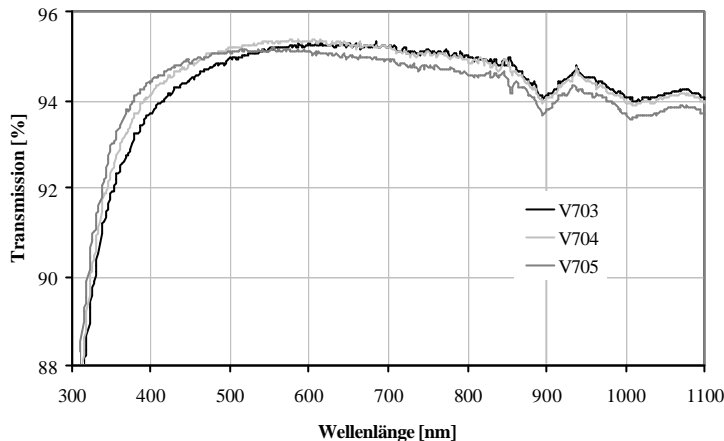


Abb. 37: Gemessene Transmissionen von PMMA aus drei aufeinanderfolgenden Plasmaprozessen bei konstanten Parametereinstellungen (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).

Ursachen für diese Abweichungen liegen zum einen im Bereich der normalen Schwankungsbreite des Prozesses, zum anderen können anlagenbedingte Einflüsse auftreten. Ein möglicher Verursacher könnte z. B. der „Anlagenzustand“ sein, da die Vakuumbedampfungsanlage mehrere „Reinigungszustände“ aufweisen kann:

1. Die Bedampfungsanlage ist gereinigt und mit einer ca. 2,0 µm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht konditioniert<sup>7</sup>.
2. Die Bedampfungsanlage ist gereinigt und nicht konditioniert.
3. Die Bedampfungsanlage ist stark „belegt“, d. h. es haben sich auf den Anlagenkomponenten (Wände, Kalottensegmente, usw.) diverse Schichtmaterialien abgeschieden, die in den vorhergehenden Beschichtungsprozessen eingesetzt wurden.

Untersuchungen zur Plasmabehandlung mit den Parametern 14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s ergaben für die drei o. g. Anlagenzustände folgende Ergebnisse.

Eine optimale Entspiegelungswirkung wird erreicht, wenn die Anlagenkomponenten mit einer dielektrischen Schicht konditioniert sind (Fall 1). Ist die Anlage nicht konditioniert (Fall 2) wird kein Entspiegelungseffekt erreicht. Liegt eine zunehmende (metallische) Schichtbelegung vor (Fall 3) stellt sich eine deutlich verringerte Entspiegelungswirkung bei konstanten Prozessparametern ein (siehe Abb. 38).

Sind die Anlagenkomponenten metallisch (Fall 2), werden wahrscheinlich die für die Strukturbildung notwendigen Plasmaionen dorthin abgelenkt und treffen damit nicht auf das PMMA-Substrat. Dieser Effekt zeigt sich im unkonditionierten Zustand am stärksten, bei einer zunehmend „belegten“ Anlage jedoch auch noch geringfügig.

<sup>7</sup> Durch das Konditionieren mit einer SiO<sub>2</sub>-Schicht werden die metallischen Komponenten der Bedampfungsanlage (z. B. Anlagenwände, Substrathalter, Kalottensegmente) dielektrisch.

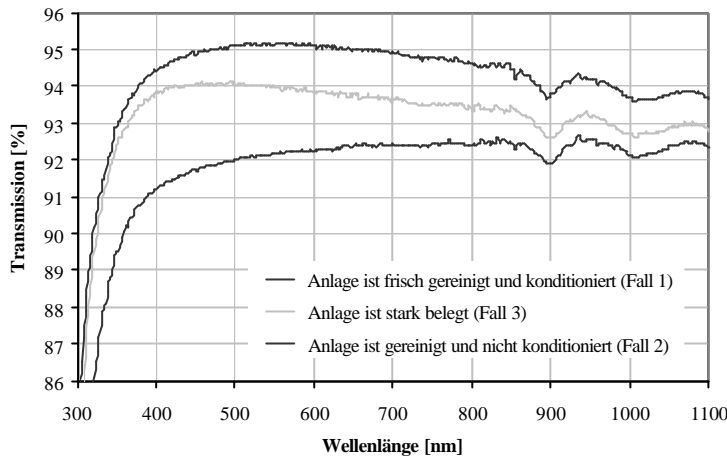


Abb. 38: Gemessene Transmissionen von PMMA bei drei verschiedenen Anlagenzuständen mit konstanter Parametereinstellung (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).

Ein weiterer Einfluss wird möglicherweise auch durch das verwendete Anodenrohr hervorgerufen. Die nachfolgende Grafik (Abb. 39) zeigt die Veränderungen in den Transmissionskurven (bei konstanten Prozessparametern) nach Austausch des Anodenrohres. Der Einfluss ist gering, jedoch nicht zu vernachlässigen.

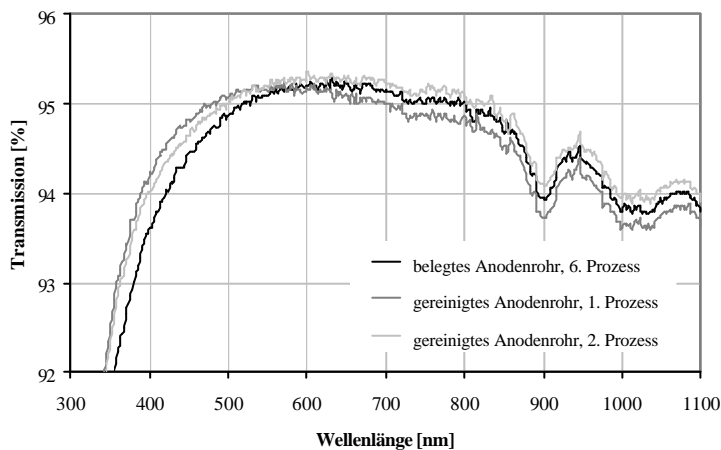


Abb. 39: Gemessene Transmissionen in Abhängigkeit vom Zustand der Anodenrohre bei konstanten Prozessparametern (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).

## 4.2 Optische Eigenschaften nach der optimierten Plasmabehandlung

Die Kombination von Argon und Sauerstoff im Plasma führt nach einer Behandlungszeit von einigen hundert Sekunden zu exzellenten Antireflexeigenschaften auf der PMMA-Oberfläche [5]. Die entstandene Oberflächenentspiegelung ist sehr breitbandig (über den gesamten sichtbaren Spektralbereich) und farbneutral. Optimale Reflexions- und Transmissionsergebnisse von ein- bzw. beidseitig plasmabehandelten PMMA-Proben werden in den Abbildungen 40 und 41 gezeigt. Die verwendeten Parameter waren: 14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s.

Eine beidseitig modifizierte PMMA-Probe erreicht nach der Plasmabehandlung eine mittlere

Reflexion von 1,1% in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1000 nm. Im sichtbaren Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm wurde eine mittlere Transmission von 98,95% sowie eine mittlere Reflexion von weniger als 0,35% gemessen [5].

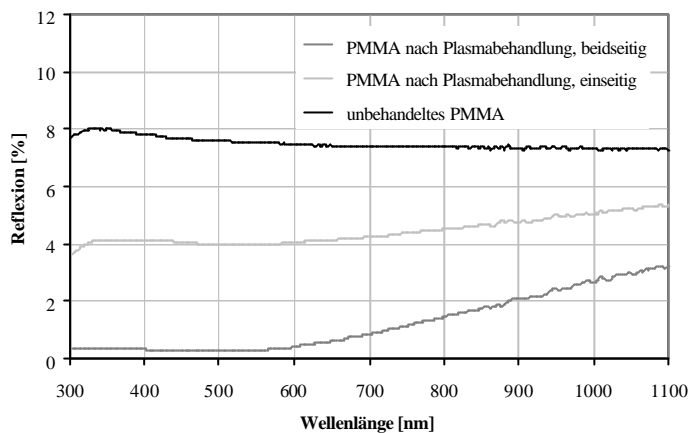


Abb. 40: Gemessene Reflexionen beider Grenzflächen einer PMMA-Probe (1 mm dick) vor der Plasmabehandlung und nach der ein- bzw. beidseitigen Plasmabehandlung (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).

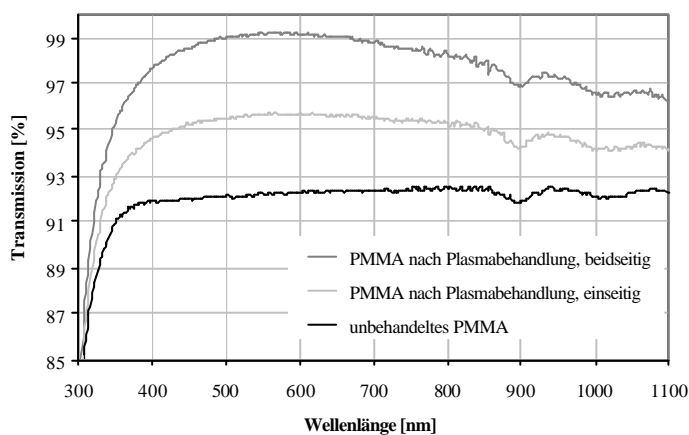


Abb. 41: Gemessene Transmission einer PMMA-Probe (1 mm dick) vor der Plasmabehandlung und nach der ein- bzw. beidseitigen Plasmabehandlung (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).

Das Streulicht von einer einseitig plasmabehandelten PMMA-Probe wurde im Spektralbereich von 300 nm bis 800 nm ermittelt und ist in Abb. 42 dargestellt. Für das sichtbare Spektrum liegt der durchschnittliche Streulichtanteil einer einseitig plasmabehandelten Probe unter 0,4%. Generell liegt die Streuung plasmabehandelter Proben, als Folge der Oberflächenstruktur, über der einer unbehandelten PMMA-Scheibe.

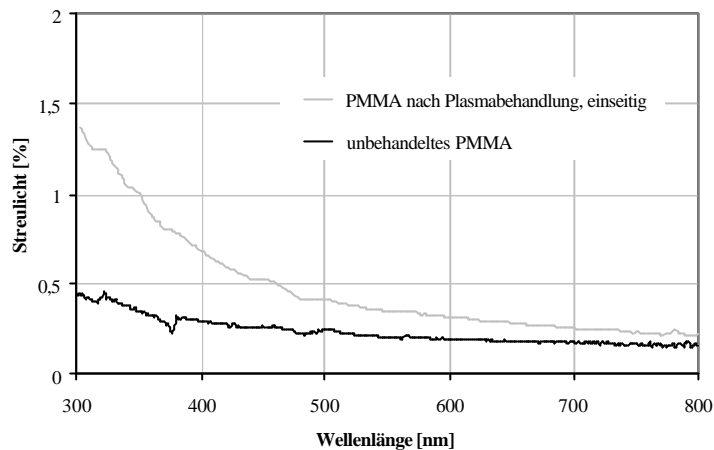


Abb. 42: Gemessenes Streulicht an PMMA-Proben (unbehandeltes PMMA und einseitig plasmabehandeltes PMMA mit 14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).

In Abb. 43 sind die Transmissionskurven von einer beidseitig plasmabehandelten PMMA-Probe unter verschiedenen Einfallswinkeln bei unpolarisiertem Licht gezeigt. Selbst bei einem Einfallswinkel von 45° ist die Antireflexstruktur im Vergleich zu Interferenzschichten wenig empfindlich und es wird eine entspiegelnde Wirkung erreicht. Diese ist im vorliegenden Beispiel von 45° durch eine mittlere Transmission von 97,83% für den Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm gekennzeichnet.

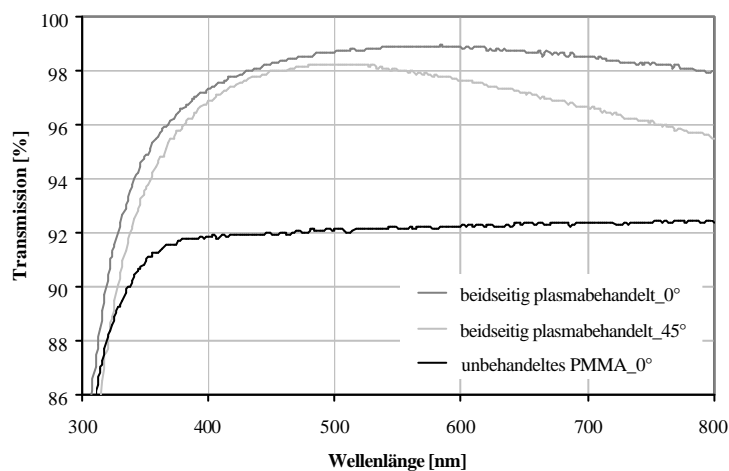


Abb. 43: Gemessene Transmissionen von unbehandeltem PMMA unter 0° Lichteinfall und einer beidseitig plasmabehandelten PMMA-Probe unter 0° und 45° Lichteinfall (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).



### 4.3 Topographische Untersuchungen der plasmabehandelten PMMA-Oberflächen

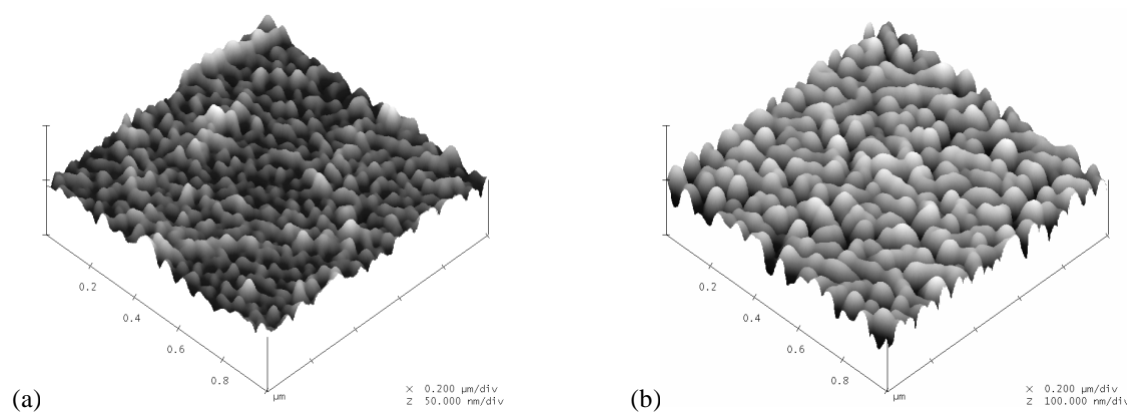
In den vorherigen Abschnitten wurde der Zusammenhang zwischen den Plasmaparametern und den dadurch auf PMMA erzeugten optischen Eigenschaften detailliert diskutiert. Auf die Topographie der plasmabehandelten Oberfläche wurde dabei nur geringfügig eingegangen. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle die Struktureigenschaften näher untersucht und beschrieben werden. Neben der Darstellung der erhaltenen Ergebnisse aus den verwendeten Oberflächenmessverfahren AFM und REM wird auch auf die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden eingegangen.

Die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse zur Topographie wurden unter Verwendung der folgenden Plasmaparameter erhalten. Unter Konstanthaltung der Anlagenparameter:

- Ar-Gaseinlass: 14 sccm
- O<sub>2</sub>-Gaseinlass: 30 sccm
- Bias-Spannung: 120 V

wurde die Behandlungszeit von 50 s bis 1000 s variiert.

Die während der Plasmabehandlung einsetzende Transmissionsänderung (Abb. 31) kann durch die nachfolgend gezeigten AFM-Aufnahmen (Abb. 44) belegt werden, aus denen der Strukturbildungsprozess deutlich wird. Die AFM-Untersuchungen zeigen eindrucksvoll, wie sich mit zunehmender Behandlungszeit die stochastische Oberflächenstruktur ausbildet. Aus einer zunächst sehr feinkörnigen Struktur (Abb. 44 a und b) bilden sich mit fortschreitender Ätzeit größere Agglomerate (Abb. 44 c und d) heraus.



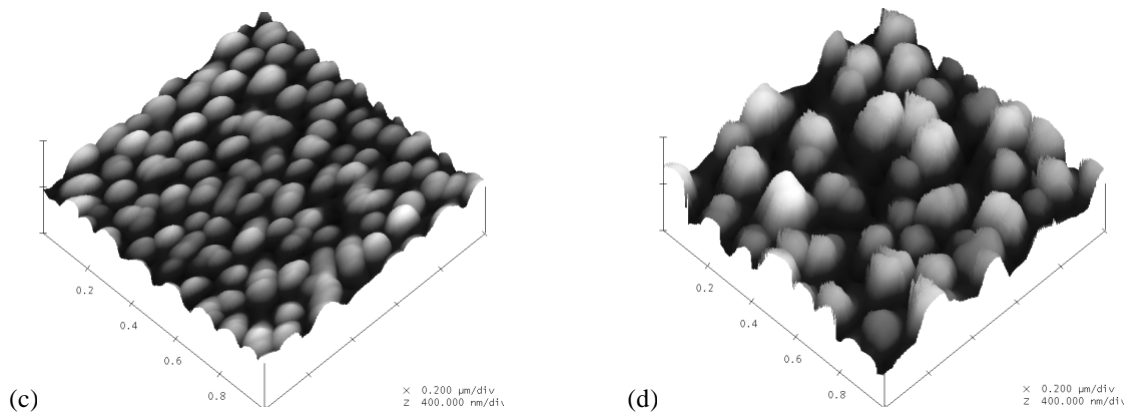


Abb. 44: AFM-Aufnahmen ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans) von PMMA-Substraten nach verschieden langen Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V)  
 (a) nach 50 s (Höhenskala: 50 nm); (b) nach 100 s (Höhenskala: 100 nm)  
 (c) nach 300 s (Höhenskala: 400 nm); (d) nach 600 s (Höhenskala: 400 nm).

Abb. 45 a) zeigt die Struktur im Oberflächenprofil nach einer Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (300 s). Im Gegensatz zur erhaltenen Struktur führt eine 300 s Ar-Plasmabehandlung nur zu einer sehr geringen Aufrauung (Abb. 45 b). Die entstandene Rauheit unterscheidet sich nur geringfügig von der einer unbehandelten PMMA-Oberfläche (Abb. 45 c). Eine Ar/N<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (Abb. 45 d) zeigt sehr geringe Strukturhöhen (< 5 nm).

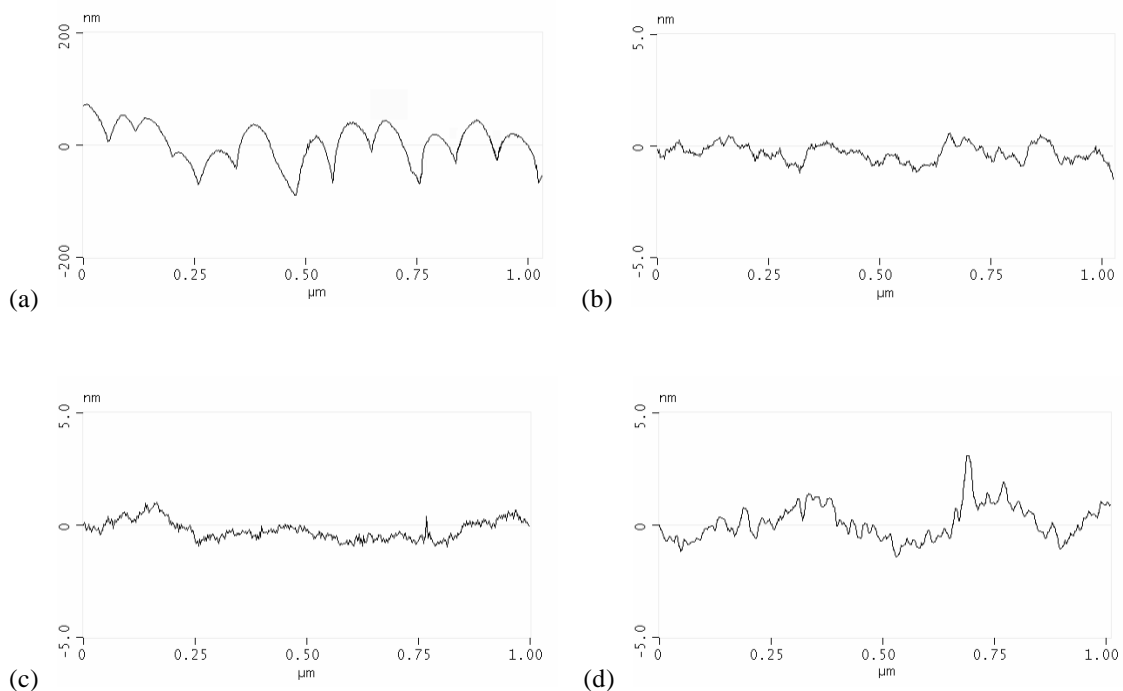


Abb. 45: AFM-Profilaufnahmen ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans)  
 (a) Ar/O<sub>2</sub>-plasmabehandeltes PMMA-Substrat nach 300 s Behandlungszeit (Höhenskala: 200 nm)  
 (b) Ar-plasmabehandeltes PMMA-Substrat nach 300 s Behandlungszeit (Höhenskala: 5 nm)  
 (c) unbehandeltes PMMA-Substrat (Höhenskala: 5 nm)  
 (d) Ar/N<sub>2</sub>-plasmabehandeltes PMMA-Substrat nach 300 s Behandlungszeit (Höhenskala: 5 nm).

Wie aus den gezeigten Abbildungen ersichtlich wird, ist die AFM-Technik ein geeignetes Verfahren, um Informationen über die Struktur der modifizierten PMMA-Oberfläche zu erhalten. Kenngrößen, die mittels AFM bestimmbar waren, sind wie in Tab. 12 angegeben, die Strukturtiefe und –breite, sowie der gemittelte laterale Abstand der Säulen. Die Aussage zum lateralen Abstand der Säulen, wie auch der anderen Größen, versteht sich im Sinne eines Mittelwertes, da es sich um eine stochastische Strukturverteilung handelt.

Die gewonnenen Größen nach verschiedenen Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen unter Variation der Behandlungszeit sind jeweils einer Querschnittsanalyse der jeweiligen Probe entnommen. Dabei wurde immer über mehrere Strukturen gemittelt, um zu aussagekräftigen Werten zu gelangen. Die Abweichungen innerhalb eines solchen Querschnittes einer Probe waren, die Strukturtiefe betreffend, beträchtlich. Versucht man einen Trend aus diesen Werten abzulesen, wird eine zunehmende Tiefe mit fortlaufender Plasmabehandlungszeit erkennbar. Ab einer gewissen Strukturtiefe treten Unsicherheiten bezüglich der vermessenen Tiefeninformationen auf. Aufgrund der Spitzengeometrie der AFM-Nadel können sehr große Strukturturen, wie sie bei zunehmender Behandlungszeit auftreten, nicht mehr aufgelöst werden. Vergleiche mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Diskrepanz der detektierten Tiefeninformationen (Tab. 12).

Bei geringen Behandlungszeiten (50 s) können mit dem AFM die erforderlichen Strukturinformationen erfasst werden. Die erhaltenen Strukturgrößen nach einer Plasmabehandlungszeit von 100 s zeigen für die laterale Ausdehnung und den gemittelten Abstand eine relativ gute Übereinstimmung beider Oberflächenmessverfahren. In der Strukturtiefe sind bereits höhere Abweichungen vorhanden. Ab einer Behandlungszeit von 150 s unterscheiden sich die Tiefenergebnisse zwischen beiden Messverfahren erheblich. Einen großen Einfluss auf die Qualität der Abbildung hat dabei die AFM-Spitze. Mit einer idealen, punktförmigen Spitze ohne laterale Ausdehnung ließen sich alle Oberflächenstrukturen abbilden. Reale Spitzen besitzen jedoch eine endliche Ausdehnung, die durch den Spitzenradius und den Öffnungswinkel wiedergegeben wird. Aufgrund dieser Spitzenausdehnung wird die Oberflächenform der Spitze abgebildet, wodurch laterale Breiten und damit auch der Säulenabstand vergrößert aufgenommen werden. Das mit AFM aufgenommene Bild entspricht somit einer Überlagerung der realen Topographie und der Spitzengeometrie. Die Abweichung der Tiefenmessung ist mit der Tetraederform der Spitze erklärbar. Der Öffnungswinkel von  $\approx 35^\circ$  führt in Kombination mit den sehr schmalen Abständen der Säulen zum Kontakt der Spitzenflanken mit dem Profil und verhindert genaue Tiefenmessungen. Aus diesem Grund sind die mittels AFM ermittelten Strukturturen bei größeren Ätzzeiten sehr ungenau. Die Ergebnisse der REM-Messungen geben deshalb einen vertrauenswürdigeren Informationsgehalt über die realen Strukturgrößen. Allerdings sind auch diese Messwerte durch die Goldbeschichtung und aufgrund der Probenverkipfung fehlerbehaftet. Dieser Fehler ist aber geringer als beim AFM und zum Teil nachträglich korrigierbar.

