

Infrarotspektroskopische Charakterisierung plasmamodifizierter Polymeroberflächen

von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Phys. Mirko Nitschke
geboren am 10. 6. 1965 in Berlin

eingereicht am: 4. 10. 1995

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Meichsner
Prof. Dr. rer. nat. habil. Günter Marx
Dr. rer. nat. habil. Jürgen Behnisch

Tag der Verteidigung: 2. 2. 1996

Bibliographische Angaben

Infrarotspektroskopische Charakterisierung plasmamodifizierter Polymeroberflächen

- Dissertation an der Technischen Universität Chemnitz–Zwickau, 1995
- 112 Seiten
- 42 Abbildungen
- 13 Tabellen
- 152 Literaturzitate

Referat

Die Arbeit gibt einen Überblick über die wesentlichen Prozesse bei der Wechselwirkung nichtisothermer Plasmen mit Polymeroberflächen. Der Schwerpunkt liegt auf der infrarotspektroskopischen Diagnostik der Modifizierung der Modellpolymere Polyethylen und Polystyren im direkten Kontakt mit Hochfrequenzniederdruckentladungen in Argon, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Tetrafluormethan. Zur Charakterisierung der Polymermodifizierung werden speziell entwickelte Präparations- und *in situ* Analyseverfahren auf Grundlage der abgeschwächten Totalreflexion sowie der Reflexions-Absorptions-Spektroskopie eingesetzt. Unter Hinzuziehung weiterer Analyseverfahren und chemischer Derivatisierungsreaktionen werden Strukturveränderungen der Polymeroberfläche im Ergebnis unterschiedlicher Plasmabehandlungen charakterisiert. Die Konkurrenz von Auf- und Abbauprozessen als wesentlicher Aspekt der Dynamik der Polymermodifizierung wird herausgestellt. An ausgewählten Beispielen werden strukturelle Besonderheiten der modifizierten Polymeroberfläche vor und nach Erreichen stationärer Verhältnisse untersucht. Mittels unterschiedlicher Methoden erfolgt eine Bestimmung von Tiefenprofilen. Eine Reihe von Experimenten ist auf die Separation der Beiträge einzelner Plasmakomponenten zur Gesamtwirkung des Niederdruckplasmas gerichtet.

Schlagworte

- Polymeroberflächen
- Modifizierte Polymere
- Niederdruckplasma
- Plasma–Wand–Wechselwirkung
- Infrarotspektroskopie
- Abgeschwächte Totalreflexion
- Reflexions–Absorptions–Spektroskopie

Inhalt

Einleitung	9
1 Nichtisothermes Plasma in der Wechselwirkung mit Polymeroberflächen	11
1.1 Polymere	11
1.2 Das Plasma elektrischer Niederdruckgasentladungen	14
1.2.1 Einordnung und Charakterisierung	14
1.2.2 Plasmarandschichten	15
1.3 Wirkungsmechanismen einzelner Plasmakomponenten	22
1.3.1 Ionen	22
1.3.2 Elektronen	27
1.3.3 Neutrale	27
1.3.4 Photonen	28
1.3.5 Rückwirkungen auf das Plasma	33
1.4 Erwartetes Tiefenprofil der Polymermodifizierung	35
2 Verfahren zur Charakterisierung der Polymermodifizierung	36
2.1 Infrarotspektroskopie	36
2.2 Photoelektronenspektroskopie	39
2.3 Chemische Derivatisierung	40
2.4 Ellipsometrie	41
2.5 Weitere Verfahren	42
3 Entwicklung spezieller Verfahren zur in situ FTIR Analyse	43
3.1 ATR-Spektroskopie	43
3.1.1 Physikalische Grundlagen und Grenzen	43
3.1.2 Experimentelle Realisierung der in situ Analyse	45
3.2 Reflexions–Absorptions–Spektroskopie	49

3.2.1	Physikalische Grundlagen und Grenzen	49
3.2.2	Experimentelle Realisierung der in situ Analyse	50
3.3	Präparation dünner Polymerschichten	53
3.3.1	Das Dip Coating Verfahren	53
3.3.2	Charakterisierung der Polymerproben	55
4	Experimente zur Polymermodifizierung	58
4.1	Effekte der Polymermodifizierung im Überblick	58
4.2	Chemische Strukturveränderungen durch Plasmaeinwirkung	63
4.2.1	Kohlenwasserstoffstrukturen	63
4.2.2	Sauerstoffhaltige Strukturen	65
4.2.3	Stickstoffhaltige Strukturen	66
4.2.4	Fluorhaltige Strukturen	68
4.3	Folgereaktionen	69
4.3.1	Derivatisierung funktionaler Gruppen	69
4.3.2	Reaktionen mit dem Luftsauerstoff	71
4.4	Dynamik der Polymermodifizierung	72
4.4.1	Konkurrenz von Auf- und Abbauprozessen	72
4.4.2	Bildung funktionaler Gruppen	74
4.5	Tiefenwirkung der Polymermodifizierung	77
4.5.1	Einbau von Sauerstoff und Fluor	77
4.5.2	Verlust von Kohlenwasserstoffstrukturen	79
4.6	Beiträge einzelner Plasmakomponenten	80
4.6.1	Ionenstrahlexperimente	80
4.6.2	VUV Experimente	84
4.7	Plasmabehandlung kompliziert strukturierter Materialien	86
	Zusammenfassung und Ausblick	88
	Anhang	91
A.1	Ausgewählte charakteristische Frequenzen	91
A.2	Ergänzende Angaben zu verwendeten Apparaturen, Substanzen und Präparationstechniken	98
A.3	Empfehlung grundlegender Publikationen	101
A.4	Symbole und Abkürzungen	102

<i>Inhalt</i>	7
Literaturverzeichnis	103
Danksagung	109
Thesen	110
Lebenslauf	112

Einleitung

Die Kombination vorteilhafter Volumeneigenschaften von Polymeren mit speziellen Oberflächeneigenschaften ist Gegenstand einer großen Zahl von Arbeiten. Unterschiedliche Methoden der Oberflächenmodifizierung ermöglichen es unter anderem die Oberflächenenergie und Oberflächentopografie zu verändern, spezielle funktionale Gruppen einzubringen, Vernetzungsreaktionen auszulösen oder Kontaminationen zu entfernen. Eigenschaften von großer praktischer Relevanz, wie beispielsweise das Adhäsions- und Permeationsverhalten oder die Biokompatibilität der behandelten Materialien, können in der gewünschten Weise beeinflusst werden.

Eine verbreitete Methode zur Modifizierung von Polymeroberflächen ist das naßchemische Ätzen. Es werden Änderungen der Oberflächentopografie in der Größenordnung von Mikrometern erzielt, wobei die Selektivität bestimmter Ätzprozesse bezüglich kristalliner und amorpher Bereiche der Polymeroberfläche gezielt ausgenutzt werden kann. Die Tiefenwirkung dieser Prozesse variiert zwischen reinen Oberflächeneffekten [1] und der Veränderung mehrerer 100 nm dicker Schichten [2].

Photonen unterschiedlicher Energie werden zur Modifizierung von Polymeroberflächen eingesetzt. Die Palette der Möglichkeiten reicht von der gezielten Auslösung photochemischer Reaktionen [3] bis zu Abtragsprozessen [4]. Die Ultraviolett- oder γ -Bestrahlung einer Polymeroberfläche in Gegenwart eines geeigneten Monomers und ggf. eines Photoinitiators erlaubt die Anlagerung der Monomerstruktur an die Oberfläche mittels photo grafting [5].

Ionenstrahlen führen bei geringen Dosen zur chemischen Modifizierung. Neben dem Einbau der Fremdatome in die Polymermatrix kommt es zu Vernetzungsreaktionen sowie zum Aufbruch aromatischer Ringe. Art und Tiefe der Oberflächenmodifizierung mittels Ionenstrahlen hängen in weiten Grenzen von der Ionenenergie ab [6].

Die Modifizierung von Polymeroberflächen im Niederdruckplasma beinhaltet die gleichzeitige Einwirkung einer großen Vielfalt von Spezies auf deutlich unterschiedlichen Tiefenskalen. Dies gilt für Downstreamprozesse und in besonderem Maße für die hier untersuchte Oberflächenmodifizierung im direkten Kontakt mit dem Plasma.

Die Wechselwirkung von Niederdruckplasmen in molekularen Gasen mit Polymeroberflächen ist jedoch ein in vielen Punkten nicht geklärter Prozeß. Ursache hierfür sind die höchst komplexen physikalischen und chemischen Abläufe im Plasmavolumen und insbesondere in der für Oberflächeneffekte bedeutsamen Plasmarandschicht. Plasmadiagnostik und Oberflächendiagnostik sind die wesentlichen Ansätze zum Verständnis der ablaufenden Elementarprozesse bei der Modifizierung von Polymeren in Niederdruckplasmen.

Wissenschaftliches Ziel ist es, mit einer breiten Vielfalt an Methoden Zusammenhänge zwischen inneren Plasmaparametern und Effekten der Oberflächenmodifizierung aufzuzeigen und aufzuklären.

Der Anspruch der vorliegenden Arbeit liegt zum einen in der Weiterentwicklung spezieller infrarotspektroskopischer Präparations- und *in situ* Analysetechniken, zum anderen in der exemplarischen Anwendung derselben auf die oben formulierte Problemstellung. Zugunsten einer größeren Breite bei der Demonstration analytischer Möglichkeiten infrarotspektroskopischer Methoden wurde zum Teil auf die systematische Darstellung der Abhängigkeit einzelner Effekte von diversen Prozeßparametern verzichtet.

Im ersten Kapitel wird ausgehend von allgemeinen Ansätzen zur Beschreibung der Struktur von Polymeren die Einschränkung auf einfache Modellsubstanzen begründet. Der Hauptteil des Kapitels ist auf die Eigenschaften des Niederdruckplasmas und ihre meßtechnische Charakterisierung sowie auf die systematische Darstellung der zur Polymermodifizierung beitragenden Prozesse gerichtet. Soweit möglich werden diese am Beispiel eigener Messungen unter den spezifischen Bedingungen der verwendeten Plasmaapparaturen diskutiert.

Das zweite Kapitel behandelt Verfahren zur Diagnostik modifizierter Polymeroberflächen mit Schwerpunkt auf den für die Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten Methoden. Aus der Sicht unterschiedlicher Kriterien wird die Entscheidung für die Infrarotspektroskopie als zentrales analytisches Verfahren im Rahmen der vorliegenden Arbeit begründet.

Im dritten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen und Grenzen sowie die experimentelle Realisierung spezieller infrarotspektroskopischer Präparations- und *in situ* Analysetechniken dargestellt.

Das vierte Kapitel dokumentiert die Resultate experimenteller Untersuchungen zur Polymermodifizierung. Es gliedert sich in eine phänomenologisch orientierte Übersicht über die bei der Modifizierung von Polymeroberflächen infrarotspektroskopisch beobachtbaren Effekte und eine detaillierte Diskussion ausgewählter Experimente. Zur Interpretation der infrarotspektroskopisch erhaltenen Resultate werden weitere Analyseverfahren hinzugezogen.

Der Anhang enthält eine Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevanten charakteristischen Frequenzen. Entsprechende Querverweise ermöglichen eine wesentliche Straffung des Textes bei der Interpretation von Infrarotspektren. Ebenfalls im Anhang enthalten ist ein Abschnitt zu technischen Einzelheiten der beschriebenen Experimente und Apparaturen sowie eine kommentierte Zusammenstellung der für die Einarbeitung in die behandelte Thematik empfohlenen Literatur.

Kapitel 1

Nichtisothermes Plasma in der Wechselwirkung mit Polymeroberflächen

1.1 Polymere

Polymere sind Makromoleküle, die aus einer großen Zahl identischer Monomereinheiten aufgebaut sind. Die durchschnittliche Zahl der Monomereinheiten im Molekül wird als Polymerisationsgrad bezeichnet. Das mittlere Molekulargewicht des Polymers errechnet sich näherungsweise aus dem Polymerisationsgrad multipliziert mit dem Molekulargewicht der Monomereinheit. Neben der durch die Art der Monomereinheit festgelegten chemischen Zusammensetzung wird die Struktur des Polymermoleküls durch dessen Konfiguration und Konformation bestimmt.

Unterschiedliche Konfigurationen eines Moleküls können nur unter Aufbruch von Bindungen ineinander überführt werden. Beispiele für spezielle Konfigurationen sind die stereoregulären Strukturen von Polymeren mit asymmetrischen Monomereinheiten. Die Konfiguration von je zwei in der Kette benachbarten Monomereinheiten kann gleich oder invers sein. Man spricht von isotaktischen bzw. syndiotaktischen Polymeren. Eine statistische Folge in der Anordnung von Monomereinheiten wird als ataktisch bezeichnet. Die Konfiguration eines Polymers kann über den Polymerisationsprozeß beeinflusst werden.

Drehung chemischer Gruppen um bestehende Bindungen führt zur Änderung der Konformation des Polymermoleküls. Ein Beispiel ist die alternative Ausbildung unterschiedlicher Helix- bzw. Zickzackstrukturen. Konformationsänderungen können u. a. durch Temperatur- oder Druckvariation sowie durch mechanische Dehnung bedingt sein.

Neben der Struktur des Einzelmoleküls werden die Eigenschaften des Polymers durch deren Anordnung im Festkörper bestimmt. Möglich sind unterschiedlich stark geordnete Strukturen, bis hin zu kristallinen Anordnungen. Die Ausbildung von geordneten Strukturen hängt u. a. von der vorliegenden Konfiguration und Konformation der Polymermoleküle ab.

	LD Polyethylen	Polystyren
Dichte [g cm^{-3}]	0.92	1.05
Brechungsindex	1.48 ... 1.51	1.58 ... 1.60
H ₂ O Absorption [%]	≤ 0.015	≤ 0.4
Schmelztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	50 ... 90	95
Molekulargewicht	$2 \dots 6 \cdot 10^4$	$1 \dots 4 \cdot 10^5$
Seitenketten je 10^3 C	≈ 65	–
Kristallinität	teilkristallin	amorph
Monomereinheit	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ - \text{C} - \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Tabelle 1.1: Eigenschaften der untersuchten Modellpolymere nach [7, 8, 9].

Reale Polymere enthalten eine Reihe struktureller und chemischer Variationen gegenüber den oben beschriebenen Verhältnissen. Eine derartige Variation besteht in den stets vorhandenen Endgruppen der Polymerketten. Weitere Beispiele sind das Auftreten von Seitenketten oder die Präsenz einzelner, in der Monomereinheit nicht vorhandener Gruppen im Bereich der Ketten. Derartige Variationen können bereits durch den Herstellungsprozeß oder aber durch Alterungseffekte bzw. durch den Kontakt mit reaktiven Medien bedingt sein. Enthalten Polymere einen größeren Anteil chemisch anders gearteter Monomereinheiten, die statistisch oder regelmäßig in die Kette eingebaut sind, spricht man von Copolymeren.

Für grundlegende Untersuchungen zur Modifizierung von Polymeroberflächen ist es erforderlich, die Vielfalt der Polymere auf einige wenige Modells-substanzen einzuschränken, die jedoch als repräsentativ für eine ganze Gruppe von Verbindungen gelten können. Das Studium spezieller Effekte, deren Auftreten nicht auf ein konkretes Polymer beschränkt ist, wird durch die Entscheidung für einfache, gut untersuchte Modellpolymere erleichtert. Im Rahmen des Forschungsprojektes *Grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung physikalisch-chemischer Prozesse bei der Plasmamodifizierung von Polymeren* wurden Polyethylen (PE) und Polystyren (PS) als Vertreter der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie Polytetrafluorethylen (PTFE) als Vertreter der Fluorkohlenstoffe ausgewählt. Den Schwerpunkt bildeten jedoch Untersuchungen zu Polyethylen und Polystyren.

Polyethylen Polyethylen kann in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen in einer Vielzahl unterschiedlicher Formen vorliegen [10]. Die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung einzelner Formen sind das Molekulargewicht und der Kristallinitätsgrad. Während das Molekulargewicht für feste Formen von Polyethylen zwischen 10^4 und mehreren 10^6 variiert, liegen typische Kristallinitätsgrade zwischen 40% und nahezu 100%.

Mit wachsendem Kristallinitätsgrad und damit mit wachsenden intermolekularen Kräften nimmt die Härte des Materials zu. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde Polyethylen niedriger Dichte (low density polyethylene, LDPE) verwendet.

Polystyren Polystyren existiert in amorpher und kristalliner Form. Radikalisch polymerisiertes Polystyren ist ataktisch und vollständig amorph. Die zufällige Orientierung der Monomereinheiten in der Kette gestattet keine Kristallisation. Spezielle Katalysatoren erlauben die Herstellung von teilkristallinem, isotaktischem und syndiotaktischem Polystyren [11]. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde amorphes Polystyren verwendet.

1.2 Das Plasma elektrischer Niederdruckgasentladungen

1.2.1 Einordnung und Charakterisierung

Unter Plasma wird allgemein ein quasineutrales gasförmiges Gemisch aus Elektronen, Ionen und ggf. Neutralen sowie Photonen verstanden. Der Plasmabegriff ist gegen andere ionisierte Medien durch die Forderung abgegrenzt, daß die charakteristische Länge für Abweichungen von der Quasineutralität kleiner als die für Dichteveränderungen im Medium ist. Ionen und Neutrale können im Plasma jeweils als Atome, Moleküle oder Radikale vorliegen. Die zentralen Größen zur Beschreibung von Plasmen sind die Konzentrationen der einzelnen Spezies sowie deren Energieverteilungen.

Eine wichtige Form der experimentellen Realisierung sind Gasentladungsplasmen, welche mittels elektrischer Felder angeregt werden. Zur Systematisierung der Gasentladungsplasmen kann eine große Zahl unterschiedlicher Kriterien herangezogen werden. Es gelingt jedoch kaum, gleichzeitig allen Aspekten des komplexen Phänomens Rechnung zu tragen. Ein möglicher Ansatz zur Systematisierung der Gasentladungsplasmen geht von der Art des anregenden elektrischen Feldes sowie von dem möglichen Vorliegen eines thermodynamischen Gleichgewichtes aus [12].

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit steht das Plasma der kapazitiv gekoppelten Niederdruckentladung (Glimmentladung) bei Hochfrequenzanregung. Unter Hochfrequenz (HF) soll hier stets der Frequenzbereich zwischen der Ionenplasmafrequenz $\omega_i \approx 10$ kHz und der Elektronenplasmafrequenz $\omega_e \approx 1$ GHz verstanden werden.

Die HF Entladung bietet gegenüber Gleichstromentladungen eine Reihe technisch relevanter Vorteile. Hierzu zählt u. a. die Tatsache, daß eine Bedeckung der Elektroden mit nichtleitenden Materialien wie etwa Polymerproben keine Einschränkung für die wesentlichen Erhaltungsmechanismen der Entladung darstellt. Darüberhinaus lassen sich durch geeignete Beschaltung sowie durch die Wahl der Elektrodengeometrie die Potentialverhältnisse in weiten Grenzen beeinflussen.

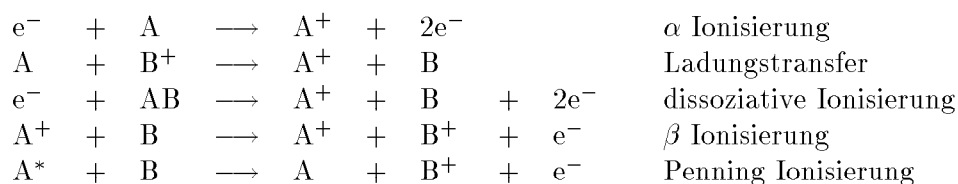
HF Niederdruckentladungen werden typischerweise bei Drücken $p = 1 \dots 100$ Pa betrieben. Die notwendigen Spannungen betragen $10^2 \dots 10^3$ V bei Strömen im Bereich $10^{-4} \dots 10^{-1}$ A. Die zur Zündung der Entladung notwendige Spannung U_i ist von der Gasart, vom Druck p sowie vom Elektrodenabstand d abhängig. Es existiert ein ausgeprägtes Minimum von U_i über $p \cdot d$ im Bereich $200 \dots 2000$ Pa cm (Paschenminimum). Bei Zündung einer HF Niederdruckentladung erreichen typischerweise die das Plasma charakterisierenden Parameter nach einigen $10 \mu\text{s}$ stationäre Werte (theoretische und experimentelle Untersuchungen [13]). Zur Aufrechterhaltung der Entladung nach erstmaligem Zünden genügt eine gegenüber der Zündspannung um mehrere 10% kleinere Spannung. Der Existenzbereich der Entladung im Feld $U(p \cdot d)$ umfaßt somit ein größeres Gebiet als das oberhalb der Zündkurve (Paschenkurve).

Die einzelnen Ladungsträgerkonzentrationen stellen sich als Resultat vielfältiger Erzeugungs-, Vernichtungs- und Umwandlungsprozesse ein. Grundlage für die Erhaltung einer Entladung sind Prozesse, die Elektronen freisetzen und im elektrischen Feld der HF Anregung beschleunigen (Elektronenheizung). Elektronen können an Elektroden und Wänden u. a. durch ioneninduzierte Sekundäremission oder Photoemission freigesetzt werden. In den hier betrachteten HF Niederdruckentladungen dominiert jedoch in

Analogie zur positiven Säule einer Gleichstromentladung die Elektronenfreisetzung durch Ionisationsstöße im Plasmavolumen.

Zur Elektronenheizung in HF Niederdruckplasmen tragen neben der Beschleunigung im Plasmavolumen Heizmechanismen an der im Takt der HF Anregung oszillierenden Kante der Plasmarandschicht bei [14].

Ionenerzeugende Prozesse finden ausschließlich im Plasmavolumen statt. Neben der Elektronenstoßionisation sind weitere Elementarprozesse möglich.



Rekombinationsprozesse treten sowohl im Volumen als auch an Wänden auf. Die Dreierstoßrekombination mit der Wand als drittem Stoßpartner ist jedoch der dominierende Rekombinationsprozeß in Niederdruckplasmen. Typische Ionisationsgrade im Volumen von Niederdruckplasmen liegen im Bereich $10^{-8} \dots 10^{-6}$. Elektronentemperatur T_e und Ionentemperatur T_i differieren um mehrere Größenordnungen, es liegt ein nichtisothermes Plasma vor (T_e einige 10^4 K, $T_i \approx 300$ K).

Die theoretische Behandlung des Plasmavolumens und der im folgenden diskutierten Randschichten erfordert je nach Modell eine Reihe vereinfachender Annahmen. Übersichtsdarstellungen der theoretischen Ansätze zur Modellierung von Niederdruckplasmen bieten die Arbeiten von Lister [15] und Boeuf *et al.* [16]. Neben hydrodynamischen Modellen finden sich in der neueren Literatur häufig Kombinationen selbstkonsistenter Feldberechnungen mit Monte Carlo Methoden [17, 18, 19]. Dies eröffnet grundsätzlich den Zugang zur Modellierung von Entladungen in molekularen Gasen mit einer großen Vielfalt an geladenen und ungeladenen Spezies. Einzelne Arbeiten zielen bereits auf die geschlossene theoretische Beschreibung von Plasmaphänomenen und Oberflächeneffekten [20]. Die Modellierung praktisch relevanter Prozesse in Niederdruckplasmen stößt jedoch auf Grenzen in Form unzureichend bekannter Eingangsgrößen wie energieabhängige Wirkungsquerschnitte, absolute Konzentrationen einzelner Spezies sowie Haftkoeffizienten.

1.2.2 Plasmarandschichten

Von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Wechselwirkungsprozesse zwischen Plasma und Festkörperoberfläche sind die Randschichteigenschaften. Plasmarandschichten sind im Gegensatz zum quasineutralen Plasmavolumen stark inhomogene, Raumladungen enthaltende Bereiche. Unterschiedliche Massen m_i und m_e von Ionen und Elektronen aber auch die für nichtisotherme Plasmen charakteristische Temperaturdifferenz $T_i \ll T_e$ führen zu unterschiedlichen Stromdichten j_i und j_e auf einen mit dem Plasma im Kontakt befindlichen Körper (n_i , n_e Ladungsträgerkonzentrationen, e Elementarladung, k_B Boltzmannkonstante).

$$j_{i,e} = \frac{e n_{i,e}}{4} \sqrt{\frac{8 k_B T_{i,e}}{m_{i,e}}} \quad (1.1)$$

Isolierte Körper werden negativ aufgeladen und sind mit einer positiven Raumladungszone umgeben. Die sich ausbildende Potentialdifferenz (Floatingpotential) von typischerweise einigen Volt führt zum Abbremsen der schnelleren Elektronen sowie zum Beschleunigen der langsameren Ionen, so daß im Zeitmittel stets die gleiche positive und negative Ladung die Oberfläche des Körpers erreicht. Die charakteristische Länge für die Abschirmung von Potentialstörungen im Plasma ist die Debyelänge λ_D .

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T_e \epsilon_0}{e^2 n_e}} \quad (1.2)$$

Für die hier behandelten Niederdruckplasmen resultieren Debyelängen im Bereich unterhalb eines Millimeters. Die Dicke der sich um isolierte Körper im Plasma ausbildenden Raumladungszone beträgt typischerweise einige Debyelängen.

Der einfachste theoretische Zugang zum Phänomen der Randschichten im stoßfreien Fall geht davon aus, daß die Elektronenkonzentration in der positiven Raumladung der Plasmarandschicht ($0 < r < r_1$) gemäß einer Boltzmannverteilung fällt.

$$n_e(r) = n_0 \exp\left(-\frac{e U(r)}{k_B T_e}\right) \quad (1.3)$$

Hierbei sei $U(r)$ das Potential am Ort r in der Randschicht. Es gelte $U = 0$ für $r \rightarrow \infty$ (ungestörtes Plasma). Die Forderung $j_i = j_e$ am Ort der Wand ($r = 0$) liefert das Potential $U(0)$ eines isolierten Körpers (typischer Wert für Niederdruckplasmen 10 V).

$$U(0) = \frac{k_B T_e}{2 e} \left(\ln \frac{m_i}{m_e} + \ln \frac{T_e}{T_i} \right) \quad (1.4)$$

Eine verfeinerte theoretische Behandlung der Plasmarandschicht nach Bohm [21] berücksichtigt, daß ein negatives Wandpotential im Bereich $0 < r < r_1$ durch die positive Raumladung nur unvollständig abgeschirmt werden kann. Eine konsistente Beschreibung ergibt sich mit Einführung einer an die Raumladungsschicht anschließenden Übergangsschicht $r_1 < r < r_2$, in der bereits ein Potentialabfall von $1/2 k_B T_e$ auftritt, ohne daß im stationären Fall die Quasineutralität gestört wird. In der Übergangsschicht folgen beide Ladungsträgerkonzentrationen der Boltzmannverteilung (1.3). Eine Raumladungsschicht bildet sich aus, wenn die kinetische Energie der als monoenergetisch angenommenen Ionen den Wert $1/2 k_B T_e$ erreicht. Für die Geschwindigkeit v_i der Ionen beim Eintritt in die Raumladungszone gilt das Bohmkriterium.

$$v_i(r_1) \geq \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (1.5)$$

Für einen raumladungsbestimmten Stromfluß wurden in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen mittlerer freier Weglänge der Ionen λ_i und der Gesamtdicke d_{sh} der Plasmarandschicht unterschiedliche Beziehungen für die Ionenstromdichte abgeleitet. Im Fall $\lambda_i \gg d_{sh}$ führt die Lösung der Poissongleichung unter Annahme einer ebenen Wand auf die Child–Langmuir–Gleichung [22].

$$j_i = \frac{4 \epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2 e U_p^{1.5}}{m_i d_{sh}^2}} \quad (1.6)$$

Für stoßbestimmte Randschichten ($\lambda_i \ll d_{sh}$) findet man eine analoge Beziehung, wenn der freie Fall der Ionen im elektrischen Feld der Randschicht durch eine Driftbewegung mit der Beweglichkeit μ_i ersetzt wird [22].

$$j_i = \frac{9 \epsilon_0 \mu_i}{8} \frac{U_p^2}{d_{sh}^3} \quad (1.7)$$

Für den Übergangsbereich von stoßfreien zu stoßbestimmten Randschichten ($\lambda_i \approx d_{sh}$) wird folgende Beziehung angegeben [23].

$$j_i = \sqrt{\frac{500}{243 \pi}} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2 e}{m_i}} \frac{U_p^{1.5} \lambda_i^{0.5}}{d_{sh}^{2.5}} \quad (1.8)$$

Während (1.8) unmittelbar für den hier bedeutsamen Fall der HF Entladung abgeleitet wurde, gelten (1.6) und (1.7) zunächst für Gleichstromentladungen. Da der Ionenstrom in der Regel der Potentialvariation einer HF Anregung nicht folgen kann, verkörpern die Beziehungen auch eine adäquate Beschreibung der Verhältnisse in HF Entladungen.

Für den Fall stoßfreier Randschichten erhält man aus (1.6) unter Berücksichtigung des Bohmkriteriums (1.5) einen Ausdruck für die Randschichtdicke d_{sh} . Der Übergang von der Gleichstromentladung zur HF Entladung macht die Einführung eines zusätzlichen Faktors erforderlich [24].

$$d_{sh} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{50 \sqrt{2}}{27}} \lambda_D \left(\frac{e \bar{U}_p}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad (1.9)$$

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf das Verhalten eines isolierten Körpers in einem vorgegebenen Plasma. Der entgegengesetzte Standpunkt, die Betrachtung des Plasmas in Abhängigkeit vom Potential eines eingebrachten Körpers, ermöglicht das Verständnis der Randschichten vor HF Elektroden.

Es existieren mehrere Möglichkeiten der HF Einkopplung in ein Niederdruckplasma. Im folgenden wird die kapazitive Einkopplung über eine Anordnung aus gespeister und geerdeter Elektrode gemäß dem vereinfachten Ersatzschaltbild in Abb. 1.1 diskutiert.

Die Randschichten vor gespeister und geerdeter Elektrode werden im wesentlichen durch die zeitlich gemittelten Kapazitäten C_1 und C_2 repräsentiert, ein in der Realität vorhandenes ohmsches Verhalten der Randschichten infolge von Stoßprozessen sowie der ohmsche Widerstand des Plasmavolumens werden vernachlässigt ($R_1, R_2, R_3 \rightarrow 0$). Die Dioden über den Randschichtkapazitäten stehen für die unterschiedliche Beweglichkeit positiver und negativer Ladungsträger. Die Ankopplung an den HF Generator erfolgt über die Kapazität C_3 . Das Ersatzschaltbild berücksichtigt nicht die Existenz eines Floatingpotentials. Die vom HF Generator bereitgestellte Spannung $U(t)$ besitze die Form

$$U(t) = U_{HF} \sin \omega t. \quad (1.10)$$

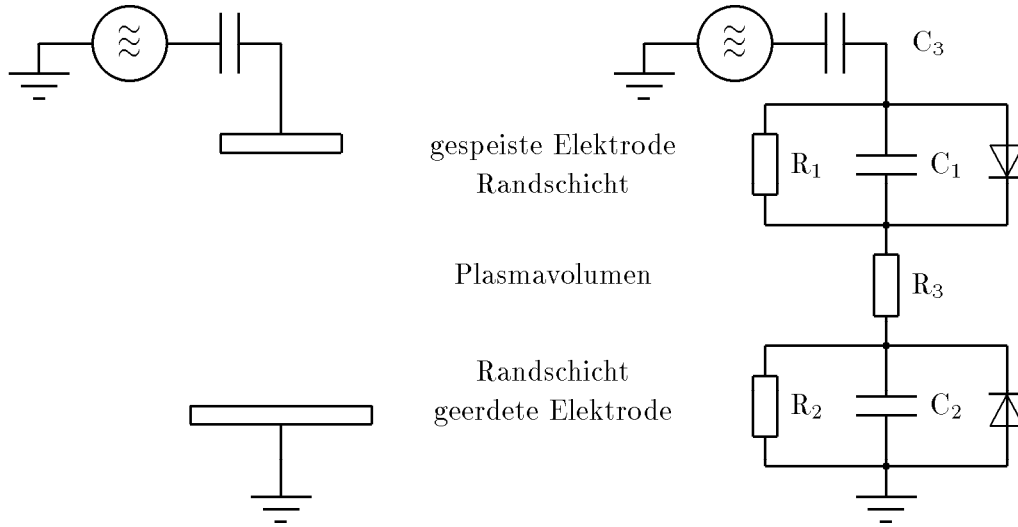


Abbildung 1.1: Schema einer kapazitiv gekoppelten HF Entladung mit Ersatzschaltbild nach [25].

Hierbei steht U_{HF} für die Amplitude der anregenden Wechselspannung. Am kapazitiven Spannungsteiler aus C_1 und C_2 liegt das Plasmapotential U_p mit dem zeitlichen Mittelwert \bar{U}_p und der Amplitude ΔU_p an.

$$U_p(t) = \bar{U}_p + \Delta U_p \sin \omega t \quad \Delta U_p = \frac{C_1}{C_1 + C_2} U_{HF} \quad (1.11)$$

Bei HF Einkopplung über eine Kapazität muß der über die Anregungsperiode gemittelte Stromfluß durch die Elektroden Null sein. Dies ist gewährleistet, wenn während einer Periode das Plasmapotential $U_p(t)$ kurzzeitig die Potentiale von gespeister und geerdeter Elektrode erreicht und so jeweils einen Elektronenstrom ermöglicht. Das Plasmapotential oszilliert zwischen Null und U_{HF} . Für eine vollständig symmetrische Elektrodenanordnung, d. h. für $C_1 = C_2$, wird $\bar{U}_p = U_{HF}/2$ (Abb. 1.2a links). Im Fall einer unsymmetrischen Konfiguration mit $C_1 < C_2$ wird die oben genannte Bedingung gerade dann erfüllt, wenn sich die gespeiste Elektrode auf die negative self bias Spannung U_{sb} auflädt (Abb. 1.2a rechts). Für $C_1 > C_2$ nimmt U_{sb} positive Werte an (nicht dargestellt). Für die self bias Spannung gilt die folgende Beziehung.

$$U_{sb} = U_{HF} \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} \quad (1.12)$$

Da die Randschichtkapazitäten wesentlich durch die Fläche der jeweiligen Elektrode bestimmt werden, sind die Fälle der elektrisch symmetrischen bzw. unsymmetrischen Entladung im Prinzip über Anordnungen mit gleich großen bzw. unterschiedlich großen Elektrodenflächen realisierbar. Insbesondere bei stark asymmetrischen Anordnungen ist jedoch eine einfache Abschätzung der Potentialverhältnisse aus der Elektrodengeometrie nicht möglich, da die effektiv wirksame Fläche der größeren Elektrode kleiner als deren geometrische Fläche ist. Berechnungsmöglichkeiten für diesen in der Praxis häufigen Fall werden im Ergebnis theoretischer und experimenteller Untersuchungen von Wang [26] angegeben.

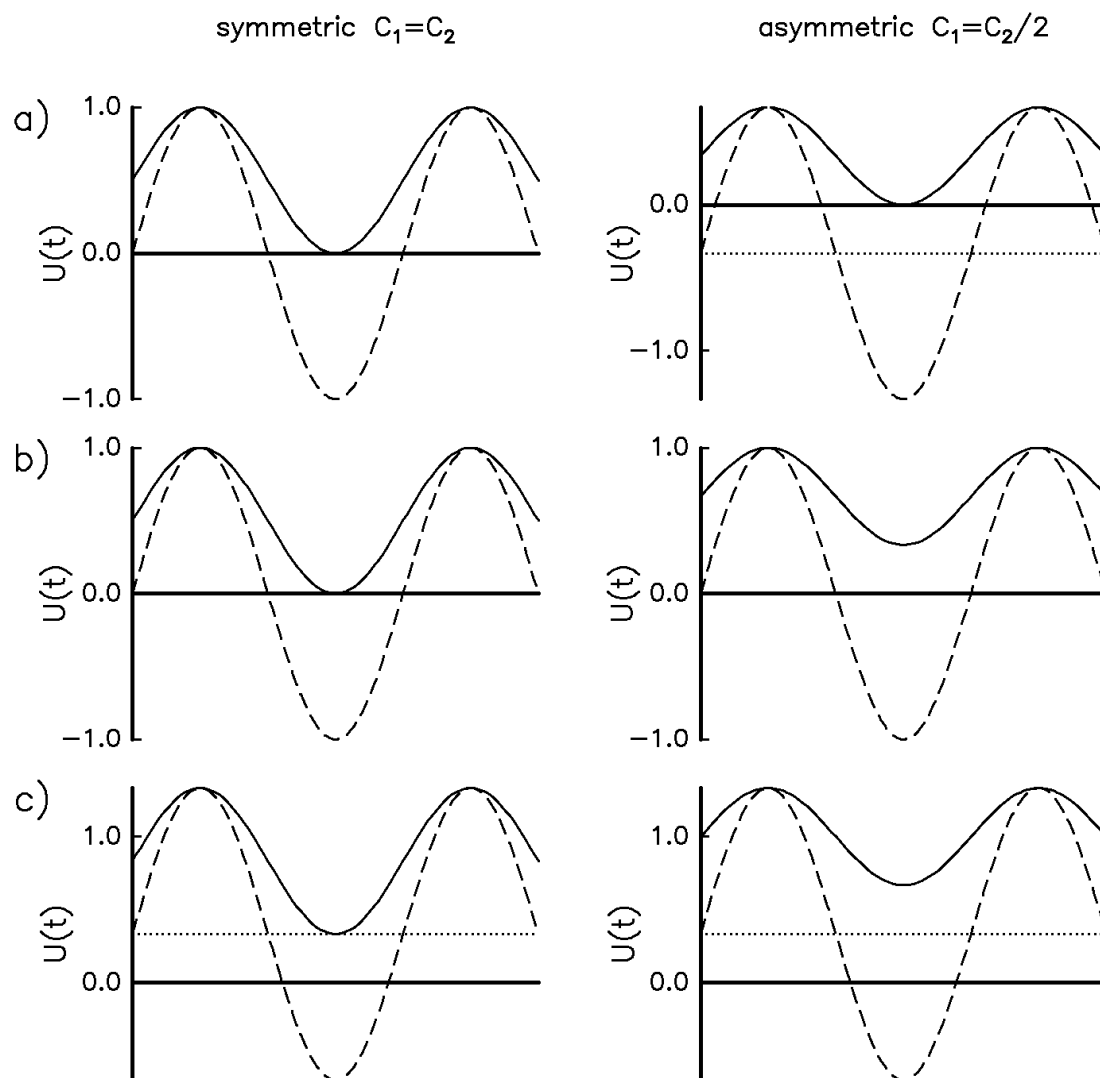


Abbildung 1.2: Idealisierter zeitlicher Verlauf des Potentials der gespeisten Elektrode $U_{HF}(t)$ - - - sowie des Plasmapotentials $U_p(t)$ — für unterschiedliche Reaktorgeometrien und HF Einkopplungen: a) gespeiste Elektrode gleichspannungsmäßig entkoppelt, b) geerdet und c) auf einem festen positiven Potential.

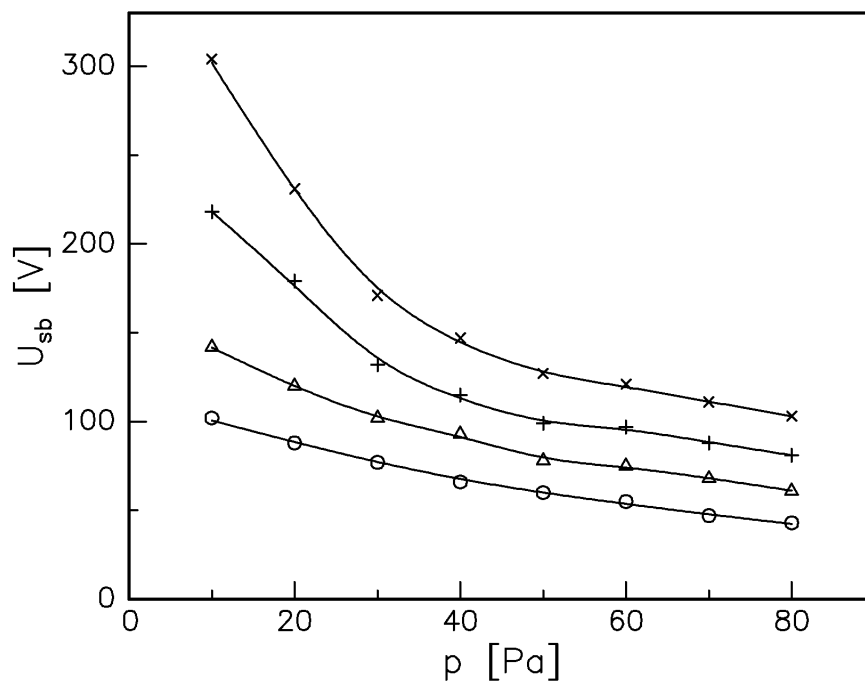


Abbildung 1.3: Typisches Beispiel für das Verhalten der self bias Spannung an der gespeisten Elektrode bei unsymmetrischer Elektrodenkonfiguration in Abhängigkeit von Druck und Brennspannung (*in situ* IRRAS Apparat nach Abb. 3.4, S. 51, Sauerstoffplasma, $U_{eff} = \circ$ 175 V, Δ 225 V, $+$ 275 V, \times 325 V).

