

Grundlegende Untersuchungen zu Haftungsmechanismen, Permeabilität und Dehnbarkeit von nanostrukturierten Plasmabeschichtungen auf polymeren Substraten

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

M.Sc. Christian Hoppe, geb. 11.09.1986 in Ibbenbüren

Universität Paderborn

Fakultät Naturwissenschaften

Department Chemie

Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie

Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

Datum der mündlichen Prüfung:

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke

Hiermit bestätige ich, dass die vorliegende Arbeit von mir persönlich angefertigt wurde und sämtliche Hilfsmittel, Literaturquellen und anderweitige Hilfestellungen durch Dritte angegeben sind.

Christian Hoppe

Paderborn, den 03.06.2020

Danksagung

Als erstes möchte ich mich herzlichst bei Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier für die Möglichkeit bedanken, meine Promotion an seinem Lehrstuhl mit einem großartigen wissenschaftlichen Umfeld durchführen zu dürfen. Die Betreuung, die Anleitungen zum "Heranwachsen" als Doktorand, die vielen fruchtbaren und interessanten Diskussionen und auch der gewährende Freiraum, wenn es mal nicht so lief, haben mir enorm geholfen. Ich danke ihm sehr, dass er mir dieses aufregende und herausfordernde Projekt anvertraut und mich in meiner Forschung auf jede mögliche Weise unterstützt hat.

Zudem möchte ich mich inständig für die tolle Unterstützungen und die anregenden und gerne mal die Ergebnisse in Frage stellenden Gespräche bei Dr. Teresa de los Arcos de Pedro bedanken.

Herrn Prof. Dr. Joachim Warnecke danke ich für die Übernahme des Zweitreferendums.

Eine Dissertation ist niemals die Arbeit nur eines Einzelnen. Obwohl es viel mehr Beteiligte gab, als ich an dieser Stelle erwähnen könnte, möchte ich mich dennoch bei einigen Personen bedanken, die einen tiefgreifenden Beitrag geleistet haben: Dr. Christoph Ebbert danke ich für die tolle Unterstützung bei technischen Problemen und der Hilfe bei elektrochemischen Methoden. Dr. Markus Voigt für die anregenden und gewinnbringenden Gespräche über die Interpretation von XPS-Daten und XPS-Messmethodiken. Dr. Chen-Ni Liu danke ich für ihren Einsatz, sowie Dr. Ingacio Giner für seine unermüdliche Bereitschaft zur Hilfestellung, mit den IR-Methoden. Dr. Mike Bobert, Claudia Altmiks und Thomas Arens danke ich vielmals für die Unterstützung bei den organisatorischen Aufgaben und den angenehmen Gesprächen.

Weiterhin gilt ein ganz großer Dank an Dr. Felix Mitschker und Lukas Mai von der Ruhr-Universität Bochum für eine wirklich wundervolle und sehr lohnende Kooperation.

Auflistung der Veröffentlichungen

1. Hordych, Illia; Rodman, Dmytro; Nürnberger, Florian; Hoppe, Christian; Schmidt, Hans Christian; Grundmeier, Guido et al. (2016): *Effect of Pre-Rolling Heat Treatments on the Bond Strength of Cladded Galvanized Steels in a Cold Roll Bonding Process*. In: steel research int. 87 (12), S. 1619–1626. DOI: 10.1002/srin.201600021.
2. Schmidt, Hans Christian; Homberg, Werner; Hoppe, Christian; Grundmeier, Guido; Hordych, Illia; Maier, Hans Jürgen (2016): *Cold pressure welding by incremental rolling: Deformation zone analysis*. In: ESAFORM 2016: Proceedings of the 19th International ESAFORM Conference on Material Forming. Nantes, France, 27–29 April 2016: Author(s) (AIP Conference Proceedings), S. 100013.
3. Hoppe, Christian; Ebbert, Christoph; Grothe, Richard; Schmidt, Hans Christian; Hordych, Illia; Homberg, Werner et al. (2016a): *Influence of the Surface and Heat Treatment on the Bond Strength of Galvanized Steel/Aluminum Composites Joined by Plastic Deformation*. In: Adv. Eng. Mater. 18 (8), S. 1371–1380. DOI: 10.1002/adem.201600085.
4. Hoppe, Christian; Ebbert, Christoph; Voigt, Markus; Schmidt, Hans Christian; Rodman, Dmytro; Homberg, Werner et al. (2016b): *Molecular Engineering of Aluminum-Copper Interfaces for Joining by Plastic Deformation*. In: Adv. Eng. Mater. 18 (6), S. 1066–1074. DOI: 10.1002/adem.201500501.
5. Hoppe, Christian; Schmidt, Hans Christian (2016): *Elektrochemisch unterstütztes Fügen von Blechförmigen Werkstoffen durch Umformen*. In: LH insight: Forschung im Institut für Leichtbau mit Hybrid-systemen. Hrsg. von Institut für Leichtbau mit Hybridsystemen. Paderborn: Universität Paderborn, ILH, S.22-24
6. Mitschker, F.; Steves, S.; Gebhard, M.; Rudolph, M.; Schücke, L.; Kirchheim, D. et al. (2017): *Influence of PE-CVD and PE-ALD on defect formation in permeation barrier films on PET and correlation to atomic oxygen fluence*. In: J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (23), S. 235201. DOI: 10.1088/1361-6463/aa6e28.

7. Hoppe, C.; Mitschker, F.; Giner, I.; los Arcos, T. de; Awakowicz, P.; Grundmeier, G. (2017): *Influence of organic surface chemistry on the nucleation of plasma deposited SiO_x films*. In: J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (20), S. 204002. DOI: 10.1088/1361-6463/aa69e5.
8. Mitschker, F.; Schücke, L.; Hoppe, Ch; Jaritz, M.; Dahlmann, R.; Arcos, T. de los et al. (2018a): *Comparative study on the deposition of silicon oxide permeation barrier coatings for polymers using hexamethyldisilazane (HMDSN) and hexamethyldisiloxane (HMDSO)*. In: J. Phys. D: Appl. Phys. 51 (23), S. 235201. DOI: 10.1088/1361-6463/aac0ab.
9. Mitschker, F.; Wißing, J.; Hoppe, Ch; Arcos, T. de los; Grundmeier, G.; Awakowicz, P. (2018b): *Influence of average ion energy and atomic oxygen flux per Si atom on the formation of silicon oxide permeation barrier coatings on PET*. In: J. Phys. D: Appl. Phys. 51 (14), S. 145201. DOI: 10.1088/1361-6463/aab1dd.
10. Dietrich, J.; Hoppe, C.; los Arcos, T. de; Grundmeier, G. (2018): *Combined in situ infrared reflection absorption spectroscopy-quartz crystal microbalance investigation of the initial growth stages of plasma-deposited SiO_x on polypropylene*. In: Contributions to Plasma Physics 58 (5), S. 377–383. DOI: 10.1002/ctpp.201700036.
11. Gebhard, Maximilian; Mai, Lukas; Banko, Lars; Mitschker, Felix; Hoppe, Christian; Jaritz, Montgomery et al. (2018a): *PEALD of SiO₂ and Al₂O₃ Thin Films on Polypropylene: Investigations of the Film Growth at the Interface, Stress, and Gas Barrier Properties of Dyads*. In: ACS applied materials & interfaces 10 (8), S. 7422–7434. DOI: 10.1021/acsami.7b14916.
12. Gebhard, Maximilian; Mitschker, Felix; Hoppe, Christian; Aghaee, Morteza; Rogalla, Detlef; Creatore, Mariadriana et al. (2018b): *A combinatorial approach to enhance barrier properties of thin films on polymers: Seeding and capping of PECVD thin films by PEALD*. In: Plasma Process. Polym. 15 (5), S. 1700209. DOI: 10.1002/ppap.201700209.

13. Hoppe, C.; Mitschker, F.; Awakowicz, P.; Kirchheim, D.; Dahlmann, R.; los Arcos, T. de; Grundmeier, G. (2018): *Adhesion of plasma-deposited silicon oxide barrier layers on PDMS containing polypropylene*. In: Surface and Coatings Technology 335, S. 25–31. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.12.015.
14. Mai, Lukas; Zanders, David; Subaşı, Ersoy; Ciftiyurek, Engin; Hoppe, Christian; Rogalla, Detlef et al. (2019): *Low-Temperature Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Tin(IV) Oxide from a Functionalized Alkyl Precursor: Fabrication and Evaluation of SnO₂-Based Thin-Film Transistor Devices*. In: ACS applied materials & interfaces 11 (3), S. 3169–3180. DOI: 10.1021/acsami.8b16443.
15. Zanders, David; Ciftiyurek, Engin; Hoppe, Christian; los Arcos, Teresa de; Kostka, Aleksander; Rogalla, Detlef et al. (2019): *Validation of a Terminally Amino Functionalized Tetra-Alkyl Sn(IV) Precursor in Metal–Organic Chemical Vapor Deposition of SnO₂ Thin Films: Study of Film Growth Characteristics, Optical, and Electrical Properties*. In: Adv. Mater. Interfaces 6 (1), S. 1801540. DOI: 10.1002/admi.201801540.
16. Hoppe, Christian; Mitschker, Felix; Butterling, Maik; Liedke, Maciej Oskar; de los Arcos, Teresa; Awakowicz, Peter; Wagner, Andreas; Grundmeier, Guido (2020): *Characterisation of micropores in plasma deposited SiO_x films by means of positron annihilation lifetime spectroscopy*. In: submitted (10.04.2020) to J. Phys. D: Appl. Phys.: JPhysD-124310

Konferenzbeiträge

Conference on the Exploration of Low-Temperature Plasma Physics: „*In-situ studies of ultra-thin plasma polymer barrier films*“ by Christian Hoppe; Kerkrade, Niederlande, **2015**

15th International Conference on Plasma Surface Engineering: „*Interface Chemistry of SiO_x-Plasma Polymer Barrier Films on Polymer Substrates*“ by Christian Hoppe, Teresa de los Arcos, Felix Mitschker, Carles Corbella, Achim von Keudell, Peter Awakowicz Guido Grundmeier; Garmisch-Partenkirchen, Germany, **2016**

Material Forming ESAFORM: „*Cold pressure welding by incremental rolling: deformation zone analysis*“ by Hans Christian Schmidt, Werner Homberg, Christian Hoppe, Guido Grundmeier, Illia Hordych, Hans Jürgen Maier; Nantes, Frankreich, **2016**

AVS 64th International Symposium and Exhibition: „*Influence of organic surface chemistry on the nucleation of plasma deposited SiO_x films*“ by C Hoppe, F Mitschker, I Giner, T de los Arcos, P Awakowicz, G Grundmeier; Tampa, Florida, USA, **2017**

16th International Conference on Plasma Surface Engineering: „*Understanding the growth of ultra-thin plasma polymers on molecularly defined polymer surfaces*“ by Christian Hoppe, Felix Mitschker, Teresa de los Arcos, Peter Awakowicz, Guido Grundmeier; Garmisch-Partenkirchen, Germany, **2018**

Plasma Thin film International Union Meeting: „*Analysis of nanoscopic defects in SiO_x like plasma polymer films by means of positron annihilation spectroscopy*“ by C. Hoppe, F. Mitschker, P. Awakowicz, T. De Los Arcos, G. Grundmeier; Antibes, Frankreich, **2019**

3rd International Conference on Applied Surface Science: „*Plasma surface treatment and atomic layer deposition on polydimethylsiloxane (PDMS) membranes*“ by C. Hoppe, F. Mitschker, P. Awakowicz, L. Mai, A. Devi, T. de los Arcos, G. Grundmeier; Pisa, Italien, **2019**

Zusammenfassung

In a first publication the nucleation and film growth of SiO_x plasma polymer films as a function of the substrate surface chemistry was analysed by a combination of microscopic, spectroscopic and electrochemical techniques. Self-assembled organothiol monolayers (SAMs) surfaces with different terminating groups (methyl, carboxyl- and trimethoxysilane groups) on Au(111) served as a model system. Ultra-thin SiO_x films with thickness ranging from 0.4 to 1.4 nm were deposited by microwave plasma in a mixture of HMDSO and O_2 . The changes in surface, interface and thin film chemistry were characterized by PM-IRRAS. Cyclic voltammetry with ferricyanide as a redox system was used to probe the defect density of the bare SAMs and the SiO_x -covered SAMs. Furthermore, the evolution of the SiO_x surface morphology for increasing film thickness as function of the substrate chemical termination was investigated by AFM. A strong influence of the surface chemistry on the SiO_x nucleation and film growth was observed. While the methyl and carboxyl terminated SAMs were degraded during the nucleation leading to defect rich ultrathin films, the trimethoxysilane group protected the aliphatic chain of the SAM and led to much better barrier properties of the ultra-thin SiO_x -films. A mechanistic explanation of the results was provided [1].

In a second publication, the adhesion of SiO_x coatings deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition onto injection-molded polypropylene (PP) was investigated as function of polypropylene surface Si enrichment. The PP was either used in its original state or was modified by a by-mixture with small amounts of polydimethylsiloxane (PDMS) in the extrusion process. The substrates were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, attenuated infrared reflection and time of flight spectroscopy; it was seen that the PP/PDMS substrates showed a Si-enriched top layer about 1 nm thick. The adhesion of the SiO_x coatings to the PP/PDMS substrates was greatly enhanced with respect to the non-functionalized PP, which shows that adhesion of plasma-deposited SiO_x layers to polymer substrates can be

improved without the need to deposit intermediate adhesion layers, and without the need to include a plasma pre-treatment step into the process [2].

The effect of average incorporated ion energy and impinging atomic oxygen flux on the structure and permeability of SiO_x thin films by a microwave driven low-pressure discharge with additional RF-Bias is studied by means of positron annihilation spectroscopy (PAS) and complementary analytical approaches was investigated in a third publication. The film growth and structure were controlled by the particle fluxes. A correlation between the pore sizes and pore size distribution as measured by positron annihilation spectroscopy (PAS) and the adjusted plasma parameters could be established. The corresponding barrier performance was measured by oxygen transmission rate (OTR) and could be explained by the pore size distribution. The dominant pore size characteristic for dangling bonds within the SiO_x -network was found to be in the range of 0.8 nm. The chemical composition and morphology were analyzed by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), FTIR diffuse reflectance measurements (DRIFT) and atomic force microscopy (AFM). It was observed that a combination of both an increase in incorporated energy per deposited Si atom and low oxygen to silicon ratio results in an enhanced cross-linking of the SiO_x network and thereby lead to a decrease in micropore-density as well as to a shift of the pore size distribution function to lower values.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	5
AUFLISTUNG DER VERÖFFENTLICHUNGEN	6
KONFERENZBEITRÄGE	9
ZUSAMMENFASSUNG	11
1 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT	17
2 GRUNDLAGEN UND STAND DER LITERATUR	20
2.1 DÜNNE SiO _x BARRIERESCHICHTEN AUF POLYMEREN SUBSTRATEN	20
2.2 MEMBRANEIGENSCHAFTEN DÜNNER BESCHICHTUNGEN	25
2.3 PECVD UND PEALD BARRIERE-UND MEMBRANSCHICHTEN	26
2.4 KORRELATION VON PLASMAPARAMETER, OBERFLÄCHENCHEMIE UND SCHICHTSTRUKTUR	28
2.5 TRANSPORTPROZESSE KLEINER MOLEKÜLE DURCH DÜNNE BESCHICHTUNGEN	30
3 THEORIE DER EINGESETZTEN UNTERSUCHUNGSMETHODEN	33
3.1 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE (AFM)	33
3.2 FOURIER-TRANSFORMIERTE INFRAROTSPEKTROSKOPIE	37
3.2.1 <i>Infrarotreflexionsadsorptionsspektroskopie mit Polarisationsmodulation (PM-IRRAS)</i>	40
3.2.2 <i>Diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (DRIFT)</i>	41
3.3 POSITRONEN-ANNIHILATIONS-LEBENSDAUER-SPEKTROSKOPIE (PALS)	42
3.4 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	45
3.5 FLUGZEIT-SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROSKOPIE (TOF-SIMS)	49
3.6 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (XPS)	50
3.7 ZYKLOVOLTAMMETRIE (CV)	53
4 EXPERIMENTELLES	56
4.1 PECVD-PLASMAKAMMER	56
4.2 FELDEMITTER-RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (FE-REM)	59
4.3 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (XPS)	59
4.4 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE (AFM)	61
4.5 POSITRONEN-ANNIHILATIONS-LEBENSDAUER-SPEKTROSKOPIE (PALS)	62
4.6 INFRAROT-FOURIER-TRANSFORMATIONSSPEKTROSKOPIE	63
4.6.1 <i>FTIR mit diffusem Reflexionsvermögen (DRIFT)</i>	63
4.6.2 <i>Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie (PM-IRRAS)</i>	64
4.6.3 <i>Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)</i>	65
4.7 FLUGZEIT-SEKUNDÄRIONEN-MASSENSPEKTROSKOPIE (TOF-SIMS)	65

4.8 ZUG- UND ADHÄSIONSTESTS	66
4.9 SAUERSTOFFPERMEABILITÄT/-TRANSFERRATE (OTR)	66
4.10 ZYKLOVOLTAMMETRIE	66
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	68
5.1 EINFLUSS DER ORGANISCHEN OBERFLÄCHENCHEMIE AUF DIE KEIMBILDUNG VON IM PLASMA ABGESCHIEDENEN SiO_x -FILMEN	68
5.1.1 Probenpräparation und analytische Vorgehensweise	68
5.1.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie der SAM-terminierten Oberflächen	70
5.1.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	71
5.1.4 Spektroskopische Untersuchungen der dünnen Schichten	71
5.1.5 Elektrochemische Untersuchung der dünnen Schichten	83
5.1.6 Mikroskopische Untersuchungen an dünnen Schichten	87
5.1.7 Schlussfolgerungen	91
5.2 ADHÄSION VON IM PLASMA ABGESCHIEDENEN SILIZIUMOXID-BARRIERESCHICHTEN AUF MIT PDMS ANGEREICHERTES POLYPROPYLEN	94
5.2.1 Herstellung von PP- und PP/PDMS-Substraten	96
5.2.2 Plasmaabscheidung von SiO_x	97
5.2.3 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)	97
5.2.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	97
5.2.5 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (TOF-SIMS)	98
5.2.6 Zug- und Adhäsionstests	98
5.2.7 Feldemitter-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM)	99
5.2.8 Substratcharakterisierung	99
5.2.9 Beschichtungscharakterisierung	106
5.2.10 Adhäsions- und einachsiger Dehnungstest	111
5.2.11 Schlussfolgerungen	115
5.3 CHARAKTERISIERUNG DER POROSITÄT VON IM PLASMA ABGESCHIEDENEN SiO_x -SCHICHTEN MITTELS POSITRONEN-ANNIHILATIONS-LEBENSDAUER-SPEKTROSKOPIE	116
5.3.1 Versuchsaufbau sowie Plasma-verstärkte chemische Gasphasen-abscheidung von SiO_x - und SiOCH -Filmen	117
5.3.2 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS)	120
5.3.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	120
5.3.4 Messungen der Sauerstoffpermeabilität (OTR)	121
5.3.5 Infrarot-Fourier-Transformationsspektroskopie mit diffusem Reflexionsvermögen (DRIFT)	121
5.3.6 Mikroskopische und Spektroskopische Charakterisierung der Substrate	122
5.3.7 Spektroskopische Untersuchung der Schichtporosität	134

5.3.8	<i>Schlussfolgerungen</i>	143
6	ÜBERGREIFENDE SCHLUSSFOLGERUNGEN	145
7	AUSBLICK	149
8	REFERENCES	153
9	ANHANG	170
9.1	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	170
9.2	TABELLENVERZEICHNIS	179

1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Kunststoffe, beziehungsweise polymere Werkstoffe, werden seit geraumer Zeit regional unabhängig in fast allen verarbeitenden Wertschöpfungsketten eingesetzt. Dabei haben die Kunststoffe in den letzten Jahrzehnten einen Großteil der sonst verwendeten Materialien wie beispielsweise Metall, Glas und Naturfasern ersetzt. In industriellen Bereichen gewannen Polymermaterialien aufgrund ihrer fortschrittlichen Materialeigenschaften (zum Beispiel geringe Dichte, gute Stabilität und Verarbeitungsmöglichkeiten, überwiegende Transparenz, gute Kosteneffizienz) eine große Bedeutung und sind daher in der verarbeitenden Industrie als Verpackungsmaterialien, als Kinderspielzeug, als Ummantelung von Elektrogeräten, in der Kleidungsindustrie, als aufgeschäumte Kunststoffe zur Wärmeisolierung oder in der Informationstechnologie das überwiegend genutzte Material. Weiterhin wird ein Großteil aller verarbeiteten Kunststoffprodukte als Verpackungsmaterial, vor allem in der Lebensmittelindustrie, verwendet. Hierbei ist es von großer Bedeutung, dass die Verpackung dafür sorgt, dass der Inhalt über einen gewissen Zeitraum unverändert bleibt (Haltbarkeit). Eine wichtige Eigenschaft ist demnach die Fähigkeit des Materials, gasförmige oder flüssige Stoffe passieren zu lassen (Permeabilität, siehe auch Abbildung 1). Je nach Anwendungsgebiet kann eine hohe Permeabilität, wie bei Funktionskleidung oder möglichst keine Permeabilität, wie bei der Haltbarkeit von Getränken oder Kraftstofftanks, gewünscht sein. Bei den gängigen Kunststoffen ist die Permeabilität von der Vernetzung der Polymerketten abhängig. Je größer und engmaschiger die Polymerkettenvernetzung, desto geringer ist die Permeabilität (Abhängig von der Glasübergangstemperatur). Bei den gebräuchlichsten Polymermaterialien für Verpackungen, Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen (PP) ist die Permeabilität groß, wodurch der Materialanspruch von den genannten Kunststoffen in unbehandelter Form nicht erfüllt wird und es zur Oxidation der fluiden Inhaltsstoffe kommen kann. Um diese Korrosion wirksam zu vermeiden, ist bei einer Vielzahl der Anwendungsmöglichkeiten ein wirksamer Schutz vor dem

Eindringen von oxidativen Gasen oder Dämpfen (z. B. CO_2 , O_2 oder H_2O) erforderlich. [3, 4] Um die Schutzwirkung vor korrosiven Prozessen zu erhöhen, gibt es prinzipiell drei verschiedene Möglichkeiten: 1. Der Kunststoffmatrix werden während der Verarbeitung chemisch aktive Additive (dispergierte Nanopartikel) zugesetzt, welche die Permeationsmittel einfangen können [5, 6]; das 2. Konzept umfasst Mehrschichtfolien aus verschiedenen Kunststoffen, wobei ein Kunststoff im Gegensatz zu einem anderen Kunststoff eine hohe Barrierewirkung aufweist. [5] Beide Ansätze weisen gewisse Nachteile auf, da in der Regel nur ein Permeant durch Additive gebunden ist und das Recycling der Kunststoffe durch die Mehrschichtfolien deutlich erschwert oder verhindert wird. [7] Ein weiteres Konzept ist die Vakuum-Plasmabeschichtung sehr dünner anorganischer Schichten auf die Kunststoffoberfläche, welches im letzten Jahrzehnt deutlich an Bedeutung zur Verbesserung der Schutzwirkung erlangte. [8, 9] Dabei wurde in den letzten Dekaden eine Vielzahl verschiedener Beschichtungen, beispielsweise SiO_x , SiN_x , Al_2O_3 , TiO_2 , a-C:H und a-Si:H, auf Kunststoffe abgeschieden. Bei all diesen Beschichtungen wurde eine signifikant verbesserte Barrierewirkung erzielt. [2, 3, 9–17] Die Abscheidung solcher Barrierefilme wird in der Regel durch folgende Methoden realisiert: eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD), eine plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung (PEALD) oder eine initiierte chemische Gasphasenabscheidung (iCVD). Die hier vorgestellte Dissertation bezieht sich im Folgenden auf das SiO_x -System als Barrierebeschichtung, wobei die PECVD oder PEALD als Abscheidemethode zur Anwendung kam und befasst sich hauptsächlich mit den folgenden Fragestellungen:

Welchen separaten Einfluss haben verschiedene Plasmaparameter während eines Abscheideprozesses? Inwiefern beeinflusst die Oberflächenchemie modellierter Polymere die absolute Fluenz von auf Plasma auftreffenden erzeugten Spezies (Ionen, Neutrale, Photonen) sowie die Energie dieser Spezies das Barriereverhalten von später abgeschiedenen Barrierebeschichtungen? Wie entwickelt sich das Defektwachstum in Abhängigkeit dieser Parameter und ist es möglich, die Defektdichte mit der

Permeation in Korrelation zu bringen? Eine weitere wichtige Fragestellung im Hinblick auf die industrielle Anwendung ist, ob die Erkenntnisse aus den Modellsubstraten auf echte Polymere übertragen werden können.

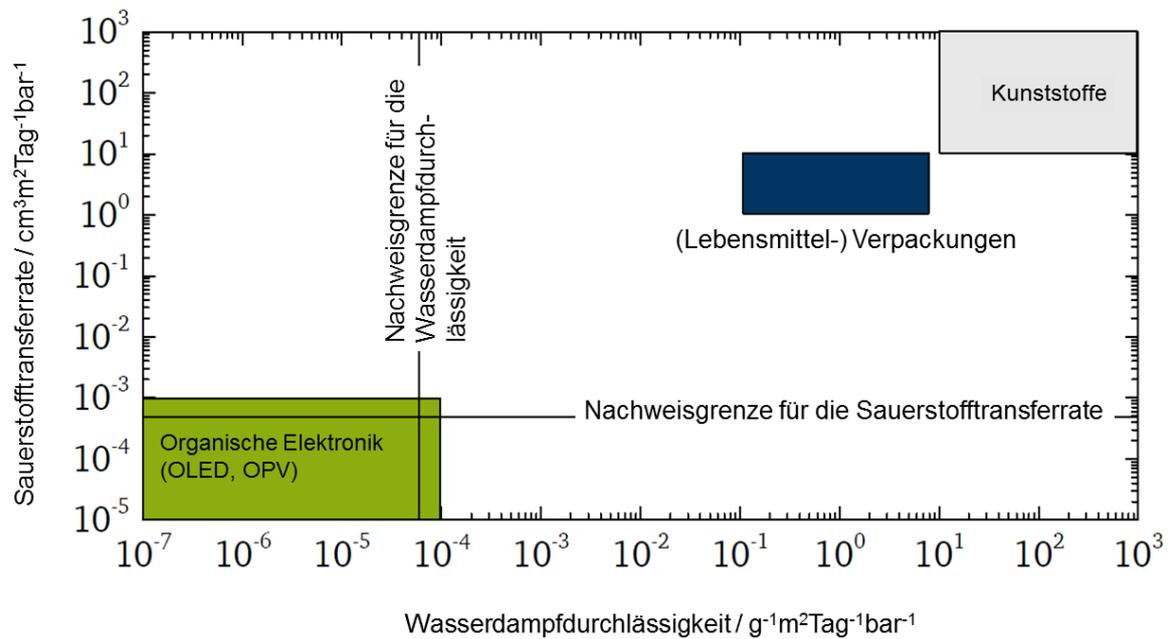


Abbildung 1: Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeitsraten von nicht modifizierten Kunststoffen und Anforderungen für typische Anwendungen von Kunststoffen. Werte und Abbildung nach Dennler [18]

2 Grundlagen und Stand der Literatur

2.1 Dünne SiO_x Barrierschichten auf polymeren Substraten

Wann immer in dieser Arbeit von Siliziumoxid oder SiO_x gesprochen wird, so ist ein Siliziumoxid gemeint, welches ein Sauerstoff zu Silizium Verhältnis zwischen $\text{SiO}_x(x) = 1.4 > 2$ besitzt. SiO_2 wird dabei immer als Siliziumdioxid oder SiO_2 bezeichnet.

Dünne keramische Beschichtungen wie Aluminium- oder siliziumdioxidähnliche Filme (SiO_x) haben in den letzten Jahrzehnten als Beschichtung auf Kunststoffmaterialien großes Interesse auf sich gezogen, insbesondere um die Kratzfestigkeit, Benetzbarkeit, Haftung, Reibung oder die Barriereigenschaften gegen eine Permeation von Gasen zu verbessern. Das Erzielen effektiver Barrierefilme auf einem polymeren Substrat erfolgt durch die Abscheidung dieser dünnen Filme mithilfe verschiedener Oberflächentechnologien [17, 19–21]. Dünne, glasartige Schichten von Siliziumverbindungen SiO_x können unter anderem durch eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) generiert werden [22]. Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung ist eine der Techniken, die in der Industrie hochwertige gleichförmige Barrierebeschichtungen mit guter Haftung auf dem Substrat ermöglicht. Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung arbeitet meist mit Organosiliziumverbindungen wie Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Precursor. Argon wird als Prozess-/Trägergas verwendet und Sauerstoff als Arbeitsgas, wobei explizit die PECVD-Abscheidung von SiO_x -Barrierschichten durch einen hohen Sauerstoffgehalt im schichtbildenden Plasma gekennzeichnet ist. Abhängig von der Sauerstoffbeimischung führen die Abscheidungsprozesse zu Beschichtungen mit Zusammensetzungen von Siliziumoxid (SiO_x) bis hin zu Polysiloxanbeschichtungen auf Organosiliziumbasis ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$). In der Gasphase von PECVD-Prozessen können die Precursor-Moleküle verschiedenen Ionisations- und Dissoziationsprozessen unterliegen, die hauptsächlich durch einen Elektronenstoß verursacht werden. Dieser Prozess soll hier nicht näher erläutert

werden, da er bereits von Deilmann und Mitschker ausreichend beschrieben worden ist [23, 24]. Weiterhin können auch schwere Partikelkollisionen auftreten, die beispielsweise zu Oxidationsreaktionen von Fragmenten führen, wobei für jedes Fragment ein weiterer Ionisierungs-, Dissoziations- oder Oxidationsprozess folgen kann. Neben diesen Fragmentierungsprozessen können auch noch Ladungstransferreaktionen, Rekombinationsreaktionen sowie Oligomerisierung auftreten [25]. Dies führt zu einer hohen Komplexität und einer Vielzahl unterschiedlicher Fragmentierungs- und Reaktionswege. Für die Nutzung von Hexamethyldisiloxan als Precursor-Molekül wurde in der Literatur eine Vielzahl an Reaktionswege für die Fragmentierung von Hexamethyldisiloxan beschrieben. Von den Autoren vorgeschlagene Reaktionsprodukte sind hier beispielsweise recht kleine Moleküle wie CH_3 , CH_4 , CO , C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 aber auch größere Fragmente wie Trimethylsilanol, Pentamethyldisiloxan, Heptamethyltrisiloxan und Oktamethyltrisiloxan [23, 25–32]. Dieser chemische Abbau des Hexamethyldisiloxanes mit dem Sauerstoff führt in einer Plasmaumgebung zur Bildung verschiedener reaktiver Spezies, die gegenüber den organischen Polymersubstraten sehr aggressiv sind und zu Ätzprozessen auf der Oberfläche führen. Dadurch kommt es in den anfänglichen Wachstumsstadien von SiO_x auf Polymeren zu einer Mischung von Effekten, bei denen eine Konkurrenz zwischen Substratätzen und SiO_x -Abscheidung, durch unbestimmte Wechselwirkungen zwischen flüchtigen Ätzprodukten und bereits entstandenen Plasmaprodukten (molekulare und atomare Fragmente, Radikalspezies, UV-Strahlung, Ionen usw.), herrscht [33, 34] (siehe Abbildung 2). Von der Substratoberfläche geätzte flüchtige Fragmente vermischen hierbei mit der wachsenden SiO_x -Struktur [35, 36], was zur Bildung einer Interphase führt, deren chemische und mechanische Eigenschaften in den meisten Fällen unbekannt sind [37]. Die Struktur und Eigenschaften dieser Interphase spielen jedoch eine zentrale Rolle bei der Bestimmung der posterioren Entwicklung des SiO_x -Films im Hinblick auf die Bildung von Nanodefekten und die Gesamtstruktur [1, 38], die Schlüsselmerkmale für die Entwicklung einer guten Barriere gegen die Gaspermeation sind [35, 39]. Dieser

Effekt kann schließlich, neben weiteren Abbau- und Alterungseffekten der Polymeroberfläche während der ersten Zeitpunkte der Plasmaexposition, (i) zur Delaminierung der SiO_x -Schicht [40–42] oder (ii) zur Entwicklung von SiO_x -Schichten mit unerwünschter chemischer Zusammensetzung und/oder innerer Struktur führen [43, 44]. Ist die Bildung einer geschlossenen und vor weiteren Ätzprozessen schützenden SiO_x -Schicht zwischen dem Polymer und dem Plasma erfolgt, ist die Ätzrate des Polymersubstrats im weiteren Abscheideprozess vernachlässigbar [45]. Ist die SiO_x -Beschichtung unterhalb einer kritischen Dicke von ungefähr 15 nm, so gleicht der Wert der Sauerstoffübertragungsrate (OTR) der Siliziumoxidbeschichtung gleich der des Polymersubstrats.

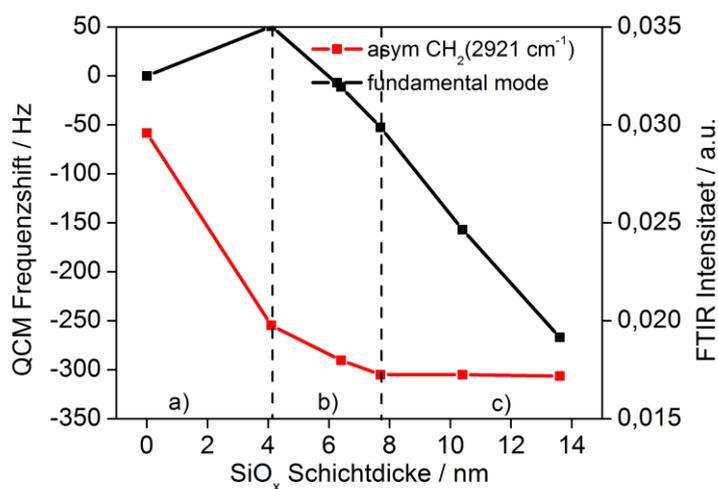


Abbildung 2: Das Ätzen der polymeren Matrix (Polypropylen) bei der SiO_x -Abscheidung in einem PECVD-Prozess ist deutlich am Masseverlust (QCM; schwarze Linie) sowie am Intensitätsverlust der FTIR-Bande bei 2921 cm^{-1} (rote Linie), welche als typischer Marker für PP-IR-Schwingungen genutzt werden kann, zu erkennen. Der Ätzprozess setzt sich bis zu einer etwaigen SiO_x -Schichtdicke von ca. 4-6 nm fort, anschließend ist die Schichtdicke dick genug, dass nur noch Abscheideprozesse stattfinden [34].