Tab. 12: Vergleich der ermittelten Strukturdimensionen unter Verwendung der AFM- und REM-Technik (Werte aus Querschnittsanalyse), 120 V, 14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>

Plasma-behand-lungszeit [s]	AFM			REM		
	Struktur-tiefe [nm]	laterale Ausdehnung [nm]	gemittelter Abstand [nm]	Struktur-tiefe [nm]	laterale Ausdehnung [nm]	gemittelter Abstand [nm]
50	19±4	55±14	66±11	-	-	-
100	41±8	52±7	69±13	71±14	58±7	59±12
150	55±19	57±11	81±9	122±7	59±5	61±14
200	73±20	62±11	96±11	149±25	68±11	70±5
300	104±26	74±9	109±9	245±23	69±8	70±20
400	166±25	81±10	140±12	349±49	70±7	74±25
600	209±44	79±12	158±9	658±37	69±9	73±22
1000	-	-	-	716±55	88±13	-

Die nachfolgenden Abbildungen 46 und 47 dokumentieren eindrucksvoll die o. g. Unterschiede in der Strukturtiefe zwischen den Ergebnissen beider Messmethoden.

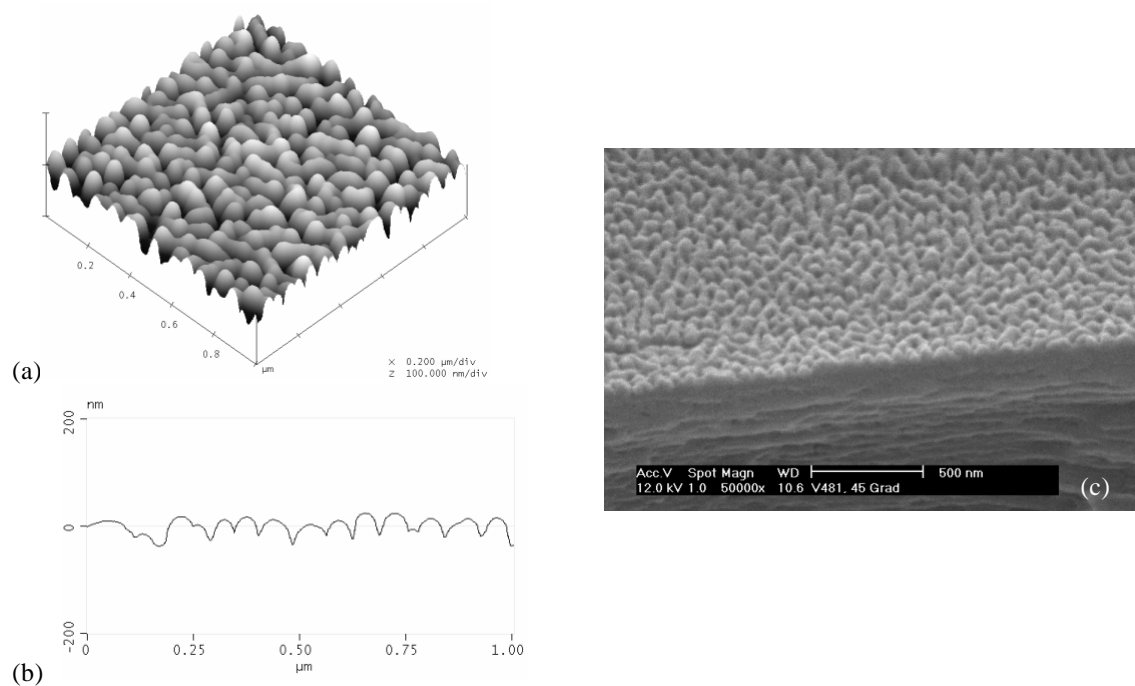


Abb. 46: (a) AFM-Aufnahme (1 x 1 μm<sup>2</sup> Scans) von PMMA nach 100 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung  
 (b) AFM-Profilaufnahme (1 x 1 μm<sup>2</sup> Scans) von PMMA nach 100 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung  
 (c) REM- Aufnahme (50 000x Vergrößerung) von PMMA nach 100 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

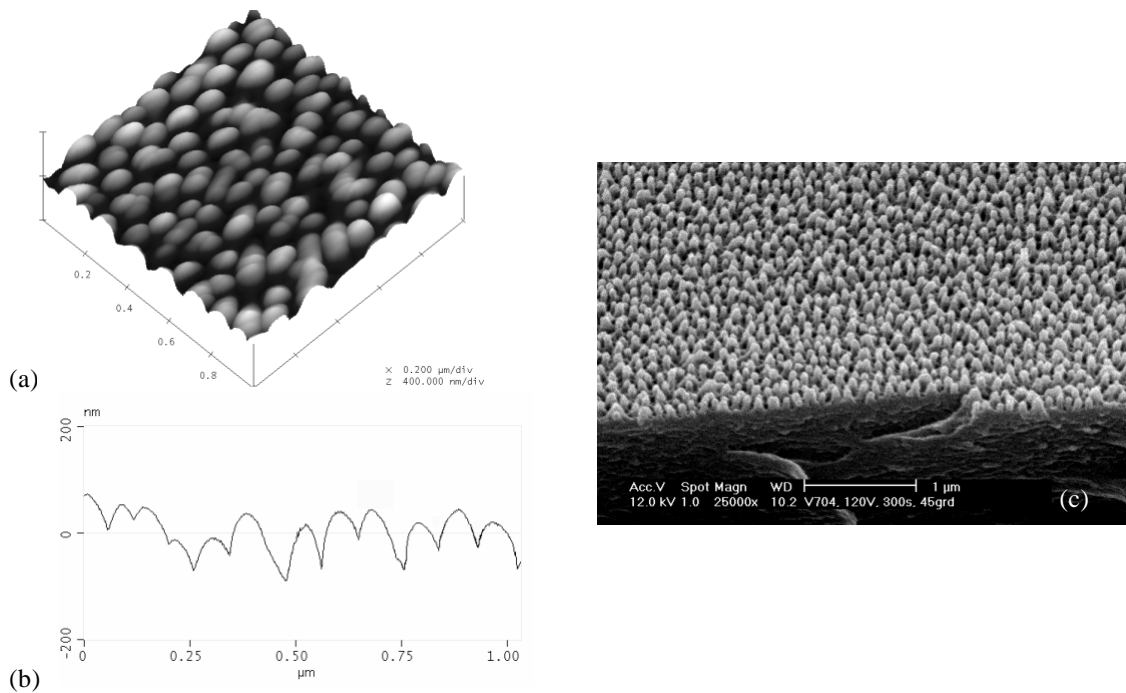


Abb. 47: (a) AFM-Aufnahme ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans) von PMMA nach 300 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung  
 (b) AFM-Profilaufnahme ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans) von PMMA nach 300 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung  
 (c) REM- Aufnahme (25 000x Vergrößerung) von PMMA nach 300 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

Zum Erhalt eines „Mottenaugeneffektes“ (mittels periodischer oder stochastischer Strukturen) muss die Oberflächenstruktur bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Zum einen muss die Profiltiefe  $> 200 \text{ nm}$  sein, zum anderen muss die Strukturperiode deutlich kleiner sein als die Wellenlänge des Lichtes ( $< 300 \text{ nm}$ ) [12]. Nur bei Erfüllung beider Kriterien wird eine Entspiegelungswirkung auf der Oberfläche erzielt. Für eine gute Entspiegelung hat sich ein Aspektverhältnis größer zwei als günstig erwiesen [15]. Die optische Wirkung dieser Antireflexstrukturen (Brechzahlgradient) lässt sich durch einen Mischmodellansatz (*Bruggeman-Modell*) erklären, bei dem die Oberflächenstruktur in ein tiefenabhängiges Füllfaktor-Profil umgewandelt wird [19].

Aus den rasterelektronenmikroskopischen Messungen können für eine Plasmabehandlung von 300 s folgende Strukturdimensionen ermittelt werden: Strukturturen von  $\approx 245 \pm 23 \text{ nm}$  und eine Strukturperiode von  $\approx 70 \pm 20 \text{ nm}$ . Diese Strukturgrößen erfüllen die o. g. Anforderungen und erklären damit die Transmissionserhöhung auf PMMA (Abb. 31). Ein weiteres Ergebnis ist die Homogenität der Oberflächenstrukturen (Abb. 47 c). Die Struktur ist demnach mit einer stochastischen Schwankung um einen mittleren Abstandswert gleichmäßig auf der kompletten Oberfläche verteilt. Diese Gleichmäßigkeit ist die Begründung für die Übernahme der Strukturgrößen auf das gesamte Substrat.

Mit zunehmender Ätzzeit werden die Strukturen tiefer, wobei sich die Dichte der Strukturen pro Fläche zunächst nicht verändert. Nach einer Behandlungszeit von 1000 s (Abb. 48) kommt es dann vermutlich zu einer Unterätzung, wodurch die Kantenprofile verändert werden. Die Strukturen werden im unteren Bereich schmaler und es kommt zu größeren Strukturabständen. Die Strukturturen können mit  $\approx 715 \text{ nm}$  angegeben werden. Verglichen mit den Strukturturen nach 600 s ( $\approx 660 \text{ nm}$ ), nimmt die Tiefe nur noch geringfügig zu. Wie aus der REM-Aufnahme ersichtlich wird, sind die Strukturabstände sehr viel größer geworden. Die o. g. Bedingungen

werden nicht mehr erfüllt und die Transmission wird durch Zunahme des Streulichts vermindert (Abbildungen 49 und 50).

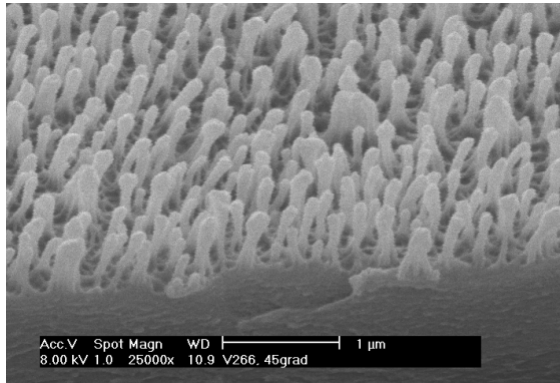


Abb. 48: REM-Aufnahme (25 000x Vergrößerung) von PMMA nach 1000 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

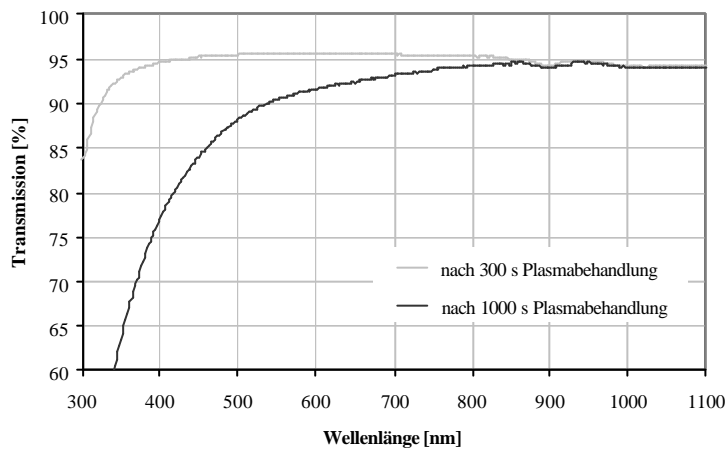


Abb. 49: Gemessene Transmissionen von PMMA nach 300 s bzw. 1000 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

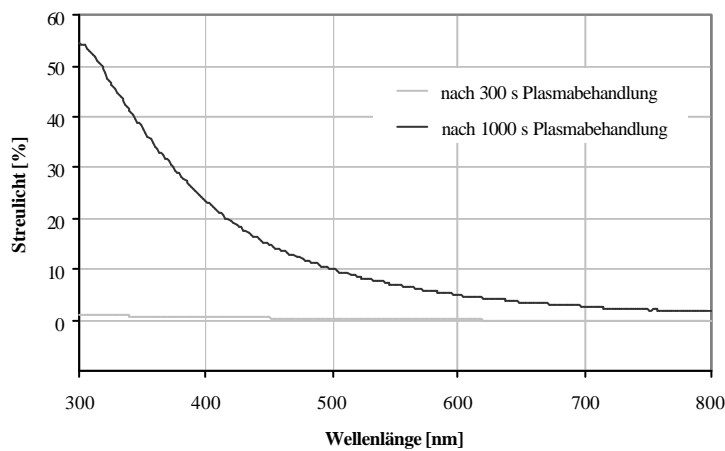


Abb. 50: Gemessenes Streulicht von PMMA nach 300 s bzw. 1000 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung unter Konstanthaltung der anderen Parameter (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

Wie unter 4.1.4 gezeigt, kann durch vielseitige Kombination der Plasmaparameter eine optimale Entspiegelungswirkung auf PMMA erzielt werden. Es wurden an zwei PMMA-Proben, die nach unterschiedlicher Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (bezüglich Bias-Spannung und Zeit) gleiche optische Eigenschaften in Reflexion und Transmission aufwiesen, rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die REM-Bilder beider Plasmabehandlungen zeigen dabei keine Strukturunterschiede (Abb. 51). Demzufolge kann eine identische Struktur mit unterschiedlichen Parametersätzen erzeugt werden.

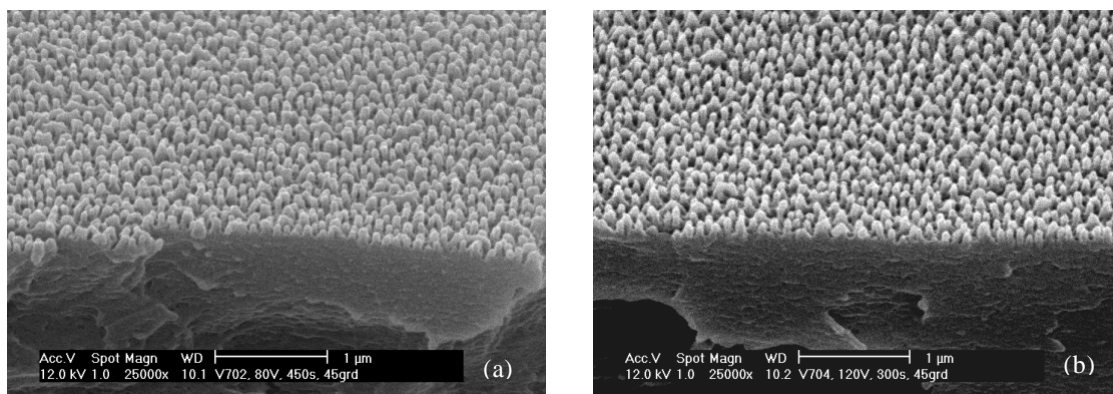


Abb. 51: REM-Aufnahmen (25 000x Vergrößerung) von PMMA nach verschiedenen Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen  
 (a) 450 s, 80 V, 14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>  
 (b) 300 s, 120 V, 14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>.

## 4.4 Zusätzliche Untersuchungen an der plasmaerzeugten AR-Struktur

### 4.4.1 Temperaturverlauf

Während der Plasmabehandlung wurde der Temperaturverlauf mittels SuperM.O.L.E.<sup>®</sup> Gold aufgezeichnet. Abb. 52 zeigt die Temperaturverläufe auf PMMA während einer Ar-Plasmabehandlung und einer Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung über eine Prozessdauer von 300 s und einer Bias-Spannung von 120 V. Die Messkontakte zur Erfassung der Temperatur waren auf der Seite des Substrates angebracht, auf welche das Plasma einwirkt.

Die Temperatur lag zu Beginn des Prozesses jeweils bei 23°C. Nach dem Zünden der Plasmaquelle steigt in beiden Fällen die Temperatur auf der Substratvorderseite an, die dann während der Plasmabehandlung weiter zunimmt.

Die graphische Darstellung zeigt deutlich die Unterschiede zwischen den Temperaturverläufen bei Einwirkung der verschiedenen Plasmen. Während sich bei der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung am Prozessende eine Temperatur von ≈ 58°C einstellt, wird bei einer Ar-Plasmabehandlung eine Temperatur von ≈ 42°C erreicht. Nach dem Prozessende sinkt die Temperatur jeweils wieder auf Raumtemperatur ab (im Diagramm nicht angezeigt). Im Vergleich der beiden Plasmabehandlungen wird unter Zugabe von Sauerstoff auf der Substratoberfläche eine um ≈ 16°C höhere Temperatur erzielt.

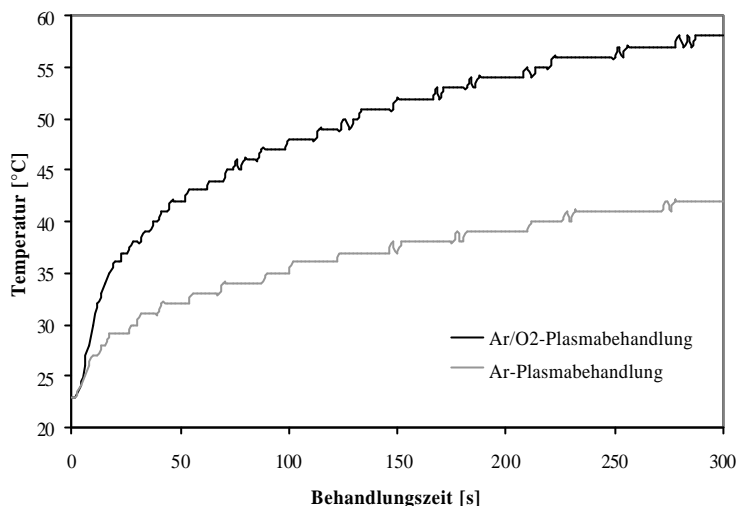


Abb. 52: Vergleich der Temperaturverläufe auf PMMA während einer Ar- und Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung.

Um einen Einfluss des Polymers auf die Temperaturerhöhung bei Verwendung eines Ar/O<sub>2</sub>-Plasmas auszuschließen, wurde unter identischen Bedingungen auch PC getestet. Die erhaltenen Temperaturverläufe stimmen mit denen des PMMA überein. Auf eine Darstellung der Temperaturkurven wird deshalb an dieser Stelle verzichtet.

Die beim Plasmaprozess erzeugte Temperatur wird keinen Einfluss auf die Ausbildung der Antireflexstrukturen haben, da die erreichten Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur von PMMA liegen. Der Temperaturanstieg könnte durch einen höheren Energieeintrag des sauerstoffhaltigen Argonplasmas im Vergleich zum reinen Argonplasma erklärt werden.

#### 4.4.2 Klimabeständigkeit

Ziel der klimatischen Untersuchungen war, mögliche optische Veränderungen der plasmaerzeugten Entspiegelungsstruktur durch verschiedene Klimabedingungen herauszustellen, um damit die Einsatzfähigkeit von derart entspiegelten PMMA-Komponenten für die Industrie zu testen. Die Lagerung der entspiegelten PMMA-Testproben bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehreren Monaten führte zu keinen Veränderungen in den optischen Eigenschaften. Langzeitstudien über mehrere Jahre sind aufgrund der Neuheit des Themas nicht vorhanden.

Im Klima (siehe Tab. 13) wurden mehrere PMMA-Scheiben nach der Plasmabehandlung (300 s, 120 V) getestet. Die optischen Daten (Reflexion und Transmission) der getesteten Proben wurden nach jedem Klimazyklus aufgenommen und mit den Spektralwerten der jeweiligen ungetesteten Referenzprobe verglichen. Die Testdauer der in Tab. 13 beschriebenen Stabilitätstests betrug zu Beginn der Untersuchungen 6 bzw. 16 Stunden, was den Vorschriften laut DIN ISO entspricht.



Tab. 13: Durchgeführte Klimatests nach DIN ISO 9022 (\*laut DIN ISO ist nur die angegebene Dauer notwendig, es wurde aber das Klimaverhalten über eine längere Zeitdauer getestet)

Nr.	Temperatur [°C]	Feuchte [%]	Dauer [h]	Methode	Schärfegrad
1	-25	-	16	10	5
2	70	30	6*	11	5
3	55	95	16	12	7
4	85	30	6*	11	6

Für die Stabilitätstests #1 (-25°C) und #2 (70°C, 30% Feuchte) wurden keine signifikanten Änderungen in den optischen Eigenschaften der plasmabehandelten PMMA-Proben nach der Durchführung festgestellt. Die Abweichungen der aufgenommenen Reflexions- und Transmissionskurven liegen im Bereich der Messunsicherheit. Aus diesem Grund wird auf die graphische Darstellung dieser Messkurven verzichtet.

Kritischer ist das Ergebnis nach Durchführung von Klimatest #3 (55°C, 95% Feuchte). Hier wurde nach der 16stündigen Testdauer eine Abnahme der gemittelten Transmission (420 nm bis 670 nm) um  $\approx 0,3\%$  festgestellt (siehe Abb. 53). Dieser Verlust liegt sehr nah an der Messunsicherheit des verwendeten UV/VIS-Spektrometers, die mit 0,2% für die Transmission angegeben wird. Aus diesem Grund galt es zu klären, ob der Verlust bei Verlängerung der Testzeit weiter ansteigt. Die Verlängerung der Klimatestzeit zeigte (Abb. 53), dass die Transmission erneut vermindert wurde. Der Klimatest wurde deshalb so lange fortgeführt, bis die Transmission stagnierte. Erst nach ca. 240 Stunden trat diese Stabilisierung ein, die durch eine wiederholte Verlängerung der Testzeit um weitere 32 Stunden keine Veränderungen in der Transmission aufwies. Dieses Ergebnis konnte auch nach weiteren Testläufen (insgesamt 400 Stunden Testzeit) bestätigt werden. Die Gesamtabnahme der gemittelten Transmission nach Klimatest #3 bewegt sich im Bereich von  $\approx 1\%$ . Analog dazu zeigt der Reflexionsverlauf nach 240 Stunden in Abb. 54 eine Zunahme um diese Größenordnung.

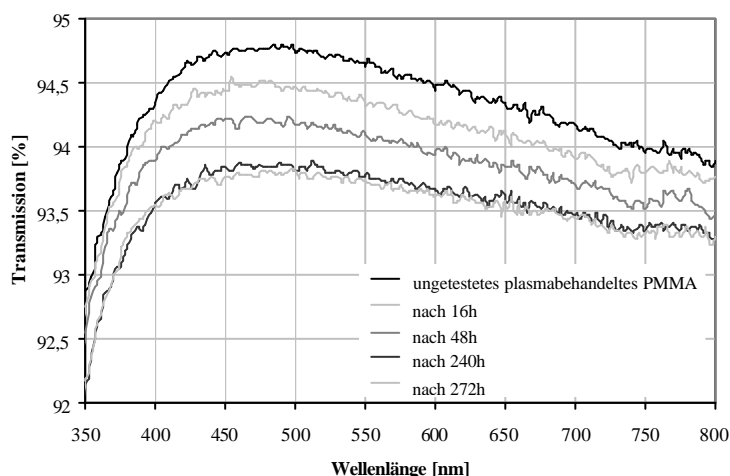


Abb. 53: Gemessene Transmissionen von plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s) nach Durchführung von Klimatest #3 (55°C, 95% Feuchte) bei verschiedenen langen Testphasen.

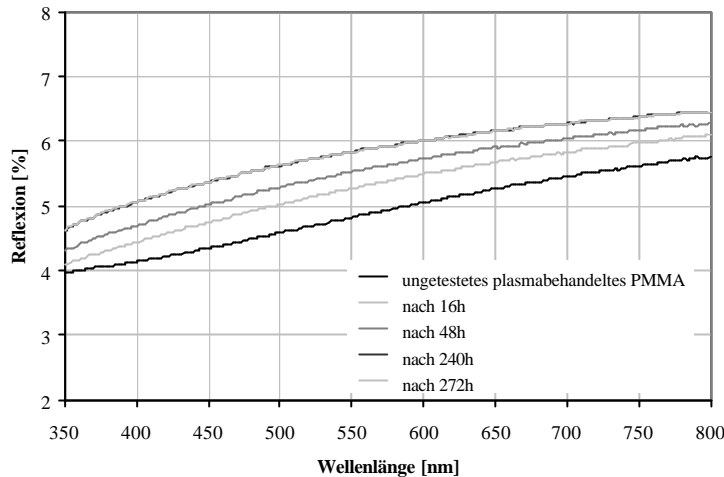


Abb. 54: Gemessene Reflexionen von plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s) nach Durchführung von Klimatest #3 (55°C, 95% Feuchte) bei verschiedenen langen Testphasen.