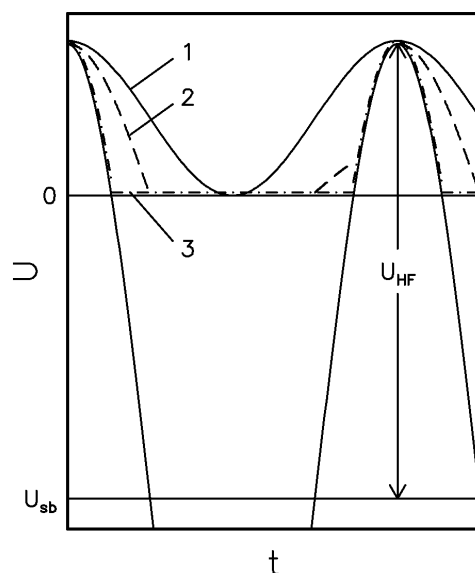


Abbildung 1.4: Qualitatives Verhalten des Plasmapotentials $U_p(t)$ beim Übergang von stoßfreien zu stoßbestimmten Randschichten (1 \rightarrow 3) nach [25]. Die Ausgangssituation entspricht der in Abb. 1.2a rechts.

Die self bias Spannung weist charakteristische Abhängigkeiten von U_{HF} (und damit von der Entladungsleistung) sowie vom Druck p auf. Abbildung 1.3 zeigt ein typisches Beispiel für das Verhalten von $U_{sb}(p, U_{HF})$. Während das Anwachsen von U_{sb} mit U_{HF} aus (1.12) unmittelbar ersichtlich ist, erklärt sich das Absinken der self bias Spannung mit wachsendem Druck durch die Verminderung der effektiven Fläche der geerdeten Elektrode.

Neben der Wahl der Elektrodengeometrie bestehen weitere Möglichkeiten der gezielten Einflußnahme auf die Potentialverhältnisse im HF Niederdruckplasma. Insbesondere kann der gespeisten Elektrode ein vorgegebenes Gleichspannungspotential aufgeprägt werden.

Im einfachsten Fall geschieht dies durch Übergang zur Hochfrequenzinkopplung ohne Koppelkapazität (aufgeprägtes Potential Null). Die Verhältnisse bleiben im Fall einer symmetrischen Elektrodengeometrie gegenüber dem oben diskutierten Fall unverändert (Abb. 1.2b links). Bei unsymmetrischen Anordnungen kann sich jedoch keine self bias Spannung ausbilden (Abb. 1.2b rechts). Mit wachsender Asymmetrie der Elektrodenanordnung ($C_1 < C_2$) wächst der Mittelwert des Plasmapotentials.

Die im Ergebnis einer extern aufgeprägten positiven Gleichspannung vorliegenden Potentialverhältnisse zeigt Abbildung 1.2c. Insbesondere in Kombination mit stark unsymmetrischen Elektrodenkonfigurationen ($C_1 < C_2$) ergeben sich hohe Werte des mittleren Plasmapotentials.

Abbildung 1.2 berücksichtigt nicht die Existenz eines Floatingpotentials sowie ohmsche Beiträge zum Verhalten der Randschicht beim Übergang zum stoßbestimmten Fall. Für reale, nicht rein kapazitive Randschichten nähert sich $U_p(t)$ dem Verlauf von $U_{HF}(t)$ im Bereich positiver U (Abb. 1.4). Das Floatingpotential würde in den Darstellungen 1.2 und 1.4 zu einem Anheben der Kurven $U_p(t)$ um einen Betrag $\ll U_{HF}$ führen.

1.3 Wirkungsmechanismen einzelner Plasmakomponenten

Die bei der Oberflächenmodifizierung im Niederdruckplasma beobachteten Effekte werden durch Art und Stromdichte der einfallenden Spezies sowie durch den Betrag der je Elementarereignis eingetragenen Energie bestimmt. Die relevanten Plasmaspezies sind neben Atomen und Molekülen des Prozeßgases ($\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei 10 Pa) Radikale und metastabil angeregte Neutrale im Prozentbereich, Ionen und Elektronen im ppm-Bereich sowie Photonen. Im folgenden werden die konkreten Verhältnisse in den verwendeten Niederdruckplasmen charakterisiert. Geordnet nach Plasmaspezies erfolgt die Diskussion der Wechselwirkung mit einer Polymeroberfläche.

1.3.1 Ionen

Ionenenergieverteilung

Die kinetische Energie der Ionen beim Erreichen einer Oberfläche ist durch die zeitabhängigen Potentialverhältnisse in der Plasmarandschicht einerseits und mögliche Stoßprozesse beim Durchlaufen der Randschicht andererseits bestimmt. Die Randschichten der hier untersuchten Plasmen sind dem Übergangsbereich zwischen stoßfreiem und stoßbestimmtem Fall zuzuordnen.

Im stoßfreien Fall ist der Verlauf der Ionenenergieverteilung an einer geerdeten Oberfläche wesentlich durch das Verhältnis der Ionen transitzeit durch die Randschicht τ und der HF Periode $2\pi/\omega$ bestimmt. Für $\tau \approx 2\pi/\omega$ kommt es zu einem strukturierten Peak um $e \cdot \bar{U}_p$. Ionen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der HF Periode in die Randschicht eintreten, erreichen die Oberfläche mit deutlich unterschiedlichen Energien [27]. Für $\tau > 2\pi/\omega$ verschwindet dieser Effekt und es erscheint ein unstrukturierter Peak bei der zum mittleren Plasmapotential gehörigen Energie.

In den hier diskutierten HF Niederdruckplasmen wird die Forderung $\tau \approx 2\pi/\omega$ nur für extrem leichte Ionen erfüllt. Demzufolge ist die zu einer weitgehend stoßfreien Randschicht gehörige Ionenenergieverteilung durch einen einzelnen Peak bei $e \cdot \bar{U}_p$ gekennzeichnet. Eine wesentliche Beeinflussung erfährt die Energieverteilung jedoch durch Stoßprozesse.

Elastische und unelastische Stöße in der Randschicht führen zu einem niederenergetischen Ausläufer des Peaks bei $e \cdot \bar{U}_p$ und schließlich zur weitgehenden Thermalisierung des Ionenstroms auf die Oberfläche. Im Extremfall entsteht eine breite Verteilung mit Maximum bei wenigen Elektronenvolt und einer mehr oder weniger ausgeprägten hochenergetischen Flanke. Die ursprünglich scharfe Winkelverteilung der Ionenbewegung in der Randschicht von typischerweise wenigen Grad wird bedeutend aufgeweitet [28].

In stark modulierten Randschichten bedingen unelastische Stoßprozesse die Herausbildung zusätzlicher diskreter Strukturen der Ionenenergieverteilung [29]. Insbesondere die mit hohen Wirkungsquerschnitten ablaufenden symmetrischen Ladungstransferstöße sind in diesem Zusammenhang hervorzuheben. Neben ihrem Einfluß auf die Ionenenergieverteilung führen Ladungstransferstöße in der Randschicht zur Erzeugung schneller Neutraler mit Energien im Bereich der Ionenenergie.

Eine Erhöhung des Drucks bei konstanter Leistungsdichte führt zur Verminderung der freien Weglänge der Ionen gemäß $\lambda_i \sim 1/p$. Bezüglich des Verhältnisses d_{sh} zu λ_i

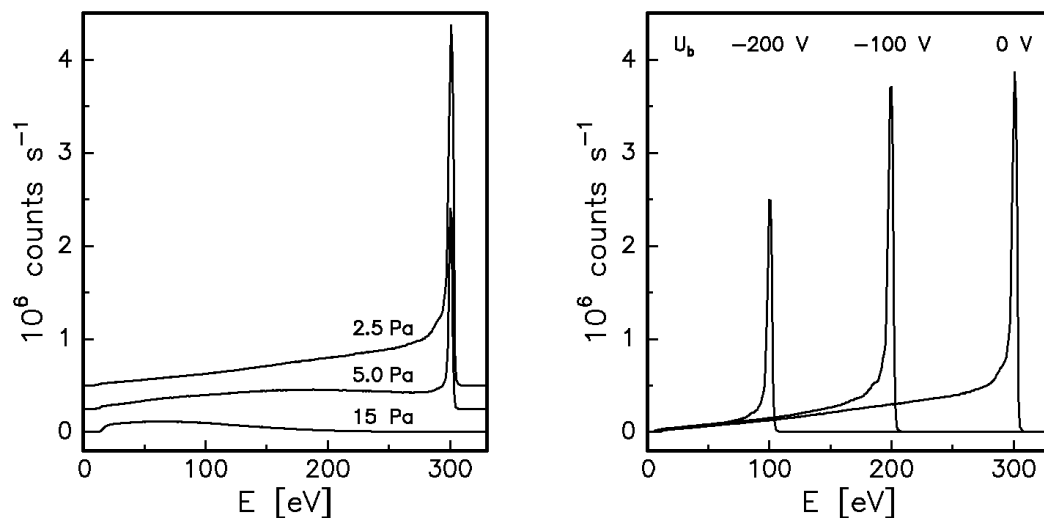


Abbildung 1.5: O_2^+ Ionenenergieverteilung im Sauerstoffplasma an der geerdeten Elektrode: links in Abhängigkeit vom Druck (Plasmadiagnostikapparatur, $U_{HF} \approx 320$ V, $U_b = 0$ V, $Q = 1.5$ sccm) und rechts in Abhängigkeit von der extern aufgeprägten Biasspannung ($p = 2.5$ Pa, $U_{HF} \approx 320$ V, $Q = 1.5$ sccm).

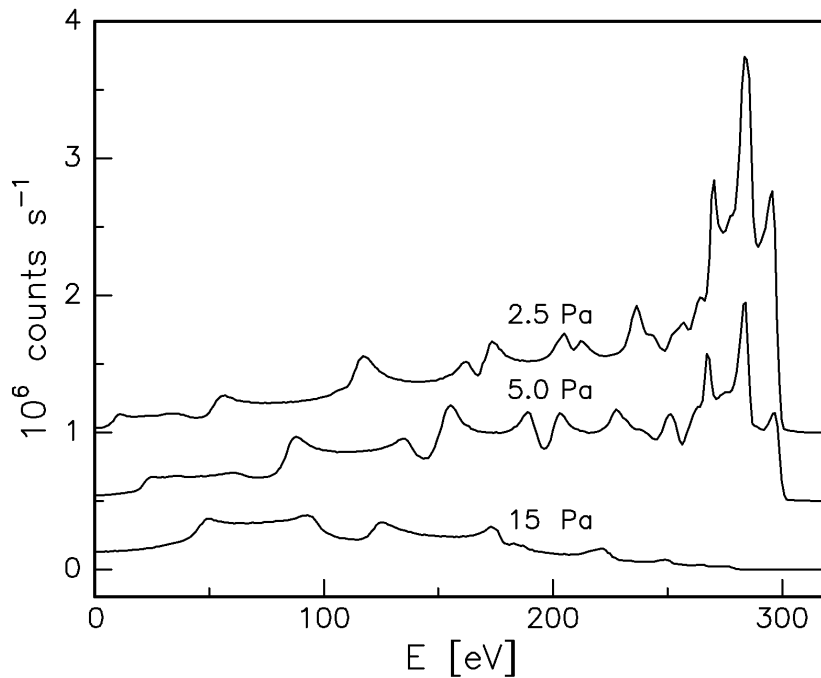


Abbildung 1.6: O_2^+ Ionenenergieverteilung im Sauerstoffplasma an der gespeisten Elektrode in Abhängigkeit vom Druck (Plasmadiagnostikapparatur, $U_{HF} \approx 280$ V, $U_b = 0$ V, $Q = 1.5$ sccm).

ist dies der dominierende Beitrag gegenüber dem Absinken von d_{sh} aufgrund geringerer Debyelängen [27] und führt zu einer Annäherung der Verhältnisse an den Fall einer stoßbestimmten Randschicht mit $d_{sh} \gg \lambda_i$.

Eine Erhöhung der HF Amplitude und damit eine Erhöhung der Leistungsdichte im Plasma bewirkt bei konstantem Druck wachsende Ladungsträgerkonzentrationen n_i und n_e und eine Abnahme der Debyelänge. Die Verminderung der Debyelänge überwiegt in Beziehung 1.9 (S. 17) entgegengerichtete Beiträge etwa aus dem Anwachsen von \bar{U}_p und führt zu kleineren Werten von d_{sh} . Da wegen $p = \text{const.}$ auch $\lambda_i \approx \text{const.}$ gilt, bewirkt eine Abnahme der Randschichtdicke die Annäherung der Verhältnisse an den Fall einer stoßfreien Randschicht mit $d_{sh} \ll \lambda_i$.

Die Abbildungen 1.5 und 1.6 zeigen Ionenenergieverteilungen an der geerdeten bzw. gespeisten Elektrode der Plasmadiagnostikapparatur am Beispiel des Sauerstoffplasmas. Andere Plasmen weisen unter den hier betrachteten Bedingungen ein ähnliches Verhalten auf.

Den Übergang von einer stoßbestimmten zu einer weitgehend stoßfreien Randschicht mit abnehmendem Druck veranschaulicht Abbildung 1.5 (links). Während bei 15 Pa vollständig stoßbestimmte Verhältnisse vorliegen, durchläuft bei 2.5 Pa ein großer Teil der Ionen die Randschicht ohne Stöße. Es erscheint ein ausgeprägter Peak beim mittleren Plasmapotential von 300 V. Eine Strukturierung infolge der Modulation des Plasmapotentials liegt nicht vor. Abbildung 1.5 (rechts) demonstriert, wie durch Variation einer extern aufgeprägten Biasspannung die bei geringem Druck auftretenden scharfen Maxima energetisch verschoben werden können.

Einen Vergleich der Ionenenergieverteilung an der geerdeten Elektrode mit der an der gespeisten Elektrode gestatten die Abbildungen 1.5 (links) und 1.6. Auch an der gespeisten Elektrode ist mit fallendem Druck in der Tendenz der Übergang von einer stoßbestimmten zu einer stoßfreien Randschicht erkennbar. Es kommt jedoch wegen der stärkeren Modulation der Randschichtspannung während der HF Periode zu einer ausgeprägten Strukturierung der Ionenenergieverteilung (vergl. Abb. 1.2b rechts, S. 19).

Im Fall der Ausbildung einer negativen self bias Spannung an der gespeisten Elektrode sind an der geerdeten Elektrode maximale Ionenenergien in der Größenordnung von 10 ... 30 eV zu erwarten.

Ionenstromdichte

Der Ionenstrom auf eine Elektrode ist unter anderem von der HF Leistung sowie vom Druck abhängig. Der Ionisationsgrad und damit die Ionenstromdichte wächst nahezu proportional zur HF Leistung. Die Abhängigkeit des Ionenstroms vom Druck besitzt typischerweise ein Maximum im Bereich weniger Pascal. Mit steigender Neutralteilchendichte wächst zunächst die resultierende Ionendichte, dem entgegen wirkt eine mit wachsendem Druck sinkende Elektronentemperatur und eine damit verbundene Abnahme des Ionisationsgrades. Messungen der Ionenstromdichte an der gespeisten Elektrode von HF Entladungen liefern für die hier betrachteten Plasmen typische Werte im Bereich $10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Abbildung 1.7 veranschaulicht die diskutierten Abhängigkeiten qualitativ am Beispiel eines Sauerstoffplasmas.

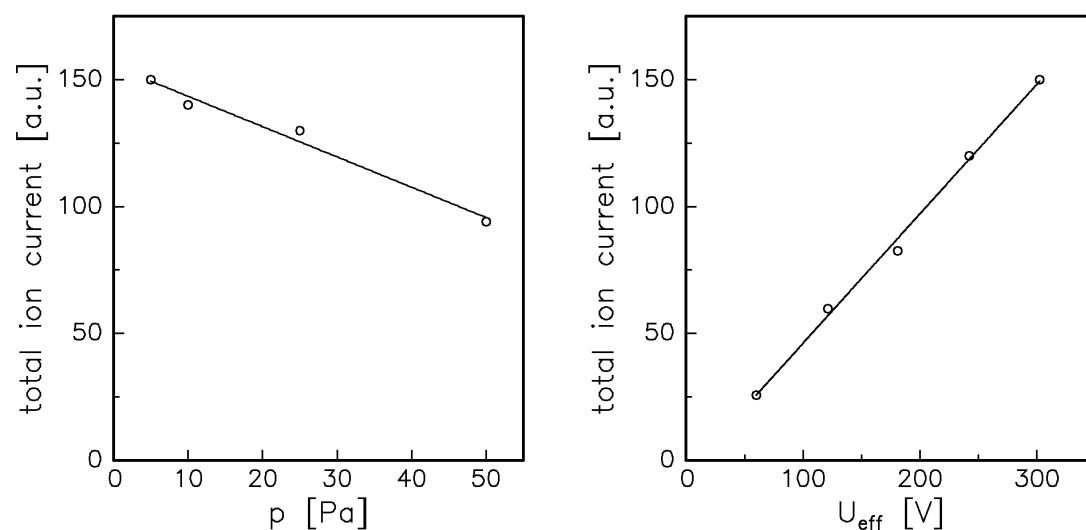


Abbildung 1.7: Qualitatives Verhalten der durch direkte Ionenextraktion gemessenen O_2^+ Stromdichte an der gespeisten Elektrode der Plasmadiagnostikapparatur: links in Abhängigkeit vom Druck ($U_{\text{eff}} = 300$ V) und rechts in Abhängigkeit von der Brennspannung ($p = 5$ Pa) nach [30].

Simulation des Ionenbeschusses einer Polymeroberfläche

Im folgenden werden die zur Oberflächenmodifizierung führenden Energieverlustprozesse beim Eindringen energetischer Ionen in eine Polymeroberfläche diskutiert. Bei der Bestimmung der Reichweite von Ionen in Festkörpern sind prinzipiell zwei Effekte zu berücksichtigen.

- Die Wechselwirkung von Ionen (Projektilen) mit Elektronen des Targetmaterials bedingt eine elektronische Anregung bzw. Ionisation der Targetatome (inelastischer Energieverlust).
- Elastische Streuprozesse von Projektilen führen zur Übertragung kinetischer Energie auf die betroffenen Targetatome (elastischer Energieverlust).

Beide Größen sind energieabhängig. Bei hohen Projektilenergien dominiert der unelastische Energieverlust, bei niedrigen Projektilenergien der elastische Energieverlust. Die energetische Lage des Grenzbereiches, in dem beide Anteile gleichermaßen bedeutsam sind, hängt wesentlich von der Masse des Projektils ab. Im Fall leichter Projektilen wie H^+ oder He^+ überwiegt der elastische Energieverlust unterhalb 10...20 keV. Für schwere Projektilen ist dies für Energien unterhalb einiger 100 keV der Fall. Ionen aus den hier betrachteten Niederdruckplasmen mit Energien von maximal einigen 100 eV wechselwirken somit im wesentlichen über elastische Streuprozesse mit dem Targetmaterial.

Das Programm TRIM (transport of ions in matter [31]) ist ein weit verbreiteter Monte-Carlo-Code zur Modellierung der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung. Mit TRIM ist die Abschätzung der Eindringtiefe von Ionen bei der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma möglich. Die dem Simulationsverfahren zugrundeliegenden Annahmen werden im folgenden kurz dargestellt.

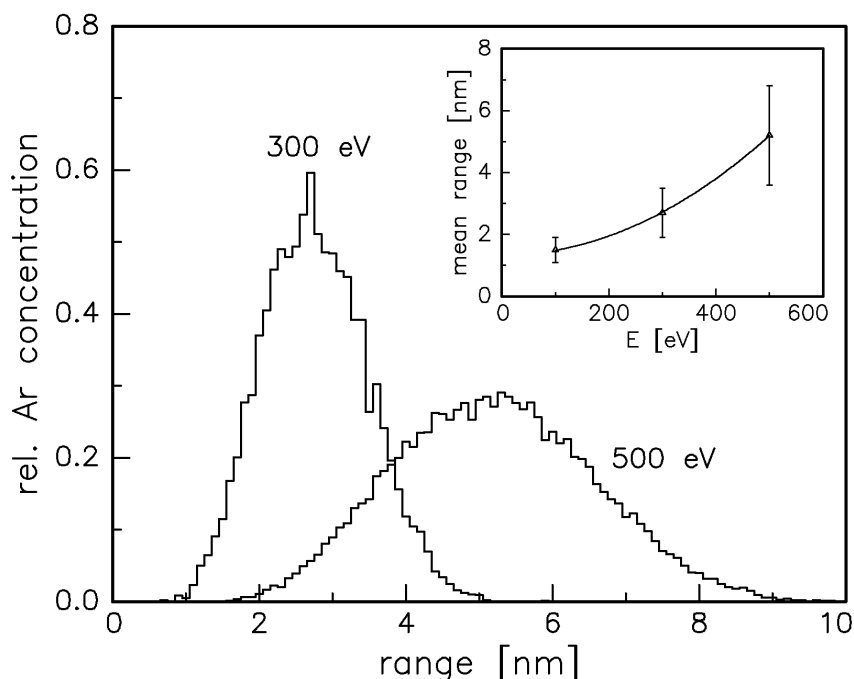


Abbildung 1.8: Simulation der Wechselwirkung niederenergetischer Argonionen mit einer Polyethylenoberfläche: Tiefenprofile für unterschiedliche Projektilenergien und Abhängigkeit der mittleren Eindringtiefe von der Projektilenergie.

Mögliche Projektile sind Atomionen im Energiebereich zwischen 100 eV und einigen MeV. Als Targets können amorphe, mehrkomponentige Materialien behandelt werden. Es wird von einer statistischen räumlichen Anordnung der Targetatome im vorgegebenen Verhältnis der Komponenten ausgegangen. Die Beschreibung der Wechselwirkung eines Projektils mit dem so definierten Targetmaterial geschieht wie folgt: Der unelastische Energieverlust wird als kontinuierlich und proportional zum Weg angesetzt. Über aufeinanderfolgende, individuell behandelte Streuprozesse an einzelnen Targetatomen wird der elastische Energieverlust berechnet. Diese Approximation verliert unterhalb von etwa 100 eV ihre Berechtigung, weil simultane Wechselwirkungen mit mehreren Targetatomen an Bedeutung gewinnen.

Der Energieübertrag auf Targetatome bei elastischen Streuprozessen führt unter bestimmten Voraussetzungen zu sekundären Projektile und damit zur Ausbildung von Stoßkaskaden. Diese werden im Programm TRIM mit verfolgt und gestatten im Ergebnis der Simulation u. a. Aussagen über das Tiefenprofil der primären Projektile, der sekundären Projektile, der entstandenen Fehlstellen sowie der deponierten Energie. Abbildung 1.8 zeigt das Resultat einer Simulationsrechnung.

Im allgemeinen Fall setzt sich die Gesamtwirkung des Ionenbeschusses aus zwei Anteilen zusammen, einer Störung der Polymerstruktur entlang der Trajektorien und einer möglichen chemischen Reaktion der Projektile nach Abgabe ihrer kinetischen Energie.

1.3.2 Elektronen

Die Wechselwirkung von Elektronen mit Festkörpern ist eine in der Literatur ausführlich behandelte Fragestellung. Dies resultiert aus der Tatsache, daß bei der technisch relevanten Absorption der verschiedensten Strahlungsarten (β , γ , Neutronen, Protonen, α) der Energieübertrag auf den Festkörper wesentlich durch die gebildeten Sekundärelektronen vermittelt wird.

Während für die Beschreibung hochenergetischer Elektronen eine theoretische Behandlung des Abbremsprozesses möglich ist (Bethe–Bloch–Formel), ist man im Fall der für Niederdruckplasmen typischen Elektronenenergien ($k_B T_e = 2 \dots 3$ eV) auf experimentelle Untersuchungen oder empirisch ermittelte Formeln angewiesen.

Experimentell ermittelte Werte zur Reichweite niederenergetischer Elektronen in Polymeren können der Literatur entnommen werden [32, 33]. Es existiert ein ausgeprägtes Minimum der Eindringtiefe (≤ 1 nm) für Elektronenenergien im Bereich von 5...10 eV. Elektronen unterhalb dieser Energie sind nicht in der Lage, Targetatome zu ionisieren und besitzen infolge des geringen resultierenden Energieverlustes je Weegelement eine relativ große Reichweite von typisch 100 nm. Elektronen im Bereich bis 100 eV führen zu ein bis zwei Ionisierungen bzw. Anregungen auf einer Wegstrecke von wenigen Nanometern.

Die Elektronenbestrahlung von Polymeren wurde u. a. in [34] untersucht. Mittels Elektronenspinresonanz (ESR) konnte die Bildung verschiedener Radikaltypen und deren Reaktion mit Sauerstoff verfolgt werden. Die für die Erzielung nennenswerter Radikalkonzentrationen notwendigen Bestrahlungsdosen führen jedoch in Niederdruckplasmen zu einer untergeordneten Rolle elektroneninduzierter Modifizierungseffekte [35, 36].

1.3.3 Neutrale

Im HF Niederdruckplasma werden durch eine Vielzahl von Elementarprozessen unterschiedliche neutrale Spezies gebildet, die beim Auftreffen auf eine Polymeroberfläche Modifizierungseffekte auslösen können. Der notwendige Energieeintrag kann in Form kinetischer Energie oder aber in Form elektronischer Anregung erfolgen.

Die wichtigsten Vertreter der ersten Gruppe sind die im Rahmen von elastischen Stößen und Ladungstransferstößen in der Plasmarandschicht gebildeten schnellen Neutralen. Theoretische Untersuchungen zeigen, daß eine Abschätzung der Stromdichte schneller Neutralen im Verhältnis zur Ionenstromdichte an Hand der Ionenenergieverteilung möglich ist [37]. Schnelle Neutrale werden an dieser Stelle nicht weiter betrachtet, da die Modifizierungseffekte mit denen entsprechender Ionen vergleichbar sind (Ionen werden unmittelbar vor dem Auftreffen auf eine Festkörperoberfläche mit hoher Wahrscheinlichkeit neutralisiert [38, 39]).

Zur zweiten Gruppe zählen im wesentlichen Radikale und Neutrale in angeregten metastabilen Zuständen mit thermischen Geschwindigkeiten. Die Bedeutung dieser Spezies für die Oberflächenmodifizierung wurde in einer Vielzahl von Downstreamexperimenten nachgewiesen [40, 41, 42, 43]. Eine originelle Methode zur Quantifizierung des Radikalfusses auf eine das Plasma begrenzende Wand besteht in der Kalorimetrie katalytisch unterstützter Rekombinationsreaktionen [36]. Ein weiterer Zugang zur Abschätzung der Stromdichte von Radikalen und angeregten Neutralen eröffnet sich über eine Bestimmung

absoluter Konzentrationen im Plasmavolumen z. B. mittels laserinduzierter Fluoreszenz in Verbindung mit Annahmen zu den Transportprozessen in der Plasmarandschicht [44]. Relative Aussagen können auch mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) und Aktinometrie gewonnen werden [45, 46].

Für einen Dissoziationsgrad im Prozentbereich und einen Totaldruck von 10 Pa ergeben sich typische Radikaldichten von $n_n = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ im Plasmavolumen. Eine grobe Abschätzung des Flusses angeregter Neutraler auf eine Wand über die thermische Stromdichte $j_n = \frac{1}{4} n_n \bar{v}$ führt für Argon und $T = 300 \text{ K}$ auf einen Wert von $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (\bar{v} mittlere thermische Geschwindigkeit, Vernachlässigung von Konzentrationsgradienten im Bereich der Plasmarandschicht).

1.3.4 Photonen

Emissionsverhalten von Niederdruckplasmen

Die Plasmen von Niederdruckentladungen sind intensive Quellen elektromagnetischer Strahlung insbesondere im Vakuumultraviolett (VUV, $\lambda < 200 \text{ nm}$). Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Tatsache, daß bei den betrachteten Prozeßparametern die Absorptionskoeffizienten im Plasma die Ausbreitung dieser Strahlung über Entfernungen in der Größenordnung von cm erlauben [47]. Die VUV Emission spezieller HF und MW Niederdruckplasmen wurde mit Hinblick auf die Modifizierung von Polymeroberflächen in einer Reihe von Arbeiten untersucht [47, 48, 49, 50]. Der folgenden Darstellung des Emissionsverhaltens von HF Niederdruckplasmen liegen eigene Messungen unter den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Reaktorgeometrien und Prozeßparametern zugrunde.

Es wird der Wellenlängenbereich 115–160 nm betrachtet. Aussagen zur Gesamtintensität der VUV Strahlung beziehen sich stets auf dieses Intervall und wurden durch Integration der Fläche aller Strukturen im Emissionsspektrum auf einer energieproportionalen Skala erhalten. Die niederenergetische Grenze ist mit Hinblick auf das Absorptionsverhalten von Polymermaterialien gewählt (Abb. 1.12, S. 32). Die hochenergetische Grenze ist apparativ bedingt und resultiert aus der cut-off Wellenlänge des MgF_2 Eintrittsfensters am VUV Spektrometer.

Abbildung 1.9 zeigt die VUV Emissionsspektren einer Reihe von Niederdruckplasmen unter identischen Meß- und Anregungsbedingungen. Innerhalb des untersuchten Parameterfeldes (Druck, HF Spannung, externe Biasspannung) sind nur graduelle Änderungen des Emissionsverhaltens zu verzeichnen. Die erhaltenen Meßresultate, ergänzt durch Literaturangaben, ermöglichen eine Reihe von Aussagen zum VUV Emissionsverhalten der betrachteten Plasmen. Auf der Grundlage von [51, 52, 53] ist eine Zuordnung der wesentlichen Strukturen der Emissionsspektren möglich. Teilweise können Aussagen zum Emissionsverhalten im Bereich $\lambda < 115 \text{ nm}$ abgeleitet werden. Diese stützen sich auf die in den genannten Quellen angegebenen Intensitätsverhältnisse, auf eigene Messungen zur weitgehenden Abwesenheit mehrfach geladener Ionen sowie auf Angaben zum Dissoziationsverhalten molekularer Gase [54, 55].

Beim Wasserstoff liegt im betrachteten Intervall eine Kontinuumsemission des H_2 Moleküls. Dem überlagert ist das Linienspektrum des atomaren Wasserstoffs. Dessen stärkste

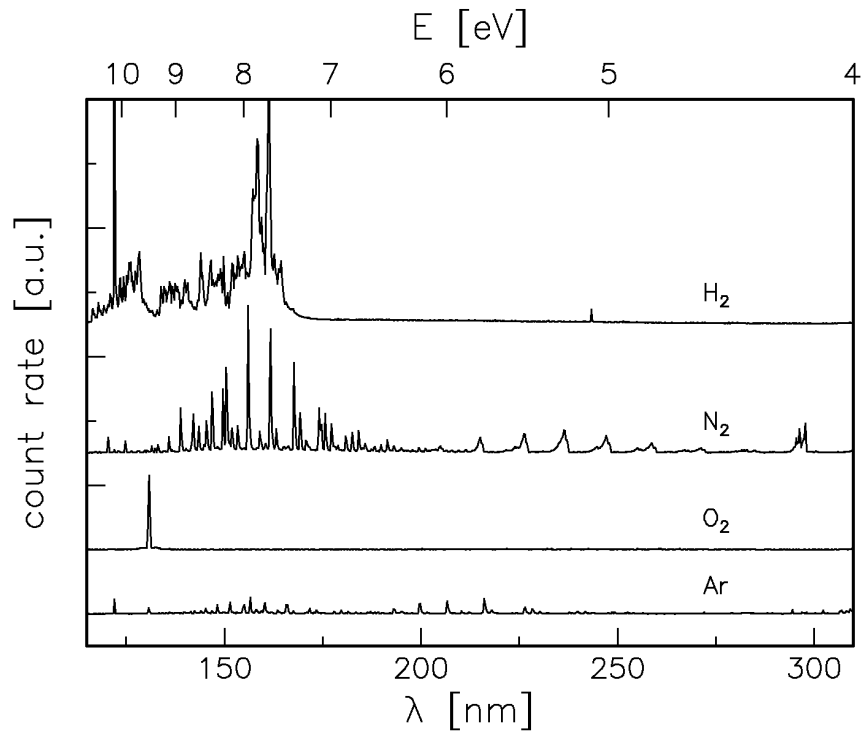


Abbildung 1.9: VUV Emissionsspektren unterschiedlicher Plasmen unter identischen Meß- und Anregungsbedingungen (Plasmadiagnostikapparatur, $p = 15$ Pa, $U_{eff} = 150$ V, $Q = 5$ sccm).

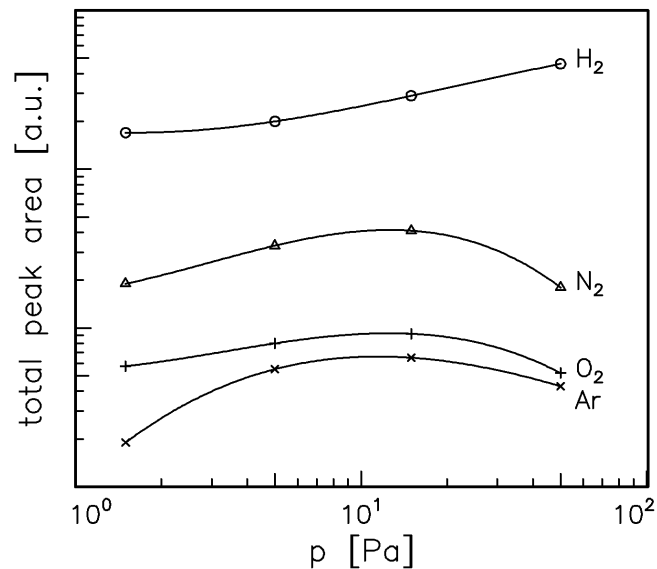


Abbildung 1.10: Intensität der VUV Strahlung unterschiedlicher Plasmen im Bereich 115–160 nm in Abhängigkeit vom Druck unter identischen Meß- und Anregungsbedingungen (Plasmadiagnostikapparatur, $U_{eff} = 150$ V, $Q = 5$ sccm).

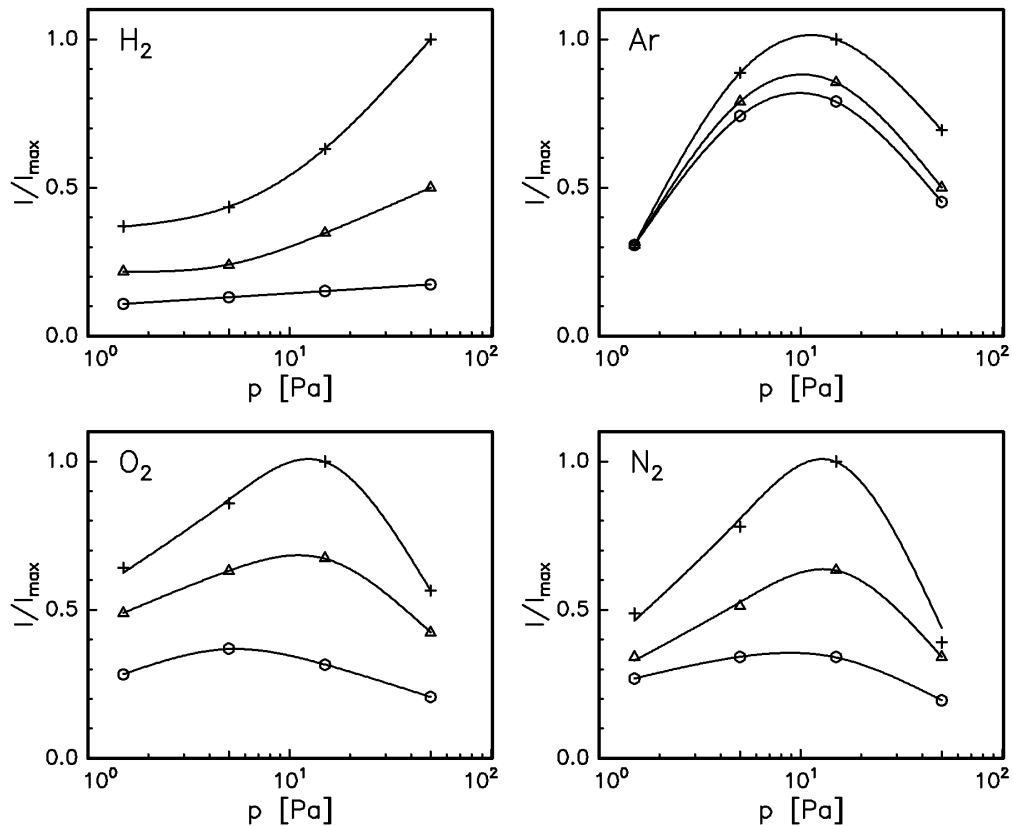


Abbildung 1.11: Intensität der VUV Strahlung unterschiedlicher Plasmen in Abhängigkeit von Druck und Brennspannung unter identischen Meß- und Anregungsbedingungen (Plasmediagnostikapparat, $U_{eff} = \circ 50 \text{ V}$, $\triangle 100 \text{ V}$, $\times 150 \text{ V}$, $Q = 5 \text{ sccm}$). Jede Darstellung ist auf den Maximalwert im untersuchten Parameterfeld normiert.

Emission erscheint bei 121.5 nm (Lyman α). Außerhalb des spektroskopisch erfaßten Bereichs liegen Emissionslinien mit deutlich geringerer Intensität. Das Kontinuum endet bei ca. 100 nm [52].

Das Stickstoffplasma zeigt im beobachteten Bereich ein linienreiches Spektrum hoher Intensität, bestehend aus Emissionen atomarer und molekularer Spezies. Unmittelbar unterhalb der cut-off Wellenlänge liegen weitere starke Emissionen des atomaren Stickstoffs.

Das Emissionsspektrum des Sauerstoffplasmas zeigt als einzige starke Linie die des atomaren Sauerstoffs bei 130 nm. Unterhalb 115 nm treten keine vergleichbar starken Emissionen des atomaren Sauerstoffs auf. Emissionen molekularer Spezies sind jenseits der cut-off Wellenlänge nicht zu erwarten, da bereits für Energien im Bereich 7.5 eV bis 9 eV dissoziative Anregungen des Sauerstoffmoleküls auftreten.

Im Fall des Argonplasmas werden oberhalb 115 nm nur schwache Emissionslinien beobachtet, die im wesentlichen Verunreinigungen zuzuschreiben sind. Die stärksten Beiträge zur VUV Emission des Argonplasmas liegen unterhalb der cut-off Wellenlänge bei 104.8 nm und 106.6 nm.

Abbildung 1.10 veranschaulicht das Verhalten der VUV Intensität der Plasmen aus Abb. 1.9 bei Druckvariation. Die Druckvariation bedingt im untersuchten Bereich Änderungen der Intensität von jeweils etwa einer halben Größenordnung.

Abbildung 1.11 zeigt die Abhängigkeit der Intensität der VUV Strahlung von Druck und Brennspannung. Argon, Sauerstoff und Stickstoff verhalten sich bzgl. der Druckabhängigkeit ähnlich. Die Ausbildung eines Maximums kann wie folgt verstanden werden: Mit wachsendem Druck erhöht sich zunächst die Konzentration der emittierenden Spezies und damit die Intensität der VUV Strahlung. Eine gleichzeitige Verschiebung der Elektronenenergieverteilung zu niederen Werten führt jedoch im weiteren Verlauf zu einer Verminderung der VUV Emission. Das im untersuchten Parameterbereich beobachtete qualitativ andere Verhalten des Wasserstoffplasmas läßt ein Maximum bei höherem Druck vermuten.

Absorptionsverhalten von Polymeren

Hochenergetische Photonen aus Niederdruckplasmen führen in Polymeren zu photochemischen Reaktionen. Ausgangspunkt ist stets die Absorption eines Photons durch ein Molekül. Im folgenden sind die wichtigsten Absorptionsprozesse geordnet nach fallender Anregungsenergie aufgeführt [3].

- Anregung eines Elektrons aus einem bindenden σ -Orbital in ein angeregtes σ^* -Orbital. Die chemische Bindung wird wesentlich geschwächt.
- Anregung eines Elektrons aus einem bindenden π -Orbital in ein antibindendes π^* -Orbital. Es kommt zu einer Schwächung der zugehörigen Bindung.
- Anregung eines Elektrons aus einem nichtbindenden n -Orbital in ein angeregtes σ^* - oder π^* -Orbital. Der Einfluß einer derartigen Anregung auf die Bindungen im Molekül bleibt gering.