Die Herstellung von dünnen Schichten ist ein „Bottom-up“-Prozess. Daher hängt die Eignung eines abgeschiedenen Materials für eine bestimmte Anwendung stark davon ab, wie die Nukleation und das Wachstum der dünnen Schicht stattfinden. Es gibt eine Vielzahl an Faktoren, die zu unterschiedlichen Wachstumsmechanismen beitragen. Die wichtigsten Faktoren sind hier: die Temperatur, die Kinetik an der Grenzschicht sowie der Druck beziehungsweise die mittlere freie Weglänge der Atome. In den letzten Jahrzehnten haben sich drei verschiedene Wachstumsmodi für dünne Schichten in der Wissenschaft etabliert [46]: (i) beim Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodus wird angenommen, dass die entstehende Schicht einen ähnlichen Haftkoeffizienten, sowohl zu dem darunter liegenden Substrat als auch zu der wachsenden Schicht selbst, aufweist, wobei die dünnen Filme gleichmäßig Schicht für Schicht wachsen. Die erhaltenen dünnen Schichten weisen dabei keine besonderen Oberflächenstrukturen auf. (ii) Beim Stranski-Krastanov-Wachstum bildet sich in den ersten Nukleationsschritten eine sogenannte Benetzungsschicht aus, welche aus einer oder mehreren Schichtlagen besteht. Dabei nimmt man eine höhere Haftung zwischen der ersten Schicht des abgeschiedenen Dünnsfilms und dem Substrat an als zwischen den Schichten des anschließend wachsenden Films, wodurch ein dreidimensionales inselartiges Wachstum verursacht wird. (iii) Als dritten Modus findet man das Volmer-Weber-Wachstum, welches eine viel höhere Adhäsion des wachsenden Films innerhalb der Schicht selbst vorweist. Dadurch bildet sich keine Benetzungsschicht in den ersten Nukleationsstadien aus, sondern es erfolgt das sofortige inselartige Wachstum auf der Substratoberfläche. Dies führt dazu, dass der dünne Film eine hohe aktive Oberfläche aufweist.

Erfolgt die Erstellung von dünnen Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung, so kann der Abscheidprozess insgesamt in sechs verschiedene Schritte unterschieden werden [47]:

1. Diffusion des Vorläufers und des reaktiven Gases durch die Grenzschicht zur Oberfläche
2. chemische Reaktionen in der Gasphase unter Bildung von Nebenprodukten verschiedener Art (manchmal auch Gasphasenausfällung)
3. Chemisorption von Gasphasenspezies auf der Substratoberfläche
4. chemische Reaktionen auf der Substratoberfläche
5. Migration / Oberflächendiffusion von Oberflächenspezies und
6. Desorption von Nebenprodukten und nicht umgesetzten Vorläufermolekülen.

Bei der Abscheidung und dem Wachstum von Siliziumoxid-Schichten im Plasma wurden grundsätzlich zwei der oben genannten Hypothesen vorgeschlagen. Einerseits wurde vorgebracht, dass das Fehlen von Barriereigenschaften auf ein anfängliches inselähnliches Wachstum zurückzuführen sein könnte [48]. Dudeck et al. fanden heraus, dass das Inselwachstum bei der Ablagerung von Siliziumoxid auf nativem SiO_2 vorherrscht. Unterstützt durch Monte-Carlo-Simulationen kamen sie zu dem Schluss, dass das Inselwachstum unter PECVD-Bedingungen bevorzugt wird und dass die Koaleszenz bei einer Dicke von 10 nm stattfindet [48]. Das Inselwachstum bei der kritischen Dicke würde die beobachtete Aktivierung der Gassperreigenschaften erklären [49]. Auf der anderen Seite legen, in Bezug auf plasmainduzierte Oberflächenprozesse, Untersuchungen der frühen Stadien des Siliziumoxid-Wachstums nahe, dass ein kontinuierlicher Film bereits bei sehr geringen Dickenwerten von wenigen Nanometern anstelle eines 3D-Inselwachstums gebildet wird. Dennler und Wertheimer argumentieren, dass das sauerstoffreiche Plasma zu einer Erhöhung der Oberflächenenergie führt, die das Filmwachstum fördert [35, 45, 50]. Untersuchungen mit polymeren Substraten haben gezeigt, dass Siliziumoxid-Filme bei der Verwendung von PECVD-Verfahren, unabhängig von der Art des Polymersubstrats, in einem Frank-van-der-Merwe-Modus (Schicht für Schicht) wachsen, welches durch eine kurze Plasmaaktivierungsphase zu Beginn der

Ablagerung initiiert wird [50]. Diesem sehr kurzen Moment der Aktivierung folgt eine Phase, die durch ein Zusammenspiel von Ätzen, Abscheidung und erneuter Abscheidung gekennzeichnet ist [4], wobei die bereits erwähnte Zwischenphase, zwischen dem organischen Polymersubstrat und dem anorganischen Film, mit ihrer entsprechenden Zusammensetzung gebildet wird. Das Ergebnis ist die Bildung einer kontinuierlichen Siliziumoxid-Beschichtung aus den sehr frühen Keimbildungsstadien heraus. Der Grund für die geringe Barriereleistung wird in dem Fall eines Frank-van-der-Merwe-Wachstums auf das Auftreten einer großen Anzahl nanoskopischer Nadellöcher in der Barrierebeschichtung zurückgeführt [35, 50]. In jedem Fall hängen die resultierenden Barriereigenschaften von Siliziumoxid-Filmen stark von der inneren Struktur und der Entwicklung von Nanoporen oder kleinen Beschichtungsdefekten im Verlauf des Filmwachstums ab [35, 45, 50–52]. In diesem Zusammenhang hat die Vorbehandlung der Plasmaoberfläche einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften und die Haftung von Siliziumoxid-Filmen, insbesondere auf komplexen Kunststoffsubstraten [33, 53].

2.2 Membraneigenschaften dünner Beschichtungen

In der Industrie gibt es eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten für Membranen, unter anderem für die Wasseraufbereitung durch inverse Osmose, als Diffusionsbarrieren in pharmazeutischen Depotpräparaten und in der Gewinnung von Gasen durch Gastrennung [54, 55]. Im letztgenannten Fall muss die Membran je nach Anwendungsgebiet für unterschiedliche Moleküle unterschiedlich gute Permeabilität besitzen. Die Einstellung/Anpassung der Permeabilität kleiner Moleküle durch Polymermaterialien und polymere Beschichtungen ist generell für eine Reihe technischer Anwendungen von größter Bedeutung [3]. Weitere Barriereigenschaften sind für Polymermaterialien erwünscht, die in der Verpackungsindustrie oder zur Einkapselung von Mikroelektronik verwendet werden [3, 8]. Für Polymermembranen ist daher eine ausreichende Permeabilität in Kombination mit einer hohen Selektivität für kleine Moleküle von Bedeutung. Weiterhin müssen die Membranmaterialien

Anforderungen wie chemische, thermische und mechanische Beständigkeit, eine lange Lebensdauer und eine hohe Trennleistung erfüllen. Derzeit werden sowohl organische als auch anorganische Materialien als Membranen verwendet, wobei organische Materialien (die Polymermembranen) aktuell den Vorteil haben, dass sie kostengünstiger sind [56, 57]. Die oben genannten Anforderungen an eine hohe Permeabilität (bei dünner Schichtdicke) und an einen hohen Selektionsfaktor sowie eine hohe mechanische Stabilität können durch kombinierte asymmetrische Verbund-Polymermembranen erfüllt werden. Bisherige Verbundmembranen bestehen aus einer porösen Trägerstruktur, auf der eine dünne Polymerschicht abgeschieden ist [56]. Nachteilig sind hierbei die biologische Abbaubarkeit sowie das Quellen während des Trennprozesses, wodurch die Stabilität und die Leistung der Membranen verringert werden. Ein alternatives Verfahren zur Membranherstellung könnte die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) sein.

2.3 PECVD und PEALD Barriere-und Membranschichten

Da der Transport von Permeanten durch polymere Materialien und darauf aufgebrachte Gasbarriere-Beschichtungen stark von der Defektdichte und der Defektgröße abhängt, können Gassperreigenschaften am effizientesten durch die Abscheidung von hochvernetzten, dichten und defektfreien dünnen Filmen verbessert werden [58–60]. Eine Vielzahl verschiedener Techniken wurde eingeführt, um die Permeabilität von Polymermaterialien zu verringern oder zu kontrollieren [5, 7, 9, 61]. Unter den verschiedenen möglichen Methoden zur Abscheidung solcher Filme hat sich unter anderem die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) mit einem Gemisch aus Organosiliziumverbindungen wie Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Sauerstoff als Arbeitsgas etabliert [8, 17, 43, 62]. Die Plasmapolymerisation kann hierbei als ein Verfahren beschrieben werden, bei dem ein ursprünglich niedermolekulares Monomer (HMDSO) mittels einer elektrischen Entladung in ein hochmolekulares Produkt umgewandelt wird. Die für diesen Zweck verwendeten Monomere sind hauptsächlich organische Verbindungen, die polymere Strukturen

bilden können. Solche Prozesse laufen bei niedrigen Temperaturen ($<100^{\circ}\text{C}$) sowie niedrigen Drücken ($<100\text{ Pa}$) ab [63–65]. Die resultierenden Beschichtungen weisen üblicherweise eine stark vernetzte Struktur auf, was darauf schließen lässt, dass sie auch bei höheren Temperaturen stabil bleiben [65, 66]. Durch die Variation der Plasma-Prozessparameter ist es möglich, die Struktur und Zusammensetzung der Siliziumoxid-Beschichtungen zu modifizieren [24, 67–70]. Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung kombiniert eine kostengünstige Abscheidung mit einer hohen Durchsatzrate sowie einem hohen Maß an Kontrolle über die Siliziumoxid-Eigenschaften bei entsprechender Einstellbarkeit der Plasmaparameter [51]. Darüber hinaus sind diese Barrierebeschichtungen optisch transparent und weisen gute Diffusionsbarriereigenschaften auf [71]. Die Korrelation der chemischen Zusammensetzung und Struktur von Siliziumoxidbeschichtungen mit der Barriereleistung wurde bereits von verschiedenen Autoren untersucht und ist beispielsweise in [20, 24, 42, 70, 72] ausführlich beschrieben.

Neben der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung hat sich in den letzten Jahrzehnten eine weitere Dampfphasenabscheidetechnik etabliert, um dünne funktionelle Filme abzuscheiden. Es wurde gezeigt, dass die plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung (PEALD) ebenfalls in der Lage ist, dichte anorganische Oxidmaterialien wie beispielsweise Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 , zum Zweck von Gasbarrierschichten abzuscheiden [73–80]. Die plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung hat ein hohes Maß an Kontrolle hinsichtlich Homogenität, Dicke und Konformität der abgeschiedenen Schichten gezeigt, wobei sie weiterhin eine fein abgestimmte Submonoschicht und, aufgrund des selbstlimitierenden Aufbaus durch aufeinanderfolgende Halbzyklen, ein homogenes Wachstum ermöglicht. Durch die Verwendung hochreaktiver Plasmaspezies ermöglicht die PEALD den Schichtaufbau auch bei Raumtemperatur, was zu einer effizienteren Abscheidung aufgrund kürzerer Zykluszeiten führt. Die niedrigen Substrattemperaturen sind daher ein weiterer attraktiver Vorteil von PEALD, insbesondere im Zusammenhang mit beschichtungsempfindlichen Polymeren. Eine Beschichtung verschiedener Arten von

Polymersubstraten (z. B. PET, PP, Polyethersulfon (PES) und Polyethylenphthalat (PEN)) mit einer anorganischen PELAD-Dünnschicht aus Glas beziehungsweise Silizium wurde in verschiedenen Publikationen dargestellt, um eine verbesserte Barrierewirkung gegen die Gaspermeation zu generieren [75, 81–83].

2.4 Korrelation von Plasmaparameter, Oberflächenchemie und Schichtstruktur

Um die Siliziumoxid-Barriereigenschaften auf das jeweilige Substrat anzupassen, erfordert dies einerseits ein gutes Verständnis der tatsächlichen intrinsischen Plasmaparameter (wie Plasmadichte, absolute Konzentration reaktiver Spezies, Fluenzen reaktiver Spezies usw.) und andererseits ein gutes Verständnis der Rolle, die die Substratoberfläche spielt. In einer Vielzahl von Arbeiten wurde gezeigt, dass die Struktur (Dichte, Vorhandensein von Defekten, Poren usw.) und die damit verbundenen Barriereigenschaften dieser Beschichtungen stark von den externen Plasmaabscheidungsparametern abhängen (unter anderem in [38, 42, 44, 52, 72, 84–89]). Zu solchen Parametern gehören beispielsweise der angelegte Bias an der Substratoberfläche [85, 90] oder das Verhältnis von reaktivem Sauerstoff zu Hexamethyldisiloxan (O_2 :HMDSO) [86]. In Bezug auf die Plasmaphysik und Plasmachemie wurden Mikrowellenplasmen unter Verwendung von HMDSO/ O_2 -Gasmischen untersucht und die Korrelation zwischen den gewählten Plasmaparametern und den Eigenschaften des auf verschiedenen Polymersubstraten abgeschiedenen Siliziumoxids charakterisiert: Deilmann et al. und Steves et al. untersuchten die Korrelation zwischen gepulsten Mikrowellen-Plasmaparametern und den Barriereigenschaften von auf PET abgeschiedenen SiO_x -Filmen [15, 89, 91]. Mitschker et al. quantifizierte die atomare Sauerstoffdichte und Sauerstofffluenz für verschiedene O_2 :HMDSO-Gasverhältnisse und korrelierten sie mit auf dem Substrat induzierten Grenzflächenänderungen, die in diesem Fall molekular definierte Schichten selbstorganisierter Octadecanthiolketten waren [38].

Weitere Parameter in Hinblick auf die Interaktionen der Plasmaspezies mit der Substratoberfläche, die das Wachstum und die Filmstruktur und damit die Porosität von im Plasma abgeschiedenem SiO_x beeinflussen können, sind: Energiezufluss durch Ioneneinwirkung, chemisches Ätzen, die Plasmachemie und die Wechselwirkung des Vorläuferplasmafragments mit dem Substrat während der Keimbildung [92]. Die Korrelation der Barriereigenschaften mit der Defektstruktur ultradünner Filme als Funktion dieser Schlüsselplasmaparameter wurde in eigenen Arbeiten untersucht [1, 2, 24, 70]. In Zusammenarbeit mit Mitschker et al. konnte der Effekt der Ionenenergie und dem atomaren Sauerstofffluss relativ zum effektiven Siliziumfluss auf das resultierende SiO_x -Filmwachstum und die resultierenden Barriereigenschaften getrennt werden. Verbesserte Barriereigenschaften wurden entweder durch eine ausreichende Ionenenergie oder durch eine ausreichende Versorgung mit Sauerstoffatomen pro abgeschiedenem Siliziumatom erreicht. Beide verursachten jeweils eine erhöhte Vernetzung der SiO_x -Strukturen [70]. Der Einfluss der chemischen Oberflächenterminierung wurde ebenfalls untersucht: Das Problem des oberflächlichen Ätzens bei polymeren Substraten kann durch die Abscheidung einer dünnen Polysiloxan-(SiOCH)-Zwischenschicht und/oder durch einen Plasma-Vorbehandlungsschritt umgangen werden. Im ersten Fall ist das Ziel die Abscheidung einer kohlenstoffhaltigen flexiblen Schicht, die während der anschließenden SiO_x -Filmabscheidung als Schutz gegen reaktive Sauerstoffspezies dient [38, 43]. Im zweiten Fall ist das Ziel die Erhöhung der Oberflächenenergie des Substrats, was idealerweise zur Bildung einer Interphase mit besseren mechanischen Eigenschaften führt, welches wiederum zu einer verbesserten Haftung auf dem Substrat führt [33, 59, 93, 94]. Ein anderer Ansatz ist die Entwicklung vorfunktionalisierter Polymeroberflächen, die direkt vor dem Plasmaätzen schützen können. In Kapitel 5.1 wird gezeigt, wie spezifische molekulare Terminierungen von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) aliphatischer Ketten einen sehr wirksamen Schutz gegen das Substratätzen und somit einen Einfluss auf das Wachstum und die Keimbildung von im Plasma abgeschiedenem SiO_x und damit die resultierenden Barriereigenschaften von SiO_x -

Filmen bieten [1]. Insbesondere wurde festgestellt, dass $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -terminierte SAMs nicht nur die darunterliegenden Kohlenstoffketten klar vor den reaktiven Sauerstoffspezies abschirmen, sondern auch zur Entwicklung von SiO_x -Schichten mit geringerer Defektdichte führten. Die Ergebnisse legen nahe, dass Polymersubstrate, die mit einer siloxanartigen Oberflächenterminierung versehen sind, tatsächlich eine erhöhte Ätzbeständigkeit zeigen können. Dies führt zu einer Verbesserung der Haftung von SiO_x -Schichten, ohne dass eine Plasma-Vorbehandlung erforderlich wäre. [1].

Die Wechselwirkungen zwischen Plasmaprozessparametern, Porosität und Permeationseigenschaften von SiO_x -Beschichtungen, abgeschieden auf Polypropylen, wurde in Bezug auf eine variierende Plasmapulsrate (Einschaltdauer des Plasmas), von Behm et. al untersucht, um diesen Einfluss auf die Adhäsion und Morphologie von SiO_x auf der PP-Folie zu analysieren [33]. Eine gepulste Stromzufuhr während des Plasmaprozesses verringert die thermische Belastung des Substrates. Es konnte gezeigt werden, dass die Mechanismen des Beschichtungswachstums und die Beschichtungseigenschaften bezüglich der Adhäsion, der Restspannung, der Morphologie und der Permeation stark von der Länge der Puls-Einschaltzeit des gepulsten Plasmas abhängen, welches zur Abscheidung dieser Beschichtungen verwendet wird.

2.5 Transportprozesse kleiner Moleküle durch dünne Beschichtungen

Bei der Gastrennung wird zwischen verschiedenen Trennmechanismen unterschieden, die auf Porengrößen und den vorherrschenden Transportprozessen beruhen sowie von der Molekülgröße des zu transportierenden Gases abhängen [95–98]. Daher bestimmen Porengrößen in den Beschichtungen das Fehlen makroskaliger Poren und die Porenchemie entscheidend die Trenneigenschaften der Beschichtungen. Die Einstellbarkeit der Porosität der Beschichtungen ist daher eine notwendige Bedingung für die Herstellung von Membranen mit definierten Trenneigenschaften. Dass die Gaspermeation durch SiO_x -Filme signifikant durch Defekte in der amorphen Struktur

beeinflusst wird, konnte in verschiedenen Arbeiten gezeigt werden [62, 99, 100]. In dieser Hinsicht schlug Roberts et al. ein nützliches Modell für die Permeation in oxydischen Gassperrfilmen vor [101]: der Transport kleiner Gasmoleküle in Barrierebeschichtungen beinhaltet dabei verschiedene Beiträge: (i) ungehinderter Transport durch Defekte und Löcher, (ii) behinderter Transport durch Nanodefekte sowie Nanoporen und (iii) behinderter Transport durch das amorphe Gitter des Oxids [101]. Diese Modellvorstellung wurde von Sobrinho et al. und Grüniger et al. bestätigt und es wurde weiterhin gezeigt, dass die durch die Barrierschicht beobachtete Restpermeation eher vom Massentransport durch makroskopische Beschichtungsfehler als von einem Löslichkeits-/Diffusionsmechanismus dominiert wird [62, 71, 102].

Die Anwendung von plasmapolymersierten HMDSO-Beschichtungen als Membranen ist bisher noch nicht weitläufig erforscht und es gibt lediglich wenige Veröffentlichungen hierzu [69, 103–105]. Li et al. stellten in ihrer Schlussfolgerung fest, dass zur Erzielung einer besseren Selektivität der Membran eine geschlossene Makrostruktur der abgeschiedenen HMDSO-Beschichtungen erforderlich ist [69]. In einer weiteren Arbeit wird angegeben, dass der Polymerisationsfaktor ("Yasuda-Faktor") W/FM für die Herstellung von polymeren Verbundmembranen von großer Bedeutung ist, wobei "W" die Entladungsleistung, "F" der Volumenstrom des Monomers und "M" das Molekulargewicht des Monomers ist [103, 106]. Um poröse Materialien einteilen zu können, hat die IUPAC die Klassifizierung der Porengrößen (d_p) wie folgt definiert: (i) Makroporen mit einer Porengröße von $d_p > 50$ nm, (ii) Mesoporen besitzen eine Porengröße von 50 nm $> d_p > 2$ nm und Nano-/Mikroporen einen Durchmesser von $d_p < 2$ nm [107]. Der mikroporöse Bereich wurde weiterhin in Ultramikroporen mit Porendurchmessern kleiner als 0.7 nm und Supermikroporen mit Porendurchmessern zwischen 0.7 nm $> d_p > 2$ nm unterteilt [108]. Aufgrund der Tatsache, dass dichte Membranen nicht porös sind, erfolgt der Transport der penetrierenden Spezies über Öffnungen in der Polymermatrix oder über interstitielle Stellen [96]. Ein Transportmechanismus ist hierbei die sogenannte freie Diffusion, bei

der die mittlere freie Weglänge λ eines Gases signifikant kleiner ist als die Porengröße d_p , woraus die Knudsen-Zahl (<1) wie folgt berechnet werden kann:

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p}$$

Im Knudsen-Bereich ist $\lambda > d_p$. Allerdings ist die Porengröße weiterhin deutlich größer als der Moleküldurchmesser d_G , wodurch die Knudsen-Zahl $K_n > 122$ ist. Im Gegensatz dazu liegt der Molekularsiebbereich in Bezug auf die Porengröße zwischen zwei Molekülgrößen $d_{G1} > d_p > d_{G2}$, sodass nur eines der Gase durch die Membran dringen kann [95]. Ferner findet die Lösungsdiffusion nur in dichten, porenfreien Membranen statt und basiert auf der Sorption und Diffusion von Gasen [96].

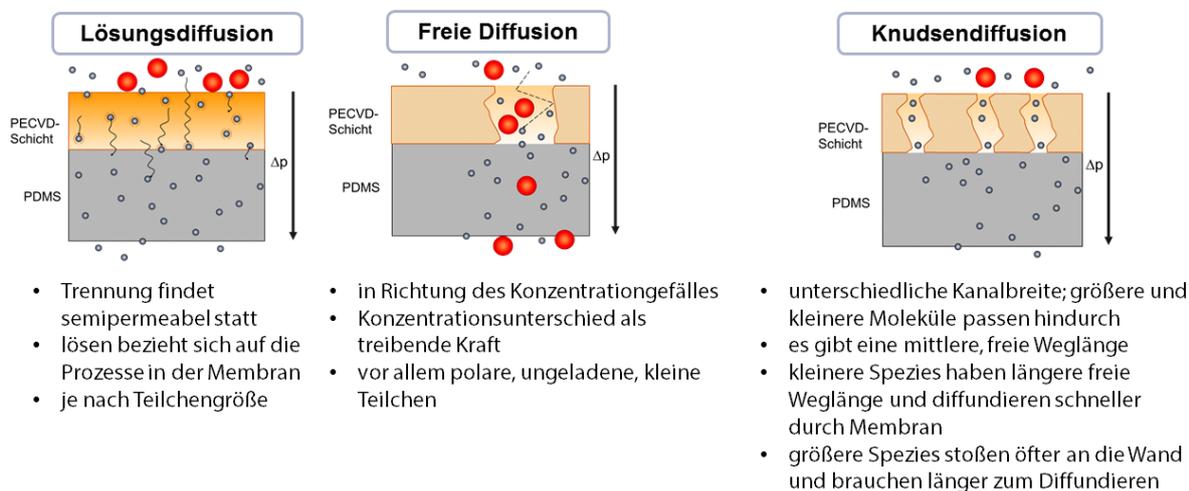


Abbildung 3: Aufklärung der Transportmechanismen und des Verhaltens der Permeanten in den Poren ist von zentraler Bedeutung für eine gezielte Entwicklung von Barriere- und Membranschichten

3 Theorie der eingesetzten Untersuchungsmethoden

3.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine hochauflösende Technik zur Messung der Oberflächenstruktur (Topographie) bei der, im Gegensatz zu der optischen oder der Elektronenmikroskopie, das Bild nicht mit Wellen, sondern unter Verwendung einer Festkörpersonde (einem sogenannten Cantilever) erstellt wird. Neben der Topographie kann die Rasterkraftmikroskopie auch zur Messung von Adhäsionskräften, als Einzelmolekülspektroskopie um die Bindungskraft zwischen einzelnen Molekülen zu bestimmen oder als Oberflächenmanipulator („Nanoshaving“) verwendet werden. Der Cantilever bietet einen Kraftsensor sowie einen Kraftaktuator (piezoelektrischer Wandler, der ein elektrisches Signal in eine mechanische Bewegung umsetzt) und ermittelt die anziehende oder abstoßende Kraft oder die potentielle Energie zwischen dem Cantilever und einer zu vermessenden Probe. Durch das Aufdrücken der Cantilever-Spitze, die nur wenige Atomlängen breit ist, auf die Probe, kann die topografische Höhe gemessen werden, während beim Wiederabziehen der Cantilever-Spitze die Wechselwirkungskraft zwischen dieser und der Probe gemessen wird. Die Bewegung des Cantilevers kann mit verschiedenen Methoden bei einer Genauigkeit im Nanometerbereich erfasst werden: mittels Tunnelstrommessung, der optischen Beugung des Lasers, der Faserinterferometrie und einer piezoresistiven Methode [109, 110].

Im Allgemeinen stellt sich der Aufbau eines Rasterkraftmikroskops wie folgt dar (siehe auch Abbildung 4): Beim Aufdrücken des Cantilevers auf die Probe ist dieser gemäß dem Hooke'schen Gesetz proportional zur Kraft gebogen. Das Ausmaß der Auslenkung wird mit einem Laserstrahl gemessen, welcher von der Oberseite des Cantilevers auf eine Fotodiode reflektiert wird. Ein piezoelektrischer Wandler (häufig synthetische piezoelektrische Keramiken), der das elektrische Signal in die mechanische Bewegung umwandelt, wird verwendet, um die Spitze über die Probenoberfläche zu bewegen.

Der Expansionskoeffizient einer solchen piezoelektrischen Vorrichtung liegt in der Größenordnung von 0.1 nm pro Volt [109]. Weiterhin wird ein Kraftaufnehmer benötigt, typischerweise ein optischer Hebel in Kombination mit dem Cantilever, welcher die Kraft zwischen der Sonde und der Probenoberfläche misst. Die hohe Auflösung der Topographie wird durch eine Rückkopplungsregelung erreicht. Registriert die Sonde durch abstoßende Effekte eine erhöhte Kraft, wird sie automatisch von der Oberfläche wegbewegt. Im Falle einer abnehmenden Kraft (anziehende Effekte) wird die Sonde näher an die Probenoberfläche bewegt. Für die Anziehungskräfte zwischen dem Cantilever und der Probe sind die Van-der-Waals-Wechselwirkung (VdW), die elektrostatische Kraft und die chemische Kraft verantwortlich. Die Abstoßungskräfte können durch das „Harte-Kugeln-Modell“ (hard sphere repulsion), durch das Paulische-Ausschließungsprinzip sowie durch Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung beschrieben werden [109]. Im Allgemeinen besitzen die Abstoßungskräfte eine nur sehr kurze Reichweite und haben ein exponentiell abfallendes oder inverses Potenzgesetz mit einer Abstandsabhängigkeit höherer Ordnung. Die Kräfte, die auf atomarer Ebene interagieren, wurden als kurz- oder langreichweitige Kräfte klassifiziert und sind anziehend oder abstoßend. Wenn sich eine Spitze in der Nähe der Oberfläche befindet, werden die vorhandenen Wechselwirkungskräfte überlagert. Dabei werden alle Wechselwirkungen wie die Kapillarkräfte, die kovalenten Kräfte, die elektrostatischen Kräfte, die gemeinsamen abstoßenden Wechselwirkungskräfte sowie die Van-der-Waals-Kräfte erfasst [109, 110].

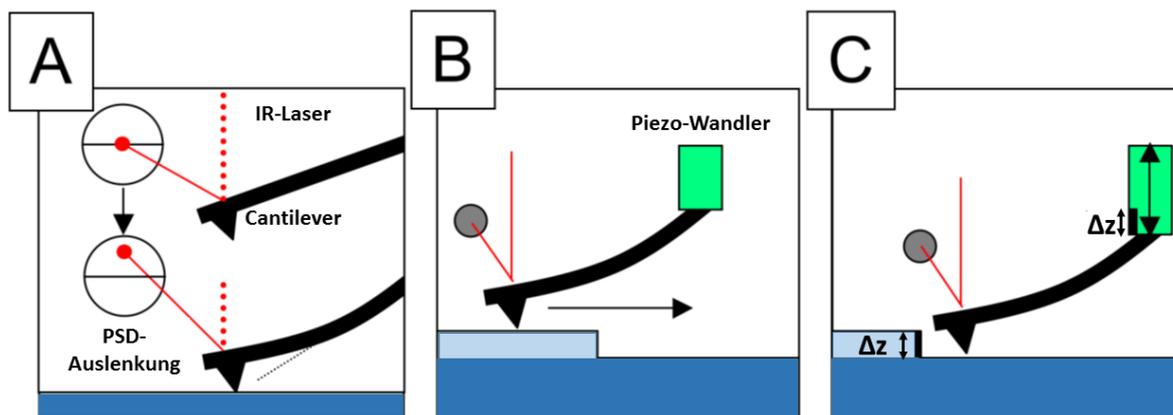


Abbildung 4: Schematische Abbildung eines Rasterkraftmikroskops im Kontaktmodus. (A) Die Biegung des Cantilevers wird, im Nanometerbereich, durch das Messen der Bewegung eines Laserspots, der von der Rückseite des Cantilevers auf den PSD reflektiert wird, ermittelt. (B) Die Biegung des Cantilevers ist dabei abhängig von der voreingestellten Kraft, wobei die Rückkopplungstechnik des Rasterkraftmikroskops die Biegung mit Hilfe des Piezo-Wandlers konstant hält. (C) Eine Änderung der Oberfläche führt folglich zu einem Ausfahren/Zurückziehen des Piezo-Wandlers. Die Bewegung und Änderung des Wandlers kann somit direkt als Topographie interpretiert werden.

Es gibt drei grundlegende Betriebsarten bei einem Rasterkraftmikroskop, die im Laufe der Zeit entwickelt wurden: den Kontaktmodus, den berührungslosen Nicht-Kontaktmodus und den intermittierenden Modus. Der einfachste Modus ist der Kontaktmodus, auch statischer Modus genannt. In diesem Modus wird die Oberfläche im Kontakt mit dem Cantilever gescannt, wobei die Gesamtkraft abstoßend ist und sich sowohl Kräfte mit großer als auch mit kurzer Reichweite zum Bildsignal addieren. Die Cantilever-Spitze wird über das Substrat gezogen, wobei die Auslenkung des Cantilevers auf einem konstanten Wert gehalten wird. Wie oben bereits beschrieben, kann die Kraft gemäß dem Hooke'schen Gesetz aus den gemessenen Abweichungen der Cantilever-Auslenkung ermittelt werden, wobei die Cantilever-Bewegung der einzige steuerbare Parameter ist. Im Kontaktmodus können sowohl die Cantilever-Spitze als auch die Probe einer Verformung unterliegen, was zu Kollisionsrisiken zwischen beiden führen kann. Dieses Risiko kann mit einem Cantilever geringerer

Steifigkeit minimiert werden, wobei dieser deutlich weicher sein muss als die Atombindungen des Substrates.

Die zweite Hauptgruppe von Modi, dynamisch genannt, kann in den berührungslosen und den intermittierenden Kontaktmodus unterteilt werden, welche die Erfassung von Messungen für Amplitude, Frequenz oder Phase ermöglichen. Im dynamischen Modus vibriert der Cantilever nahe seiner eigenen Resonanzfrequenz und ist, um eine externe Anregung für seine Schwingung zu ermöglichen, an einen Aktuator montiert. Die Resonanz des Cantilevers ist durch seine Amplitude, Phase und Frequenz gekennzeichnet. Durch die Wechselwirkung mit der Probe kommt es zu einer messbaren Variation dieser drei Parameter und die entstehende Kraft wird aus den oben registrierten Signalen durch einen theoretischen Ansatz berechnet. Der Cantilever schwebt während des Scanvorgangs über der Oberfläche, das entstehende Amplitudensignal wird dabei in die Rückkopplungselektronik eingespeist und die Verschiebung der Resonanz eingestellt und aufgezeichnet, wodurch ein Bild des Substrats erzeugt wird. Da in früheren Zeiten die Cantilever-Amplitude noch unter 1 nm lag, führte dies zu einer schlechten atomaren Auflösung unter Normalbedingungen [111]. Durch die Einführung eines intermittierenden Kontaktmodi konnten deutliche Fortschritte erzielt werden: große Amplituden (über 100 nm) an recht steifen Cantilevern ($k = 40 \text{ N/m}$) wurden entwickelt, wodurch beispielsweise auch das häufige Problem der Meniskusbildung aufgrund einer adsorbierten Wasserschicht umgangen werden konnte [112]. Im intermittierenden Kontaktmodus wird der Cantilever oszilliert, um zyklisch mit der Oberfläche in Kontakt zu kommen, wobei er genügend Rückgewinnungsenergie erhält, um sich wieder von der Oberfläche zu lösen. Die Methode erwies sich als besonders sanft, da einzelne Moleküle wiederholt gescannt werden konnten, ohne dass sich ihre Konformation ändert. Wenn die Messungen der Probenoberfläche mittels Amplitudenmodulation durchgeführt werden, wird entweder die Schwingungsamplitude oder die Phase des Cantilevers durch ein Rückkopplungssignal gesteuert, während die Austrittsfrequenz auf einen festen Wert gehalten wird. Die Amplituden- oder Phasenänderungen werden

registriert und für die Abstandsschätzung zwischen der Cantilever-Spitze und Probe berechnet. Hierbei ist es möglich, durch die Variation der Schwingungsphase eine Material- oder Partikelunterscheidung durchzuführen. Bei der Frequenzmodulation bleibt die Amplitude konstant, während die Resonanzfrequenz des Cantilevers gemessen wird. Hierbei wird durch eine Resonanzfrequenzverschiebung direkt eine Änderung der Erregerfrequenz erzeugt. Die Topographiemessung von Oberflächen mittels Frequenzmodulationsmodus wird überwiegend bei niedrigen Temperaturen in UHV genutzt, da hier eine atomare Auflösung möglich ist. Unterstützt wird dies durch eine „Phase-locked loop“ (PLL), die zusammen mit dem Frequenzmodulationsmodus verwendet wird und eine höhere Gleichmäßigkeit und Präzision der bildgebenden Signale bietet. Bei der Verwendung einer negativen Rückkopplung wird die Frequenz oder die Phase eines Eingangssignals eingestellt und an einen zuvor eingestellten Wert angepasst. Die Ausgangssignale sind somit die Differenz zwischen dem gesammelten Signal und dem voreingestellten Referenzwert und werden zur Abbildung der Topografie aufgezeichnet [109].