In einem weiteren Test #4 wurde die Klimastabilität bei 85°C und 30% Feuchte untersucht. Diese Klimakombination ist für die plasmaerzeugten Antireflexstrukturen ebenfalls kritisch, obwohl eine geringere Feuchtigkeit (verglichen mit Klimatest #3) eingesetzt wurde. Das Testergebnis zeigt, dass nach 72 Stunden ein Transmissionsverlust von etwa 1,6% im Bereich von 420 nm bis 670 nm auftritt. Nach einer Testphase von 288 Stunden steigt dieser auf mehr als 2% an. Eine erneute Verlängerung des Klimazyklus zeigte keine weitere Transmissionsverminderung (Abb. 55). Die detektierte Abnahme der Transmission spiegelt sich ebenfalls im Anstieg der Reflexion (siehe Abb. 56) wider.

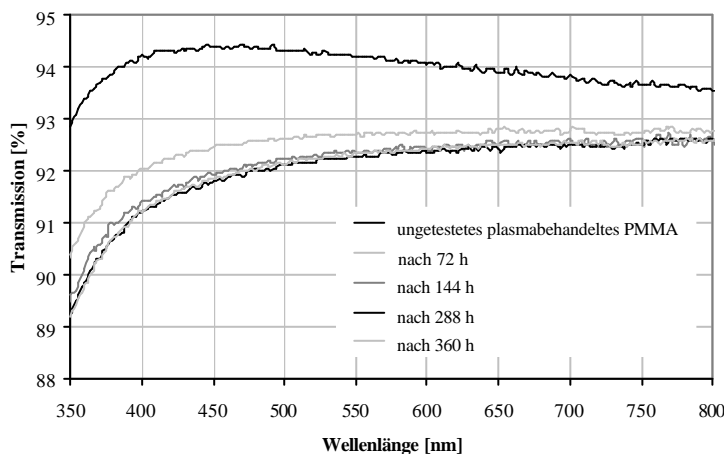


Abb. 55: Gemessene Transmissionen von plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s) nach Durchführung von Klimatest #4 (85°C, 30% Feuchte) bei verschiedenen langen Testphasen.

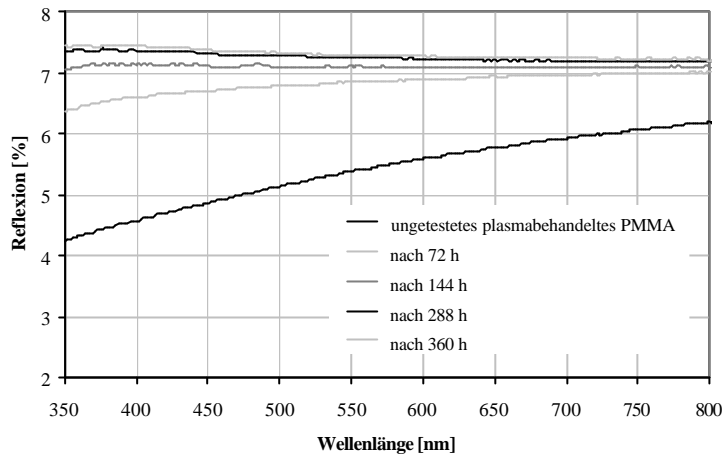


Abb. 56: Gemessene Reflexionen von plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s) nach Durchführung von Klimatest #4 (85°C, 30% Feuchte) bei verschiedenen langen Testphasen.

Aus den spektralen Ergebnissen wird deutlich, dass bestimmte Klimabedingungen zu einer nachhaltigen Beeinflussung der Antireflexwirkung führen können. Es ist bekannt, dass plasmabehandelte Oberflächen immer zeitabhängigen Veränderungen, die durch die Aktivierung bedingt sind, unterliegen. Der ablaufende Mechanismus könnte bei höheren Temperaturen allerdings ein anderer sein, als bei hoher Feuchte, da der Verlauf der Transmissions- und Reflexionskurven unterschiedlich ist.

Zur Klärung der Ursache der festgestellten Transmissionsverminderung wurden auch AFM-Untersuchungen vor und nach den Klimatests #3 und #4 durchgeführt. In den Abbildungen 57 und 58 sind die AFM-Profilaufnahmen von  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans dargestellt. Aus den AFM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Strukturen in ihrer lateralen Ausdehnung keine signifikanten Änderungen zeigen, jedoch Unterschiede in der Höhe auftreten. Nach den Klimatests liegt in beiden Fällen eine verringerte Strukturhöhe vor, was mit der festgestellten Transmissionsabnahme korreliert. Dabei wird nach Klimatest #4 (Abb. 58) die größte Abnahme der Strukturhöhe detektiert, was die Transmissionsverminderung von mehr als 2% erklärt. Allerdings ist zu beachten, dass die im AFM erfassten Strukturhöhen nicht den realen Profiltiefen entsprechen. Für einen objektiven Vergleich der Strukturen vor und nach dem Klimatest sind die AFM-Bilder jedoch hinreichend. Um den Anforderungen zum Erhalt einer Entspiegelungswirkung auf Grundlage des Mottenaugeneffektes zu genügen, soll u. a. die Profiltiefe möglichst groß sein. Durch die Struktureinebnung wird diese Bedingung nicht mehr erfüllt, wodurch sich auch das Aspektverhältnis ändert. Unter Berücksichtigung dieser Veränderungen kann damit die detektierte Transmissionsabnahme erklärt werden.

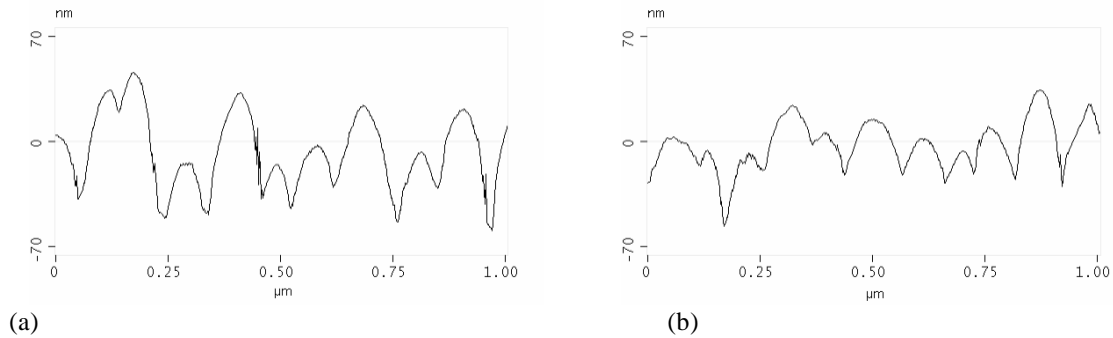


Abb. 57: AFM-Profilaufnahmen ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans) von Ar/O<sub>2</sub>-plasmabehandelten PMMA-Substraten nach 300 s Behandlungszeit (Höhenskala: 70 nm)  
 (a) ohne Klimatest  
 (b) nach Klimatest #3 (55°C, 95%, 400 Stunden).

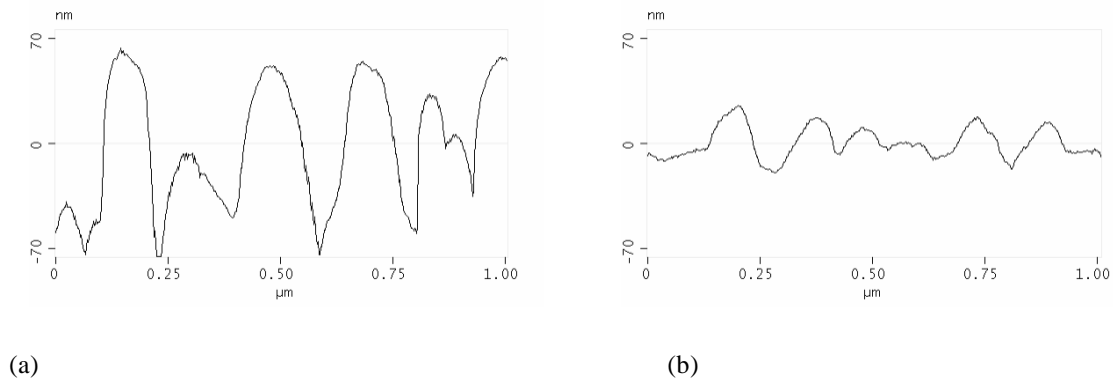


Abb. 58: AFM-Profilaufnahmen ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans) von Ar/O<sub>2</sub>-plasmabehandelten PMMA-Substraten nach 300 s Behandlungszeit (Höhenskala: 70 nm)  
 (a) ohne Klimatest  
 (b) nach Klimatest #4 (85°C, 30%, 360 Stunden).

Für den Rückgang der Strukturen könnte es verschiedene Ursachen geben: Beispielsweise könnte es bei hohen Temperaturen (Klimatest #4) zum Aufschmelzen der Oberfläche kommen, wodurch die Oberfläche verkleinert wird. Würden die Strukturen in Form von depolymerisiertem Material vorliegen, könnte die Schmelztemperatur (Glasübergangstemperatur) durchaus kleiner sein als bei PMMA. Dazu wäre es notwendig in weiteren Untersuchungen den Schmelzpunkt der Strukturen zu bestimmen. Ob weiterhin auch eine chemische Reaktion mit Wasser eine Rolle spielt, müsste ebenfalls weiterführend mittels IR-Spektroskopie untersucht werden.

*Unter Verwendung einer Ionenenergie von 120 eV und einem Plasmagasgemisch aus Argon (14 sccm) und Sauerstoff (30 sccm) hat sich eine Behandlungszeit von 300 s zum Erreichen einer spektral sehr breitbandigen Entspiegelungswirkung als äußerst günstig erwiesen. Mittlere Transmissionswerte von 95,5% und Streuverluste  $< 0,35\%$  (420 nm bis 670 nm) werden hierbei erreicht. Diese spektralen Eigenschaften beruhen auf der Ausbildung eines Brechzahlgradienten, der durch eine mittlere Strukturtiefe von  $\gg 245 \pm 23$  nm und einer Strukturperiode von  $\gg 70 \pm 20$  nm gekennzeichnet ist. Diese Strukturdimensionen erfüllen die Anforderungen zum Erhalt eines „Mottenaugeneffektes“, wodurch die Transmissionserhöhung auf PMMA erklärbar ist. Die optische Performance der AR-Strukturen zeichnet*

sich weiterhin durch eine sehr hohe spektrale Breitbandigkeit und Farbneutralität aus. Insbesondere bei schrägem Lichteinfall wird eine hohe entspiegelnde Wirkung erreicht. Die Klimabeständigkeit der erzeugten Oberflächenstruktur ist nur in bestimmten Grenzen stabil. Insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit (95%), aber auch bei hohen Temperaturen (85°C) treten optische Verluste auf. Der Anwendungsbereich hinsichtlich bestimmter klimatischer Anforderungen wird damit eingeschränkt und muss bei einem industriellen Einsatz unbedingt berücksichtigt werden.

In weiterführenden Untersuchungen sollte die zulässige Höchsttemperatur bei geringer und hoher Feuchte bestimmt werden. Dabei sollte die Transmission nicht um mehr als 0,5% abnehmen. Eine Verbesserung der Klimastabilität kann durch eine SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht erreicht werden. Diesbezügliche Ergebnisse werden im Abschnitt 4.7.1 vorgestellt.

## 4.5 Chemische Analyse der modifizierten PMMA-Oberfläche

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der modifizierten PMMA-Oberfläche unter Verwendung von FTIR- und XPS-Technik dargestellt und diskutiert werden.

### 4.5.1 FTIR-Analyse

Die in Abb. 59 dargestellten FTIR-Spektren zeigen die Absorbanz im Bereich von 3500 cm<sup>-1</sup> – 500 cm<sup>-1</sup> von einem mit PMMA beschichteten Siliziumwafer vor und nach der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Die Ausgangsdicke der PMMA-Schicht lag bei ≈ 1 μm; die eingesetzten Prozessparameter waren 300 s, 120 V, 14 sccm Ar und 30 sccm O<sub>2</sub>.

Unbehandeltes PMMA ist durch charakteristische Schwingungsbanden im gesamten IR-Spektralbereich gekennzeichnet. Die C–H-Streckschwingungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe zeigen sich im Bereich von ca. 3000 cm<sup>-1</sup> – 2800 cm<sup>-1</sup>. Sie sind leicht verbreitert und von mittlerer Intensität. In der Literatur werden für PMMA weitere charakteristische Schwingungsbanden beschrieben [133]. Darunter zählen die Streckschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei 2958 cm<sup>-1</sup>, 2933 cm<sup>-1</sup> und 2860<sup>-1</sup> cm, die alpha-Methyl-Streckschwingungen bei 3000 cm<sup>-1</sup>, 2958 cm<sup>-1</sup> und bei 2930 cm<sup>-1</sup> sowie die Ester-Methyl-Streckschwingungen bei 2995 cm<sup>-1</sup> und 2948 cm<sup>-1</sup>. Zusätzlich treten bei 2925 cm<sup>-1</sup> eine sehr schwache CH<sub>2</sub>-Schulter und eine alpha-CH<sub>3</sub>-Schulter auf. Ester-Methyl-Banden zeigen sich weiterhin zwischen 1500 cm<sup>-1</sup> und 1400 cm<sup>-1</sup>. Die intensivste Bande im Spektrum ist die Streckschwingung der C=O-Bindungen. Diese Carbonylbande ist bei 1730 cm<sup>-1</sup> zu finden. Im Bereich von ca. 1300 cm<sup>-1</sup> – 1100 cm<sup>-1</sup> treten zwei typische Doppelbanden auf. Diese sind auf die C–O–C-Schwingungen der Estergruppen zurückzuführen.

Nach der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (300 s, 120 V) ist eine Verminderung der Peakhöhe in allen Banden erkennbar. Die Auswertung zeigt, dass die Intensitäten der sauerstoffhaltigen Absorptionsbanden (C=O und C–O–C) gegenüber den CH-Banden deutlich reduziert sind.

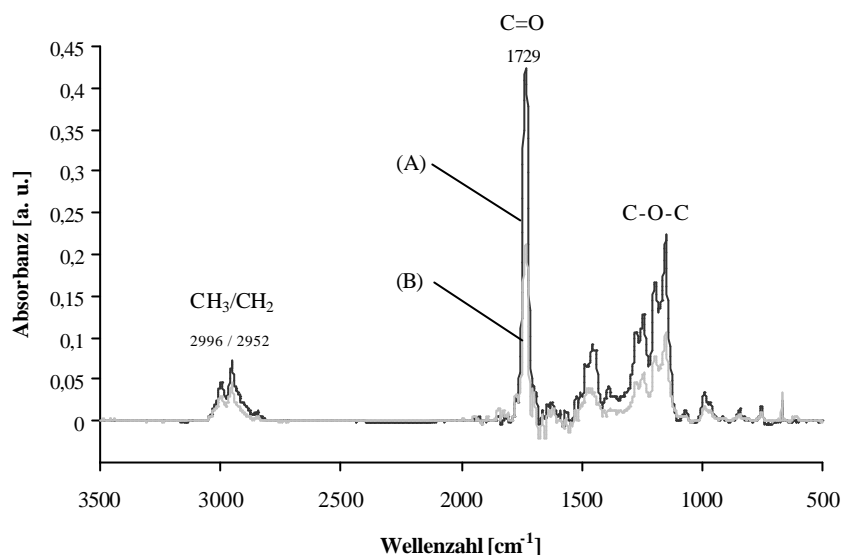


Abb. 59: FTIR-Spektren in Transmission von PMMA auf Silizium. (A) PMMA, unbehandeltes Polymer; (B) PMMA, nach 300 s Plasmabehandlung.

Weitere IR-Untersuchungen erfolgten mittels IRRAS-Messung an mit PMMA beschichteten Aluminiumspiegeln vor und nach der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Abb. 60 zeigt Ausschnitte aus den gleichen Spektren. Um Unterschiede herauszustellen, wurden diese auf gleiche Absorbanz bei der Wellenzahl 2952 cm<sup>-1</sup> normiert (Absorbanz = 1 bei 2952 cm<sup>-1</sup>, siehe Abb. 60 a). Die Ausgangsschichtdicke betrug ≈ 1,5 μm und die Plasmaätzzeit 800 s. Nach dieser Zeit entspricht die verbleibende Schichtdicke in etwa der Schichtdicke der Vergleichsprobe (≈ 80 nm PMMA). Die Spektren nach der IRRAS-Methode zeigen, dass eine deutliche Absorbanzverringering der Carbonylbande sowie eine Absorbanzabnahme der C–O–C-Schwingungen der Estergruppe vorliegen. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit des Messverfahrens wird eine spektrale Verschiebung des Maximums der Carbonylbande um etwa 15 cm<sup>-1</sup> in Richtung niedriger Wellenzahlen sichtbar (Abb. 60 b). Veränderte Bandenverhältnisse liegen bei 1448 cm<sup>-1</sup> und 1436 cm<sup>-1</sup> vor. Diese Beobachtungen deuten auf eine chemisch veränderte Umgebung der CH<sub>2</sub>-Scherenschwingung (1448 cm<sup>-1</sup>) und der Ester-Methyl-Deformationsschwingung (1436 cm<sup>-1</sup>) hin. Auch die CH-Banden im Bereich von 3000 cm<sup>-1</sup> bis 2950 cm<sup>-1</sup> zeigen veränderte Bandenverhältnisse und es kommt zur verstärkten Ausbildung der CH<sub>2</sub>-Schulter und alpha-CH<sub>3</sub>-Schulter bei 2925 cm<sup>-1</sup>.

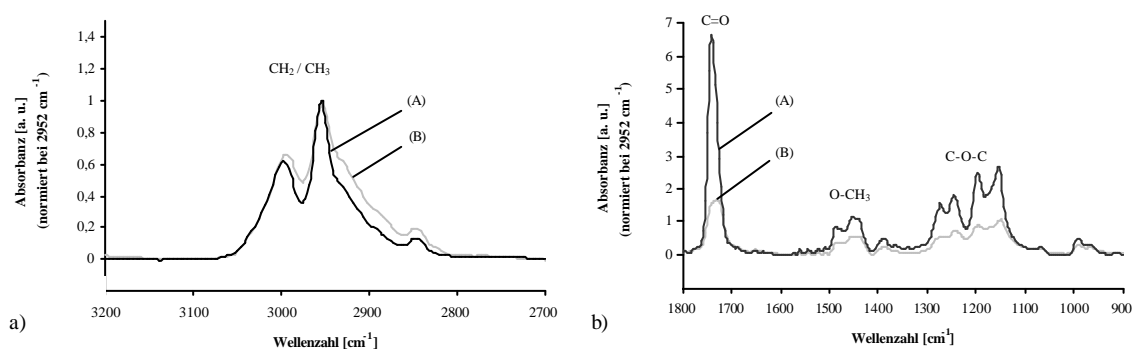


Abb. 60: Ausschnitte aus den zusammengehörigen IRRAS-Spektren von PMMA auf Aluminium normiert auf gleiche Absorbanz bei der Wellenzahl 2952 cm<sup>-1</sup>. (A) PMMA, unbehandelte Probe; (B) PMMA, nach 800 s Plasmabehandlung.

Der in der Literatur beschriebene Degradationsmechanismus für PMMA [83] kann mit den hier zur Verfügung stehenden Messverfahren ebenfalls festgestellt werden. Jedoch ist eine detaillierte Beschreibung der ablaufenden Prozesse nur bedingt möglich. Die gewonnenen Ergebnisse deuten auf einen Seitenkettenabbau hin, der als typisch für PMMA beschrieben wird. Danach kann es sowohl bei sauerstofffreien als auch bei sauerstoffhaltigen Plasmen zunächst zu einem Abbau der Methylestergruppe kommen [83, 89, 94].

Laut *Rabek* [77], der die Photodegradation an PMMA untersuchte, kann der Abbau der Esterseitengruppen verschiedenartig ablaufen (Abb. 61). Mittels der ESR (Elektronen-Spin-Resonanz) war es möglich, die Existenz von Radikalen nachzuweisen. Die Abspaltung der Esterseitengruppen kann dabei zu Radikalen in Form von  $\cdot\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  und  $\cdot\text{CH}_3$  führen.

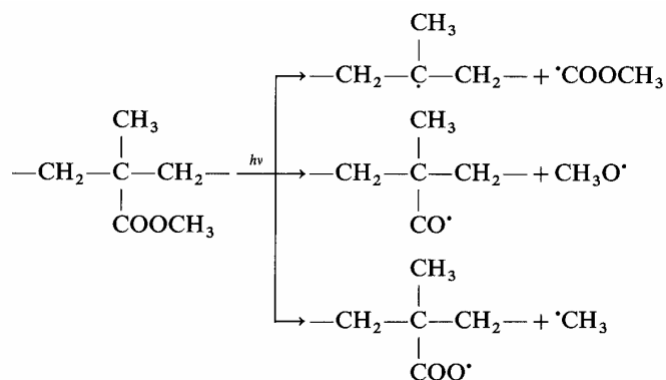


Abb. 61: Schematische Darstellung der Seitenkettenabspaltung im PMMA durch Plasmaionen [83].

Welcher Abspaltungstyp bei der in dieser Arbeit beschriebenen Plasmabehandlung vorliegt, kann aus den FTIR-Ergebnissen nicht festgestellt werden. Eine XPS-Analyse könnte hierüber Aufschluss geben (siehe 4.5.2).

Unter der Annahme, dass fast alle niedermolekularen Zersetzungsprodukte abgesaugt werden, könnte das Modell von *Rabek* [77] ansatzweise gelten. Dieses besagt, dass der photochemische Abbau als ein möglicher Mechanismus für die UV-Laserablation in Frage kommt. Da die Vakuum-UV-Strahlung ein wichtiger Bestandteil des Plasmas ist und bei der Plasmabehandlung von Polymeren der Einfluss hochenergetischer Teilchen kaum von den Effekten, die durch energiereiche elektromagnetische Strahlung ausgelöst werden, zu trennen ist, kann dieser Mechanismus durchaus auch bei der in dieser Arbeit beschriebenen Plasmabehandlung von PMMA eintreten. Ergebnis während der Absorption der Strahlung sind Bindungsbruch und Erzeugung einer großen Anzahl kleiner, flüchtiger Fragmente. Da die vielen Fragmente sehr viel freies Volumen erfordern, baut sich ein enormer Druck an der bestrahlten Stelle im Polymervolumen auf. Die Fragmente der Ablation werden dadurch explosionsartig herausgestoßen. Vermutlich ist der Prozess so schnell, dass die Fragmente keine Hitze in das Polymer transferieren können. Das Ätzen ist „sauber“ ohne Verkohlung oder Schmelzen des Polymermaterials, was die Hypothese eines photochemischen Mechanismus stark stützt.

Vorstellbar ist dieser Mechanismus allerdings nur in Kombination mit den energiereichen Plasmaionen, da VUV-Strahlung allein wahrscheinlich nicht ausreichend ist, um einen derartigen physikalischen Materialabtrag auf PMMA zu erzielen.

In weiteren Versuchen wurde die Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) angewandt. Im ersten Experiment sollte untersucht werden, welche PMMA-Anteile nach einem Klebebandabzug von einer plasmabehandelten PMMA-Probe (Ar/O<sub>2</sub>-Plasma, 120V) auf dem Klebeband noch detektierbar sind. Um einen ausreichenden PMMA-Rückstand auf dem Klebeband zu erzielen, wurde eine Behandlungszeit von mehreren tausend Sekunden durchgeführt. Als Klebeband wurde der Typ tesa 4263 gewählt.