Der Abbau der Anregungsenergie kann durch Dissoziation des Moleküls in freie Radikale, durch strahlende elektronische Übergänge (Lumineszenz, Phosphoreszenz), durch nichtstrahlende elektronische Übergänge (internal conversion, intersystem crossing) oder durch intermolekularen Energietransfer erfolgen. Im Fall der Bildung von freien Radikalen sind diese Ausgangspunkt für weitere Reaktionen innerhalb des Polymers oder für Reaktionen mit Spezies der Gasphase.

Die Aufzählung der Absorptionsmechanismen läßt eine qualitative Zweiteilung erkennen. Höherenergetische Photonen können direkt den Aufbruch von σ -Bindungen wie C-C oder C-H bewirken. Im Fall der Absorption von Photonen geringerer Energie sind die photochemischen Reaktionen durch indirekte Mechanismen unter Beteiligung von Chromophoren gekennzeichnet. Chromophoren sind Strukturen, die Elektronen in π -Orbitalen oder nichtbindenden Orbitalen enthalten. Beispiele sind ungesättigte Kohlenstoffverbindungen und aromatische Ringe (interne Chromophoren) sowie Pigmente, Lösungsmittelreste und Antioxidationsmittel (externe Chromophoren). Tabelle 1.2 zeigt die VUV Absorptionsfrequenzen und molaren Extinktionskoeffizienten für einige typische Chromophoren.

Die Untersuchung der UV und VUV Absorptionsspektren von Polymeren war Gegenstand einer Reihe von Arbeiten [56, 57]. Abbildung 1.12 zeigt die Resultate für Polyethylen

Chromophore	λ [nm]	E [eV]	ϵ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
C=C	175	7.08	14000
	185	6.70	8000
C \equiv C	175	7.08	10000
	195	6.35	2000
C=O	160	7.75	18000
	185	6.70	5000
C=C-C=C	217	5.72	20000
aromat. Ring	184	6.73	60000

Tabelle 1.2: Absorptionsfrequenzen und molare Extinktionskoeffizienten typischer Chromophoren in Polymermaterialien nach [3].

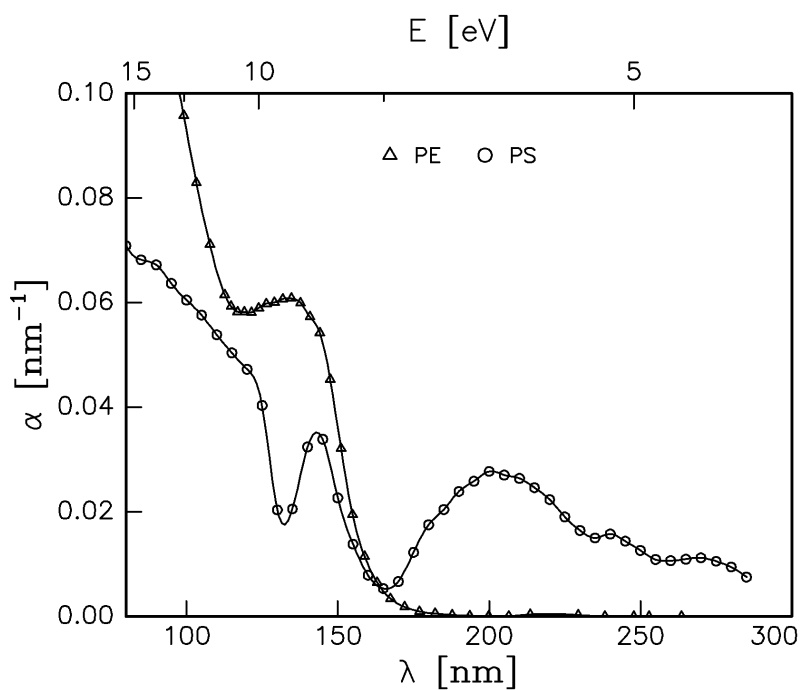


Abbildung 1.12: Absorptionsspektren von Polyethylen und Polystyren nach [56, 57].

und Polystyren. Die Spektren anderer Polymere zeigen im prinzipiellen Verlauf ein ähnliches Verhalten [58]. Unterhalb von etwa 160 nm beginnt ein durch Photodissoziations- und Photoionisationsprozesse bedingtes Absorptionskontinuum [58, 59]. Im Wellenlängenbereich über 160 nm finden sich vergleichsweise schwache Absorptionspeaks der im jeweiligen Material enthaltenen Chromophoren. Bei Polyethylen sind dies die Absorptionen der stets in geringen Konzentrationen enthaltenen C=C und C=O Strukturen [60, 61]. Im Fall von Polystyren wird der Spektralbereich oberhalb von 160 nm von mehreren Anregungen des aromatischen π -Elektronensystems dominiert [57].

Bei der Plasmabehandlung kommt es in erheblichem Maße zur Bildung weiterer, in diesem Spektralbereich absorbierender Chromophoren. Der Absorptionskoeffizient kann dabei um mehrere Größenordnungen anwachsen, bevor Abtragsprozesse einsetzen. Dyer *et al.* [62] entwickeln hierzu ein Modell des räumlichen und zeitlichen Verhaltens des Absorptionskoeffizienten und diskutieren experimentelle Resultate für Polyethylen. Wrobel *et al.* [63] berechnen für eine Reihe repräsentativer Fälle die zu erwartenden Tiefenprofile der absorbierten VUV Dosis.

Aus dem Absorptionsverhalten von Polymeren lassen sich typische Eindringtiefen für Ultraviolettstrahlung ableiten. Im Bereich des Absorptionskontinuums unterhalb 160 nm werden Photonen von einer Oberflächenschicht mit wenigen 10 nm Dicke absorbiert. Im längerwelligen Teil des UV Spektrums liegen je nach Art und Konzentration der an der Absorption beteiligten Chromophoren Eindringtiefen von bis zu mehreren μm vor. Für die Modifizierung von Polymeren im Niederdruckplasma ist zu erwarten, daß die wesentlichen Effekte durch den Anteil unterhalb 160 nm vermittelt werden und somit auf einen Oberflächenbereich in der Größenordnung weniger 10 nm beschränkt sind.

1.3.5 Rückwirkungen auf das Plasma

Das Einbringen einer Polymerprobe in ein Niederdruckplasma hat neben den diskutierten Effekten der Oberflächenmodifizierung Rückwirkungen auf die Plasmaeigenschaften. Die Änderung von Plasmaeigenschaften beim Übergang von idealisierten zu realen Verhältnissen sind im wesentlichen auf Verunreinigungen des Prozeßgases zurückzuführen. Beiträge hierzu sind vom Ausgasen des Polymers nach dem Einbringen in das Vakuumsystem sowie von Abbauprozessen während der Plasmabehandlung zu erwarten [64].

Während sich der erste Beitrag zumindest unter Laborbedingungen durch hinreichend langes Evakuieren vor jedem Modifizierungsexperiment ausschließen läßt, können Verunreinigungen durch die Polymermodifizierung selbst nur durch die Wahl von Reaktor-geometrie und Prozeßparametern unterdrückt werden (Reaktorvolumen, Gasdurchstrom, Polymerfläche im Kontakt mit dem Plasma).

Die Ablösung niedermolekularer Produkte von der Polymeroberfläche erfolgt typischerweise mit Raten in der Größenordnung von 1 nm s^{-1} . Durch Reaktionen dieser Spezies innerhalb der Randschicht und des angrenzenden Plasmas erfolgt ein weiterer Abbau zu den jeweils plasmaspezifischen Endprodukten. Die resultierenden Verunreinigungen im Plasmavolumen und insbesondere in der Plasmarandschicht können dabei bis zu 20% betragen [47].

Dies hat in mehrfacher Weise Konsequenzen für die Polymermodifizierung. Ein bekanntes Phänomen ist, daß bereits geringste Beimischungen zum Prozeßgas das VUV

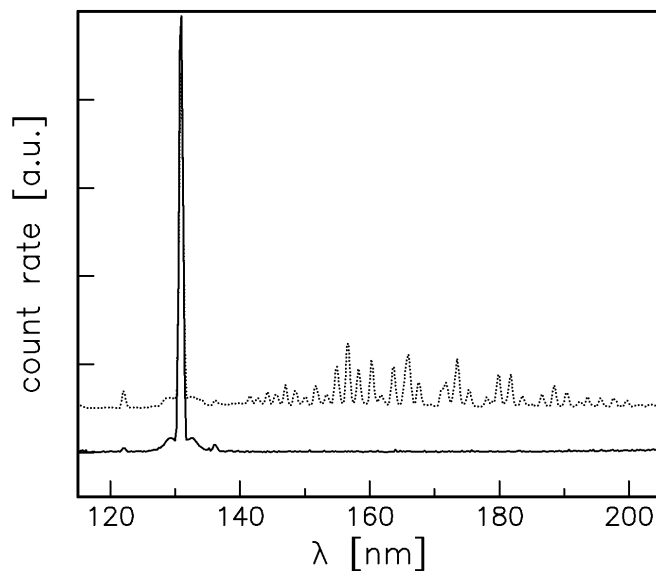


Abbildung 1.13: VUV Emissionsspektrum eines Sauerstoffplasmas vor — und nach \cdots Einbringen einer Polyethylenprobe. (Plasmadiagnostikapparatur, Probe auf geerdeter Elektrode, Probenfläche 50 cm^2 , $p = 5 \text{ Pa}$, $U_{eff} = 250 \text{ V}$, $Q = 1.5 \text{ sccm}$).

Emissionsspektrum von Niederdruckplasmen drastisch verändern. Beispiele für die Verunreinigung von Argonplasmen mit Sauerstoff bzw. Wasser sind in [47] angegeben. Abbildung 1.13 veranschaulicht für einen extremen Fall die Änderungen im VUV Emissionsspektrum eines Sauerstoffplasmas beim Einbringen einer Polymerprobe.

Neben der indirekten Wirkung über die Beeinflussung des VUV Emissionsverhaltens nehmen Verunreinigungen ggf. nach Ionisation oder Anregung direkten Einfluß auf den Prozeß der Polymermodifizierung. Dies resultiert aus Abschätzungen der Stoßwahrscheinlichkeiten in der Plasmarandschicht [47] sowie aus massenspektrometrischen Untersuchungen.

1.4 Erwartetes Tiefenprofil der Polymermodifizierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die einzelnen Beiträge zur Polymermodifizierung im Niederdruckplasma diskutiert. Auch wenn die Gesamtwirkung nicht als einfache Überlagerung dieser Komponenten verstanden werden kann, erlaubt diese Betrachtungsweise Aussagen über die Art der Oberflächenmodifizierung und insbesondere über das resultierende Tiefenprofil.

Grundsätzlich ist eine Zweiteilung der Modifizierungseffekte bezüglich der Tiefe zu erwarten, da die Reichweite der VUV Strahlung die der Ionen und Neutralen um mindestens eine Größenordnung übertrifft. Diese simple Vorstellung wird jedoch durch das Wirken von Diffusionsprozessen eingeschränkt. Eine Reaktion energiereicher Gasphasenspezies mit VUV bedingten Radikalen in der Tiefe des Polymers ist in diesem Zusammenhang ein durchaus vorstellbarer Prozeß. Wegen der Komplexität der zugrundeliegenden Reaktions- und Transportmechanismen ist die Vorhersage eines Tiefenprofils selbst für bekannte Stromdichten der einfallenden Spezies insgesamt problematisch.

Die experimentelle Bestimmung von Tiefenprofilen stützt sich auf eine Reihe von Analyseverfahren wie winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy, ARXPS), Rutherforddrückstreuung (Rutherford backscattering, RBS) und Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) für die Detektion von Fremdatomen sowie auf Gelmassenbestimmung im Fall der Tiefenwirkung VUV bedingter Vernetzungseffekte.

Der Literatur sind im einzelnen die folgenden Resultate zu entnehmen. Die Oxidation von Polymeroberflächen im Niederdruckplasma beschränkt sich auf einen Bereich in der Größenordnung weniger Nanometer. Es liegen sowohl positive als auch negative Resultate für den Versuch der Bestimmung von Tiefenprofilen mittels ARXPS vor [65, 66]. Für den Einbau von Stickstoff besteht eine analoge Situation [66, 67, 68, 69], es zeichnet sich jedoch eine Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Behandlungszeit ab [69].

Für die Fluorierung von Polymeroberflächen im Niederdruckplasma wurden bedeutend größere Eindringtiefen mittels RBS (60 nm [70]), SIMS (38 nm [71]) und gravimetrischer Methoden (50 nm [72]) gemessen. Zur Erklärung werden Diffusionsprozesse herangezogen. Für ein behandlungszeitabhängiges Anwachsen der Fluorierungstiefe sprechen die bei kurzen Behandlungszeiten mittels ARXPS nachweisbare Tiefenprofile [72, 73] sowie RBS Meßreihen [70].

Zum Anteil VUV bedingter Modifizierungseffekte findet man in der Literatur kontroverse Standpunkte. Die Palette der jeweils experimentell gestützten Aussagen reicht von einem dominierenden Einfluß der Strahlungskomponente bis zum völligen Fehlen entsprechender Wirkungen [42, 74, 75]. Es zeichnet sich ab, daß der Beitrag strahlungsbedingter Effekte zur Gesamtwirkung der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma empfindlich von den jeweils vorliegenden Prozeßbedingungen abhängt.

Werden Vernetzungstiefen bestimmt, führt dies typischerweise auf Werte in der Größenordnung von Mikrometern [75, 76], was im Widerspruch zu den entsprechenden VUV Absorptionskoeffizienten von Polymeren steht. Insbesondere bei ausgedehnten Behandlungszeiten sind jedoch Beiträge längerwelliger Ultraviolettstrahlung als Erklärung vorstellbar.

Kapitel 2

Verfahren zur Charakterisierung der Polymermodifizierung

Mit Blick auf die Tiefenwirkung der unter 1.3 diskutierten Beiträge zur Plasma–Polymer–Wechselwirkung wird die Frage der Oberflächensensitivität zum zentralen Aspekt bei der Auswahl von Analyseverfahren. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß beim Belüften einer modifizierten Polymeroberfläche Reaktionen mit dem umgebenden Luftsauerstoff eintreten können. Aus diesem Grunde sollte das verwendete Verfahren die Diagnostik des oberflächennahen Bereichs *in situ* mit der Plasmamodifizierung verbinden. Es ist wünschenswert, Aussagen zum Tiefenprofil einzelner Modifizierungseffekte zu erhalten. In Anbetracht der vielfältigen Prozeßparameter sollte das gewählte Analyseverfahren darüberhinaus die Möglichkeit bieten, mit vertretbarem zeitlichen und apparativen Aufwand eine große Zahl von Proben zu analysieren. Im folgenden werden Verfahren zur Diagnostik modifizierter Polymeroberflächen vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden (weiterführende Literatur [1, 77, 78, 79, 80]).

2.1 Infrarotspektroskopie

Die Sichtung der Veröffentlichungen zum Thema Modifizierung von Polymeroberflächen in Niederdruckplasmen läßt eine starke Dominanz der Photoelektronenspektroskopie unter den verwendeten Analyseverfahren erkennen. Infrarotspektroskopie wird häufig nur zur Absicherung anderwärtig erhaltener Resultate eingesetzt. Die dabei verwendeten Standardverfahren liefern wenig aussagekräftige Resultate oder gar Negativaussagen [81, 82, 83, 84]. Andere Arbeiten demonstrieren hingegen überzeugend den IR spektroskopischen Nachweis von Oberflächeneffekten im Ergebnis einer Plasmabehandlung mittels speziell konstruierter Anordnungen [71, 85]. Grundsätzlich bietet die Infrarotspektroskopie die Möglichkeit, komplementäre Resultate zur Masse der existierenden Publikationen zu liefern.

Grundlagen Das Prinzip der Infrarotspektroskopie besteht in der Analyse der von elektromagnetischer Strahlung angeregten molekularen Schwingungsübergänge. Die Absorption durch molekulare Vibrationsanregung setzt die Existenz eines von Null verschiedenen elektrischen Dipolmomentes der schwingenden Struktur voraus (IR Aktivität). Die Frequenz der absorbierten Strahlung wird durch die Eigenschaften der schwingenden Molekülstruktur bestimmt.

Komplizierte Moleküle besitzen eine Vielzahl von Schwingungsformen, die zum großen Teil IR aktiv sind. Prinzipiell ist die Frequenz einer Schwingung durch die Gesamtheit aller Atommassen und Kraftkonstanten sowie durch die Molekülgeometrie und weitere Faktoren bestimmt. Die Interpretation von Schwingungsspektren wird jedoch wesentlich durch die Tatsache erleichtert, daß häufig stark IR aktive Schwingungsformen in komplexen Molekülen im wesentlichen auf wenige Atome beschränkt sind. Man spricht von charakteristischen Frequenzen der Atomgruppen. Diese Frequenzen erscheinen unabhängig von der Struktur des Gesamtmoleküls stets im selben Gebiet des Spektrums. Der verbleibende Einfluß der benachbarten Strukturen auf die charakteristischen Frequenzen bleibt jedoch nachweisbar und ist von nicht unerheblichem diagnostischen Wert.

Im homogenen Medium hängt die Absorption einer monochromatischen Strahlung exponentiell von der durchstrahlten Schichtdicke ab (Lambertsches Absorptionsgesetz).

$$I/I_0 = e^{-\alpha' d} \quad \text{bzw.} \quad I/I_0 = 10^{-\alpha d} \quad (2.1)$$

I bezeichnet die Intensität der in das absorbierende Medium eindringenden Strahlung, I_0 steht für die Intensität nach Durchlaufen der Wegstrecke d . Die Größe $E' = \ln I_0/I = \alpha' d$ bzw. $E = \log I_0/I = \alpha d$ wird als Extinktion (absorbance) bezeichnet, α' bzw. α ist der von der Probengeometrie unabhängige Extinktionskoeffizient. Es gilt der Zusammenhang $\alpha' = 4\pi k/\lambda$ zum Imaginärteil des komplexen Brechungsindex für eine gegebene Wellenlänge λ . Die Extinktion kann näherungsweise als proportional zur Konzentration c der absorbierenden Spezies angesetzt werden (Beersches Gesetz).

$$E = \epsilon c d \quad (2.2)$$

Die über diese Beziehung definierte Größe ϵ ist der molare Extinktionskoeffizient der untersuchten Absorption. Das Beersche Gesetz gilt streng für Substanzen, in denen keine Wechselwirkungen zwischen den absorbierenden Spezies wie etwa Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Im Rahmen der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ist mittels (2.1) und (2.2) bei Kenntnis von ϵ die näherungsweise Bestimmung von Konzentrationen aus dem Maximalwert der Extinktion einer Bande E_{max} möglich. Da E_{max} teilweise empfindlich von apparativen Parametern abhängt, wird häufig die integrale Extinktion E_i als Maß für die Stärke einer Absorptionsbande verwendet.

$$E_i = \int_{-\infty}^{\infty} \log I_0/I \, d\nu \quad (2.3)$$

Die Integrationsvariable ν (Wellenzahl) ist der in cm^{-1} angegebene Kehrwert der Wellenlänge λ . Die Verwendbarkeit der integralen Extinktion anstelle der Maximalextinktion für die quantitative Auswertung von IR Spektren ist theoretisch begründet [9, 86].

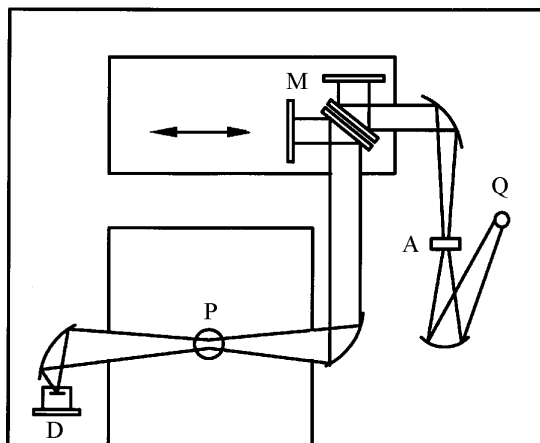


Abbildung 2.1: Prinzipskizze eines FTIR Spektrometers mit Strahlungsquelle Q , Aperturblende A , Michelsoninterferometer M , Probe P und Detektor D .

FTIR Spektroskopie Im Gegensatz zu dispersiven Spektrometern, die eine Zerlegung des Lichtes über Prismen oder Gitter realisieren, arbeitet das Fouriertransformationsspektrometer nach dem Prinzip des Interferometers. Die Funktionsweise eines Fouriertransformationsinfrarot- (FTIR) Spektrometers, wie es für die Messungen der vorliegenden Arbeit Verwendung fand (Abb. 2.1), soll im folgenden kurz erläutert werden (weiterführende Literatur [87, 88]).

Die zu untersuchende Strahlung wird von einer für den jeweiligen Wellenlängenbereich günstigen, polychromatischen Quelle Q (Wolframhalogenlampe, Globarstrahler) emittiert und auf eine Aperturblende A fokussiert. Das die Aperturblende passierende Licht wird kollimiert, durch ein Michelsoninterferometer M geleitet und auf die Probe P fokussiert. Eine geeignete Optik konzentriert die von der Probe transmittierte bzw. reflektierte Strahlung auf den Detektor D .

Der wichtigste mathematische Zusammenhang der FTIR Spektroskopie lautet unter idealen apparativen Verhältnissen

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)e^{i2\pi\nu\delta}d\delta \quad . \quad (2.4)$$

$B(\nu)$ steht für das Amplitudenspektrum des untersuchten Lichtes in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν (einschließlich aller Apparateeffekte). $I(\delta)$ ist die am Detektor gemessene Intensität in Abhängigkeit von der Position δ des beweglichen Interferometerarms (es gelte $\delta = 0$ bei verschwindender optischer Wegdifferenz im Interferometer). Im Fall $A(\delta) = 1$ wäre das Amplitudenspektrum $B(\nu)$ unmittelbar als Fouriertransformierte der Funktion $I(\delta)$ zu erhalten. Die Unmöglichkeit, beliebig große Werte von δ zu realisieren, erfordert für die praktische Anwendung die Einführung einer als Apodisationsfunktion $A(\delta)$ bezeichneten Größe mit folgenden Eigenschaften. Für $|\delta| > \delta_{\max}$ verschwindet der Funktionswert von A , in der Umgebung von Null nimmt A den Wert eins an. Das Transformationsresultat gemäß (2.4) ist das im Fall $A = 1$ erhaltene Resultat, gefaltet mit der Fouriertransformierten der Apodisationsfunktion. Für $A(\delta) = \theta_s(\delta) = \begin{cases} 1 & (-\delta_{\max}, \delta_{\max}) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$ wird

das Spektrum mit der Fouriertransformierten der symmetrischen Sprungfunktion $\mathcal{F}(\Theta_s) = 2\delta_{\max} \operatorname{sinc}(2\pi\nu\delta_{\max})$ gefaltet. Neben der symmetrischen Sprungfunktion (Boxcarfunktion) finden kompliziertere Funktionen $A(\delta)$ Verwendung mit dem Ziel, die ausgeprägten Nebenmaxima der sinc-Funktion auf Kosten der erreichbaren Auflösung zu unterdrücken. Die mit einer maximalen Verschiebung δ_{\max} des Interferometerspiegels bei Boxcarapodisation erreichbare Auflösung ergibt sich zu $\Delta\nu = \delta_{\max}^{-1}$.

Die in der Praxis der FTIR Spektroskopie erreichte Auflösung wird außer durch δ_{\max} in Verbindung mit der jeweils gewählten Apodisationsfunktion $A(\delta)$ wesentlich durch die Güte der Kollimation der in das Interferometer einfallenden Strahlung bestimmt. Soll bei einer gegebenen Wellenlänge ν eine Auflösung $\Delta\nu$ erzielt werden, beträgt die maximal tolerierbare Winkelabweichung von einem ideal kolimierten Strahl $\sqrt{\Delta\nu/\nu}$. Die wesentliche Ursache solcher Abweichungen von der idealen Kollimation liegt in der nichtverschwindenden Ausdehnung der Aperturblende. Für eine gegebene Aperturblende ergibt sich zu jeder Auflösung $\Delta\nu$ eine maximale Wellenzahl ν_{\max} , bei der die geforderte Auflösung gerade noch realisiert wird.

Das im Ergebnis der Transformation resultierende Spektrum (Einkanalspektrum) enthält eine Reihe apparativer Einflüsse wie die Strahler- und Detektorcharakteristik sowie das Transmissionsverhalten der Spektrometeroptik. Für eine Absorptionsanalyse werden deshalb nacheinander zwei Einkanalspektren $I(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ mit und ohne Probe im Strahlengang registriert. Die Bildung $\log I_0/I$ ergibt die übliche Darstellung des Absorptionsspektrums in Einheiten der Extinktion (absorbance units).

Die FTIR Spektroskopie erlaubt die Aufklärung chemischer Strukturen sowie mit gewissen Einschränkungen die Bestimmung von Konzentrationen. Im Gegensatz zu anderen Analyseverfahren besitzt die IR Spektroskopie keine Oberflächensensitivität in der Größenordnung der bei der Plasmabehandlung von Polymeroberflächen erwarteten Wechselwirkungstiefe. Um dennoch Oberflächeneffekte von Volumeneigenschaften trennen zu können, ist es zweckmäßig, Dünnschichtproben zu untersuchen. Die hierfür entwickelten Präparations- und Analysetechniken werden in Kapitel 3 behandelt.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Das Prinzip der XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) besteht in der Bestrahlung einer Probe mit Röntgenstrahlung (meist Mg K_α oder Al K_α) und Auswertung der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen [89]. Das spezielle Problem der XPS Analyse von Polymeren wird in [79, 80, 90] behandelt.

Die kinetische Energie der Photoelektronen KE berechnet sich nach der Beziehung $KE = h\nu - BE - \phi - S$. Hierbei bedeuten $h\nu$ die Energie des einfallenden Photons, BE die Bindungsenergie des Elektrons, ϕ eine Apparatfunktion des Spektrometers und S das Aufladungspotential der Probe. Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen ist charakteristisch für die zugehörigen chemischen Elemente. Die Bindungsenergie und damit die kinetische Energie der Photoelektronen hängt vom chemischen Bindungszustand des Atoms ab. Dies gilt sowohl für Photoelektronen aus Valenzbändern als auch für solche aus inneren Schalen (core levels).

Core level Spektren erlauben bei Kenntnis der Photoionisationsquerschnitte eine Quantifizierung der atomaren Zusammensetzung der Probe. Verschiebungen der Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Bindungszustand des Atoms (typisch einige eV) gestatten Rückschlüsse auf die chemische Struktur.

Valenzbandspektren zeigen im Prinzip eine höhere Sensitivität bzgl. der vorliegenden Struktur [90]. Wegen des größeren experimentellen Aufwandes (geringere Intensität), aber auch in Anbetracht der aufwändigen Interpretation existieren nur wenige Arbeiten zur Valenzbandphotoelektronenspektroskopie an Polymeren [66].

Die Analysentiefe der XPS wird durch die Austrittstiefe der Photoelektronen bestimmt. Diese hängt von der Elektronenenergie und damit von der Energie der Röntgenstrahlung ab und beträgt für ein typisches XPS Experiment an Polymerproben bei senkrechtem Austritt 3...10 nm [79]. Über die Variation der anregenden Strahlung können Aussagen zum Tiefenprofil einzelner Strukturen gewonnen werden. Bei schrägem Austritt der Photoelektronen vermindert sich die Analysentiefe, was ebenfalls zur Aufnahme von Tiefenprofilen ausgenutzt werden kann (angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy, ARXPS [65]).

Ein Problem bei der XPS Analyse nichtleitender Materialien besteht in der Aufladung der Probe mit der Emission von Photoelektronen. Dies hat neben einer Linienverbreiterung die Verschiebung des gesamten Spektrums um den zunächst unbekanntem Betrag S zur Folge. Im Fall der XPS Analyse von Polymeren kann die Aufladung weitgehend vermieden werden, indem die Probe als dünner Film auf einem gut leitenden Substrat präpariert wird. Die verbleibende Aufladung von typischerweise einigen Volt kann bei der Auswertung über einen Referenzpeak bekannter Position berücksichtigt werden.

Eine weitere Fehlerquelle bei der XPS Analyse von Polymeren besteht in einer möglichen chemischen oder strukturellen Veränderung der Probe infolge der Röntgenbestrahlung. Beamson [90] gibt für eine große Zahl von Substanzen einen "degradation index" an. Der Index beschreibt die Zerstörung der Polymerstruktur in Prozent nach 500 Minuten Bestrahlung durch eine Quelle mit 1.4 kW Leistungsaufnahme und liegt typischerweise im Bereich unterhalb 10 %. Besonders geringe Indices zeigen aromatische Polymere wie Polystyren. Extrem große Werte werden bei halogenhaltigen Polymeren erreicht.

2.3 Chemische Derivatisierung

Das Ziel von Derivatisierungsreaktionen [80, 89, 91] ist eine verbesserte Interpretierbarkeit der Resultate verschiedener oberflächenanalytischer Verfahren. Das Problem bei der Untersuchung plasmamodifizierter Polymeroberflächen mit XPS oder IR spektroskopischen Methoden besteht in der gegenseitigen Überlappung unterschiedlicher Peaks. Zur Derivatisierung einer solchen Oberfläche wird diese mit einer Substanz behandelt, die selektiv mit einzelnen funktionalen Gruppen reagiert. Die so markierten Gruppen rufen charakteristische Effekte sowohl im XPS als auch im IR Spektrum hervor, was idealerweise eine zweifelsfreie Identifizierung und ggf. Quantifizierung der derivatisierten Spezies gestattet.

Häufig wird durch Einführung von Atomen mit hohem Photoionisationsquerschnitt bzw. von Strukturen mit hohem molarem Extinktionskoeffizienten neben der verbesserten Identifizierbarkeit der jeweiligen funktionalen Gruppe eine Steigerung der Empfindlichkeit des analytischen Verfahrens erreicht.

Es existiert jedoch eine Reihe unerwünschter Nebeneffekte beim Nachweis funktionaler Gruppen an Polymeroberflächen mittels Derivatisierung. Diese können zum Teil durch eine sorgfältige Wahl des Reaktanten sowie der Reaktionsbedingungen unterdrückt werden. An erster Stelle wäre in diesem Zusammenhang die eingeschränkte Selektivität der Reaktion bzgl. der zu untersuchten funktionalen Gruppe zu nennen. Die Selektivität ist im Fall gängiger Derivatisierungsreaktionen aus Untersuchungen an entsprechenden Modellpolymeren bekannt [79]. Liegt eine eingeschränkte Selektivität vor, muß das Resultat als summarisch für die betreffenden funktionalen Gruppen interpretiert oder die Präsenz bestimmter Strukturen aus anderen Betrachtungen heraus ausgeschlossen werden.

Wird die Derivatisierung mit einem flüssigen oder gelösten Reaktanten ausgeführt, kann es an fest–flüssig–Grenzfläche zur Begünstigung der Migration funktionaler Gruppen in die Tiefe des Polymers kommen [92, 93]. Im Fall der XPS besteht die Gefahr des Abtransportes der zu detektierenden Spezies aus dem der Analyse zugänglichen Tiefenbereich. Schließlich kann durch den direkten Lösungsmittelkontakt ein unerwünschter Materialabtrag von der Polymeroberfläche erfolgen.

Aufgrund der angeführten Vorbetrachtungen erscheinen die folgenden zwei Kriterien für die Auswahl von Derivatisierungsreaktionen sinnvoll:

- Beschränkung auf einfache, in der Literatur gut dokumentierte Reaktionen. Probleme aufgrund fehlender oder unzuverlässiger Angaben zur Selektivität werden weitgehend ausgeschlossen.
- Beschränkung auf Gasphasenreaktionen. Diese Forderung resultiert insbesondere aus der Möglichkeit, Gasphasenderivatisierungen *in situ* zwischen Plasmabehandlung und Diagnostik von Polymerproben einzufügen.

Nahezu alle Publikationen zur Gasphasenderivatisierung plasmabehandelter Polymeroberflächen sind auf die verbesserte Interpretierbarkeit von XPS Spektren gerichtet. Entsprechend wurde die Auswahl der Reaktanten unter besonderer Berücksichtigung hoher Photoionisationsquerschnitte getroffen. Trotzdem erscheint eine Reihe gut dokumentierter Derivatisierungsreaktionen als brauchbar aus der Sicht der Infrarotspektroskopie.

2.4 Ellipsometrie

Bei ellipsometrischen Messungen wird die Änderung des Polarisationszustandes bei der Reflexion von Licht an einer Grenzfläche bzw. an einem Schichtsystem erfaßt. Die Meßgrößen der Ellipsometrie Δ und Ψ (Phasenverschiebung und Tangens des Amplitudenverhältnisses des senkrecht bzw. parallel polarisierten Teils der einfallenden Welle) sind über die Beziehung $\tan \Psi e^{i\Delta} = R_p/R_s$ mit den komplexen Reflexionskoeffizienten des Schichtsystems für senkrecht bzw. parallel polarisiertes Licht verknüpft. R_p und R_s ihrerseits sind Funktionen aller das Schichtsystem charakterisierender Dicken d_i , der Brechungsindices \hat{n}_i , der eingestrahlten Wellenlänge λ und des Einfallswinkels ϕ .

Analytische Lösungen für einen Satz $\{\hat{n}_i, d_i\}$ existieren nur für einfache Systeme. Die Eindeutigkeit der Lösung bzgl. $\{\hat{n}_i, d_i\}$ kann teilweise durch Messung bei mehreren Wellenlängen (Spektraellipsometrie) und/oder bei mehreren Einfallswinkeln erreicht werden. Ist eine analytische Lösung nicht möglich, können die gesuchten $\{\hat{n}_i, d_i\}$ mittels iterativer

Verfahren bestimmt werden. Die Annahme einer vorgegebenen Dispersionsrelation für einzelne Schichten ist dabei von Vorteil (Cauchyfit).

Die Ellipsometrie kann zur Schichtdickenbestimmung an dünnen Polymerfilmen auf Metallsubstraten bekannter optischer Eigenschaften [94, 95], aber auch zum Studium von Plasmamodifizierungs- und Plasmaabscheidungsprozessen eingesetzt werden [96, 97]. Im Ergebnis der Plasmabehandlung einer dünnen Polymerschicht wird der oberflächennahe Bereich im Brechungsindex verändert. Für die Lösung der ellipsometrischen Gleichungen kann im einfachsten Fall der modifizierte Polymerfilm als Zweischichtsystem angesetzt werden. Die Separation der Dicke einer nahezu transparenten Schicht von ihrem Brechungsindex ist im Rahmen iterativer Verfahren häufig problematisch. Durch sorgfältige Wahl der Meßbedingungen (Substratmaterial, Wellenlängenbereich, Einfallswinkel) kann jedoch die Empfindlichkeit der ellipsometrischen Meßgrößen bzgl. \hat{n} und d der Schicht verbessert werden [96].

2.5 Weitere Verfahren

Die untenstehende Tabelle enthält eine Auswahl weiterer Verfahren zur Diagnostik plasmamodifizierter Polymeroberflächen. Die Literaturzitate verweisen auf Übersichtsdarstellungen bzw. auf repräsentative Applikationen.

Verfahren	Besonderheiten
Kontaktwinkelmessung [98, 99]	Bestimmung der Oberflächenspannung, sensitiv im Bereich einer Monolage, einfache Instrumentierung, Interpretation aufwendig
<u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscopy (AFM) [100, 101]	Darstellung der Oberflächentopologie auf der Skala von μm bis nm
<u>t</u> ime <u>o</u> f <u>f</u> light <u>s</u> econdary <u>i</u> on <u>m</u> ass spectroscopy (TOF-SIMS) [68, 102]	sensitiv im Bereich von nm, Gewinnung von Strukturinformation und Bestimmung von Tiefenprofilen möglich, Nachweisempfindlichkeit im ppm-Bereich
UV raman spectroscopy [103]	Nachweis von Strukturen hoher Polarisierbarkeit aber geringer Polariät, Problem Fluoreszenz
electron induced vibrational spectroscopy [79, 81]	Anregung molekularer Schwingungsübergänge, Analogie zur IR/Ramanspektroskopie, sensitiv im Bereich von Monolagen
<u>p</u> hoto <u>a</u> coustic spectroscopy (PAS) [81, 104]	Anregung molekularer Schwingungsübergänge, sensitiv im Bereich von Submonolagen, Möglichkeit zur Analyse irregulär geformter Proben

Kapitel 3

Entwicklung spezieller Verfahren zur in situ FTIR Analyse

3.1 ATR-Spektroskopie

3.1.1 Physikalische Grundlagen und Grenzen

Grundlage dieses Verfahrens ist der Effekt der abgeschwächten Totalreflexion (attenuated total reflection, ATR [105]). Die ATR Spektroskopie ermöglicht die Charakterisierung vieler Proben, deren Untersuchung mit einfachen Reflexions- oder Transmissionstechniken aus den unterschiedlichsten Gründen nicht möglich ist.

Totalreflexion liegt vor, wenn Licht auf die Grenzfläche vom optisch dichteren Medium (Brechungsindex n_1) zum optisch dünneren Medium (Brechungsindex n_2) unter einem Einfallswinkel $\Theta > \Theta_c$ mit $\Theta_c = \sin^{-1} n_2/n_1$ fällt. Der aus dem Snellniusschen Brechungsgesetz resultierende Winkel zwischen transmittiertem Strahl und Grenzflächennormale erreicht für $\Theta = \Theta_c$ den Wert $\pi/2$ und ist für $\Theta > \Theta_c$ komplex. Aus den Maxwell'schen Gleichungen folgt, daß an einer total reflektierenden Grenzfläche die Amplitude des elektrischen Feldes im Medium 1 ein stehendes Wellenfeld ausbildet, während im Medium 2 eine mit wachsendem Abstand z vom Interface exponentiell abklingende Amplitude des elektrischen Feldes E vorliegt (Abb. 3.1 links). Es gilt

$$E = E_0 e^{-z/d_p} \quad \text{mit} \quad d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \Theta - (n_2/n_1)^2}} \quad . \quad (3.1)$$

Hierbei steht d_p für die Eindringtiefe der Welle in das Medium 2 und λ_1 für die Wellenlänge im Medium 1. Die Eindringtiefe d_p ist proportional zur Wellenlänge der verwendeten Strahlung und steigt mit Annäherung an Θ_c drastisch an. Für feste λ_1 und Θ wächst d_p mit Annäherung der Brechungsindices n_1 und n_2 (index matching).

Im Fall fehlender Absorption im Medium 2 verschwindet im Zeitmittel die z -Komponente des Pointingvektors am Interface. Es gibt im zeitlichen Mittel keinen Energietransport über die Grenzfläche. Für ein absorbierendes Medium 2 gilt diese Aussage nicht. Einer an der Grenzfläche zum Medium 2 reflektierten Welle wird Energie entzogen,

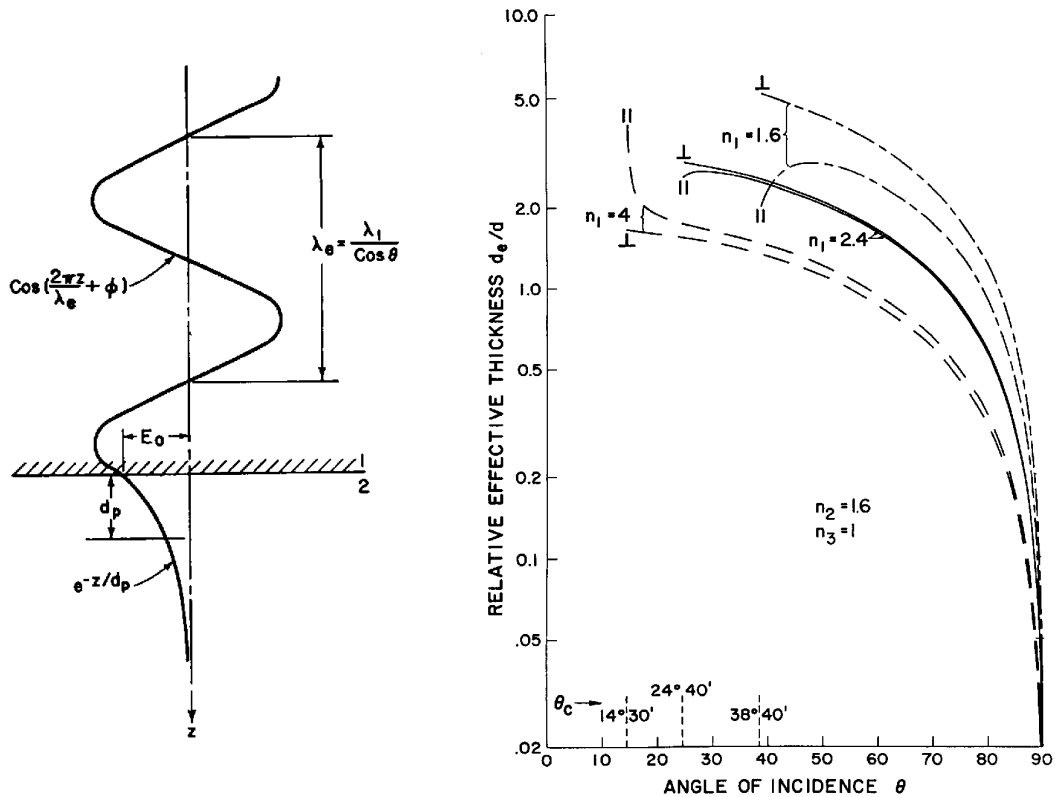


Abbildung 3.1: ATR Spektroskopie: stehendes Wellenfeld an einer totalreflektierenden Grenzfläche und effektive Schichtdicke einer Dünnschichtprobe ($n_2 = 1.6$) in Abhängigkeit von n_1 , Θ sowie der Polarisation der einfallenden Strahlung nach [105].

welche jedoch nicht in die Tiefe des Mediums 2 transmittiert sondern unmittelbar im Einflußbereich der evaneszenten Welle absorbiert wird. Es liegt abgeschwächte Totalreflexion vor.