3.2 Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie

Als Strahlung wird der Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit Wellenlängen zwischen 800 nm und 500 μm genutzt. Als Einheit für die Strahlungsenergie wird die Wellenzahl verwendet, die dem Kehrwert der Wellenlänge entspricht:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c} \cdot \nu$$

Wobei $\tilde{\nu}$ der Wellenzahl, λ der Wellenlänge, c der Lichtgeschwindigkeit und ν der Schwingungsfrequenz der elektromagnetischen Welle entspricht.

Daraus ergibt sich, dass die Wellenzahl proportional zu deren Energie ist. Erfolgt eine Absorption der IR-Strahlung durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit dem Molekül (das Molekül muss einen Dipol besitzen), so verändert sich im Verlauf der Schwingung das Dipolmoment des Moleküls. Durch das Bestrahlen werden die Moleküle entsprechend dem mechanischen Modell zum Schwingen angeregt. Im

Falle eines zweiatomigen Moleküls lässt sich die Schwingungsfrequenz ν wie folgt darstellen:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

mit k als Kraftkonstante der Feder und μ als sogenannte reduzierte Masse, die aus den beiden Kugeln (beziehungsweise Atome des Moleküls) berechnet werden kann. Aus der Übertragung des einfachen mechanischen Modells auf ein Molekül folgt, dass die Energie zur Schwingungsanregung zweier Atome umso größer ist, je stärker die Bindung zwischen den Atomen ist und je leichter diese sind. Die Anzahl der Schwingungsmöglichkeiten für die Atome innerhalb eines Moleküls ergibt sich aus den quantenmechanischen Modellen und wird durch die Freiheitsgrade der Moleküle beschrieben, wobei n der Zahl der Atome im Molekül entspricht: im Falle eines linearen Moleküls $3n-5$ (beispielsweise für $\text{CO}_2 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$ Normalschwingungen) beziehungsweise $3n-6$ für alle anderen Moleküle (beispielsweise $\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ Normalschwingungen oder Benzol $= 12 \cdot 3 - 6 = 30$ Normalschwingungen). Die Normalschwingungen können in drei Unterklassen eingeteilt werden: Valenzschwingungen zeichnen das symmetrische oder asymmetrische Bewegen der Atome entlang einer Bindungsachse aufeinander zu beziehungsweise voneinander weg aus. Bei Deformationsschwingungen werden Bindungswinkel im Molekül verändert, wodurch bei dieser Schwingungsart mindestens 3 Atome beteiligt sein müssen. Schwingen bei planaren Molekülen Wasserstoffatome aus der Molekülebene heraus, so spricht man von out-of-plane-Schwingungen [113].

Die Siliziumoxid-Netzwerkstruktur kann durch die unterschiedlichen Si-O-Schwingungsmoden charakterisiert werden, insbesondere durch die der longitudinalen optischen (LO) und der transversalen optischen (TO) Modi. Die TO-Modi des Gitters ergeben sich im Wesentlichen aus antisymmetrischen und symmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen, bei denen sich das Sauerstoffatom entlang einer Linie parallel zur Achse durch die beiden Si-Atome hin und her bewegt.

Frühere Veröffentlichungen bezogen die dem TO-Modus zugeordnete Wellenzahl der 1080 cm^{-1} -Absorption auf den Bindungswinkel inter-tetraedrischer Si-O-Si-Bindungen, basierend auf dem Kraftmodell der zentralen Netzwerkstruktur [114–117]. Weiterhin ist bekannt, dass die Variation der Frequenz des transversalen optischen (TO) Schwingungsmodus ein Maß für die Dichte des Siliziumdioxid-Netzwerks ist [118]. Eine Variation der Porosität für poröse Siliziumoxid-Filme ist typisch. Bei diesen Filmen kommt es vor, dass durch in die Poren eindringendes Wasser die Siliziumoxidmatrix durch Hydrolyse modifiziert. Dabei greifen die Wassermoleküle bevorzugt an den kleineren Si-O-Si-Winkeln an, wodurch die Frequenz der ω_{TO} -Schwingung aufgrund der Relaxation des Siliziumdioxid-Netzwerkes größer wird. Liegt eine hohe Porosität und somit eine hohe Anzahl an Poren vor, so befindet sich der ω_{TO} -Schwingungsmodus bei 1025 cm^{-1} und steigt auf 1065 cm^{-1} beim Entfernen des Wassers an. Bei dichten Filmen, bei denen keine Wasserabsorption stattfindet, betragen die ω_{TO} -Werte ungefähr $1030 - 1040\text{ cm}^{-1}$ und für Quarzglas liegt die Schwingung bei ca. 1075 cm^{-1} [119, 120].

Die LO-Schwingungsmodi sind mit der asymmetrischen Streckbewegung den verbrückenden Sauerstoffatomen zugeordnet, die sich in der Ebene ihrer benachbarten Silizium-Atome bewegen. Hierzu hatte Brunet-Bruneau et al. gezeigt, dass die Porosität von amorphen Siliziumdioxid-Filmen leicht anhand der Frequenz des LO-Schwingungsmodus bewertet werden kann. Weil die Füllung der Pore, die entweder leer oder mit Wasser gefüllt ist, keinen zu großen Einfluss auf die Bestimmung des Porenvolumenanteils aus der LO-Frequenz hat, kann diese Methode für amorphe Siliziumdioxid-Filme für verschiedene Porositätstypen verwendet werden. Man kann hierbei die unterschiedlichen Porositätstypen wie isolierte Poren, teilweise isolierte oder verbundene Poren unterscheiden [120]. Weiterhin kann die Intensität sowie die Peakposition des longitudinalen optischen Modus als Information über den Vernetzungsgrad in der wachsenden SiO_x -Schicht dienen [121]. Je größer die Wellenzahl des LO-Modus, desto größer ist die Vernetzung beziehungsweise die Packungsdichte in longitudinaler Ausrichtung [122].

3.2.1 Infrarotreflexionsadsorptionsspektroskopie mit Polarisationsmodulation

(PM-IRRAS)

Die PM-IRRAS für Oberflächen sensitive Messtechnik wird typischerweise für dünne Filme oder Monolagen auf metallischen Materialien genutzt. Die Reflexionsmessung wird dabei unter einem streifendem Einfallswinkel durchgeführt (der Reflexionswinkel beträgt 80° zur Oberflächennormalen) [123, 124]. Bei parallel einstrahlendem Licht ist die Phasenänderung des Lichts stark abhängig vom Einfallswinkel, wobei die Phasenänderung bei Reflexion für senkrechte Polarisation unabhängig vom Einfallswinkel ist. Dadurch steigt die Intensität des elektrischen Feldes an der Metalloberfläche für parallelpolarisiertes Licht mit zunehmendem Einfallswinkel an, wobei ein Maximum nahe dem streifenden Einfall erreicht wird. Im Gegensatz dazu ist die Intensität des elektrischen Feldes für perpendikular polarisiertes Licht für alle Einfallswinkel vernachlässigbar klein. Demzufolge enthält nur das Licht, das parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, Informationen über die adsorbierte Spezies auf der Oberfläche. Aufgrund der zufälligen Ausrichtung von Gasphasenmolekülen ist ihre Absorption unabhängig von der Ausrichtung des elektrischen Feldvektors. Die phasenmodulierte Spektroskopie eliminiert somit die Absorption aus der Probenumgebung und benötigt keine Referenzmessung. P-polarisiertes und s-polarisiertes Licht wird gleichzeitig unter streifendem Einfall gemessen und bei hohen Frequenzen moduliert, wodurch ein differenzielles Reflexionsspektrum der Oberfläche und der adsorbierten Schichten erhalten wird. Dies resultiert in zwei Absorptionsspektren, wobei die Spektren parallel (I_{lp} mit adsorbierter Schicht, I_{0p} ohne adsorbierte Schicht) und senkrecht (I_{ls} bzw. I_{0s}) polarisiert werden, gemäß:

$$A_p = -\log_{10} \left(\frac{I_{lp}}{I_{0p}} \right)$$

sowie

$$A_s = -\log_{10}\left(\frac{I_{1s}}{I_{0s}}\right)$$

Dabei ist A_p die Absorption für parallel polarisiertes Licht und A_s die Absorption für senkrecht polarisiertes Licht (bezogen auf die Einfallsebene). Die reflektierte Strahlung mit parallelem Polarisationsvektor besteht aus der Information sowohl der Gasphase als auch der Filmabsorption, während für den senkrechten Teil der Strahlung die letztere Information fehlt. Der Unterschied $A=A_p-A_s$ enthält daher nur die Information über die Absorption der Oberflächenschicht. Üblicherweise wird die Polarisationsmodulation mittels eines photoakustischen Modulators realisiert und die analysierte Polarisationssebene mit einer Frequenz um eine Größenordnung höher als die Frequenz des FTIR-Spektrometers geschaltet. Eine einfachere Methode ist die diskrete Polarisationsmodulation. Hier werden die Spektren A_p und A_s nacheinander gemessen und anschließend subtrahiert [125].

3.2.2 Diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (DRIFT)

DRIFT ist eine IR-Technik, bei der die innerhalb der Probe gestreuten IR-Strahlen gemeinsam mit den reflektierten gemessen werden können. Dies wird typischerweise an Proben durchgeführt, bei denen es nicht möglich ist, Transmissions- oder Reflexionsmessungen durchzuführen, wie zum Beispiel auf feinen Pulvern, rauen Oberflächen oder auf Substraten. Bei diesen wird das Licht in alle Richtungen gestreut, was bedeutet, dass es auch einige Male innerhalb der Probe reflektiert und gestreut werden kann, bevor es zur Oberfläche zurückkehrt. Daher sind große sphärische Spiegel erforderlich, um die gestreuten IR-Strahlen von der Probe zu sammeln und auf den Einlass des Detektors zu fokussieren. Die hohe Anzahl von Reflexionen, die auftreten, bevor das Licht auf den Detektor trifft, führt zu einem Verlust der Signalintensität. Für eine Standardanalyse benötigt die Probe keine spezielle Vorbereitung, aber für die quantitative Analyse muss die Rauheit oder Partikelgröße

der Proben vergleichbar sein. Dann wird meistens die semi-quantitative Kubelka-Munk-Gleichung zur Analyse des Spektrums verwendet [126].

3.3 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS)

Die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) ermöglicht die Untersuchung der Elektronendichteverteilung in verschiedensten Materialien und ist somit eine etablierte Technik zur zerstörungsfreien Charakterisierung atomarer offener Defekte (Leerstellen, Cluster usw.). Die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie kann dabei sowohl in Festkörpern angewandt [127, 128], sowie zur Bestimmung des freien Volumens und der Porengrößenverteilung in amorphen und porösen Medien genutzt werden [129, 130]. Positronen, die Antiteilchen der Elektronen, besitzen die entgegengesetzte Ladung und das entgegengesetzte magnetische Moment bei gleicher Masse und gleichem Spin wie Elektronen. Wenn Positronen in einem Festkörper implantiert werden, diffundieren sie über eine bestimmte Zeit und Distanz, bis sie mit einem Elektron in Kontakt kommen und somit vernichtet (annihiliert) werden. Bei diesem Annihilationsprozess werden zwei Gammastrahlen ausgesendet, die eine Energie von 511 ± 15 keV besitzen (siehe Abbildung 5).

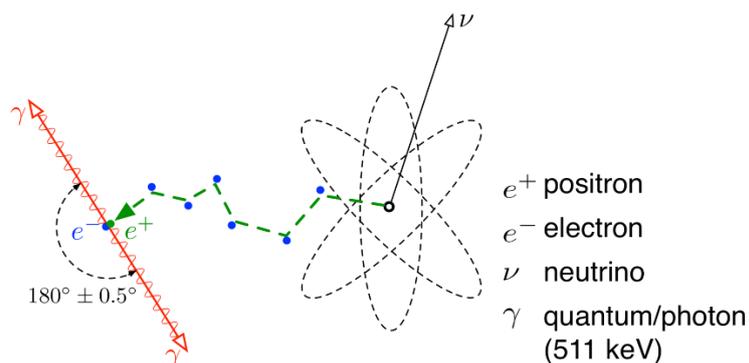


Abbildung 5: Elektronen-Positronen-Vernichtung infolge eines beta-Zerfalls [131].

Da die Positronen im Vergleich zu den Kristallelektronen nach der Thermalisation im Festkörper nur einen kleinen Eigenimpuls besitzen, kann eben dieser Positronenimpuls bei der Annihilation vernachlässigt werden, wodurch die Annihilationscharakteristika

nur durch die Eigenschaften der Kristallelektronen im Impulsraum erzeugt werden. Durch die Impulskomponente des vernichtenden Elektron-Positron-Paares wird die Energieverteilung der Vernichtungsphotonen verbreitert [127]. Die Messung dieser Doppler-Verschiebung ist Teil der Positronen-Annihilationsspektroskopie mit Doppler-Verbreiterung (DB-PAS) und gibt Auskunft über die Elektronenverteilung an der Annihilationsstelle. Üblicherweise werden die Spektren durch zwei Parameter charakterisiert: einem S-Parameter, der als Bruchteil von Annihilationsereignissen mit freien Elektronen und Valenzelektronen definiert ist und als Maß für die Gitter-Fehlerdichte interpretiert werden kann sowie durch einen W-Parameter (w), der sich auf Annihilationsereignisse mit Kernelektronen mit hohem Impuls konzentriert. Während der S-Parameter Informationen über die Defektkonzentration und Defektgröße sowie das Porenvolumen liefert, kann der W-Parameter zur Identifizierung der die Vernichtungsstelle umgebenden Elemente verwendet werden und liefert Informationen über die Porenwandchemie. Atomare Defekte mit offenem Volumen wie beispielsweise Leerstellen, größere Hohlräume oder Poren, wirken als effiziente Einfangregionen für Positronen (aufgrund des fehlenden abstoßenden Kerns). Sobald Positronen dort eingefangen sind, verzögert sich der Vernichtungsprozess aufgrund der geringeren Elektronendichte im Vergleich zum defektfreien Bulk, was zu einer längeren Lebensdauer der Positronen führt. Die direkte Messung der Zeitdifferenz zwischen Positronenimplantation und Positronenvernichtung ist Teil der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) und kann zur Bestimmung der Größe und Verteilung offener Defekte und kleiner Poren im Material verwendet werden. In isolierenden Festkörpern und an Oberflächen (z. B. an inneren Oberflächen von Poren) können Positronen bis zu ihrer Annihilation auch als Positronium (Ps), welches ein Wasserstoffatom-ähnlicher gebundener Zustand eines Elektron-Positron-Paares ist, vorliegen. Abhängig von der relativen Spinorientierung von Elektron und Positron gibt es zwei Positronium-Zustände: Der Singulettzustand mit antiparallelen Spins, bei dem das para-Positronium ($p-Ps$) in zwei Photonen mit einer intrinsischen Lebensdauer von 0.125 ns

zerfällt. Der Triplett-Zustand mit parallelen Spins, bei dem das ortho-Positronium (o-Ps) durch 3-Photonen-Emission zerfällt und mit 142 ns (im Vakuum) eine deutlich längere Lebensdauer besitzt. Wenn das ortho-Positronium durch die Poren eingefangen wird, kann sich das gebundene Positron mit einem Elektron der Porenwand mit entgegengesetzter Spinorientierung auflösen und zwei Photonen werden emittiert. Dieser sogenannte Pick-Off-Prozess reduziert die ortho-Positron-Lebensdauer in kondensierter Materie signifikant von 142 ns auf einige ns. Eine größere Porengröße verringert die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses und erhöht die ortho-Positronium-Lebensdauer. Daher kann die Lebensdauer als direktes Maß für die Porengröße verwendet werden. Die Abhängigkeit zwischen der Größe des freien Volumens und der ortho-Positronium-Lebensdauer kann durch ein Modell von Wada et al., basierend auf der Modifikation des originalen Tao-Eldrup-Modells [132], bestimmt werden. Die Porengröße kann von sub-Nanometern bis zu mehreren zehn Nanometern variieren, wobei die Obergrenze durch die intrinsische Lebensdauer des ortho-Positroniums im Vakuum gegeben ist. Da die mittlere Implantationstiefe der Positronen von der Teilchenenergie abhängt, können mit monoenergetischen Positronen tiefenaufgelöste Untersuchungen von Dünnschichten durchgeführt werden. Es muss allerdings beachtet werden, dass für die Verteilung der thermalisierten Positronen in der Probe ein Makhov-Profil (siehe Abbildung 6) angenommen wird.

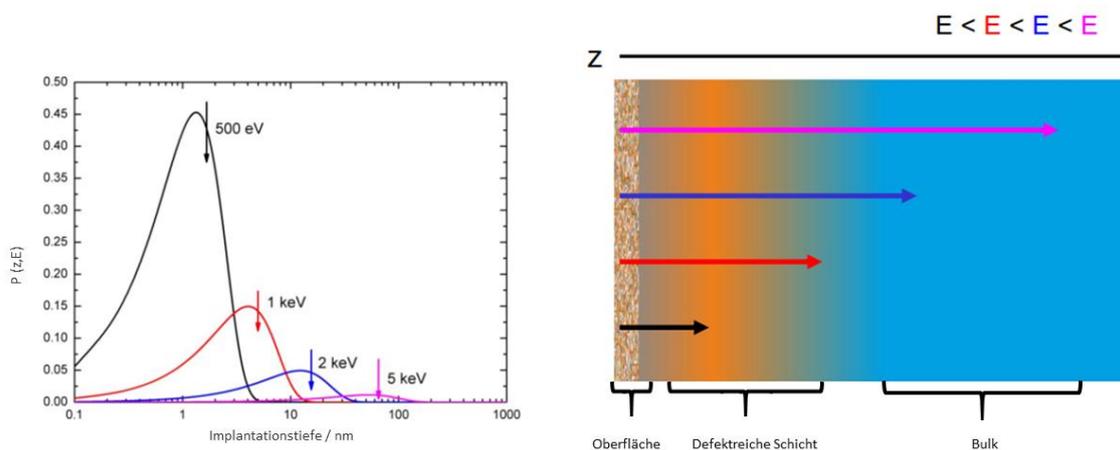


Abbildung 6: Berechnete Implantationsprofile für Positronen mit unterschiedlichen Energien unter Verwendung der Makhovschen Verteilung. Die Pfeile markieren die mittleren Implantationstiefen [133].

3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften von Oberflächen eignet sich die optische Mikroskopie besonders. Durch die Verwendung elektronenmikroskopischer Methoden kann das Auflösungsvermögen gegenüber dem Gebrauch von sichtbarem Licht (auflösungslimitierende Beugungseffekte) auf 0.5 nm gesteigert werden. Dabei wird bei der elektronenmikroskopischen Methode ein gebündelter Elektronenstrahl mit Hilfe zweier in Serie geschalteten magnetischen Ablenkspulen rasterförmig über die feste Probenoberfläche geführt. Hierbei werden unterschiedlichen Signaltypen aus den Rückstreu-, den Sekundär- und den Auger-Elektronen erzeugt (Abbildung 7) und mittels Elektronendetektor aufgenommen. Die Aufnahme und Auswertung von Sekundärelektronen, welche aus unelastischen Wechselwirkungen entstehen, wird denen der Rückstreuelektronen aus elastischen Wechselwirkungen bei einem Winkel größer 90° , bevorzugt. Dieser gebündelte Elektronenstrahl moduliert die Intensität und Helligkeit eines zweiten Elektronenstrahles, welcher simultan mit dem ersten Elektronenstrahl aus einer Kathodenstrahlröhre emittiert wird. Die ermittelte Vergrößerung M ergibt sich aus der linearen Geometrie des aufgenommenen Bildes $A \times A$ zu der gescannten Probe $B \times B$.

Somit ist jeder Punkt, der auf dem Bildschirm erscheint, äquivalent zu einem Punkt auf der Probe

$$M = \frac{A}{B'}$$

wodurch ein weiträumiger Bereich an Vergrößerungsmoden möglich ist, ohne den elektronenmikroskopischen Aufbau verändern zu müssen [134].

Als Elektronenquelle dient für die hochauflösenden Arbeiten eine Feldemissionskathode, in der Elektronen durch eine hohe Feldliniendichte aus einer monokristallinen Kathoden-(Nadel)Spitze emittieren, wodurch ein sehr dünner Primärstrahl mit einem Durchmesser von 10 nm bis zu 1 nm mit kleinem „Crossover“ erzeugt wird. Durch den sehr geringen Strahldurchmesser entsteht eine hohe Auflösung des Bildes. Die kinetische Energie der Primärelektronen beträgt dabei zwischen 500 eV und 30 keV. Das aus mehreren elektromagnetische Linsen bestehende Kondensorsystem führt den Elektronenstrahl zur Objektivlinse durch. Diese muss eine große Brennweite korrespondierend mit einem hohen Abberationskoeffizienten besitzen, da die Probe 10 bis 20 mm von der Objektivlinse entfernt ist. Durch die Wahl des Blendendurchmesser kann die Qualität des Bildes beeinflusst werden: Eine große Blende erhöht die Primärelektronenstrahlintensität, verringert jedoch die Tiefenschärfe [135].

Trifft ein Elektron des Primärstrahles auf die Probenoberfläche, so kann es entweder durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den Atomkernen zu einem elastischen Stoß oder durch Wechselwirkungen mit den Elektronen zu einem unelastischen Stoß kommen. Ein Großteil dieser Primärelektronen wird aufgrund des Rastervorganges bei einem Winkel kleiner 90° reflektiert und somit nicht ausgewertet. Ein kleiner Teil allerdings wird mit einem nur geringen Energieverlust elastisch bei einem Winkel größer 90° zurück gestreut. Die Energie dieser Elektronen kann detektiert und als Rückstreuелеktronen-Signal ausgewertet werden. Die mit der Oberfläche unelastisch wechselwirkenden Primärelektronen verlieren einen Großteil ihrer kinetischen Energie, wodurch sie die Probenoberfläche nicht mehr verlassen können und zu sogenannten

Leitungselektronen innerhalb der Probenmatrix werden. Der Weg dieser unelastischen Elektronen innerhalb der Probenmatrix, in der dieses Verhalten möglich ist, wird als Eindringtiefe bezeichnet. Das Volumen der Eindringtiefe wird, aufgrund eines Energiegradienten durch die seitliche Spreitung der Elektronen in der Bulkphase, häufig birnenförmig (sogenannte Potentialbirne), dargestellt (siehe Abbildung 7). Die Eindringtiefe R der Primärelektronen E_0 in die Probenmatrix mit der Dichte ρ kann nach Reimer berechnet werden. Wird die Energie der Primärelektronen in keV angegeben, so ist $\alpha \approx 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$:

$$\rho R \approx \alpha E_0^r$$

Da die Eindringtiefe als Massendichte ρR angegeben wird, ist α von der Kernladungszahl Z abhängig: Sowohl die Eindringtiefe R als auch das Volumen der Potentialbirne verkleinert sich, aufgrund der größeren Dichte, mit steigender Kernladungszahl [135].

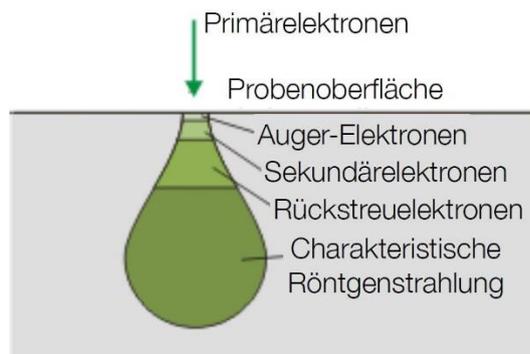


Abbildung 7: Potentialbirne für die Eindringtiefe von Primärelektronen [136].

Das Rasterelektronenmikroskop (siehe Abbildung 8) ist meist mit zwei Detektoren ausgestattet. Zum einen der „InLens“-Detektor, welcher sich im Strahlengang der Primärelektronen und damit senkrecht zur Probenoberfläche befindet. Er weist eine sehr hohe Ausbeute an, fast ausschließlich sekundären, Elektronen auf und ermöglicht dadurch eine schnelle und schonende Detektion. Valenz- oder Leitungsbandelektronen, die nur schwach am Atomkern gebunden sind, erhalten durch den unelastischen Stoß mit einem Primärelektron eine erhöhte potentielle Energie. Diese wird in kinetische Energie umgewandelt und erlaubt es dem Elektron

somit, die Oberfläche als Sekundärelektron zu verlassen. Da die kinetische Energie der Sekundärelektronen meist kleiner als 100 eV ist, kommen sie aufgrund der geringen Energie nur aus den ersten ein bis zwei Nanometer der Substratoberfläche. Die Sekundärelektronen werden daher bevorzugt zur Charakterisierung des Materialkontrastes genutzt. Zum anderen befindet sich häufig seitlich des Primärstrahles der SE2-Detektor. Da hier neben den Sekundärelektronen auch die Rückstreuielektronen aufgenommen werden, eignet sich dieser Detektor gut zur Charakterisierung der räumlichen Topographie. Allerdings ist die Elektronenausbeute aufgrund der seitlichen Positionierung geringer. Ein Rückstreuielektron ist ein Elektron aus dem Primärelektronenstrahl, welches aus dem Substrat unter einem Winkel größer 90° zurück gestreut wurde. Da es sich bei der Rückstreuung um elastische Stöße/Wechselwirkungen handelt, besitzen die Rückstreuielektronen fast die gleichen Energiewerte wie die Elektronen aus dem Primärstrahl. Aufgrund der höheren kinetischen Energie können diese Elektronen auch aus tieferen Substratschichten zurückgestreut werden [135].

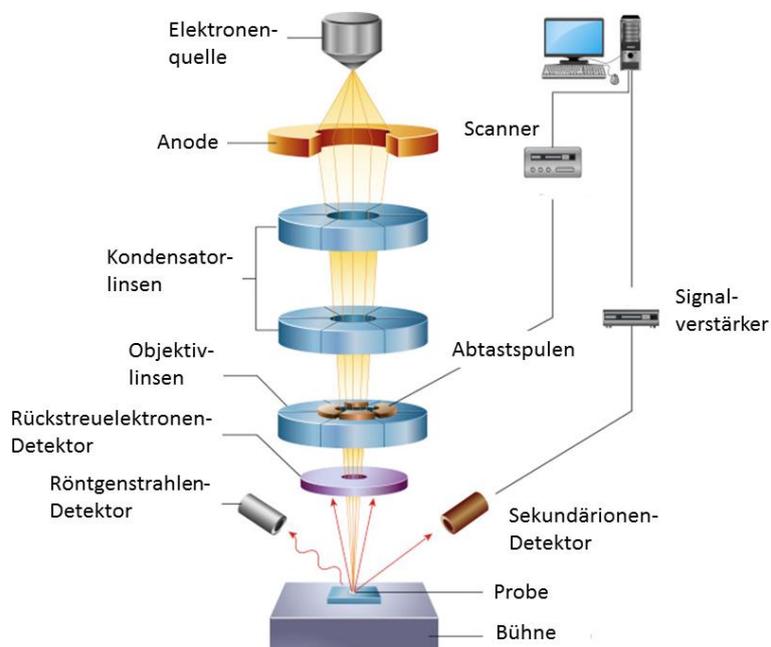


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops [137].

3.5 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (ToF-SIMS)

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. Time of Flight–Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS, siehe auch Abbildung 9) wird zur massenspektroskopischen Analyse von Substratoberflächen verwendet. Ein Primärstrahl aus isotonen Galliumionen (Ga^+), der von einer sogenannten Flüssigmetallionenquelle (Liquid Metal Ion Gun (LMIG)) emittiert wird, wird auf die Probe fokussiert. Wenn die beschleunigten Ionen auf das Substrat auftreffen (E_{kin} beträgt dabei 1 eV bis 30 eV), kommt es zur Wechselwirkung mit dem Probenmaterial, wodurch die Energie und der Impuls der Primärionen an die Probenteilchen weitergegeben und so eine Stoßkaskade ausgelöst wird. Dadurch werden Fragmente unterschiedlicher Molmasse aus der Probe herausgeschlagen. Diese Emission von Sekundärionen ist für die Zusammensetzung der Probenoberfläche charakteristisch. Die Sekundärionen werden durch ein Linsensystem beschleunigt und weiter fokussiert, bevor sie das Spektrometer erreichen. Die kinetische Energie eines Ions der Masse m und der Ladung $z \cdot e$ nach der Beschleunigung durch die Extraktionsspannung V_0 beträgt:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = |z|eV_0$$

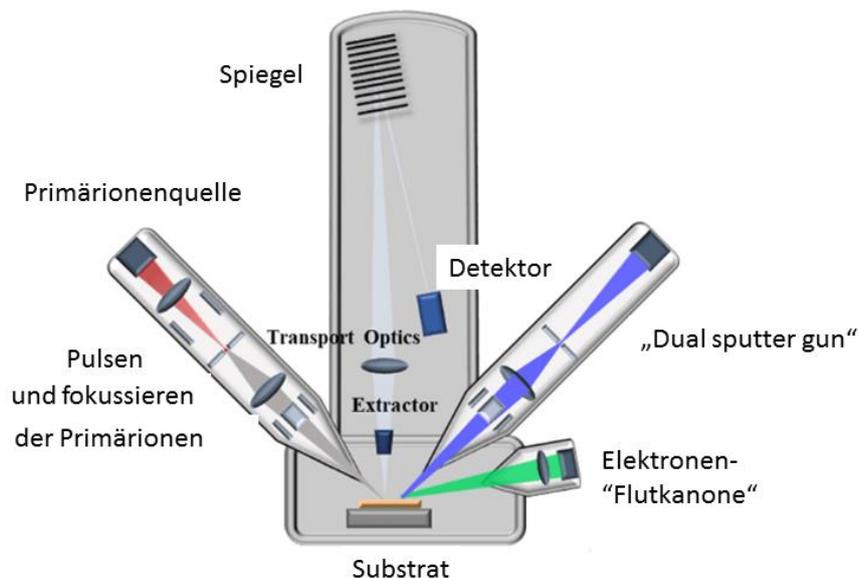


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers [138].

Das Sekundärionenspektrometer besteht aus einem elektrostatischen Analysator und einem Sekundärionendetektor (Doppel-Mikrokanal-Plattendetektor). Da der primäre Ionenstrahl gepulst ist, wird die Zeit t gemessen, die ein Ion benötigt, um von der Probe bis auf die Detektorplatte zu treffen, wobei die Flugzeittrennung der Sekundärionen durch ihr Masse/Ladungs-Verhältnis bestimmt wird. Ist die effektive Länge des Spektrometers gegeben, so lässt sich die Flugzeit wie folgt berechnen:

$$t = \frac{L_0}{v} = L_0 \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot |z| \cdot eV_0}} = C \cdot \sqrt{\frac{m}{|z|}} \rightarrow m = \frac{2 \cdot |z| \cdot eV_0}{l^2} t^2$$

Weiterhin kann die Position des auftreffenden Sekundärions auf der Mikrokanaldetektorplatte mit dem Emissionspunkt an der Probenoberfläche korreliert werden. Dies ermöglicht eine laterale Auflösung und chemische Kartierung der Probenoberfläche [139].

3.6 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) eignet sich besonders zur Bestimmung von Oxidationszuständen von Elementen und deren Konzentration in oberflächennahen Schichten. Hierbei wird eine Substratoberfläche im Vakuum

(<10⁻³ Pa) mit Licht mit Energien im Röntgenbereich (typischerweise 1200-1500 eV) bestrahlt, was die Emission von Photoelektronen, die charakteristisch für die Elementzusammensetzung und deren chemische Bindung sind, bewirkt. Die Intensität und die relativ niedrige kinetische Energieverteilung der Photoelektronen wird von einem Elektronenspektrometer erfasst. Der Weg, den die Elektronen bis zur ihrer Detektion zurücklegen ist sehr gering, was zu der guten Oberflächenempfindlichkeit dieser Spektroskopiemethode führt. Neben der Detektion kann es auch zu Zusammenstößen mit einer anderen Materie kommen. Die Weglänge, die ein Photoelektron zurückgelegt, bevor es eine inelastische Kollision erfährt, wird durch die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) beschrieben und liegt im Bereich von 1 bis 3 nm. Basierend auf der inelastischen mittleren freien Weglänge kann die Informationstiefe auf ungefähr 5–10 nm angenähert werden [140, 141]. Die Informationstiefe hängt jedoch auch vom Abstrahlwinkel der Photoelektronen ab. Aus diesen Gründen wird der Emissionswinkel auch in XPS-Experimenten typischerweise gesteuert, was den Vorteil bringt, dass durch winkelaufgelöste Spektren Konzentrationstiefenprofile erstellt werden können.

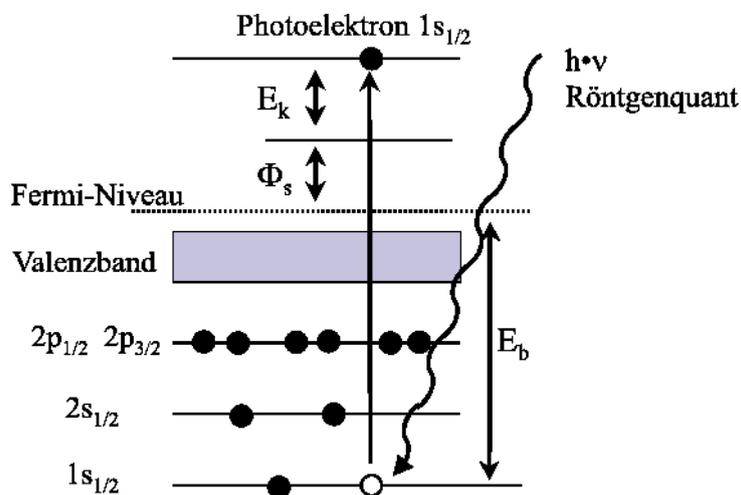


Abbildung 10: Prozess der Emission von Photoelektronen [142].

Der prinzipielle Prozess zur Emission eines Photoelektrons ist in Abbildung 10 dargestellt und kann näherungsweise als dreistufiger Prozess betrachtet werden [140]: Im ersten Schritt werden die elektronischen Zustände des Kernniveaus und des

Valenzbands des Festkörpers aufgrund der hohen Energie der Röntgenstrahlen ionisiert. Anschließend werden die gebildeten Photoelektronen an die Oberfläche transportiert, was mit Energieverlusten und der Bildung von Sekundärelektronen einhergeht. Im dritten Schritt müssen die Elektronen die Oberfläche durchdringen. Da die gebildeten Photoelektronen aufgrund der unterschiedlichen Potentiale der Orbitale, aus denen sie stammen, auch unterschiedliche kinetische Energien aufweisen, werden infolgedessen die Elektronen mit einer kinetischen Energie, die niedriger als die Austrittsarbeit der Probe ist, aus dem Energiespektrum entfernt. Die Energiedifferenz zwischen dem anfänglichen E_A und endgültigen Orbital E_B kann dabei wie folgt beschrieben werden:

$$h\nu = E_A - E_B,$$

wobei die Energie eines emittierten Elektrons durch die Anregungsenergie des Röntgenstrahls und die Bindungsenergie des Elektrons an das betreffende Element bestimmt [140]:

$$E_k = h\nu - E_b - W_a$$

mit: E_k : kinetische Energie des Photons; $h\nu$: Energie der anregenden Strahlung; E_b : Bindungsenergie; W_a : Austrittsarbeit. Die Bindungsenergie repräsentiert die Stärke der elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen (n, l, m, s) und der Ladung des Atomkerns.