Der Vergleich der Spektren von unbehandeltem PMMA und dem Subtraktionsspektrum des Klebebandabzuges von der plasmabehandelten PMMA-Oberfläche wird in Abb. 62 dargestellt. Letzteres Spektrum wurde dadurch erzeugt, dass vom ATR-Spektrum des Klebebandabzuges der plasmabehandelten PMMA-Oberfläche das Spektrum des reinen Klebebandes subtrahiert wurde. Aus diesem Differenzspektrum werden noch einige typische PMMA-Reste sichtbar. Die C=O-Gruppe ist dabei deutlich erkennbar, aber auch CH<sub>3</sub>-zugehörige Absorbanzpeaks (bei 2952 cm<sup>-1</sup>, 1385 cm<sup>-1</sup>, 1435 cm<sup>-1</sup>) sind noch detektierbar. Mit diesem Versuch kann zwar keine exakte Aussage über eventuell neugebildete Gruppen getroffen werden, allerdings konnte herausgestellt werden, dass auf dem abgerissenen Klebeband noch typische PMMA-Reste befindlich sind.

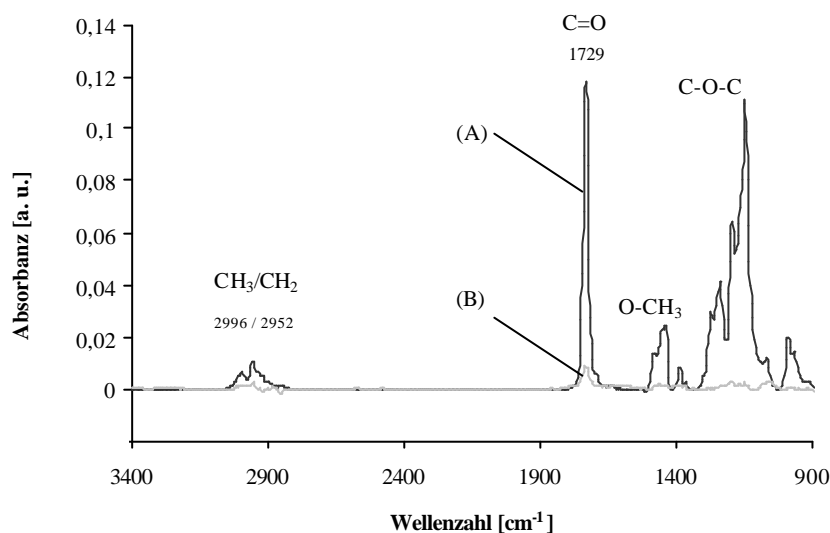


Abb. 62: ATR-Spektrum von unbehandeltem PMMA (A) und ATR-Subtraktionsspektrum von einer plasmabehandelten PMMA-Oberfläche auf Klebeband abzüglich Spektrum des Referenzklebebands (B).

Im zweiten Experiment wurde eine mit PMMA beschichtete Glasplatte ebenfalls mehrere tausend Sekunden plasmabehandelt. Anschließend wurde die plasmamodifizierte Oberflächenschicht mechanisch abgetragen und mittels ATR-Technik untersucht.

Abb. 63 zeigt die Absorbanzspektren des unbehandelten PMMA und des plasmabehandelten, modifizierten Belages. Deutlich erkennbar ist die Reduktion aller sauerstoffhaltigen Gruppen.



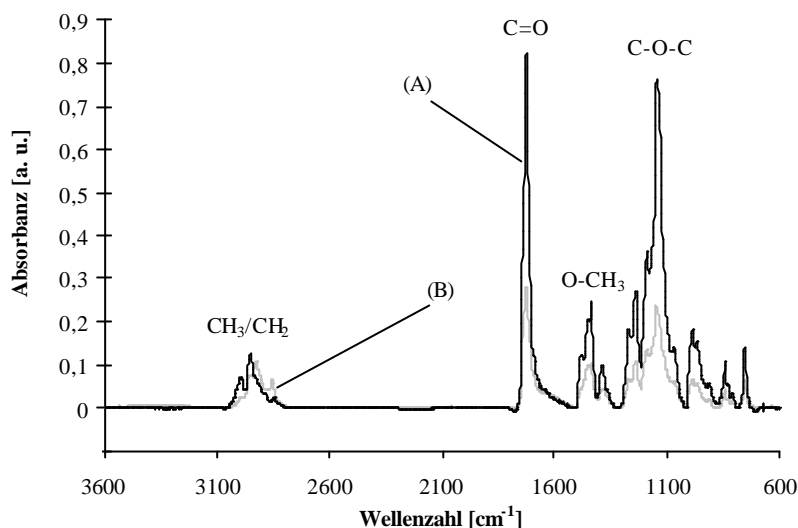


Abb. 63: ATR-Spektrum von unbehandeltem PMMA (A) und ATR-Spektrum des plasmabehandelten, modifizierten Belages (B).

Die nachfolgende Abb. 64 zeigt das Subtraktionsspektrum aus modifiziertem Belag und unbehandeltem PMMA. Ein kompletter Verlust der Ester-CH<sub>3</sub>-Funktionalitäten wird für den modifizierten Belag deutlich, während neue CH<sub>2</sub>-Signale detektiert werden. Diese neuen Banden fügen sich bei den Wellenzahlen 2923 cm<sup>-1</sup>, 2852 cm<sup>-1</sup> und 1452 cm<sup>-1</sup> ein. Das Subtraktionsspektrum deutet weiterhin die Bildung von C-OH-Funktionalitäten an. Die Verringerung der O-CH<sub>3</sub>-, C=O- und C-O-Funktionalitäten und die Zunahme der CH<sub>2</sub>-Signale weisen auf eine PMMA-Seitenkettendegradation kombiniert mit Vernetzungseffekten hin.

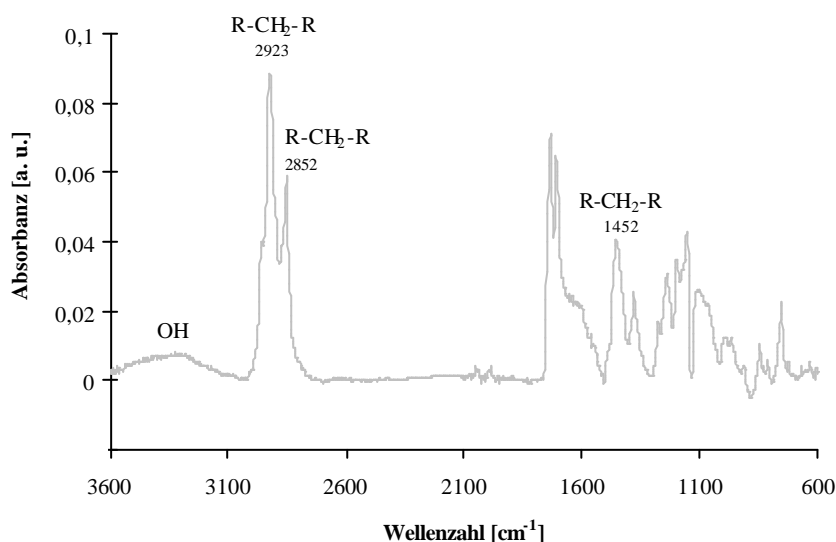


Abb. 64: ATR-Subtraktionsspektrum des plasmabehandelten, modifizierten Belages abzüglich des Spektrums des reinen Polymers.

Da während der Plasmabehandlung an PMMA neben der Bildung von Strukturen gleichzeitig auch ein Materialabtrag vorliegt, was durch die nachfolgend beschriebene Bestimmung der Ätzrate gezeigt wird, könnte der Mechanismus der Depolymerisation nach *Ulbricht* [79] bzw. *Fink* [134]

ebenfalls begleitend wirksam sein. Diese für PMMA durchaus typische Abspaltung der Grundbausteine in Form von Monomermolekülen erfolgt zuerst an den Endgruppen mit der Bildung von Allylradikalen durch homolytische Bindungsspaltung. Diese Radikalstellen sind dann die Startzentren für die Depolymerisation, bei dem das Monomer MMA ständig abgeführt wird. Eine Aussage darüber, welche Bestandteile während der Plasmabehandlung aus der Kammer abgeführt werden, kann an dieser Stelle nicht getroffen werden, da die dafür notwendige Technik nicht zur Verfügung stand. Mit hoher Wahrscheinlichkeit tritt dieser Mechanismus allerdings nur in den tieferen Regionen auf, d. h. zwischen den Strukturen, dort wo Materialabtrag stattfindet.

Um eine Ätzrate für diesen Materialabtrag zu bestimmen, wurden die Ergebnisse der FTIR-Analyse verwendet. Da bei der FTIR-Messung in Transmission die Peakhöhe bzw. die Fläche unter dem Peak näherungsweise proportional zur Schichtdicke ist, kann die Höhe des Materialabtrages nach der jeweiligen Ätzzeit mit der Referenzschichtdicke korreliert werden. Hierzu wurde eine PMMA-Schicht bestimmter Dicke auf einen Siliziumwafer im Spin-Coat-Verfahren aufgebracht. Die Bestimmung der Ausgangsdicke erfolgte mittels Talysurf, einem Oberflächenmesssystem der Firma *Taylor Hobson*. Anschließend wurde der Siliziumwafer in mehrere Stücke zerteilt, damit für die nachfolgenden Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen immer die gleiche Referenzdicke zugrunde gelegt werden kann. Die Plasmabehandlung wurde an jeweils einem PMMA-Siliziumwaferstück bei 120 V für unterschiedliche Zeiten (50 s, 100 s, 150 s, 200 s, 250 s, 300 s) durchgeführt. Abb. 65 zeigt einen Ausschnitt aus den aufgenommenen FTIR-Spektren im Bereich der CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>-Schwingungsbanden. Zur besseren Übersicht werden im gezeigten Diagramm nur vier repräsentative Spektren stellvertretend dargestellt.

Zur Ermittlung der Ätzrate wurde die Fläche unter den CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>-Peaks im Wellenzahlenbereich von 3100 cm<sup>-1</sup> bis 2800 cm<sup>-1</sup> integriert und als Basiswert herangezogen. Die IR-Spektren zeigen eine Dickenabnahme, die über den gesamten Plasmaprozess relativ linear verläuft, allerdings unter der Annahme, dass nur die Restdicke der verbleibenden PMMA-Schicht auf dem Siliziumwafer detektiert wird und die sich ausbildenden Strukturen vernachlässigt werden. Die absoluten Schichtdickenwerte können aus Abb. 66 entnommen werden. Weiterhin wird deutlich, dass bereits nach einer Plasmabehandlung von 50 s ein Materialabtrag nachweisbar ist.

Aus der Schichtdickenreduktion kann für eine Bias-Spannung von 120 V eine durchschnittliche Ätzrate von  $\approx 1$  nm/s bis 2 nm/s bestimmt werden.

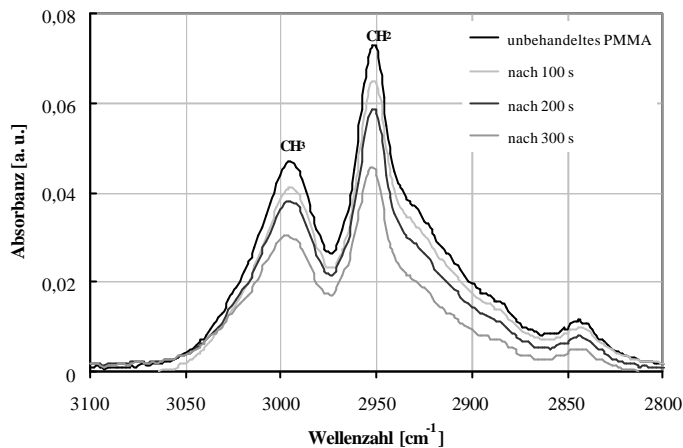


Abb. 65: Ausschnitt aus FTIR-Spektren in Transmission von PMMA auf Silizium. Gezeigt werden die Änderungen in der Absorbanzhöhe bzw. der Fläche unter den CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>-Peaks in Abhängigkeit von der Plasmabehandlungszeit (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

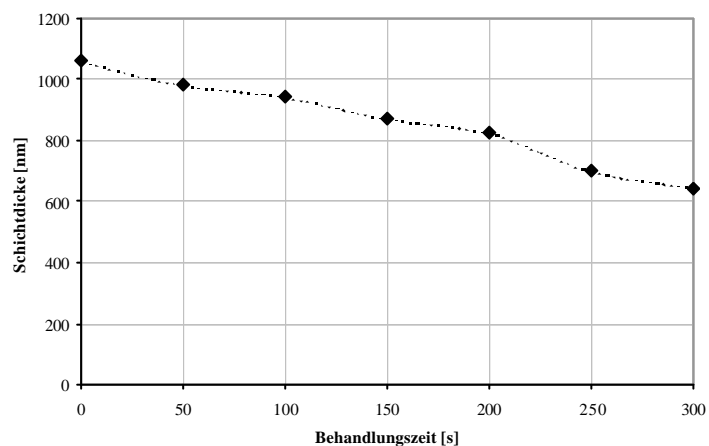


Abb. 66: Abnahme der PMMA-Schichtdicke auf Silizium in Abhängigkeit von der Plasmabehandlungszeit bei konstanten Prozessparametern (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s).

Die erhaltene hohe Ätzrate von PMMA während der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung unterstreicht deutlich die häufige Verwendung von PMMA als Photoresistmaterial. Im Vergleich zu PMMA wird bei PC bei gleichen Plasmabedingungen ein erheblich geringerer Materialabtrag erzielt (Abb. 67 und Abb. 68). Diese Charakteristik ist dafür verantwortlich, dass sich zwar auf der PC-Oberfläche eine Struktur ausbildet, diese aber bei weitem nicht dem für die Entspiegelung notwendigen Aspektverhältnis entspricht.

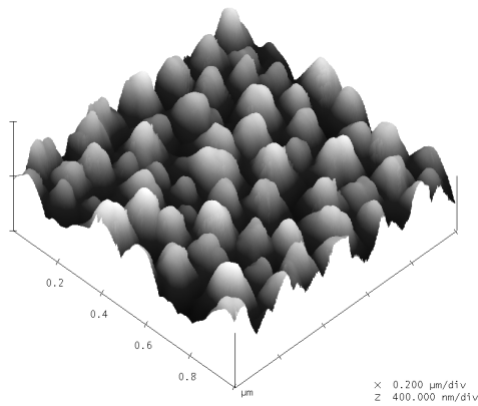


Abb. 67: AFM-Aufnahme (1 x 1 μm<sup>2</sup> Scans) von PMMA nach einer 600 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasma-behandlung (Höhenskala: 400 nm).

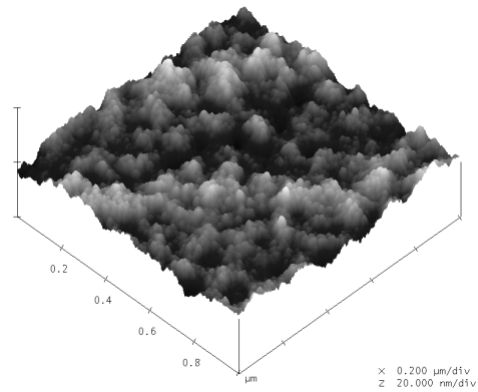


Abb. 68: AFM-Aufnahmen (1 x 1 μm<sup>2</sup> Scans) von PC nach einer 600 s Ar/O<sub>2</sub>-Plasma-behandlung (Höhenskala: 20 nm).

### 4.5.2 XPS-Analyse

Die in 4.5.1 aufgeführten IR-Ergebnisse werden durch die nachfolgend beschriebene Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) an der Oberfläche eines PMMA-Substrats gestützt. Mit Hilfe der XPS-Analyse wurde versucht, chemische Änderungen an der Kunststoffoberfläche nachzuweisen.

Hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse lassen sich im PMMA die Kohlenstoffatome in fünf verschiedene Typen und die Sauerstoffatome in zwei verschiedene Typen unterscheiden (Abb. 69). In der idealen Struktur kommen auf die Kohlenstoffatome Typ 4/5 jeweils ein Kohlenstoffatom der Typen 1, 2 und 3. Die beiden Arten von Sauerstoffatomen kommen im Verhältnis 1:1 vor.

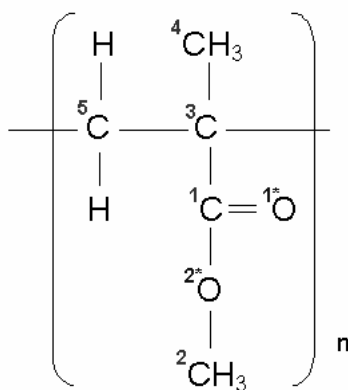


Abb. 69: Molekulare Struktureinheit des PMMA mit Bezeichnungen der Kohlenstoffatome für die C1s-Einzelpeaks und der Sauerstoffatome für die O1s-Einzelpeaks.

Die Elementzusammensetzung im Oberflächenbereich der PMMA-Proben vor und nach den Plasmabehandlungen wurde durch die Aufnahme von Übersichtspektren im Energiebereich von 0 eV – 1200 eV untersucht. Aus diesen Spektren konnte durch Integration der elementspezifischen Intensitäten die in Tab. 14 angegebene Zusammensetzung ermittelt werden.

Tab. 14: Chemische Zusammensetzung der PMMA-Oberfläche vor und nach der Plasmabehandlung (Angaben in at%)

PMMA	C	O	sonstiges
<b>theoretisch</b>	<b>71</b>	<b>29</b>	-
unbehandelt	70,8	28,1	1,1
nach 300 s APS-Ar/O <sub>2</sub> -Plasma	72,5	25,7	1,7

Im unbehandelten Zustand erreichten die gemessenen Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile des untersuchten Polymers die aus der theoretischen Molekülstruktur berechneten Werte bis auf 1,1 at%. Neben den erwarteten Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff wurden bei der unbehandelten Probe auch kleine Mengen Stickstoff und Silizium gefunden. Diese „Verunreinigungen“ können im Fall von Silizium aus dem Verpackungsmaterial stammen, bei dem Silikonöl nachgewiesen wurde [135]. Bei der plasmabehandelten Probe wurden weiterhin Lanthan und Kupfer gefunden, die auf Bestandteile der Vakuumanlage zurückzuführen sind. Lanthan befindet sich in der Kathode, die aus LaB<sub>6</sub> besteht, wohingegen das Kupfer auf das Anodenmaterial zurückzuführen ist. Das detektierte Silizium könnte durch abgesputtertes SiO<sub>2</sub> von den „konditionierten“ Anlagenwänden verursacht werden. Der Stickstoff könnte hier vermutlich aus dem Restgas resultieren.

Die Elementaranalyse der PMMA-Oberfläche zeigte, dass nach der Plasmabehandlung geringe Änderungen in der Materialzusammensetzung vorliegen. Die Verringerung des O-Anteils könnte auf mögliche Kettenbruchstücke (Esterseitengruppe) hinweisen, die als flüchtige Reaktionsprodukte abgesaugt worden sind.

Der Fit der C1s-Unterpeaks aus den hochaufgelösten Messungen am PMMA erfolgte mit vier Gausspeaks variabler Halbwertsbreite, deren energetische Lagen mit den in der Literatur [125] angegebenen Bindungsenergien für verschiedene Kohlenstoffatome in der Struktureinheit des Polymethylmethacrylat bestimmt wurden. Die dazugehörigen Bindungsenergien sind der Tab. 15 zu entnehmen. Die Anpassungsrechnung der O1s-Signale erfolgte mit zwei Peaks.

Tab. 15: Für die Anpassungsrechnung benutzte Zuordnung von Bindungsenergien verschiedener Kohlenstoffatome innerhalb einer Struktureinheit des PMMA nach [125]

Bezeichnung des C1s-Subpeaks	Kohlenstoffbindung	Bindungsenergie [eV]
C_1	- <u>C</u> OOCH <sub>3</sub>	289,00
C_2	-COO <u>C</u> H <sub>3</sub>	286,76
C_3	- <u>C</u> (CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> )	285,67
C_4/5	- <u>CH</u> <sub>2</sub> / <u>-CH</u> <sub>3</sub>	285,00

Aus Tab. 16 wird deutlich, dass bei der realen, unbehandelten PMMA-Probe die Verhältnisse der Kohlenstoffatome gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Darüber hinaus ist eine zusätzliche Komponente mit einer Bindungsenergie von 287,6 eV vorhanden (C\_6), die hauptsächlich den Anteil der aliphatischen Kohlenstoffatome reduziert. Kohlenstoffatome mit einer derartigen C1s-Bindungsenergie sollten zwei Einfachbindungen zu Sauerstoff haben.

Der höhere Anteil einfachgebundenen Sauerstoffs im O1s-Spektrum unterstützt diese Annahme (Tab. 17). Die 1,7% C1s 6 würden 3,4% Sauerstoff binden. Das ergibt einen Anteil von 51,6% O1s 2 (gemessen 52,9%).

Tab. 16: Fitergebnisse des C1s-Peaks [%]

PMMA	C_1	C_2	C_3	C_4/5	C_6	C_7	C_8
<b>Theorie</b>	<b>20,0</b>	<b>20,0</b>	<b>20,0</b>	<b>40,0</b>			
Unbehandelt	19,3	20,3	20,4	38,3	1,7		
nach 300 s APS-Ar/O <sub>2</sub> -Plasma	12,7	12,2	14,6	49,1	3,1	5,7	2,6

Tab. 17: Fitergebnisse des O1s-Peaks [%]

PMMA	O_1	O_2	O_3	O_4
<b>Theorie</b>	<b>50,0</b>	<b>50,0</b>		
Unbehandelt	47,1	52,9		
nach 300 s APS-Ar/O <sub>2</sub> -Plasma	41,5	41,8	2,0	14,7

Auf der plasmabehandelten PMMA-Probe wurden deutlich verschiedene Spektren gemessen. Verglichen mit der unbehandelten Probe sind folgende Merkmale auffallend: Der C1s 4/5-Anteil ist größer, der Anteil von C1s 1, C1s 2 und C1s 3 ist dahingegen kleiner. Es gibt demzufolge weniger Estergruppen. Der Anteil C1s 6 ist verglichen mit unbehandeltem PMMA größer. Neue Komponenten werden bei 286,30 eV (C1s 7) und bei 289,63 eV (C1s 8) eingefügt. Dabei handelt es sich um Kohlenstoffatome mit einer Bindung zu Sauerstoff, die als Ether oder Hydroxylgruppe vorliegen, bzw. um Kohlenstoffatome mit drei Bindungen zu Sauerstoff. Allerdings ist für letztere die Bindungsenergie höher als sie von z. B. Carbonsäuren zu erwarten wäre. Die neue Komponente O1s 3 bei etwa 531 eV wird Metalloxiden (CuO, LaO) zugeordnet. Die Komponente O1s 4 ist wahrscheinlich dem -O- in Ether oder Hydroxylgruppen (C1s 7) zuzuordnen. Obwohl sich die Sauerstoffkonzentration (Elementaranalyse, Tab. 14) von unbehandeltem PMMA zu plasmabehandeltem PMMA nur wenig verringert hat, wurde der Anteil der nichtoxidierten Kohlenstoffatome größer und der Anteil der Estergruppen deutlich kleiner. Die Konzentration aller anderen Kohlenstoffatome mit Bindungen zu Sauerstoff (C1s 6, C1s 7, C1s 8) ist jedoch gestiegen.

Für den Energiebereich des C1s-Signals wurden mittels hochaufgelöster Messungen die in Abb. 70 und Abb. 71 dargestellten Spektren nach einer Plasmabehandlungszeit von 300 s erhalten. Die Spektren wurden dabei auf den jeweils maximalen Peak normiert. Das Fitergebnis des C1s-Peaks zeigt, dass sich insgesamt alles zu Gunsten der unpolaren Kohlenwasserstoffe verschoben hat. Es kommt erwartungsgemäß zu einem Rückgang der Kohlenstoffanteile der Methylestergruppe (C1s 1, C1s 2 und C1s 3), während der Anteil der an der Hauptkette befindlichen Methyl- bzw. Methylenbindungen (C1s 4/5) steigt.

Die nicht zum regulären PMMA gehörende Komponente des Ausgangsmaterials (C1s 6) scheint durch die Behandlung weniger beeinflusst zu werden als die Estergruppen des Acrylats. Die Strukturelemente des ursprünglichen PMMA sind noch erkennbar.

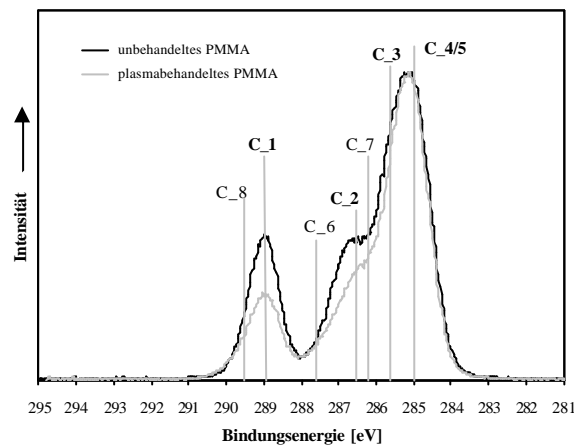


Abb. 70: C1s-Spektren von unbehandeltem und plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s); normiert auf maximalen Peak.