Das Phänomen der abgeschwächten Totalreflexion findet vielfältige Anwendung in der Spektroskopie. Die ATR Spektroskopie ist prädestiniert zum Studium von Grenzflächen- und Adsorptionseffekten sowie zur Untersuchung von Dünnschichten und oberflächennahen Bereichen massiver, nicht transparenter Materialien. Neben molekularen Schwingungsübergängen können in geeignet präparierten Systemen auch Oberflächenplasmonen gezielt angeregt werden (Oberflächenplasmonenspektroskopie [106, 107], Anwendung auf plasmamodifizierte Polymeroberflächen [108]).

Eine ATR Messung ist wesentlich durch die effektive Dicke d_e der Probe (Medium 2) charakterisiert. Die effektive Dicke ist per Definition gleich der Dicke einer in Transmission untersuchten Probe aus gleichem Material mit gleichstarker Absorption.

Für massive Proben hängt die effektive Dicke d_e unter anderem von der Eindringtiefe d_p ab. Wegen $d_p = d_p(\lambda)$ variiert d_e und damit der Kontrast der erhaltenen Spektren mit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Dies führt insbesondere für Einfallswinkel in

der Nähe des kritischen Winkels Θ_c zur Deformation und Verschiebung von Spektrallinien [109].

Ist das absorbierende Medium 2 eine dünne Schicht mit $d \ll d_p$ und schließt sich hieran ein absorptionsfreies Medium 3 mit $n_3 = 1$ an, hängt die effektive Dicke der Probe nicht von d_p und nicht von der Wellenlänge ab. Es sei angemerkt, daß die effektive Dicke d_e im Sinne der obigen Definition verschieden von der geometrischen Schichtdicke d ist. In Abhängigkeit von der Polarisation der einfallenden Strahlung folgt die effektive Dicke den folgenden Beziehungen (es steht n_{21} für n_2/n_1 usw.):

$$d_{e\perp} = \frac{4 n_{21} d \cos \Theta}{1 - n_{31}^2} \quad (3.2)$$

$$d_{e\parallel} = \frac{4 n_{21} d \cos \Theta}{1 - n_{31}^2} \frac{(1 + n_{32}^4) \sin^2 \Theta - n_{31}^2}{(1 + n_{31}^2) \sin^2 \Theta - n_{31}^2} \quad (3.3)$$

Für niedrigbrechende Medien 1 und $\Theta \rightarrow \Theta_c$ ergeben sich große effektive Dicken, welche in extremen Fällen die geometrische Schichtdicke um eine Größenordnung übertreffen. Abbildung 3.1 rechts illustriert mit dem Kurvenpaar $n_1 = 2.4$ eine experimentelle Situation, die der im folgenden Abschnitt beschriebenen weitgehend entspricht. Ein deutlicher Einfluß der Polarisation auf den Wert von d_e besteht nur in der unmittelbaren Umgebung von Θ_c .

Unabhängig von den oben erläuterten Einflußgrößen ist durch eine Erhöhung der Anzahl der Reflexionen eine Vervielfachung von d_e möglich. Durch geeignete Wahl von Geometrie und Material des als internal reflection element (IRE) bezeichneten Mediums 1 kann den speziellen Anforderungen des jeweiligen Meßproblems Rechnung getragen werden.

3.1.2 Experimentelle Realisierung der in situ Analyse

Eine wesentliche Fragestellung bei der experimentellen Realisierung des ATR Verfahrens ist die Wahl von Material und Geometrie des IRE. Bezüglich des Materials fiel die Entscheidung zugunsten von Chalcogenidglas [110]. Chalcogenidgläser bestehen aus Arsen, Germanium oder Antimon, kombiniert mit Elementen der sechsten Hauptgruppe wie Schwefel, Selen oder Tellur (Chalcogene). Die bekannteste binäre Struktur ist das Ge-Se-Glas. Chalcogenidgläser zeichnen sich durch gute Transparenz im mittleren Infrarot (MIR) aus. Diese wird lediglich durch schwer vermeidbare Verunreinigungen, insbesondere durch Sauerstoff, beeinträchtigt. Der teilweise Austausch von Germanium oder Selen durch Antimon oder Tellur unterdrückt derartige Absorptionen. Der Austausch von Germanium und Selen kann jedoch nicht in beliebigem Maße erfolgen, da nur bei bestimmten Mischungsverhältnissen glasbildende Systeme vorliegen. Insbesondere die Neigung zur Kristallisation bei höheren Temperaturen begrenzt die Wahl des Mischungsverhältnisses.

Zur Erreichung der angestrebten experimentellen Zielstellungen waren IRE erforderlich, die einerseits eine hohe Transparenz im MIR aufweisen und andererseits stabil gegen mechanische und chemische Einflüsse sind. Das gewählte Material, Chalcogenidglas Schott IRG100 [111], erfüllt die genannten Forderungen.

- hohe Transparenz zwischen $0.9 \mu\text{m}$ und $12 \mu\text{m}$ (830 cm^{-1} und 11000 cm^{-1})
- stabil gegen Wasser, Säuren und organische Lösungsmittel

- Härte wie herkömmliches Glas
- Brechungsindex im MIR $n = 2.6$

Über die Wahl der geometrischen Form der IRE können Einfallswinkel und Zahl der internen Reflexionen festgelegt werden. Eine umfassende Diskussion der möglichen Geometrien für IRE findet sich in [105]. Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden IRE mit einem festem Einfallswinkel von 45° in der Form von Parallelepipeden ($54 \times 20 \times 1.5$ mm) hergestellt. Die resultierende Zahl von Reflexionen beträgt 34.

Der IRE befindet sich mit einer Stirnfläche im Strahlengang des Spektrometers (Abb. 3.2). Über zwei Hilfsspiegel wird der versetzte Strahlengang auf die optische Achse des Spektrometers zurückgeführt. Wichtig ist hierbei, daß alle aus dem IRE austretenden Strahlen durch die Optik des Spektrometers auf den Detektor fokussiert werden. Dies ist unter Verwendung planer Hilfsspiegel nicht zu erreichen, da der IRE strahlenoptisch betrachtet ein astigmatisches Bauelement ist. Bündel senkrecht zur Ebene des IRE erfahren (im Grenzfall eines sehr dünnen IRE) einen Fokustransfer von Stirnfläche zu Stirnfläche. Bündel parallel zur Ebene des IRE sehen diesen lediglich als höherbrechendes Medium. Die resultierenden Foki für Bündel senkrecht und parallel zur Ebene des IRE fallen nicht zusammen. Abweichend zu vielen kommerziellen ATR Einheiten wurde einer der Hilfsspiegel zylindrisch statt plan ausgeführt, was zu einer verbesserten Strahlvereinigung am Detektor führt. Neben dem oben diskutierten Effekt existieren noch weitere Quellen für eine verminderte Güte der Strahlvereinigung am Detektor [105]. Nicht alle können mit einfachen Mitteln ausgeschlossen werden. Bei sorgfältiger Justierung der ATR Anordnung ist jedoch eine akzeptable Signalstärke am Detektor erreichbar.

Im Hinblick auf die experimentellen Zielstellungen zur Diagnostik der Modifizierung von Polymeroberflächen im Niederdruckplasma wurde der oben beschriebene Dünnschichtfall des ATR Verfahrens genutzt.

Polymerschichten mit $d_p \gg d$ wurden direkt auf den IRE präpariert (s. S. 53). Die Schichten können anschließend von der freiliegenden Seite her modifiziert und von der gegenüberliegenden Seite her analysiert werden. Eine solche Vorgehensweise gestattet im Gegensatz zum herkömmlichen ATR Verfahren die Beibehaltung eines festen Verbundes zwischen Probe und IRE während der Messung und Modifizierung. Dies ist eine entscheidende Voraussetzung für hochempfindliche reproduzierbare Analysen.

Um Plasmabehandlung und Diagnostik der Modifizierungseffekte ohne zwischenzeitliches Belüften der Probe zu ermöglichen, war der beschichtete IRE auf geeignete Weise in eine Vakuumkammer zu integrieren. Da die komplette ATR Anordnung einschließlich Vakuumsystem im Probenraum des IFS66 Platz finden mußte, wurde eine besonders einfache Lösung für die Vakuumanbindung des IRE gewählt (Abb. 3.2). Die Vakuumkammer besitzt eine ovale, mit einem Vitonring gedichtete Öffnung in den Abmessungen des IRE. Beim Evakuieren der Kammer wird nun der IRE mit der beschichteten Seite an den Vitonring angesaugt. Die Kammer ist entsprechend den optischen Erfordernissen im Strahlengang des Spektrometers justierbar. Die gespeiste Elektrode zur Erzeugung des HF Niederdruckplasmas befindet sich hinter dem IRE, die gegenüberliegende Seite der Kammer ist geerdet. Die Isolation erfolgt über einen Glaszylinder.

Der Vorteil dieser einfachen Konstruktion einer *in situ* ATR Anordnung besteht darin, daß keine optischen Fenster zum Ein- bzw. Austritt der IR Strahlung benötigt werden.

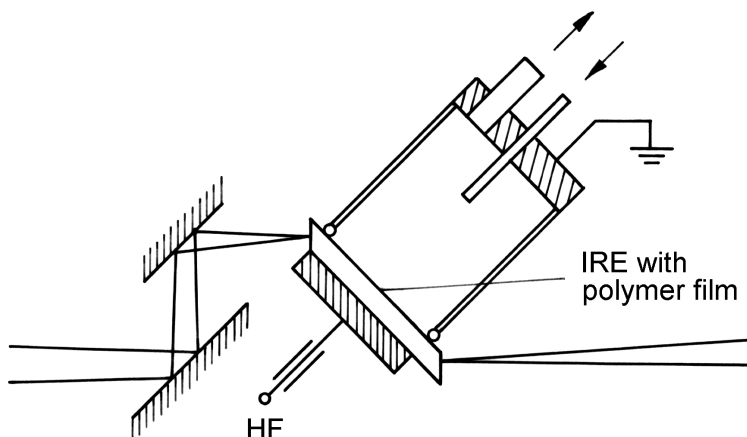


Abbildung 3.2: Prinzipskizze der *in situ* ATR Anordnung.

Ein Nachteil ist in dem stets vorhandenen Beitrag des Vitonrings zu den gemessenen Einkanalspektren zu sehen. Mit einer geeigneten Meßstrategie kann dieser jedoch wirksam aus den Resultatspektren eliminiert werden.

Nach Einsetzen des beschichteten IRE wird die Vakuumkammer evakuiert und der Prozeßdruck der geplanten Plasmabehandlung eingestellt. Es folgen die Aufnahme des Hintergrundspektrums I_0 , das Zünden des Plasmas sowie die Aufnahme des Vordergrundspektrums I , wobei der Prozeßdruck weiterhin aufrechterhalten wird. Aus beiden Messungen wird analog zur Berechnung eines Absorptionsspektrums das Resultatspektrum der Plasmamodifizierung gewonnen. Dieses enthält nur noch die während des Experiments eingetretenen Änderungen im Absorptionsverhalten der Probe. Da der Andruck zwischen IRE und Vitonring während der Messungen unverändert bleibt, ist eine vollständige Kompensation aller Beiträge des Vitonrings im Resultatspektrum gewährleistet.

Mit $n_1 = 2.6$, $n_2 = 1.5$ und $n_3 = 1$ resultiert aus den Beziehungen 3.2 bzw. 3.3 (S. 45) für die Größe d_e/d ein Wert von ≈ 1.9 . Die Zahl der Reflexionen an dem mit dem Plasma in Kontakt befindlichen Teil des IRE beträgt 13. Der Empfindlichkeitsgewinn der Anordnung gegenüber dem Transmissionsexperiment an einer freistehenden Probe gleicher Dicke ergibt sich zu ≈ 25 .

Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit wäre durch eine Erhöhung der Zahl der wirksamen Reflexionen im IRE vorstellbar. Voraussetzung dafür ist, daß weder die Eigenabsorptionen des IRE noch die der aufgebrachtten Schichten die Intensität der einfallenden Strahlung zu stark schwächen. Eine Betrachtung der Einkanalspektren der hier verwendeten beschichteten IRE läßt erkennen, daß für Chalcogenidglas und Schichtdicken im Bereich einiger 10 nm sowohl eine Vergrößerung der Zahl der wirksamen Reflexionen als auch eine Verlängerung des optischen Weges im IRE problemlos möglich ist.

ATR Anordnungen mit einer hohen Zahl wirksamer Reflexionen können u. a. durch die Verwendung geeigneter IR transparenter Fasern als IRE realisiert werden. Chalcogenid-

glasfasern mit hinreichend hoher Transparenz und hoher mechanischer, thermischer und chemischer Widerstandsfähigkeit werden inzwischen von mehreren Herstellern angeboten [112].

Im Gegensatz zu einer fixen Anordnung parallelepipedförmiger IRE im Bereich der Elektroden können faserförmige IRE nahezu beliebig im Entladungsraum plaziert werden. Das ermöglicht u. a. die Untersuchung des Übergangs von der Polymermodifizierung im direkten Kontakt mit dem Plasma hin zu den Bedingungen einer Downstreamapparatur. Die sich am Ort der elektrisch isolierenden faserförmigen Probe im Plasma einstellenden Potentialverhältnisse prädestinieren eine solche Anordnung zum Studium der Modifizierung von Fasern und Geweben im Niederdruckplasma.

3.2 Reflexions–Absorptions–Spektroskopie

3.2.1 Physikalische Grundlagen und Grenzen

Eine weitere Möglichkeit zur spektroskopischen Untersuchung dünnster Schichten bietet die Infrarot–Reflexions–Absorptions–Spektroskopie (IRRAS) [113]. Auf eine hochreflektierende Metalloberfläche wird die IR absorbierende Schicht des zu untersuchenden Materials aufgebracht. An diesem System wird die Strahlung des IR Spektrometers reflektiert. Der weitaus größte Teil des Lichtes tritt in die Dünnschicht ein, wird an der Metalloberfläche reflektiert und verläßt die Schicht wieder. Ein kleiner Teil wird von der Schicht absorbiert. Weitere kleine Anteile treten in das Substrat ein oder werden von der Oberfläche der Schicht reflektiert. Ein IRRAS Spektrum entspricht unter typischen Meßbedingungen der vorliegenden Arbeit praktisch dem Transmissionsspektrum der untersuchten Substanz [114]. Im Gegensatz zu Transmissionsuntersuchungen an freitragenden Filmen kann man für IRRAS Experimente Dünnschichten bis herab zu wenigen nm Dicke präparieren.

Durch die Ausbildung stehender Wellen bei der Reflexion an einem metallischen Medium sind die Verhältnisse bei der Reflexions–Absorptions–Spektroskopie grundlegend verschieden von denen bei der Durchstrahlung eines freitragenden Films. Nahe der Oberfläche des Metalls bildet sich infolge der hohen Leitfähigkeit dieses Mediums ein Knoten des elektrischen Feldes. Ist die Dicke der zu untersuchenden Schicht viel kleiner als die Wellenlänge der verwendeten IR-Strahlung ($d \ll \lambda$), resultiert i. a. wegen der Nähe des Wellenknotens nur eine äußerst schwache Absorption im Vergleich zum Fall eines freitragenden Films. Theoretische Untersuchungen zum Reflexionsvermögen eines mit einer absorbierenden Dünnschicht bedeckten Metallspiegels [115] zeigen, daß der beschriebene Effekt durch geeignete Wahl von Material und Geometrie unterdrückt werden kann.

Die optischen Eigenschaften einer IRRAS Anordnung werden wesentlich durch das Zusammenspiel von Einfallswinkel und resultierendem Phasensprung an der Metalloberfläche bestimmt. Abbildung 3.3 veranschaulicht die geometrischen Verhältnisse. Während bei Senkrecht polarisation für alle Einfallswinkel die Wechselwirkung der Strahlung mit der absorbierenden Dünnschicht praktisch verschwindet (Abb. 3.3 unten links), existiert ein nichtverschwindendes Absorptionsvermögen für nahezu streifenden Einfall und Parallel polarisation (Abb. 3.3 unten rechts). Ein Maximum des Absorptionsvermögens wird bei ca. 88° erreicht.

Mit einem Einfallswinkel von 75° werden typischerweise noch 30% des Maximalwertes erzielt. Die optischen Konstanten n_3 und k_3 des Metalls (typische Werte sind $n_3 = 3 \dots 6$ und $k_3 = 10 \dots 30$) beeinflussen das Absorptionsvermögen nur im Fall von Einfallswinkeln sehr nahe beim Maximalwert von 88° . Eine wichtige Feststellung im Hinblick auf die Vergleichbarkeit von Transmissions– und Reflexions–Absorptionsspektren besteht darin, daß für $d \ll \lambda$ die Änderung des Reflexionsvermögens im IRRAS Experiment $\Delta R = (R_0 - R)/R_0$ beim Aufbringen einer absorbierenden Dünnschicht proportional zur Schichtdicke sowie proportional zu k_2 ist (R_0, R Reflexionsvermögen ohne bzw. mit Schicht).

Zum Abschluß der theoretischen Betrachtungen soll die Effizienz eines IRRAS Experiments im Vergleich mit einem Transmissionsexperiment quantifiziert werden. Neben dem exakten Zugang [115, 116] sind Näherungslösungen für sehr gut reflektierende Metalle

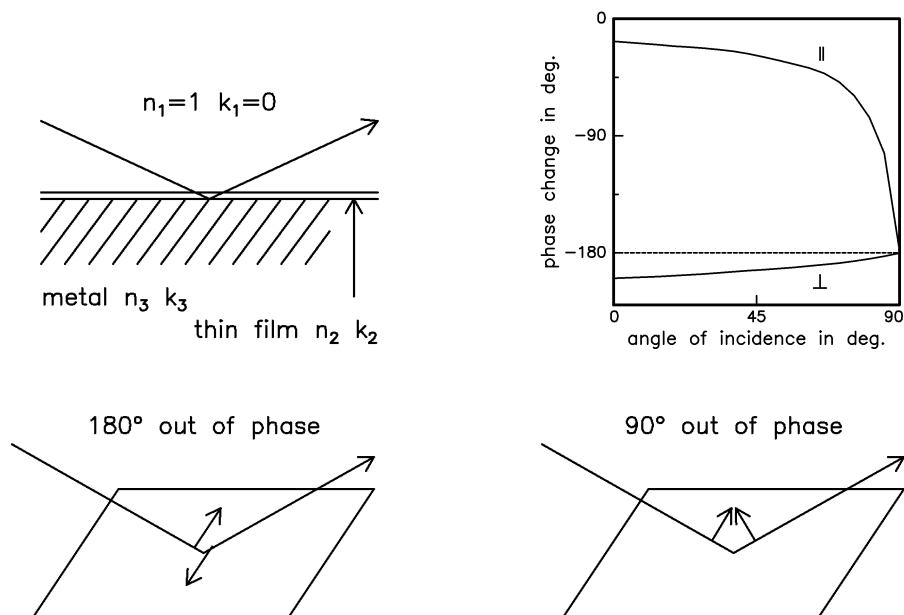


Abbildung 3.3: Geometrische Verhältnisse beim IRRAS Verfahren nach [115].

und Einfallswinkel kleiner als 80° bekannt. Mit Hinblick auf die in folgenden beschriebene Apparatur soll hier das Resultat der Näherungslösung [113, 117] diskutiert werden. Die Änderung des Reflexionsvermögens im IRRAS Experiment beim Aufbringen einer absorbierenden Dünnschicht folgt der Beziehung

$$\Delta R = \frac{R_0 - R}{R_0} = \frac{4 \sin^2 \phi}{n_2^3 \cos \phi} \frac{4\pi k_2}{\lambda} d = \frac{4 \sin^2 \phi}{n_2^3 \cos \phi} \alpha d \quad (3.4)$$

Zum Vergleich wird ein Transmissionsexperiment an einem gleichstarken, freitragenden Film betrachtet. Es gilt das Lambertsche Absorptionsgesetz $I/I_0 = e^{-\alpha d}$. Die in typischen IRRAS Experimenten dieser Arbeit analysierten Schichten genügen der Forderung an einen schwachen Absorber $\alpha d \ll 1$. Das Absorptionsgesetz kann in diesem Fall näherungsweise durch $\Delta I = (I_0 - I)/I_0 \approx \alpha d$ ersetzt werden. Aus dem Vergleich des letzten Ausdrucks mit (3.4) folgt unmittelbar das Verhältnis des Absorptionsvermögens einer dünnen Schicht in einem IRRAS Experiment zu dem in einem Transmissionsexperiment.

$$\frac{\Delta R}{\Delta I} = \frac{4 \sin^2 \phi}{n_2^3 \cos \phi} \quad (3.5)$$

3.2.2 Experimentelle Realisierung der *in situ* Analyse

Der Aufbau einer *in situ* IRRAS Anordnung (Abb. 3.4) zur Verwendung im Probenraum des FTIR Spektrometers IFS66 mußte so konzipiert werden, daß die vom Spektrometer vorgegebene Strahldivergenz (je nach gewählter Aperturblende bis zu 1°) tolerierbar bleibt. Die Konstruktion einer IRRAS Anordnung für den optimalen Wert des Einfallswinkels von

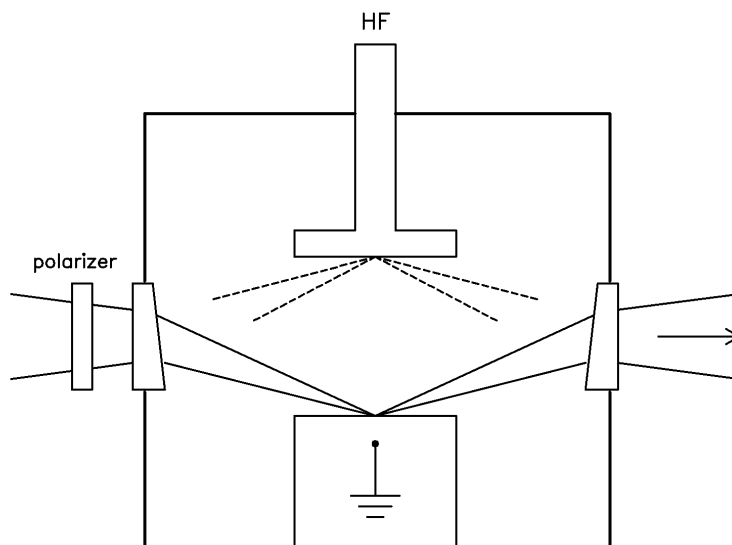


Abbildung 3.4: Prinzipskizze der *in situ* IRRAS Anordnung. Der durch Drehen der Prismen um die optische Achse realisierbare Strahlengang über die gespeiste Elektrode ist mit - - - angedeutet.

88° war somit ohne eine Parallelisierung des Spektrometerstrahlengangs im Bereich des Probenraumes nicht möglich. Der Einführung zusätzlicher optischer Baugruppen und damit komplizierterer Strahlengänge stand das begrenzte Platzangebot im Probenraum entgegen. Ein akzeptabler Kompromiß bestand in der Wahl eines Einfallswinkels von 75°, was zur Verminderung des Absorptionsvermögens der zu untersuchenden Schicht auf ca. 30% des Maximalwertes führt [115]. Mit $n_2 = 1.5$ erhält man aus (3.5) $\Delta R/\Delta I = 4.3$ (vergl. S. 47: ATR Anordnung 25).

Die IRRAS Anordnung wurde in eine Vakuumkammer aus Edelstahl auf Basis eines Doppelkreuzstücks integriert. Dies ermöglicht eine Polymermodifizierung mit anschließender IR spektroskopischer Analyse ohne zwischenzeitliches Belüften. Die Kammer enthält zwei parallele Elektroden. Im oberen Teil befindet sich die HF gespeiste, im unteren Teil die geerdete Elektrode. Aufgrund der Tatsache, daß die metallische Kammerwand ebenfalls auf Erdpotential liegt, ist die beschriebene Elektrodenanordnung elektrisch stark unsymmetrisch im Sinne von Abb. 1.2 (S. 19). Die Konsequenzen bestehen in der Konzentration der Plasmaanregung auf den Raum vor der gespeisten Elektrode und bei HF Einkopplung mit Trennkapazität in der Ausbildung von self bias Potentialen (Abb. 1.3, S. 20).

Die Probe kann wahlweise auf der gespeisten oder der geerdeten Elektrode plaziert werden. Die notwendige Strahlablendung um 15° wird durch prismatische Kammerfenster aus Chalcogenidglas IRG100 [111] erreicht, die je nach gewünschtem Strahlengang um 180° um die optische Achse des Spektrometers gedreht werden können. Ein Vorzug der gewählten einfachen optischen Anordnung (Strahlablendung durch prismatische Kam-

merfenster) besteht darin, daß die Verlängerung des Strahlengangs infolge Ablenkung und Reflexion an der Probe keinen wesentlichen Einfluß auf die Güte der Fokussierung am Detektor hat. Die Verlängerung des Strahlengangs wird über die Fokusverschiebung durch Einführung hochbrechender Fenster großer Dicke weitgehend kompensiert. Große resultierende Signale am Detektor gestatten die Wahl kleiner Aperturblenden, was dem eingangs erwähnten Problem großer Strahldivergenzen entgegenwirkt. Ebenfalls wesentlich für eine optimale Fokussierung des IR Strahls auf den Detektor ist die Anpassung der Elektrodenposition an die Dicke der verwendeten Probe. Der für IRRAS Messungen notwendige Polarisator ist mit Rücksicht auf die empfindlichen optischen Flächen vor der Vakuumkammer angeordnet.

Die für IRRAS Messungen verwendeten Proben bestanden aus hochreflektierende Metallsubstraten, auf die die gewünschten Polymerschichten mittels dip coating aufgebracht wurden. Analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise beim ATR Verfahren ist es auch hier sinnvoll, das Einkanalspektrum der unbehandelten Probe als Hintergrundspektrum I_0 und das der plasmabehandelten Probe als Vordergrundspektrum I zu verwenden. Das Resultatspektrum enthält wiederum nur die im Ergebnis der Polymermodifizierung eingetretenen Änderungen.

3.3 Präparation dünner Polymerschichten

In den vorangegangenen Abschnitten des Kapitels 3 wurden spezielle IR spektroskopische Verfahren zur Charakterisierung plasmamodifizierter Polymeroberflächen vorgestellt, die die Präparation dünner Schichten im Bereich einiger 10 nm erfordern. Aus der Literatur sind hierfür mehrere Methoden bekannt, die die Löslichkeit des jeweiligen Polymers voraussetzen. Hierzu zählen das dip coating [118] sowie das spin coating [119].

Im folgenden wird die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Methode des dip coating und deren experimentelle Realisierung vorgestellt. Wegen der meßtechnisch begründeten Einschränkung von Massivproben auf Dünnschichten ist die anschließende Diskussion der Schichteigenschaften insbesondere auf den Nachweis der strukturellen und chemischen Äquivalenz von Massiv- und Schichtmaterial gerichtet.

3.3.1 Das Dip Coating Verfahren

Beim dip coating wird das zu beschichtende Substrat in eine Lösung des jeweiligen Polymers getaucht und anschließend mit möglichst gleichförmiger Geschwindigkeit v_d wieder herausgezogen. Das auf der Substratoberfläche zurückbleibende Lösungsmittel verdampft sehr schnell unmittelbar über dem Flüssigkeitsspiegel und läßt einen Polymerfilm zurück. Dessen Dicke wird von mehreren Parametern beeinflusst.

Mit wachsender Konzentration der Lösung ergeben sich dickere Schichten. Es existiert jedoch eine Maximalkonzentration (Sättigungskonzentration der Lösung) zu jeder vorgegebenen Temperatur. Wesentlich sind weiterhin die Bedingungen für das Abdampfen des auf dem Substrat verbliebenen Lösungsmittels. Geringe Verdampfungsraten erlauben der Lösung weitgehend vom Substrat abzufließen, was letztlich zu dünneren Schichten führt. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Temperatur von Substrat und Lösung wegen der schnelleren Verdampfung zu einer wachsenden Schichtdicke. Für unterschiedliche Lösungsmittel ergibt sich die größere Schichtdicke für das Lösungsmittel, welches bei der gegebenen Temperatur weiter vom Siedepunkt entfernt ist. Über die Verdampfungsrate nimmt die Geometrie der verwendeten Gefäße Einfluß auf die Dicke der erhaltenen Filme. Darüberhinaus wirken sich auch die Benetzungseigenschaften des verwendeten Substratmaterials auf die resultierende Schichtdicke aus.

Ausgangspunkt der experimentellen Realisierung des dip coating Verfahrens war der in [118] beschriebene Aufbau. Dieser wurde weiterentwickelt und den speziellen experimentellen Erfordernissen der Aufgabenstellung angepaßt. Die gewünschte Schichtdicke wird durch die Konzentration der Lösung grob vorgewählt. Eine präzise Steuerung von d erfolgt dann über die Variation von v_d .

Die zur Schichtbildung verwendete Apparatur ist in Abb. 3.5 dargestellt. Zwei übereinander angeordnete zylindrische Kammern sind durch eine zentrale Steigleitung verbunden. Im Ausgangszustand ist die untere Kammer mit der Lösung des Polymers gefüllt. In der oberen Kammer hängt das zu beschichtende Substrat. An einem seitlichen Stutzen ist ein Handgebläse angebracht, welches es ermöglicht, die Polymerlösung durch die Steigleitung in die obere Kammer zu drücken. Ein mit dem Handgebläse verbundenes Nadelventil gestattet nun das langsame Absenken des Flüssigkeitsspiegels mit vorwählbarer Geschwindigkeit v_d . Hat die Flüssigkeit das Substrat freigegeben, wird dieses entnommen und

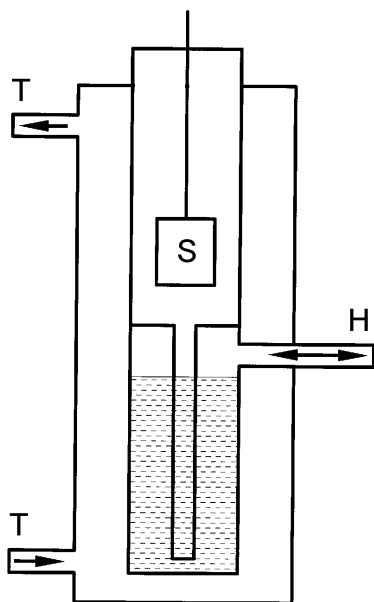


Abbildung 3.5: Prinzipskizze der dip coating Apparatur mit zu beschichtendem Substrat *S*, Thermostatanschlüssen *T* und Handgebläseanschluß *H*.

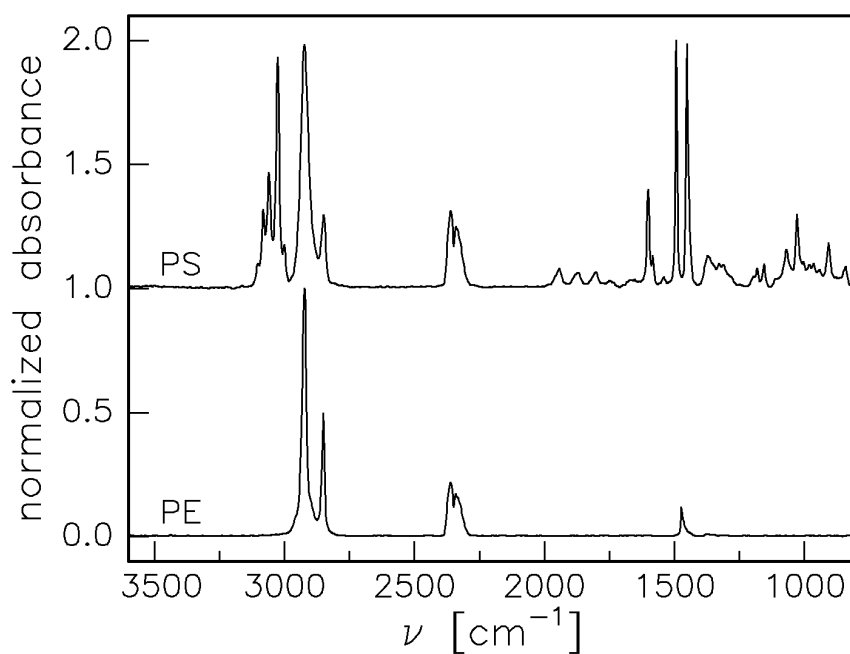


Abbildung 3.6: Normierte Darstellung der Absorptionsspektren der untersuchten Modellpolymere Polyethylen und Polystyren.

vollständig getrocknet. Wegen der Temperaturabhängigkeit des Schichtbildungsprozesses wird die beschriebene Doppelkammerapparatur vom Flüssigkeitskreislauf eines Thermostaten umspült. Dieser stabilisiert die Temperatur der Polymerlösung unabhängig vom Umströmen zwischen den Kammern auf $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

3.3.2 Charakterisierung der Polymerproben

Infrarotspektrum Wie in den vorangegangenen Abschnitten angemerkt, werden bei der IR spektroskopischen Analyse von Modifizierungseffekten nur Änderungen im Absorptionsverhalten der Probe registriert. Die charakteristischen Absorptionen des Polymervolumens sind in den entsprechenden Resultatspektren von Modifizierungsexperimenten nicht enthalten und werden an dieser Stelle kurz diskutiert. Abb. 3.6 zeigt die Absorptionsspektren der unmodifizierten Modellpolymere. Die stärksten Absorptionen im Polyethylenspektrum sind die der Streck- und Deformationsschwingung der CH_2 Gruppe bei 2900 cm^{-1} bzw. 1460 cm^{-1} . Beim Polystyren kommen aromatische C-H Streckschwingungen oberhalb 3000 cm^{-1} sowie Ringdeformationsschwingungen im Bereich $1625\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ hinzu. Für weitere Details sei auf den Anhang S. 91 und 92 sowie auf die Übersichtsdarstellung [9] verwiesen.

Eigenschaften des Massivmaterials Eine wichtige Eigenschaft der verwendeten Massivmaterialien im Zusammenhang mit den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ist deren vom Hersteller garantierte Zusatzfreiheit. Diese wurde IR spektroskopisch überprüft und bestätigt. Darüberhinaus wurden zur Charakterisierung des Massivmaterials gravimetrische Methoden als empfindliche Indikatoren struktureller Veränderungen eingesetzt. Bei der Thermogravimetrie wird dabei die Masseänderung einer Polymerprobe während des Pyrolyseprozesses verfolgt [120], während die *in situ* Mikrogravimetrie auf der Messung des Zeitverlaufs der Masseänderung bei diversen Ätzprozessen in Niederdruckplasmen basiert [123].

Eigenschaften der Dünnschichtproben Der Verbleib von Lösungsmitteln im Schichtmaterial wurde IR spektroskopisch ausgeschlossen. Thermogravimetrie und *in situ* Mikrogravimetrie an Dünnschichtproben ergaben keine Hinweise auf strukturelle Veränderungen im Ergebnis der Schichtpräparation [120]. Die spektralellipsometrische Bestimmung der Brechungsindices der Polymerschichten lieferte Werte in den für die Massivmaterialien angegebenen Bereichen (Tab. 1.1, S. 12). Präparationsbedingte Variationen der Brechungsindices wurden jeweils in der Größenordnung weniger Hundertstel gefunden [120]. Die Herausbildung von Vorzugsorientierungen in den Dünnschichtproben wurde nicht beobachtet. Diese Aussage ist durch Experimente mit der IRRAS Apparatur gestützt [124]. Die Überprüfung der Homogenität der mittels dip coating erhaltenen Polymerfilme erfolgte durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und atomic force microscopy (AFM) [120]. Für beide untersuchten Polymere wurden weitgehend homogene, geschlossene Schichten nachgewiesen. Während Polystyren auf der Submikrometerskala nahezu strukturlose Schichtoberflächen aufwies, zeigten Polyethylenschichten eine deutliche Strukturierung. Unter anderem wurden einzelne pinholeartige Vertiefungen beobachtet. Mittels TEM und AFM wurde weiterhin die Wirkung von Niederdruckplasmen auf die beobachtbaren Oberflächenstrukturen untersucht [120].

Polymer	Lösungsmittel	Konzentration Masseprozent	Temperatur °C	v_d mm s ⁻¹
Polyethylen	Toluol	0.1 ... 1	72	1 ... 15
Polystyren	Chloroform	0.1 ... 1	30	1 ... 15

Tabelle 3.1: Experimentelle Bedingungen zur Präparation von Polymerschichten im Dickenbereich bis 50 nm mittels dip coating.

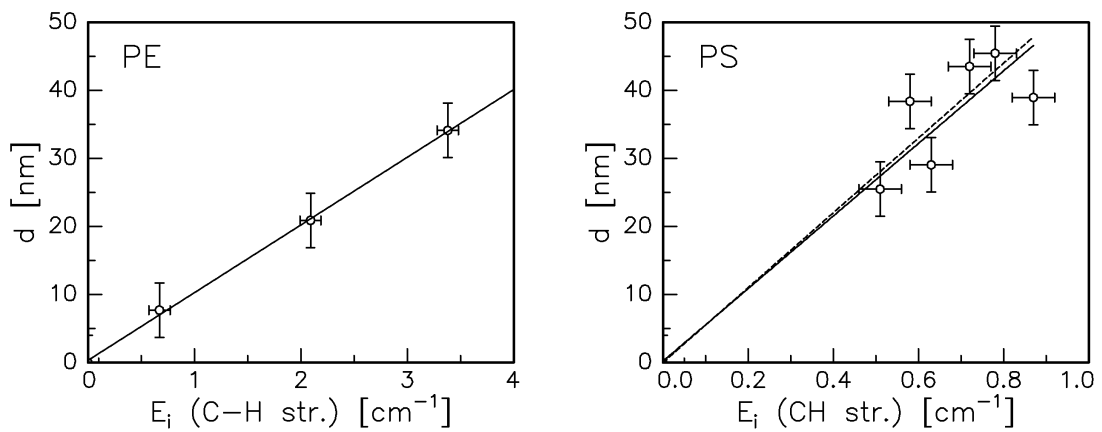


Abbildung 3.7: Kalibrierung der IR spektroskopischen Schichtdickenbestimmung mittels Spektralellipsometrie für Polyethylen und Polystyren.

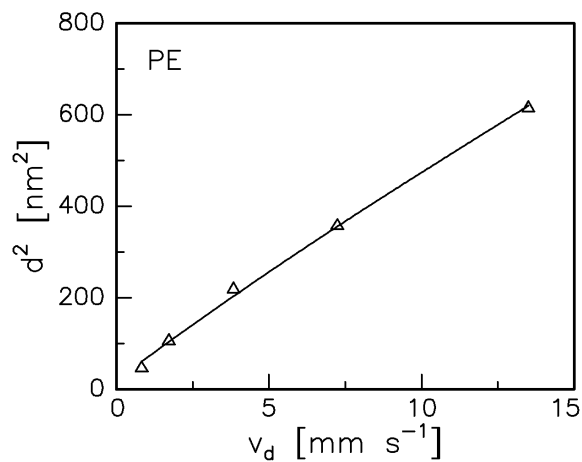


Abbildung 3.8: Beispiel zur Abhängigkeit der Schichtdicke von der Absenkgeschwindigkeit beim dip coating (Polyethylen in Toluol, 0,5%, 72°C auf Cu).

Schichtdickenmessung Neben den oben beschriebenen Untersuchungen zum Nachweis der strukturellen und chemischen Äquivalenz von Massiv- und Dünnschichtproben ist die Schichtdickenbestimmung ein wesentlicher Punkt bei der Charakterisierung der Polymerfilme. Da sich der Dickenbereich von einigen 10 nm interferometrischen Meßverfahren entzieht, mußten alternative Methoden gefunden werden. Eine Dickenmessung optisch transparenter Dünnschichten auf reflektierenden Substraten ist mittels Spektralellipsometrie möglich. Um dem hohen zeitlichen Aufwand für derartige Messungen zu begegnen, wurden die ellipsometrischen Dickenmessungen lediglich zur Kalibrierung IR spektroskopisch zugänglicher Meßgrößen verwendet.