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ermöglicht die Bestimmung der Bindungsenergien von Elektronen, die sie spezifisch aus ihren Umlaufbahnenergien erhalten, wodurch auf die Art des Elementes, aus denen sie stammen, geschlossen werden kann. Ein XPS-Spektrum mit großem Energiebereich kann zur vollständigen Bestimmung der Elementzusammensetzung der Probe genutzt werden. Weiterhin hat die chemische Struktur eines Materials einen signifikanten Einfluss auf das XPS-Spektrum. Insbesondere die Bindungsenergien auf Kernebene werden durch chemische Effekte beeinflusst, wodurch es zu einer Verschiebung der Bindungsenergie kommt. [143] Diese Verschiebungen der Bindungsenergie können analysiert werden,

um somit auf die chemischen Eigenschaften der Materialien schließen zu können. Es ist darauf zu achten, dass es hierbei zur Überlagerung physikalischer Effekte (beispielsweise Aufladungseffekte [144], lokale elektrische Felder [145], intrinsische Plasmonen [146]) kommen kann, welche einen Einfluss auf die Verschiebung haben und somit die Zuordnung erschweren.

3.7 Zyklovoltammetrie (CV)

Im Allgemeinen wird die Zyklovoltammetrie unter potentiostatischer Kontrolle durchgeführt, wobei sie, auch als Dreieckspannungsmethode oder zyklische Voltammetrie bezeichnet, an der Arbeitselektrode einen dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlauf vorgibt und dabei das resultierende Strom-Potential-Diagramm ermittelt. Die Messzelle besteht dabei aus einer Dreielektrodenanordnung, in der die Elektroden (Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode) mit einem Potentiostaten verbunden sind. Der Potentiostat wird wiederum über einen Computer gesteuert. Da das Potential einer stromdurchflossenen Arbeitselektrode gewöhnlicher Weise nicht gegen das Potential einer ebenfalls stromdurchflossenen Gegenelektrode ermittelt werden kann, wird die Referenzelektrode, die keiner Strombelastung unterliegt, als Potentialbezugspunkt genutzt. Zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode wird im Messbetrieb ein Potential angelegt, welches zuerst linear steigend bis zum oberen Umkehrpotential und anschließend linear fallend bis zum unteren Umkehrpotential ist (siehe Abbildung 11).

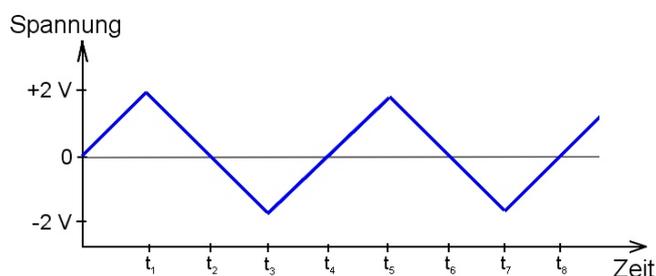


Abbildung 11: Zyklovoltammetrie: An den Elektroden angelegte Spannung aufgetragen gegen die Zeit

In der Regel wird das negative und positive Umkehrpotential dabei so eingestellt, dass das Potential der Messelektrode sowohl die Wasserstoffentwicklung als auch die Sauerstoffentwicklung periodisch durchläuft. Dabei erfolgt, durch das Reduzieren und Oxidieren von auf der Elektrode adsorbierten Verunreinigungen, welche die Elektrodenprozesse behindern können, zeitgleich eine Aktivierung der Elektrodenoberfläche. Der während des periodischen Durchlaufes gemessene Strom wird häufig auf die Elektrodenoberfläche normiert und als Stromdichte bezeichnet. Die Stromdichte wird dann gegen das angelegte Potential aufgetragen und das Ergebnis als Zyklovoltammogramm bezeichnet, wobei man für jede stattfindende Elektrodenreaktion eine charakteristisch „Stromspitze“ innerhalb des Zyklovoltammogramms erhält. Liegt ansonsten keine Spezies in der zu untersuchenden Lösung vor, welche zwischen den Umkehrpotentialen elektrochemisch reagieren könnte, so entsprechen die beobachteten Ströme lediglich dem Auf- und Abbau von Hydrid-Chemisorptionsschichten sowie Oxid-Chemisorptionsschichten (sogenannte Deckschichten). Enthält die Untersuchungslösung eine elektrochemisch aktive Substanz, so überlagern die Strom-Spannungs-Messdaten, der entsprechenden Elektrodenreaktionen, die Faraday'schen Teilströme, die Deckschichtströme. Der dabei gemessene Strom setzt sich aus Teilströmen, die von der im System enthaltenen Spezies abhängig sind, zusammen. Um einen Oxidationsprozess durchzuführen, wird eine positive Potentialrampe angelegt und die elektroaktive Spezies verliert ein Elektron an der Elektrode, was zu einem anodischen Spitzenstrom (i_{pa}) führt, der normalerweise einen Oxidationspeak bei einem gegebenen Potential (E_{pa}) ergibt. Kathodische Ströme (i_{pc}) werden beobachtet, wenn das Potential in negativer Richtung angelegt wird, was zu einem Reduktionsprozess führt, der typischerweise einen Reduktionspeak bei einem gegebenen Potential (E_{pc}) ergibt. Die Zyklovoltammetrie wird üblicherweise bei einem Potential initiiert, bei dem Spezies nicht elektroaktiv sind.

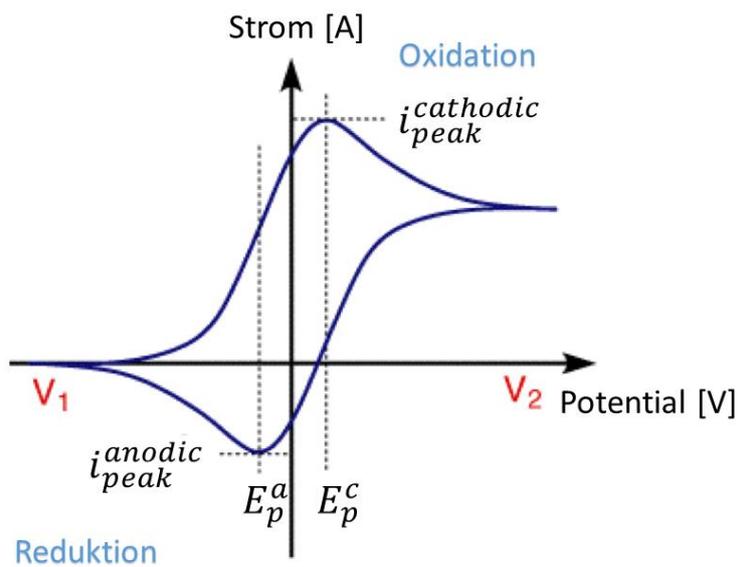


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Potentialdurchlaufes bei der Zyklovoltammetrie [147].

4 Experimentelles

4.1 PECVD-Plasmakammer

Die Abscheidung der Siliziumoxid-Beschichtungen erfolgte in Zusammenarbeit mit und am Lehrstuhl für "Allgemeine Elektrotechnik und Plasmatechnik (AEPT)" an der Ruhr-Universität Bochum. Zur Abscheidung der Schichten wurde ein Plasmareaktor genutzt, wie er in Abbildung 13 dargestellt und bereits in den Arbeiten von Deilmann, Steves und Mitschker ausführlich beschrieben worden ist [23, 24, 148]. Der zylindrische Plasmareaktor hat ein Volumen von $6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, bei der das Vakuum durch ein Pumpsystem, bestehend aus einer trockenen Kompressionschneckenpumpe (LEYVAC LV 80, Leybold, Deutschland) und einer Wälzkolbenpumpe (RUVAC WH 700, Leybold, Deutschland), erzeugt wird. Mit diesem Pumpsystem, welches über ein SoftShut-Steuerventil (VG Scienta Ltd., Vereinigtes Königreich) und durch einen Regelkreismechanismus mit Rückkopplung (PID- oder Der-Term-Regler) gesteuert wird, wird ein Basisdruck von $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ sowie ein Arbeitsdruck von, in der Regel, 25 Pa eingestellt. Die PID-Parameter werden dabei aus dem Rückkopplungsregelkreis für alle Gasflüsse konstant gehalten. Die zur Generierung der Plasmaspezies genutzten Mikrowellen werden mit einer Frequenz von 2.45 GHz von einem MX4000D-110LL Generator (Muegge GmbH, Deutschland) inklusive einem Zirkulator und einem Magnetron erzeugt. Die generierten Mikrowellen werden durch einen rechteckigen Wellenleiter geführt und coaxial an eine Plasmaline-Antenne in der Mittelachse der zylindrischen Kammer angelegt. Die Plasmaline-Antenne besteht aus einem inneren Quarzrohr, welches der Gaszufuhr dient. Das Quarzrohr wird von einem Kupferrohr und dieses wiederum von einem äußeren Quarzrohr umgeben. Das äußere Quarzrohr ist oben mit dem Inneren der Reaktorkammer verbunden. Die Mikrowellen breiten sich als transversale elektromagnetische Oberflächenwellen entlang der Antenne aus und bewirken, dass sich die Plasmaentladung um die Antenne herum entwickelt. Das Kupferrohr fungiert dabei als Innenleiter, das äußere Quarzrohr als Dielektrikum und das Plasma als Außenleiter [23, 24, 148]. Zur Herstellung der Siliziumoxid-

Plasmabeschichtungen wurden die Prozessgase Sauerstoff und Argon kontrolliert über einen Massedurchflussmesser in die Reaktorkammer eingebracht. Zusätzlich ist ein Verdampfungssystem für Hexamethyldisiloxan (HMDSO) an den Gaseinlass angeschlossen. Alle Prozessgase werden durch das innere Quarzrohr der Plasmaline-Antenne in die Kammer eingespeist. Ein metallischer Substrathalter ist konzentrisch um die Plasmaline-Antenne positioniert. Der Substrathalter ist auf einem Glaszylinder angeordnet, der ihn gegen das Erdpotential isoliert. Daher kann ein Spannungssignal über eine elektrische Vakuumdurchführung an den Substrathalter angelegt werden. Dies führt zu einem Vorspannungspotential und einer kapazitiv gekoppelten Entladung. Wenn keine Vorspannungsanwendung angefordert wird, wird der Substrathalter bei der Vakuumdurchführung auf Erdpotential eingestellt [24]. Die Abscheidung von Siliziumoxid-Barriereschichtungen auf den polymeren Werkstoffen sowie auf den metallischen Substraten wurde in der Regel durch die Anwendung von zwei aufeinanderfolgenden Plasmaprozessen erreicht: Im ersten Schritt wurde das polymere oder metallische Substrat mit einer reinen Argon- oder Sauerstoffentladung zur Reinigung und Aktivierung vorbehandelt. Anschließend wurde die Abscheidung einer Barrierschicht erstellt, die mit ihrer Zusammensetzung im Bereich von organisch bis hin zu anorganisch lag. Erfolgte die Abscheidung nur mit HMDSO und Argon als Prozessgase, so wurde eine Schicht auf Basis von organischem Silizium $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (Organosilizium-Zwischenschicht) dargestellt. Wurde hingegen die Schicht mit einem hohen Sauerstofffluss während des Prozesses abgeschieden, so erhielt man anorganische SiO_x -Schichten. Teilweise wurden während der Abscheidungsprozesse die Mikrowellenleistung gepulst, um dadurch die Wärmebelastung des Substrats zu verringern und einen homogenen Plasmaprozess sicherzustellen [23, 24, 148]. Die detaillierten Abscheideparameter der Barrierschichten werden in den jeweiligen Kapiteln noch mal näher erläutert.

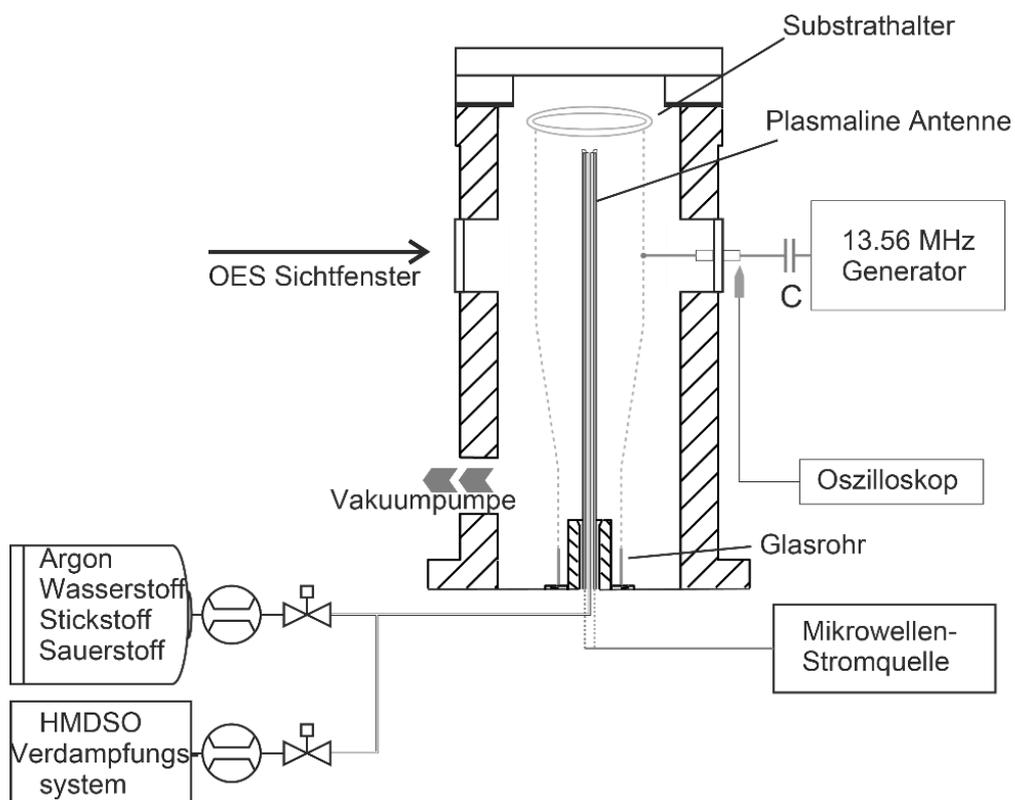


Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Abscheidung von Beschichtungen auf Siliziumbasis auf polymeren Substraten mittels eines mikrowellengetriebenen Niederdruckplasmas. Der Substrathalter war vorgespannt oder optional geerdet. Abbildung nach [23, 24].

4.2 Feldemitter-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM)

Die Analyse der Oberflächenmorphologie wurde unter Verwendung eines Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops (FE-REM; Neon 40, Zeiss TechSolution, Deutschland), welches mit einem SE2- und einem InLens-Detektor ausgestattet war, untersucht. Während der Experimente wurde das zu untersuchende Substrat auf einem leitenden Material („Carbon-Pads“) befestigt, um unerwünschte Aufladungen zu begrenzen. Die Aufnahmen wurden, wenn nicht anders beschrieben, bei einem Arbeitsabstand von 5 mm und einer Beschleunigungsspannung des primären Elektronenstrahls von 5 kV erstellt.

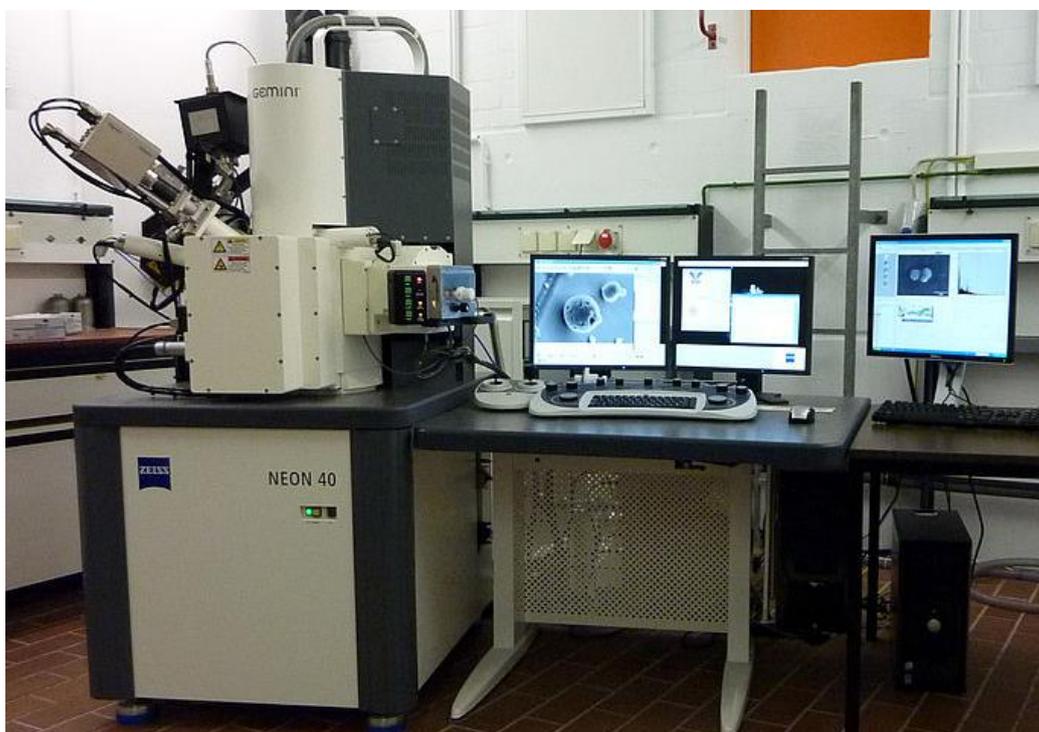


Abbildung 14: Für die Analytik genutztes Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop von Neon 40®, Zeiss TechSolution (Deutschland) [149].

4.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS der oberflächennahen Region wurde unter Verwendung eines Omicron ESCA+ -Systems (Omicron NanoTechnology GmbH) durchgeführt, das mit einem halbkugelförmigen Energieanalysator bei einem Basisdruck von $<5 \times 10^{-10}$ mbar ausgestattet war. Die Spektren wurden bei Durchgangsenergien von 100 eV für die

Oberflächenspektren, 20 eV für die Elementspektren und 50 eV für die Valenzbandspektren aufgezeichnet. Eine monochromatische $AlK\alpha$ (1486.7 eV) - Röntgenquelle mit einem Punktdurchmesser von 1 mm und ein Ladungsneutralisator (CN10+, 1.2 eV, 5 μ A) wurden verwendet. Die für die Analytik der jeweiligen Proben genutzte Ladungsneutralisation wird in dem entsprechenden experimentellen Kapitel erwähnt. Sofern nicht anders angegeben, wurde der Startwinkel (TOA) der detektierten Photoelektronen in Bezug auf die Oberflächenebene auf 70° oder 30° eingestellt. Die Bindungsenergieskala (BE) wurde durch Fixieren der Position der entsprechenden C1s-Peaks aus den aliphatischen Ketten bei 285.0 eV bestimmt. Die Probentiefe, definiert als die Tiefe, aus der 95% aller Photoelektronen zum Zeitpunkt ihres Erreichens der Oberfläche gestreut werden, beträgt bei dem 70°-Messwinkel etwa 8-10 nm (dreimal so viel wie der berechnete unelastische mittlere freie Weg $\lambda = 3.3$ nm der C1s-Elektronen in Polypropylen) [141, 150]. Die Quantifizierung erfolgte durch die Integration der Peakflächen und der Berücksichtigung ihrer entsprechenden Werte für den relativen Empfindlichkeitsfaktor (RSF). Eine Shirley-Hintergrundkorrektur sowie eine Peakform entsprechend einer Gauß-Lorentzian-Faltung wurde verwendet, um die Linienformen zu modellieren.

Für die mathematische Behandlung der Si2p-Peaks wurden die beiden Komponenten (Si2p_{3/2} und Si2p_{1/2}) des Spin-Orbit-Dubletts berücksichtigt. Der Abstand zwischen den beiden Komponenten wurde auf 0.6 eV festgelegt und das Intensitätsverhältnis 2p_{3/2}:2p_{1/2} betrug 2. Verschiedene Komponenten wurden als Funktion der Bindungsenergieposition des 2p_{3/2}-Peaks identifiziert.

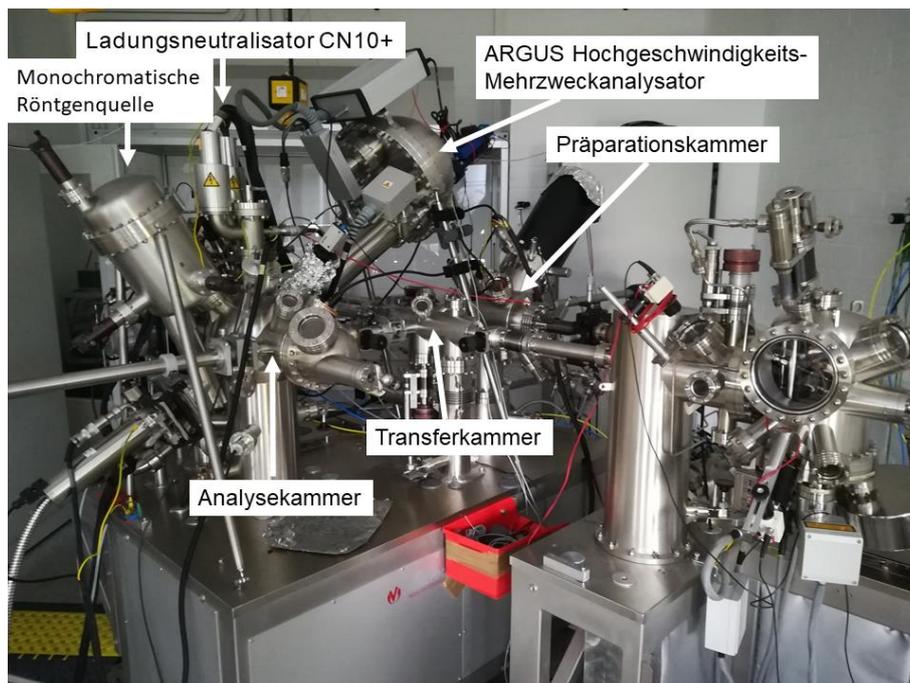


Abbildung 15: Analysegerät für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie mit einem Omicron ESCA+ -System (Omicron NanoTechnology GmbH)

4.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde mit einem JPK Nanowizard III (JPK Instruments AG, Berlin, Deutschland) durchgeführt, der mit einer Anti-Rausch- und Anti-Vibrations-Box ausgestattet war. Die Bilder wurden im intermittierenden Modus mit einem rechteckigen Silizium-Cantilever vom Typ NSC-19 (Mikromasch, Estland) aufgenommen. Die Resonanzfrequenz betrug in Luft etwa 85 kHz und die Abtastgeschwindigkeit betrug 1 mm s^{-1} mit einer Abtastauflösung von 512×512 Pixel. Die Oberflächentopographie wurde auf zwei verschiedenen $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ Bereichen jeder Probe analysiert. Der Durchschnitt der beiden Messungen wurde verwendet, um die statistischen Ergebnisse zu bestimmen.

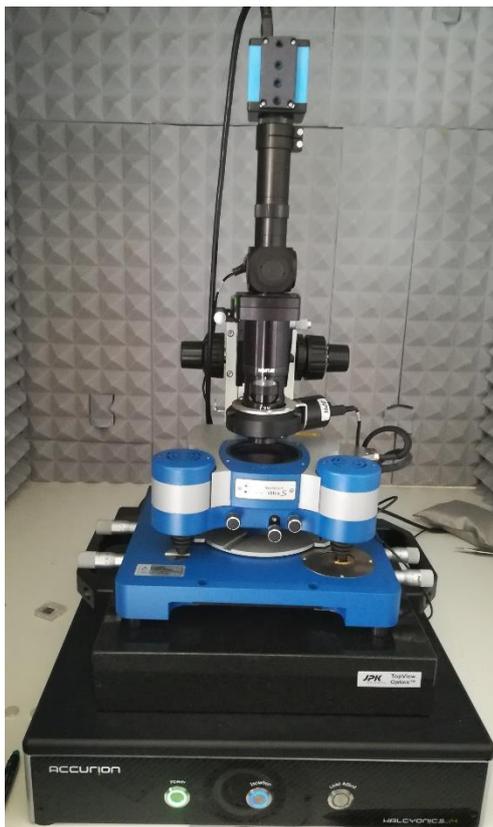


Abbildung 16: Rasterkraftmikroskop JPK Nanowizard III mit einer Anti-Vibrations- und Anti-Rausch-Box

4.5 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS)

In dieser Arbeit wurde die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie mit variabler Energie (VEPALS) am gepulsten Positronenstrahl der monoenergetischen Positronenquelle (MePS) durchgeführt, der Endstation der Strahlungsquelle ELBE (Electron Linac für Strahlen mit hoher Brillanz und niedriger Emittanz) in der Anlage am Helmholtz-Zentrum in Dresden-Rossendorf Deutschland [151]. Das Lebensdauerspektrum wurde bei jeder Positronenenergie bis zu 14 keV mit einer Zeitauflösung von bis zu 205 ps gemessen. Alle Lebensdauerspektren enthielten mindestens 5×10^6 Zählungen und wurden als Summe zeitabhängiger exponentieller Zerfälle mit der PALSfit-Anpassungssoftware analysiert [152]. Die Dopplerverbreiternde Positronen-Annihilations-Lebensdauerspektroskopie (DB-VEPALS) wurde mit einem Gerät zur In-situ-Defektanalyse (AIDA) der langsamen Positronenstrahllinie (SPONSOR) und einem monoenergetischen Positronenstrahl mit

variabler Energie am HZDR durchgeführt [153, 154]. Hier werden die Positronen von einer ^{22}Na -Quelle und einem Wolfram-Moderator auf diskrete Energiewerte im Bereich von 0.05-35 keV beschleunigt.

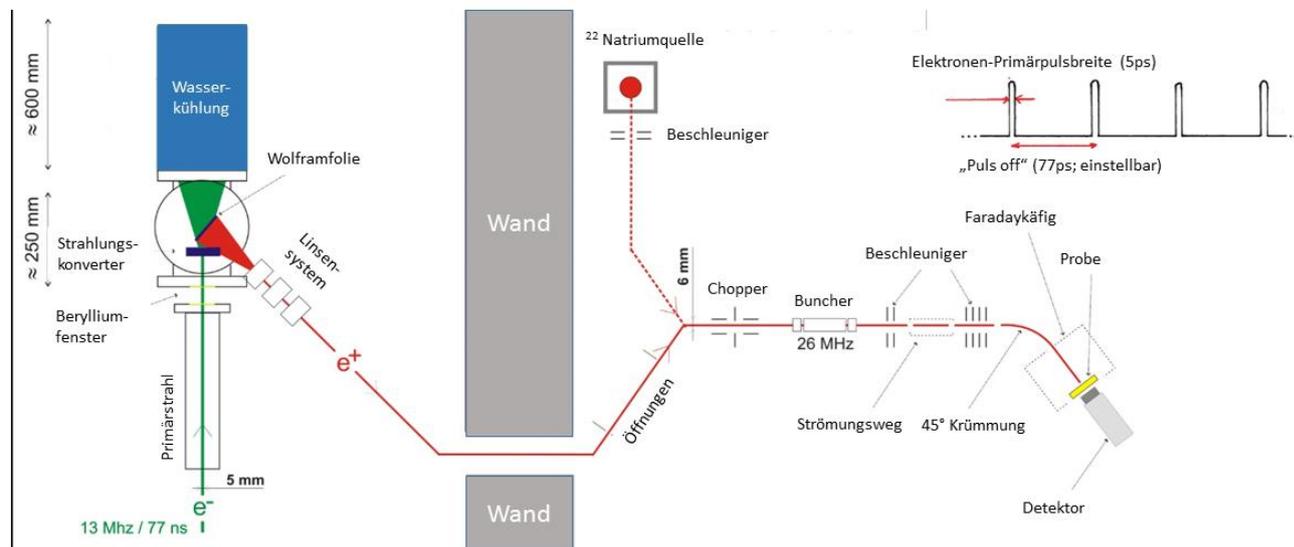


Abbildung 17: Schematische Darstellung des am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf genutzten Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrometers

4.6 Infrarot-Fourier-Transformationspektroskopie

4.6.1 FTIR mit diffusem Reflexionsvermögen (DRIFT)

Die FTIR-Spektroskopische Charakterisierung der Proben wurde mit einem Vertex 70 von Bruker (Bruker Corporation, Deutschland) durchgeführt, wobei das Gerät mit einem DRIFT-Spektroskopie-Aufbau (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform) ausgestattet war. Die DRIFT-Technik kann verwendet werden, um Informationen über die Struktur und Konformation von dünnen Filmen, unabhängig von einer eventuellen diffusen Streuung innerhalb der Schichten, zu erhalten. Die Spektren wurden zwischen der Wellenzahl 600 und 4.000 cm^{-1} in 512 Scans und einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgezeichnet. Als Referenz wurde ein goldbeschichteter Si-Wafer verwendet.

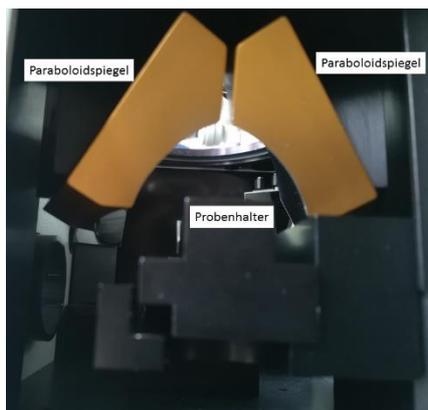


Abbildung 18: Einbaueinheit der DRIFT Messzelle mit Parabolspiegeln

4.6.2 Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie (PM-IRRAS)

Das FTIR-Spektrometer zur Messung der PM-IRRAS-Spektren war ein Vertex 70-Modell von Bruker, welches mit einem externen PM-IRRAS-Aufbau ausgestattet war. Die p-Polarisation erfolgte über einen ZnSe Photo-Elastic-Modulator PMA50, welcher bei 50 kHz moduliert wurde. Eine ZnSe-Linse fokussierte die reflektierte Strahlung und leitete sie an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid(LN-MCT) –Detektor weiter. Die Gesamtzahl der Scans wurde auf 512 eingestellt und die Energieauflösung betrug 4 cm^{-1} . Der Einfallswinkel wurde auf 80° zur Oberflächennormalen gesetzt. Für die Analyse der IR-Spektren wurde die OPUS Software (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland) genutzt.

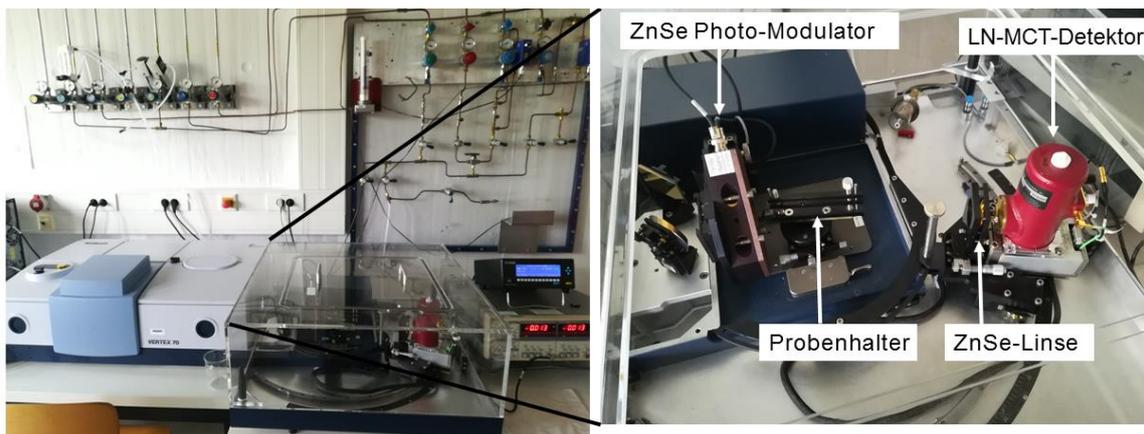


Abbildung 19: Vertex 70 (Bruker) PM-IRRA-Spektrometer mit eingebautem ZnSe-Photo-Elastic-Modulator

4.6.3 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Die Fourier-Transformierte (FT) abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopische (ATR-IR) Untersuchung der Proben erfolgte unter Verwendung eines Vertex 70 FTIR-Spektrometers, welches mit einem Hyperion 1000-Mikroskop (Bruker Corporation, Billerica, USA) und einem, mit flüssigem Stickstoff gekühlten, Quecksilber-Cadmium-Tellurid(MCT)-Detektor ausgestattet war. Unter Verwendung eines Germanium-Ge-ATR-Kristalls (Bruker Corporation, Billerica, USA) wurden jeweils 256 Einzelspektren mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} gemittelt. Für die Analyse wurde die OPUS Software (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland) genutzt, wobei ein Goldspiegel als Referenz diente.

4.7 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (TOF-SIMS)

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopischen (TOF-SIMS) Untersuchungen wurden am Center für Nanointegration in Duisburg-Essen unter Verwendung eines TOF-SIMS V-Instruments (Ion-TOF GmbH, Münster, Deutschland) mit "Dual Beam" Tiefenprofilierung durchgeführt. Das Sputtern erfolgte mit Strahlen von Xe-Ionen und einer Ionenenergie von 1 kV, wobei der Analysebereich $600 \times 600\ \mu\text{m}^2$ betrug und mit einem 30 kV Bi_3^+ Analysestrahl durchgeführt wurde. Allerdings wurden die negativen und positiven Spektren des Analysators nur auf einer Fläche von $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$

innerhalb der Sputterfläche gesammelt, um eine Randkontamination, unterschiedliche Sputterstrahlintensitäten sowie Schatteneffekte, aufgrund einer Winkeländerung zwischen Probe und Strahl, zu vermeiden. Zur weiteren Analyse in jeder Polarität wurden 10 Spektren pro Behandlungsbedingung gemittelt.

4.8 Zug- und Adhäsionstests

Die Adhäsion beziehungsweise die Haftfestigkeit zwischen dem Polypropylen-Substrat und der abgeschiedenen SiO_x -Schicht wurde gemäß ISO 4624 und DIN EN 15870 mit dem Adhäsionsanalysator LUMiFrac 200 (L.U.M. GmbH, Berlin, Deutschland) bestimmt. Dabei wurde der Kupferteststempel mit einer definierten Testfläche von 7 mm Durchmesser auf die beschichtete Seite der Probenkörper geklebt. Eine Zentrifuge beschleunigte die Kupferstempel mit einer Erhöhung der Zentrifugalkraft um 5 Ns^{-1} . Die Adhäsion wurde analysiert, indem die Bindungskraft auf den Bruchbereich bezogen wurde. Makroskopische Dehnungen wurden mit einem linearen Zugprüfgerät der Kammrath & Weiß GmbH (Dortmund, Deutschland) gemessen [155, 156]. Die Dehnung wurde entlang der Längsachse bis zu einer Dehnung von 10% durchgeführt.