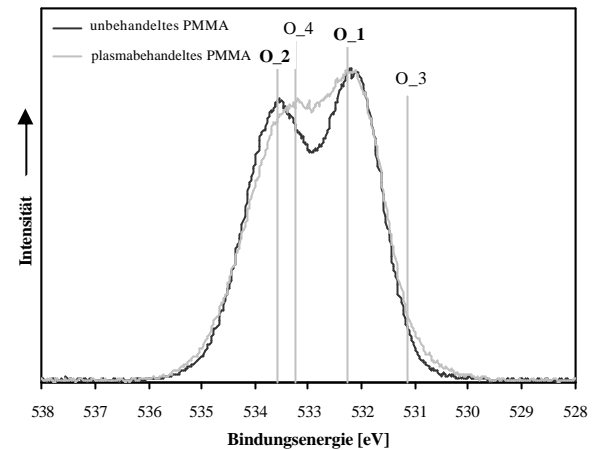


Abb. 71: O1s-Spektren von unbehandeltem und plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 300 s); normiert auf maximalen Peak.

Die Auswertung zeigt, dass nach der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung weniger Estergruppen im Polymer vorliegen. Diese Ergebnisse korrelieren mit den FTIR-Untersuchungen, bei denen die Intensitäten der sauerstoffhaltigen Absorptionsbanden (C=O und C–O–C) gegenüber den CH-Banden deutlich reduziert sind.

Die Abnahme der Kohlenstoffbindungsanteile der Methylester-Seitenkette (C1s 1 und C1s 2) sowie der Rückgang des einfach gebundenen O1s-Anteils (O\_2) deuten auf einen Bindungsbruch am quartären C-Atom und einer Abspaltung der Methacrylatgruppe. Es würde demnach eine Seitenkettenabspaltung mit Bildung von Radikalen der Form  $\cdot\text{COOCH}_3$  auftreten. Die gleichzeitige Entstehung der Komponente O1s 4 könnte durch eine Anbindung von Hydroxyl-(-OH)- oder Ethergruppen (-O-) an den entstandenen, freien Kohlenstoffbindungen erklärt werden.

*Die erhaltenen Ergebnisse aus den FTIR-Messungen und der XPS-Analyse weisen auf eine Abspaltung der Esterseitengruppe unter Radikalbildung ( $\cdot\text{COOCH}_3$ ) hin. Diese flüchtigen Anteile können z. B. als  $\text{HCOOCH}_3$  aus dem offenen System abtransportiert werden. Möglicherweise werden die dabei entstandenen flüchtigen Fragmente explosionsartig aus dem Bulk herausgeschlagen. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit wird das umgebene Polymermaterial dabei nicht beschädigt. An die freien Kohlenstoffbindungen können sich z. B. Hydroxyl- oder Ethergruppen anbinden, deren Existenz durch XPS vermutet wird. Neben der Degradation der Esterseitengruppen kann durchaus auch begleitend der Mechanismus der Depolymerisation (z. B. nur durch Ionen induziert) von PMMA zu MMA auftreten. Dabei wird das Monomer ständig abgeführt. Vermutlich tritt dieser Mechanismus aber nur in tieferen Regionen auf. Die Depolymerisation verändert wegen der MMA-Monomereinheiten nicht die XPS-Oberflächenanalyse.*

*Eine Neubildung funktioneller Gruppen konnte durch die ATR-Analyse des plasmabehandelten, modifizierten Belages erbracht werden. Neben der Detektion neuer CH<sub>2</sub>-Signale wurden auch Hinweise auf die Bildung von C-OH-Funktionalitäten gefunden. Die Verringerung der O-CH<sub>3</sub>-, C=O- und C-O-Funktionalitäten und die Zunahme der CH<sub>2</sub>-*

Signale deuten auf eine PMMA-Seitenkettendegradation kombiniert mit Vernetzungseffekten hin.

## 4.6 Physikalisch-chemische Modellbeschreibung zur AR-Strukturbildung

Eine Erklärung für die Ausbildung der Struktur liegt mit den bereits erzielten und dargestellten Ergebnissen noch nicht vor. Neben einer chemischen Modifikation, die unter 4.5 diskutiert wurde, kommt es auch zum Materialabtrag, der mit Brüchen der Hauptkette einhergehen muss. Eine mögliche Erklärung für die Strukturbildung könnte eine temporäre Ausbildung vernetzter Bereiche zu sein, die für den nachfolgenden Materialabtrag als Ätzmaske wirksam werden. Für deren Nachweis wurden an PMMA-Proben, die nur einer sehr kurzen Plasmabehandlung (< 50 s) - im Nachfolgenden als *Anfangszustand* bezeichnet - ausgesetzt waren, XPS-Untersuchungen und Härtemessungen durchgeführt.

Die Untersuchungen des Anfangszustandes zeigten nach der UV/VIS-Spektralphotometrie sehr interessante Effekte. Nach einer Plasmabehandlungszeit von 15 s stellt sich ein Zustand ein, der durch eine Reflexionserhöhung (Abb. 72) bzw. eine Transmissionsverminderung (Abb. 73) vorrangig im kurzwelligeren Spektralbereich gekennzeichnet ist. Es liegt hier ein gegensätzlicher Effekt zum Endresultat vor, bei dem eine Reflexionsabnahme bzw. ein Transmissionsanstieg realisiert wird.

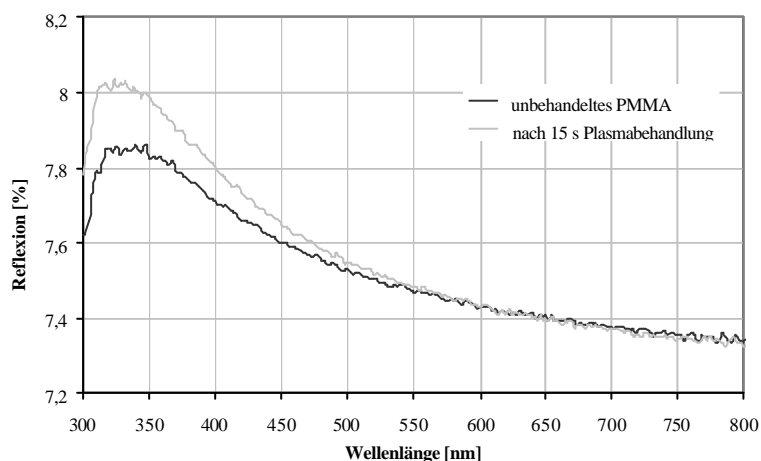


Abb. 72: Gemessene Reflexionen von unbehandeltem PMMA und plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 15 s).



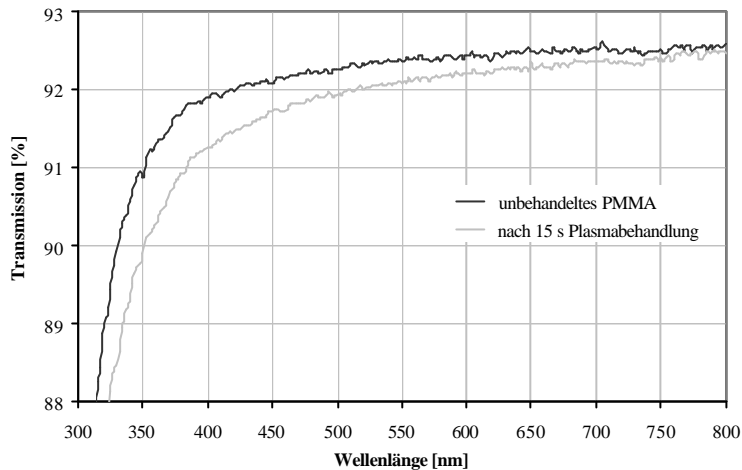


Abb. 73: Gemessene Transmissionen von unbehandeltem PMMA und plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 15 s).

Auch die *in-situ* Messung mit Hilfe eines Breitband-Monitoring-Systems während der Plasmabehandlung (Abb. 74) zeigt den kurzzeitigen Transmissionsverlust zum Prozessanfang. Charakteristisch ist der Anstieg der Transmission, der mit dem beobachteten Materialabtrag mittels FTIR korreliert. Bei Verlängerung der Behandlungszeit werden die auftretenden Verluste, in Form von Streulicht, ebenfalls deutlich, wodurch die Transmission vermindert wird.

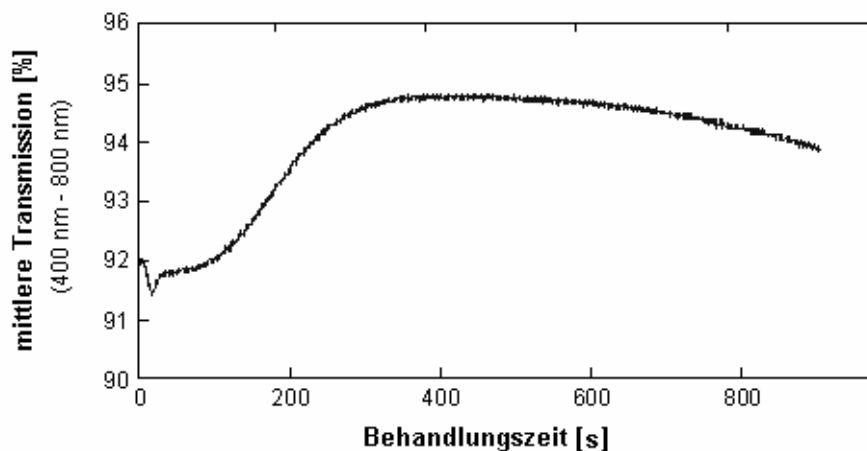


Abb. 74: In-situ Messung im Spektralbereich von 400 nm bis 800 nm der gemittelten Transmission über die Behandlungszeit während einer Plasmabehandlung (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

Weiterhin wurde auch die Topographie des Anfangszustandes mittels AFM-Technik untersucht. Wie aus dem Ergebnis der Oberflächenmessung in Abb. 75 ersichtlich wird, bildet sich bereits während der sehr kurzen Plasmabehandlung eine Oberflächenstruktur aus, deren Oberflächenrauheit sich signifikant von der des unbehandelten PMMA-Substrates (Abb. 76) unterscheidet. Demzufolge bewirkt bereits eine Behandlungszeit von 15 s eine Änderung der Oberflächentopographie. Ob auch eine chemische Modifikation vorliegt, soll in den folgenden Ausführungen diskutiert werden.

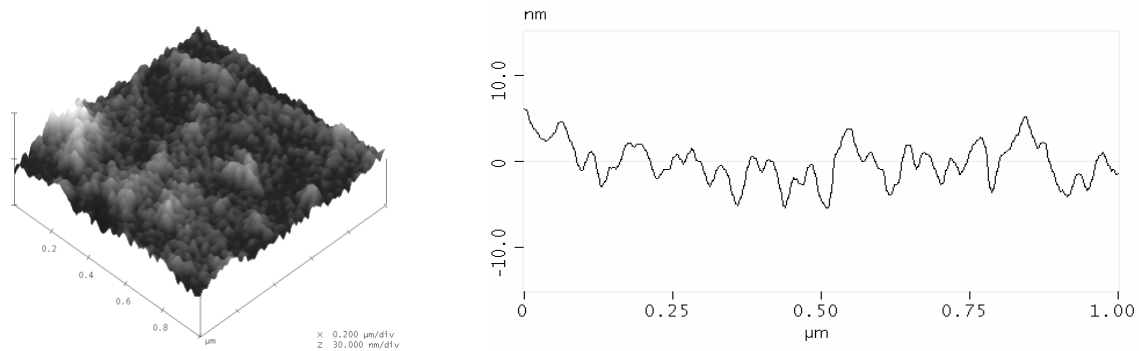


Abb. 75: AFM-Aufnahmen einer PMMA-Probe nach einer 15 s Plasmabehandlung (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V); 3D-Ansicht (links) und Profil (rechts).

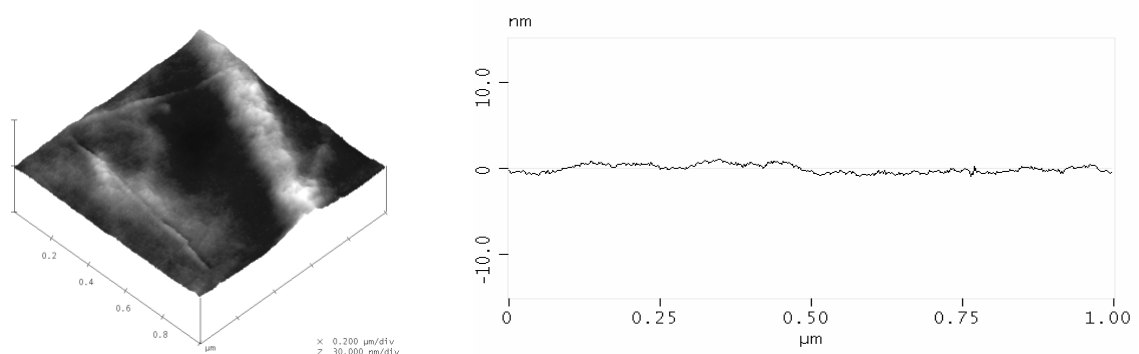


Abb. 76: AFM-Aufnahmen einer unbehandelten PMMA-Probe; 3D-Ansicht (links) und Profil (rechts).

Wie aus der Theorie bekannt ist, besteht ein Zusammenhang zwischen Reflexionsanstieg an der Grenzfläche (z. B. zwischen Luft und Substrat) und einer Brechzahlerhöhung des Substrates. Für den hier detektierten Reflexionsanstieg wurden verschiedene Messverfahren (Ellipsometrie,  $m$  Linien Spektroskopie, Messung des Brewsterwinkels) eingesetzt, um eine mögliche Brechzahlveränderung nachzuweisen. Durch die eingesetzten Messmethoden konnte jedoch kein Ansatz bezüglich einer Erhöhung des Brechungsindex im Anfangszustandes gefunden werden, was darauf schließen lässt, dass entweder keine Erhöhung vorliegt oder die verwendeten Messverfahren zu unempfindlich für mögliche Veränderungen sind.

Weiterhin wurde ein Messverfahren zur Härtemessung eingesetzt. Diese Messmethode schien sinnvoll, da laut Literatur [84, 96, 136] eine Brechzahlerhöhung im Zusammenhang mit einer Vernetzung steht und vernetzte Schichten sich u. a. durch einen Härtezuwachs auszeichnen. Die Ergebnisse der Härtemessung sollen an dieser Stelle aufgeführt werden.

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der modifizierten Oberflächen wurde die Nano-Indentation-Technik eingesetzt. Während der Härtemessung dringt eine Diamantspitze kontinuierlich in die Probe ein. Über die Kapazitätsänderung eines Kondensators wird dann eine Weglänge als Funktion der Last dokumentiert und hieraus die Härte bestimmt. Die Messungen wurden als Dienstleistung der Firma *L.O.T.-Oriol GmbH & Co. KG* angefertigt. Es wurden zwei Proben untersucht, die jeweils halbseitig Ar/O<sub>2</sub>-plasmabehandelt waren (120 V, 15 s und 30 s). Damit konnte ein direkter Vergleich zwischen un behandelter und plasmabehandelter Probenhälfte von ein und demselben Substrat erfolgen.

Die Auswertung in Abb. 77 zeigt, dass entgegen der allgemeinen Erwartung, einen Härtezuwachs zu erhalten, die Plasmabehandlung keine Erhöhung der Härte verursacht hat. An der Probe, die

15 s plasmabehandelt wurde, konnte überhaupt kein Unterschied festgestellt werden. Der Kurvenverlauf verhält sich wie der einer typischen Substratkurve. Der detektierte Härtewert der Probe nach einer Plasmabehandlung von 30 s ist deutlich niedriger. Erst bei einer Kontakttiefe von  $\approx 1,5 \mu\text{m}$  wird der Härtegrad des unbehandelten PMMA erreicht. Damit wird deutlich, dass nach einer Plasmabehandlung von 30 s an der Oberfläche eine chemische Veränderung stattfindet, die eine deutliche Härteverminderung nach sich zieht. Möglicherweise kommt es bereits nach 30 s zu Bindungsbrüchen bzw. Estergruppenschädigungen. D. h., es kommt zu einem geringen Materialabtrag, wobei auch hier schon niedermolekulare Bruchstücke entstehen könnten. Offenbar haben diese an der Oberfläche befindlichen LMWOM aufgrund ihrer niedrigen Molmasse und der höheren Kettenbeweglichkeit eine geringere Härte zur Folge. Eine Plasmabehandlungszeit von 15 s scheint hingegen diesen Effekt noch nicht auszulösen.

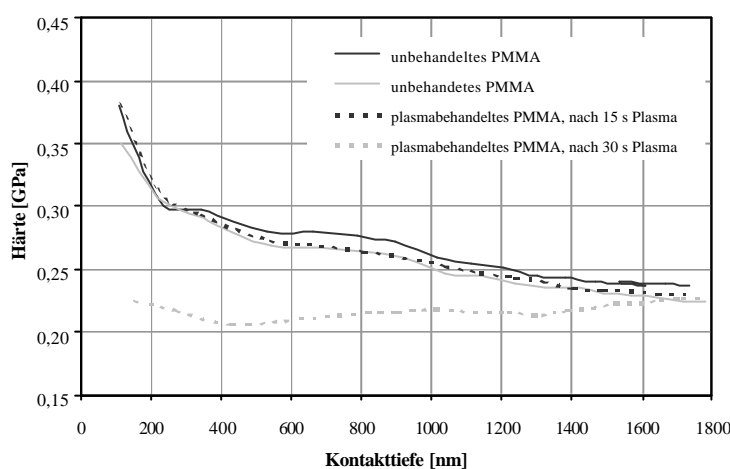


Abb. 77: Darstellung des Härteverlaufs an unbehandeltem PMMA und zwei plasmabehandelten PMMA-Proben nach einer 15 s bzw. 30 s Plasmabehandlung (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich wird, zeigt die Nanoindentation keinen Hinweis auf eine Härtezunahme aufgrund einer Reflexionserhöhung und des damit verbundenen Brechzahlanstieges der plasmabehandelten Oberfläche. Die detektierte geringere Härte kann mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Ausbildung einer - zumindest zeitweise und sehr dünnen - polyolefinartigen Verbindung (wie sie mittels ATR-Analyse angedeutet wurde), verursacht durch die Plasmabehandlung, erklärt werden, da die Härte polyolefinischer Bereiche geringer ist als die von PMMA. Somit könnte durchaus auch dieser Effekt für die Reflexionserhöhung im Anfangszustand verantwortlich sein.

Aus den R- und T-Messungen der UV/VIS-Spektralphotometrie, sowie aus den mittels Ulbrichtkugel bestimmten Streulichtmessungen kann der Absorptions- und Streulichtverlauf der plasmabehandelten PMMA-Oberflächen (nach 15 s bis 600 s Plasmabehandlung) bestimmt werden (Abb. 78).

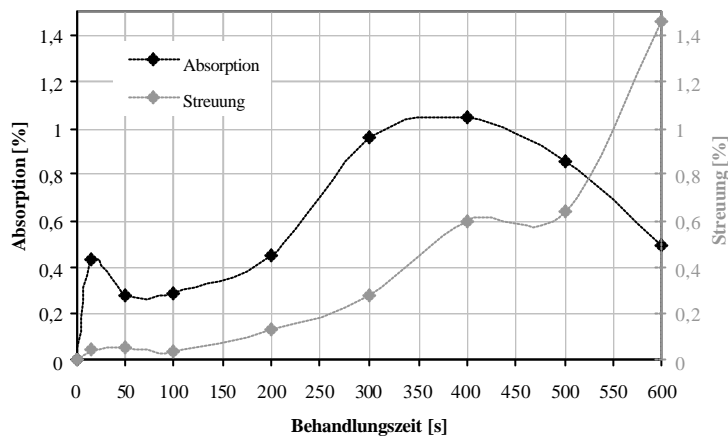


Abb. 78: Verlauf der Absorption und der Streuung (bei einer Wellenlänge von 400 nm) von plasmabehandelten PMMA-Proben in Abhängigkeit von der Behandlungszeit bei Konstanzhaltung der anderen Parametern (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V).

Zur Ermittlung der Absorption wurden die detektierten Verluste aus den R- und T-Messungen um die Streuverluste aus der Streulichtmessung minimiert. Anschließend erfolgte noch die Subtraktion der Absorption des unbehandelten PMMA-Substrates, so dass dessen Einfluss ausgeschlossen werden konnte. Entsprechend dazu wurden die ermittelten Streulichtkurven der plasmabehandelten Proben durch das Streulichtmesssignal des unbehandelten PMMA korrigiert. Die erhaltenen Absorptions- und Streulichtverläufe für eine gewählte Wellenlänge von 400 nm sind in Abb. 78 in Abhängigkeit von der Plasmabehandlungszeit dargestellt. Es wird deutlich, dass nach 15 s ein geringer, aber durchaus signifikanter Absorptionszuwachs (1. Maximum) auftritt (auch nach der Korrektur durch Subtraktion der Absorption des unbehandelten PMMA). Dies lässt vermuten, dass sich auf der PMMA-Oberfläche eine dünne absorbierende Schicht ausgebildet hat. Die Absorption sinkt danach kurzzeitig ab und steigt dann allmählich mit zunehmender Behandlungszeit wieder an. Dieser Absorptionsanstieg hängt offenbar mit der Einkopplung des Lichtes in die Probe zusammen. Mit zunehmender Behandlungszeit wird die Probenoberfläche stärker strukturiert, wodurch sich der für die Entspiegelungswirkung notwendige effektive Brechzahlgradient an der Probenoberfläche ausbildet. Die Transmission, aber auch die Absorption nehmen allmählich zu, während die Reflexion vermindert wird. Hingegen steigt die Streulichtintensität mit der Behandlungszeit viel langsamer als die Absorption. Mit zunehmender Plasmabehandlungszeit verlagert sich das Transmissionsmaximum in Richtung größerer Wellenlängen (siehe Abb. 31 in Kapitel 4.1.2) und die Streuung nimmt im kurzwelligen Bereich zu. Dieser Effekt führt dazu, dass bei erhöhten Streuverlusten, die aufgrund der zunehmenden Strukturgröße aus einer erhöhten Oberflächenrauheit resultieren (Behandlungszeit > 400 s, Abb. 31), weniger Energie in die Probe eingekoppelt werden kann, was zu einem erneuten Abfall von Transmission und Absorption führt. Absorption, Streuung und Reflexion sind demnach in komplizierter Weise zeitabhängig miteinander verkoppelt. Die eigentlich interessierende Absorptionserhöhung im Anfangszustand korreliert mit der detektierten Reflexionserhöhung, die nach der 15 s Plasmabehandlung auftritt. Daher wird vermutet, dass beiden Effekten die gleiche Ursache zugrunde gelegt werden kann. Die im XPS detektierten Metalloxide (siehe: nachfolgende XPS-Ergebnisse), die bereits nach 15 s Plasmabehandlung auf der PMMA-Oberfläche nachgewiesen wurden, können durchaus die Absorptions- und Reflexionserhöhung verursacht haben. Wahrscheinlich tragen diese Metalloxide, die z. B. durch zurückgesputterte Elemente von Anlagenwänden und -komponenten hervorgerufen werden, signifikant zur Strukturbildung bei,

indem sie sich als dünne absorbierende (vielleicht auch hochbrechende) Schicht oder als Keimschicht auf der PMMA-Oberfläche ausbilden.

Auf dieser Grundlage wird vermutlich die Plasmabehandlung auch bei anderen Polymeren funktionieren und ähnliche Effekte hervorrufen. Ob allerdings eine derartige Strukturausbildung wie im Fall von PMMA erreicht werden kann, ist fraglich, da die Ätzraten vieler Polymere geringer sind als die von PMMA. Diese Untersuchungen wurden an dieser Stelle nicht weiter vertieft, da sie nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.