In Abbildung 3.7 sind die ellipsometrisch erhaltenen Dicken (Dreimedienmodell, Cauchyfit) einer Serie von Polyethylen- bzw. Polystyrenschichten über der mit der IRRAS Apparatur erhaltenen integralen Extinktion jeweils aller C-H Streckschwingungen aufgetragen. Diese Darstellungen ermöglichen es nun, Schichtdicken durch Bandenintegration unmittelbar aus IR Spektren zu bestimmen. Der Anstieg der Ausgleichsgeraden in Abbildung 3.7 verkörpert den molaren Extinktionskoeffizienten des jeweiligen Schichtmaterials. Im Fall von Polystyren wurde die ellipsometrische Kalibrierung der IR spektroskopischen Aussagen einem unabhängigen Test unterzogen. Der durch Transmissionsmessung an einer Polystyrenlösung bestimmte molare Extinktionskoeffizient wurde unter Beachtung der Beziehung 3.4 (S. 50) als gebrochene Linie in Abbildung 3.7 eingetragen. Die Korrektheit der ellipsometrischen Messungen wird bestätigt. Für die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Absenkgeschwindigkeit v_d beim dip coating gilt in weiten Bereichen der Zusammenhang $\sqrt{v_d} \sim d$ (Abb. 3.8).

Kapitel 4

Experimente zur Polymermodifizierung

4.1 Effekte der Polymermodifizierung im Überblick

In typischen Resultatspektren der Polymermodifizierung (Abb. 4.1 und 4.2) erscheinen positive und negative Banden. Diese korrespondieren in erster Näherung mit neu gebildeten bzw. von der Probe abgetragenen IR aktiven Strukturen. Neben der Änderung der Konzentration einer Spezies ist die Variation des Extinktionskoeffizienten als Ursache eines veränderten Absorptionsverhaltens grundsätzlich vorstellbar (Gl. 2.2, S. 37).

Die Position einer Bande erlaubt Rückschlüsse auf die Art der absorbierenden Spezies sowie deren Umgebung in der Polymerstruktur. Die integrale Extinktion bzw. deren zeitlicher Verlauf während eines Modifizierungsexperiments ermöglicht Aussagen zur Konzentration der Spezies sowie zur Zeitabhängigkeit des Prozesses. Neben den eigentlichen Effekten der Polymermodifizierung enthalten die Resultatspektren z. T. unvollständig kompensierte Absorptionen von CO₂ und Wasser (s. S. 96).

Die kritische Durchsicht der Resultate aus Experimenten mit unterschiedlichen Stoffsystemen und Prozeßparametern führt zunächst auf die folgende grobe Einteilung der Modifizierungseffekte:

- Effekte wie Wasserstoffabstraktion, Vernetzung, Ringaufbruch und Ablation, die in der Mehrzahl der Fälle nur graduelle Unterschiede beim Wechsel des Prozeßgases zeigen.
- Die an ein bestimmtes Plasma gebundene Bildung neuer chemischer Spezies unter Beteiligung von Fremdatomen.

Argonplasma

Es ist naheliegend, die Diskussion der Modifizierungseffekte beim Argonplasma zu beginnen, da hier nur Effekte der ersten Gruppe auftreten sollten. Abbildung 4.1 zeigt das Resultatspektrum der Behandlung einer Polyethylenprobe im Argonplasma. Die Zuordnung der negativen Banden zu den stärksten Absorptionen des Polyethylen ist offensichtlich (vergl. Abb. 3.6, S. 54). Als Ursache kommen Ablationsprozesse, aber auch Effekte der

Wasserstoffabstraktion in Frage. Für einen Beitrag der Wasserstoffabstraktion und gegen einen einfachen Ablationsprozeß der gesamten Polymerstruktur spricht das Auftreten positiver Banden bei einer Behandlung im Argonplasma (insbesondere $980\text{--}965\text{ cm}^{-1}$, *trans* Vinylen, Tab. A.2, S. 92).

Wasserstoffplasma

Im Fall des Wasserstoffplasmas sollte eine Modifizierung ebenfalls nur Effekte der ersten Gruppe umfassen. Ein Vergleich der Resultatspektren der Polyethylenmodifizierung im Argon- und Wasserstoffplasma bestätigt dies anschaulich. Die positiven Banden bei $3000\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ und $1450\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ sind vernetzten wasserstoffarmen Strukturen an der Polymeroberfläche zuzuordnen (s. S. 63). Der Einbau von Wasserstoff in die Polymeroberfläche wurde in einem Vergleichsexperiment im Deuteriumplasma im Rahmen der Nachweisgrenzen nicht beobachtet.

Sauerstoffplasma

Bei der Modifizierung von Polyethylen im Sauerstoffplasma ist zusätzlich zu den bereits im Fall des Argonplasmas beobachteten Effekten die Bildung diverser sauerstoffhaltiger Strukturen zu verzeichnen. Im Bereich $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ erscheint die durch Wasserstoffbrückenbildung verbreiterte Absorption der O–H Streckschwingung der Hydroxylgruppe (Tab. A.4, S. 93). Bei $1850\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ erscheint die Streckschwingung der Carbonylgruppe (Tab. A.5, S. 94). Der vergleichsweise breite, von der Carbonylabsorption überdeckte Bereich deutet auf eine große Vielfalt der beteiligten Strukturen. Die Überlagerung einer großen Zahl von Absorptionsbanden wird im Bereich $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Stickstoffplasma

Im Resultatspektrum der Modifizierung von Polyethylen im Stickstoffplasma liegt die stärkste positive Bande im Bereich $1725\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Die Absorption mit Maximum bei 1650 cm^{-1} kann der C=N Streckschwingung zugeordnet werden (Tab. A.7, S. 95), wobei eine Überlagerung durch Beiträge der C=C Struktur nicht auszuschließen ist. Auffällig im Vergleich zum Sauerstoffplasma ist das Fehlen einer größeren Vielfalt neugebildeter Spezies unter den hier untersuchten Plasmabedingungen.

CF₄ Plasma

Die Modifizierung von Polyethylen im CF₄ Plasma resultiert typischerweise in einer unstrukturierten Bande der C–F Streckschwingung bei $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (Tab. A.6, S. 95). Weiterhin erscheint eine der C=C Struktur zuzuordnende Absorption bei 1610 cm^{-1} . Die Möglichkeit zur IR spektroskopischen Identifizierung einzelner CF_x Spezies ist aus grundsätzliche Überlegungen heraus nicht zu erwarten (s. S. 94).

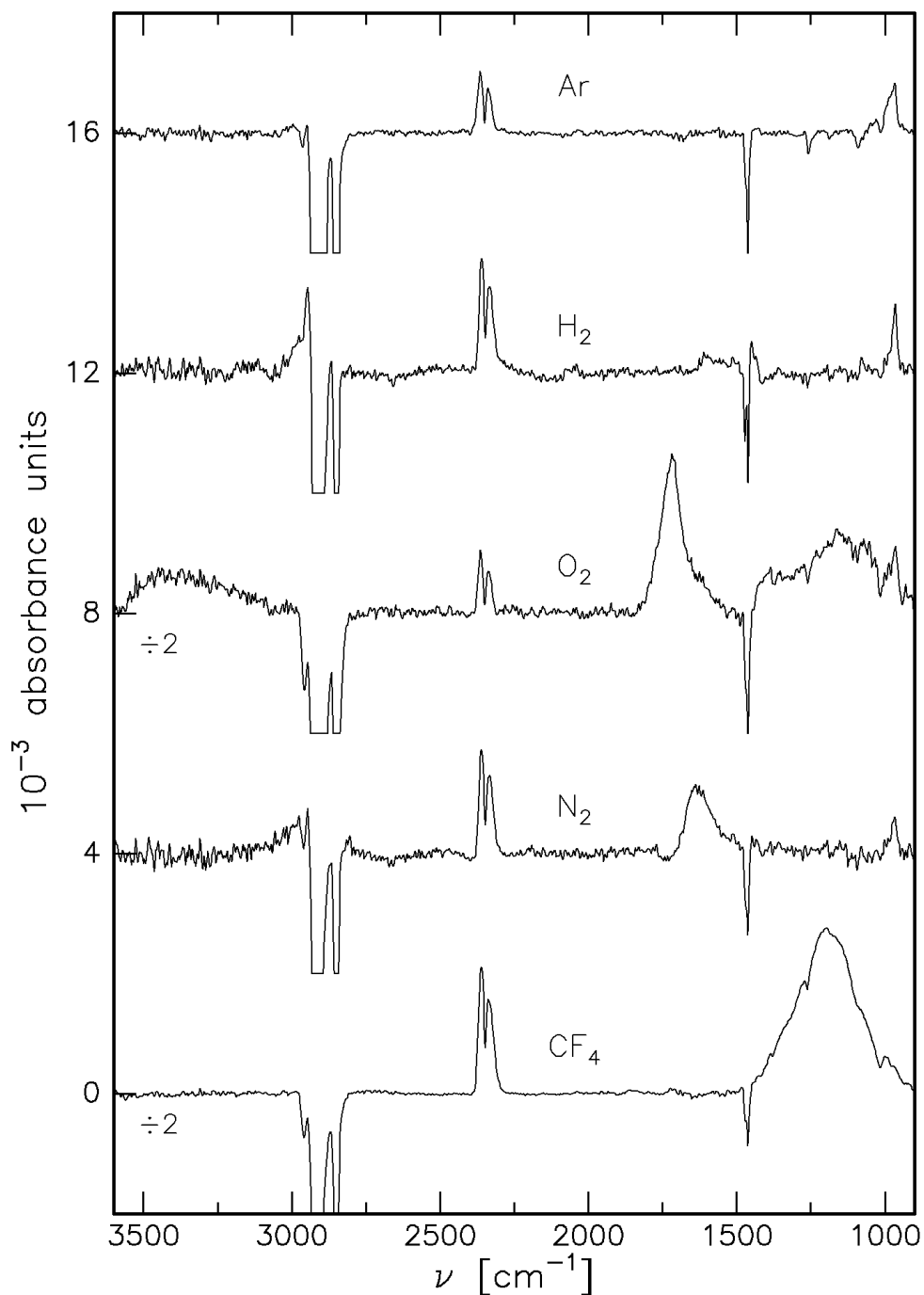


Abbildung 4.1: Modifizierung von Polyethylen in unterschiedlichen Plasmen bei identischen Anregungsbedingungen (*in situ* ATR Apparatur, $p = 5$ Pa, $U_{eff} = 225$ V, $t = 3$ s). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die negativen Banden der CH₂ Streckschwingung zum Teil abgeschnitten.

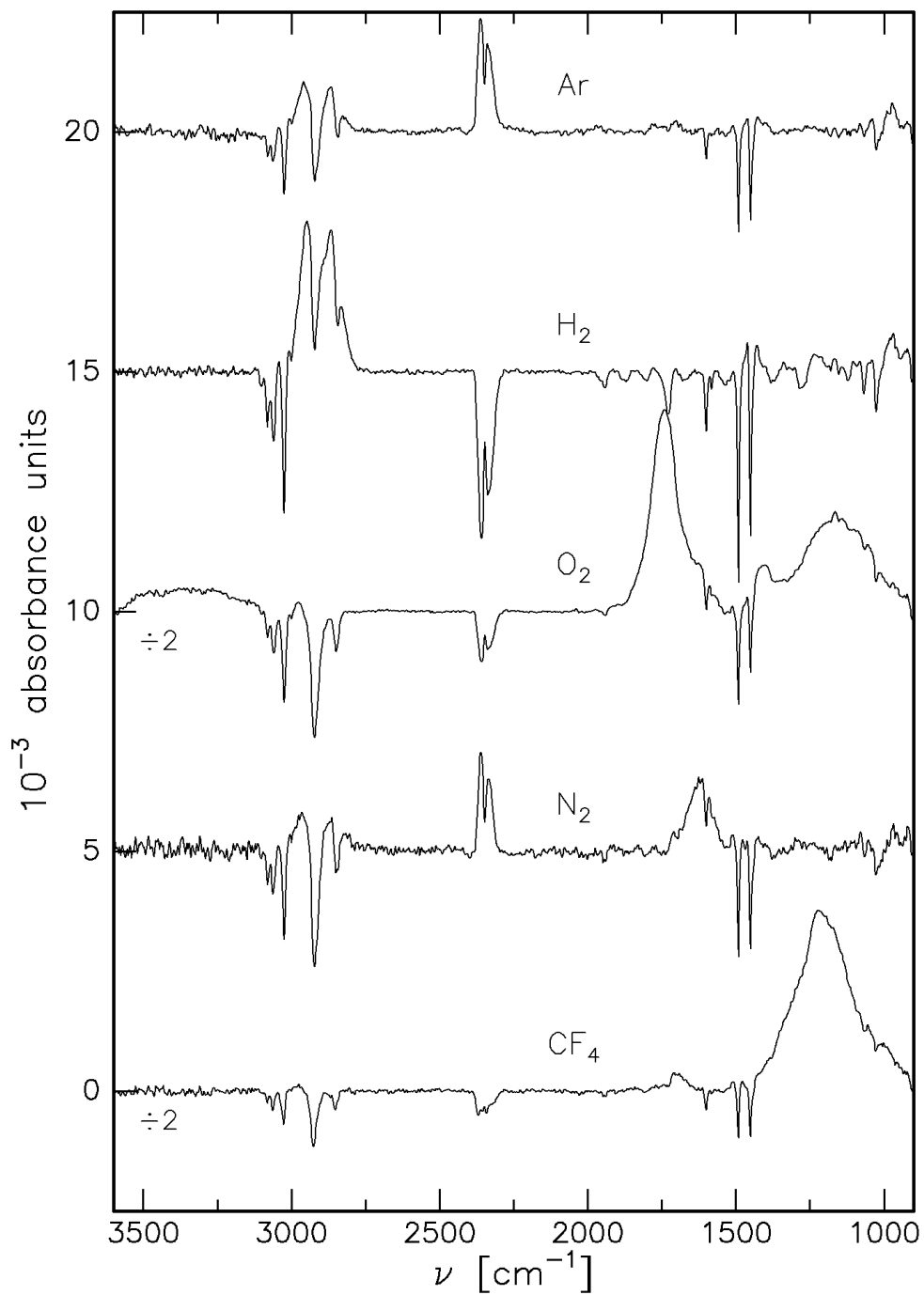


Abbildung 4.2: Modifizierung von Polystyren in unterschiedlichen Plasmen bei identischen Anregungsbedingungen (*in situ* ATR Apparatur, $p = 5 \text{ Pa}$, $U_{eff} = 225 \text{ V}$, $t = 3 \text{ s}$).

Vergleich Polyethylen – Polystyren

Einen unmittelbaren Vergleich der unter identischen Anregungsbedingungen an Polyethylen und Polystyren beobachteten Modifizierungseffekte gestatten die Abbildungen 4.1 und 4.2. Die negativen Banden in Abbildung 4.2 erscheinen bei den charakteristischen Frequenzen des Polystyren (vergl. Abb. 3.6, S. 54). Bezüglich Art und Konzentration der neugebildeten funktionalen Gruppen besteht aus der Sicht der IR Spektroskopie eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Polyethylen und Polystyren.

Auffälligster Unterschied zwischen den Resultatspektren beider Versuchsreihen ist das Auftreten einer breiten Absorption im Bereich der aliphatischen C–H Streckschwingung bei $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ im Fall der Polystyrenmodifizierung im Ar, H₂ und N₂ Plasma. Dieser auf S. 63 ausführlich diskutierte Effekt kann über die Bildung einer vernetzten wasserstoffarmen Struktur an der Polymeroberfläche verstanden werden.

4.2 Chemische Strukturveränderungen durch Plasmaeinwirkung

4.2.1 Kohlenwasserstoffstrukturen

Selektiver Abbau

Bei der Modifizierung von Polymeroberflächen besteht grundsätzlich die Möglichkeit des selektiven oder bevorzugten Abbaus bestimmter Strukturen. Umfangreiches Datenmaterial von Modifizierungsexperimenten bei unterschiedlichen Prozeßparametern wurde gezielt auf Effekte dieser Art untersucht. Ein einfacher Test besteht in der Kompensation der aus dem Abbauprozess resultierenden negativen Banden mit Absorptionsspektren der ungestörten Modellpolymere. Bei Vorliegen eines bevorzugten Abbaus ist eine vollständige Kompensation nicht möglich.

Es wurde keine Selektivität im Zusammenhang mit dem Abbau aromatischer Ringe im Polystyren gefunden. Deutliche Effekte zeigten sich hingegen beim Polyethylenabbau. Das Verhältnis der integralen Extinktion der asymmetrischen Streckschwingungen von CH_2 und CH_3 , $E_i(2920)/E_i(2960)$, beträgt im Ausgangsmaterial ca. 12. Die entsprechenden Werte für den Polyethylenabbau in den Resultatspektren der Modifizierungsexperimente liegen jedoch durchweg höher, d. h. CH_2 Strukturen werden überproportional abgebaut.

Die Stärke des bevorzugten Abbaus variiert deutlich für unterschiedliche Prozeßgase. Parameter wie Druck oder Behandlungszeit zeigen keinen vergleichbaren Einfluß. Die mehr oder weniger ausgeprägte Selektivität beim Abbau von Polyethylen in unterschiedlichen Plasmen soll an Spektren aus der Übersichtsdarstellung 4.1 (S. 60) veranschaulicht werden. Abbildung 4.3 zeigt die jeweils auf -1 normierten Ausschnitte im Bereich der C–H Streckschwingung. Deutlich erkennbar sind unterschiedliche Beiträge der CH_3 Struktur bei 2960 cm^{-1} und 2875 cm^{-1} (s. Tab. A.1, S. 92). Das durch Peakseparation bestimmte Verhältnis $E_i(2920)/E_i(2960)$ beträgt ≈ 70 für Argon, 24 für Sauerstoff und 13 für CF_4 .

Der experimentelle Befund umfaßt somit die folgenden zwei Aussagen. Im Vergleich zwischen primären und sekundären Kohlenstoffatomen erfolgt der Angriff des Plasmas bevorzugt am sekundären Kohlenstoff. Die beobachtete Selektivität ist für unterschiedliche Reaktanten unterschiedlich stark ausgeprägt.

Derartige Effekte sind von anderen, über Radikalmechanismen ablaufenden Reaktionen wie der Halogenierung von Alkanen her bekannt. Sie werden über Betrachtungen zur Abspaltungstendenz verschiedener Wasserstoffatome sowie über Betrachtungen zur Stabilität der gebildeten Radikale erklärt. Auch bei der Halogenierung von Alkanen wird eine Bevorzugung sekundärer Kohlenstoffe gegenüber primären und eine abnehmende Selektivität mit zunehmender Reaktivität des angreifenden Mediums gefunden [125].

Modifizierungseffekte

Wie bereits in den Übersichtsdarstellungen 4.1 und 4.2 auf S. 60–61 erkennbar, wird im Ergebnis bestimmter Modifizierungsexperimente das Erscheinen positiver Banden im Bereich der C–H Streck- und Deformationsschwingung beobachtet. Diese liegen außerhalb

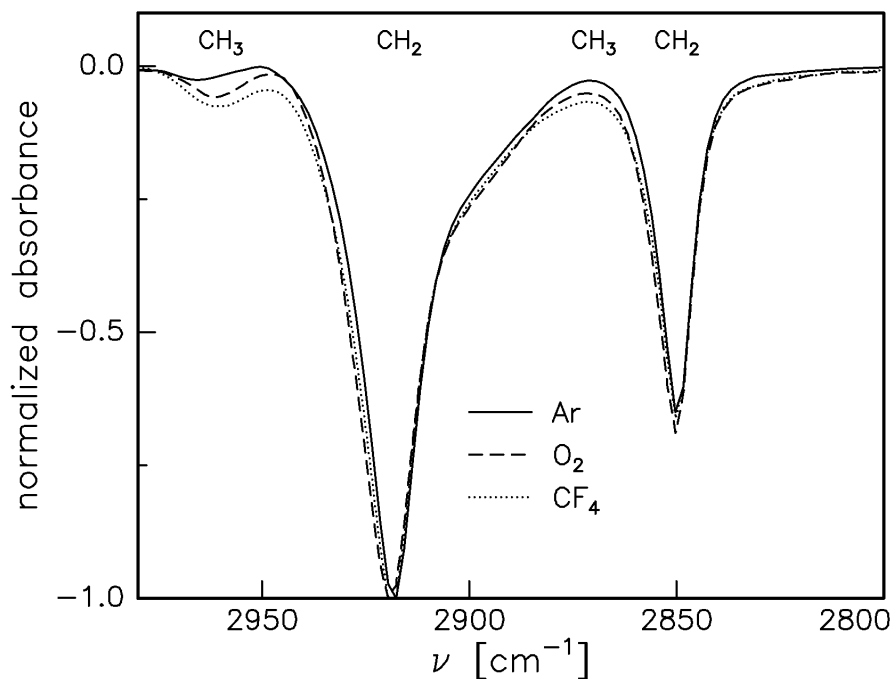


Abbildung 4.3: Nichtproportionaler Abbau von CH₂ und CH₃ bei der Modifizierung von Polyethylen in unterschiedlichen Plasmen (normierte Ausschnitte der Spektren aus Abb. 4.1, S. 60).

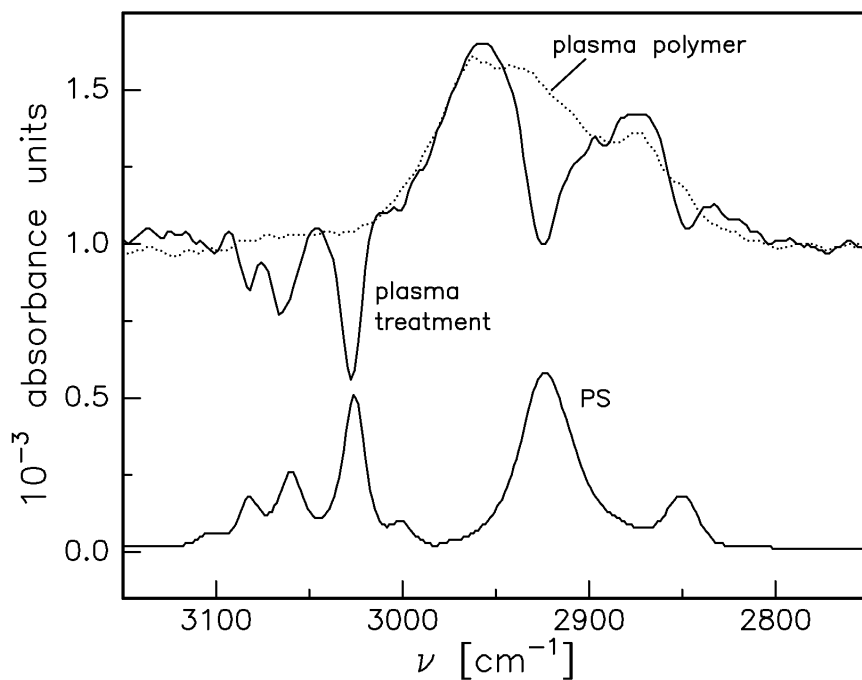


Abbildung 4.4: Modifizierung von Polystyren im Wasserstoffplasma (*in situ* IRRAS Apparatur, $p = 15$ Pa, $U_{eff} = 225$ V, $t = 3$ s), zum Vergleich IRRAS Spektrum einer Plasmapolymerenschicht (Monomer C₁₀H₂₂) und IRRAS Spektrum von Polystyren.

des Bereichs, der in den Absorptionsspektren der Polymere von den jeweiligen Schwingungsformen eingenommen wird.

Mögliche Interpretationen des Effekts beruhen auf der Neubildung von CH_3 Gruppen im Ergebnis von Kettenspaltungen sowie auf der Annahme von CH_2 Strukturen in abweichenden molekularen Umgebungen gegenüber der des ungestörten Polymers. Im zweiten Fall wäre das Auftreten positiver Banden als Resultat einer Frequenzverschiebung zu deuten. Ein Teil der den negativen Peaks zuzuordnenden Strukturen wird demnach nicht abgebaut, sondern erfährt eine Frequenzverschiebung. Das Resultat ist eine breite Absorptionsbande im Bereich $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Im Fall von Polyethylen wird diese z. T. erst nach Kompensation der negativen Strukturen erkennbar. Ohne Kompensation bleibt ein hochenergetischer Ausläufer frei von Überlagerungen.

Als Ursache der Frequenzverschiebung kommen die Nachbarschaft zu neugebildeten Spezies, Vernetzungs- und Verzweigungsreaktionen aber auch der Aufbruch aromatischer Ringe in Betracht. Frequenzverschiebungen in der beobachteten Größenordnung sind insbesondere von verspannten CH_2 Strukturen bekannt [126]. Diese wiederum sind typisch für Plasmapolymere auf Basis reiner Kohlenwasserstoffe [127].

Um die Vermutung einer strukturellen Ähnlichkeit von plasmamodifizierten Polymeroberflächen und bestimmten Formen der amorphen Kohlenwasserstoffe zu stützen, wurden Plasmapolymerschichten auf der Basis von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ hergestellt und mit der IRRAS Apparatur untersucht. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte ellipsometrisch. Abbildung 4.4 zeigt die Gegenüberstellung des Spektrums einer Plasmapolymerschicht mit dem Resultatspektrum eines Modifizierungsexperiments. Die im Bereich der C–H Streckschwingung gebildeten positiven Strukturen werden durch das auf 2.5 nm Schichtdicke normierte Spektrum der Plasmapolymerschicht weitgehend reproduziert. Im unteren Teil der Abbildung ist zum Vergleich das auf 2.5 nm Schichtdicke normierte Spektrum von Polystyren aufgetragen.

Es muß klar gesagt werden, daß die im Bereich der C–H Streckschwingung auffällige Analogie ein eher schwaches Argument darstellt. Die Interpretation der IR Spektren als strukturelle Veränderung einer Oberflächenschicht ist jedoch grundsätzlich konsistent mit XPS Resultaten, nach denen bei der Modifizierung von Polystyren im Niederdruckplasma ein deutlicher Verlust an aromatischen Strukturen innerhalb der Analysetiefe auftritt [128].

4.2.2 Sauerstoffhaltige Strukturen

3600–3000 cm^{-1}

Die Beurteilung des Hydroxylgehalts ist in mehrfacher Hinsicht problematisch. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Polymermaterialien führt zu einer bedeutenden Verbreiterung der Absorption der O–H Streckschwingung ($3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) gegenüber der der freien Hydroxylgruppe. Weitere Absorptionen der Hydroxylgruppe (C–O str., O–H def.) werden in typischen Resultatspektren der Plasmamodifizierung durch andere Strukturen überdeckt und liefern nur bedingt ergänzende Informationen. Der beobachtete Hydroxylgehalt ist vergleichsweise empfindlich von den gewählten Prozeßparametern der Plasmabehandlung abhängig und oftmals schwer reproduzierbar. Zur Verbesserung der

IR spektroskopischen Diagnostik des Hydroxylgehaltes plasmamodifizierter Polymerproben kann jedoch ergänzend die Methode der chemischen Derivatisierung eingesetzt werden (Abschnitt 4.3.1, S. 69).

1850–1690 cm^{-1}

Die stärkste Absorption in den Resultatspektren von Modifizierungsexperimenten im O_2 Plasma ist die der Carbonylgruppe bei 1850–1690 cm^{-1} . Die Position der C=O Streckschwingung reagiert empfindlich auf eine Variation der molekularen Umgebung, was im Prinzip die Differenzierung einer Vielzahl unterschiedlicher Strukturen ermöglicht (Tab. A.5, S. 94). So getroffene Zuordnungen sollten jedoch nach Möglichkeit durch die Bewertung weiterer charakteristischer Absorptionen gestützt werden.

Der Bereich des Peakmaximums bei $\approx 1725 \text{ cm}^{-1}$ kann im wesentlichen mit gesättigten Ketonen und Aldehyden identifiziert werden. Auf der niederenergetischen Seite schließen sich die zugehörigen ungesättigten Verbindungen an. Beiträge zur hochenergetischen Flanke liefern insbesondere Ester. Der Bereich oberhalb 1750 cm^{-1} wird in der Literatur häufig mit Perestern und Persäuren identifiziert [129], was wegen der Instabilität dieser Verbindungen zweifelhaft erscheint. Eine Alternative besteht in der Erklärung dieser Beiträge im Rahmen von komplizierteren Esterstrukturen und Lactonen [130, 131].

1400–1000 cm^{-1}

Dieser Bereich der Resultatspektren von Modifizierungsexperimenten im O_2 Plasma ist durch eine große Zahl überlagerter Absorptionen gekennzeichnet. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 (S. 60–61) lassen jeweils beim Vergleich zwischen Ar und O_2 erkennen, daß die im Bereich 1400–1000 cm^{-1} beobachteten Absorptionen ausschließlich auf die Bildung sauerstoffhaltiger Strukturen zurückzuführen sind. Insbesondere sind Beiträge der O–H Deformations- und C–O Streckschwingung in Alkoholen sowie der C–O–C Streckschwingungen in Ester- und Etherstrukturen zu erwarten (Tab. A.4, S. 93 und A.8, S. 96).

Eine klarere Strukturierung der im Bereich 1400–1000 cm^{-1} erscheinenden Absorptionen erhält man beim Übergang von der Polymermodifizierung im direkten Kontakt mit dem Plasma zu Remotebedingungen (Abb. 4.5). Der fehlende Ionenbeschuß spiegelt sich in einer drastischen Verminderung der Abtragsrate sowie in der Abnahme an ungesättigten Kohlenwasserstoffstrukturen bei 1650 cm^{-1} und 980–965 cm^{-1} wieder. Die im Remoteexperiment gebildeten sauerstoffhaltigen Strukturen liegen offensichtlich in einer einheitlicheren molekularen Umgebung vor, was letztlich zu schärferen IR Absorptionen führt. In Abbildung 4.5 sind Esterstrukturen mit einiger Sicherheit zu identifizieren (1275 cm^{-1} und 1130 cm^{-1}).

4.2.3 Stickstoffhaltige Strukturen

Bei der Polymermodifizierung im Stickstoffplasma (Abb. 4.1 und 4.2, S. 60–61) spiegelt sich der Einbau von Stickstoff ausschließlich in der mit C=N str. und C=C str. zu identifizierenden Absorption bei 1690–1550 cm^{-1} wieder. Selbst unter der Annahme, daß die

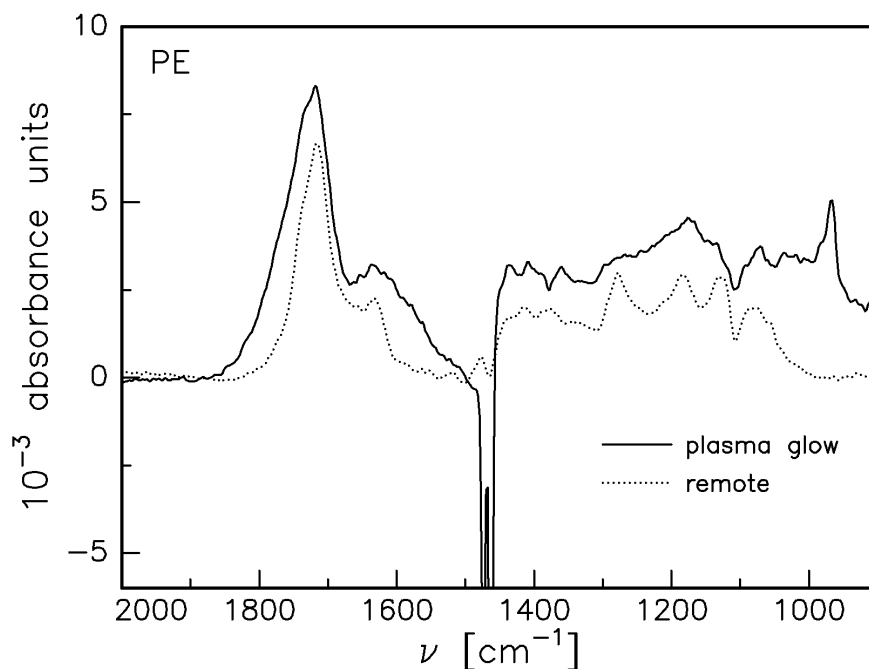


Abbildung 4.5: Modifizierung von Polyethylen im direkten Kontakt mit dem Sauerstoffplasma — im Vergleich zur Modifizierung unter Remotebedingungen ··· (Plasmadiagnostikapparatur, *ex situ* ATR, $p = 3$ Pa, $U_{eff} = 250$ V, $U_b = 145$ V, $t = 30$ s, Proben auf geerdeter Elektrode bzw. 15 cm außerhalb der leuchtenden Plasmazone).

Absorption der N–H Streckschwingung bei $3450\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ aufgrund ihrer geringen Intensität und der zu erwartenden Verbreiterung infolge Wasserstoffbrückenbildung nicht nachweisbar ist, bleibt die Zahl der mit dem experimentellen Befund verträglichen stickstoffhaltigen Strukturen gering.

Insbesondere sind wegen des Fehlens charakteristischer Absorptionen im Bereich $1190\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ (C–N str.) primäre und sekundäre Amine auszuschließen. Ebenfalls auszuschließen sind $\text{C}\equiv\text{N}$ Strukturen. Zur Interpretation der erhaltenen Spektren verbleiben im wesentlichen Strukturen der Form $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}$ und eventuell $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{H}$.

Die Abwesenheit von Aminstrukturen bei der Polymermodifizierung im Stickstoffplasma steht im Widerspruch zu einer Reihe von Veröffentlichungen wie z. B. [67, 68, 132]. In Anbetracht dieser Tatsache wurden zusätzliche Versuche zur Bestätigung des experimentellen Befundes ausgeführt. Zunächst wurden in der Plasmadiagnostikapparatur die Behandlungsbedingungen über einen weiten Bereich variiert (p , U , t). Weiterhin wurden in Anlehnung an die Literatur [67, 132] remote Bedingungen realisiert und stöchiometrische Wasserstoff–Stickstoff–Gemische (2 : 1) als Prozeßgas eingesetzt. In keinem Fall war mittels *ex situ* ATR die Bildung von Aminstrukturen zu verzeichnen.

Für eine Reihe von Plasmabedingungen (stöchiometrisches H_2/N_2 Gemisch, Modifizierung im direkten Kontakt mit der leuchtenden Plasmazone und remote) wurde die wesentlich empfindlichere Methode der Fluoreszenzmarkierung zum Nachweis (primärer) Amine eingesetzt. Amine wurden jedoch nicht gefunden.

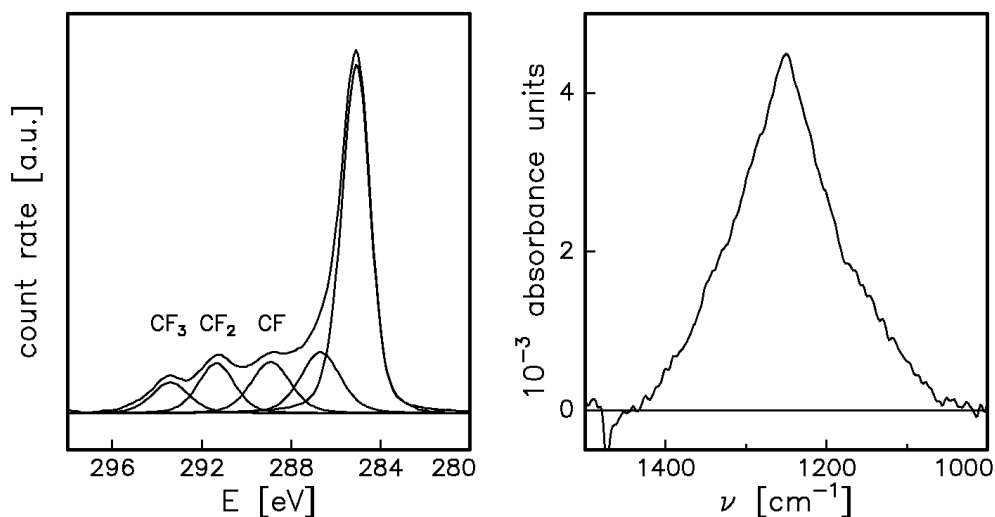


Abbildung 4.6: An derselben Probe erhaltene XPS C_{1s} und IR Spektren für die Modifizierung von Polyethylen im CF₄ Plasma (*in situ* IRRAS Apparat, $p = 50$ Pa, $U_{eff} = 225$ V, $t = 5$ s).

Als Schlußfolgerung aus den beschriebenen Untersuchungen bleibt festzustellen, daß in XPS Spektren plasmabehandelter Polymeroberflächen die Identifizierung von C–N Signalen mit Aminen nicht ohne anderwärtige Absicherung erfolgen sollte.

4.2.4 Fluorhaltige Strukturen

Wie bereits angemerkt, ist die infrarotspektroskopische Charakterisierung fluoriertes Kohlenwasserstoffe problematisch. Im Gegensatz dazu bieten CF_x Strukturen aus der Sicht der Photoelektronenspektroskopie außerordentlich günstige Voraussetzungen für eine detaillierte Interpretation. Abbildung 4.6 stellt an einem typischen Beispiel die Resultate der XPS denen der IR Spektroskopie gegenüber.

Die Peakseparation der C_{1s} Spektren ermöglicht zweifelsfrei die Identifizierung von CF, CF₂ und CF₃ Strukturen [90, 133], sowie die Bestimmung des über die Analysetiefe gemittelten C/F Verhältnisses [133]. Der Peak bei 286.8 eV ist im wesentlichen C–CF Strukturen zuzuordnen. Der Vergleich aus Abbildung 4.6 belegt anschaulich, daß unstrukturierte IR Spektren aus Modifizierungsexperimenten in fluorhaltigen Plasmen nicht den Rückschluß auf eine fehlende Vielfalt der gebildeten Spezies gestatten. An Proben mit einer Fluorierungstiefe im Bereich der XPS Analyse konnte jedoch durch Vergleich der F_{1s} Peakflächen mit der integralen Extinktion der C–F Streckschwingungen gezeigt werden, daß letztere unabhängig von der Art der vorliegenden CF_x Strukturen ein grobes Maß für den Gesamtfluoreintrag darstellt.

4.3 Folgereaktionen

4.3.1 Derivatisierung funktionaler Gruppen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Derivatisierungsreaktionen an plasmamodifizierten Polymeroberflächen untersucht. Ziel war es, deren Verwendbarkeit als analytisches Hilfsmittel der IR Spektroskopie zu demonstrieren und ggf. unerwünschte Nebeneffekte aufzuzeigen, welche bei Verwendung in der Photoelektronenspektroskopie nicht erkennbar sind. Darüberhinaus erschließen Derivatisierungsreaktionen den Zugang zur gezielten Erzeugung weiterer funktionaler Gruppen auf der modifizierten Polymeroberfläche.

Allen Derivatisierungsexperimenten lag die folgende Vorgehensweise zugrunde: Mittels geeignet gewählter Plasmabedingungen wurde in der *in situ* ATR Apparatur eine Polymeroberfläche mit einem möglichst hohen Gehalt an der umzusetzenden funktionalen Gruppe hergestellt und unmittelbar nach der IR spektroskopischen Charakterisierung mit dem gasförmigen Reaktanten in Kontakt gebracht. Bei typischen Umsetzungszeiten im Minutenbereich bestand die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf unmittelbar im IR Spektrum zu verfolgen. Langsame Nebenreaktionen wurden durch sofortiges Evakuieren des Rezipienten bei vollständiger Umsetzung der zu derivatisierenden Strukturen unterdrückt. Im einzelnen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten.

Derivatisierung von Hydroxylgruppen mit TFAA

Abbildung 4.7 zeigt die Derivatisierung einer im Sauerstoffplasma behandelten Polyethylenprobe mit Trifluoressigsäureanhydrid (trifluoroacetic anhydride, TFAA). Wie erwartet ist ein Rückgang der O–H Streckschwingung im Bereich $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ zu verzeichnen. Im Bereich $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ erscheinen mehrere, der CF_3 Gruppe zuzuordnende Absorptionen. Bei 1788 cm^{-1} erscheint in Übereinstimmung mit Literaturangaben [130] die Carbonylabsorption der gebildeten Esterstruktur.

Die Umsetzung von Hydroxylgruppen mit TFAA erfolgt deutlich schneller als nach Literaturhinweisen für die Durchführung der Reaktion zu erwarten [134, 135]. Diese Feststellung ist insofern von Bedeutung, als im IR Spektrum außer den erwarteten Effekten auch Nebeneffekte in Form einer Schwächung der C=O Absorption bei 1720 cm^{-1} auftreten. Schließt man eine direkte Reaktion von TFAA mit Carbonylgruppen aus, erscheint die Desorption niedermolekularer Produkte der Polymermodifizierung, welche sowohl Hydroxyl- als auch Carbonylgruppen enthalten, als mögliche Ursache vorstellbar. Ein solcher Prozeß wäre durch den endothermen Charakter der TFAA Derivatisierung begünstigt.