4.9 Sauerstoffpermeabilität/-transferrate (OTR)

Die Sauerstofftransferraten (oxygen transfer rate; OTR) von auf PET-Folie abgeschiedenen Beschichtungen wurden unter Verwendung eines Mocon OXTRAN 2/61 (Mocon Inc., Minneapolis, USA) gemäß dem Trägergasverfahren nach DIN 53380-3 und ASTM D3985-81 gemessen. Die Messungen wurden bei 0% relativer Luftfeuchtigkeit für eine Fläche von 10 cm^2 und bei einer Temperatur von 23°C für mindestens 3 Proben durchgeführt. Als Substrat wurde eine PET-Folie (Hostaphan RD23, Mitsubishi, Wiesbaden, Deutschland) mit einer Dicke von $23 \mu\text{m}$ und einer Oberflächenrauheit von $\text{RMS} = 0.7 \text{ nm}$ verwendet.

4.10 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie ist wie oben beschrieben eine analytische Methode zur Bestimmung elektrochemischer Prozesse innerhalb einer Drei-Elektroden-Anordnung.

Zyklovoltammetrie wurde in einer kundenspezifischen Zelle unter Verwendung eines wässrigen Elektrolyten durchgeführt, der aus 10 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ und 0.1 M KCL bestand. Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potentiostaten der Referenz 600 (Gamry Instruments, USA) durchgeführt. Der Potentialbereich wurde von -0.2 bis 0.9 V (SHE) mit einer Abtastrate von 100 mV/s eingestellt [43, 157].

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Einfluss der organischen Oberflächenchemie auf die Keimbildung von im Plasma abgeschiedenen SiO_x -Filmen

Die grundlegenden Mechanismen der Grenzflächenbildung, an organischen selbstorganisierten Monoschichten (SAM) als Modellsubstrate, wurden vor kurzem von Ozkaya et al untersucht [43]. Die Nutzung von SAMs als Modellsubstrat hat den Vorteil, dass diese eine perfekt definierte Grenzfläche gewährleisten [158, 159]. Basierend auf diesem Ansatz zeigten die Autoren, dass SiOCH -Grenzflächenfilme als reaktive Sauerstofffallen wirken und so das darunter liegende organische Substrat schützen [38, 43]. Bisher war jedoch nicht klar, wie die chemische Terminierung des Polymersubstrats die Keimbildung beeinflusst und dadurch das anfängliche Wachstum von SiO_x -Plasma-Polymerfilmen lenkt.

In der vorliegenden Arbeit werden die frühen Wachstumsstadien (unter zwei nm Schichtdicke) von plasmapolymersiertem SiO_x auf Substraten untersucht, die aus organischen selbstorganisierten Monoschichten gleicher Länge mit unterschiedlichen Endgruppen (alkyl $-\text{CH}_3$, carboxyl $-\text{COOH}$ und siloxan $\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$) bestehen. Ziel ist es, die Rolle der molekularen Oberflächenchemie innerhalb der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse zu bestimmen, während alle anderen Plasmaabscheidungsparameter konstant gehalten werden. Die über Mikrowellenentladung und PECVD abgeschiedenen SiO_x -Schichten werden mit Hilfe verschiedener spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungsmethoden charakterisiert.

5.1.1 Probenpräparation und analytische Vorgehensweise

Dünne Goldfilme (200 nm) wurden auf Si-Wafersubstraten ($\langle 100 \rangle$, Si-Mat, Deutschland) mittels thermischer Verdampfung (PVD-Technik; physikalische Gasphasenabscheidung) in einem Hochvakuumbeschichtungssystem (Tetra GmbH,

Deutschland) abgeschieden. Die Substrate wurden anschließend 12–24 Stunden lang in einer 1 mM ethanolischen Lösung verschiedener organischer Moleküle getaucht, um auf der Substratoberfläche selbstorganisierte Monoschichten zu bilden. Die Proben wurden danach mit Ethanol gespült und in einem trockenen Stickstoffstrom getrocknet. Die folgenden Moleküle (alle mit einer Kettenlänge von 11 Kohlenstoffatomen -C₁₁) wurden zur Bildung der selbstorganisierten Monoschichten verwendet:

- 1 Undecanethiol 98% (Sigma-Aldrich 0.0094182 g; 1 mM) (-CH₃-Terminierung)
- 11 Mercaptoundecansäure 95% (Sigma-Aldrich 0,010918 g; 1 mM) (-COOH-Terminierung)
- 11 Mercaptoundecyltrimethoxysilan 95% (ABCR 0,0154279 g; 1 mM) (-Si(OCH₃)₃-Terminierung)

Die Abscheidung von SiO_x-Barrierefilmern wurde unter Verwendung eines Mikrowellenplasmaprozesses durchgeführt. Die im Kapitel 4.1 sowie in [15, 30] ausführlich beschriebene Plasmakammer wurde für die Abscheidung genutzt. Die Mikrowellenleistung ($f = 2.45$ GHz) wurde mittels einer umgewandelten Plasma-Leitungsantenne mit einer maximalen Leistung von $P_{cw} = 2$ kW koaxial angelegt. Zur Abscheidung von siliziumdioxidartigen Schichten wurde eine Mischung aus Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff bei einem Verhältnis von HMDSO:O₂ = 200 (2 sccm HMDSO, 400 sccm O₂;) bei einem Druck von 25 Pa genutzt, was zu einer Fluenz von atomarem Sauerstoff von etwa $7 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ führte. Die Mikrowellenleistung von 1500 W wurde mit einem Auslastungsgrad von 10.8% (4 ms Impuls ein, 37 ms Impuls aus) gepulst. Wie schon von Ozkaya et al. [43] beschrieben, wurde die Gastemperatur während der Einschaltzeit durch ein Anpassungsverfahren der mittels OES gemessenen Photoemission des N₂ (C-B, 0-0)-Vibrationsbandes bestimmt. Dabei wurde eine Gastemperatur von 900 K \pm 100 K abgeleitet. Während der Mikrowellen-Ausschaltzeit wurde angenommen, dass Raumtemperatur vorliegt, was zu einer geschätzten durchschnittlichen Gastemperatur von 359 K führte und womit die

Oberflächentemperatur 359 K nicht überschritt. Die Abscheiderate wurde mittels Stiftprofilometrie, unter Annahme eines linearen Filmwachstums, kalibriert, mit der anschließend die Beschichtungsdicke bei der Variation der Abscheidungszeit bestimmt wurde [38]. Eine schematische Darstellung des gesamten Schichtsystems ist in Abbildung 20 dargestellt. Alle SiO_x -Beschichtungen wurden mit einem Verhältnis von Sauerstoff zu HMDSO von 200 abgeschieden, was zu einem Fluss von atomarem Sauerstoff von etwa $7 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ führte [38].

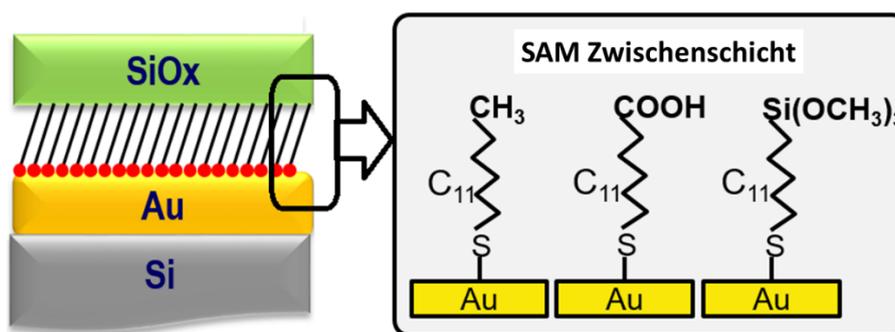


Abbildung 20: Beispielschema, das die Struktur der selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) mit verschiedenen Terminierungen und der Siliziumoxid-Schicht zeigt [1].

5.1.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie der SAM-terminierten Oberflächen

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) der oberflächennahen Region wurde unter Verwendung eines Omicron ESCA+ -Systems (Omicron NanoTechnology GmbH) mit den in Kapitel 4.3 „Röntgen-Photoelektronenspektroskopie“ beschriebenen Prozessparametern durchgeführt. Dabei wurden folgende Durchgangsenergien genutzt: Oberflächenspektrum: 100 eV; Elementspektren: 20 eV. Der TOA der detektierten Photoelektronen wurde auf 30° in Bezug auf die Oberflächenebene eingestellt. Die Bindungsenergieskala (BE) wurde durch Fixieren der Position der entsprechenden C1s-Peaks aus den aliphatischen Ketten bei 285.0 eV bestimmt. Die Peakanpassung, Peakmodellierung und Datenanalyse wurden entsprechend den Beschreibungen in Kapitel 4.3 mit der CASA-XPS-Software durchgeführt.

5.1.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde mit einem JPK Nanowizard III (JPK Instruments AG, Berlin, Deutschland) durchgeführt, der mit einer Anti-Rausch- und Anti-Vibrations-Box ausgestattet war. Die Bilder wurden im intermittierenden Modus mit einem rechteckigen Silizium-Cantilever vom Typ NSC-19 (Mikromasch, Estland) aufgenommen. Die Resonanzfrequenz betrug etwa 85 kHz in Luft und die Abtastgeschwindigkeit betrug 1 mm s^{-1} bei einer Auflösung von 512×512 Pixel. Die Oberflächentopographie wurde jeweils auf zwei verschiedenen $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ -Bereichen jeder Probe analysiert. Der Durchschnitt der beiden Messungen wurde verwendet, um die statistischen Ergebnisse zu bestimmen.

5.1.4 Spektroskopische Untersuchungen der dünnen Schichten

5.1.4.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die XPS-Analyse der abgeschiedenen selbstorganisierten Monolagen ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Die entsprechenden Oberflächenspektren sind in Abbildung 21 bis Abbildung 23 dargestellt.

Tabelle 1: Oberflächenzusammensetzung der abgeschiedenen SAMs bei einem Winkel von 30° (TOA)

SAM / Atomprozent (at%)	C	O	S	Si	Au	C:S
						Verhältnis
1-Undecanthiol	32.4	0.8	2.6	0	64.2	12.5
11- Mercaptoundecansäure	35.6	7.5	3.0	0	53.9	11.7
11- Mercaptoundecyltrimethoxysilan	14.6	4.7	1.0	1.2	78.5	14.6

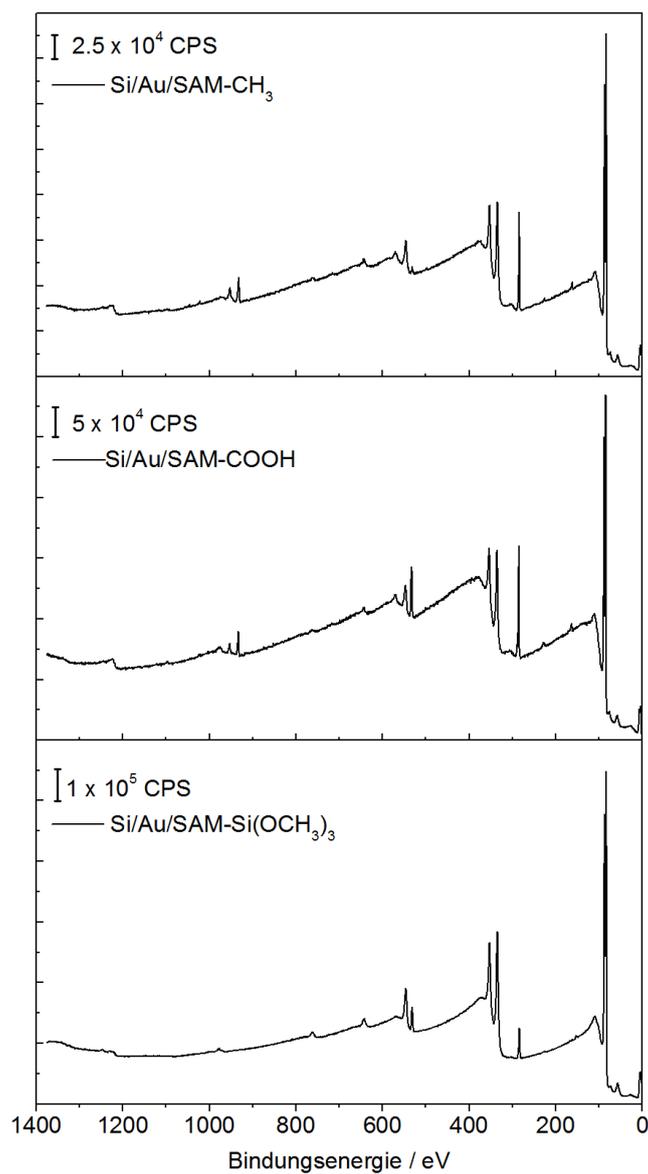


Abbildung 21: XPS Oberflächenspektren der selbstorganisierten Monolagen auf dem mit Gold beschichtetem Siliziumwafer [1].

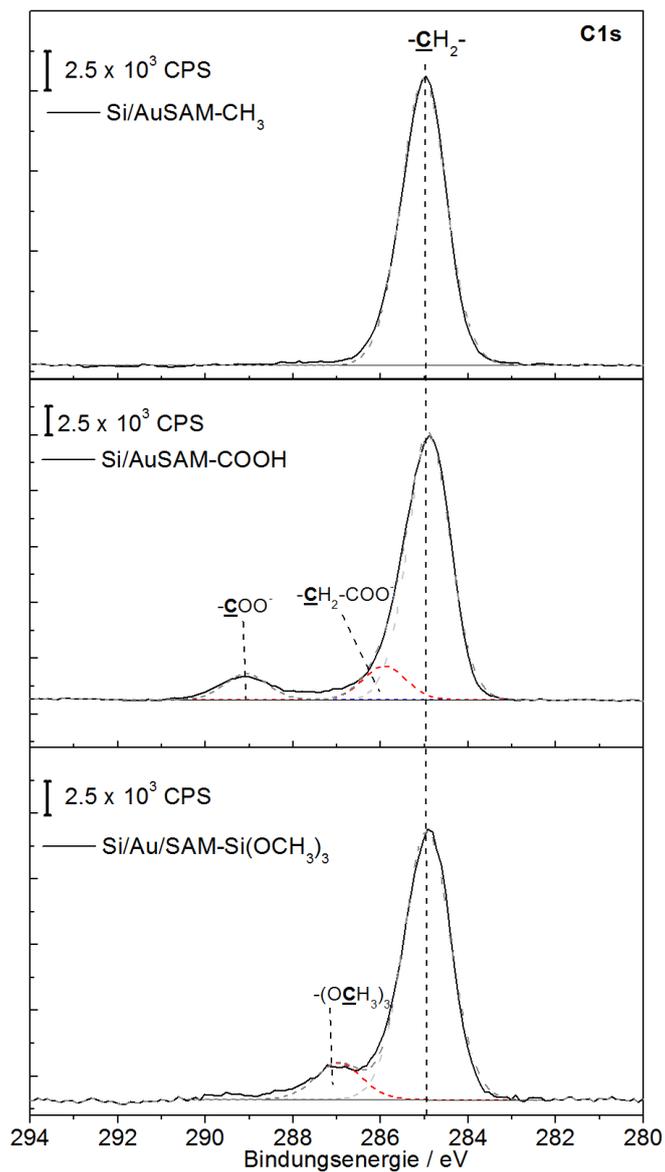


Abbildung 22: XPS C1s Elementspektren der selbstorganisierten Monolagen auf dem mit Gold beschichtetem Siliziumwafer [1].

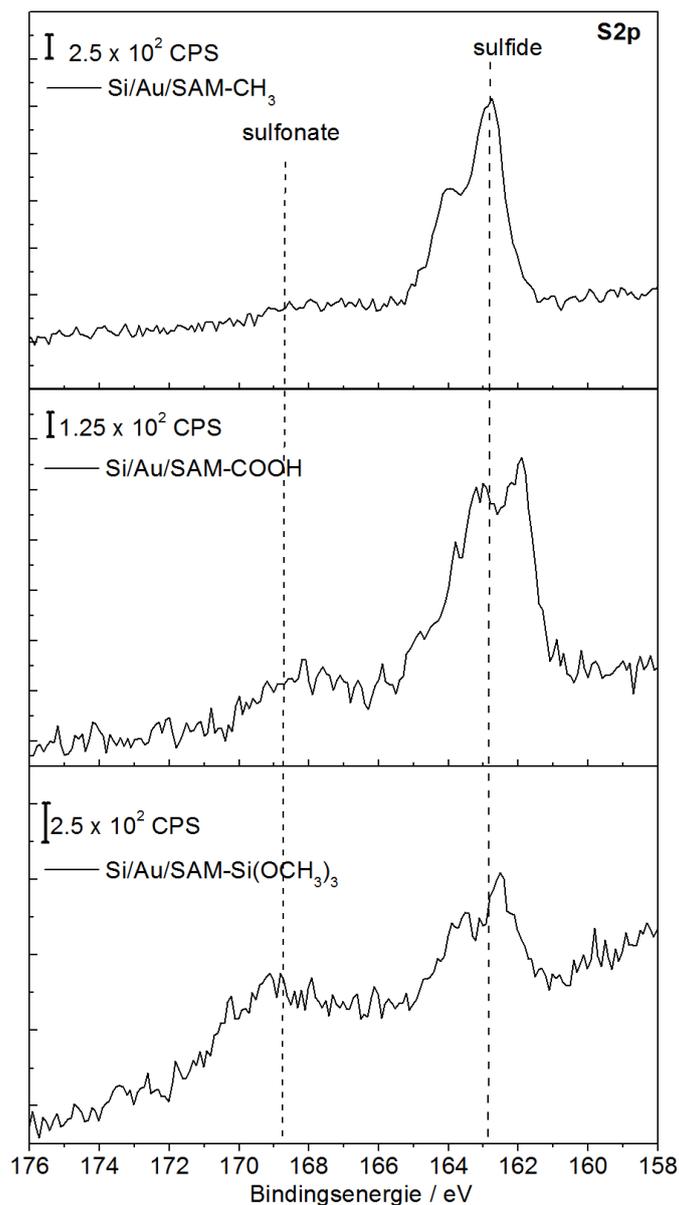


Abbildung 23: XPS S2p Elementspektren der selbstorganisierten Monolagen auf dem mit Gold beschichtetem Siliziumwafer [1].

Wie in Tabelle 1 gezeigt, weisen alle Oberflächen der selbstorganisierten Monolagen eine signifikante Menge an Kohlenstoff- und Schwefelatomen auf, was auf die erfolgreiche SAM-Generierung und Anbindung hinweist. Die berechneten C/S-Verhältnisse und die Si-Oberflächenkonzentration stimmen mit der erwarteten Stöchiometrie der adsorbierten Moleküle überein. Die detaillierte Analyse der

entsprechenden C1s-Elementpeaks ist in Abbildung 22 dargestellt. Der C1s-Peak der Alkyl-terminierten Oberfläche (-CH₃) ist mit einem bei 285.0 eV zentrierten Peak versehen, der eindeutig der aliphatischen Kette (-CH₂ und -CH₃) des Moleküls zugeordnet ist. Das C1s-Elementspektrum der Carboxyl-terminierten Oberfläche (-COOH) besteht aus drei Komponenten. Der Peak bei 285.0 eV ist, wie bei der Alkylterminierung der aliphatischen Kette zuzuordnen. Der Peak bei 286.0 eV wird der an die Carboxylgruppe gebundenen -CH₂-Gruppe zugeordnet, während die Komponente bei 289.0 eV der -COOH-Gruppe zugeordnet ist. Im Fall der mit Siloxan-terminierten Oberfläche (Si(OCH₃)₃) besteht der C1s-Peak aus zwei verschiedenen Komponenten: Der Peak bei 285.0 eV ist wiederum der aliphatischen Kette zugeordnet, während die Komponente bei 287.0 eV den Methoxygruppen (-OCH₃) zugeordnet ist. Tabelle 2 vergleicht den berechneten Anteil jeder aus der C1s-Analyse abgeleiteten Komponente mit der realen Stöchiometrie des Moleküls. Wie zu sehen ist, stimmen die berechneten Werte für die mit -CH₃ und -COOH terminierte Oberfläche perfekt mit der Stöchiometrie beider Moleküle überein. Im Fall der mit Si (OCH₃)₃ terminierten Oberfläche wird eine geringere Menge an Methoxygruppen nachgewiesen. Dies kann auf eine teilweise Hydrolyse der Methoxygruppen zu Silanolgruppen während der Adsorption oder während der Exposition in der Atmosphäre hinweisen. Für alle SAMs wird ein Überschuss an Sauerstoff festgestellt, der auf die teilweise Oxidation der S-Au-Bindung zu Sulfonat zurückzuführen sein kann. Tatsächlich bestätigt die Analyse des S2p-Peaks aller SAMs (Abbildung 23) eine teilweise Oxidation der S-Au-Bindung zu Sulfonat.

Tabelle 2: Vergleich des berechneten Anteils jeder aus der C1s-Analyse abgeleiteten Komponente mit der realen Stöchiometrie des Moleküls

at%	-CH ₂ -		-CH ₂ -COOH		-OCH ₃		-COOH	
	XPS	Ber. Stöchiometrie	XPS	Ber. Stöchiometrie	XPS	Ber. Stöchiometrie	XPS	Ber. Stöchiometrie
1-Undecanthiol	100	100	-	-	-	-	-	-
11- Mercaptonundecansäure	81.3	81.0	10.6	9.1	-	-	8.1	9.1
11- Mercaptondecyltrimetho	88.6	69.7	-	-	11.4	30.3	-	-

5.1.4.2 Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie der Oberfläche

Die Bewertung der PM-IRRAS Daten ermöglicht die Analyse sowohl der Struktur der Alkylkette der selbstorganisierten Monolagen im Bereich zwischen 2800 cm⁻¹ und 3400 cm⁻¹ als auch der Chemie und Morphologie des abgeschiedenen SiO_x-Films im Bereich zwischen 900 cm⁻¹ und 1400 cm⁻¹. Abbildung 24 zeigt die charakteristischen Banden der Alkylschwingungen im Bereich von 2600 cm⁻¹ bis 3400 cm⁻¹. Das obere Spektrum entspricht hierbei den hergestellten selbstorganisierten Monolagen vor der Abscheidung von SiO_x. Charakteristische Banden, die den CH₂- und CH₃-Streckschwingungen der Alkylketten zugeordnet sind, werden im Bereich zwischen 3000 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹ identifiziert [160]. Diese Banden spiegeln die Qualität der Ausrichtung der Monolagen wider, da die genaue Peakposition von der intermolekularen Wechselwirkung der Methylengruppen zwischen benachbarten Alkylketten abhängt [160]. Wenn die Monoschicht parallel zueinander ausgerichtet ist, nimmt sie eine „all-trans-Konformation“ an und die asymmetrische Streckschwingung der CH₂-Bande erscheint bei 2920 cm⁻¹. Mit abnehmender Ausrichtungsqualität verschiebt sich jedoch das Peakmaximum zu höheren Wellenzahlen [161]. Wie

Abbildung 24 zeigt, haben die -CH₃- und -COOH-terminierten SAMs ihr Peakmaximum der asymmetrischen CH₂-Streckschwingung bei 2923 cm⁻¹ beziehungsweise bei 2922 cm⁻¹, was auf einen hohen Ordnungsgrad der Alkylkettenausrichtung hinweist. Im Fall des mit Si(OCH₃)₃ funktionalisierten SAM liegt der asymmetrische CH₂-Peak bei 2926 cm⁻¹, was auf einen höheren Grad an einer Störung der Alkylkettenausrichtung hindeutet und sich in diesem Fall auf die sperrigen Endgruppen zurückführen lässt [162].

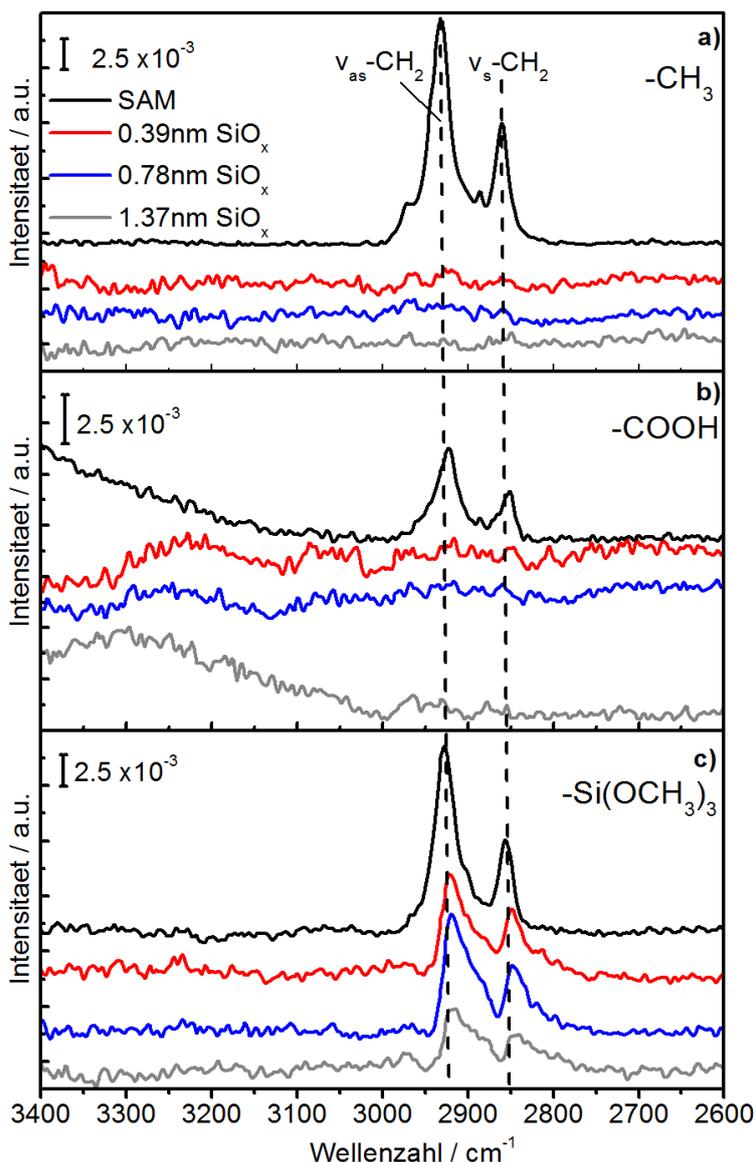


Abbildung 24: PM-IRRAS-Spektren im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} . (a) Undecanthiol, (b) 11-Mercapto-1-undecansäure und (c) 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan für unterschiedliche Dickenwerte von SiO_x . Die oberen Spektren entsprechen jeweils den so hergestellten SAM-Schichten vor der SiO_x -Abscheidung. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich vertikal verschoben [1].

Ebenfalls in Abbildung 24 dargestellt sind die Infrarot-Spektren der SAM-Oberflächen nach ihrer Exposition gegenüber dem für die SiO_x -Abscheidung verwendeten Plasma. Ist die Substratoberfläche mit einer Alkyl- ($-\text{CH}_3$) oder Carbonsäure- ($-\text{COOH}$) –terminierten Monolage versehen, so führt die Exposition gegenüber dem Plasma

sofort zur Zerstörung des SAM, wie aus der starken Abnahme beziehungsweise Auslöschung der Intensität der relevanten Peaks hervorgeht. Obwohl die Peakintensität der CH₂-Streckschwingungen mit zunehmender SiO_x-Dicke leicht abnimmt, begleitet von einer Verschiebung des asymmetrischen CH₂-Peaks zu niedrigere Wellenzahlen (2921 cm⁻¹ für 0.39 nm SiO_x, 2917 cm⁻¹ für 1.37 nm SiO_x), widersteht die mit der Trimethoxysilan (-Si(OCH₃)₃)-Gruppe terminierte Monoschicht dem SiO_x-Abscheidungsprozess. Die anfängliche Verschiebung für die 0.39 nm SiO_x-Abscheidung könnte auf eine partielle Oxidation der Si-OCH₃-Gruppen zurückzuführen sein, die die sterische Hinderung der Alkylkettenausrichtung verringert und somit eine bessere Ordnung der Alkylketten ermöglicht. Mit zunehmender Abscheidungszeit zeigt die deutliche Verringerung der CH₂-Absorption jedoch, dass durch die Plasmaabscheidung eine teilweise Zerstörung des SAM induziert wird [38]. Im Vergleich zu den -CH₃- und -COOH-terminierten Schichten ist der Abbau des Trimethoxysilan (-Si(OCH₃)₃)-SAM jedoch stark gehemmt.

Tabelle 3: Korrespondenz zwischen Peakpositionen und molekularen Schwingungsmoden in PM-IRRAS-Spektren

Peakpositionen (cm⁻¹)	Molekularer Schwingungsmodus	Referenz
1120 - 1220	Longitudinal optische Modi	[152, 163, 164]
1238	LO Modus Si-O-Si	[165]
1275	Si-(CH ₃) _x	[166]
2850	CH ₂ sym. Streckschwingung	[160]
2917 - 2921	CH ₂ asym. Streckschwingung	[160]

Abbildung 25 zeigt die PM-IRRAS-Daten der analysierten Proben für den Spektralbereich zwischen 1050 cm⁻¹ und 1350 cm⁻¹, der den Hauptbereich der Si-O-Si-Schwingungsbanden enthält. Die Interpretation dieses Spektralbereichs ist wichtig für das Verständnis der Anfangszustände des SiO_x-Schichtwachstums in Abhängigkeit von der chemischen Oberflächenterminierung der SAM-Zwischenschicht. Die Abscheidung

von SiO_x ist durch einen starken Peak bei etwa 1238 cm^{-1} gekennzeichnet, der mit dem longitudinal optischen Modus (LO-Modus) von Si-O-Si-Schwingungen verbunden ist [152, 163–165]. Dieser Modus resultiert aus langreichweitigen gekoppelten Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb des SiO_x -Netzwerks [152]. Seine Intensität und genaue Peakposition kann hierbei als Information über den Vernetzungsgrad der wachsenden SiO_x -Schicht dienen [121]. Je höher die Wellenzahl des LO-Modus, desto größer ist die Vernetzung beziehungsweise die Packungsdichte in longitudinaler Ausrichtung [122]. Die Peakpositionen und die Intensitäten des Si-O-Si-LO-Modus sind in Abbildung 26 als Funktion der Filmdicke aufgetragen. Weiterhin ist der in dem $(-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ -terminierten SAM bei 1122 cm^{-1} zentrierte Peak der asymmetrischen Si-O-C-Schwingung der Methoxygruppen zugeschrieben. Die mit Alkyl ($-\text{CH}_3$) und Carbonsäure ($-\text{COOH}$) terminierten SAMs weisen in diesem Bereich keine relevanten Banden oder Peaks auf.

Wie in Abbildung 26a deutlicher zu sehen ist, verschiebt sich die Position des LO-Modus im Falle der Alkyl- oder Carboxyl-terminierten SAMs mit zunehmender SiO_x -Dicke allmählich von 1222 cm^{-1} (für $-\text{CH}_3$) und 1226 cm^{-1} (für $-\text{COOH}$) hin zu 1238 cm^{-1} . Daher kann die abgeschiedene SiO_x -Schicht in den ersten Wachstumsstadien als nicht stark vernetzt angesehen werden.

Zusätzlich erscheint für den 0.39 nm und 0.78 nm dicken SiO_x -Film ein Peak bei 1275 cm^{-1} in den mit Alkyl ($-\text{CH}_3$) und Carbonsäure ($-\text{COOH}$) terminierten SAMs. Dieser Peak wird auf den Einbau von Si- CH_x -Gruppen in den Film zurückgeführt [166, 167]. Weiterhin stimmt dieser Befund mit Studien zur Keimbildung von SiO_x -Schichten auf Polyimid- und Polycarbonat-Substraten überein [45]. Si- CH_x -Gruppen können nach zwei verschiedenen Verfahren in die Schicht eingebaut werden: Einerseits führt das molekulare Ätzen der aliphatischen Gruppen zu C_xH_y -Fragmenten, die in der wachsenden SiO_x -Schicht eingebaut werden, andererseits wird die Grenzflächenoxidation und Vernetzung von adsorbierten $\text{SiO}_x(\text{CH}_y)_z$ -Fragmenten, die im Plasmavolumen gebildet werden, durch den weiteren Zufluss von neu entstehenden

Ätzprodukten von der Oberfläche gestört [166, 167]. Der Peak bei 1275 cm^{-1} nimmt jedoch mit zunehmender SiO_x -Schichtdicke ab, welches zusammen mit der höheren Wellenzahlverschiebung des Si-O-Si-Peaks einhergeht. Diese Beobachtung erklärt sich durch das kontinuierliche Ätzen der Kohlenstoffspezies im sauerstoffreichen Plasma.

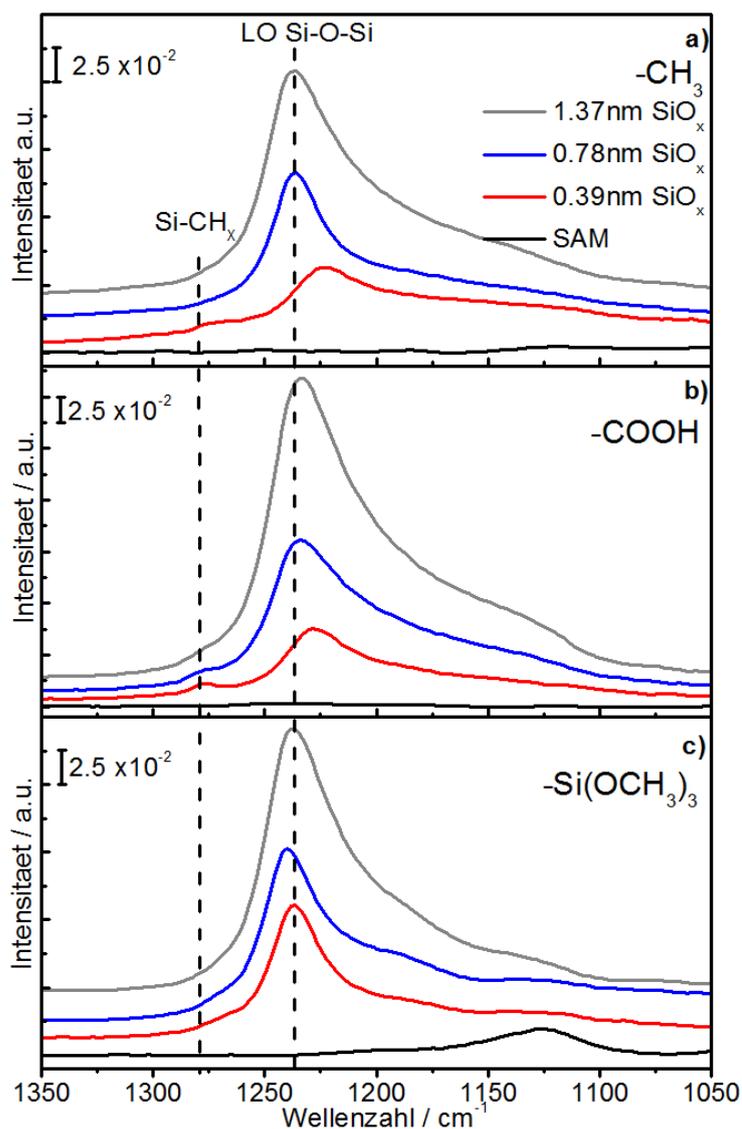


Abbildung 25: PM-IRRAS-Spektren im Bereich von 1350 cm^{-1} bis 1050 cm^{-1} . (a) Undecanthiol (b) 11-Mercapto-1-undecansäure (c) 11-Mercaptoundecyltrimethoxysilan für verschiedene SiO_x -Dicken [1].