Zur chemischen Analyse des Anfangszustandes wurden FTIR- und XPS-Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde deutlich, dass die FTIR-Spektroskopie, im speziellen die IRRAS-Technik, nicht geeignet ist, mögliche, durch Plasma erzeugte, chemische Veränderungen der Polymeroberfläche im Anfangsstadium zu detektieren. Die FTIR-Spektren zeigten keine Unterschiede vor und nach der Plasmabehandlung. Auch die Verwendung eines mit Stickstoff arbeitenden Detektors zur Erhöhung der Sensitivität brachte keinen Erfolg.

Im Vergleich dazu hat die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) eine Analysetiefe von  $\approx 5$  nm bis 10 nm und ist daher für die Untersuchung von Oberflächenreaktionen um ein Vielfaches sensitiver als die FTIR-Spektroskopie. Aus diesem Grund wurde versucht, mögliche chemische Änderungen an den PMMA-Oberflächen nach der 15 s Plasmabehandlung durch eine XPS-Analyse nachzuweisen.

Die Auswertung der XPS-Untersuchungen ergab, dass die Spektren des Anfangszustandes deutlich verschieden von denen des *Endzustandes* (Endzustand entspricht dem Ergebnis nach einer Plasmabehandlungszeit von 300 s) sind. Die Werte des Endzustandes sind in den Tabellen grau markiert und werden zum besseren Verständnis mit aufgeführt.

Der Anfangszustand zeigt neben der Detektion von Metalloxiden weiterhin Unterschiede, sowohl zum unbehandelten PMMA als auch zur PMMA-Oberfläche im Endzustand. So sind im C1s-Bereich die Esteranteile im Vergleich zum unbehandelten PMMA reduziert, aber nicht so klein wie bei der PMMA-Probe im Endzustand. Die Komponente C1s 6 ist im Anfangszustand am größten. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei der kurzen Plasmabehandlung der Proben die Estergruppen gegenüber den C1s 6-Strukturen bevorzugt zerstört werden (Tab. 19). In den O1s-Spektren wird diese Behauptung bestätigt, indem die aus den Estern stammenden C–O-Anteile (O1s 2) gegenüber den Anteilen anderer C–O-Verbindungen kleiner werden. Auch bei dieser Probe stammt ein Teil (O1s 3) von Metalloxiden. Eine Komponente O1s 4 ist im Gegensatz zur Probe im Endzustand nicht zu separieren (Tab. 20).

Tab. 18: Chemische Zusammensetzung der PMMA-Oberfläche vor und nach der Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (Angaben in at%)

PMMA	C	O	sonstiges
<b>theoretisch</b>	<b>71</b>	<b>29</b>	-
unbehandelt	70,8	28,1	1,1
nach 300 s APS-Ar/O <sub>2</sub> -Plasma	72,5	25,7	1,7
nach 15 s-Ar/O <sub>2</sub> -Plasma	72,9	25,7	1,5

Tab. 19: Fitergebnisse des C1s-Peaks [%]

PMMA	C_1	C_2	C_3	C_4/5	C_6	C_7	C_8
<b>Theorie</b>	<b>20,0</b>	<b>20,0</b>	<b>20,0</b>	<b>40,0</b>			
unbehandelt	19,3	20,3	20,4	38,3	1,7		
nach 300 s APS-Ar/O2-Plasma	12,7	12,2	14,6	49,1	3,1	5,7	2,6
nach 15 s-Ar/O2-Plasma	13,6	17,4	14,7	49,6	4,8		

Tab. 20: Fitergebnisse des O1s-Peaks [%]

PMMA	O_1	O_2	O_3	O_4
<b>Theorie</b>	<b>50,0</b>	<b>50,0</b>		
unbehandelt	47,1	52,9		
nach 300 s APS-Ar/O2-Plasma	41,5	41,8	2,0	14,7
nach 15 s-Ar/O2-Plasma	51,1	44,9	4,0	

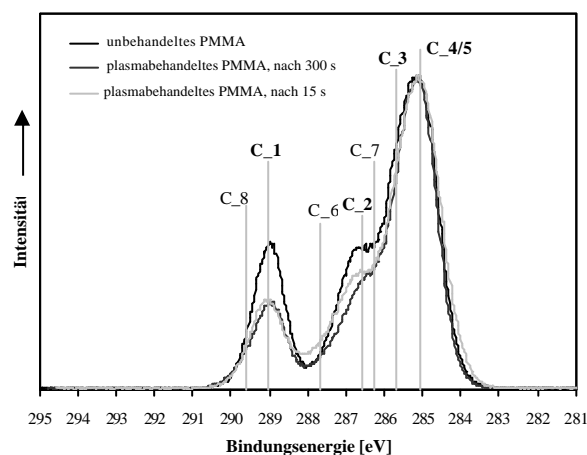


Abb. 79: C1s-Spektren von unbehandeltem und plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 15 s bzw. 300 s).

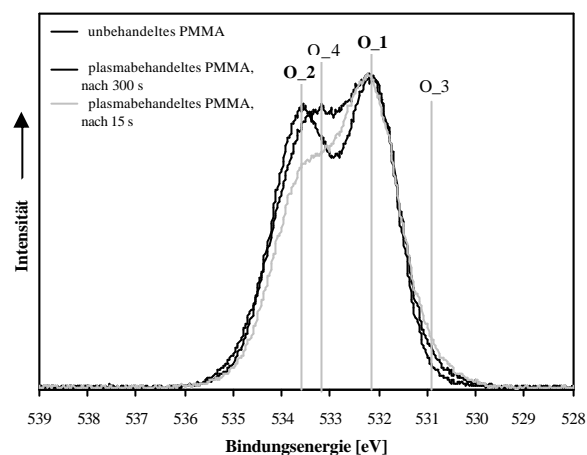


Abb. 80: O1s-Spektren von unbehandeltem und plasmabehandeltem PMMA (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 15 s bzw. 300 s).

Auch im Fall der kurzen Plasmabehandlung scheint die Komponente C1s 6 wiederum durch die Behandlung weniger beeinflusst zu werden als die Estergruppen des Acrylats. Die Strukturelemente des ursprünglichen PMMA sind ebenfalls noch erkennbar.

### Erklärungsversuch zur Strukturbildung:

Die Ar/O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung führt auf dem Kunststoff PMMA zu einer komplexen Strukturbildung, bei der mehrere Einzelvorgänge, die in komplizierter Weise voneinander abhängen, zusammenwirken müssen. Neben der ausführlich beschriebenen chemischen Modifizierung, die durch einen Abbau der Esterseitengruppen und einer möglichen Depolymerisation von PMMA zu MMA gekennzeichnet ist, trägt auch die physikalische Komponente einen entscheidenden Anteil zur Strukturbildung bei. Für die physikalische Strukturbildung scheinen verschiedene Lösungsansätze plausibel:

So kann z. B. ein in [137] beschriebener Mechanismus zur Bildung von selbstorganisierenden Oberflächenstrukturen gelten. Dieser beschreibt, dass durch das Sputtern mit energetischen Ionen auf wasserstofffreien amorphen Kohlenstoff es zur Bildung von Kegel- bzw. Pyramidenstrukturen kommt. Die Strukturbildung wird durch eine sog. „Keim-Kegel-Bildung“ verursacht, da sich während des Sputterns Verunreinigungen bzw. Fremdstoffe auf der Oberfläche anreichern. Diese derart gebildete „Keimschicht“ dient dazu, die Kegelstrukturen vor der Ionenerosion zu schützen. Es bleibt demnach ein stabiler Zustand der Kegelstrukturen erhalten. Allerdings sind die Kegelstrukturen instabil und werden bei weiterem Sputtern „ausgewaschen“. Weiterhin ist unter dem Begriff „Surface Magic Clusters (SMC) eine Selbstorganisationserscheinung von Adsorbaten bekannt, die als Grundlage für die Clusterbildung dienen kann [138]. Die dabei erzielten Ergebnisse sind jedoch auf andere Elemente gestützt und können daher nicht direkt übertragen werden. Da sich aber für unterschiedliche Prozesse Selbstorganisationserscheinungen zeigen, ist ein solcher Effekt gut vorstellbar. Der im XPS detektierte Anteil der Metallelemente könnte eine derartige Keimschicht verursachen und dadurch die Plasmabehandlung durch eine Maskenwirkung steuern.

Ein weiterer Ansatz besteht in der detektierten Absorption im Anfangszustand. Eine nur wenige Nanometer dicke absorbierende, auch vernetzte Schicht könnte anfänglich in ihrer Wirkungsweise der Schutzfunktion einer Passivierungsschicht ähnlich sein, wie sie in [139] für Polymerschichten beschrieben wird. Dabei kann die physikalische Ätzkomponente, in Form der Plasmaionen, die notwendige Grundlage schaffen, indem sie die erzeugte Oxidpassivierung punktuell soweit abträgt, dass dann der chemische Ätzvorgang ablaufen kann.

Auch kann der Selbstorganisationseffekt zunächst eine Struktur mit niedrigem Aspektverhältnis ausbilden. Das Aspektverhältnis wird dann z. B. durch einen seitenwandpassivierenden Ionenätzprozess, wie er in [140] für Silizium beschrieben wird, vergrößert. Um einen Ätzabtrag an den Säulenflanken zu verhindern, muss sich natürlich permanent eine Oxidpassivierung aufbauen, um den Passivierungsverlust auszugleichen. Die Ausbildung einer solchen Seitenwandpassivierung ist aber für den vorliegenden Plasmabehandlungsprozess eher fraglich.

Eine andere Möglichkeit könnte auch darauf beruhen, dass die erwähnte geringe Vorstrukturierung mit niedrigem Aspektverhältnis durchaus ausreichend ist, um als Initiator für die anschließende Strukturbildung zu agieren. Durch Kombination der hohen Ätzrate des PMMA kann zum einen ein gezielter und effektiver Materialabtrag erreicht werden. Zum anderen ergibt sich das Strukturwachstum auch dadurch, dass von den senkrecht einfallenden Ionen nur die waagerechten Flächen abgetragen werden. Bekannt ist, dass der Abtrag durch Ionen an den Spitzen deutlich geringer ist als in den „Tälern“ [141].

Denkbar ist auch eine Verknüpfung dieser Ansätze.

Die Untersuchungen des Anfangszustandes zeigten einen Reflexionsanstieg bzw. eine Transmissionsverminderung. Die damit verbundene Vermutung, dass eine erhöhte Oberflächenbrechzahl vorlag, konnte mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik allerdings nicht bewiesen werden. Gründe dafür können vor allem in der geringen Sensitivität der Messverfahren gegenüber den auftretenden Oberflächenveränderungen sein, da sich diese wahrscheinlich nur in einem sehr kleinen (wenige nn großen) Oberflächenbereich abspielen.

Durch Einsatz der UV/VIS-Spektralphotometrie wurde der Absorptionsverlauf der plasmamodifizierten PMMA-Oberflächen bestimmt. Dabei wurde eine geringe, aber sichtbare, Absorptionzunahme nach 15 s festgestellt, die mit dem detektierten Reflexionsanstieg in dieser Anfangsphase korreliert. Die Ursache für diese Absorptionzunahme liegt wahrscheinlich in den Metalloxiden begründet, die durch eine XPS-Analyse auf der plasmamodifizierten Oberfläche (Anfangszustand) nachgewiesen wurden. Diese, auf atomarem Niveau vorliegenden Verunreinigungen können zu einer Oberflächenmodifikation führen (Anfangszustand), die in ihrer optischen Wirkung einer dünnen absorbierenden Schicht gleichwertig sind.

Zur chemischen Analyse wurden auch FTIR-Untersuchungen eingesetzt. Diese waren jedoch für die stattfindende Oberflächenmodifizierung nicht sensitiv genug und brachten keine verwertbaren Ergebnisse. Im Gegensatz dazu konnte aus den XPS-Untersuchungen gezeigt werden, dass bereits im Anfangszustand ein Rückgang der Kohlenstoffanteile der Methylestergruppe vorliegt, während der Anteil der an der Hauptkette befindlichen Methyl- bzw. Methylenbindungen steigt. Dieses Ergebnis lässt wiederum auf eine vernetzte Oberflächenschicht schließen. Auch wenn mit den anderen eingesetzten Messverfahren keine Vernetzung nachgewiesen werden konnte, liegt die Vermutung nah, dass sich eine physikalisch vernetzte Oberflächenschicht ausgebildet haben muss, welche die nachfolgende Plasmabehandlung nachhaltig beeinflusst.

Die Härtemessung zeigte, dass auch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von polyolefin-ähnlichen Sequenzen gegeben ist, da diese in geringeren Härtewerten resultieren.

Zur Strukturbildung kommen neben der chemischen Modifikation verschiedene Ansätze in Betracht: Selbstorganisation durch Keimbildung oder Bildung einer dünnen Absorptionsschicht, die in ihrer Wirkungsweise einer Passivierungsschicht ähnelt.



## 4.7 Zusatzfunktionen für plasmabehandelte PMMA-Oberflächen

### 4.7.1 Erhöhung der Abriebfestigkeit und Klimabeständigkeit

Für industrielle Anwendungen wird neben einer Antireflexwirkung auch häufig eine mechanisch stabile Funktionsoberfläche gefordert. Dieses Kriterium erfüllt die in dieser Arbeit beschriebene plasmamodifizierte PMMA-Oberfläche jedoch nur ungenügend. Daher reduziert sich der Einsatz von derart entspiegelten Bauteilen nur auf einen geschützten Einbau. Durch eine nachträgliche Überschichtung der Entspiegelungsstruktur mit einer dünnen SiO<sub>2</sub>-Schicht kann allerdings ein gewisser Anstieg der Abriebfestigkeit erzielt werden.

Wird eine SiO<sub>2</sub>-Überschichtung gewählt, müssen die Plasmaparameter, insbesondere die Behandlungszeit an die Schichtdicke angepasst werden. Zur Erzeugung der stochastischen Mottenaugenstruktur wird daher eine etwas kürzere Plasmabehandlungszeit gewählt, wobei die fehlende Zeit durch die Überschichtung ausgeglichen wird. Das Schichtmaterial setzt sich offenbar bevorzugt auf den „Köpfchen“ der Säulen ab, wodurch eine höhere Strukturtiefe realisiert und das notwendige Aspektverhältnis erreicht wird. Als günstig hat sich hierbei eine Schichtdicke zwischen 40 nm und 80 nm erwiesen (Abb. 81).

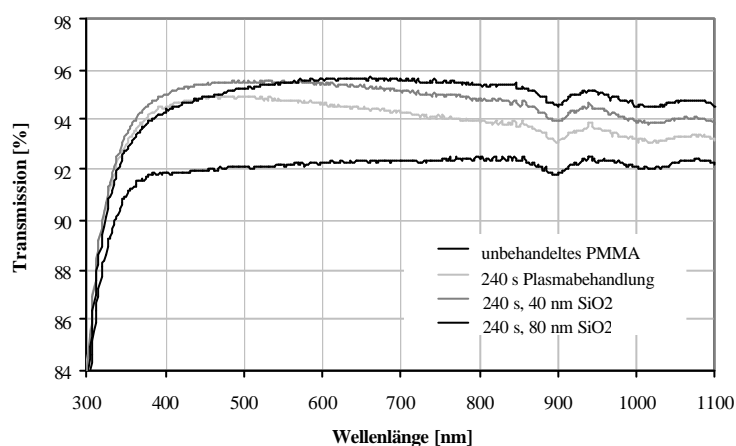


Abb. 81: Vergleich der Transmissionen von plasmabehandelten PMMA-Substraten (14 sccm Ar, 30 sccm O<sub>2</sub>, 120 V, 240 s) mit und ohne SiO<sub>2</sub>-Beschichtung.

Mit der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung kann eine verbesserte Wischfestigkeit der Oberflächenstrukturen erreicht werden. Durchgeführte Putztests mit einem Baumwolltuch zeigten unter geringem Putzdruck keine Veränderungen in den optischen Eigenschaften. Da durch die Überschichtung eine verbesserte Abriebfestigkeit erzielt wurde, lag die Vermutung nah, auch bessere Ergebnisse in den Klimatests zu erhalten.

Wie in Kapitel 4.4.2 gezeigt wurde, müssen z. B. nach einem Klimatest mit 55°C und 95% Feuchte Transmissionseinbußen von etwa 1% in Kauf genommen werden. Im Gegensatz dazu wurde bei einer mit SiO<sub>2</sub> überschichteten Entspiegelungsstruktur nur ein sehr geringer Transmissionsverlust festgestellt, der im Mittel 0,2% bis 0,3% beträgt und im Bereich der Messunsicherheit des Spektrometers liegt (Abb. 82). Auch die nachfolgend dargestellten AFM-Profilaufnahmen (Abb. 83) zeigen keine Unterschiede in den Strukturhöhen, was mit der detektierten - nur sehr geringen - Transmissionsabnahme korreliert.

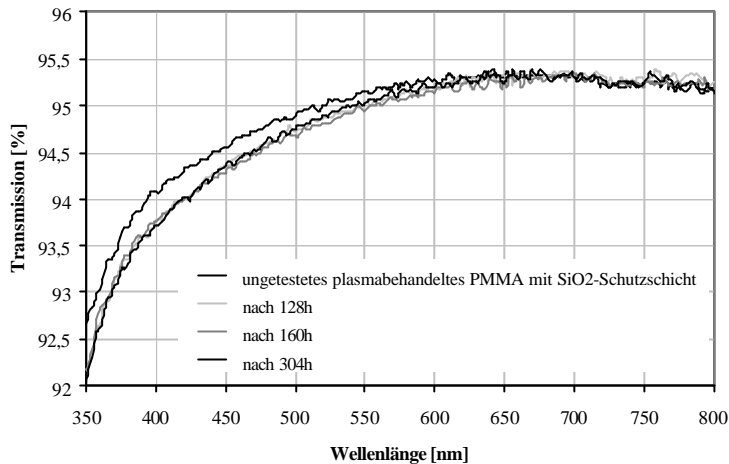


Abb. 82: Gemessene Transmission von plasmabehandeltem PMMA mit  $\text{SiO}_2$ -Schicht (14 sccm Ar, 30 sccm  $\text{O}_2$ , 120 V, 300 s) nach Durchführung von Klimatest #3 ( $55^\circ\text{C}$ , 95% Feuchte) bei verschiedenen langen Testphasen.

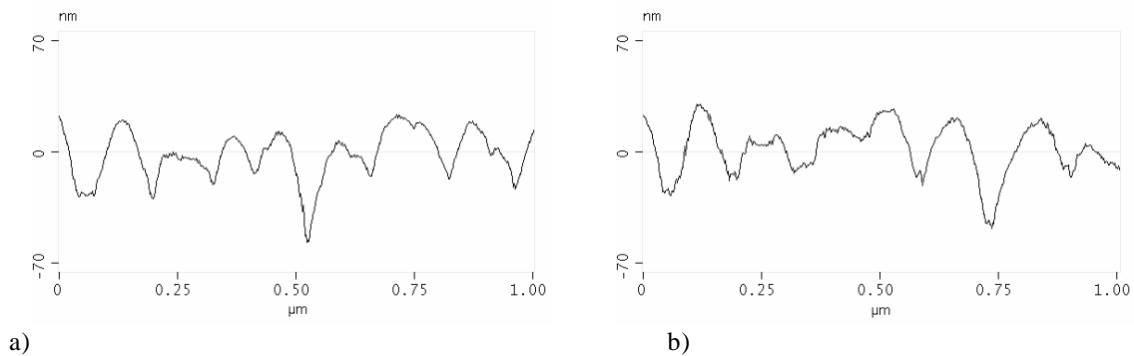


Abb. 83: AFM-Profilaufnahmen ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Scans) von Ar/ $\text{O}_2$ -plasmabehandelten PMMA-Substraten mit  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht (Höhenskala: 70 nm)  
 (a) ohne Klimatest  
 (b) nach Klimatest #3 ( $55^\circ\text{C}$ , 95%, 304 Stunden).

Ebenso wurden die  $\text{SiO}_2$ -beschichteten Entspiegelungsstrukturen dem Klimatest #4 ausgesetzt, der mit  $85^\circ\text{C}$  und 30% Feuchte definiert war. Dieser Test zeigte nach 72 Stunden eine mittlere Transmissionsabnahme im Bereich der Messgenauigkeit. Auch nach einer Erhöhung der Testzeit auf bis zu 288 Stunden wurden keine höheren Verluste detektiert.

*Durch die Schutzschicht kann zum einen eine verbesserte Abriebfestigkeit und zum anderen eine günstigere Klimastabilität erreicht werden. Da sich die optischen Eigenschaften durch die Übersichtung nicht verschlechtern und die o. g. Ergebnisse für den industriellen Einsatz von wichtiger Bedeutung sein können, wäre es sinnvoll, die durch die Plasmabehandlung erzeugten AR-Strukturen immer mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu versehen.*

### 4.7.2 Replikation

Im Mittelpunkt der Anwendungen steht oft, wie bei anderen AR-Strukturen auch, die kostengünstige Abformung und Vervielfältigung durch Heißprägen. Eine gemeinsame Patentanmeldung des IOF mit der Firma *Fresnel Optics* ist dafür die Grundlage [142]. Hierbei dient die durch Plasmabehandlung erzeugte Antireflexstruktur, die auch als „*PlasmAR-Struktur*<sup>0</sup>“ bezeichnet wird, als Master. Zur Herstellung des Prägemasters, auch Werkzeug genannt, wird eine galvanische Abformung der Antireflexstruktur durchgeführt. Der Master wird dabei mit einer dünnen Goldschicht versehen. Durch galvanische Abformprozesse werden Kopien in Nickel erzeugt. Diese Metallstempel können wiederum kopiert werden und tragen das jeweils negative Abbild der Vorlage. Man spricht dabei von Generationen. Die Nickelkopien höherer Generationen dienen als Prägestempel für die Formgebungsprozesse von Kunststoffen. Für die Formgebung werden Verfahren wie Heißprägeverfahren, UV-aushärtende Verfahren oder Spritzguss- bzw. Spritzprägeprozesse eingesetzt, welche im nachfolgenden Abform- oder Replikationsprozess den gewünschten Effekt auf die Produkte überträgt.

Erste Experimente zum Prägen der Struktur wurden bereits erfolgreich durchgeführt. Abb. 84 zeigt den Vergleich zwischen abgeformter AR-Struktur und Masterstruktur („*PlasmAR-Struktur*<sup>0</sup>“).

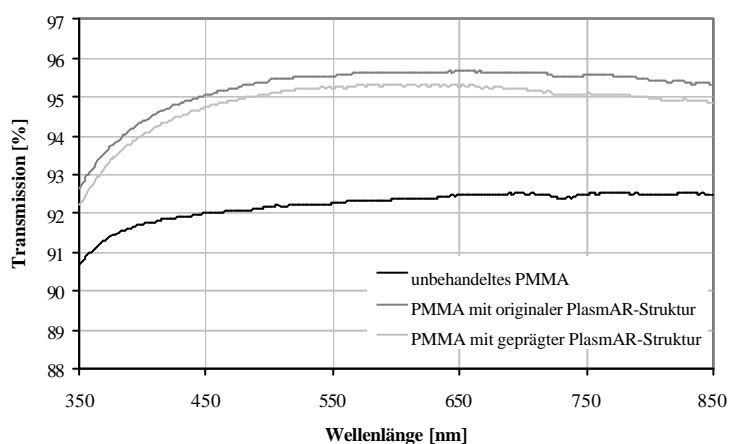


Abb. 84: Vergleich der gemessenen Transmissionen von unbehandeltem PMMA, der direkt erzeugten Struktur und der abgeformten Struktur [143].

## 5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist ein Plasmaverfahren, welches eine neue Methode zur Herstellung von Antireflexstrukturen darstellt. Neben zahlreichen Techniken zur Erzeugung periodischer und stochastischer Nanostrukturen, die auf transparenten Komponenten zu einer Entspiegelung führen, hebt sich dieses Verfahren durch seine Einfachheit und Effizienz von den bereits bestehenden AR-Techniken ab.

Anwendung findet dieses Plasmaverfahren beim Kunststoff Polymethylmethacrylat. Obwohl dieser Kunststoff für optische Anwendungen am häufigsten verwendet wird, kommen Kunststoffoptiken aus PMMA aufgrund der ungünstigen Schichthaftungseigenschaften zum größten Teil noch unbeschichtet zum Einsatz. Vor allem die Entspiegelung der Oberflächen ist jedoch eine Forderung, die für den Einsatz von Optiken und Bauteilen aus PMMA eine große Rolle spielt. Da der Bedarf der Industrie an einem kostengünstigen und schnellen Verfahren zur Entspiegelung von transparenten Kunststoffen heute stärker denn je ist, bietet diese Arbeit eine gute Basis für eine industrielle Verwertung. Vor allem die Entspiegelung von stark gekrümmten und vorstrukturierten Flächen ist bisher nur mit hohem technologischen Aufwand realisierbar. Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren sind auch in dieser Problematik neue Fortschritte zu erwarten.