Derivatisierung von Carbonylgruppen mit Hydrazin

Den Verlauf der Reaktion an einer im Sauerstoffplasma behandelten Polyethylenprobe zeigt Abbildung 4.8. Es wird ein vollständiges Verschwinden der Carbonylabsorption bei 1720 cm^{-1} beobachtet. Die folgenden, für die resultierende Struktur erwarteten Absorptionen erscheinen im IR Spektrum: NH_2 str. ($3371\text{--}3348\text{ cm}^{-1}$ und $3251\text{--}3139\text{ cm}^{-1}$ [126,

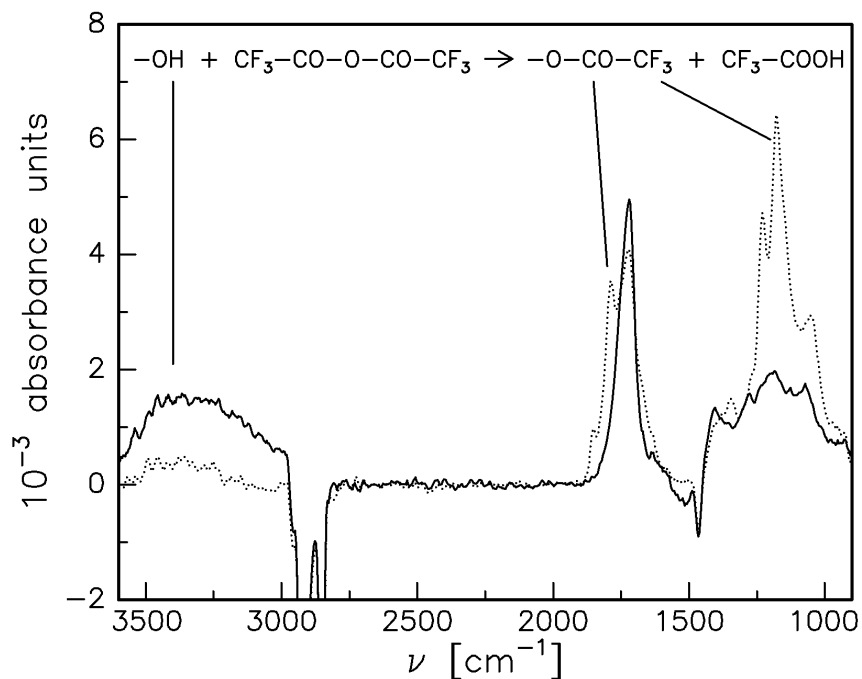


Abbildung 4.7: Modifizierung einer Polyethylenprobe im Sauerstoffplasma — (*in situ* ATR Apparatur, $p = 50$ Pa, $U_{eff} = 175$ V, $t = 5$ s) mit anschließender TFAA Derivatisierung \cdots ($p = 50$ Pa, $t = 5$ min).

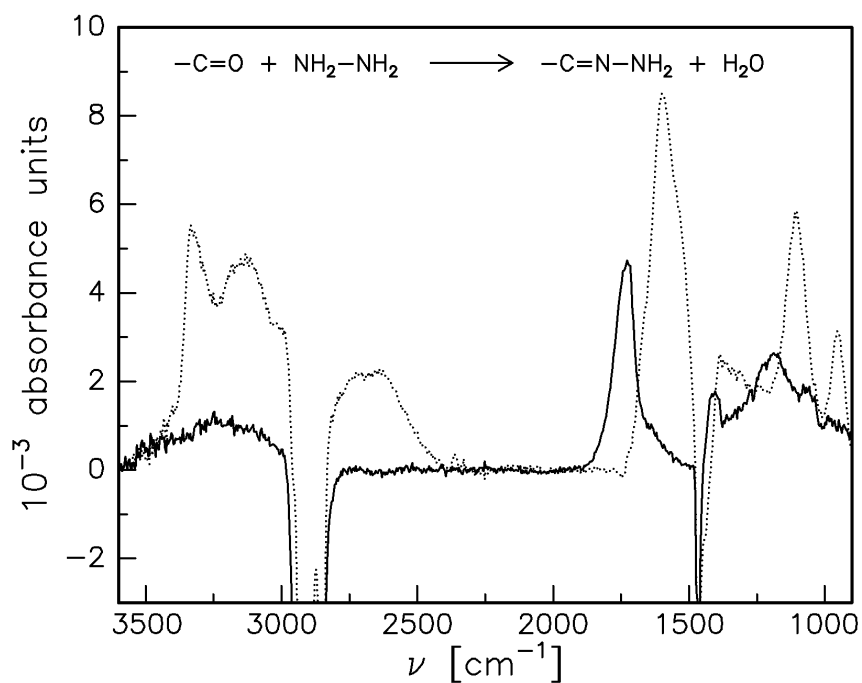


Abbildung 4.8: Modifizierung einer Polyethylenprobe im Sauerstoffplasma — (*in situ* ATR Apparatur, $p = 50$ Pa, $U_{eff} = 175$ V, $t = 5$ s) mit anschließender Hydrazinderivatisierung \cdots ($p = 50$ Pa, $t = 1$ min).

S. 174]), NH_2 def. ($1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$) und $\text{C}=\text{N}$ str. ($1690\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$). Die Absorption bei ($1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) ist möglicherweise der $\text{N}\text{--}\text{N}$ Struktur zuzuordnen [126].

Die Derivatisierungsreaktion ist von ausgeprägten Nebeneffekten begleitet. Im Rahmen der Reaktion nicht erklärbar sind insbesondere die Absorptionen im Bereich $3100\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ und der niederenergetische Teil ($<1580\text{ cm}^{-1}$) des Peaks mit Maximum bei 1600 cm^{-1} .

Weitere Derivatisierungsexperimente

Die in der Literatur [89, 136] häufig beschriebene Umsetzung der im Ergebnis von Plasma-behandlungen entstehenden und im IR Spektrum gut identifizierbaren $\text{C}=\text{C}$ Strukturen mit Brom konnte trotz breiter Variation der Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden. Vor dem Einsetzen der Reaktion trat stets ein Abbau der Polymerstruktur auf.

IR spektroskopisch ebenfalls nicht beobachtbar war die Umsetzung von Trimethylsilyl Imidazol (TMSI) mit COOH Strukturen [137]. Die Reaktion ist von besonderem Interesse, da im Resultatspektrum der Plasmamodifizierung diese Strukturen nicht mit Sicherheit zuzuordnen sind. Trotzdem ist der Grund für die ausbleibende Reaktion weniger im Nichtvorhandensein der funktionalen Gruppe als im Abbau des TMSI in nicht völlig wasserfreier Umgebung [137] zu sehen.

Für eine detaillierte Beschreibung und Interpretation weiterer IR spektroskopisch dokumentierter Derivatisierungsexperimente an modifizierten Polymeroberflächen wird auf [138] verwiesen.

4.3.2 Reaktionen mit dem Luftsauerstoff

In der Literatur werden unterschiedliche Experimente zum Nachweis von relativ langlebigen Radikalen im Ergebnis der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma beschrieben. Die Markierung von Radikalen mit Indikatorsubstanzen besitzt dabei gegenüber der ESR Technik den Vorteil der Oberflächensensitivität. Ein den Versuchsbedingungen dieser Arbeit nahekommendes Experiment wird in [139] beschrieben. Für die Modifizierung von Polyester (15 s im 50 kHz Argonplasma bei $\approx 50\text{ Pa}$) wurde nach wenigen Minuten eine Oberflächenradikaldichte von $0.4 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ gemessen. Dies liegt im Prozentbereich der Flächendichte von Monomereinheiten an einer Polyethylenoberfläche und ist als Abschätzung nach unten für den wahren Wert der Oberflächenradikaldichte unmittelbar nach der Plasmabehandlung zu verstehen.

In Anbetracht dieser Tatsache wurden Experimente mit dem Ziel des Nachweises von Reaktionen an plasmaaktivierten Polymeroberflächen beim Belüften der *in situ* Apparaturen ausgeführt. Für charakteristische Reaktionszeiten von maximal einigen 10 Minuten konnten jedoch keine Effekte dieser Art nachgewiesen werden. Ähnlich empfindlichen Untersuchungen zum Langzeitverhalten plasmamodifizierter Polymeroberflächen standen technische Probleme mit dem verwendeten Detektor- bzw. Spektrometertyp entgegen.

Es bleibt festzuhalten, daß für die hier untersuchten Stoffsysteme und Prozeßparameter aus der Sicht der IR spektroskopischen Analyse eine Stabilität auf Zeitskalen von Minuten bis Stunden gegeben ist. Es besteht somit die Möglichkeit, mit der im Anhang

A.2 (S. 98) beschriebenen Plasmadiagnostikapparatur Polymerproben (beschichtete IRE) unter definierten Plasmabedingungen zu modifizieren und anschließend *ex situ* zu analysieren.

4.4 Dynamik der Polymermodifizierung

4.4.1 Konkurrenz von Auf- und Abbauprozessen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die im Ergebnis der Polymermodifizierung gebildeten Oberflächenstrukturen diskutiert. Die Behandlungszeiten waren dabei so gewählt, daß die Konzentration der jeweils gebildeten Spezies nahe dem erreichbaren Maximalwert lag (Der Begriff Konzentration ist in diesem Zusammenhang stets als Flächenkonzentration zu verstehen). Im folgenden soll nun an zwei Beispielen das Zeitverhalten der zugrundeliegenden Auf- und Abbauprozesse untersucht werden.

Abbildung 4.9 veranschaulicht das Zusammenspiel von Auf- und Abbauprozessen bei der Modifizierung von Polyethylen im Sauerstoff- bzw. CF_4 Plasma an Hand der integralen Extinktion der jeweiligen IR Banden (C-H str., C=O str., C-F str.). Die Konzentration der neugebildeten Spezies (C=O, C-F) folgt in beiden Fällen näherungsweise einem exponentiellen Gesetz. Die charakteristischen Zeitkonstanten zum Erreichen der Maximalkonzentration von Carbonylgruppen und fluorhaltigen Strukturen differieren jedoch um nahezu eine Größenordnung. Während Geschwindigkeit und Maximalkonzentration der Carbonylgruppenbildung beim Übergang von 30 Pa zu 100 Pa anwachsen, zeigt die Bildung fluorhaltiger Strukturen eine umgekehrte Tendenz.

Das Zeitverhalten des Verlustes an Kohlenwasserstoffstrukturen, repräsentiert durch die integrale Extinktion der C-H Streckschwingungen, kann in zwei Abschnitte eingeteilt werden. Einem sehr raschen Anstieg in der ersten Phase des Erscheinens sauerstoffhaltiger bzw. fluorhaltiger Gruppen folgt der Übergang zu einem linearen Verlauf.

Die Polymermodifizierung im Niederdruckplasma kann an Hand dieser Zeitabhängigkeiten als Überlagerung des Einbaus neuer Spezies einerseits und Abbauprozessen andererseits verstanden werden. Die beobachtete Maximalkonzentration neugebildeter Spezies wird somit durch das Gleichgewicht der Beiträge zweier konkurrierender Prozesse bestimmt.

Die in Abbildung 4.9 dargestellten Abhängigkeiten lassen weiterhin eine auch für andere Plasmen und Anregungsbedingungen charakteristische Tendenz erkennen. Die Variation der Prozeßparameter spiegelt sich deutlich in den Zeitkonstanten und Abtragsraten wieder, während der Einfluß auf die Sättigungskonzentration der neugebildeten Spezies vergleichsweise gering ausfällt.

Die Überlagerung von Auf- und Abbauprozessen als charakteristisches Merkmal der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma kann an Hand weiterer experimenteller Resultate verdeutlicht werden. Abbildung 4.10 zeigt die Masseänderung einer Polyethylenprobe bei der Modifizierung im CF_4 Plasma [64]. Der Massezuwachs in den ersten 20 s des Experiments ist mit der Substitution von Wasserstoff durch Fluor im Bereich der Polymeroberfläche zu identifizieren. Nach Erreichen eines Maximalwertes setzt eine auf Abbauprozesse zurückzuführende lineare Masseabnahme ein. IR Untersuchungen zeigen

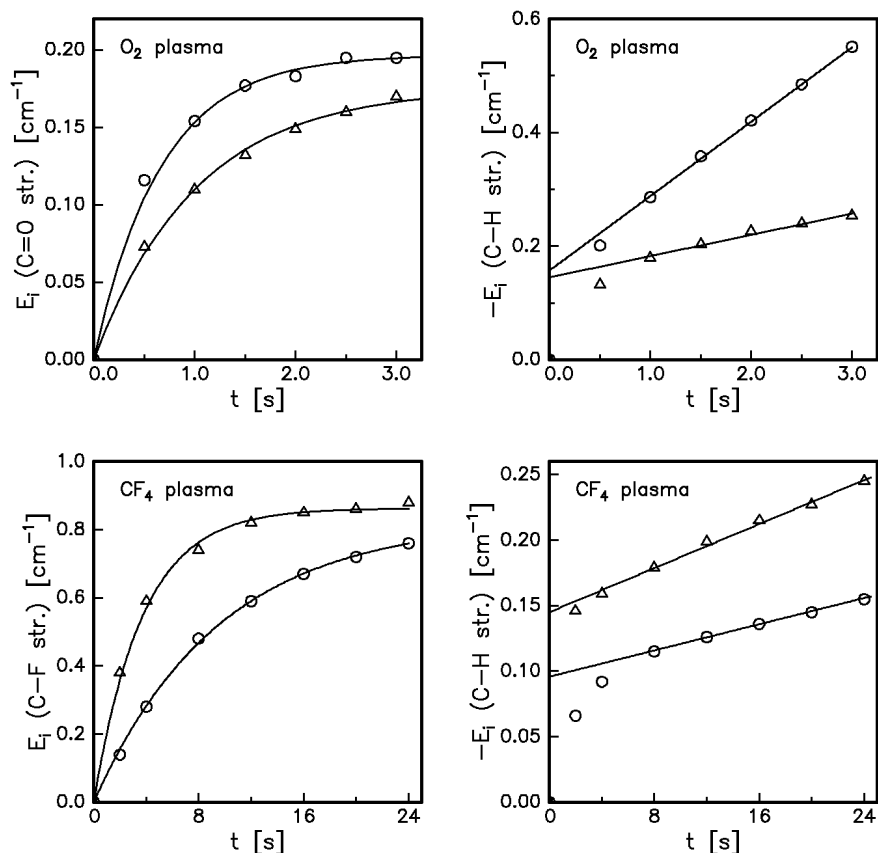


Abbildung 4.9: Modifizierung von Polyethylen im Sauerstoffplasma (oben) und im CF₄ Plasma (unten) bei identischen Anregungsbedingungen (*in situ* IRRAS Apparatur, $p = \Delta$ 30 Pa, \circ 100 Pa). Dargestellt ist der Zeitverlauf der integralen Extinktion der C=O bzw. C-F Streckschwingung (links) sowie der C-H Streckschwingung (rechts).

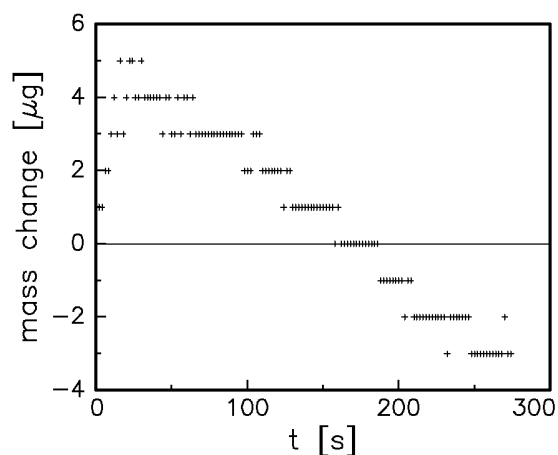


Abbildung 4.10: Masseänderung einer Polyethylenprobe bei der Modifizierung im CF₄ Plasma nach [64] (50 kHz Entladung, $p = 20$ Pa, Probe auf Floatingpotential, Probenfläche 900 mm²).

jedoch in dieser Phase einen nahezu konstanten Fluorierungsgrad des Polymers, was das Bild einer sich im dynamischen Gleichgewicht mit Abbauprozessen befindlichen modifizierten Oberflächenschicht stützt.

4.4.2 Bildung funktionaler Gruppen

Im den einführenden Beispielen zum Zeitverhalten der Polymermodifizierung wurde die Bildung funktionaler Gruppen als asymptotisches Wachstum der Konzentration bestimmter Spezies aufgefaßt. Die verfeinerte Analyse des Datenmaterials zeigt jedoch, daß bestimmte funktionale Gruppen im Ergebnis komplizierterer Prozesse gebildet werden.

Dies führt in der Konsequenz dazu, daß bis zum Erreichen stationärer Verhältnisse zwischen Auf- und Abbauprozessen neben der Konzentration auch die Struktur der aktuell vorhandenen Spezies variiert. Aus applikativer Sicht hat ein derartiges Verhalten die Konsequenz, daß die Modifizierung im Bereich stationärer Verhältnisse zwar die am besten reproduzierbaren Resultate liefert, eine kontrollierte Prozeßführung bei kürzeren Behandlungszeiten jedoch den Zugang zu anderen Strukturen eröffnet.

Das im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen am besten verstandene Beispiel eines mehrstufigen Prozesses ist die Bildung von Carbonylgruppen bei der Polymermodifizierung im Sauerstoffplasma. Unabhängig vom Polymer (Polyethylen, Polystyren) sowie den konkreten Prozeßparametern zeigt sich bei der Behandlung im Sauerstoffplasma folgender Effekt: Innerhalb der ersten Zehntelsekunden erscheint die Carbonylabsorption als vergleichsweise scharfer Peak mit Maximum bei 1715 cm^{-1} . Im weiteren Verlauf bis zum Erreichen stationärer Verhältnisse wird eine Verbreiterung bei gleichzeitiger Verschiebung des Schwerpunktes zu höheren Wellenzahlen beobachtet. Abbildung 4.11 zeigt oben links dieses Verhalten am Beispiel von Polyethylen.

Für jeden Zeitschritt wurde eine Peakseparation unter Zugrundelegung eines einfachen Modells ausgeführt (Abb. 4.11 unten links: Peak A 1720 cm^{-1} , Peak B 1735 cm^{-1} , Peak C 1763 cm^{-1}). Die Darstellung in Abbildung 4.11 zeigt rechts das zeitliche Verhalten der Beiträge A sowie B+C. Die Geschwindigkeit der Bildung der Komponente B+C folgt dabei dem Betrag der Komponente A. Die Interpretation des beobachteten Verhaltens als mehrstufiger Oxidationsprozeß mit A als Zwischenprodukt ist naheliegend. In diesem Fall wäre A mit Ketonen und B+C u. a. mit Estern zu identifizieren (vergl. S. 65). Eine solche Deutung ist mit gängigen Vorstellungen zur Oxidation von Polyethylen konsistent. Die zeitliche Entwicklung der IR Spektren im Bereich $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ bestätigt der Tendenz nach die oben getroffene Aussage der verstärkten Bildung von Esterstrukturen mit fortschreitender Oxidation der Polyethylenoberfläche.

Der für die Carbonylgruppe bekannte molare Extinktionskoeffizient $\epsilon \approx 95\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ [113] gestattet eine grobe Quantifizierung der C=O Maximalkonzentration aus den Resultatspektren typischer Modifizierungsexperimente zu $8 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$. Dies liegt in der Größenordnung der Flächendichte von Monomereinheiten an einer Polyethylenoberfläche. Der Wert für die IR spektroskopisch bestimmte C=O Konzentration ist verträglich mit den mittels XPS beobachteten typischen O : C Verhältnissen an plasmabehandelten Polymeroberflächen. Weitgehend unabhängig von den konkreten Bedingungen des Modifizierungsexperiments erreicht der Sauerstoffgehalt nach wenigen Sekunden einen stationären Wert von 25–30% [43, 49, 65, 67].

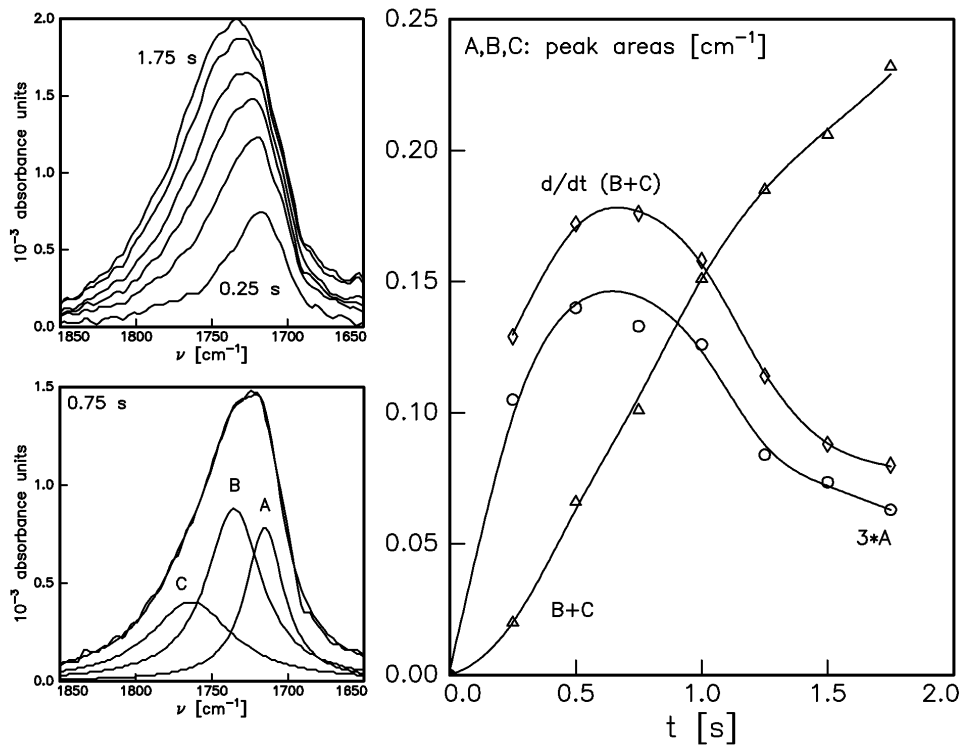


Abbildung 4.11: Zeitverhalten der Carbonylgruppenbildung bei der Modifizierung von Polyethylen im Sauerstoffplasma (*in situ* IRRAS Apparatur, $p = 20$ Pa, $U = 175$ V, $t = 0.25, 0.50 \dots 1.75$ s).

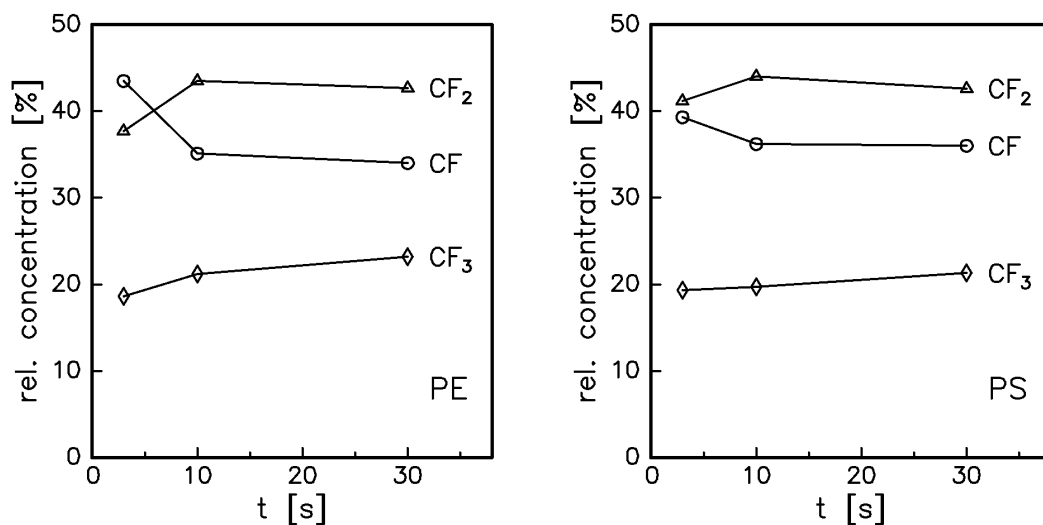


Abbildung 4.12: Zeitliche Entwicklung des Anteils von CF, CF₂ und CF₃ Strukturen bei der Modifizierung von Polyethylen bzw. Polystyren im CF₄ Plasma (Apparatur nach [140], 13.56 MHz Entladung, $p = 10$ Pa, $P = 30$ W, Probe auf gespeister Elektrode).

Ein weiteres Beispiel für die Ausbildung unterschiedlicher funktionaler Gruppen vor und nach dem Erreichen stationärer Verhältnisse ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Für die Modifizierung von Polyethylen und Polystyren im CF_4 Plasma wurde mittels XPS das zeitliche Verhalten der Beiträge von CF, CF_2 und CF_3 Strukturen untersucht (vergl. Abb. 4.6, S. 68).

Beide Meßreihen zeigen ein ähnliches Verhalten. Während der Anteil der CF_3 Strukturen über den gesamten Zeitraum jeweils leicht ansteigt, wird nach ca. 10 s Behandlungszeit mit Erreichen stationärer Verhältnisse CF_2 zur vorherrschenden Spezies. In der Anfangsphase der Modifizierungsexperimente ($t = 3$ s) liegt jeweils ein höherer Anteil der CF Struktur vor. Es ist zu erwarten, daß sich diese Tendenz zu noch kürzeren Behandlungszeiten weiter verstärkt. Als zugrundeliegender Mechanismus ist die Anlagerung von CF_3 Radikalen in Konkurrenz zur sukzessiven Fluorierung durch atomares Fluor vorstellbar.

4.5 Tiefenwirkung der Polymermodifizierung

4.5.1 Einbau von Sauerstoff und Fluor

ARXPS Experimente an plasmabehandelten Polymeroberflächen ergaben für den Einbau von Sauerstoff und Fluor im Rahmen der erzielten Meßgenauigkeit keine Winkelabhängigkeit. Dies bedeutet eine untere Schranke für die Dicke der oxidierten bzw. fluorierten Schicht von 3...5 nm. Konkrete Aussagen zur Tiefe des Sauerstoff- bzw. Fluoreinbaus können jedoch mittels *in situ* Mikrogravimetrie [64] und Spektralellipsometrie [141] gewonnen werden.

Beim Abbau nicht vorbehandelter Polyethylen- bzw. Polystyrenproben im Argonplasma wird jeweils eine lineare Masseabnahme beobachtet. Bei zuvor im Sauerstoff- bzw. CF_4 Plasma behandelten Polymerproben zeigt sich hingegen eine deutliche Änderung der Ätzrate nach erfolgtem Abtrag der modifizierten Oberflächenschicht. Unter geeigneten Annahmen kann aus dem Zeitverlauf des Masseverlustes auf die Tiefe des Sauerstoff- bzw. Fluoreintrags rückgeschlossen werden.

Abbildung 4.13 zeigt die charakteristische Änderung im Abtragsverhalten am Beispiel einer fluorierten Polyethylenprobe. Die resultierende Eindringtiefe beträgt 5.8 nm. In einem analogen Experiment für eine im Sauerstoffplasma vorbehandelte Polyethylenprobe ergab sich eine Eindringtiefe von 3.3 nm. Für Polystyren wurden Werte von 6.6 nm (F) und 3.6 nm (O) erhalten.

Der spektralellipsometrischen Bestimmung der Modifizierungstiefe liegt die folgende Vorgehensweise zugrunde: Auf ein Substrat mit bekannten optischen Eigenschaften wird eine dünne Polymerschicht aufgebracht und vermessen. Die Probe wird plasmabehandelt und ggf. bei mehreren Einfallswinkeln erneut vermessen. Der Auswertung dieser Messung liegt ein Zweischichtmodell zugrunde, bestehend aus einer modifizierten Oberflächenschicht 1 ($n_1(\lambda)$, d_1) und einer darunterliegenden unbeeinflussten Schicht 2 ($n_0(\lambda)$, d_2). Im Rahmen geeigneter Fitroutinen werden nun die freien Parameter des Modells ($n_1(\lambda)$, d_1 , d_2) an die optischen Eigenschaften des Schichtsystems angepaßt.

Abbildung 4.14 veranschaulicht die Resultate derartiger Messungen für die Modifizierung von Polyethylen im CF_4 Plasma. Der Brechungsindex der fluorierten Oberflächenschicht ist gegenüber dem des unmodifizierten Polyethylens deutlich erniedrigt. Die Dicke des im Brechungsindex veränderten Bereichs erreicht nach ca. 20 s einen stationären Wert bei 4 nm (kleine Grafik). In analogen Experimenten zur Modifizierung von Polyethylen im Sauerstoffplasma erreichten die im Brechungsindex veränderten Oberflächenschichten nach deutlich kürzeren Zeiten (ca. 5 s) stationäre Dickenwerte unterhalb 4 nm [121].

Obwohl die beschriebenen Experimente nicht unter völlig identischen Bedingungen ausgeführt wurden, lassen sich einheitliche Tendenzen erkennen. Die Tiefe des Sauerstoff- bzw. Fluoreinbaus liegt bei 3...6 nm und damit im Grenzbereich der Nachweisebarkeit mittels ARXPS. Bei gleichen Plasmabedingungen ist die Tiefe des Fluoreinbaus nach Erreichen stationärer Verhältnisse größer als die des Sauerstoffeinbaus. Extreme Fluorierungstiefen (vergl. Abschnitt 1.4, S. 35) werden jedoch nicht beobachtet. Die Zeitkonstanten für das Erreichen stationärer Verhältnisse liegen für die Fluorierung deutlich über denen für die Oxidation. Die spektralellipsometrisch erhaltenen Zeitkonstanten befinden sich in guter Übereinstimmung mit IR spektroskopischen Resultaten (Abb. 4.9, S. 73).

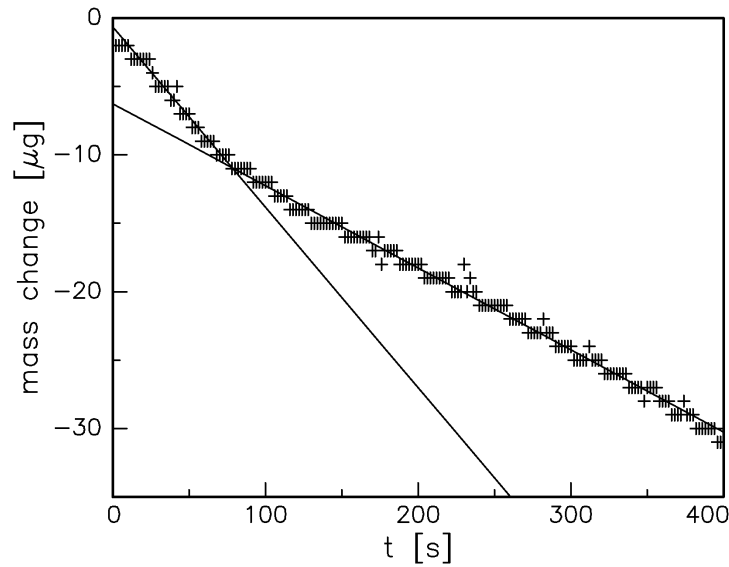


Abbildung 4.13: Masseverlust einer zuvor im CF_4 Plasma modifizierten Polyethylenprobe beim Abbau im Argonplasma nach [64] (50 kHz Entladung, $p = 20$ Pa, Probe auf Floatingpotential, Probenfläche 900 mm^2).

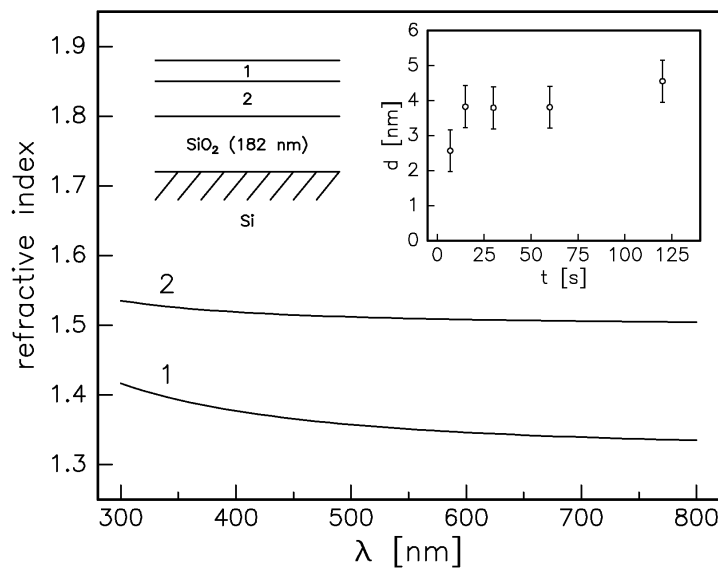


Abbildung 4.14: Spektraellipsometrische Bestimmung der Dicke der modifizierten Oberflächenschicht bei der Behandlung von Polyethylen im CF_4 Plasma nach [141] (Substrat: oxidiertes Silizium, 13.56 MHz Entladung, $p = 15$ Pa, $P = 30$ W, Probe auf gespeister Elektrode).

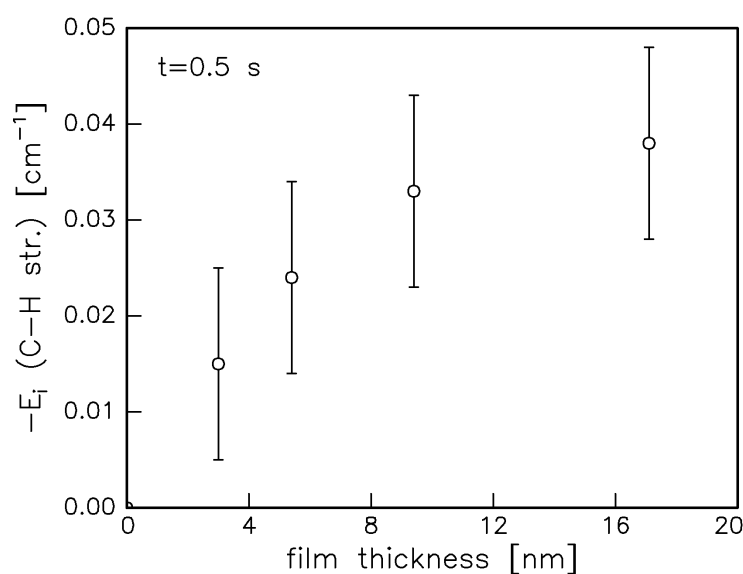


Abbildung 4.15: Verlust von Kohlenwasserstoffstrukturen je Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei der Modifizierung von Polyethylen im Wasserstoffplasma (*in situ* IRRAS Apparat, Cu Substrat, $p = 20$ Pa, $U_{eff} = 225$ V, $t = 0.5$ s).

4.5.2 Verlust von Kohlenwasserstoffstrukturen

Die Tiefenwirksamkeit des Abbaus von Kohlenwasserstoffstrukturen kann IR spektroskopisch direkt bestimmt werden. Eine Serie von Polymerschichten unterschiedlicher Dicke wird hierzu einer kurzzeitigen Plasmabehandlung ausgesetzt. Unterschreitet die Dicke der Polymerschicht die Eindringtiefe des Abbauprozesses, sollte sich dies in einer Verminderung des beobachteten Verlustes von Kohlenwasserstoffstrukturen je Zeiteinheit wieder spiegeln. Die zur Auswertung herangezogenen Änderungen in der integralen Extinktion der C–H Streckschwingung sind dabei in jedem Fall klein gegen die integrale Extinktion im Absorptionsspektrum der Schicht zu wählen.

Abbildung 4.15 zeigt das Resultat für den Abbau von Polyethylen im Wasserstoffplasma. Die resultierende Tiefenwirkung beträgt ca. 10 nm. Analoge Experimente im Stickstoff- bzw. Sauerstoffplasma ergaben Werte von im Bereich 8...10 nm. Wesentlich für die Interpretation dieser Experimente ist die Feststellung, daß die auf die Probe fallende VUV Strahlung als mögliche Ursache des Kohlenwasserstoffabbaus in der Tiefe der Schicht keine stehenden Wellenfelder mit Knoten an der Metalloberfläche der IRRAS Probe ausbildet. Der Grund liegt in den kleinen VUV Reflexionskoeffizienten der für die IRRAS Proben verwendeten Metalle [142].

4.6 Beiträge einzelner Plasmakomponenten

4.6.1 Ionenstrahlexperimente

Vorbetrachtungen

Um den Beitrag der Ionen zur Gesamtwirkung des Plasmas zu untersuchen, wurden Experimente zur Polymermodifizierung im Ionenstrahl mit der in Abbildung A.1 (S. 99) dargestellten Plasmadiagnostikapparatur durchgeführt. Hierzu wurde die obere Elektrode durch eine Kaufman-Ionenquelle [143] ersetzt. Die untere Elektrode nahm die Polymerproben auf und wurde für Ionenstrahlexperimente geerdet. Vergleichsexperimente im Niederdruckplasma waren durch eine Beschaltung der unteren Elektrode als gespeiste HF Elektrode möglich. Ein integrierter Plasmamonitor (Kombination aus Ionenmassen- und Ionenenergieanalysator) gestattete jeweils Messungen der Ionenenergieverteilungen am Ort der Probe.

Als Polymerproben dienten beschichtete Chalcogenidglas IRE, welche vor und nach der Modifizierung *ex situ* im FTIR Spektrometer vermessen wurden. Die Interpretation der in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente ist in mehrfacher Hinsicht problematisch. Die Gründe hierfür werden im folgenden diskutiert.

Die Generation von Ionen in Quellen vom Kaufmantyp erfolgt in einer magnetisch unterstützten DC Niederdruckentladung. Damit ist der aus der Entladung extrahierte Ionenstrahl stets von einem thermischen Strom angeregter Neutraler überlagert. Das Verhältnis der Ionenstromdichte zur Stromdichte angeregter Neutraler auf der Oberfläche der Probe ist jedoch im Vergleich zum HF Niederdruckplasma wesentlich zugunsten der Ionen verschoben, was insbesondere aus den unterschiedlichen Anregungsbedingungen resultiert. Dies wird deutlich, wenn man die Elektronenenergie im HF Niederdruckplasma mit der im Anregungsgebiet der Ionenquelle (50...100 eV) im Hinblick auf die typische Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte für Ionisation und elektronische Anregung [22] betrachtet.

Das Verhältnis von Ionen zu angeregten Neutralen am Ort der Probe wird im Fall des Ionenstrahls zusätzlich durch geometrische Faktoren zugunsten der Ionen verschoben. Während die Ionenextraktion weitgehend gerichtet in Form eines Strahls erfolgt, nimmt die Intensität des nicht gerichteten Neutralenstroms quadratisch mit der Entfernung zur Quelle ab.

Ein Problem bei der Bestimmung der Ionenenergieverteilung mit dem Ziel vergleichender Betrachtungen zwischen HF Plasma- und Ionenstrahlexperiment liegt im begrenzten Akzeptanzwinkel der Ionenoptik des Plasmamonitors von typischerweise 5 Grad bei 100 eV. Während die scharfe Winkelverteilung der Ionen im Strahlexperiment einen nahezu vollständigen Nachweis gestattet, ist im Fall des HF Plasmas insbesondere bei kleinen Ionenenergien mit Verlusten an der Apertur des Plasmamonitors zu rechnen.