Im Fall der $(-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ -terminierten Monolage verschwindet der SiO-C-Peak bei 1120 cm^{-1} und der Si-O-Si-Peak bei 1236 cm^{-1} erscheint bereits bei einer Schichtdicke von 0.39 nm . Dieser Befund zeigt, dass während des Keimbildungsprozesses die Si-OCH₃-Gruppen direkt in Si-O-Si umgewandelt werden, was zur Bildung eines SiO_x-Netzwerks führt, das stark an den zugrundeliegende Trimethoxysilan-SAM gebunden ist. Wie in den Abbildung 25 und Abbildung 26a gezeigt, und im Gegensatz zum Verhalten der Schichten mit einer Alkyl- oder Carboxyl-Terminierung, bleibt die Position des Peaks ab den ersten Abscheidungsstufen konstant bei 1238 cm^{-1} .

In Abbildung 26b ist ein nahezu linearer Anstieg der Si-O-Si-Peakintensität für die mit -COOH und -CH₃ terminierten Oberflächen zu beobachten. Dieses Verhalten stimmt mit früheren Beobachtungen überein, die einen Schicht-für-Schicht-Mechanismus in frühen Stadien des SiO_x-Wachstums aufgrund der zunehmenden Oberflächenenergie des Polymersubstrats während des Plasmaprozesses vorschlugen [35, 45, 53]. Bei der mit $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ terminierten Oberfläche wird das Wachstum der SiO_x-Schicht nicht nur durch den Oxidations-/Abscheidungsprozess des Vorläufers (HMDSO) induziert, sondern auch durch die Oxidation der nicht hydrolysierte Methoxygruppen an der Oberfläche. Dies führt zu einer erhöhten Peakintensität für die 0.39 nm SiO_x-Schicht. Die beobachtete geringfügige Variation in der Entwicklung der Peakintensitäten als Funktion des Oberflächenabschlusses könnte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass jeder Probensatz in einem separaten Chargenverfahren beschichtet wurde.

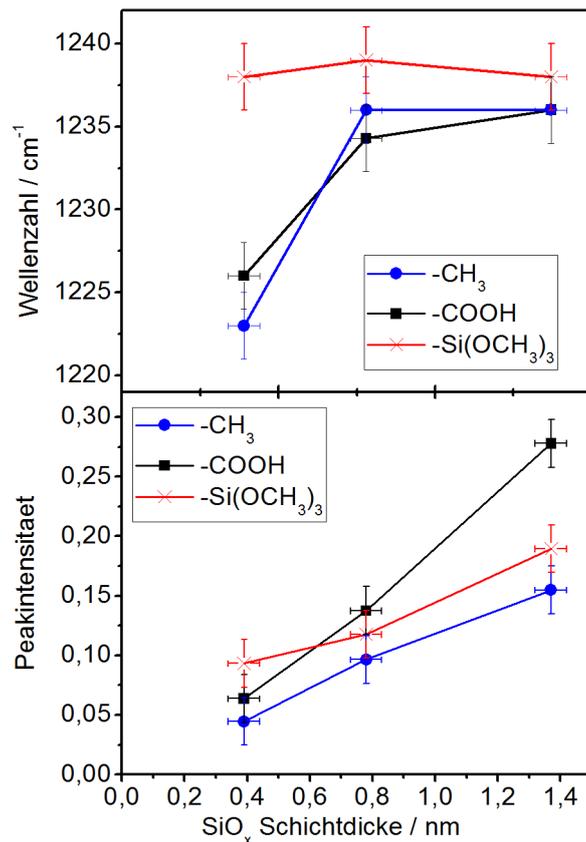


Abbildung 26: (a) Vergleich der maximalen Peakposition des LO-Si-O-Si-Peaks für verschiedene Substrate und der SiO_x-Filmdicke; (b) Vergleich der entsprechenden Entwicklung der Si-O-Si-Peakintensität [1].

5.1.5 Elektrochemische Untersuchung der dünnen Schichten

5.1.5.1 Zyklovoltammetrie

Abbildung 27 zeigt die Zyklovoltammetrie-Messungen von Ferricyanid auf den untersuchten Substraten vor der Abscheidung von SiO_x, einschließlich einer Referenzmessung, die auf einem mit einem bloßen goldbeschichteten Siliziumwafer durchgeführt wurde. Es wird erwartet, dass das Vorhandensein einer gut angeordneten, fehlerfreien organischen Monoschicht den Redoxstrom auf der Au-Elektrode drastisch reduziert [168]. Dieser Barriereeffekt ist deutlich bei den Alkyl (-CH₃-), Carboxyl (-COOH)- und Trimethoxysilan (Si(OCH₃)₃)-terminierten SAMs zu beobachten. Basierend auf der Reduktion des Redoxpeaks kann die Defektfläche berechnet werden. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass Ferricyanid inklusive Hydrathülle

einen Durchmesser von 0.95 nm hat [169, 170], was die Analyse auf Defekte mit einem Durchmesser begrenzt, der größer als eben dieser Wert ist. Für die nur mit SAM bedeckten Au-Oberflächen werden keine klaren Redoxpeaks von Ferricyanid beobachtet, was darauf hinweist, dass die Defekte kleiner als 0.95 nm sind, oder dass die entsprechende Defektfläche extrem klein ist ($\ll 1\%$ der gemessenen Fläche). Abbildung 28 zeigt die Zyklovoltammetrie-Kurven der untersuchten Proben nach der SiO_x -Plasmaabscheidung. In Übereinstimmung mit den PM-IRRAS-Daten wird eine deutliche Abhängigkeit der Redoxpeakgröße, und somit von der Defektfläche, von der chemischen Terminierung der Oberfläche beobachtet. Für die SiO_x -Schichten, die auf $-\text{CH}_3$ - oder $-\text{COOH}$ -terminierten SAMs abgeschieden worden sind, sind die resultierenden Redoxströme deutlich größer als die für die reinen Monolagen des Moleküls. Mit zunehmender SiO_x -Schichtdicke nimmt die Defektdichte ab, bleibt jedoch deutlich höher als bei den reinen SAM-beschichteten Substraten. Die effektive Defektfläche pro mm^2 innerhalb des Films kann durch das Integrieren der Fläche unter dem Redoxpeak von Ferricyanid quantifiziert werden [171]. Dabei wird gemäß der folgenden Gleichung eine pure Goldbeschichtung als Referenz verwendet. Der Defektbereich ist gegeben durch:

$$A_{\text{defekt}}(\%) = 100 - 100 \cdot \frac{i_{\text{SiO}_x/\text{SAM}/\text{Au}}}{i_{\text{Au}}}$$

$$A_{\text{defekt}}(\text{mm}^2) = A_{\text{defekt}}(\%) \cdot 1 \text{ mm}^2$$

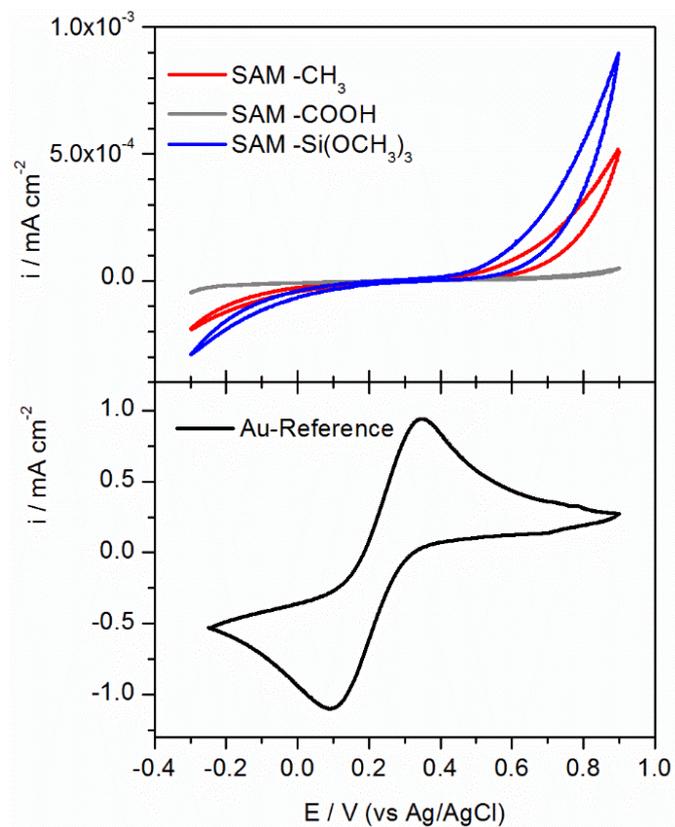


Abbildung 27: Oberes Diagramm: CV-Daten, die den drei verschiedenen SAMs entsprechen; Undecanthiol (-CH₃), 11-Mercapto-1-undecansäure (-COOH), 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan (-Si(OCH₃)₃) Unteres Diagramm: CV-Kurve auf einem goldbeschichtetem Substrat als Referenz [1].

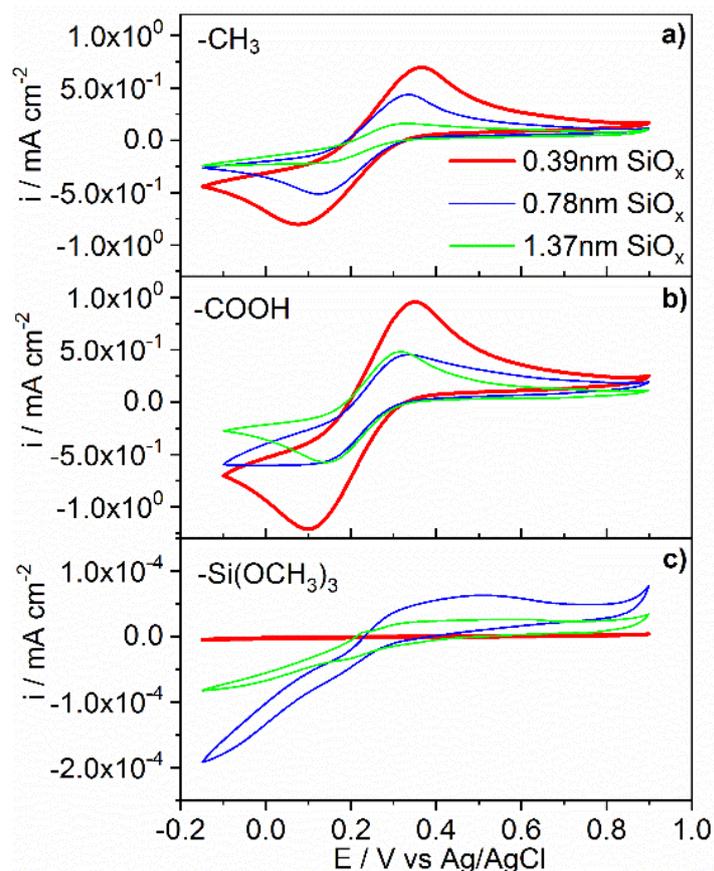


Abbildung 28: CV-Daten von a) Undecanthiol (-CH₃), b) 11-Mercapto-1-undecansäure (-COOH), c) 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan (-Si(OCH₃)₃) 11-Mercapto-1-undecyltrime-thoxysilan nach Plasmaabscheidung von Siliziumoxid mit unterschiedlicher Filmdicke [1].

In Abbildung 29 sind die berechneten effektiven Defektbereiche für die reinen Monolagen gleich Null (kein Redoxpeak und somit keine Defektfläche). Nach der Abscheidung von 0.39 nm SiO_x wurde eine signifikante Zunahme der Defektfläche auf eine Größenordnung von 73.4% für die Alkyl-terminierten und von 98.2% für die Carboxyl-terminierten Oberflächen beobachtet. Mit zunehmender Schichtdicke wird die effektive Defektfläche wieder verringert. Da die reale Oberfläche vor der Abscheidung der Monolage nicht gemessen werden konnte, liegt der Fehler bezüglich der Defektfläche im Bereich von etwa 10%. Die Ergebnisse zeigen qualitativ, dass die Keimbildung an selbstorganisierten Monolagen mit einer Alkyl- oder Carboxyl-Terminierung zu stark defekten Strukturen führt, die aus restlichen Kohlenwasserstofffragmenten und SiO_x-Adsorbaten bestehen. Im Gegensatz dazu ist

für die mit $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ terminierte Monolage nach der SiO_x -Abscheidung die Defektfläche nur geringfügig höher als für die reine Monolage vor der Abscheidung. Die berechneten Defektflächen betragen 0.0% (0.39 nm SiO_x), 5.7% (0.78 nm SiO_x) und 2.6% (1.37 nm SiO_x). Innerhalb des untersuchten Bereichs der Schichtdickenwerte wird kein klarer Trend beobachtet, der auf eine weitere Verringerung der Defektfläche hinweist. Diese Beobachtung stimmt hervorragend mit den PM-IRRAS-Ergebnissen überein, die selbst bei sehr geringer Filmdicke auf eine hochvernetzte SiO_x -Schicht hinweisen. Dies deutet an, dass die während der Keimbildung gebildeten Defekte das weitere Wachstum der SiO_x -Schicht weiterhin beeinflussen [172–174].

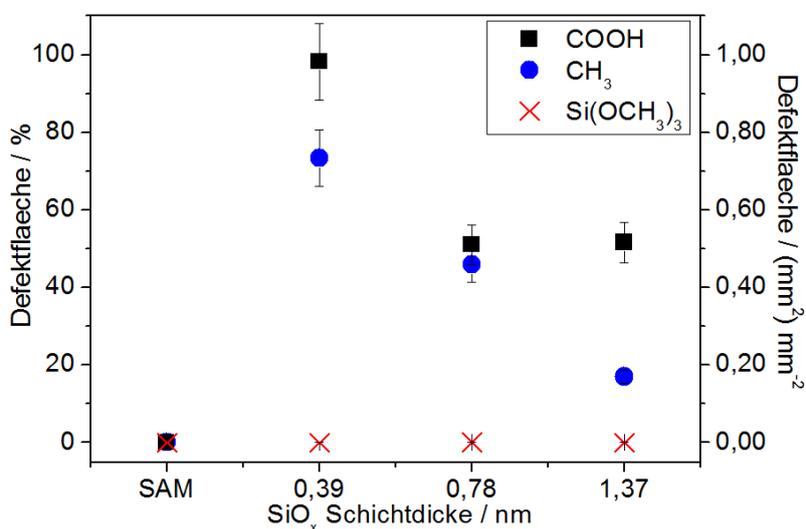


Abbildung 29: Berechnete Defektfläche (in% (linke y-Achse) und in mm^2/mm^2 makroskopischer Fläche (rechte y-Achse)) als Funktion der abgeschiedenen SiO_x -Schichtdicke [1].

5.1.6 Mikroskopische Untersuchungen an dünnen Schichten

5.1.6.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Entwicklung der SiO_x -Oberflächenmorphologie während der Erhöhung der Schichtdicke als Funktion der chemischen Terminierungen des Substrats kann zusätzlich durch die Rasterkraftmikroskopie untersucht werden. Die topografischen Untersuchungen der Proben im $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ Maßstab sind in Abbildung 30 zu sehen.

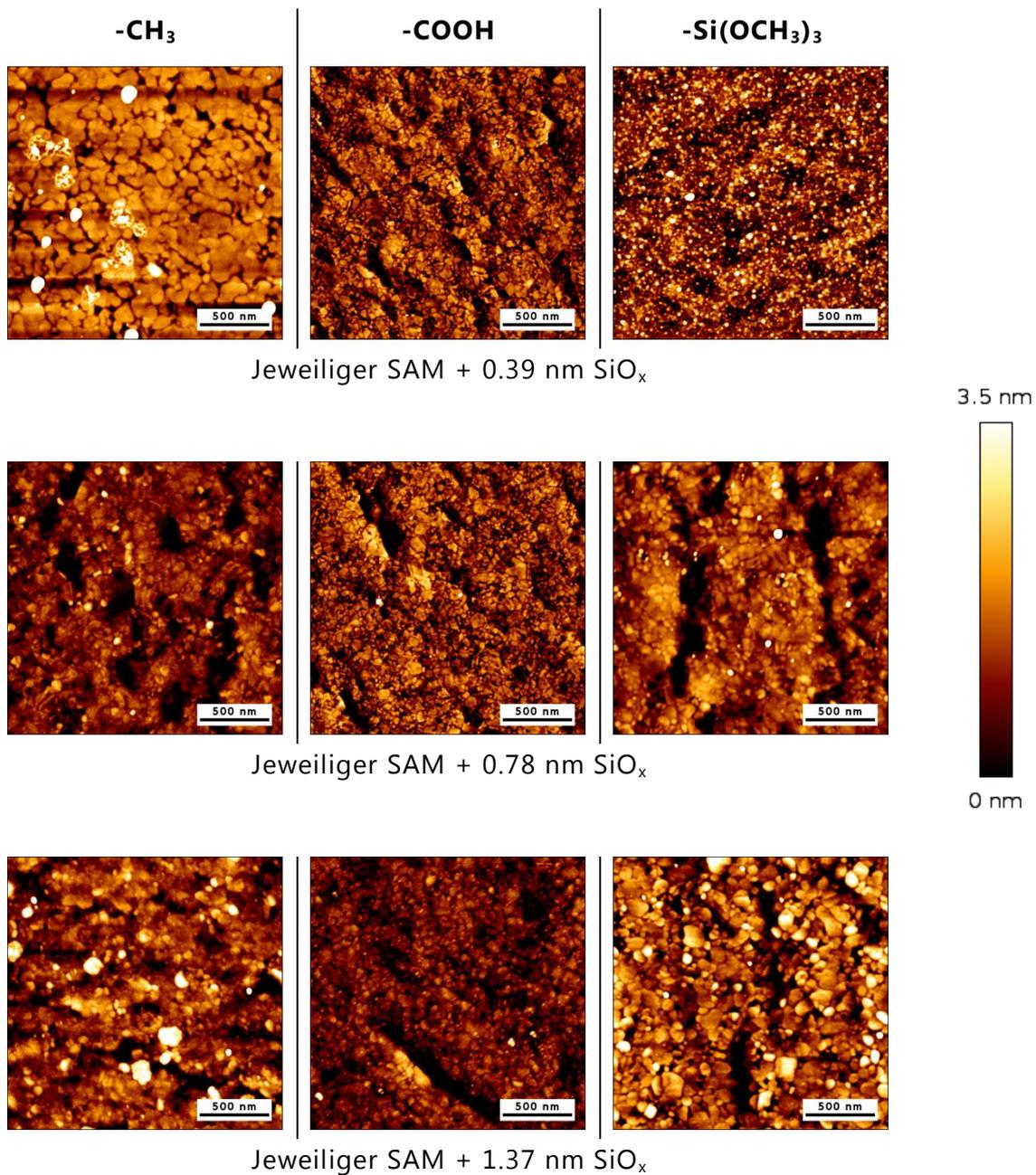


Abbildung 30: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen terminierten Monolagen nach der Abscheidung von Siliziumoxid unterschiedlicher Schichtdicke

Die räumlich-zeitliche Entwicklung der Oberflächenmorphologie einer wachsenden Schicht kann durch die Leistungsspektraldichte beziehungsweise den Strukturfaktor S [175] beschrieben werden, der in seiner eindimensionalen Form gegeben ist durch

$$S(k, t) = \langle \hat{h}(k, t) \hat{h}(k, t) \rangle$$

wobei $\hat{h}(k, t)$ die Fourier-Transformation der Oberflächenhöhenfunktion $h(r, t)$ und der Raumfrequenz k ist. In der klassischen Family-Vicsek-Skalierung [176] folgt der Strukturfaktor der Beziehung

$$S(k, t) = k^{2\alpha+1} s\left(kt^{\frac{1}{z}}\right)$$

mit der Skalierungsfunktion

$$s(u) \sim \begin{cases} \text{const.} & \text{if } u \gg 1, \\ u^{2\alpha+1} & \text{if } u \ll 1 \end{cases}$$

Hier wird α als Rauheitsexponent, z als dynamischer Exponent und $\beta = \alpha / z$ als Wachstumsexponent bezeichnet. Aus den AFM-Bildern wurden somit 1D-Strukturfaktorkurven entlang der schnellen Scanrichtung berechnet. Um den Einfluss von Messartefakten zu minimieren, wurden die $S(k)$ -Kurven über zwei AFM-Bilder der Größe 500 nm x 500 nm gemittelt, die an verschiedenen Positionen auf der Oberfläche aufgenommen wurden. Abbildung 31 zeigt die AFM-Strukturfaktoren nach der SiO_x -Plasmaabscheidung für unterschiedliche Schichtdicken auf den drei verschiedenen terminierten selbstorganisierten Monolagen. Für alle Proben werden sehr ähnliche Strukturfaktorkurven erhalten. Im Allgemeinen wird ein intermediäres Skalierungsregime bei $0.1 \text{ nm}^{-1} < k < 1 \text{ nm}^{-1}$ erreicht sowie die Sättigung des Strukturfaktors bei niedrigen k -Werten beobachtet.

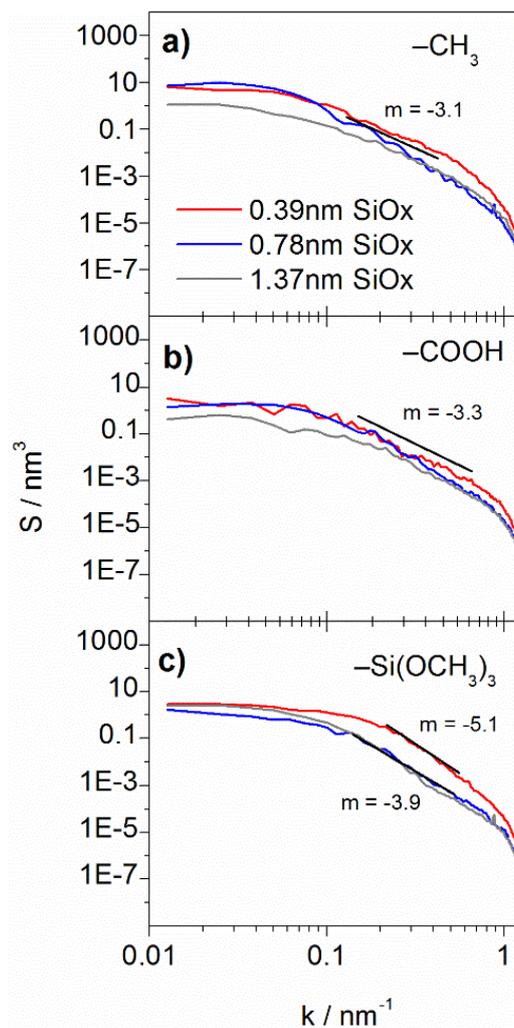


Abbildung 31: Strukturfaktorkurven für die SiO_x -abgeschiedenen Proben mit unterschiedlicher SAM-Terminierung von a) Undecanthiol b) 11-Mercapto-1-undecansäure c) 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan [1].

In Abbildung 31a sind Strukturfaktorkurven für das Undecanthiol für die drei verschiedenen SiO_x -Schichtdicken dargestellt. Mit zunehmender Abscheidungsdicke verschiebt sich die Kurve zu einem niedrigeren S-Wert, was auf eine Glättung der Oberflächentopographie hinweist, die sich aus dem darunterliegenden Goldfilm ergibt. Im mittlere Skalierungsregime wird eine Steigung m der Strukturfaktorkurven (im log-log-Diagramm) von -3.1 erhalten, welche einem Rauheitsexponenten $\alpha \sim 1$ entspricht. Dieser gemessene Rauheitsexponent stimmt mit dem erhaltenen Exponenten für die lineare Molekularstrahlepitaxie (MBE) -Gleichung, die einen diffusionsgetriebenen Wachstumsmechanismus charakterisiert, ziemlich gut überein [177]. Ein ähnliches

Verhalten wird für die Messungen der Probe mit der 11-Mercapto-1-undecan-Säure Terminierung beobachtet (Abbildung 31b). Im Fall einer 11-Mercapto-1-trimethoxysilan-Monolage (Abbildung 31c) ist die Glättung bei niedrigen k -Werten jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den beiden anderen selbstorganisierten Monolagen, wohingegen eine signifikante Glättung im mittleren Skalierungsregime beobachtet wird. Diese wird begleitet von einer Änderung der Steigung m von anfänglich -5.1 (entsprechend einem Rauheitsexponenten $\alpha \sim 2$) auf -3.9 nach Abscheidung von 1.37 nm SiO_x . Solche großen Rauheitsexponenten sind typischerweise mit einer „super-roughening“ verbunden (Oberflächen mit einem globalen Rauheitsexponenten der größer oder gleich einem Rauheitsexponenten ist, bei dem lokale und globale Grenzflächenbreiten unterschiedlich mit den Skalierungsexponenten skalieren) [175]. Diese Unterschiede in den Strukturfaktorkurven sind ein Hinweis auf einen unterschiedlichen Wachstumsmodus der SiO_x -Schichten auf einem mit $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ terminierten SAM, der erheblich vom diffusionskontrollierten Wachstum auf den mit Alkyl- oder Carboxyl-Terminierten SAMs abweicht.

5.1.7 Schlussfolgerungen

SiO_x -Dünnschichten mit einer Dicke von weniger als zwei Nanometern wurden auf goldbeschichtete Siliziumwafer als Substrate abgeschieden. Diese wurden mit verschiedenen selbstorganisierten Organothiold-Monolagen bedeckt, um den Einfluss der Oberflächenchemie auf die Keimbildung und die anfänglichen Wachstumsstadien von im Plasma abgeschiedenen SiO_x -Schichten zu untersuchen. Wie mittels PM-IRRAS gezeigt, wurden SAMs mit $-\text{CH}_3$ - oder $-\text{COOH}$ -Terminierungen sofort durch den Plasmaprozess zerstört. Das auf diesen Modellsubstraten gewachsene ultradünne SiO_x zeigte eine hohe Defektdichte, was durch die Entwicklung des LO-Schwingungsmodus (Si-O-Si) und der elektrochemisch bestimmten effektiven Defektfläche bestätigt wurde. Die hohe Defektdichte wird auf den Einbau oxidierter aliphatischer Fragmente in das

SiO_x-Netzwerk und/oder die Verschlechterung der plasmainduzierten Vernetzung adsorbierter HMDSO-Fragmente zurückgeführt.

Im Gegensatz dazu führte die Abscheidung auf den mit Si(OCH₃)₃ terminierten Oberflächen zur sofortigen Bildung eines hochvernetzten Si-O-Si-Netzwerks und zur teilweisen Erhaltung der selbstorganisierten Monolage, wie durch PM-IRRAS bestätigt. Die Zyklovoltammetrie bestätigte die Erhaltung der Barriereigenschaften der Monolage in Kombination mit der ultradünnen SiO_x-Schicht für den Fall mit dem Si(OCH₃)₃-terminiertem SAM. Die Auswertung der von Rasterkraftmikroskopie erhaltenen RMS-Werte bestätigte die Änderung des Keimbildungsprozesses, wenn die organische Oberfläche mit einer Trimethoxysilan-Gruppe terminiert wurde.

Zusammenfassend zeigen die spektroskopischen und elektrochemischen Ergebnisse, dass Defekte, die während der Keimbildungsphase gebildet wurden, das Erreichen wirksamer Barriereigenschaften bei sehr niedrigen Schichtdickenwerten verhindern. Wir haben festgestellt, dass das Plasmaätzen der aliphatischen selbstorganisierten Monolagen während des Wachstums der SiO_x-Schicht zu einer hohen Mobilität und einer behinderten Vernetzung adsorbierter und oxidierter HMDSO-Fragmente führt. Im Gegensatz dazu führt die Si(OCH₃)₃-Terminierung zur Adsorption und Bindung von HMDSO-Fragmenten auf einer Si-O-terminierten Oberfläche, wodurch verbesserte Barriereigenschaften und weniger Grenzflächendefekte selbst bei sehr niedrigen Filmdickenwerten induziert werden.

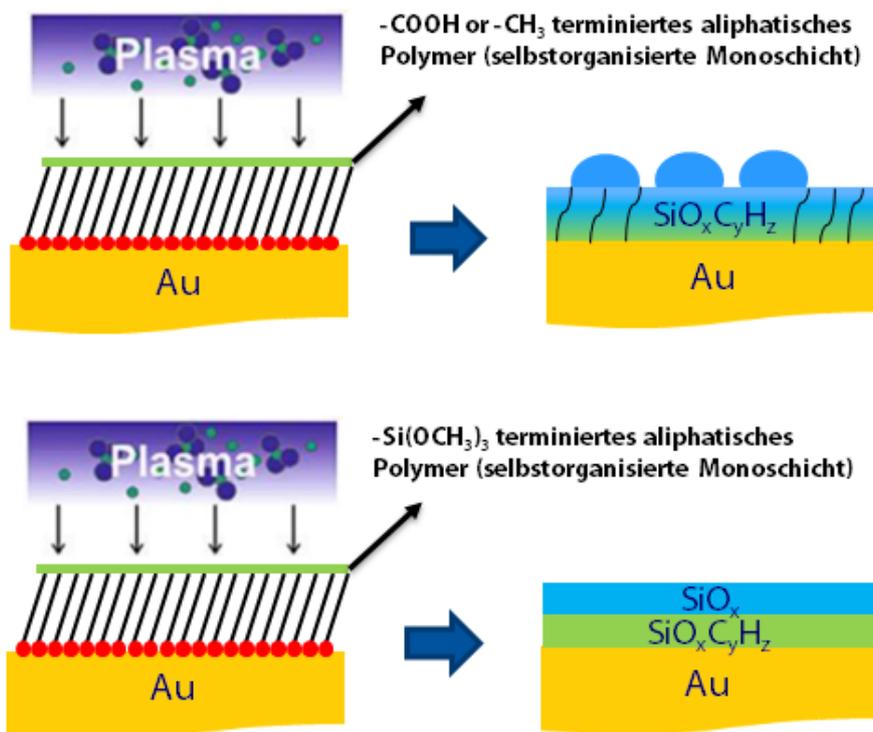


Abbildung 32: Für $-COOH$ und $-CH_3$ -terminierte SAMs kommt es zur teilweisen Zerstörung, einer hohen Oberflächenmobilität der Ätzprodukte, was dadurch zu einer hohen Mobilität der SiO_x -Fragmente und damit zu einem körnigen Wachstum mit hoher Defektdichte führt. Im Gegensatz dazu bilden $-Si(OCH_3)_3$ -terminierte SAMs eine $Si-O-Si$ -Monoschicht und stellen eine starke und stabile Bindung zu den Plasmafragmenten her, was zu einer dichten $Si-O-Si$ -Struktur führt. Die Oberflächenmobilität ist stark reduziert, was ein kontinuierliches Filmwachstum mit sehr geringer Defektdichte fördert [1].

5.2 Adhäsion von im Plasma abgeschiedenen Siliziumoxid- Barrierschichten auf mit PDMS angereichertes Polypropylen

Die ersten Stufen des Filmwachstums von im Plasma abgeschiedenem SiO_x auf Polypropylen wurden in einer früheren Arbeit [34] durch eine Kombination von Echtzeit-QCM und In-Vacuo-FT-IRRAS untersucht. Hierbei konnte von Dietrich und Hoppe gezeigt werden, dass es bei der Abscheidung von Siliziumoxid über einen PECVD-Prozess zu drei differenzierte Wachstumsregimen kommt: Befindet sich die Schichtdicke des Siliziumoxides noch unter 4 nm, so kommt es nur zur Prävalenz des Polypropylen-Ätzens. Der Einbau von Si-O-C-Fragmenten in das sich aufbauende SiO_x konnte durch die Verbreiterung des FTIR-Peaks bei 1238 cm^{-1} gezeigt werden. Diese gemischte Zwischenschicht schien eine kontinuierliche, aber fehlerreiche Struktur gehabt zu haben. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen des abgeschiedenen Films in diesem Stadium des Filmwachstums zeigten die Bildung eines kontinuierlichen Films, der jedoch eine große Anzahl nanoskopischer Defekte enthielt. Im weiteren Verlauf der Abscheidung wurde eine zweite Stufe zwischen 4 nm und einer sogenannten kritischen Dicke von etwa 10 nm beobachtet. Dieses Stadium wird eindeutig von der SiO_x -Abscheidung dominiert, aber das Ätzen des Substrats ist immer noch sichtbar. Die IRRAS-Spektren zeigten, dass der SiO_x -Film noch nicht vollständig vernetzt ist, was mit der Hypothese übereinstimmt, dass das Ätzen des zugrundeliegenden Polypropylens durch noch offene Nanodefekte erfolgt. Die anschließende Siliziumoxid-Wachstumsstufe beginnt ab einer Schichtdicke von ca. 10 nm. In diesem Regime wird kein weiteres Ätzen des Substrats beobachtet. Das Wachstum wird vollständig von der Abscheidung vollständig vernetzter anorganischer SiO_x -Schichten dominiert. Zur Verhinderung des Ätzprozesses gibt es verschiedene Möglichkeiten, wobei eine davon die Oberflächenfunktionalisierung des Polymersubstrates darstellt. Es sind verschiedene Ansätze zur Oberflächenfunktionalisierung von Polymeren bekannt. Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz ist der Einbau kleiner Mengen von Polydimethylsiloxan (PDMS) in die

Polymermasse aus Polypropylen (PP). Polydimethylsiloxan hat eine geringere Oberflächenenergie als Polypropylen, verhält sich wie ein Tensid und segregiert somit zum Oberflächenbereich. Auf thermodynamischer Basis neigen Materialien, die in einer Mischung vorhanden sind, dazu, sich so zu orientieren, dass die resultierende Oberfläche des Systems eine minimierte Energie aufweist. Wenn ein Molekül Gruppen mit unterschiedlichen Oberflächenenergien enthält, wird eine molekulare Umlagerung oder Entmischung der Komponente mit kleinerer Oberflächenenergie hin zur Oberfläche erreicht. In einem Blockcopolymer, dessen Segmente sich in der Oberflächenenergie unterscheiden, orientieren sich die Blocksegmente mit geringerer Oberflächenenergie zur Oberfläche [178]. Durch den Einbau nur geringer Mengen Polydimethylsiloxan werden nur die Eigenschaften des Oberflächenbereichs verändert und die Bulk-Eigenschaften des Polymers bleiben unverändert [179–181]. Die signifikante Trennung von Polydimethylsiloxan in verschiedenen Polymermischungen wie Polyethylen, Polypropylen, Polyimid und Polyurethanen wurde von Matienzo et al. [182] und Spanos et al. [181] untersucht. Darüber hinaus fanden Toth et al. [183] und Hillborg et al. [184, 185] heraus, dass nicht oxidiertes Polydimethylsiloxan mit einer niedrigen Molmasse die Möglichkeit hat, durch Defekte in einer siliziumdioxidähnlichen Oberflächenschicht zu diffundieren. Weiterhin gaben sie an, dass der Aufbau und der Bruch von siliziumdioxidartigen Oberflächenschichten den Transport von Spezies mit niedriger Molmasse zur Oberfläche beeinflusst. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Oberflächenfunktionalisierung von spritzgegossenem Polypropylen. Wir zeigen, wie die Oberflächenfunktionalisierung des Polypropylens unter Benutzung von Polydimethylsiloxan verwendet werden kann, um eine mit Silizium angereicherte Polypropylen-Oberfläche zu erzeugen, auf der die Haftung von SiO_x verbessert wird, ohne dass eine Zwischenschicht abgeschieden werden und ohne dass eine Plasma-Vorfunktionalisierung erfolgen muss.