In der Literatur werden vielfältige physikalische und chemische Prozesse beschrieben, die durch Plasmabehandlungen auf Polymeren induziert werden. Somit können durch eine Plasmamodifizierung allgemein die Oberflächeneigenschaften von Festkörpern gezielt verändert werden (z. B. Benetzbarkeit, Entflammbarkeit, Adhäsion, Brechungsindex usw.). Im Fall von PMMA zeigten viele Untersuchungen, dass die Wechselwirkung eines Plasmas bzw. von Ionen mit der PMMA-Oberfläche oft zu einem Abbau der Esterseitengruppe führt. Bezüglich der Oberflächenenergie stellten einige zitierte Veröffentlichungen nach einer Plasmabehandlung von PMMA eine Zunahme fest, wodurch beispielsweise eine verbesserte Schichthaftung erreicht werden kann. Plasmabehandlungen können weiterhin auch zu einer Veränderung der Topographie führen. Mit diesen Effekten beschäftigten sich jedoch nur sehr wenige Veröffentlichungen.

Das in dieser Arbeit behandelte Niederdruck-Plasmaverfahren, welches auf einem Argon-Sauerstoff-Gemisch beruht, führt auf dem Kunststoff Polymethylmethacrylat zu einer sehr wirkungsvollen Entspiegelung, die den gesamten sichtbaren Spektralbereich umfasst. Die erzeugte Entspiegelung beruht auf der Ausbildung eines Effektivmediums, das durch einen kontinuierlichen Brechzahlverlauf zwischen Substrat und Umgebungsmedium gekennzeichnet ist. Dabei bilden sich aus einer sehr feinkörnigen Struktur mit fortschreitender Plasmabehandlungszeit größere Agglomerate heraus. Eine wichtige Bedeutung ist dabei dem Sauerstoff zuzuschreiben, der während der Plasmabehandlung als Reaktivgas eingesetzt wird. Die charakteristische Strukturbildung wird nur durch das Plasmagasgemisch Ar/O<sub>2</sub> erzielt, wobei ein Sauerstoffanteil von mindestens 10 sccm notwendig ist. Plasmabehandlungsversuche mit einem Argon-Stickstoff-Gemisch und reinem Argon zeigten keine vergleichbaren Effekte bezüglich einer Reflexminderung. In beiden Fällen wird die Oberfläche nur geringfügig strukturiert, es werden aber nicht die notwendigen Strukturiefen bzw. Aspektverhältnisse, die für eine Entspiegelungswirkung erforderlich sind, erreicht. Die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen den eingesetzten Reaktivgasen Sauerstoff und Stickstoff beruhen mit großer Wahrscheinlichkeit auf der Reaktivität der Gase. Verglichen mit Sauerstoff, der über eine herausragende Reaktivität verfügt, gilt Stickstoff als reaktionsträge. Die Reaktivität des

Sauerstoffs kann dabei zur verstärkten Bildung neuer Verbindungen führen, die z. B. als flüchtige Reaktionsprodukte aus der Vakuumkammer abgesaugt werden. Diese verstärkte Bindungsfähigkeit mit anderen Stoffen fehlt dem thermodynamisch sehr stabilen Stickstoff, wodurch eine viel geringere Ätzrate erzielt wird. Die ohnehin schon hohe Ätzrate von PMMA kann deshalb durch die Anwesenheit von Sauerstoff im Plasma weiter verstärkt werden, was auch mit vielen Literaturaussagen korreliert. In den durchgeführten Versuchen konnte für eine Bias-Spannung von 120 V (entspricht einer Ionenenergie von 120 eV) eine Ätzrate von 1 nm/s bis 2 nm/s ermittelt werden.

Unter Verwendung einer Bias-Spannung von 120 V, einem Argonanteil von 14 sccm sowie einem Sauerstoffanteil von 30 sccm hat sich eine Behandlungszeit von 300 s zum Erreichen einer spektral sehr breitbandigen Entspiegelungswirkung als äußerst günstig erwiesen. Mittlere Transmissionswerte von 95,5% und Streuverluste  $< 0,35\%$  (420 nm bis 670 nm) werden bei einem einseitig plasmabehandelten PMMA-Substrat (1 mm dick) erreicht. Diese spektralen Eigenschaften beruhen auf der Ausbildung eines Brechzahlgradienten. Mittels REM-Technik konnten die für den Entspiegelungseffekt charakteristischen Strukturdimensionen bestimmt werden. Diese sind durch mittlere Strukturturen von  $\approx 245 \pm 23$  nm und mittlere Strukturabstände von  $\approx 70 \pm 20$  nm gekennzeichnet. Diese Strukturdimensionen erfüllen die Anforderungen zum Erhalt eines „Mottenaugeneffektes“ (Aspektverhältnis von mindestens 2:1), wodurch die Transmissionserhöhung auf PMMA erklärbar ist. Weitere typische Merkmale der optischen Performance der AR-Strukturen sind Farbneutralität und nur sehr geringe Transmissionseinbußen bei Lichteinfall bis  $45^\circ$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Untersuchungen zur Klimabeständigkeit der AR-Strukturen durchgeführt. Die Tests ergaben, dass die erzeugte Oberflächenstruktur nur in bestimmten Grenzen stabil ist. Insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit (95%), aber auch bei hohen Temperaturen ( $85^\circ\text{C}$ ) treten optische Verluste auf. Eine deutliche Verbesserung der Klimastabilität kann durch eine 40 nm bis 80 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht erzielt werden, die nach der Plasmabehandlung in einem anschließenden Beschichtungsschritt aufgebracht wird. Analog zur Verbesserung der Klimastabilität wird durch die  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung eine erhöhte Wischfestigkeit der Oberflächenstrukturen erreicht. Für die beschichtende Industrie ist weiterhin die Möglichkeit einer kostengünstigen Abformung und Vervielfältigung der AR-Strukturen von großer Attraktivität. Mit dem hier vorgestellten Plasmaverfahren wäre eine technologisch einfache Möglichkeit geschaffen, die eine Strukturierung auf großen Flächen ermöglicht.

In dieser Arbeit wurde experimentell nachgewiesen, dass die Entspiegelungswirkung auf einer Kombination aus physikalischem Abtrag und chemischer Modifikation des PMMA-Polymers beruht. So scheint es, dass die Kombination von Teilchenbeschuss durch energiereiche Ionen und einwirkender kurzweilliger Vakuum-UV-Strahlung, welche aus dem Niederdruckplasma emittiert wird, verantwortlich für die Strukturbildung und die chemische Modifikation ist. Es kommt durch die Plasmabehandlung zum PMMA-Seitengruppenabbau an der Polymeroberfläche. Der Nachweis dieser Modifikation wurde mittels FTIR-Spektroskopie und XPS-Analyse erbracht. Die erhaltenen Ergebnisse aus der XPS-Analyse weisen auf eine Abspaltung der Esterseitengruppe unter Radikalbildung ( $\cdot\text{COOCH}_3$ ) hin. Diese flüchtigen Anteile können z. B. als  $\text{HCOOCH}_3$  aus dem offenen System abtransportiert werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit werden die dabei entstandenen flüchtigen Fragmente explosionsartig aus dem Bulk herausgeschlagen. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit wird das umgebende Polymermaterial dabei nicht beschädigt. An die freien Kohlenstoffbindungen

können sich Hydroxyl- oder Ethergruppen anbinden, deren Existenz durch XPS bestimmt wurde. Diese Ergebnisse korrelieren mit einschlägigen Literaturquellen, bei deren Untersuchungen zur Plasmabehandlung von PMMA meist die Degradation der Seitengruppe beschrieben wurde. Neben der Degradation der Esterseitengruppen kann durchaus begleitend auch der Mechanismus der Depolymerisation von PMMA zu MMA auftreten. Dabei würde das Monomer ständig abgeführt werden. Die Depolymerisation verändert wegen der MMA-Monomereinheiten nicht die XPS-Oberflächenanalyse. Mit großer Wahrscheinlichkeit tritt dieser Mechanismus allerdings nur in tieferen Regionen auf, d. h. im Bereich zwischen den Strukturen.

ATR-Untersuchungen des präparierten, plasmamodifizierten Oberflächenbelages, hergestellt durch mechanischen Abtrag der durch Plasmabehandlung erzeugten PMMA-Oberflächenstrukturen, zeigten eine deutliche Verringerung der O-CH<sub>3</sub>-, C=O- und C-O-Funktionalitäten. Neben der Verminderung dieser sauerstoffhaltigen Gruppen, wurden neue CH<sub>2</sub>-Signale detektiert sowie Hinweise auf die Bildung von C-OH-Funktionalitäten erbracht. Diese chemischen Veränderungen deuten auf eine PMMA-Seitenkettendegradation kombiniert mit Vernetzung der ursprünglichen Polymerketten hin. Im Bereich der sich aus der Oberfläche erhebenden Strukturen liegt demnach eine überwiegend olefinische Struktur mit geänderter Ätzcharakteristik vor.

Die Untersuchung des *Anfangszustandes* ergab, dass die Strukturbildung wahrscheinlich einem sehr komplexen Mechanismus zu Grunde liegt, bei dem mehrere Einzelvorgänge zusammenwirken müssen. Für die physikalische Strukturbildung werden verschiedene Lösungsansätze vorgeschlagen. Zum einen kann ein Mechanismus gelten, bei dem die Strukturbildung durch eine „Keimschicht“ verursacht wird. Hinweise dafür geben die im XPS detektierten Metalle im Anfangszustand, die durch zurückgesputtertes Material von den Anlagenkomponenten verursacht wurden. Diese Elemente können mit großer Wahrscheinlichkeit eine Maskierung in Form einer Keimschicht verursachen und damit den Strukturbildungsprozess steuern. Zum anderen kann die im Anfangszustand detektierte Absorption auch als dünne absorbierende Schicht eine Schlüsselrolle spielen. Dabei können die Ionen des Plasmas diese Schicht punktuell soweit abtragen, dass dann der chemische Ätzvorgang ablaufen kann. Anderenfalls könnte sich zunächst eine Struktur mit niedrigem Aspektverhältnis ausbilden, deren Aspektverhältnis dann z. B. durch einen seitenwandpassivierenden Ionenätzprozess vergrößert wird. Durch die Vielzahl der Ansätze kann natürlich auch eine Verknüpfung bzw. Kombination dieser Mechanismen denkbar sein. Chemisch betrachtet ist der erste Schritt stets die Abspaltung der Esterseitengruppe, was zu einem polyolefinähnlichen Aufbau an der Oberfläche führt. Diese polyolefinartigen Strukturen können gegen das Ätzen stabiler sein als PMMA, wodurch der Strukturbildungsprozess angeregt wird. Es liegt demnach eine physikalische Strukturbildung in direkter Verbindung mit der chemischen Modifizierung der Oberfläche vor.

Die Eigenschaft des PMMA zur Verwendung als Photoresistmaterial und die damit verbundene Neigung zu hohen Ätzraten haben ebenfalls einen wichtigen Einfluss auf die Strukturbildung. Denn nur durch die hohen Ätzraten kann das notwendige Aspektverhältnis für eine optimale Entspiegelungswirkung erzielt werden.

Aufgrund der schnellen und einfachen Herstellungsweise ist die in dieser Arbeit vorgestellte Plasmabehandlung ein durchaus konkurrenzfähiges Verfahren zu bestehenden AR-Techniken.

Die industrielle Umsetzung dieser Technologie (z. B. durch *Fresnel Optics*) zeigt ebenfalls den immensen Bedarf der Industrie an neuen innovativen Techniken.

Anwendungsbezogen treten noch ein paar Unwegsamkeiten des Plasmaverfahrens auf, die aber für die Herstellung und Verwendung des Verfahrens nur von geringer Bedeutung sind. So gibt es einen breiten Variationsbereich, in welchem die optische Wirkungsweise gesteuert werden kann. Insbesondere die Plasmaparameter Bias-Spannung, O<sub>2</sub>-Gehalt und Behandlungszeit können in gewissen Grenzen miteinander kombiniert bzw. ausgetauscht werden; z. B. wird ein höherer O<sub>2</sub>-Anteil durch eine verkürzte Behandlungszeit ausgeglichen, wohingegen eine geringere Ionenenergie durch eine längere Behandlungszeit kompensiert wird. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass der in dieser Arbeit vorgestellte Plasmaprozess einer gewissen Schwankungsbreite unterliegt, auch bedingt durch bestehende Anlagenverhältnisse, wie z. B. „Reinigungszustand“ der Anlage und verwendetes Anodenrohr. Um die Parametereinstellungen (Ionenenergie, Behandlungszeit) an die bestehenden Anlagenverhältnisse anzupassen, sollte gegebenenfalls ein Vorversuch durchgeführt werden, damit eine bestmögliche Entspiegelungswirkung erzielt werden kann.

Ausblickend wird der Einsatz eines *in-situ* Monitoring während der Plasmabehandlung als sehr sinnvoll betrachtet. Die dokumentierten Zusammenhänge dienen ebenfalls als Grundlage für eine Optimierung des Verfahrens. Die Übertragung des Plasmaverfahrens auf eine in-line Anlage wäre z. B. für die Entspiegelung von Folien durchaus interessant.

Zur Klärung des Mechanismus wurden verschiedene Denkanstöße zu möglichen Modellen der Strukturbildung erbracht. In weiterführenden Arbeiten könnten z. B. Ionenstrommessungen während der Plasmabehandlung Aufschluss über die verantwortlichen Plasmaspezies geben. Interessant wäre auch, das Verhalten anderer Polymere unter Einsatz dieses Niederdruckplasmas zu testen. Damit könnte die Palette der Kunststoffe vergrößert werden, die mittels des vorgestellten Plasmaverfahrens entspiegelt werden.

## 6 Conclusion

This research was mainly focused on a plasma procedure which represents a new method for the production of antireflection structures. This procedure is characterized by its simplicity and efficiency and it stands out against numerous other techniques for the production of periodic and stochastic nanostructures which result in an antireflection effect on transparent components.

This plasma procedure is used on the polymer polymethylmetacrylate. Although this polymer is most frequently used for optical applications, plastic optics made of PMMA are still used uncoated for the most part due to the unfavorable layer adhesion characteristics. However the demand for antireflection of surfaces plays a major role with regard to the use of optics and construction units made from PMMA. Industry needs a fast, cost-effective procedure for the antireflection coating of transparent plastics more than ever today and this thesis presents a good basis for industrial utilization. The antireflection coating of highly curved and structured surfaces in particular is so far only achievable at a high technological cost. However progress is also expected on this front using the procedure presented here.

In the literature various physical and chemical processes are described which are induced by plasma treatments on polymers. Thus the surface properties of solids can be generally changed by a plasma modification (e. g. wettability, inflammability, adhesion, refractive index etc.). In the case of PMMA, many investigations have shown that the interaction of plasma and ions with the PMMA surface often leads to degradation of the ester side's group. As regards the surface energy, some cited publications have reported an increase after plasma treatment of PMMA, leading to improved layer adhesion. Furthermore, plasma treatments can also lead to a change of the topography. However very few publications were concerned with these effects.

The low pressure plasma procedure, which is based on an argon-oxygen mixture, described in this thesis, leads on the plastic polymethylmetacrylate to a very wide-band antireflection effect, which involves the entire visible spectral region. The resultant antireflection effect is based on the formation of an effective medium, which is characterized by a continuous refractive index gradient between substrate and the environment. Larger agglomerates develop from a very fine-grained structure as plasma treatment progresses. Oxygen, which is used during the plasma treatment as a reactive gas, is therefore an important component. The characteristic structure formation is only obtained by the plasma gas mixture Ar/O<sub>2</sub>, wherein an oxygen flow of at least 10 sccm is necessary.

Plasma treatment experiments with either an argon-nitrogen mixture or pure argon did not show comparable effects concerning the reduction of reflection. The surface becomes only slight structured in both cases. It did not however reach the necessary structural depth and/or aspect ratios required for the antireflection effect. The difference in the results depending on which of the reactive gases, oxygen or nitrogen, were used is most probably because of the different reactivity of the gases. Compared to oxygen, which has an outstanding reactivity, nitrogen is considered as possessing low reactivity. Due to this reactivity, oxygen can lead to the enhanced formation of new compounds e. g. as volatile reaction products of the vacuum chamber which are subsequently sucked off. This enhanced bonding capacity with other materials is missing from the thermodynamically very stable nitrogen with which a much lower etching rate is obtained. Therefore the already high etching rate of PMMA can be further improved by the presence of oxygen in the plasma: this correlates with many of the statements



in the literature. An etching rate of 1 nm/s to 2 nm/s could be detected for a bias voltage of 120 V (corresponds to an ion energy of 120 eV) in the completed experiments.

A treatment time of 300 s has proved to be extremely favorable for reaching a spectrally very wide-band antireflection effect by using a bias voltage of 120 V, an argon flow of 14 sccm and an oxygen flow of 30 sccm. Middle transmission values of 95.5% and scattered light losses  $< 0.35\%$  (420 nm to 670 nm) are achieved on a one-side plasma-treated PMMA substrate (1 mm thick). These spectral characteristics are based on the formation of a refractive index gradient. Using SEM technology, the structural dimensions which are characteristic of the antireflection effect can be determined. This effect is characterized by middle structure depths of  $\approx 245 \pm 23$  nm and middle structure spaces of  $\approx 70 \pm 20$  nm. These structural dimensions fulfill the requirements needed to achieve a "moth eye effect" (aspect ratio of at least 2:1) and consequently the increase of transmission on PMMA is explicable. Further typical characteristics of the optical performance of the AR-structures are color neutrality and only very small transmission losses with an angular incidence of light.

This thesis also includes investigations into the climatic stability of the AR-structures. The test results showed that the produced surface texture is stable only within boundaries. Optical losses arise at particularly high humidity (95%) as well as at high temperatures (85°C). A clear improvement in climatic stability can be achieved by a SiO<sub>2</sub>-coating (40 nm to 80 nm thick), which is applied after the plasma treatment in a following coating step. Simultaneously the SiO<sub>2</sub>-coating leads to increased mechanical resistance of the surface structures. Furthermore cost-effective molding and replication of the AR-structures is of considerable interest to the coating industry. The plasma procedure presented here creates a technically simple way of enabling structuring on large surfaces.

In this thesis it was experimentally proven that the antireflection effect could be based on a combination of physical ablation and chemical modification of the PMMA polymer. Specifically, it seems that the combination of particle bombardment by high-energy ions and influencing short-wave vacuum UV radiation, which are emitted from the low pressure plasma, are responsible for the structure formation and the chemical modification. The plasma treatment leads to a PMMA side chain degradation at the polymer surface. The verification of this modification was accomplished by means of FTIR spectroscopy and XPS analysis. The results from the XPS analysis show a splitting off of the ester side's group under radical formation ( $\dot{\text{C}}\text{OOCH}_3$ ). These volatile portions can be removed e. g. as HCOOCH<sub>3</sub> from the open system. The resultant volatile fragments are very probably blasted explosively from the bulk. The surrounding polymer material is not damaged due to the high speed. Hydroxyl or ether groups could be tethered by the free carbon bonding, the existence of which is demonstrated by XPS. These results agree with the relevant literature investigating plasma treatment of PMMA, which usually describe the degradation of the side's group. Apart from the degradation of the ester side's groups, the mechanism of the depolymerization from PMMA to MMA could also occur. As a result, the monomer would be continually removed. The depolymerization does not change the XPS surface analysis because of the MMA monomer units. It is highly probable that this mechanism only occurs in deeper regions i. e. between the structures.

The ATR investigations of the prepared, plasma-modified surface film, made of the mechanical scraped off, plasma-treated PMMA surfaces, showed a clear decrease in the functionalities of O-CH<sub>3</sub>, C=O and CO. Apart from the reduction of these oxygen-containing groups, new CH<sub>2</sub> signals were detected as well as indications of the formation of C-OH groups. These

chemical changes suggest a PMMA side chain degradation combined with cross-linking of the original polymer chains. Within the range of the structures rising from the surface, a predominantly olefine structure with an altered etching characteristic is therefore present.

The investigation of the *initial state* showed that the structure formation is probably a very complex mechanism in which several individual processes have to interact. Regarding the physical structure formation various theories have been suggested: on the one hand a mechanism could be in place whereby the structure formation is caused by a "germinative layer". Indications in support of this came from the metals in the initial state, detected by XPS analysis, which originated from back-sputtered material by the equipment components. These elements could possibly cause a masking in the form of a germinative layer, and thus control the structural formation process. On the other hand the absorption detected in the initial state could also play a key role as a thin absorbing layer. The ions of the plasma could selectively remove this layer so far that the chemical etching procedure could then proceed. Otherwise, a structure with a low aspect ratio could first be formed and its aspect ratio then increased by e. g. a side wall passivating ion etching process. It is also possible that the numerous suggestions and mechanisms described above are connected or combined.

Viewed chemically, the first step is the splitting off of the ester side's group which leads to a polyolefine-like structure at the surface. These polyolefine-like structures can be more stable against etching than PMMA and therefore the etching process can be more vigorous. There is therefore physical structure formation directly connected with the chemical modification of the surface.

Likewise, the photoresistant property of PMMA and its associated ability to high etching rates seem to have an important influence on the structure formation: the necessary aspect ratio for an optimal antireflection effect can only be obtained with high etching rates.

Due to its fast and simple mode of production, the plasma treatment procedure presented in this thesis will be able to compete with existing AR-techniques. The industrial realization of this technology (e. g. by *Fresnel Optics*) likewise shows the immense need of industry for new innovative techniques.

A few impracticalities still exist regarding the application of the plasma procedure, however for the production and use of the procedure, these are only of minor significance. Thus there is a wide range of variation across which the optical effectiveness can be controlled. In particular the plasma parameters bias voltage, O<sub>2</sub> content and treatment time can be altered against each other within certain limits; e. g. a higher O<sub>2</sub> flow can be adjusted for by a shortened treatment time, whereas lower ion energy is compensated for by a longer treatment time. Beyond that it was determined that the plasma process presented in this thesis is subject to variation over a certain range due to existing plant conditions, e. g. "cleaning condition" of the plant and anode tube used. In order to adapt the parameter values (ion energy, treatment time) to existing plant conditions, a preliminary test should be carried out where necessary in order to obtain an optimum AR-effect.

For the future the use of *in-situ* monitoring during plasma treatment is considered sensible. The documented connections likewise serve as a basis for an optimization of the procedure. The transfer of the plasma procedure to an in-line plant would be quite interesting e.g. for antireflection effect of foils.

In order to clarify the mechanism thoughtful consideration was given to various possible models for structure formation. Future investigations, e.g. ion current measurements, could supply information about the responsible plasma species during the plasma treatment. The behavior of other polymers under this low pressure plasma would be very interesting and could be tested. The number of polymers, which can have an AR-effect by means of the presented plasma procedure, could be considerably increased.