Vergleich Plasma – Ionenstrahl

Eine erste Serie von Experimenten war auf den Vergleich der IR spektroskopisch evidenzten Modifizierungseffekte im HF Plasma mit denen im Ionenstrahl gerichtet. Abbildung

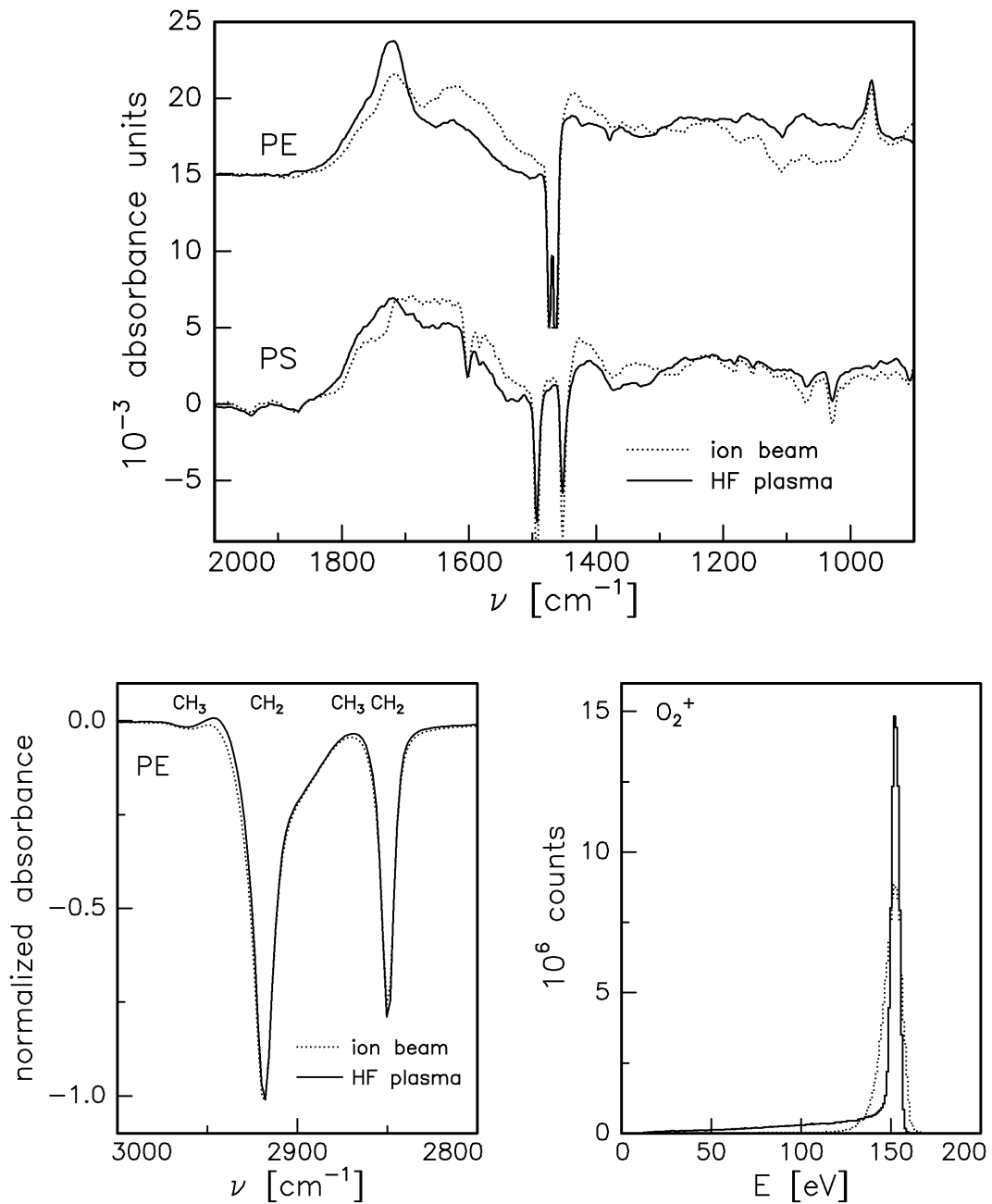


Abbildung 4.16: Vergleich der Modifizierung von Polyethylen und Polystyren im Sauerstoffionenstrahl bzw. im Sauerstoffplasma (Plasmadiagnostikapparatur, *ex situ* ATR), Resultatspektren im Bereich 2000–900 cm^{-1} (oben) mit zugehörigen Ionenenergieverteilungen (unten rechts). Die Darstellung unten links zeigt den auf -1 normierten Bereich der C–H Streckschwingung aus den Resultatspektren der Polyethylenmodifizierung.

4.16 zeigt die Resultate für Sauerstoff. Die Betriebsbedingungen der Ionenquelle bzw. die äußeren Plasmaparameter wurden mit dem Ziel einer weitgehenden Übereinstimmung der Ionenenergieverteilungen gewählt (vergl. Abb. 1.5, S. 23). Verbleibende Unterschiede in den Stromdichten (hier ca. 15%) wurden durch entsprechende Behandlungszeiten bei den Modifizierungsexperimenten ausgeglichen. Die so realisierte gleiche Ionendosis lag im Bereich stationärer Verhältnisse der Oberflächenmodifizierung. Die resultierenden Verteilungen für das jeweils dominierende Ion O_2^+ (Massenzahl 32) sind in Abbildung 4.16 unten rechts dargestellt. Etwa 20% der gesamten Ionenstromdichte entfielen in beiden Fällen auf O_2^{2+} bzw. O^+ , wobei eine Unterscheidung zwischen diesen Spezies nicht möglich war (Signal jeweils bei Massenzahl 16).

Die Resultatspektren der Modifizierungsexperimente in Abbildung 4.16 (oben) zeigen eine weitgehende Übereinstimmung. Art und Konzentration der gebildeten Strukturen sind vergleichbar. Unterschiede bestehen in einer jeweils stärkeren Carbonylbande im Fall des Plasmas und einer ausgeprägteren Tendenz zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe im Fall des Ionenstrahls.

Im Bereich der in dieser Grafik nicht dargestellten C–H Streckschwingungen ist für beide Materialien ein ca. 20% höherer Verlust an Kohlenwasserstoffstrukturen im Ionenstrahlexperiment zu verzeichnen. Die Ursache liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in einer fehlerhaften Messung der Ionenstromdichten und damit in einer unzureichenden Übereinstimmung der Ionendosen (Empfindlichkeitsdrift des Nachweissystems über einen Zeitraum von mehreren Wochen zwischen Plasma- und Ionenstrahlexperiment).

Zur Beurteilung des auf Seite 63 diskutierten Effektes des bevorzugten Abbaus von CH_2 Strukturen wurde analog zu Abbildung 4.3 der Bereich der C–H Streckschwingung des Polyethylen auf -1 normiert (Abb. 4.16 unten links). Es liegt auch hier ein bevorzugter Abbau der CH_2 Gruppen vor. Unterschiede zwischen Plasma- und Ionenstrahlexperiment werden jedoch nicht beobachtet.

Variation der Ionenenergie

Im vorangegangenen Abschnitt wurde am Beispiel des Sauerstoffs die weitgehende Übereinstimmung der Modifizierungseffekte im Plasma- bzw. Ionenstrahlexperiment bei gleicher Ionenenergie festgestellt. Aufschluß über die Energieabhängigkeit der beobachteten Effekte gibt das im folgenden beschriebene Ionenstrahlexperiment.

Bei konstanten Anregungsverhältnissen in der Ionenquelle wird hierzu ausschließlich die Extraktionsspannung variiert. Die Zusammensetzung des Strahls bzgl. unterschiedlicher ionischer und neutraler Spezies kann somit als unabhängig von der Ionenenergie angesehen werden. Die Breite der Energieverteilung sowie die Ionenstromdichte lassen sich weitgehend konstant halten. Verbleibende technisch bedingte Änderungen der Ionenstromdichte bei Variation der Ionenenergie im Bereich einiger 10% können durch die Wahl der Behandlungszeiten kompensiert werden (gleiche Ionendosis).

Abbildung 4.17 zeigt die Ergebnisse für den Beschuß von Polyetylen und Polystyren mit Sauerstoffionen jeweils bei 150 eV und 300 eV. Die massenspektroskopische Analyse des Ionenstrahls ergab O_2^+ als dominierendes Ion. In beiden Fällen entfielen etwa 20% der gesamten Ionenstromdichte auf O_2^{2+} bzw. O^+ .

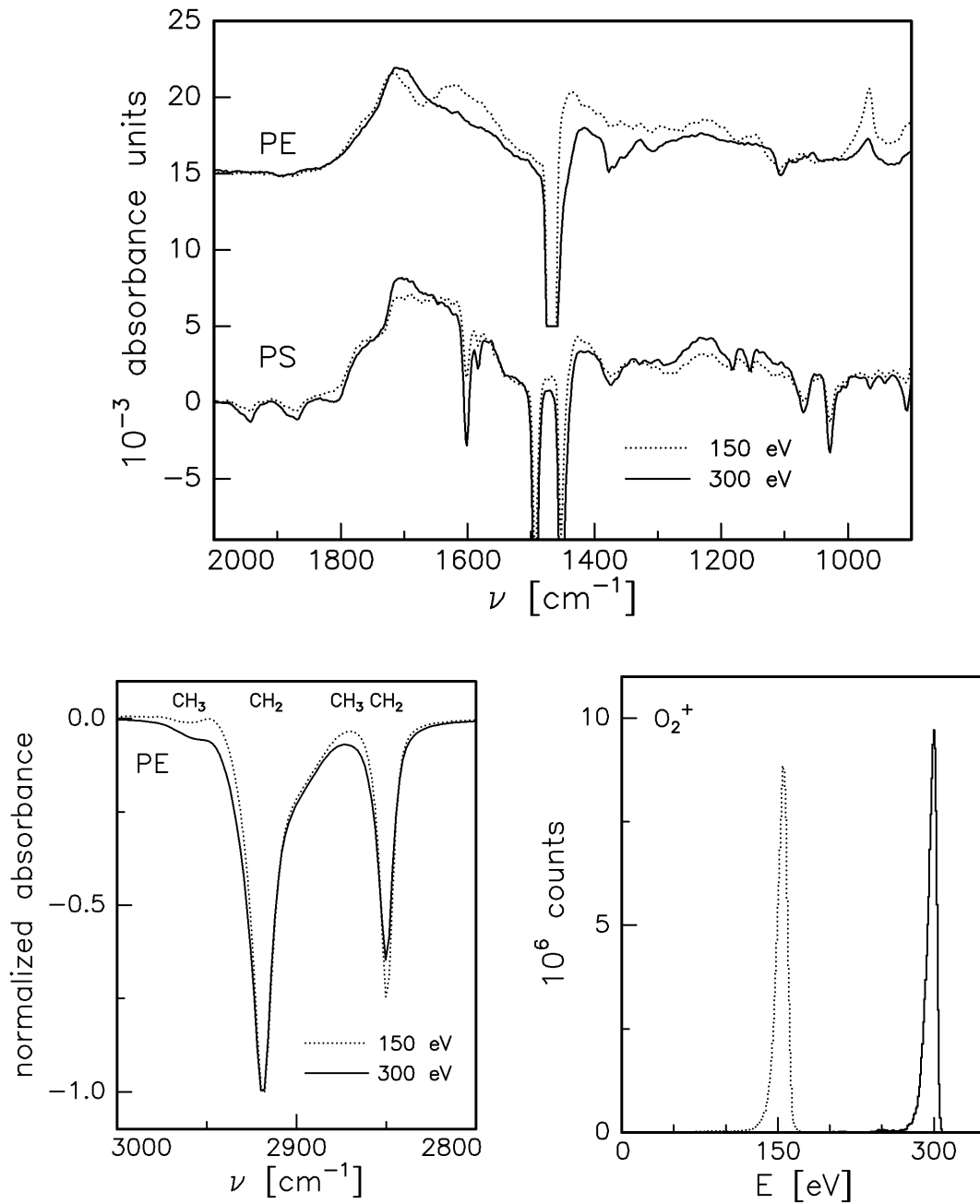


Abbildung 4.17: Modifizierung von Polyethylen und Polystyren im Sauerstoffionenstrahl bei Energievariation (Plasmadiagnostikapparatur, *ex situ* ATR), Resultatspektren im Bereich 2000–900 cm^{-1} (oben) mit zugehörigen Ionenenergieverteilungen (unten rechts). Die Darstellung unten links zeigt den auf -1 normierten Bereich der C–H Streckschwingung aus den Resultatspektren der Polyethylenmodifizierung (vergl. Abb. 4.3, S. 64).

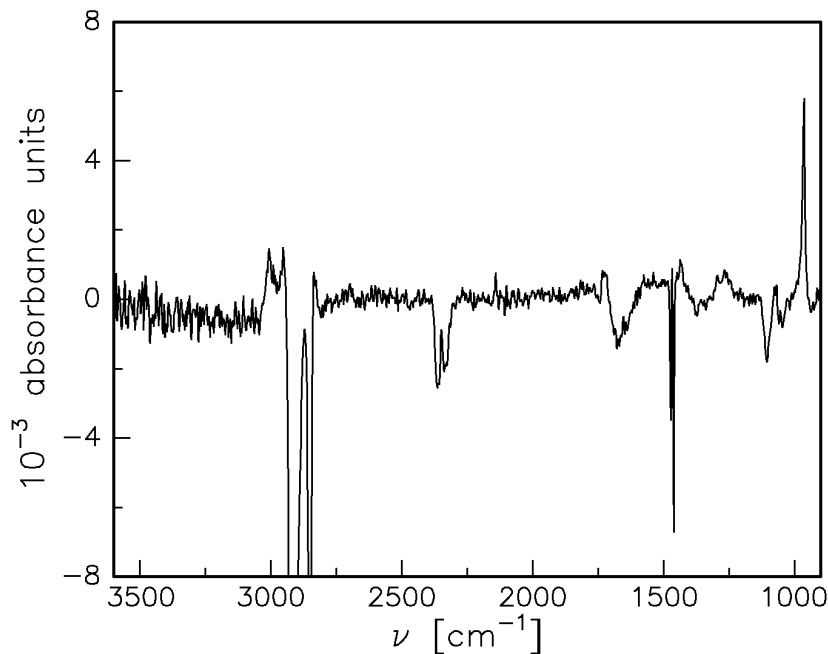


Abbildung 4.18: Modifizierungseffekte bei der VUV Bestrahlung von Polyethylen (Apparatur nach [144], *ex situ* ATR, FTIR Spektrometer Nicolet 800).

Der Einfluß der Energievariation in Abb. 4.17 ist insgesamt gering. Mit wachsender Ionenenergie wird für beide Materialien ein Anwachsen des Carbonylgehalts ($1720\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$) und im Fall von Polyethylen eine deutliche Abnahme ungesättigter Kohlenwasserstoffe beobachtet ($980\text{--}965\text{ cm}^{-1}$).

Der Verlust an Kohlenwasserstoffen erhöht sich beim Übergang von 150 eV zu 300 eV um einen Faktor 1.8 (PE) bzw. 2.1 (PS). Die Normierung der negativen Banden der C–H Streckschwingung in den Resultatspektren der Polyethylenmodifizierung läßt darüberhinaus eine Änderung des CH_3 Anteils beim Abtrag erkennen. Mit wachsender Ionenenergie nimmt der Anteil der CH_3 Gruppen zu. Die Situation kommt der eines homogenen Abtrags der Polymerstruktur nahe.

4.6.2 VUV Experimente

Es wurden Experimente mit dem Ziel durchgeführt, den Beitrag der VUV Strahlung von der Gesamtwirkung des Niederdruckplasmas zu trennen und IR spektroskopisch nachzuweisen. Hierzu wurde der Rezipient der Plasmadiagnostikapparatur in zwei gegeneinander gedichtete und über ein Lithiumfluoridfenster miteinander verbundene Bereiche unterteilt (Entladungsraum, Probenraum).

Im Hinblick auf eine maximale Strahlungsintensität am Ort der Probe wurde ein Wasserstoffplasma als VUV Quelle verwendet (vergl. Abb. 1.9, S. 29). Die Polymerproben (beschichtete IRE) wurden im Probenraum beim Enddruck einer Turbomolekularpumpe der VUV Strahlung des Plasmas ausgesetzt. Um einen direkten Vergleich zwischen der Modifizierung im Niederdruckplasma und der VUV Behandlung zu ermöglichen, erfolgte

eine Kompensation des technisch bedingt unterschiedlichen Abstandes zwischen Plasma und Probe in beiden Experimenten durch die Wahl entsprechender Behandlungszeiten.

Mit Ausnahme eines geringfügigen Verlustes an Kohlenwasserstoffstrukturen konnten keine ausgeprägten Modifizierungseffekte nachgewiesen werden. Offensichtlich spielt die direkte Wirkung der VUV Strahlung unter den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Bedingungen (Reaktorgeometrie, Plasmaparameter, Behandlungszeit) eine untergeordnete Rolle.

Um die VUV bedingte Polymermodifizierung dennoch exemplarisch mit den Mitteln der IR Spektroskopie zu demonstrieren, wurden polyethylenbeschichtete IRE in einer Apparatur ähnlichen Aufbaus (MW Wasserstoffplasma, MgF_2 Fenster [144]) einer höheren, jedoch im Vergleich zum oben beschriebenen Experiment nicht quantifizierbaren VUV Dosis ausgesetzt.

Das Resultatspektrum eines derartigen Experiments ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Analog zur Modifizierung im Niederdruckplasma wird auch hier ein Abbau der Polymerstruktur beobachtet. Die positiven Banden können mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen (C–H str. $>3000\text{ cm}^{-1}$, C–H def. $980\text{--}965\text{ cm}^{-1}$) und Carbonylgruppen ($1850\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. Darüberhinaus erscheinen im Bereich der C–H Streckschwingung unterhalb 3000 cm^{-1} positive Strukturen, die analog zur Argumentation auf S. 63 interpretiert werden können. Im Rahmen sauerstoffhaltiger Gruppen und ungesättigter Strukturen nicht erklärbar ist das Verhalten des Spektrums im Bereich $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

4.7 Plasmabehandlung kompliziert strukturierter Materialien

Die bisher vorgestellten experimentellen Untersuchungen beschränkten sich auf die Modellpolymere Polyethylen und Polystyren. Im Sinne eines Ausblicks soll nun das Verhalten eines komplex strukturierten Materials bei der Modifizierung im Niederdruckplasma aus der Sicht der IR spektroskopischen Analyse diskutiert werden. Als Beispiel dienen Messungen an Wollproteinen, welche im Rahmen einer Kooperation mit dem Deutschen Wollforschungsinstitut Aachen ausgeführt wurden.

Das Studium des Verhaltens von Wolle in Niederdruckplasmen ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Eine große Vielfalt von Analysemethoden wie AFM, XPS und Kontaktwinkelmessung wurde zur Charakterisierung morphologischer und chemischer Modifizierungseffekte herangezogen [145]. Eine IR spektroskopische *in situ* Analyse der Modifizierung von Wolle im Niederdruckplasma ist durch Dünnschichtpräparation von Wollproteinen möglich. Die Verwendung isolierter Proteine als Modellsubstanz für Wolle ist eine auch bei anderen Analysenverfahren gebräuchliche Methode.

Wolle besteht zum überwiegenden Teil aus Keratin, einem aus Struktureinheiten der Form $-\text{CHR}-\text{NH}-\text{CO}-$ aufgebauten Makromolekül, wobei R für eine große Zahl möglicher Seitenketten steht [146]. Keratinmoleküle können stark unterschiedliche Konformationen einnehmen. Benachbarte Ketten weisen Vernetzungen in Form von Cystinbrücken ($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$) oder paarweise salzbildenden Seitenketten auf. Die morphologischen Komponenten der Wolle unterscheiden sich im wesentlichen durch Art und Zahl der Seitenketten und Vernetzungen [147]. Zur Isolation löslicher Wollproteine werden die Cystinbrücken zu $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{H}$ gepalten.

Für Experimente zur Modifizierung im Niederdruckplasma wurden derartige Wollproteine mittels dip coating zu IRRAS Proben präpariert. In Abbildung 4.19 ist das Absorptionsspektrum (IRRAS Spektrum) der Proteinschicht dem Resultatspektrum eines Modifizierungsexperiments im Wasserstoffplasma gegenübergestellt. Letzteres wurde mit einem negativen Faktor multipliziert, um den unmittelbaren Vergleich mit dem Absorptionsspektrum zu erleichtern.

Das Absorptionsspektrum der Proteinschicht weist die für sekundäre Amide typischen Banden auf, insbesondere N-H str. bei $3390-3250\text{ cm}^{-1}$ sowie Amid I und II bei 1670 cm^{-1} bzw. 1547 cm^{-1} . Weiterhin werden charakteristische Absorptionen der Seitenketten beobachtet (CH_2 str. bei 2930 cm^{-1} und 2860 cm^{-1} , CH_3 str. bei 2963 cm^{-1} und 2875 cm^{-1} sowie C=O str. bei 1725). Die Absorptionen mit Maximum bei 1375 cm^{-1} und 1177 cm^{-1} sind möglicherweise auf eine Oxidation des Schwefels zurückzuführen [126, S. 244].

Die Modifizierung im Wasserstoffplasma ist durch eine ausgeprägte Selektivität der beobachteten Abbauprozesse gekennzeichnet. Im Resultatspektrum des Modifizierungsexperiments erscheint der Abbau der Carbonylgruppen bei 1725 cm^{-1} stark überproportional im Vergleich zu dem der Amidstrukturen. Der bevorzugte Abbau von CH_2 relativ zu CH_3 ist in diesem Experiment besonders auffällig.

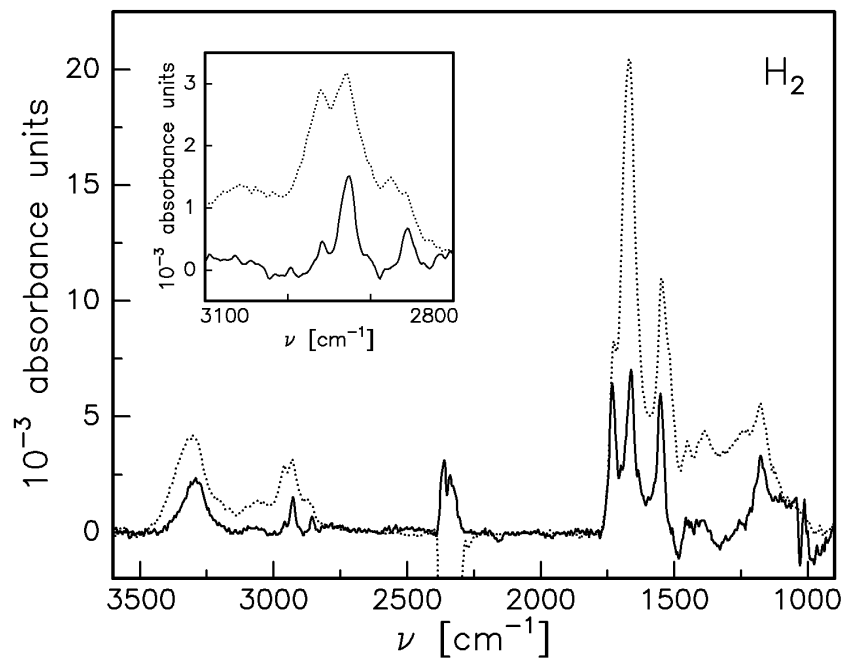


Abbildung 4.19: Modifizierung von isoliertem Wollprotein im Wasserstoffplasma (*in situ* IRRAS Apparatur, $p = 15$ Pa, $U_{eff} = 225$ V, $t = 9$ s). Dem Absorptionsspektrum der Proteinstruktur \cdots ist das Resultatspektrum der Modifizierung — gegenübergestellt ($\times 5$).

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die Modifizierung von Polymeroberflächen in nichtisothermen Plasmen. Einleitend wird das Plasma der elektrischen Niederdruckgasentladung unter besonderer Berücksichtigung der Randschichteigenschaften charakterisiert. Mit Hinblick auf Art und Tiefenprofil der Polymermodifizierung werden die zugrundeliegenden Wechselwirkungsmechanismen von Ionen, Elektronen, Neutralen und Photonen mit Polymeroberflächen unter den konkreten experimentellen Bedingungen dieser Arbeit diskutiert. Die getroffenen Aussagen stützen sich unter anderem auf Resultate der Plasmadiagnostik sowie auf Simulationsrechnungen.

Ausgehend von Modifizierungstiefen im Bereich weniger 10 nm werden geeignete Verfahren zur Diagnostik plasmabehandelter Polymeroberflächen vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Infrarotspektroskopie. Es wird gezeigt, daß die IR spektroskopische Analyse von Oberflächeneffekten spezielle Präparations- und Analysetechniken erfordert.

Als ein möglicher Zugang zur Trennung von Volumen- und Oberflächeninformation werden Dünnschichttechniken herausgestellt. Zur Charakterisierung der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma werden zwei speziell entwickelte IR spektroskopische *in situ* Techniken auf Grundlage der abgeschwächten Totalreflexion sowie der Reflexions-Absorptions-Spektroskopie eingesetzt.

Beide Verfahren realisieren eine Analysetiefe im Bereich einiger 10 nm. Dies ist einerseits klein genug um Effekte der Polymermodifizierung im oberflächennahen Bereich von den Volumeneigenschaften des Polymers zu trennen und andererseits groß genug um die Modifizierung in ihrer Gesamtheit zu erfassen. Im Vergleich zum Transmissionsexperiment wurde eine bis zu 25fach höhere Empfindlichkeit realisiert.

Während oberflächenanalytische Verfahren wie XPS die Charakterisierung eines bestimmten Tiefenbereiches unterhalb der im Rahmen von Abtragsprozessen jeweils aktuellen Oberfläche gestatten, ermöglichen die beschriebenen IR spektroskopischen Methoden darüberhinaus eine simultane Quantifizierung des Materialverlustes.

Insbesondere mit der Reflexions-Absorptions-Anordnung ist die Modifizierung von Polymeroberflächen bei unterschiedlichen elektrischen und geometrischen Konfigurationen möglich. Der Aufbau als *in situ* Apparatur gestattet es prinzipiell, die Wirkung des Luftsauerstoffs von den Effekten der Plasmamodifizierung zu trennen.

Für die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wird die Vielfalt der Polymermaterialien auf ausgewählte Modellsubstanzen eingeschränkt. Polyethylen und Polystyren repräsentieren die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Beide

Materialien sind löslich und ermöglichen die Präparation von Dünnschichten mittels dip coating. Die weitgehende chemische und strukturelle Äquivalenz von Massivmaterialien und Dünnschichten wird in Vorversuchen mit einer Reihe von Analyseverfahren verifiziert.

Die Modifizierungsexperimente werden mit HF Niederdruckplasmen in Argon, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Tetrafluormethan durchgeführt ($f = 13.56$ MHz bzw. 27.12 MHz, $p = 5 \dots 50$ Pa). In Kombination mit den gewählten Modellpolymeren gestatten die Experimente in den genannten Plasmen Aussagen zu allgemeinen Trends und Tendenzen bei der Polymermodifizierung. Der detaillierten Diskussion von Strukturveränderungen im Ergebnis der Plasmabehandlung ist eine Übersicht der IR spektroskopisch nachweisbaren Effekte vorangestellt.

Als ein spezifischer Vorteil der IR Spektroskopie gegenüber anderen Verfahren wird die Möglichkeit des Nachweises von Veränderungen in der Kohlenwasserstoffstruktur demonstriert. Neben zum Teil selektiven Abbauprozessen wird die Herausbildung einer vernetzten wasserstoffarmen Oberflächenschicht beobachtet.

Die Polymermodifizierung im Sauerstoffplasma führt zur Bildung einer großen Vielfalt funktionaler Gruppen, deren Trennung im IR Spektrum problematisch ist. Es wird gezeigt, daß das Einfügen von Gasphasenderivatisierungsreaktionen zwischen Plasmabehandlung und *in situ* Diagnostik die Aussagekraft IR spektroskopischer Untersuchungen wesentlich verbessern kann.

Bei Modifizierungsexperimenten im Stickstoffplasma erscheint im Infrarotspektrum als einziges Indiz der Bildung stickstoffhaltiger Verbindungen die charakteristische Absorption der C=N Struktur. Trotz breiter Variation der Versuchsbedingungen und Einsatz weiterer Analyseverfahren mit höherer Empfindlichkeit wird die in der Literatur beschriebene Bildung von Aminstrukturen nicht beobachtet.

Die Fluorierung von Polymeroberflächen bei der Behandlung im CF_4 Plasma führt im IR Spektrum zum Erscheinen einer unstrukturierten Absorption der C-F Streckschwingung. Vergleichsexperimente mittels XPS zeigen jedoch, daß dies nicht den Rückschluß auf eine fehlende Vielfalt der gebildeten fluorhatigen Strukturen gestattet.

An ausgewählten Beispielen wird die Dynamik der Polymermodifizierung untersucht. Die Möglichkeit der IR Spektroskopie zur Quantifizierung des Wasserstoffverlustes gestattet es unter Hinzuziehung weiterer Analyseverfahren, die Konkurrenz von Auf- und Abbauprozessen als zentralen Aspekt der Dynamik der Polymermodifizierung im direkten Kontakt mit dem Niederdruckplasma herauszustellen.

Unterschiedliche Plasmen weisen in den hier untersuchten Parameterbereichen jeweils typische Zeitkonstanten zur Herausbildung stationärer Verhältnisse zwischen Auf- und Abbauprozessen auf (Oxidation 3 s, Fluorierung 20 s). Es wird gezeigt, daß bis zum Erreichen stationärer Verhältnisse in vielen Fällen neben der Konzentration auch die Art der aktuell vorhandenen funktionalen Gruppen variiert.

An Hand der Resultate photoelektronenspektroskopischer, spektralellipsometrischer und mikrogravimetrischer Untersuchungen werden Tiefenprofile für den Einbau von Sauerstoff bzw. Fluor diskutiert (Oxidation ≈ 3 nm, Fluorierung ≈ 6 nm). Aus IR spektroskopischen Experimenten wird eine mit anderen Verfahren nicht zugängliche Aussage zur Tiefe des Wasserstoffverlustes im Bereich von 10 nm erhalten.

Durch Vergleich von Experimenten im Niederdruckplasma mit Experimenten im Ionenstrahl bzw. bei VUV Bestrahlung wird der Beitrag dieser Plasmakomponenten zur Gesamtwirkung der Polymermodifizierung untersucht. Im Fall des Sauerstoffplasmas wird für gleiche Ionenenergien und Ionendosen im Plasma- bzw. Ionenstrahlexperiment eine weitgehende Äquivalenz der IR spektroskopisch nachweisbaren Modifizierungseffekte gefunden. Eine Variation der Ionenenergie ist hingegen mit deutlichen Änderungen der gebildeten Strukturen verbunden. VUV Experimente lassen für die hier untersuchten Bedingungen auf einen geringen Beitrag der direkten Wirkung der Strahlungskomponente zur Polymermodifizierung schließen.

Zum Abschluß der experimentellen Untersuchungen werden nochmals die weitreichenden Möglichkeiten der vorgestellten IR spektroskopischen *in situ* Analyse plasmamodifizierter Polymeroberflächen verdeutlicht. Isolierte Wollproteine dienen als Beispiel einer vergleichsweise komplizierten polymerartigen Struktur mit großer praktischer Relevanz.

Für die Weiterführung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergeben sich eine Reihe interessanter Ansatzpunkte. Die Entwicklung molekuldynamischer Simulationsverfahren mit der Möglichkeit zur Berechnung von Schwingungsspektren eröffnet interessante Perspektiven im Hinblick auf die Interpretation von IR Spektren vernetzter und verspannter Kohlenwasserstoffstrukturen, wie sie als typisches Produkt der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma gebildet werden.

Neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der infrarotoptischen Materialien gestatten die Verwendung IR transparenter Fasern als IRE im Rahmen des *in situ* ATR Verfahrens. Neben einer beträchtlichen Erhöhung der Empfindlichkeit ermöglicht eine derartige Anordnung die nahezu beliebige Positionierung des IRE im Entladungsraum.

Anhang

A.1 Ausgewählte charakteristische Frequenzen

Im folgenden werden die für die IR spektroskopische Untersuchung der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma relevanten charakteristischen Frequenzen diskutiert. Die Auswahl erfolgte in der Mehrzahl der Fälle im Hinblick auf die wirklich nachgewiesenen Strukturen und Effekte. Aktuelle Übersichtsdarstellungen zu charakteristischen Frequenzen der IR Spektroskopie finden sich u. a. in den Monographien von Socrates [131] und Lin-Vien [126]. Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, beziehen sich die in diesem Abschnitt angegebenen Zahlenwerte auf die genannten Werke. Die Abkürzungen vs, s, m und w für die Intensität einzelner Absorptionen stehen für very strong, strong, medium bzw. weak und sind ein grobes Maß für die Größenordnung des molaren Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Struktur.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Bei der Modifizierung von Polymeren im Niederdruckplasma kann über die C–H Schwingungen der Abbau des ungestörten Ausgangsmaterials verfolgt werden. Darüberhinaus sind Änderungen der C–H Struktur selbst nachweisbar. Die genaue Position einzelner Absorptionen kann Rückschlüsse auf andere funktionale Gruppen ermöglichen. Die C–H Streckschwingung aliphatischer Kohlenwasserstoffe erscheint im Bereich $2975\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$. Die Methylengruppe (CH_2) sowie die Methylgruppe (CH_3) weisen jeweils eine symmetrische und eine unsymmetrische Schwingung im angegebenen Bereich auf. Die stärksten Deformationsschwingungen werden im Bereich $1465\text{--}1379\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die C–C Gerüstschwingungen gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe sind im IR Spektrum aus Symmetriegründen schwach.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Ungesättigte Strukturen sind typisch für plasmamodifizierte Polymeroberflächen. Ihre Bildung steht häufig in Konkurrenz zum Auftreten anderer funktionaler Gruppen. Die C=C Streckschwingung in Strukturen der Art --CH=CH-- bzw. --CH=CH_2 absorbiert schwach im Bereich um 1650 cm^{-1} . Erst die Nachbarschaft anderer funktionaler Gruppen kann zu wesentlich stärkeren Absorptionen führen. Gesicherte Aussagen zur Konzentration von C=C Strukturen sind aus diesem Grund ohne Berücksichtigung weiterer charakteristischer Frequenzen nicht möglich. Neben der C=C Streckschwingung sind die zugehörigen C–H

Struktur	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Schwingung
-CH ₃	2975–2950	vs	asym. str.
	2885–2865	vs	sym str.
	1465–1440	m-s	asym. bend.
	1390–1370	m-s	sym. bend.
-CH ₂ -	2940–2915	vs	asym. str.
	2870–2840	vs	sym. str.
	1480–1440	m-s	sci.
-CH ₂ -CO-	1435–1405	s	CH ₂ sci.

Tabelle A.1: Charakteristische Frequenzen gesättigter Kohlenwasserstoffe

Struktur	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Schwingung
<i>trans</i> -CH=CH-	1676–1665	w	C=C str.
	980–965	vs	C-H wag.
<i>cis</i> -CH=CH-	1662–1631	w-m	C=C str.
	730–650	m-s	C-H wag.
-CH=CH- konj. mit C=C bzw. C=O	1660–1580	s	C=C str.
CH ₂ =CH-CH ₂ -	1645–1640	w	C=C str.
CH ₂ =CH-CO-	1620–1515	s	C=C str.
CH ₂ =CH-O-CO-	1700–1645	s	C=C str.
-CH=C=CH-	1980–1945	m-s	C=C str.
-C≡C-	2270–2035	w-m	C≡C str.

Tabelle A.2: Charakteristische Frequenzen ungesättigter Kohlenwasserstoffe

Streckschwingungen oberhalb 3000 cm^{-1} sowie die C-H Deformationsschwingungen von diagnostischem Wert. Kumulierte Doppelbindungen (Allenstrukturen, $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$) absorbieren bei $1980\text{--}1945 \text{ cm}^{-1}$. Die Streckschwingung der $\text{C}\equiv\text{C}$ Gruppe erscheint im Bereich $2270\text{--}2035 \text{ cm}^{-1}$. Die Identifizierung sowohl von kumulierten Doppelbindungen als auch von Dreifachbindungen ist mit großer Sicherheit möglich, da nur wenige Substanzen in den genannten Spektralbereichen absorbieren.

Aromatische Ringe

Das Verhalten der charakteristischen Absorptionen aromatischer Ringe bei der Plasmamodifizierung von Polymeren gestattet Aussagen zu deren Abbau im Verhältnis zu dem anderer Strukturen. Aromatische Ringe weisen eine Vielzahl gekoppelter Schwingungsmoden auf. Eine Trennung in die charakteristischen Frequenzen der C-H Schwingungen

Struktur	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Schwingung
aromat. C–H	3080–3010	s	str.
aromat. C–H	900–630	vs	def.
Ringdeformation	1625–1430	s	def.

Tabelle A.3: Charakteristische Frequenzen aromatischer Ringe

Struktur	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Schwingung
–OH (ass.)	3550–2500	s	str.
–OH (ass.) prim., sek.	1350–1260	s	def.
–OH (ass.) tert.	1410–1310	s	def.
–C–O– (ass.) prim.	1085–1030	s	str.
–C–O– (ass.) sek.	1125–1085	s	str.
–C–O– (ass.) tert.	1205–1125	s	str.
Aryl–OH (ass.)	1390–1330	m	O–H def.
	1260–1180	s	C–O str.

Tabelle A.4: Charakteristische Frequenzen der Hydroxylgruppe

einerseits und der Gerüstschwingungen des Ringes andererseits ist jedoch möglich. Die C–H Streckschwingungen aromatischer Ringe liegen oberhalb von 3000 cm^{-1} und sind damit deutlich von denen aliphatischer Verbindungen getrennt. Unter den C–H Deformationsschwingungen ist die im Bereich $900\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ erscheinende von besonderem diagnostischen Wert (out of plane bending, mehrere Peaks). Die Intensitätsverhältnisse dieser Peaks wie auch die der zugehörigen Ober- und Kombinationsschwingungen ($2000\text{--}1660 \text{ cm}^{-1}$) erlauben Rückschlüsse auf Anzahl und Anordnung substituierter C–H Bindungen. Die Gerüstschwingungen des aromatischen Ringes liegen im Bereich $1625\text{--}1430 \text{ cm}^{-1}$.

Hydroxylgruppen

Hydroxylgruppen (O–H) sind typische Resultate der Oberflächenmodifizierung von Polymeren in sauerstoffhaltigen Plasmen. Die charakteristischen Frequenzen der freien Hydroxylgruppe werden nur in der Gasphase bzw. in Lösungen geringer Konzentration beobachtet. Im Festkörper und namentlich in Polymeren kommt es zur Ausbildung inter- und intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen d. h. zur Wechselwirkung des O–H Protons mit einem freien π -Elektronenpaar (z. B. am Sauerstoff einer räumlich benachbarten Struktur). Wasserstoffbrücken führen zur Verbreiterung und Verschiebung der Absorptionen der freien O–H Gruppe. Im Falle der O–H Streckschwingung treten bei Ausbildung von Wasserstoffbrücken starke Abweichungen zum Beerschen Gesetz auf. Die O–H Streckschwingung von Hydroxylgruppen in intermolekularen Wasserstoffbrücken erscheint als breite Bande bei $3550\text{--}3230 \text{ cm}^{-1}$. Beim Auftreten intramolekularer Resonanzstruk-

Struktur	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Schwingung
-CO- ges.	1745–1715	vs	C=O str.
-CO- $\alpha\beta$ unges.	1700–1660	vs	C=O str.
-CO- $\alpha\beta$ $\alpha'\beta'$ unges.	1680–1650	vs	C=O str.
-CHO ges.	1740–1720	vs	C=O str.
-CHO unges.	1705–1685	vs	C=O str.
-CO-OH ges.	1725–1700	vs	C=O str.
-CO-OOH ges.	1760–1730	vs	C=O str.
-CO-O- ges.	1750–1725	vs	C=O str.
-CO-OO- ges.	1785–1750	vs	C=O str.
β -Lacton	1840–1815	vs	C=O str.
γ -Lacton	1790–1770	vs	C=O str.
Quinone	1690–1655	s	C=O str.

Tabelle A.5: Charakteristische Frequenzen der Carbonylgruppe

turen (Chelation) erweitert sich der Bereich zu niederen Wellenzahlen bis 2500 cm^{-1} . Die C–O Streckschwingung tritt im Bereich $1200\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ auf, die O–H Deformationsschwingung liegt bei $1440\text{--}1260 \text{ cm}^{-1}$. Die Deformationsschwingungen der Hydroxylgruppe zeigen deutliche Verschiebungen beim Übergang von primären zu sekundären bzw. tertiären Strukturen. Assoziierte O–H Gruppen an aromatischen Ringen weisen charakteristische Absorptionen im Bereich $1390\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Carbonylgruppen

Neben den Hydroxylgruppen treten bei der Behandlung von Polymeroberflächen im sauerstoffhaltigen Plasma Carbonylgruppen (C=O) auf. Die Absorption der C=O Streckschwingung bei $1850\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ wird in den Spektren plasmamodifizierter Polymeroberflächen nur unwesentlich von charakteristischen Absorptionen anderer Strukturen überlagert. Einzelne funktionale Gruppen (Ketone, Aldehyde, Ester...) lassen sich an Hand der Lage der Carbonylschwingung unterscheiden. Darüberhinaus führen stark elektro-negative Atome am α -Kohlenstoff zur Frequenzerhöhung, ungesättigte Strukturen sowie Wasserstoffbrückenbindungen bewirken das Gegenteil.

Fluorierte Kohlenwasserstoffe

Fluorierte Kohlenwasserstoffe weisen wegen des stark polaren Charakters der C–F Bindung sehr intensive IR Absorptionen auf. Im Gegensatz zu den übrigen Halogenen existiert bei der C–F Schwingung jedoch eine ausgeprägte Kopplung mit anderen Schwingungen des Moleküls, was zu vergleichsweise kompliziert strukturierten IR Spektren führt. Insgesamt sind Aussagen zur Struktur fluorierten Kohlenwasserstoffe an Hand von IR Spektren problematisch. In aliphatischen fluorierten Kohlenwasserstoffen liegt die C–F

Struktur	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Schwingung
aliph. monoff.	1110–1000	vs	C–F str.
aliph. polyfl.	1350–1120	vs	C–F str.
aromat. monoff.	1270–1100	vs	C–F str.
aromat. polyfl.	900–1100	vs	C–F str.
–CF ₂ H–	≈ 3000	vs	C–H str.
–C(O)F	1880–1800	vs	C=O str.
>C=CF ₂	1755–1735	m–s	C=C str.