5.2.1 Herstellung von PP- und PP/PDMS-Substraten

Die Herstellung von Polypropylen-Zugstäben erfolgte im Spritzgussverfahren. Dazu wurde ein Polypropylengranulat in der Plastifiziereinheit einer Spritzgussvorrichtung geschmolzen, aus dem anschließend Zugstäbe unter definierten Spritzbedingungen hergestellt wurden. INEOS 100-CA50-Polypropylen von der Biesterfeld Plastic GmbH, Deutschland (ein Homopolymer mit hoher Fließgeschwindigkeit, das für das Hochgeschwindigkeits-Spritzgießen ausgelegt ist) wurde wie erhalten verwendet. Aus diesem wurden Standard-ASTM-Zugstabproben unter Verwendung einer HAAKE MiniJet Pro-Spritzgießmaschine (Thermo Fischer Scientific, Massachusetts, USA) geformt (siehe Abbildung 33). Das Formen wurde bei einer Schmelztemperatur von 190°C unter Einspritzdrücken von 7251 psi für 4 Sekunden und einem Haltedruck von 4351 psi für 2 Sekunden durchgeführt. Neben reinen Polypropylen-Proben wurden auch Zugstäbe aus einer Mischung aus Polypropylen/Polydimethylsiloxan (PP/PDMS) hergestellt. Zu diesem Zweck wurde das Polypropylen-Granulat vor dem Spritzgießen mit 5 Gewichtsanteilen (M-%) Polydimethylsiloxan (Gelest Inc., Morrisville, USA) gemischt. Vor der Plasmaabscheidung wurden die Zugstäbe mit Isopropylalkohol gereinigt, um jegliche Verunreinigungen aus dem Prozess zu entfernen.

Die durch AFM gemessene RMS-Rauheit betrug 10,05 nm für den reinen Polypropylen-Zugstab und 11,18 nm für den Polypropylen-/Polydimethylsiloxan-Zugstab. Die Charakterisierung der molekularen Oberfläche vor und nach der Abscheidung der SiO_x-Beschichtung erfolgte durch XPS, ATR und ToF-SIMS sowohl auf den reinen Polypropylen- als auch auf den Polypropylen-/Polydimethylsiloxan-Zugstäben.



Abbildung 33: Polypropylen-Zugstab, hergestellt mittels Spritzguss

5.2.2 Plasmaabscheidung von SiO_x

Die Abscheidung von SiO_x-Barrierefilmen wurde unter Verwendung des in der Theorie beschriebenen Mikrowellenplasmaprozesses (siehe Kapitel 4.1 PECVD-Plasmakammer) am AEPT der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt [15, 38, 89]. Die verwendeten Plasmaabscheidungsbedingungen waren dabei wie folgt: die Mikrowellenleistung ($f = 2.45 \text{ GHz}$, 1500 W) wurde mittels einer veränderten Plasmaleitungsantenne mit einer maximalen Leistung von $P_{cw} = 2 \text{ kW}$ im gepulsten Modus mit einem Arbeitszyklus von 10.8% (4 ms eingeschaltetem Puls, 37 ms ausgeschaltetem Puls) koaxial angewandt. Eine Beimischung von Sauerstoff und Hexamethyldisiloxan (HMDSO) mit einem O₂:HMDSO-Verhältnis von 200:1 wurde verwendet. Diese Bedingungen, die einer Substratfluenz von atomarem Sauerstoff von etwa $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ entsprechen, führen zur Abscheidung von anorganischen SiO_x-Beschichtungen mit guter Qualität [38]. Die Dicke des auf den Polypropylen-Stäben abgeschiedenen SiO_x (15 nm) wurde gemäß vorheriger Kalibrierung der Beschichtungsdicke, die durch „Stylus“-Profilometrie auf flachen Si-Wafern durchgeführt wurde, ermittelt.

Zu Vergleichszwecken wurden einige Polypropylen-Oberflächen für kurze Zeit (10 s) in einem reinen gepulsten Sauerstoffplasma (200 sccm O₂, 1500 W, 25 Pa, 4 ms / 40 ms Ein-/Aus-Zeit) vorbehandelt.

5.2.3 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Die Fourier-Transformierte (FT) abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopische (ATR-IR) Untersuchung der Proben erfolgte wie unter Kapitel 4.6.3 beschrieben.

5.2.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) der oberflächennahen Region wurde unter Verwendung eines Omicron ESCA+ -Systems (Omicron NanoTechnology GmbH) mit den in Kapitel 4.3 „Röntgen-Photoelektronenspektroskopie“ beschriebenen Prozessparametern durchgeführt. Dabei wurden

folgende Durchgangsenergien genutzt: Oberflächenspektrum: 100 eV; Elementspektren: 20 eV. Der TOA der detektierten Photoelektronen wurde auf 30° in Bezug auf die Oberflächenebene eingestellt. Die Bindungsenergieskala (BE) wurde durch Fixieren der Position der entsprechenden C1s-Peaks aus den aliphatischen Ketten bei 285.0 eV bestimmt. Die Peakanpassung, Peakmodellierung und Datenanalyse wurden entsprechend den Beschreibungen in Kapitel 4.3 mit der CASA-XPS-Software durchgeführt.

5.2.5 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (TOF-SIMS)

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopischen (TOF-SIMS) Untersuchungen wurden wie unter Kapitel 4.7 beschrieben am Center für Nanointegration in Duisburg-Essen unter Verwendung eines TOF-SIMS V-Instruments (Ion-TOF GmbH, Münster, Deutschland) mit einem "Dual Beam Depth Profiling" durchgeführt. Weiterhin erfolgte die Tiefenkalibrierung der Silizium-haltigen Schichten durch das Messen eines 5 nm dicken SiO_x-Films, der auf einem PP/PDMS-Stab abgeschieden wurde. Das Tiefenprofil dieser Probe wurde verwendet, um die Dicke des oberflächlichen silizium-reichen Bereichs in den PP/PDMS-Substraten grob abzuschätzen.

5.2.6 Zug- und Adhäsionstests

Die Adhäsion beziehungsweise die Haftfestigkeit zwischen dem Polypropylen-Substrat und der abgeschiedenen SiO_x-Schicht wurde gemäß ISO 4624 und DIN EN 15870 mit dem Adhäsionsanalysator LUMiFrac 200 (L.U.M. GmbH, Berlin, Deutschland) bestimmt. Dabei wurde der Kupferteststempel mit einer definierten Testfläche von 7 mm Durchmesser auf die beschichtete Seite der Probenkörper geklebt. Eine Zentrifuge beschleunigte den Kupferstempel mit einer Erhöhung der Zentrifugalkraft um 5 N s⁻¹. Die Adhäsion wurde analysiert, indem die Bindungskraft auf den Bruchbereich bezogen wurde. Makroskopische Dehnungen wurden mit einem linearen Zugprüfgerät der Kamrath & Weiß GmbH (Dortmund, Deutschland) gemessen (siehe Abbildung 34) [155, 156]. Die Dehnung wurde entlang der Längsachse bis zu einer Dehnung von 10% durchgeführt.

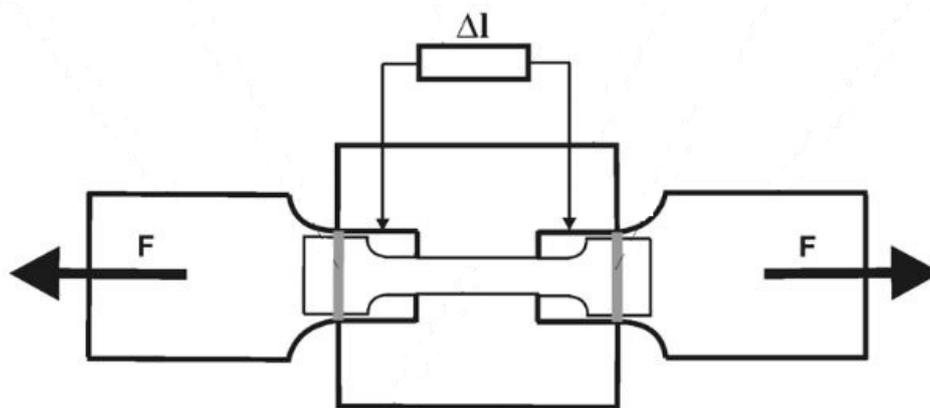


Abbildung 34: Schematischer Aufbau der linearen Zugprüfmaschine nach Kammrath & Weiß GmbH

5.2.7 Feldemitter-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM)

Die Analyse der Oberflächenmorphologie und der induzierten Rissbildung von den Doppelschichtfilmen wurde unter Verwendung eines Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops (FE-REM; Neon 40, Zeiss TechSolution, Deutschland), welches mit einem SE2- und einem InLens-Detektor ausgestattet war, untersucht.

5.2.8 Substratcharakterisierung

Die Stöchiometrie aus der XPS-Charakterisierung aller untersuchten Proben ist in Tabelle 4, die entsprechenden Oberflächenspektren in Abbildung 35, dargestellt.

Tabelle 4: Stöchiometrie und O: Si-Verhältnis der untersuchten Proben, quantifiziert aus den XPS-Elementspektren. (*: Diese Messungen wurde unter einem TOA von 60° durchgeführt)

	C1s (at%)	O1s (at%)	Si2p (at%)	O:Si
PP*	95	5	-	-
PP+15nm SiO_x	22	46	32	1.4
PP/PDMS	70	18	12	1.5
PP/PDMS +15nm SiO_x	35	34	31	1.1

Abgesehen vom Kohlenstoffsignal zeigt das ursprüngliche Polypropylen einen geringen Sauerstoffanteil (5 Atom-%), welcher auf adsorbierte atmosphärische Kohlenstoffablagerungen und auf einen Teil der deklarierten Additivzusammensetzung des verwendeten 100-CA50-PP (zum Beispiel Glycerolmonostearat) zurückzuführen ist. Überraschenderweise steigt die atomare Sauerstoffmenge in der Probe mit der 10-sekündigen Sauerstoff-Plasmavorbehandlung nicht an, was auf die Tatsache zurückführen sein kann, dass die Plasmamodifikation relativ kurz war (10 s) und die XPS-Messungen ex-situ und nach Exposition der Probe an der Luft durchgeführt wurden, sodass die Auswirkungen der Plasmaoxidation durch dieses Procedere maskiert wurde.

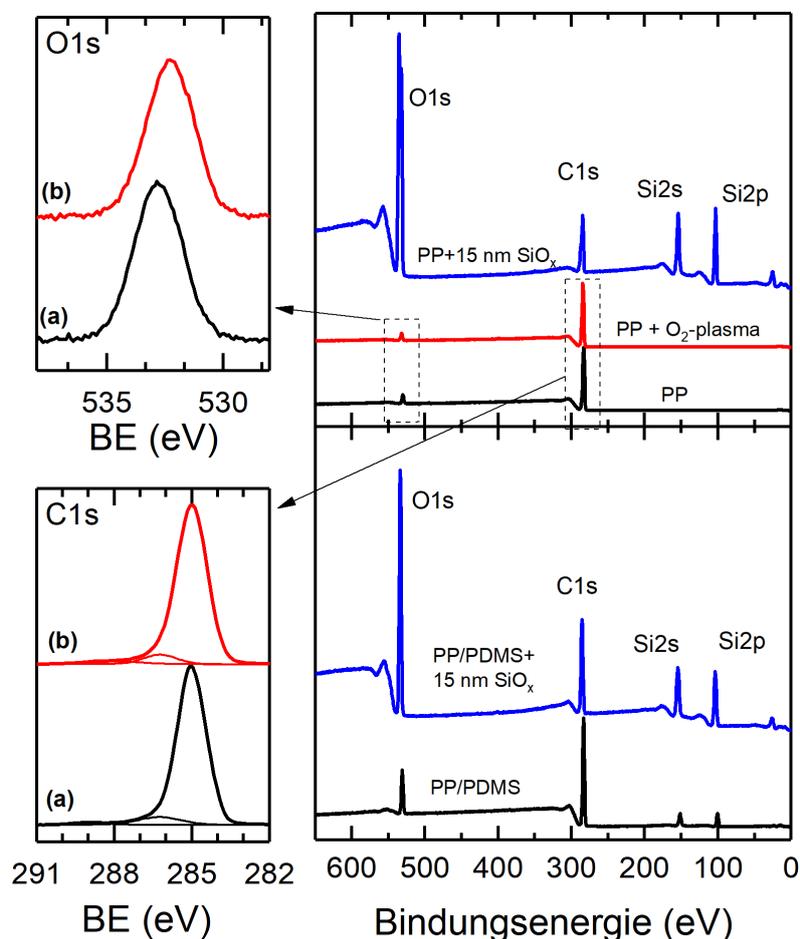


Abbildung 35: XPS-Oberflächenspektren im Bindungsenergie-Bereich zwischen 600 - 0 eV für die untersuchten Proben. Hier ist auch die XPS-Untersuchung einer mit O₂-Plasma behandelten PP-Oberfläche enthalten. Die Spektren wurden auf die Intensität des C1s-Peaks normiert und zum besseren Vergleich vertikal verschoben [2].

Die XPS-Charakterisierung der Polypropylen/Polydimethylsiloxan-Substrate zeigt das Vorkommen einer Siliziumspezies an der Polymeroberfläche. Das theoretische Si:C:O-Verhältnis von PDMS beträgt 1:2:1, was zu einem Verhältnis von 1:76:1 für 5%ige Polydimethylsiloxan-Konzentration führen würde, die homogen im Polypropylen verteilt ist. Das beobachtete Verhältnis beträgt jedoch nur 1:3.9:1.5, was auf eine starke Oberflächenanreicherung des Polydimethylsiloxanes im Vergleich zum erwarteten Massenmischungsverhältnis hinweist. ToF-SIMS Untersuchungen haben gezeigt, dass die Oberflächenanreicherung von Polydimethylsiloxan lediglich innerhalb eines sehr oberflächennahen Volumens (siehe Abbildung 36) und somit signifikant dünner zu sein scheint, als die XPS-Probentiefe (in diesem Fall ungefähr 10 nm). In Abbildung 36 sind die ToF-SIMS-Profile dargestellt, die den Silizium- und Sauerstoff-Atomen eines Polypropylen/Polydimethylsiloxan-Substrats entsprechen. Die Messung zeigt, wie das Silizium nur im oberflächennahen Bereich des PP/PDMS-Verbundwerkstoffs in einer ungefähren Tiefe von 1 nm vorhanden ist.

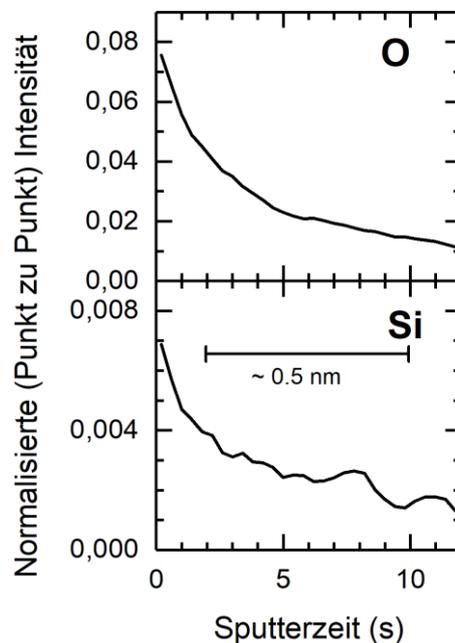


Abbildung 36: ToF-SIMS-Signale von O (16 Da) - und Si (28 Da) -Fragmenten der funktionalisierten PP/PDMS-Oberfläche. Die Tiefenschätzung erfolgte durch Vergleich mit dem Tiefenprofil einer 15 nm dicken SiO_x -Schicht, die auf PP/PDMS abgeschieden wurde (siehe Abbildung 42) [2].

Die ATR-FTIR-Spektren der unbehandelten Polypropylen- und Polypropylen/Polydimethylsiloxan Substrate sind in Abbildung 37 im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} sowie in Abbildung 38 im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} mit den charakteristischen Banden der $-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_3$ -Streckschwingung der Alkylketten dargestellt. Die Zuordnung der in den FTIR-ATR-Spektren beobachteten Banden ist in Tabelle 5 zu sehen. Die signifikantesten Banden des Polypropylen-Substrats befinden sich bei 966 cm^{-1} (CH_3 Schaukel-Deformationsschwingung), 1169 cm^{-1} (CH_3 Schaukel-Deformationsschwingung), 1377 cm^{-1} (CH_3 symmetrische Streckschwingung) und 1454 cm^{-1} (CH_3 asymmetrische Streckschwingung). Die erfolgreiche Implementierung von Polydimethylsiloxan in den Polypropylen-Zugstab zeigt sich im Auftreten zusätzlicher Banden im ATR-Spektrum der PP/PDMS-Probe: Die Si-C Streckschwingung tritt bei 800 cm^{-1} und die δ - (Si-CH_3) Schwingung bei 1259 cm^{-1} auf. Darüber hinaus bestätigen die Si-O-R Streckschwingungen bei 1016 cm^{-1} sowie die Si-O-Si Streckschwingung bei 1097 cm^{-1} die Bildung eines Siloxan-Netzwerks mit einem stark organischen Charakter.

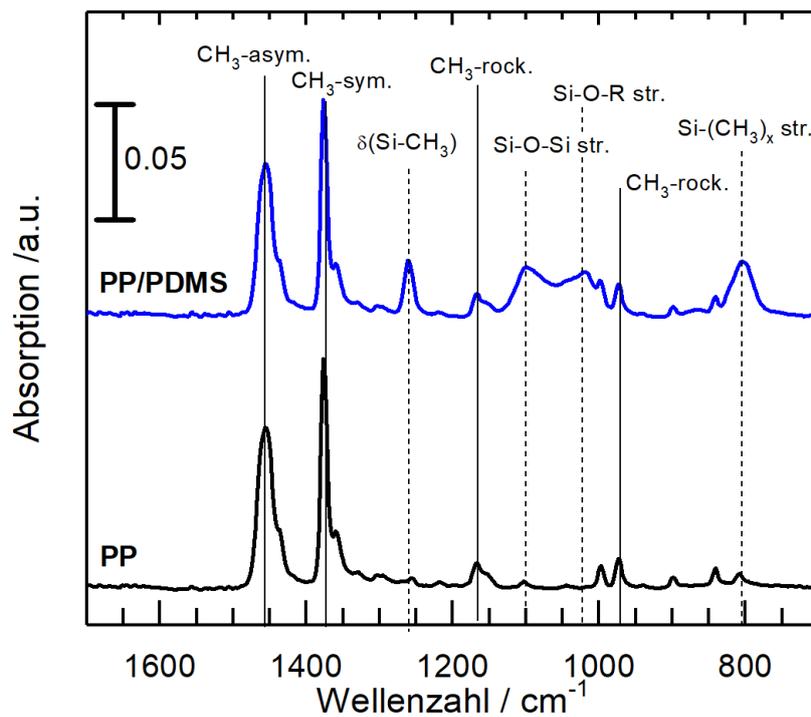


Abbildung 37: ATR-FTIR-Spektren im Bereich von 1700 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} eines Polypropylen-Zugstabes (schwarze Linie) sowie eines PP/PDMS-Zugstabes (blaue Linie). Für diese Spektren war die Referenz eine Messung in Luft. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich vertikal verschoben. Volle vertikale Linien markieren die Positionen charakteristischer PP-Bänder, während gestrichelte vertikale Linien Bänder markieren, die dem PDMS zugeordnet sind [2].

Tabelle 5: Zuordnung der Peakpositionen mit den jeweiligen molekularen Schwingungsmoden in den ATR-IR-Spektren

Peakposition (cm⁻¹)	Molekularer Schwingungsmodus	Referenz
800	Si-(CH ₃) _x Si-C Streckschwingung (PDMS)	[15, 186]
966	CH ₃ Schaukel-Deformationsschwingung	[187]
1016	Si-O-R Streckschwingung (PDMS)	[188, 189]
1074	TO-SiO ₂ asym. Streckschwingung	[163, 190]
1097	Si-O-Si Streckschwingung (PDMS)	[188]
1169	CH ₃ Schaukel-Deformationsschwingung	[187]
1228	LO-SiO ₂ asym. Streckschwingung	[165]
1259	Δ-(Si-CH ₃) PDMS	[191, 192]
1377	CH ₃ sym. Deformationsschwingung	[193]
1454	CH ₃ asym. Deformationsschwingung	[193]
2840	CH ₂ sym. Streckschwingung	[160]
2875	CH ₃ sym. Streckschwingung	[160]
2915	CH ₂ asym. Streckschwingung	[160]
2957	CH ₃ asym. Streckschwingung	[160]

Abbildung 38 zeigt die charakteristischen Banden der Alkylschwingungen im Bereich von 2600 cm⁻¹ bis 3400 cm⁻¹. Das obere Spektrum entspricht hierbei den hergestellten Polypropylen-Zugstäben vor und nach der Beschichtung mit 15 nm Siliziumoxid. Die charakteristische Banden, die den CH₂- und CH₃-Streckschwingungen der Alkylketten zuzuordnen sind, werden im Bereich zwischen 3000 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹ identifiziert

[160]. Bei 2957 cm^{-1} liegt die asymmetrische und bei 2875 cm^{-1} die symmetrische Streckschwingung der CH_3 -Gruppe. Die asymmetrische Streckschwingung der CH_2 -Gruppe ist bei 2915 cm^{-1} , die symmetrische bei 2840 cm^{-1} zu finden. Das untere Spektrum zeigt die Schwingungen des Polypropylen-Zugstabes mit zugesetztem Polydimethylsiloxan, auch hier vor und nach der Beschichtung von 15 nm Siliziumoxid. Hierbei ist kein Unterschied zu den Banden in den Zugstäben ohne Polydimethylsiloxan zu finden.

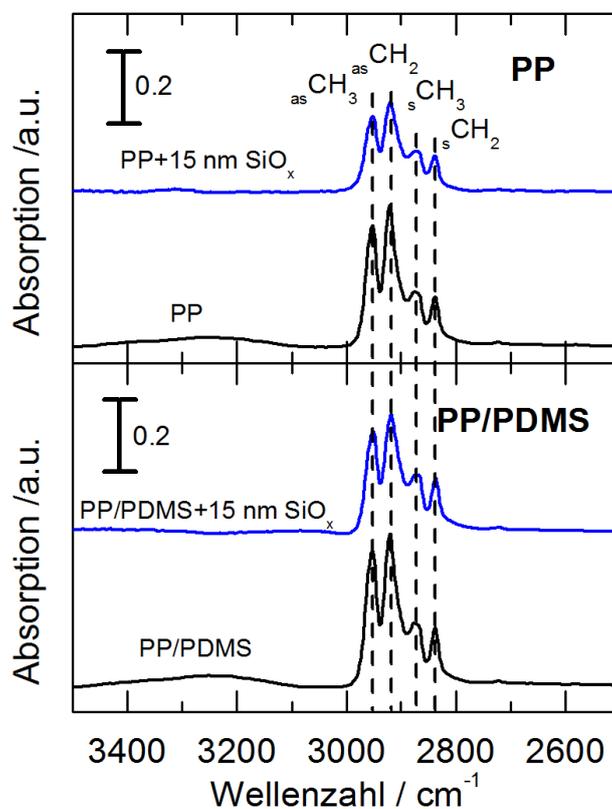


Abbildung 38: ATR-IR-Spektren im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} von SiO_x -beschichteten sowie unbeschichteten PP-Stäben und PP/PDMS-Stäben [2].

5.2.9 Beschichtungscharakterisierung

Die Peaks aus den O1s- und Si2p-Elementspektren der abgeschiedenen SiO_x-Beschichtungen sind in Abbildung 39 gezeigt. Für die mathematische Behandlung der Si2p-Peaks wurden die beiden Komponenten des Spin-Orbit-Dubletts (Si2p_{3/2} und Si2p_{1/2}) berücksichtigt. Der Abstand zwischen den beiden Komponenten wurde auf 0.6 eV festgelegt und das Intensitätsverhältnis 2p_{3/2}:2p_{1/2} betrug 2. Die im folgenden Text angegebenen Bindungsenergiewerte entsprechen der Position der Si2p_{3/2}-Komponente des Dubletts.

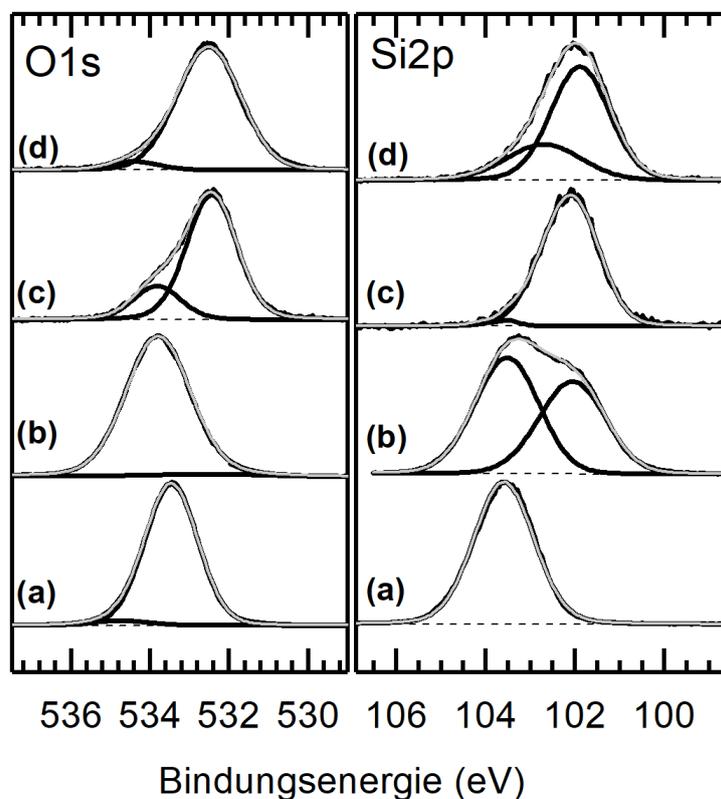


Abbildung 39: XPS-Elementspektren-Peaks von O1s und Si2p. (a) 15 nm SiO_x abgeschieden auf einem PP-Stab, gemessen bei einem Winkel (TOA) von 70 °, (b) 15 nm SiO_x abgeschieden auf einem PP/PDMS-Stab, gemessen bei einem TOA von 70 °; (c) wie (b), gemessen bei einem TOA von 30 °, (d) ursprüngliche PP/PDMS-Staboberfläche, gemessen bei einer TOA von 70 °. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich normalisiert und vertikal verschoben. Die BE-Skala ist in Bezug auf die C1s-Spitzenposition bei 285.0 eV festgelegt [2].

Das auf den Polypropylen-Zugstäben abgeschiedene SiO_x (siehe Abbildung 39a) zeigt die typischen Eigenschaften von anorganischem SiO_x mit dem Si2p-Peak bei einer Bindungsenergie von 103.6 eV, den entsprechenden O1s Peak bei 533.5 eV und einem O:Si-Verhältnis von 1.4 [181, 194]. Im Gegensatz dazu zeigt die unter identischen Plasmabedingungen auf dem PP/PDMS-Substrat abgeschiedene SiO_x -Beschichtung keine Eigenschaften einer reinen anorganischen Siliziumoxidschicht (siehe Abbildung 39b). Der Si2p-Peak zeigt zwar eine klare anorganische Oxidkomponente bei 103.6 eV, allerdings gibt es immer noch eine starke Komponente (33% der Peakfläche) bei einer Bindungsenergie von 101.8 eV, was ein Hinweis auf Si(II)-Zustände ist, wie sie im PP/PDMS-Substrat (siehe Abbildung 39d) zu finden sind. Der entsprechende O1s-Peak kann durch eine einzelne breite Komponente bei etwa 533.8 eV beschrieben werden. Messungen derselben Probe bei einem niedrigeren Winkel (TOA = 30°), was einer geringeren Probentiefe entspricht, zeigen eine starke Erhöhung der Intensität der Si2p-Komponente bei 101.8 eV (siehe Abbildung 39c). Der entsprechende O1s-Peak zeigt in diesem Fall eine zusätzliche starke Komponente bei 532.4 eV, die mit Sauerstoff-Atomen in einer Polydimethylsiloxan-ähnlichen Umgebung assoziiert ist, während die Komponente bei 533.8 eV, die mit Sauerstoff in einer anorganischen SiO_x -Matrix assoziiert ist, eine deutlich verringerte Intensität aufweist. Die Gegebenheit sowohl des Si2p- als auch des O1s-Peaks bei den unterschiedlichen Messwinkeln deutet an, dass eine Polydimethylsiloxan-reiche Schicht oberhalb der SiO_x -Beschichtung vorhanden ist. Zum Vergleich zeigt Abbildung 39d die Si2p- und O1s-Peaks des ursprünglichen Polypropylen/Polydimethylsiloxan-Substrats. Der Si2p-Peak zeigt in diesem Fall zwei Komponenten. Die Hauptkomponente bei einer Bindungsenergie von etwa 101.8 eV wird den $[(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(-\text{O})_2]$ -Gruppen des Polydimethylsiloxanes zugeordnet [189], während die Komponente bei höherer Bindungsenergie (102.7 bis 103.0 eV) einen Zustand höherer Oxidation für den Siliziumzustand darstellt (das heißt, Silizium-Atome, die an mehr als zwei Sauerstoffatome gebunden sind) [181, 183]. Die O1-Peaks zeigen in beiden Fällen eine Hauptkomponente bei 532.5 eV (diese ist assoziiert mit den Polydimethylsiloxan-

Gruppen) [195] und eine schwache Komponente um 534.2 eV, die einem Zustand mit adsorbiertem Wasser zugeordnet sein könnte [196]. Da die SiO_x -Abscheidungsbedingungen in beiden Fällen identisch waren, müssen die an der Oberfläche des auf den Polypropylen/Polydimethylsiloxan-Zugstäben abgelagerten Siliziumoxids beobachteten organischen Komponenten vom Substrat stammen. Es ist davon auszugehen, dass das Auftreten einer Polydimethylsiloxan-ähnlichen Charakteristika, sowohl in den $\text{Si}2p$ -Elementspektren als auch im Valenzband (Abbildung 40), mit voneinander getrennten Siliziumoxid- und Polydimethylsiloxan-Phasen verbunden ist. Die Polydimethylsiloxan-ähnliche Komponente auf der Oberfläche des Siliziumoxids ist durch die Segregation von Polydimethylsiloxan-Fragmenten durch die nanoskopischen Poren der SiO_x -Schicht entstanden [197]. Durch das Erreichen einer Verringerung der Oberflächenenergie ist es wahrscheinlich, dass eine Segregation nach der Abscheidung der Siliziumoxidschicht erfolgte [183, 184, 198].

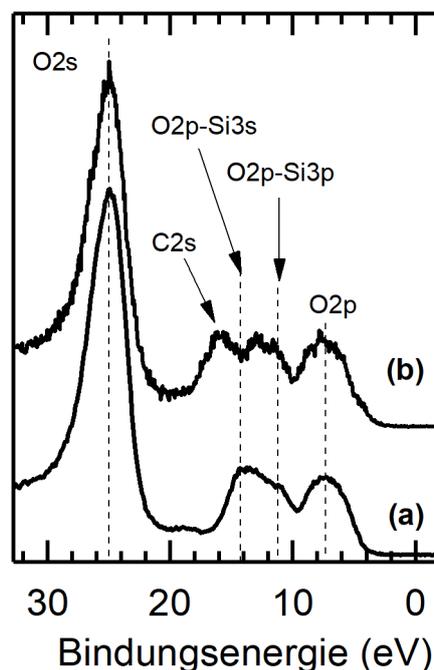


Abbildung 40: XPS-Valenzbandenspektren von (a) 15 nm SiO_x , abgeschieden auf einem PP-Stab (b) 15 nm SiO_x , abgeschieden auf einem PP/PDMS-Stab. Die Spektren wurden zum Vergleich normalisiert und vertikal verschoben. Die BE-Skala wurde auf die Position der O2-Bande auf 25 eV referenziert [2].

Die XPS-Valenzbandspektren der abgeschiedenen SiO_x -Beschichtungen auf Polypropylen oder PP/PDMS sind in Abbildung 40 gezeigt und spiegeln die gleiche Situation wider, die in den Elementspektren beobachtet wurde. Das auf Polypropylen abgeschiedene Siliziumoxid zeigt die Eigenschaften einer anorganischen SiO_x -Schicht: eine intensive $\text{O}2s$ -Bande bei 25 eV und drei Bandenmaxima entsprechend $\text{O}2p$ - $\text{Si}3s$ bei etwa 14 eV, $\text{O}2p$ - $\text{Si}3p$ bei 11 eV und die $\text{O}2p$ -Banden bei 7 eV [189]. Andererseits zeigt die auf den PP/PDMS-Substraten gewachsene SiO_x -Schicht auch das Vorhandensein der $\text{C}2s$ -Banden, die den Methylgruppen bei 16 eV entsprechen, sowie den sich wiederholenden $-\text{CH}_2$ -Einheiten bei etwa 13 eV, die für Polydimethylsiloxan-Gruppen charakteristisch sind [199].