## 7 Literatur

- [1] C. G. Bernhard, "Structural and functional adaptation in a visual system", *Endeavour*, 26, 79-84 (1967)
- [2] S. J. Wilson, M. C. Hutley, "The optical properties of "moth eye" antireflection surfaces", *Optica Acta* 29, 993-1009 (1982)
- [3] A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreibholz, B. Bläsi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Döll, V. Wittwer, "Subwavelength-structured antireflective surfaces on glass", *Thin Solid Films* 351, 73-78 (1999)
- [4] P. Munzert, H. Uhlig, M. Scheler, U. Schulz, N. Kaiser, Fraunhofer Gesellschaft, „Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Kunststoffsubstraten“, Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 10241708 A1 (2002)
- [5] A. Kaless, U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, "NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers", *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Issues 1-4, 58-61 (2005)
- [6] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, Hilger: Bristol, UK (1986)
- [7] R. Willey, *Practical Design and Production of Thin Films*, 2.Auflage, Marcel Dekker Inc., Basel, New York (2002)
- [8] H. Anders, *Dünne Schichten für die Optik*, Wiss. Verlagsgesellschaft Stuttgart (1965)
- [9] H. K. Pulker, *Coatings on Glass*, Elsevier Science Publ., Amsterdam, New York (1984)
- [10] A. Gombert, M. Rommel, „Breitbandige Antireflexbeschichtungen“, Forschungsverbund Sonnenenergie, Themenheft 1997: Solare Gebäudetechniken, 81-86 (1997)
- [11] B. Bläsi, „Holographisch hergestellte Antireflexoberflächen für solare und visuelle Anwendungen“, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br. (2000)
- [12] B. Bläsi, K. Aufderheide, S. Abbott, „Entspiegeln mit Mottenaugenstrukturen“, *Kunststoffe*, Jahrg. 92, 50-53 (2002)
- [13] W. H. Miller, A. R. Moller, C. G. Bernhard, *The Functional Organization of the Compound Eye*, Pergamon Press, Oxford, 267-289 (1966)
- [14] G. Schröder, *Technische Optik: Grundlagen und Anwendung*, Vogel Buchverlag, 8. Auflage (1998)
- [15] A. Gombert, „Mikrooptik im großen Stil: Mikrostrukturierte Oberflächen verbessern die Eigenschaften von Quadratmeter großen Displays, Fenstern oder Solarzellen“, *Physik Journal* 1, Nr. 9, 37-41 (2002)
- [16] D. Gäbler, „Entspiegelung von Silizium-Photodioden nach dem Vorbild der Nanooptik von Mottenaugen“, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau (2005)
- [17] T. C. Choy, "Effective Medium Theory: Principles and Applications", *International Series of Monographs on Physics*, Band 102, 1. Auflage, Oxford University Press, New York (1999)
- [18] D. A. G. Bruggeman, „Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen“, *Annalen der Physik* 24 (7), 636-664 (1935)

- [19] R. Leitel, A. Kaless, J. Petschulat, U. Schulz, O. Stenzel, N. Kaiser, "Optical properties of stochastic subwavelength surface structures", *Proceedings SPIE*, Volume 5965, 534-543 (2005)
- [20] G. Kienel, *Vakuumbeschichtung 4, Anwendungen Teil I*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1993)
- [21] R. A. Haefler, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtung von Oberflächen*, Springer-Verlag Berlin (1987)
- [22] K. J. Becker, „Beschichtung von Kunststoffen im Bereich Ophthalmik und Laserschutz“, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 273-275 (1998)
- [23] A. Zöllner, S. Reißwenger, „Neues Plasmaverfahren für optisch dünne Schichten“, *JOT*, 68-70 (1995)
- [24] U. Schulz, „Beschichtung von PMMA für optische Anwendungen“, *JOT* (1999)
- [25] H. R. Moulton, "Reflection reducing coating having a gradually increasing index of refraction", US Patent 2432484, American Optical Co. (1947)
- [26] K. J. Cathro, D. C. Constable, T. Solaga, "Durability of porous silica antireflection coatings for solar collector cover plates", *Solar Energy* 27, No. 6, 491-496 (1981)
- [27] D. R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton, G. Teowee, "Sol-gel derived coatings on glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* 218, 113-122 (1997)
- [28] W. Glaubitt, A. Gombert, Fraunhofer Gesellschaft, „Verfahren und Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer Antireflexionsbeschichtung“, *Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 196 42 419 A1* (1998)
- [29] U. Steinert, S. Walheim, E. Schäffer, S. Eggert, J. Mlynek, Universität Konstanz, „Verfahren zur Herstellung von Antireflexschichten“, *Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 198 29 172 A1* (2000)
- [30] S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, U. Steiner, "Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings", *Science*, Volume 283, Issue 5401, 520-522 (1999)
- [31] C. Heine, R. H. Morf, "Submicrometer gratings for solar energy applications", *Applied Optics* 34, No. 14, 2476-2482 (1995)
- [32] W. Glaubitt, A. Gombert, „Verfahren und Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer Antireflexbeschichtung“, *Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 196 42 419 A1* (1998)
- [33] D. Sporn, V. Wittwer, A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, „Vom Mottenaugen abgesehen – ultrafeine Strukturen für die Entspiegelung“, *Spektrum der Wissenschaft*, 20-22 (1997)
- [34] M. Krzvwak, G. Hensch, G. Heide, G.-H. Frischat, „Glaskörper mit poröser Beschichtung“, *Offenlegungsschrift zur Deutschen Patentanmeldung DE 102 09 949 A1* (2003)
- [35] P. B. Clapham, M. C. Hutley, "Reducing of Reflection of Surfaces to Radiation", United States Patent US 4 013 465 A (1977)
- [36] P. B. Clapham, M. C. Hutley, "Reduction of Lens Reflexion by the "Moth Eye" Principle", *Nature* 244, 281-282 (1973)
- [37] S. J. Wilson, M.C. Hutley, "The optical properties of "moth eye" antireflection surfaces", *Optica Acta* 29, 993-1009 (1982)

- [38] V. Boerner, B. Bläsi, A. Gombert, A. Heinzl, V. Kübler, M. Niggemann, P. Popp, V. Wittwer, "Holographic surface-relief microstructures for large area applications", Konferenzbeitrag, 1st EUSPEN Topical Conference on Fabrication and Metrology in Nanotechnology 2000, Proceedings, Lyngby, DK, 18-25 (2000)
- [39] A. Gombert, H. Lerchenmüller, Fraunhofer Gesellschaft, „Entspiegelungsschicht sowie Verfahren zur Herstellung derselben“, Patentschrift DE 197 08 776 C1 (1998)
- [40] F. Burmeister, E. Schäffer, G. Kleer, W. Döll, B. Bläsi, A. Gombert, "Investigation of structured TiAlN- and TiO<sub>x</sub>-coatings with moth-eye like surface morphologies", Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issues 1-4, 1088-1092 (2005)
- [41] A. Burr, A. Müller, M. Hetschel, „Nanostrukturen auf Kunststoffoberflächen – Entspiegelung von optischen Elementen“, horizonte Nr. 20, 34-36 (2002)
- [42] F. Burmeister, W. Döll, G. Kleer, Fraunhofer Gesellschaft, „Verfahren zur Herstellung eines Werkzeugs, das zur Schaffung optisch wirksamer Oberflächenstrukturen im sub-µm Bereich einsetzbar ist, sowie ein diesbezügliches Werkzeug“, Offenlegungsschrift DE 100 39 208 A1 (2002)
- [43] T. Sawitowski, Alcove Surfaces GmbH, „Prägewerkzeug, Verfahren zum Herstellen desselben, Verfahren zur Strukturierung einer Oberfläche eines Werkstücks und Verwendung einer anodisch oxidierten Oberflächenschicht“, Deutsches Patent DE 100 20 877 C1 (2001)
- [44] T. Sawitowski, N. Beyer, F. Schulz, "Bio-Inspired Anti-reflective Surfaces by Imprinting Processes", *The Nano-Micro Interface*, Edited by Hans-Jörg Fecht and Matthias Werner, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 263-280 (2004)
- [45] G. Holzer, W. Windeln, Vegla Vereinigte Glaswerke GmbH, „Transparente Deckschicht aus Polyurethan mit einer reflexionsvermindernden dreidimensionalen Oberflächenstruktur“, Deutsches Patent DE 38 31 503 C2 (1992)
- [46] R. Vieweg, F. Esser, *Polymethacrylate*, Kunststoff-Handbuch, Band IX, Carl Hanser Verlag München (1975)
- [47] H. Saechtling, *Kunststoff Taschenbuch*, 26. Ausgabe, Carl Hanser Verlag München, Wien (1995)
- [48] G. Kämpf, *Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung*, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien (1996)
- [49] A. Licciardello, M. E. Fragalà, G. Foti, G. Compagnini, O. Puglisi, "Ion beam effects on the surface and on the bulk of thin films of polymethylmethacrylate", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 116, Issues 1-4, 168-172 (1996)
- [50] K. K. Okudaira, E. Morikawa, S. Hasegawa, P. T. Sprunger, V. Saile, K. Seki, Y. Harada, N. Ueno, "Radiation damage of poly(methylmethacrylate) thin films analyzed by UPS", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 88-91, 913-917 (1998)
- [51] K.-H. Wünsch, R. Miethchen, D. Ehlers, *Grundkurs Organische Chemie*, Barth Verlagsgesellschaft mbH (1993)
- [52] H. Domininghaus, „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, Springer-Verlag, Berlin (1998)

- [53] Internetseite der Firma Wahl optoparts GmbH,  
[http://www.wahl-optoparts.de/files\\_pdf/datasheets/properties\\_PMMA.pdf](http://www.wahl-optoparts.de/files_pdf/datasheets/properties_PMMA.pdf)
- [54] G. Franz, *Oberflächentechnologien mit Niederdruckplasmen*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1994)
- [55] G. Kienel, *Vakuumbeschichtung 2, Verfahren und Anlagen*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1995)
- [56] K. G. Müller, *Vakuumentchnische Berechnungsgrundlagen*, Hrsg. von W. C. Heraeus GmbH, Verl. Chemie, Weinheim (1961)
- [57] H. Drost, *Plasmachemie*, Akademie-Verlag, Berlin (1978)
- [58] S. Kröpke, A. Holländer, "Plasma Processes for Functional Polymer Surfaces", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 32, 781-784 (2001)
- [59] M. R. Wertheimer, L. Martinu, E. M. Liston, "Plasma Sources for Polymer Surface Treatment", *Handbook of thin film Process Technology*, IOP Publishing Ltd, E3.0:1-E3.0:38 (1998)
- [60] E. M. Liston, L. Martinu, L. M. R. Wertheimer, "Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Volume 7, No. 10, 1091-1127 (1993)
- [61] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K. H. Schoenbach, *Low Temperature Plasma Physics*, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH (2001)
- [62] J. Friedrich, I. Loeschke, J. Gähde, „Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren“, *Acta Polymerica* 32, 48, 337-343 (1981)
- [63] I. Koprinarov, „Beiträge von metallisierten plasmamodifizierten Polymeroberflächen“, Dissertation, Universität Potsdam (1998)
- [64] M. K. Shi, J. Christond, Y. Holl, "Functionalization by Cold Plasma of Polymer Model Surfaces", *Pure Applied Chemistry*, A 30, 2/3, 219-239 (1993)
- [65] U.-H. Poll, J. Meichsner, „Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen. I. Plasma-Polymer-Wechselwirkung“, *Acta Polymerica* 31, 12, 757-766 (1989)
- [66] J. R. Hollahan, A. T. Bell, *Techniques and Application of Plasma Chemistry*, John Wiley & Sons, Chapter 3: Plasma treatment of solid, 113-147 (1974)
- [67] K. Rieß, „Plasmamodifizierung von Polyethylen“, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2001)
- [68] G. Liebel, „Erfahrungen mit der Plasmabehandlung“, *Metalloberfläche* 45, 443-449 (1991)
- [69] E. Prinz, *10. Ulmer Gespräch* „Stromlose Beschichtung von Metall, Kunststoff, Glas und Keramik“, 22 (1988)
- [70] H. Hansmann, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 24, 49 (1993)
- [71] N. Kaiser, H. Pulker, *Optical Interference Coatings*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 372-375 (2003)
- [72] V. Skurat, "Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 208, 27-34 (2003)
- [73] 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, 65-75 (1999)
- [74] R. Gächter, H. Müller, *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*, Hanser-Verlag München Wien (1989)

- [75] A. Holländer, J. E. Klemberg-Sapieha, M. R. Wertheimer, "Vacuum-Ultraviolet induced Oxidation of Polymers Polyethylene and Polypropylene", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Volume 33, 2013-2025 (1995)
- [76] 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, 205-210 (1997)
- [77] J. F. Rabek, *Polymer Photodegradation – Mechanisms and experimental methods*, Chapman & Hall (1995)
- [78] J. F. Rabek, *Photodegradation of Polymers*, Springer-Verlag Berlin (1996)
- [79] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, Akademie Verlag Berlin (1978)
- [80] Y. Koval, "Mechanism of etching and surface relief development of PMMA under low-energy ion bombardment", *The Journal of Vacuum Science and Technology B* 22, 843-851 (2004)
- [81] C. Darraud, B. Bennamane, C. Gagnadre, J. L. Decossas, J. C. Vareille, J. Stejny, "Refractive-index modifications of some polymeric materials by ion beams", *Applied Optics*, Volume 33, No. 16, 3338-3341 (1994)
- [82] R. Kallweit, U. Roll, P. Eichinger, H. Strack, A. Pöcker, "Correlation between chemical modification and generated refractive index on ion implanted PMMA", *Materials Modification by Energetic Atoms and Ions*, Material Research Society Symposium Proceedings 268, 363-368 (1992)
- [83] P. Groening, O. M. Küttel, M. Collaud-Coen, G. Dietler, L. Schlapbach, "Interaction of low-energy ions (< 10 eV) with polymethylmethacrylate during plasma treatment", *Applied Surface Science* 89, 83-91 (1995)
- [84] U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, "Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion", *Surface and Coatings Technology*, Volumes 142-144, 507-511 (2001)
- [85] U. Schulz, H. Jänchen, N. Kaiser, „Plasma pre-treatment and coating of PMMA Fresnel lenses“, *Proceedings SPIE* 3738, 511-516 (1999)
- [86] Y. M. Lian, K. W. Leu, S. L. Liao, W. H. Tsai, "Effects of surface treatment and deposition conditions on the adhesion of silicon dioxide thin film on polymethylmethacrylate", *Surface and Coatings Technology*, Volume 71, 142-150 (1995)
- [87] P. Duchatelard, G. Baud, J. P. Besse, M. Jacquet, "Alumina coatings on PMMA: optimization of adherence", *Thin Solid Films* 250, 142-150 (1994)
- [88] U. Schulz, N. Kaiser, W. Stöckl, Fraunhofer Gesellschaft „Verfahren zur Modifizierung von Polymethylmethacrylat-Substratoberflächen“, *Deutsches Patent DE* 197 03 538 A1 (1998)
- [89] P. Groening, M. Collaud-Coen, G. Dietler, L. Schlapbach, "Plasma modification of polymethylmethacrylate and polyethyleneterephthalate surfaces", *Journal of Applied Physics* 76 (2), 887-892 (1994)
- [90] M. Kuhr, S. Bauer, U. Rothhaar, D. Wolff, "Coatings on plastics with the PICVD technology", *Thin Solid Films* 442, 107-116 (2003)
- [91] T. G. Vargo, J. A. Gardella, L. Salvati, "Multitechnique Surface Spectroscopic Studies of Plasma Modified Polymers III. H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Plasma Modified



- Poly(methyl Methacrylate)s”, *Journal of Polymer Science, Part A*, Vol. 27, 1267-1286 (1989)
- [92] T. J. Hook, J. A. Gardella, L. Salvati, “Multitechnique Surface Spectroscopic Studies of Plasma Modified Polymers I: H<sub>2</sub>O/Ar plasma-modified polymethylmethacrylates”, *Journal of Materials Research*, Volume 2, No. 1, 117-131 (1987)
- [93] M. Collaud-Coen, R. Lehmann, P. Groening, L. Schlapbach, “Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments”, *Applied Surface Science*, Volume 207, Issues 1-4, 276-286 (2003)
- [94] M. Collaud, P. Groening, S. Nowak, L. Schlapbach, “Plasma treatment of polymers: effect of the plasma parameters on the chemical, physical and morphological state of the polymer surface and on the metal-polymer interface”, *Journal Adhesion Science Technology*, Volume 8, No. 10, 1115-1127 (1994)
- [95] M. Zeuner, J. Meichsner, H.-U. Poll, “Oxidative decomposition of polymethylmethacrylate (PMMA) in plasma etching”, *Plasma Sources Science Technology* 4, 406-415 (1995)
- [96] A. C. Fozza, J. E. Klemberg-Sapieha, M. R. Wertheimer, “Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers”, *Plasma and Polymers*, Volume 4, No. 2/3, 183-206 (1999)
- [97] K. Kudo, T. Iwabuchi, K. Mutoh, T. Miyata, R. Sano, K. Tanaka, “Study of Hydrogen Vacuum-Ultraviolet Light Sources for Submicron Lithography”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 29, 2572-2576 (1990)
- [98] J. O. Choi, J. A. Moore, J. C. Corelli, J. P. Silverman, H. Bakhru, “Degradation of poly(methylmethacrylate) by deep ultraviolet, x-ray, electron beam, and proton beam irradiations”, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Volume 6, Issue 6, 2286-2289 (1988)
- [99] N. Bityurin, S. Muraviov, A. Alexandrov, A. Malyshev, “UV laser modifications and etching polymer films (PMMA) below the ablation threshold”, *Applied Surface Science* 109/110, 270-274 (1997)
- [100] C. Wochnowski, S. Metev, G. Sepold, “UV-laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate”, *Applied Surface Science* 154-155, 706-711 (2000)
- [101] T. Caykara, O. Güven, “UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers”, *Polym. Degr. Stab.*, 65, 225-229 (1999)
- [102] A. Gupta, R. Liang, F. D. Tsay, J. Moacanin, *Macromolecules*, 13, 1696 (1980)
- [103] A. Torikai, K. Fueki, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 49, 273 (1989)
- [104] C. Wochnowski, M. A. Shams Eldin, S. Metev, “UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate)”, *Polymer Degradation and Stability* 89, 252-264 (2005)
- [105] R. Kallweit, J. P. Biersack, “Ion beam induced changes of the refractive index of PMMA“, *Radiation Effects and Defects in Solids*, Volume 116, 29-36 (1991)
- [106] B. Pignataro, M. E. Fragalà, O. Puglisi, “AFM and XPS study of ion bombarded poly(methyl methacrylate), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 131, 141-148 (1997)
- [107] Internetseite der Firma Leybold Optics GmbH, <http://www.leyboldoptics.com>
- [108] A. Zöller, R. Goetzelmann, R. Herrmann, K. Matl, “Large-area IAD with a new plasma source“, *Proceedings SPIE Volume 1270*, 204-210 (1990)
- [109] Schulungsunterlagen der Firma Leybold Optics GmbH

- [110] Projektbericht „Plasmaanalyse für APS Beschichtungsprozesse“, IOF Jena (2002)
- [111] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, „Atomic Force Microscope“, *Physical Review Letters*, Volume 56, Issue 9, 930-933 (1986)
- [112] S. N. Magonov, M. H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)
- [113] T. Feigl, „Untersuchungen zur Rauheitsentwicklung optischer Oxidschichtsysteme mittels Rasterkraftmikroskopie“, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1995)
- [114] J. Steinert, „Experimentelle Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Morphologie und Streuverlusten oxidischer und fluoridischer Schichtsysteme“, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (1998)
- [115] Digital Instruments: “Dimension™ 3100 Manual. Version 4.43B”, Digital Instruments Veeco Metrilo Group (2000)
- [116] P. F. Schmidt u. a., “Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse“, *Kontakt & Studium*, Band 444: Meßtechnik, expert-Verlag Renningen-Malmsheim (1994)
- [117] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1998)
- [118] W. Gottwald, G. Wachter, *IR-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1997)
- [119] H.W. Siesler, “Infrared and Raman spectroscopy of polymers”, Marcel Dekker, Inc., New York (1980)
- [120] R. G. Greenler, “Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques”, *The Journal of Chemical Physics* Volume 44, No. 1, 310-314 (1966)
- [121] F. M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc, New York (1998)
- [122] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2. Auflage, J. Wiley & Sons, Chichester (1990)
- [123] D. Briggs, *Surface Analysis of Polymers by XPS and static SIMS*, Cambridge University Press (1998)
- [124] M. P. Seah, W. A. Dench, „Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids“, *Surface and Interface Analysis*, 1, 2-11 (1979)
- [125] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, J. Wiley & Sons, Chichester (1992)
- [126] „User’s Guide Lambda 800/900, Perkin Elmer (2001)
- [127] S. Krauß, „Untersuchungen zum Einfluss der Substratvorbehandlung auf die optischen Eigenschaften plasmagestützt abgeschiedener Dünnschichtreflektoren“, Diplomarbeit, Fachhochschule Jena (2004)
- [128] “User’s Guide Lambda 19”, Perkin Elmer (1998)
- [129] J. Petschulat, „Herstellung, Charakterisierung und theoretische Behandlung von metallbeschichteten Mottenaugenstrukturen“, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2005)

- [130] SuperM.O.L.E.® Gold, Hardware User's Guide, A31-0900-00, Rev 3.0 , Copyright 1991-1999 EDC
- [131] Deutsche Norm DIN ISO 9022-2, Optik und optische Instrumente - Umweltprüfverfahren, Teil 2: Kälte, Wärme, Feuchte (1994)
- [132] A. Kaless, U. Schulz, N. Kaiser, "Self-organized antireflective nanostructures on PMMA by ion etching", *Proceedings SPIE*, Volume 5965, 525-533 (2005)
- [133] I. Lipschitz, "Vibrational Spectrum of Poly (Methyl Methacrylate)", *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 19, 54-105 (1982)
- [134] D. Fink, *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*, Springer-Verlag Berlin (2004)
- [135] K. Lau, „Plasmagestützte Aufdampfprozesse für die Herstellung haftfester optischer Beschichtungen auf Bisphenol-A Polycarbonat“, Dissertation, eingereicht an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2006)
- [136] D. Poitras, L. Martinu, "Interphase in plasma-deposited films on plastics: effect on the spectral properties of optical filters", *Applied Optics*, Volume 39, No. 7, 1168-1173 (2000)
- [137] X. D. Zhu, K. Narumi, Y. Xu, H. Naramoto, F. Arefi-Khonsari, "Self-organized textured surfaces of amorphous carbon", *Journal of Applied Physics*, Volume 95, Number 8, 4105-4410 (2004)
- [138] H. H. Chang, M. Y. Lai, J. H. Wei, C. M. Wei, Y. L. Wang, "Structure Determination of Surface Magic Clusters", *Physical Review Letters*, Volume 92, Number 6, 066103-1 – 066103-4 (2004)
- [139] T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, M. Sekine, "Control of surface reactions in high-performance SiO<sub>2</sub> etching", *Journal of Vacuum Science Technology B* 18, 4, 1897-1902 (2000)
- [140] G. S. Oehrlein, J. F. Rembetski, E. H. Payne, "Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicone trenches", *Journal of Vacuum Science Technology B* 8, 6, 1199-1211 (1990)
- [141] L. Qi, W. Li, X. Yang, Y. Fang, M. Lu, "Nanostructuring of Si(100) by Normal-Incident Ar<sup>+</sup> Ion Sputtering at Low Ion Flux", *Chinese Physics Letters*, Volume 22, 431-434 (2005)
- [142] U. Schulz, P. Munzert, N. Kaiser, W. Hofmann, M. Bitzer, M. Gebhardt, „Verfahren und Werkzeug zur Herstellung transparenter optischer Elemente aus polymeren Werkstoffen“, Internationale Patentanmeldung PCT/DE 20047000817 (2003)
- [143] Bildmaterial wurde von Fresnel Optics zur Verfügung gestellt, <http://www.fresnel-optics.de>

## **Danksagung**

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

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

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Bischoff von der Fachhochschule Jena bedanken, der es mir ermöglichte die Laborausstattung der FH Jena zu nutzen.

Mein Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. (FH) Marcel Flemming vom Fraunhofer Institut (IOF) Jena für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen, sowie Herrn Dr. Andreas Holländer vom Fraunhofer Institut (IAP) Potsdam für die Durchführung der XPS-Untersuchungen.

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

## **Schriftliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Antje Kaless, dass ich die Dissertation mit dem Titel „*Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch Plasmabehandlung*“ selbständig verfasst, und dass ich bei den der Dissertation zugrundeliegenden Arbeiten nur die Hilfe in Anspruch genommen habe, die ich in der Dissertation in Zitaten, Fußnoten oder einer Danksagung genannt und gewürdigt habe.

Jena, 08.05.2006

---

Antje Kaless

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten:**

Name	Antje Kaless
Geburtstag	29.06.1975
Geburtsort	Magdeburg
Staatsbürgerschaft	deutsch
Anschrift	Nollendorfer Str. 16 07743 Jena
Telefon	0179-320 44 54
Familienstand	ledig

### **beruflicher Werdegang / Ausbildung:**

seit 06/2003      Wissenschaftliche Mitarbeiterin / Doktorandin am  
Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik,  
Jena

10/1998 – 12/2002      Studium an der Fachhochschule Jena im Studiengang  
Augenoptik;  
Abschluss: Diplomingenieur (FH) Augenoptik

08/1994 – 08/1997      Berufsausbildung zur Augenoptikerin bei Fa. Werner,  
Schönebeck;  
Abschluss: Gesellenbrief

09/1989 – 07/1994      Dr. Tolberg-Gymnasium Schönebeck;  
Abschluss: Abitur

Sprachkenntnisse:      Englisch, Französisch

Jena, 08.05.2006

Antje Kaless