Tabelle A.6: Charakteristische Frequenzen fluorierter Kohlenwasserstoffe

Struktur	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Schwingung
N–H prim., sek. Amine	3450–3250	w–m	str.
N–H prim. Amine	1650–1580	m–s	def.
N–H sek. Amine	1580–1490	w–m	def.
C=N–H	1590–1500	m	N–H def.
C–N prim., sek. Amine	1190–1130	m–s	str.
C=N	1690–1620	m	str.
C≡N	2260–2200	m	str.

Tabelle A.7: Charakteristische Frequenzen stickstoffhaltiger Verbindungen

Streckschwingung im Bereich $1350\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Polyfluorierte aromatische Verbindungen ($1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) schließen sich zu niederen Wellenzahlen hin an. Eine Vielzahl von Deformationsschwingungen erscheint außerhalb des hier untersuchten Bereichs unterhalb von 780 cm^{-1} . Die Nachbarschaft zu fluorhaltigen Strukturen führt in der Mehrzahl der Fälle zur deutlichen Erhöhung anderer charakteristischer Frequenzen (C=C str., C=O str.). Neben den eingangs genannten Werken [131, 126] sei im Zusammenhang mit der Interpretation der IR Spektren von Polymeren nach Behandlung in fluorhaltigen Plasmen auf die Arbeiten [71, 133, 148] verwiesen.

Stickstoffverbindungen

Aus der großen Zahl der Stickstoffverbindungen sollen hier die charakteristischen Frequenzen der Strukturen diskutiert werden, deren Auftreten im Ergebnis der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma beobachtet bzw. erwartet wird. Die N–H Streckschwingung in primären und sekundären Aminen tritt im Bereich $3450\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ als breite Bande geringer Intensität auf. Ursache für die Verbreiterung ist analog zur O–H Streckschwingung in Hydroxylgruppen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die N–H Deformationsschwingung der primären bzw. sekundären Amine erscheint bei $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$

Struktur	Wellenzahl [cm^{-1}]	Int.	Schwingung
C–O–C ges.	1150–1060	vs	asym. str.
CO–O–C ges.	1275–1185	vs	asym. str.
CO–O–C ges.	1160–1050	s	sym. str.
CO–O–C $\alpha\beta$ unges.	1310–1250	vs	asym. str.
CO–O–C $\alpha\beta$ unges.	1200–1130	s	sym. str.
Epoxy	1260–1230	m–s	str.

Tabelle A.8: Charakteristische Frequenzen weiterer Verbindungen

(m–s) bzw. 1580–1490 cm^{-1} (w–m). Die zugehörigen C–N Streckschwingungen liegen im Bereich 1190–1130 cm^{-1} (m–s). Die genaue Lage der C–N Streckschwingung erlaubt Rückschlüsse sowohl auf die Art desamins als auch auf den Grad der Verzweigung an den α -Kohlenstoffatomen [126]. Die C=N Streckschwingung erscheint bei 1690–1620 cm^{-1} und liegt damit im Bereich der C=C Streckschwingung.

Weitere Verbindungen

Gesättigte Ether (C–O–C) absorbieren stark im Bereich 1150–1060 cm^{-1} (asymmetrische Streckschwingung). Bei verzweigten Ketten wird eine Aufspaltung in zwei Banden beobachtet. Die Nachbarschaft ungesättigter Strukturen verschiebt die Absorption der Ethergruppe zu höheren Wellenzahlen. Ester (CO–O–C) weisen neben der oben diskutierten C=O Streckschwingung starke Banden der C–O–C Struktur auf (1275–1050 cm^{-1}). Ungesättigte Strukturen verschieben auch hier die Absorption zu höheren Wellenzahlen. Eine weitere sauerstoffhaltige Verbindung in plasmamodifizierten Polymeroberflächen ist die Epoxygruppe. Diese Struktur absorbiert vergleichsweise schwach im Bereich 1260–1230 cm^{-1} .

Nebeneffekte

Zu den wohl auffälligsten Nebeneffekten zählt das Auftreten von CO_2 - und Wasserdampfbanden in den Resultatspektren. Trotz einer im Spektrometer integrierten Trockenluftspülung schwankt zwischen den Messungen der Einkanalspektren die Konzentration von CO_2 und Wasserdampf auf dem optischen Weg außerhalb der evakuierten Probenkammer. Bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} erscheinen aufgelöste Rotationsschwingungsbanden des Wasserdampfes bei 4100–3400 cm^{-1} und 2000–1300 cm^{-1} . Im Fall der CO_2 Absorption (2400–2280 cm^{-1}) ist lediglich die Strukturierung in *P*- und *R*-Zweig erkennbar. Die Wasserdampfbanden können durch Subtraktion eines separat aufgenommene Wasserdampfspektrums aus dem Resultatspektrum eliminiert werden. Auf die Kompensation der CO_2 Absorption kann in der Regel verzichtet werden, da in diesem Spektralbereich praktisch keine charakteristischen Frequenzen hier betrachteter Substanzklassen auftreten.

Neben den Absorptionen des Wasserdampfes können Störungen durch Ausgasen des in den Polymerschichten enthaltenen Wassers während der Messungen auftreten. Grundsätzlich kann dieser Effekt durch Tempern der Proben, durch eine trockene Lagerung sowie durch ein hinreichend langes Evakuieren der Vakuumkammer vor Aufnahme des Hintergrundspektrums unterdrückt werden. Vermindert sich trotz dieser Maßnahmen der Wassergehalt der Proben zwischen den Messungen der Einkanalspektren, äußert sich dies in (negativen) Banden bei $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (H–OH str.) und 1600 cm^{-1} (H₂O sci.) [81, S. 61].

A.2 Ergänzende Angaben zu verwendeten Apparaturen, Substanzen und Präparationstechniken

FTIR Spektrometer

FTIR Spektrometer (Bruker, Typ IFS66) mit Steuer- und Auswertesoftware OPUS IR2 2.0, **Optische Konfiguration:** Globalstrahler, KBr Strahlteiler, KRS5 Polarisator (Specac, Typ IF350), MCT Detektor (Graseby Infrared, Typ T316), **Standardmeßparameter:** Auflösung 4 cm^{-1} , Apertur 2 mm, Apodisation Blackman–Harris, Scannerfrequenz 40 kHz, **Nachbearbeitung der Spektren:** Subtraktion von Wasserdampfbanden und ggf. Grundlinienkorrektur mit integrierten OPUS–Standardroutinen.

In situ IRRAS Apparatur

Rezipient: Doppelkreuzstück ISO 100, Volumen ca. 2 l, Elektrodendurchmesser 80 mm, Elektrodenabstand 80 mm, Elektrodenmaterial Cu, **Vakuumsystem:** Turbopumpe 30 l s^{-1} , Druckmeßgerät Baratron (MKS), Gaszuführung über Nadelventile, Gasdurchstrombestimmung über Druckanstiegsmessung, **Hochfrequenzeinspeisung:** 27.12 Mhz, Generator Recotherm mit internem Anpaßnetzwerk (Fa. Rentsch, Pirna), Stehwellenmeßgerät KAM 1300 (RFT), optionaler Koppelkondensator, Sperrkreis zur Einkopplung bzw. Messung von Gleichspannungen, (s. auch S. 50).

In situ ATR Apparatur

Entladungsstrecke: Quarzrohr mit 40 mm Innendurchmesser und 50 mm Länge, Chalcogenidglas IRE, vitongedichtet in keramischem Abschlußstück, gespeiste Elektrode $50 \times 50\text{ mm}^2$ hinter dem IRE, geerdeter Edelstahlring am gegenüberliegenden Rohrende, Gesamtvolumen des Rezipienten ca. 1 l, **Vakuumsystem und Hochfrequenzeinspeisung** wie IRRAS Apparatur, (s. auch S. 45).

Präparation der Dünnschichtproben

IRRAS Proben: Metallisieren von planen Substraten (Siliziumscheiben, Mikroskopie-Objektträger) durch Hochvakuumverdampfen von Kupfer bzw. Gold (Pumpstand B30, Hochvakuum Dresden), Polymerbeschichtung durch dip coating (s. S. 53), Vakuumtrocknung, kein Tempern, **ATR Proben:** Polymerbeschichtung des IRE durch dip coating, Reinigung der Stirnflächen und der der Vakkumkammer abgewandten Seite mit Toluol (PE) bzw. Chloroform (PS), Vakuumtrocknung, kein Tempern.

Plasmadiagnostikapparatur

Rezipient: zylindrisch, Volumen ca. 50 l mit angesetzter Schleusenkammer, Elektrodendurchmesser 90 mm, Elektrodenabstand 10–100 mm (Standardwert 80 mm), Elektrodenmaterial Edelstahl, **Vakuumsystem:** wahlweise Turbopumpe 250 l s^{-1} oder Drehschieberpumpe 5 l s^{-1} mit Drosselventil, Druckmeßgerät Baratron (MKS), Gaszuführung und Durchflußregelung mittels mass flow controller (MKS), **Hochfrequenzeinspeisung:** Frequenzgenerator 13.56 MHz (Tabor, Typ 8850), 500 W Hochfrequenzverstärker (Kalmus

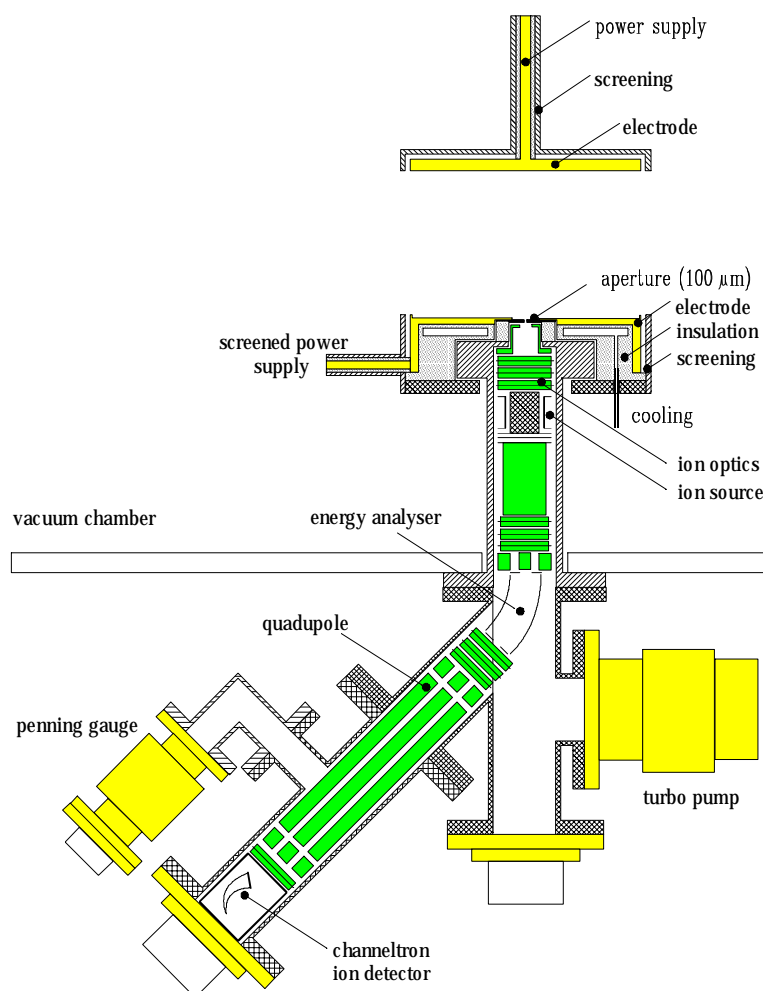


Abbildung A.1: Prinzipskizze der Plasmadiagnostikapparatur nach [121].

Engineering, Typ LA500H), Anpaßnetzwerk (ENI Power Systems, Typ MW5-21021), level meter (Rhode & Schwarz, Typ URV35), **Ionenquelle:** 40 mm Kaufmann-Ionenquelle (IOM Leipzig, Typ ISQ40), optional anstelle der oberen Elektrode, **Ionenenergieanalyse:** Plasmamonitor (Hiden Analytical, Typ EQP300) mit Apertur im Zentrum der unteren Elektrode, **Optisches Spektrometer:** Quarzfaseroptik, 750 mm Monochromator (SPEX, Typ 750M) und CCD Kamera (Jobin Yvon, Typ Spectraview 2D), **VUV Spektrometer:** 0.39 m Vakuummonochromator (Acton Research, Typ VM-504), zum Aufbau der Apparatur s. auch [149].

Spektralellipsometrische Messungen

Spektralellipsometer S 2000 (Rudolph Research) mit Mehrwinkel-Auswertesoftware VASE (Woollam), **Meßbereich:** Wellenlänge $300 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$, Einfallswinkel $40^\circ < \phi < 80^\circ$ (Messungen: R. Rochotzki)

Substanz	Bezugsquelle	Bemerkungen
LDPE	Goodfellow	Typ ET311200
Polystyren	Goodfellow	Typ ST313080
Toluen	Merck	reinst
Chloroform	Merck	reinst
Hydrazin	ICN Biomedical	wasserfrei
TFAA	Aldrich	99%
Argon	Messer Griesheim	4.8
Wasserstoff	Messer Griesheim	5.0
Sauerstoff	Messer Griesheim	4.5
Stickstoff	Messer Griesheim	4.0
CF ₄	Messer Griesheim	2.8

Tabelle A.9: Bezugsquellen und Reinheitsgrade der verwendeten Substanzen.

XPS Messungen

ESCALAB MK II (Vacuum Instruments, Messungen: A. Hofmann).

Fluoreszenzmarkierung

Fluoreszenzspektrometer Fluorolog 121 (SPEX), Markierung primärer Amine mit Fluran, Nachweisempfindlichkeit 10^{-12} mol cm⁻², (Messungen: A. Holländer, IAP Teltow).

A.3 Empfehlung grundlegender Publikationen zur Einarbeitung in die behandelte Thematik

Zusätzlich zu den bereits im Text enthaltenen Zitaten sind im folgenden empfehlenswerte Literaturstellen zur Einarbeitung in die behandelte Thematik zusammengestellt.

Grundlegende Einführungen in das Gebiet der Niederdruckplasmen bieten die Werke von Chapman [22] und Raizer [12]. Eine umfassende Darstellung des Prinzips der FTIR Spektroskopie einschließlich aller apparatespezifischen Effekte vermittelt das Werk von Griffith [87]. Speziell auf die Vielfalt IR spektroskopischer Analysetechniken gerichtet ist das *Sampling Techniques Manual* der Fa. Harrick [150] (viele Literaturverweise auf Applikationen). Grundlagen und spezielle Probleme der ATR Spektroskopie sowie der Reflexions–Absorptions–Spektroskopie werden von Harrick [105] und Chabal [151] bzw. von Greenler [115] und Tompkins [113] behandelt. Neuere Werke zur Interpretation von Infrarotspektren liegen von Lin–Vien [126] und Socrates [131] vor. Molare Extinktionskoeffizienten für eine große Zahl von Strukturen gibt Flett [152] an. Die spezielle Problematik der IR Spektroskopie von Polymermaterialien wird von Garton [81] vertieft. Übersichtsdarstellungen zu weiteren Verfahren der Spektroskopie von Polymeren bzw. zur Analyse plasmamodifizierter Polymeroberflächen bieten die Werke von Chan [1], Sabbatini und Zambonin [79] und Koenig [77]. Die Besonderheiten der XPS Analyse von Polymeren werden in der Spektrensammlung von Beamson und Briggs [90] diskutiert.

A.4 Symbole und Abkürzungen

C	Kapazität	U_b	(externe) bias Spannung
c	Konzentration	U_{HF}	Amplitude der HF Spannung
d	Abstand, Schichtdicke	U_p	Plasmapotential
d_e	effektive Schichtdicke	U_{sb}	self bias Spannung
d_p	Eindringtiefe	v	Geschwindigkeit
d_{sh}	Randschichtdicke	x, y, z	Ortskoordinaten
E	Energie		
E_i	integrale Extinktion	α	Extinktionskoeffizient
e	Elementarladung	δ	opische Wegdifferenz
I	Intensität	ϵ	molarer Extinktionskoeffizient
j_e	Elektronenstromdichte	ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
j_i	Ionenstromdichte	θ	Einfallswinkel
k_B	Boltzmannkonstante	λ	Wellenlänge
m	Masse	λ_D	Debyelänge
m_e	Elektronenmasse	λ_i	freie Weglänge der Ionen
m_i	Ionenmasse	μ	Beweglichkeit
n	Teilchendichte, Brechungsindex	ν	Wellenzahl
p	Druck	ϕ	Einfallswinkel
P	Leistung	ω	Frequenz
Q	Durchstrom		
R	Reflexionskoeffizient, Widerstand		
r	Abstand, Radius		
T_e	Elektronentemperatur		
T_i	Ionentemperatur		
t	Zeit		
ass.	assoziiert	PS	Polystyren
AFM	atomic force microscopy	rel.	relativ
ARXPS	angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy	sek.	sekundär
asym.	asymmetrisch	sci.	scissoring
ATR	attenuated total reflection	str.	stretching
bend.	bending	sym.	symmetrisch
def.	deformation	tert.	tertiär
FT	Fourier Transformation	TFAA	trifluoro acetic anhydride
ges.	gesättigt	unges.	ungesättigt
HF	Hochfrequenz	UV	Ultraviolett
IRE	internal reflection element	VUV	Vakuum Ultraviolett
IR	Infrarot	wag.	wagging
IRRAS	infrared reflection absorption spectroscopy	XPS	x-ray photoelectron spectroscopy
MIR	mittleres Infrarot		
PE	Polyethylen		
prim.	primär		

Literaturverzeichnis

- [1] C. M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hansa, München, 1994.
- [2] A. Garton, H. Kiryong, M. Adams, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **64**, 36 (1991).
- [3] J. F. Rabek, *Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers*, Wiley, New York, 1987.
- [4] H. Niino, A. Yabe, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 211 (1993).
- [5] B. Ranby, *J. Adhesion Sci. Technol.* **9**, 599 (1995).
- [6] C. J. Sofield, S. Sugden, J. Ing, L. B. Bridwell, Y. Q. Wang, *Vacuum* **44**, 285 (1993).
- [7] Polymerdatentabelle, Produktinformation der Firma Goodfellow.
- [8] H. Domininghaus, *Plastics for Engineers*, Hanser, München, 1993.
- [9] J. Dechant, *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*, Akademie-Verlag, Berlin, 1972.
- [10] R. A. Raff, *Polyethylene*, Interscience, New York, 1956.
- [11] C. G. Zimba, J. F. Rabolt, A. D. English, *Macromolecules*, **22**, 2867 (1989).
- [12] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer, Berlin, 1991.
- [13] J. Ballesteros, M. A. Hernandez, A. Dengra, V. Colomer, *Contrib. Plasma Phys.* **31**, 595 (1991).
- [14] P. W. May, D. F. Klemperer, D. Field, *J. Appl. Phys.* **73**, 1634 (1993).
- [15] G. G. Lister, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 1649 (1992).
- [16] J. P. Boeuf, L. C. Pitchford, A. Fiala, P. Belenger, *Surface and Coatings Technology* **59**, 32 (1993).
- [17] A. Date, K. Kitamori, Y. Sakai, H. Tagashira, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 442 (1992).
- [18] M. J. Hartig, M. J. Kushner, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1594 (1993).
- [19] R. Krimke, H. M. Urbassek, D. Korzec, J. Engemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1653 (1994).
- [20] W. Möller, *Appl. Phys. A* **56**, 527 (1993).
- [21] D. Bohm in A. Guthrie (Hrsg.) *The Characteristics of Electric Discharges in Magnetic Fields*, McGraw Hill, New York, 1949.
- [22] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, Wiley, New York 1980.
- [23] M. A. Lieberman, *J. Appl. Phys.* **65**, 4186 (1989).
- [24] M. A. Lieberman, *Plasma Sci.* **16**, 638 (1988).

- [25] K. Köhler, J. W. Coburn, D. E. Horne, E. Kay, *J. Appl. Phys.* **57**, 59 (1985).
- [26] Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2186 (1995).
- [27] M. Zeuner, J. Meichsner, *Vacuum* **46**, 151 (1995).
- [28] J. Janes, C. Huth, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 3086 (1992).
- [29] A. Manenschijn, G. C. Jansen, E. v. d. Drift, S. Radelaar, *J. Appl. Phys.* **69**, 1253 (1990).
- [30] J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, Proc. 12th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Minneapolis, 1995.
- [31] J. Ziegler, J. Biersack, J. Littmark *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985.
- [32] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979).
- [33] F. A. Makhlis, *Radiation Physics and Chemistry of Polymers*, Wiley, New York, 1975.
- [34] S. Ohnishi, S. Sugimoto, I. Nitta, *J. Polym. Sci.* **A1**, 605 (1963).
- [35] H. Yasuda, *J. Macromol. Sci.* **A10**, 383 (1976).
- [36] A. F. Whitaker, B. Z. Jang, *SAMPE Journal* **30**, 30 (1994).
- [37] C. W. Jurgensen, *J. Appl. Phys.* **64**, 590 (1988).
- [38] H. F. Winters, *Topics in Current Chemistry* **91** 68 (1980).
- [39] A. W. Rabalais in D. W. Dwight (Hrsg.) *Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties*, American Chemical Society, Washington, 1981.
- [40] R. Foerch, D. Johnson, *Surface and Interface Analysis* **17**, 847 (1991).
- [41] F. D. Egitto, L. J. Matienzo, *Polymer Degradation and Stability* **30**, 293 (1990).
- [42] F. Normand, J. Marec, P. Leprince, A. Garnier, *Materials Science and Engineering* **A139**, 103 (1991).
- [43] L. Lianos, D. Parrat, Tran Quoc Hoc, Tran Minh Duc, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12** 2491 (1994).
- [44] E. J. H. Collard, J. A. G. Baggerman, R. J. Visser, *J. Appl. Phys.* **70**, 5278, (1991).
- [45] J. W. Coburn, M. Chen, *J. Appl. Phys.* **51**, 3134 (1980).
- [46] J. P. Booth, N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* **70**, 611 (1991).
- [47] E. M. Liston, Proc. Int. Conf. Polymer–Solid Interfaces, Namour, Belgien.
- [48] A. Holländer, M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**, 879 (1994).
- [49] A. Holländer, J. E. Klemberg–Saphieha, M. R. Wertheimer, *Macromolecules* **27**, 2893 (1994).
- [50] C. Fuchs, O. Goetzberger, R. Henk, E. Fogarassi, *Appl. Phys. A* **60**, 505 (1995).
- [51] V. Kaufman, B. Edlen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3**, 825 (1974).
- [52] J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1967.
- [53] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, London, 1965.
- [54] W. A. Noyes, P. A. Leighton, *Photochemistry of Gases*, Dover, New York, 1966.
- [55] K. C. Clark, *Phys. Rev.* **87**, 271 (1952).

- [56] L. R. Painter, E. T. Arakawa, M. W. Williams, J. C. Ashley, *Radiation Research* **83**, 1 (1980).
- [57] J. G. Carter, T. N. Jelinek, R. N. Hamm, R. D. Birkhoff, *J. Chem. Phys.* **44**, 2266 (1966).
- [58] S. Onari, *J. Phys. Soc. Jap.* **26**, 500 (1969).
- [59] R. H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **47**, 4223 (1967).
- [60] R. H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **45**, 1679 (1966).
- [61] R. H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **45**, 1685 (1966).
- [62] P. E. Dyer, D. M. Karnakis, *Appl. Phys. A* **59**, 275 (1994).
- [63] A. M. Wrobel, G. Czeremuszkina, *Thin Solid Films* **216**, 203 (1992).
- [64] P. Schlott, Diplomarbeit, TU Chemnitz-Zwickau 1995.
- [65] A. Dilks in D. W. Dwight (Hrsg.) *Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties*, American Chemical Society, Washington, 1981.
- [66] R. Foerch, G. Beamson, D. Briggs, *Surface and Interface Analysis* **17** 842 (1991).
- [67] R. Foerch, J. Izawa, G. Separs, *J. Adhesion Sci. Technol.* **5**, 549 (1991).
- [68] F. M. Petrat, D. Wolany, B. C. Schwede, L. Wiedmann, A. Benninghoven, *Surface and Interface Analysis* **21**, 274 (1994).
- [69] R. Foerch, M. S. McIntyre, R. N. Sodhi, D. H. Hunter, *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 1903 (1990).
- [70] L. J. Matienzo, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 950 (1988).
- [71] L. Leu, K. F. Jensen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 2948 (1991).
- [72] M. Anand, R. E. Cohen, R. F. Baddour in D. W. Dwight (Hrsg.) *Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties*, American Chemical Society, Washington, 1981.
- [73] J. G. Terlingen, G. A. Takens, F. J. v. d. Gaag, A. S. Hoffman, J. Feijen, *J. Appl. Polym. Sci.* **52**, 39 (1994).
- [74] E. M. Liston, *J. Adhesion* **30**, 199 (1989).
- [75] M. Hudis, *Polym. Lett.* **10**, 179 (1972).
- [76] G. A. Takens, J. G. Terlingen, G. H. Engbers, J. Feijen, Proc. 12th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Minneapolis, 1995.
- [77] J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, American Chemical Society, Washington, 1992.
- [78] J. I. Kroschwitz (Hrsg.), *Polymers: Polymer Characterization and Analysis*, Wiley, New York, 1990.
- [79] L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *Surface Characterization of Advanced Polymers*, VCH, Weinheim, 1993.
- [80] G. Allen, J. C. Bevington (Hrsg.), *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, 1989.
- [81] A. Garton, *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces*, Hanser, München, 1992.

- [82] T. Yokota, S. Sasaki, N. Kawashima, M. Ota, M. Usui, *Appl. Spectroscopy* **48**, 121 (1994).
- [83] A. F. Whitaker, B. Z. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 1341 (1993).
- [84] R. Foerch, N. S. McIntyre, D. H. Hunter, *J. Polym. Sci.* **A28**, 803 (1990).
- [85] D. Dunn, D. J. McClure, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 1327 (1987).
- [86] D. A. Ramsay, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 72 (1952).
- [87] P. R. Griffith, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, Wiley, New York, 1975.
- [88] W. R. Müller, Dissertation, RWTH Aachen, 1978.
- [89] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis Vol. 1*, Wiley, New York, 1990.
- [90] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, Wiley, New York, 1992.
- [91] C. D. Batich, *Appl. Surf. Sci.* **32**, 57 (1988).
- [92] J. R. Rasmussen, D. E. Bergbreiter, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4746 (1977).
- [93] D. S. Everhart, C. N. Reilley, *Surface and Interface Analysis*, **3**, 126 (1981).
- [94] D. Herrmann, *Schichtdickenmessung*, Oldenbourg, München, 1993.
- [95] J. Ashok, *Ind. J. Pure & Appl. Phys.* **25**, 239 (1987).
- [96] A. Tschee, Diplomarbeit, TU Chemnitz–Zwickau 1995.
- [97] O. Auciello, D. L. Flamm, *Plasma Diagnostics Vol. 2: Surface Analysis and Interactions*, Academic Press, London, 1989.
- [98] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990.
- [99] M. Yekta–Fard, A. B. Ponter, *J. Adhesion Sci. Technol.* **6**, 253 (1992).
- [100] O. D. Greenwood, R. D. Boyd, J. Hopkins, J. P. S. Baydal, *J. Adhesion Sci. Technol.* **9**, 311 (1995).
- [101] M. Collaud, P. Groening, S. Nowak, L. Schlapbach, *J. Adhesion Sci. Technol.* **8** 1115 (1994).
- [102] W. J. v. Ooij, A. Sabata, *Surface and Interface Analysis* **19**, 101 (1992).
- [103] S. Chadha, W. H. Nelson, *Organic Coatings and Applied Polymer Science Proceedings*, **67**, 149 (1992).
- [104] L. Zhang, M. A. Shulman, G. M. Whitesides, J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7069 (1990).
- [105] N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Interscience, New York, 1975.
- [106] A. D. Boardmann (Hrsg.), *Electromagnetic Surface Modes*, Wiley, New York, 1982.
- [107] B. Alberti, Dissertation, Universität Mainz 1993.
- [108] S. Marke, Diplomarbeit, TU Chemnitz–Zwickau 1996.
- [109] F. M. Mirabella, N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement*, Harrick Scientific Corporation, New York, 1985.
- [110] I. Havuri–Busnach in J. A. Harrington (Hrsg.), *Infrared Fiber Optics II*, Int. Soc. Opt. Eng., Los Angeles, 1991.
- [111] P. Klocek, *Handbook of Infrared Optical Materials*, Dekker, New York, 1991.

- [112] Produktinformationen, Infrared Fiber Systems Inc., Silver Springs, MD (USA) und Galileo Electro Optics Corp., Sturbridge, MA (USA).
- [113] H. G. Tompkins in A. W. Czanderna (Hrsg.), *Methods of Surface Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [114] D. L. Allara, A. Baca, C. A. Pryde, *Macromolecules* **11**, 1215 (1978).
- [115] R. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44**, 310 (1966).
- [116] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Academic Press, New York, 1955.
- [117] S. A. Francis, A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.* **49**, 131 (1959).
- [118] B. Cranfill, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 264 (1978).
- [119] C. W. Extrand, *Polymer Engineering and Science*, **34**, 390 (1994).
- [120] J. Meichsner, M. Arzt, J. Erben, M. Zeuner, M. Nitschke, R. Rochotzki, A. Steinrücken, BMFT Forschungsbericht 13N6115 (1993).
- [121] J. Meichsner, M. Arzt, M. Zeuner, R. Rochotzki, M. Nitschke, B. Krames, BMFT Forschungsbericht 13N6115 (1994).
- [122] J. Meichsner, M. Arzt, M. Zeuner, R. Rochotzki, M. Nitschke, B. Krames, BMFT Forschungsbericht 13N6115 (1995), in Vorbereitung.
- [123] J. Meichsner, N. Hille, H. U. Poll, *Wiss. Z. d. TH Karl-Marx-Stadt* **26**, 672 (1984).
- [124] K. Gose, Diplomarbeit, TU Chemnitz-Zwickau 1994.
- [125] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1986.
- [126] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fatley, J. G. Grasseli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, New York, 1991.
- [127] J. Mort, F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Films*, CRC Press, Boca Raton (1988).
- [128] R. M. France, R. D. Short, *Polymer Degradation and Stability* **45**, 339 (1994).
- [129] J. P. Luongo, *J. Polym. Sci.* **19**, 139 (1960).
- [130] *The Sadtler Infrared Spectra Handbook of Esters*, Heyden, London, 1982.
- [131] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, New York, 1994.
- [132] J. R. Hollahan, B. Stafford, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 807 (1969).
- [133] R. d. Agostino, *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, Academic Press, Boston, 1990.
- [134] W. R. Gombotz, A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **42**, 285 (1988).
- [135] J. M. Pochan, L. J. Gerenser, J. F. Elman, *Polymer* **27**, 1058 (1986).
- [136] J. F. Friedrich, *Surface and Coatings Technology* **59**, 371 (1993).
- [137] C. Davies, H. S. Munro, *Polymer Commun.* **29**, 47 (1988).
- [138] M. Nitschke, A. Hollander, F. Mehdorn, J. Behnisch, J. Meichsner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 119 (1996).
- [139] H. U. Poll, R. Kleemann, *Wiss. Z. d. TH Karl-Marx-Stadt* **20**, 819 (1978).

- [140] H. U. Poll, J. Meichsner, M. Arzt, M. Friedrich, R. Rochotzki, E. Kreißig, *Surface and Coatings Technology* **59**, 365 (1993).
- [141] R. Rochotzki, J. Meichsner, Proc. 12th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Minneapolis, 1995.
- [142] H. J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, *Optical Constants from the Far Infrared to the X-Ray Region*, Forschungsbericht SR-74/7, DESY, 1974.
- [143] H. R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 764 (1986).
- [144] F. Mehdorn, Dissertation, Universität Potsdam 1995.
- [145] T. Klausen, Dissertation, RWTH Aachen 1995.
- [146] W. Gerner, *Textile Laboratory Manual*, Heywood, London, 1967.
- [147] J. A. Maclaren, *The Chemical Reactivity of the Wool Fibre*, Science Press, 1981.
- [148] D. Dunn, J. L. Grant, D. J. McClure, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 1712 (1989).
- [149] M. Zeuner, J. Meichsner, *Surface and Coatings Technology*, im Druck.
- [150] *Sampling Techniques Manual*, Harrick Scientific Corporation, Ossining, 1987.
- [151] Y. J. Chabal, *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications*, Dekker, New York, 1992.
- [152] M. S. Flett, *Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infrared*, Elsevier, New York, 1963.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. J. Meichsner für die fachliche Betreuung der vorliegenden Arbeit sowie Herrn Prof. F. Richter und Mitarbeitern für die Organisation vielfältiger Veranstaltungen im Graduiertenkolleg *Dünne Schichten und nichtkristalline Materialien*.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. D. Gerlich, Leiter des Lehrstuhls Gasentladungs- und Ionenphysik, sowie den Mitarbeitern und Diplomanden der Arbeitsgruppe Niederdruckplasma, insbesondere Herrn Dr. M. Zeuner und Herrn Dipl. Phys. R. Rochotzki, für die gute fachliche Zusammenarbeit. Besonders hervorheben möchte ich das Wirken von Frau Dipl. Ing. A. Steinrücken und Frau R. Markert, die mir stets in der täglichen Laborpraxis zur Seite standen.

Herrn Prof. D. R. T. Zahn und Mitarbeitern danke ich für die Gewährung weitgehender Freiheiten bei der Nutzung von Geräten am Lehrstuhl Halbleiterphysik. Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. G. Schaarschmidt für die leihweise Überlassung eines VUV Spektrometers, Herrn Dr. A. Hofmann für die Durchführung von XPS Messungen sowie Herrn Dr. F. Blaschta für die qualifizierte Betreuung von Literaturrecherchen.

Vom Fraunhoferinstitut für Angewandte Polymerforschung Teltow danke ich Herrn Dr. A. Holländer und Herrn Dr. Büchtemann für die gute Zusammenarbeit bei einer Reihe von Experimenten. Vom Deutschen Wollforschungsinstitut Aachen danke ich Frau Dr. H. Thomas für die Bereitstellung von Proben.

Ich danke Herrn S. Arnold und Mitarbeitern für die Ausführung mechanischer Arbeiten, Herrn G. Thurm für die Anfertigung diverser Glasapparaturen und Herrn Gruhn, Laserlabor Adlershof, Berlin, für die Herstellung infrarotoptischer Bauelemente.

Schließlich danke ich meinen Eltern, Siegfried und Ingrid Nitschke, die mich während meines Studiums stets unterstützt haben.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Nutzung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Thesen

1. Die Behandlung von Polymeren im nichtisothermen Plasma elektrischer Niederdruckentladungen ist ein effizientes Mittel zur Oberflächenmodifizierung. Unter der Kontrolle entsprechender Analyseverfahren ist trotz der zugrundeliegenden komplexen Prozesse eine gezielte Einflußnahme auf Art und Konzentration der gebildeten Strukturen möglich.
2. Die Infrarotspektroskopie erweist sich als geeignetes Verfahren zur Charakterisierung plasmamodifizierter Polymeroberflächen und besitzt spezifische Vorteile gegenüber anderen Methoden. Zur Trennung von Volumen- und Oberflächeninformation sind spezielle Präparations- und Analysetechniken erforderlich.
3. Auf Grundlage der abgeschwächten Totalreflexion sowie der Reflexions-Absorptions-Spektroskopie lassen sich Apparaturen konstruieren, die die *in situ* Detektion von Oberflächenspezies im Submonolagenbereich gestatten.
4. Die für Untersuchungen mittels abgeschwächter Totalreflexion und Reflexions-Absorptions-Spektroskopie notwendigen Dünnschichten können für die hier verwendeten Modellpolymere Polyethylen und Polystyren durch dip coating gezielt im Dickenbereich zwischen 5 und 50 nm hergestellt werden. Es besteht eine weitgehende strukturelle und chemische Äquivalenz von Massivmaterial und Dünnschichten.
5. Die infrarotspektroskopische *in situ* Diagnostik plasmabehandelter Polymeroberflächen wird durch Gasphasenderivatisierungsreaktionen sinnvoll ergänzt. Die in der Photoelektronenspektroskopie genutzten Reaktionen können zum Teil auch in der Infrarotspektroskopie eingesetzt werden. Die Infrarotspektroskopie gestattet die Aufklärung von Nebeneffekten dieser Reaktionen.
6. Die infrarotspektroskopische Diagnostik der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma zeigt zwei Gruppen von Effekten. Dies sind erstens Effekte der Wasserstoffabstraktion, Vernetzung und Ablation mit graduellen Unterschieden beim Wechsel des Prozeßgases und zweitens Effekte der plasmaspezifischen Bildung neuer funktionaler Gruppen unter Beteiligung von Fremdatomen.
7. Der Abbau von Polymeren im Niederdruckplasma kann bevorzugt bezüglich bestimmter Strukturen ablaufen. In Übereinstimmung mit allgemeinen Prinzipien zur Bildung und Stabilität von Radikalen erfolgt beim Polyethylen der Plasmaangriff bevorzugt an sekundären Kohlenstoffatomen im Vergleich zu primären.
8. Die Modifizierung der Modellpolymere im Argon- und Wasserstoffplasma ist mit der Bildung einer von der ungestörten Polymerstruktur deutlich verschiedenen und infrarotspektroskopisch nachweisbaren Oberflächenschicht im Bereich weniger Nanometer verbunden.
9. Die Behandlung von Polyethylen und Polystyren im Sauerstoffplasma resultiert in einer großen Vielfalt von Strukturen. Einen wesentlichen Anteil bilden Carbonylgruppen. Diese erreichen maximale Flächenkonzentrationen im Bereich 10^{15} cm^{-2} .

10. Bei der Modifizierung der Modellpolymere im Stickstoff- bzw. Stickstoff-Wasserstoff-Plasma erfolgt der Einbau von Stickstoff für einen weiten Parameterbereich vorzugsweise Form von C=N Strukturen.
11. Der zentrale Aspekt der Dynamik der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma ist die Konkurrenz von Auf- und Abbauprozessen. Für die betrachteten Stoffsysteme und Prozeßparameter existieren charakteristische Zeitkonstanten zur Herausbildung stationärer Verhältnisse (Oxidation ≈ 3 s, Fluorierung ≈ 20 s). Bis zum Erreichen stationärer Verhältnisse variiert neben der Konzentration auch die Art der aktuell im Ergebnis der Oberflächenmodifizierung vorhandenen Spezies.
12. Die mit unterschiedlichen Analyseverfahren nachweisbaren Tiefenprofile der Polymermodifizierung im Niederdruckplasma betragen 3 bis 6 nm für die Einlagerung von Sauerstoff bzw. Fluor und ≈ 10 nm für den Wasserstoffverlust.
13. Für die untersuchten Modellpolymere besteht bezüglich der Bildung neuer chemischer Spezies eine weitgehende Analogie zwischen der Modifizierung im Sauerstoffplasma und der im Sauerstoffionenstrahl bei gleichen Ionenenergien und gleichen Ionendosen.
14. Bei den untersuchten Stoffsystemen und Prozeßparametern spielt die direkte Wirkung der Strahlungskomponente eine untergeordnete Rolle.
15. Polyethylen und Polystyren zeigen bei Modifizierungsexperimenten ein ähnliches Verhalten. Parallelen bestehen im Hinblick auf Art und Maximalkonzentration der gebildeten funktionalen Gruppen sowie bezüglich der zugehörigen Zeitkonstanten und Tiefenprofile.
16. Die vorgestellten infrarotspektroskopischen Verfahren zur *in situ* Diagnostik der Modifizierung von Polymeroberflächen im Niederdruckplasma lassen sich erfolgreich auch auf komplizierter strukturierte polymerartige Materialien anwenden.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Mirko Nitschke
Geburtsdatum	10. 6. 1965
Geburtsort	Berlin
Staatsangehörigkeit	BRD
Familienstand	ledig

Schulbildung:

1972–1984	Oberschule und Erweiterte Oberschule in Berlin
-----------	--

Wehrdienst:

1984–1987	NVA, Truppenluftabwehr
-----------	------------------------

Studium:

1987–1992	Physikstudium an der Friedrich–Schiller–Universität Jena Thema der Diplomarbeit: <i>Computersimulation der Ionenbewegung in Kristallen</i>
-----------	--

1992–1995	Promotionsstudium an der TU Chemnitz–Zwickau Stipendiat im Graduiertenkolleg: <i>Dünne Schichten und nichtkristalline Materialien</i> Arbeitsgebiet: Infrarotspektroskopie, Niederdruckplasmen
-----------	--