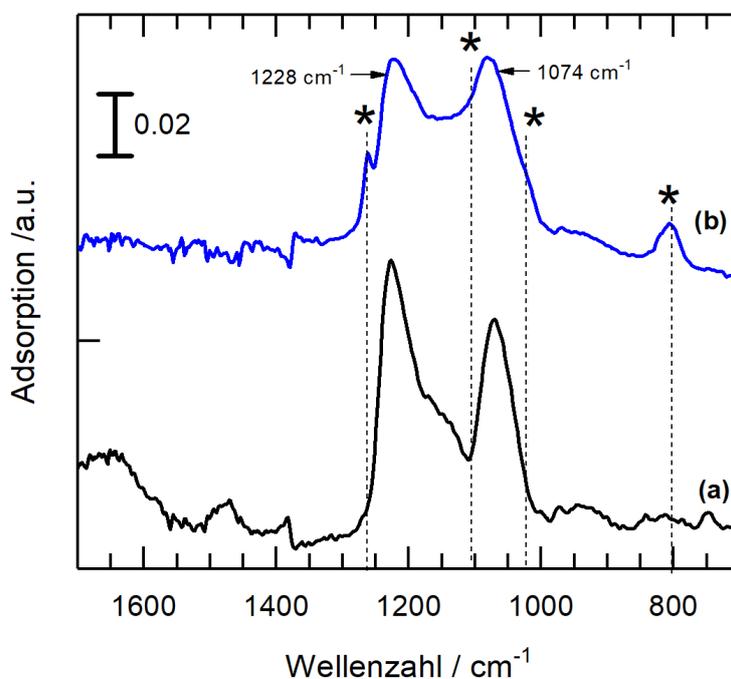


Abbildung 41: ATR-FTIR-Differenzspektren im Bereich von 1700 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} von 15 nm SiO_x -Filmen, die auf (a) PP-Stäben, (b) PP/PDMS-Stäben abgeschieden wurden. Für jede Probe war die für die Subtraktion verwendete Referenz das Absorptionsspektrum des entsprechenden unbeschichteten Substrats. Die intensive Bande bei 1377 cm^{-1} , die mit der symmetrischen CH_3 -Verformungsschwingung von Polypropylen verbunden ist, wurde verwendet, um den Multiplikationsfaktor für die Subtraktion zu bestimmen. Die gestrichelten Linien und die Sternchen markieren Peaks, die dem PDMS zuzuordnen sind [2].

Die SiO_x -Beschichtungen wurden weiterhin durch ATR-FTIR charakterisiert. Die Differenz-ATR-Spektren sind in Abbildung 41 gezeigt. In diesen Spektren wurde das Absorptionsspektrum des entsprechenden Substrats vom Spektrum des jeweiligen SiO_x -beschichteten Substrats subtrahiert, sodass nur die Banden dargestellt sind, die den 15 nm dicken Siliziumoxidschichten zugeordnet sind. Die SiO_x -Hauptbanden treten bei 1074 cm^{-1} (TO-Modus) und bei 1228 cm^{-1} (LO-Modus) auf. Im Fall der auf den Polypropylen/Polydimethylsiloxan-Zugstab abgeschiedenen SiO_x -Schicht sind die mit Polydimethylsiloxan verbundenen Banden (in der Abbildung mit Sternchen markiert) deutlich sichtbar. Dies stützt die oben getroffene Annahme, dass das an der Siliziumoxidoberfläche mittels XPS nachgewiesene Polydimethylsiloxan aus segregiertem Bulk-PDMS stammt. Allerdings kann die FTIR-ATR-Analyse nicht zwischen dem Grenzflächen-PDMS und Polydimethylsiloxan, welches sich in den Nanoporen der SiO_x -Schicht befindet, unterscheiden. Die Existenz von Polydimethylsiloxan-Fragmentgruppen entlang des vollständigen Tiefenprofils der SiO_x -Schichten konnte allerdings durch die ToF-SIMS-Charakterisierung dargestellt (siehe Abbildung 42) werden.

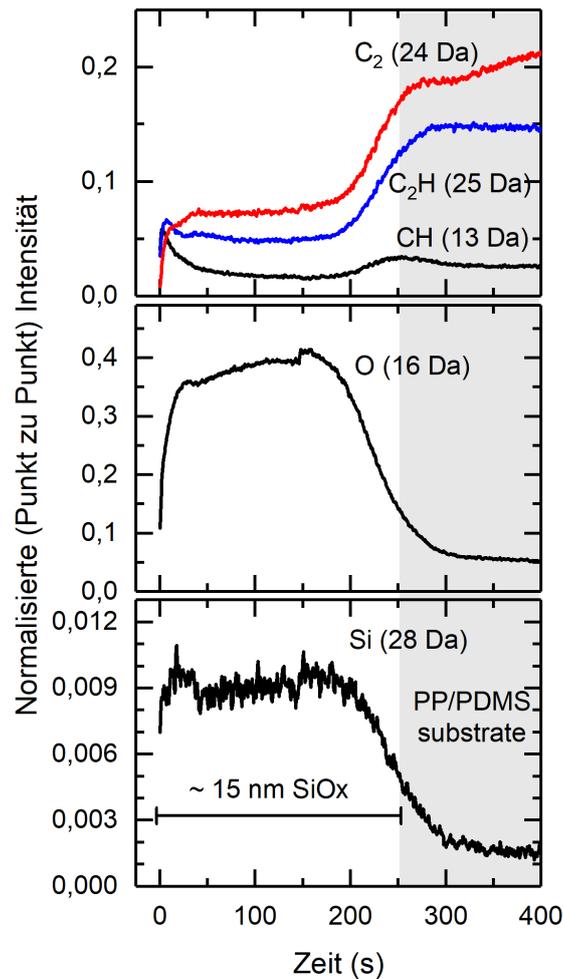


Abbildung 42: ToF-SIMS-Profil ausgewählter Fragmente einer 15 nm dicken SiO_x -Schicht, der auf einem PP / PDMS-Stab abgeschieden wurde. Das Tiefenprofil dieser Probe wurde verwendet, um die Dicke des oberflächlichen Si-reichen Bereichs in den PP/PDMS-Substraten grob abzuschätzen. Die in dem oberen Kasten gezeigten Kohlenstofffragmente zeigen die Existenz organischer Verbindungen an (überwiegend bestehend aus PDMS Fragmenten), die in der SiO_x -Schicht vorhanden sind [2].

5.2.10 Adhäsions- und einachsiger Dehnungstest

Die Ergebnisse der Adhäsionstests sind in Abbildung 43 dargestellt. Das Diagramm zeigt deutlich, dass die Polydimethylsiloxan-Zugabe zu Polypropylen die Haftfestigkeit der anschließend abgeschiedenen SiO_x -Schicht auf dem Polypropylen-Substrat signifikant verbesserte. Zum Vergleich zeigt die Abbildung auch die Haftfestigkeit einer SiO_x -Beschichtung, die auf einer kurz in einem reinen Sauerstoffplasma vorbehandelten Polypropylen-Oberfläche abgeschieden wurde, wobei keine

Verbesserung der Haftung zu sehen ist. Es sollte jedoch beachtet werden, dass keine systematische Studie durchgeführt wurde, um die Bedingungen der Plasmavorbehandlung mit dem Ziel der Verbesserung der Adhäsion zu optimieren (der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Oberflächenvorfunktionalisierung durch eine Polydimethylsiloxan-Zugabe); Die XPS- und IR-Charakterisierung des O₂-exponierten Polypropylens zeigte keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf das unbehandelte Polypropylen.

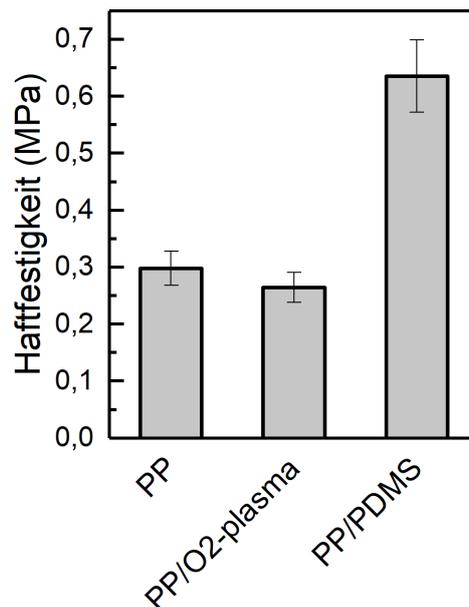


Abbildung 43: Adhäsionstest von 15 nm dicken SiO_x-Beschichtungen, die auf mit Polypropylen-, O₂-Plasma vorbehandelten Polypropylen- und PP/PDMS-Zugstäben abgeschieden wurden [2].

Abbildung 44 zeigt die FE-REM-Bilder des spritzgegossenen Polypropylens und PP/PDMS (oberer Teil der Abbildung) vor sowie nach der Abscheidung von 15 nm Siliziumoxid auf den Oberflächen der Zugstäbe. Darüber hinaus sind die Bilder vor und nach den Dehnungstests dargestellt. Nach dem einachsigen Dehnungstest zeigte das auf den Polypropylen-Substraten abgeschiedene Siliziumoxid nach einer Dehnung von 5% eine deutliche Rissbildung. Im Vergleich dazu zeigte das auf Polypropylen/Polydimethylsiloxan abgeschiedene Siliziumoxid bei 5% Dehnung keine Rissbildung; Risse treten in diesem Fall nur bei höheren Dehnungswerten auf (> 10% Dehnung). Zusammenfassend zeigen sowohl der Adhäsionstest als auch der

einachsige Dehnungstest, dass die Polydimethylsiloxan-Segregation die Adhäsion und die Dehnungstoleranz der angewandten Siliziumoxidschichten signifikant verbessert.

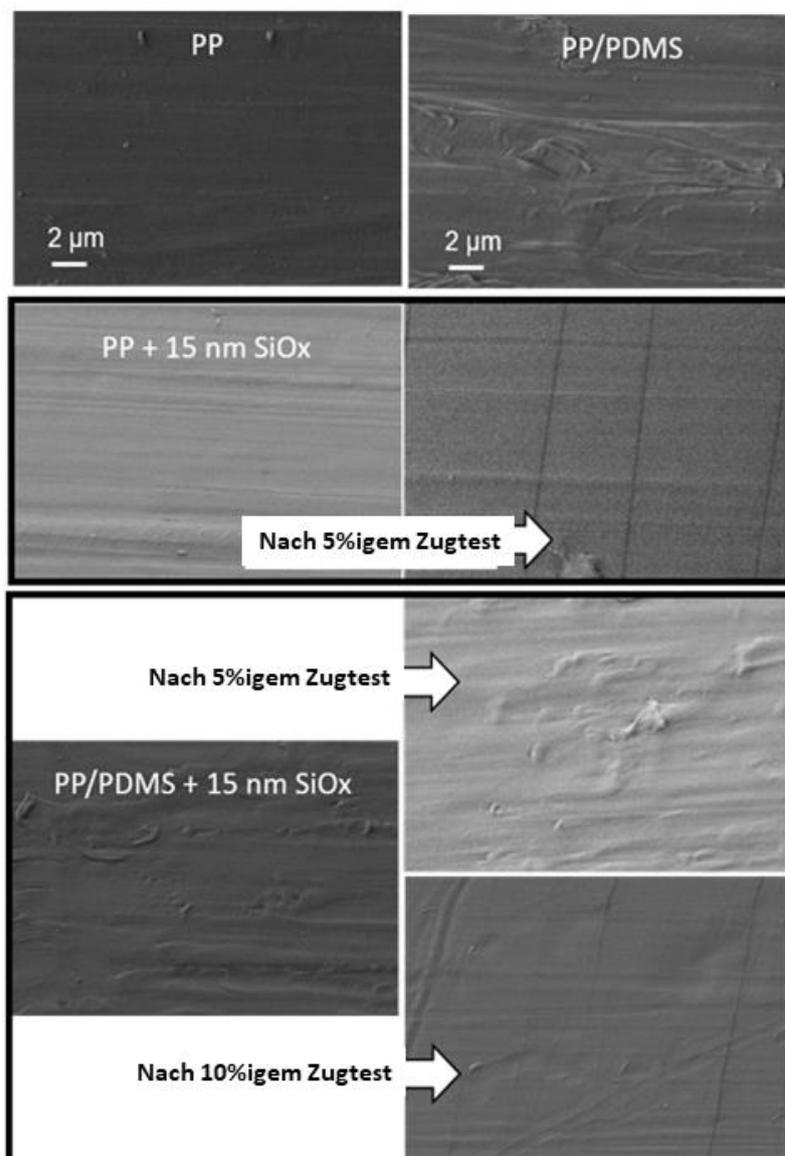


Abbildung 44: Darstellung der rasterelektronenmikroskopischen Bildern. In der oberen Reihe sind die originalen extrudierten Polypropylen- und Polypropylen/Polydimethylsiloxan-Oberflächen zu sehen. In den Reihen darunter nach der Abscheidung von 15 nm SiO_x. Die REM-Bilder zeigen die Situation vor (linke Seite) und nach (rechte Seite) einem jeweiligen Dehnungstest von 5% und / oder 10% [2].

Eine mögliche Erklärung für die Verbesserung der SiO_x -Haftung nach der Oberflächenfunktionalisierung mit Polydimethylsiloxan ist in Abbildung 45 schematisch beschrieben. Wie zuvor diskutiert, führt die Polypropylen-Funktionalisierung mit Polydimethylsiloxan zur Akkumulation von Siloxangruppen direkt an der Oberfläche. Unsere Hypothese ist, dass in den ersten Stadien der Plasmaabscheidung die exponierten Si-CH_3 -Gruppen aus dem Polydimethylsiloxan durch die im Plasma produzierten hochreaktiven atomaren Sauerstoff-Spezies zu Si-O oxidiert werden [38, 43], während das noch tiefer liegende implementierte Kettenende der Siloxankette als Anker wirkt. Die anschließende Bildung des Si-O-Si -Netzwerks aus der Plasmaspezies erfolgt daher bereits auf einer siliziumoxidartigen Oberfläche, die fest mit dem Polypropylen verbunden ist. Es ist wichtig zu beachten, dass die bereits vorhandenen Silizium-Gruppen an der Polypropylen-Oberfläche während der ersten Plasmastufen nicht durch ein Ätzen entfernt, sondern effektiv oxidiert werden. Dies konnte bereits in einer früheren Arbeit, in der das Bestehenbleiben selbstorganisierter Monoschichten auf Silanbasis nach einer Plasmaexposition festgestellt wurde, nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.1).

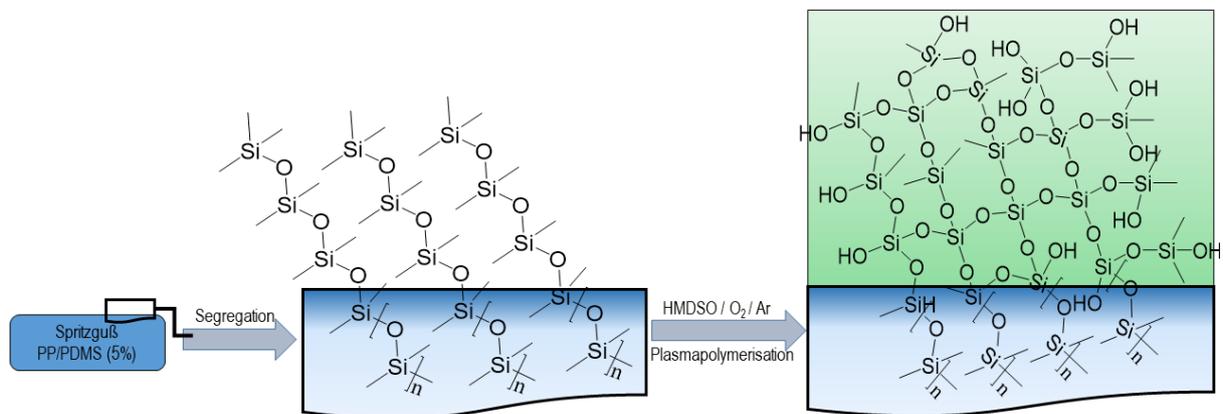


Abbildung 45: Schema zur Veranschaulichung der Hypothese zur beobachteten Verbesserung der SiO_x -Adhäsion an PDMS-funktionalisierten Polypropylen-Zugstäben [2].

5.2.11 Schlussfolgerungen

Die Mischung von Polypropylen mit Polydimethylsiloxan über den Extrusionsprozess führte zu einer Segregation von Polydimethylsiloxan zur äußeren Substratoberfläche. Die Entmischung von Polydimethylsiloxan in den PP/PDMS-Substraten wurde mittels XPS und ToF-SIMS untersucht. Es wurde beobachtet, dass es zu einer Anreicherung einer dünnen Polydimethylsiloxan-Schicht von etwa 1 nm an der Polypropylen-Oberfläche kommt. Wir nehmen an, dass während der Plasmaabscheidung der Siliziumoxid-Schicht aus einem HMDSO/O₂-Gemisch die Polydimethylsiloxan-Oberflächenschicht das Polypropylen-Substrat schützt und eine stabile Anbindung der Siliziumoxid-Schicht ermöglicht. Diese Annahme wurde durch die Beobachtung gestützt, dass die PDMS-Segregationsschicht die Haftung, von im Plasma abgeschiedenem SiO_x, auf dem Substrat signifikant verbesserte. Das einachsige Strecken der mit SiO_x beschichteten Substrate zeigte, dass das Vorhandensein der PDMS-Segregationsschicht zur Vermeidung von Rissbildung bis zu einer Dehnung von 5% führte. Diese Erkenntnis erklärt sich aus der verbesserten Haftung und dem eher graduellen Grenzflächenübergang von Polypropylen über Polydimethylsiloxan zu SiO_x. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass, basierend auf der Entstehung einer Segregationsschicht, die Zugabe von Polydimethylsiloxan während des Polypropylen-Extrusionsprozesses verwendet werden kann, um die Haftung von plasmaabgeschiedenen dünnen SiO_x-Barrierefilmern, zu verbessern.

5.3 Charakterisierung der Porosität von im Plasma abgeschiedenen SiO_x -Schichten mittels Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie

Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist es, die Porengröße und Porengrößenverteilung ultradünner, im Plasma abgeschiedener Polymerfilme, zu analysieren, die sowohl für die Barriere- als auch für die Membraneigenschaften relevant sein könnten. Der Schlüsselansatz basiert auf der Kombination von Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) und der Variation der Plasmaabscheidungsparameter [42, 45, 85–87]. Zur Bestimmung des Hohlraumvolumens (besser gesagt, zur Bestimmung der Größe und Verteilung von Leerstellen) in Beschichtungen hat sich die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie als besonders nützlich quantitatives Instrument zur Ermittlung des Einflusses von Prozessen auf die Porosität in Materialien erwiesen [32–34]. Somit ist es möglich, die Porengrößen und Porenverteilung über einen weiten Dickenbereich zu messen. Dabei wurde auf die quantitative Bewertung der Mikroporosität in dünnen SiO_x -Schichten durch Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie, mit den in Kapitel 3.3 beschriebenen Eigenschaften der Analysemethode, abgezielt.

Die Porenanalyse wird durch zusätzliche spektroskopische und mikroskopische Techniken wie tiefenaufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Infrarotspektroskopie und Rasterkraftmikroskopie ergänzt. Die verschiedenen Schichten wurden auf glatten Si-Wafern abgeschieden. Dabei wurde der Einfluss der Ionenenergie und des Verhältnisses von Sauerstoff zu Silizium auf die Porosität der Schichten untersucht. Weiterhin wurde die Auswirkung einer Grenzflächen- SiOCH -Schicht auf die Porenverteilung der anschließend abgeschiedenen Siliziumoxid-Schichten betrachtet.

5.3.1 Versuchsaufbau sowie Plasma-verstärkte chemische Gasphasen- abscheidung von SiO_x- und SiOCH-Filmen

Die Abscheidung von SiOCH- und SiO_x-ähnlichen dünnen Schichten wurde in einer durch Mikrowellen (MW) angetriebenen Niederdruckentladung durchgeführt. Der Aufbau der Plasmaanlage ist in Kapitel 4.1 beschrieben. Zur Abscheidung der Schichten wurden folgende Parameter genutzt: bei einem Basisdruck von 1×10^{-2} Pa. wurde die Mikrowellenleistung ($f_{MW} = 2.45$ GHz) koaxial an eine Plasmaline-Antenne angelegt, die ebenfalls auch den Gaseinlass bereitstellte. Bei pulsierender Mikrowellenleistung erfolgte der Austausch des Vorläufergases. Die Ausschaltzeit der Mikrowellenentladungen wurde daher gemäß dem in [15] beschriebenen Homogenitätskriterium angepasst. Die Beschichtungen auf Siliziumbasis wurden unter Verwendung eines Gemisches aus Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Sauerstoff abgeschieden. Ein Sauerstoff/HMDSO-Verhältnis von 50 (200 sccm O₂, 4 sccm HMDSO) bei einem Druck von 25 Pa führte dabei zur Bildung von siliziumdioxidartigen Schichten. Die hierbei genutzte Mikrowellenleistung betrug 1500 W, die Impuls-Einschaltzeit betrug 4 ms und die Ausschaltzeit 40 ms. Die Polysiloxan-ähnliche Beschichtungen (SiOCH) wurden in einem Verfahren abgeschieden, das ausschließlich mit HMDSO (20 sccm) bei einem Druck von 25 Pa mit einer Mikrowellen-Einschaltzeit von 1 ms und einer Ausschaltzeit von 160 ms arbeitete. Die angelegte Leistung betrug hierbei 3000 W. Der Substrathalter umgab die Antenne konzentrisch und wurde ein Vorspannungspotential mit einem gepulsten sinusförmigen Radiofrequenz-Signal ($f_{RF} = 13.56$ MHz) angelegt. Wie von Mitschker et al. [92] beschrieben, führte dies zu einem self-bias. Der Hochfrequenz-Impuls wurde zeitlich relativ zum Mikrowellen-Impuls verschoben und die Länge des Hochfrequenzimpulses wurde variiert. Dies ermöglichte eine getrennte Kontrolle der Charakterisierung von Ionenenergie und der Anzahl der auftreffenden Sauerstoffatome pro abgeschiedenem Silizium-Atom [92]. Bei Anwendung betrug die Leistung des Radiofrequenz-Bias 60 W und es wurden

folgende Abscheideparameter zur Probenherstellung verwendet (siehe auch Tabelle 6). Eine grafische Übersicht der hergestellten Proben ist in Abbildung 46 zu sehen.

- i. Niedrige Eingangsenergie, niedriges O:Si-Verhältnis ($\downarrow E - \downarrow O/Si$). Es wurde kein RF-Bias angelegt. Dies führte dazu, dass ungefähr 4300 Sauerstoffatome pro abgeschiedenem Si-Atom auftrafen und eine Ionenenergie von 32.8 eV pro abgeschiedenem Si-Atom erhalten wurde.
- ii. Hohe Eingangsenergie, niedriges O:Si-Verhältnis ($\uparrow E - \downarrow O / Si$). Der RF-Bias überlagerte den gesamten Mikrowellen -Impuls mit einer Länge von 4 ms, was zu etwa 4300 auftreffenden Sauerstoffatomen pro Si-Atom und einem Einbau mit einer Ionenenergie von 160 eV pro abgeschiedenem Si-Atom führte.
- iii. Niedrige Eingangsenergie, hohes O:Si-Verhältnis ($\downarrow E - \uparrow O / Si$). Der RF-Bias wurde nur während der Mikrowellen -Ausschaltzeit (und während der Mikrowellen-Impulse) eingeschaltet. Dies führte zu 10500 Sauerstoffatomen pro Si-Atom und einem Einbau von Ionenenergie von 77 eV pro Si-Atom.
- iv. Hohe Eingangsenergie, hohes O: Si-Verhältnis ($\uparrow E - \uparrow O / Si$). Im Dauerstrichmodus führte der RF-Bias zu einer hohen Anzahl von auftreffenden Sauerstoffatomen (10500 pro Si-Atom) und einer hohen Ionenenergie (160 eV) pro Si-Atom übertragen wurde.

Der Radiofrequenz-Bias wurde nur zur Abscheidung der Siliziumoxidschichten verwendet. Sowohl Siliziumoxid- (mit und ohne Bias) als auch die Polysiloxan-ähnliche Beschichtungen (SiOCH) wurden einzeln abgeschieden. Die Kombination zum Zweischichtsystem erfolgte durch eine anschließende Siliziumoxid-Abscheidung auf die SiOCH-Beschichtung. Das Verfahren zur Abscheidung kombinierter Zweischicht-Beschichtungen war wie folgt: (i) Eine Vorbehandlung im Argonplasma zur Reinigung und Oberflächenaktivierung des Substrats (25 Pa, 200 sccm Ar, 25 Pa, Mikrowellen-Impuls: 4 ms an; 40 ms aus); (ii) Abscheidung einer Polysiloxan-ähnlichen

Zwischenschicht und (iii) Abscheidung einer SiO_x -Beschichtung (mit oder ohne RF-Bias). In Kombination als Zwischenschicht hatte jede Schicht eine Dicke von 50 nm, was eine Gesamtdicke von etwa 100 nm ergab. Bei Einzelabscheidung hatten die SiO_x - oder SiOCH -Schichten eine ungefähre Dicke von entweder 50 nm oder 100 nm. Die Beschichtungsdicken wurden durch Ex-situ-Ellipsometrie und Stiftprofilometrie bestimmt, wobei für die Abscheidungsraten ein lineares Wachstum angenommen werden kann [44, 50, 89]. Es ist zu beachten, dass es aufgrund des sehr geringen Sauerstoffflusses nicht möglich war, die Plasmaparameter (das heißt, die Energie/Si-Atom sowie das O_2/Si -Verhältnis) für die SiOCH -Abscheidung zu ermitteln. Die ermittelten Abscheidungsraten wurden über die jeweilige Abscheidungszeit berechnet, woraus sich dann auch die gewünschte Beschichtungsdicke ergab.

Tabelle 6: Proben, die mit einem durch Mikrowellen angetriebenen Niederdruckplasma hergestellt wurden. Es wurden zwei Probensätze von jeweils vier Proben hergestellt: Die "Einzelschichten" entsprechen einer 100 nm dicken SiO_x -Schicht auf Si-Wafern; das "Mehrschichtsystem" entspricht den Plasmabedingungen für die Abscheidung einer 50 nm dicken SiOCH auf der anschließend, entsprechend der im Einzelschichtsystem hergestellten, eine SiO_x -Schichten mit einer Dicke von 50 nm abgeschieden wurden.

			Energie/Si	O_2/Si	Abscheide-	
			atom	flux	rate (nm/s)	
			(eV)			
Einzelschicht	SiO_x					
	Si wafer	↓ E - ↓ O/Si	MW only	32.8 (low)	4257 (low)	1.25 ± 0.06
Mehrschicht- system		↑ E -	MW +	160.4 (high)	10532 (high)	1.30 ± 0.08
		↑ O/Si	RF cw			
	SiO_x	↑ E -	MW +	160.4 (high)	4291 (low)	1.24 ± 0.06
	SiOCH	↓ O/Si	RF 4ms			
	Si wafer	↓ E -	MW +	77 (low)	10532 (high)	1.41 ± 0.03
		↑ O/Si	RF 40ms			

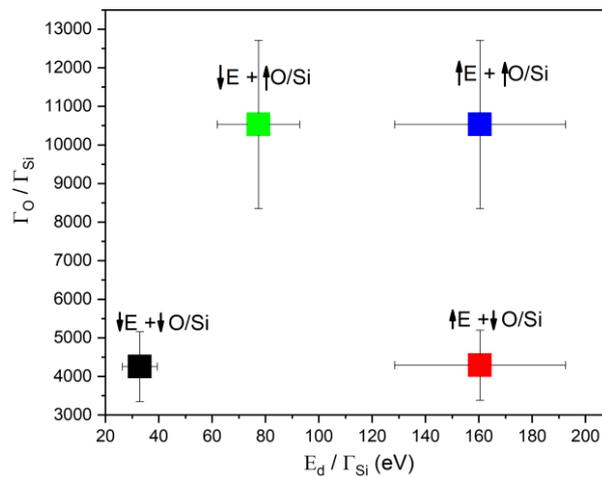


Abbildung 46: SiO_x -Filme, die aus einem mit Mikrowellen (MW) betriebenen Niederdruckplasma (wie in Tabelle 6 gezeigt) abgeschieden wurden.

5.3.2 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS)

Die Doppler-verbreiterte Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie mit variabler Energie (DB-VEPALS) wurden mit den unter Kapitel 4.5 beschriebenen Prozessparametern durchgeführt.

5.3.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) der oberflächennahen Region wurde unter Verwendung eines Omicron ESCA+ -Systems (Omicron NanoTechnology GmbH) mit den in Kapitel 4.3 „Röntgen-Photoelektronenspektroskopie“ beschriebenen Prozessparametern durchgeführt. Dabei wurden folgende Durchgangsenergien genutzt: Oberflächenspektrum: 100 eV; Elementspektren: 20 eV. Der TOA der detektierten Photoelektronen wurde auf 30° in Bezug auf die Oberflächenebene eingestellt. Die Bindungsenergieskala (BE) wurde durch Fixieren der Position der entsprechenden C1s-Peaks aus den aliphatischen Ketten bei 285.0 eV bestimmt. Die Peakanpassung, Peakmodellierung und

Datenanalyse wurden entsprechend den Beschreibungen in Kapitel 4.3 mit der CASA-XPS-Software durchgeführt.

Tiefenprofilmessungen wurden unter Verwendung eines VersaProbe II-Systems (Ulvac-Phi) durchgeführt, das mit einem halbkugelförmigen Analysator bei einem Basisdruck von $< 8 \times 10^{-10}$ mbar ausgestattet war. Die Spektren wurden bei einer Durchgangsenergie von 11 eV unter Verwendung einer monochromatischen Al-K-Alpha-Quelle mit einem Punktdurchmesser von 100 μm aufgezeichnet. Das Sputtern und das Messen erfolgte parallel unter Verwendung eines 3 kV Ar^+ -Ionenstrahls. Eine Elektronenflutkanone wurde verwendet, um die Ladungseffekte zu reduzieren. Der Aufprallwinkel der Ionenkanone betrug 30° und der TOA der Photoelektronen betrug 45° . Die Kalibrierung der Schichttiefe wurde über die Sputterzeit wie folgt durchgeführt: Eine 50 nm dicke SiO_2 -Schicht wurde schrittweise gesputtert, wobei die Sputterrate über die gesamte Schichtdicke bestimmt wird. Weiterhin wurde im Bereich der Schichtdicke zwischen 10 nm und 0 nm das Verhältnis von Silizium und dem SiO_2 Signal parallel bestimmt, woraus anschließend die Schichtdicke ermittelt werden konnte.

5.3.4 Messungen der Sauerstoffpermeabilität (OTR)

Die Sauerstofftransferraten (OTR) von auf PET-Folie abgeschiedenen Beschichtungen wurden unter Verwendung der in Kapitel 4.9 beschriebenen Anlage und Prozessparameter durchgeführt.

5.3.5 Infrarot-Fourier-Transformationsspektroskopie mit diffusem Reflexionsvermögen (DRIFT)

Die abgeschiedenen Beschichtungen wurden hinsichtlich ihrer infrarotspektroskopischen Merkmale unter Verwendung der in Kapitel 4.6.1 beschriebenen Anlage und Prozessparameter durchgeführt.

5.3.6 Mikroskopische und Spektroskopische Charakterisierung der Substrate

5.3.6.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die atomare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowohl im äußeren Oberflächenbereich der Siliziumoxid-Schicht als auch über die Schichtdicke hinweg mittels einer XPS-Tiefenprofilierung untersucht. Die oberflächennahe Stöchiometrie der untersuchten Schichten ist in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7: XPS-basierte Analyse der Dünnschichtzusammensetzungen im oberflächennahen Bereich. Der Messfehler beträgt ca. 0.2 at-%.

	C1s (at-%)	O1s (at-%)	Si2p (at-%)	O/Si
<i>SiO_x</i> ■↓E - ↓O/Si	8.4	62.2	29.4	2.12
<i>SiO_x</i> ■↑E - ↑O/Si	5.9	64.0	30.1	2.13
<i>SiO_x</i> ■↑E - ↓O/Si	6.9	62.7	30.4	2.06
<i>SiO_x</i> ■↓E - ↑O/Si	7.9	62.4	29.7	2.10
<i>SiOCH</i>	48.8	26.9	24.3	1.10
<i>SiOCH + SiO_x</i> ■↓E - ↓O/Si	8.0	62.0	30.0	2.07
<i>SiOCH + SiO_x</i> ■↑E - ↑O/Si	6.0	64.1	29.9	2.14
<i>SiOCH + SiO_x</i> ■↑E - ↓O/Si	4.0	64.9	31.1	2.09
<i>SiOCH + SiO_x</i> ■↓E - ↑O/Si	3.9	65.1	31.0	2.10

Es wurde beobachtet, dass das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Silizium für alle Siliziumoxid-Schichten, unabhängig vom Substrat und den Abscheidungsparametern, etwa O/Si = 2.1 betrug. Die gemessenen Werte der Siliziumoxid-Beschichtung zeigen

das Vorhandensein von Silanolen an der Oberfläche und adsorbierten Wassermolekülen für alle untersuchten Proben an. Allerdings wird, trotz der verschiedenen SiO_x -Abscheide-Prozessparameter, im oberflächennahen Bereich kein signifikanter Unterschied zwischen den Siliziumoxid-Beschichtungen festgestellt. Die abgeschiedene Polysiloxan-Schicht (SiOCH) zeigt die typische siloxanartige Struktur entsprechend ihrem chemischen Aufbau bei einem Sauerstoff zu Silizium-Verhältnis von $\text{C}:\text{O}:\text{Si}$ ca. 2:1:1. Für die Siliziumoxid-Beschichtungen wird an der Oberfläche Kohlenstoff beobachtet, welcher auf adsorbierte atmosphärische Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen ist [200].

Für die Einzelschichtabscheidungen (für SiO_x : bei niedriger Ionenenergie und einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\uparrow E - \downarrow \text{O}/\text{Si}$) sowie für die SiOCH -Schicht) sind die entsprechenden $\text{Si}2p$ - und $\text{O}1s$ -Elementspektren Abbildung 47 dargestellt und zeigen deutlich Si im +IV-Zustand für die SiO_x -Schicht (mit SiO_2 bei 103.5 eV) sowie Si im +II-Zustand für die SiOCH -Schicht (SiO_x bei 103.0 eV und) und C_ySiO_x bei 102.2 eV) [194, 201–203]. Darüber hinaus wird aufgrund der Bildung von C_ySiO_x der $\text{Si}2p$ -Peak verbreitert und es kommt zu einer Verschiebung zu einer niedrigeren Bindungsenergie. Der $\text{O}1s$ -Peak kann in beiden Fällen durch eine große Komponente bei 533.1 eV beschrieben werden, die Sauerstoff in einem anorganischen SiO_x zugeschrieben wird [204] und eine kleinere Komponente bei 533.7 eV, die oberflächengebundenen Wasser sein könnte [194]. Aufgrund der höheren Porosität von SiOCH -Schichten wird die Menge an oberflächengebundenem Wasser signifikant erhöht.

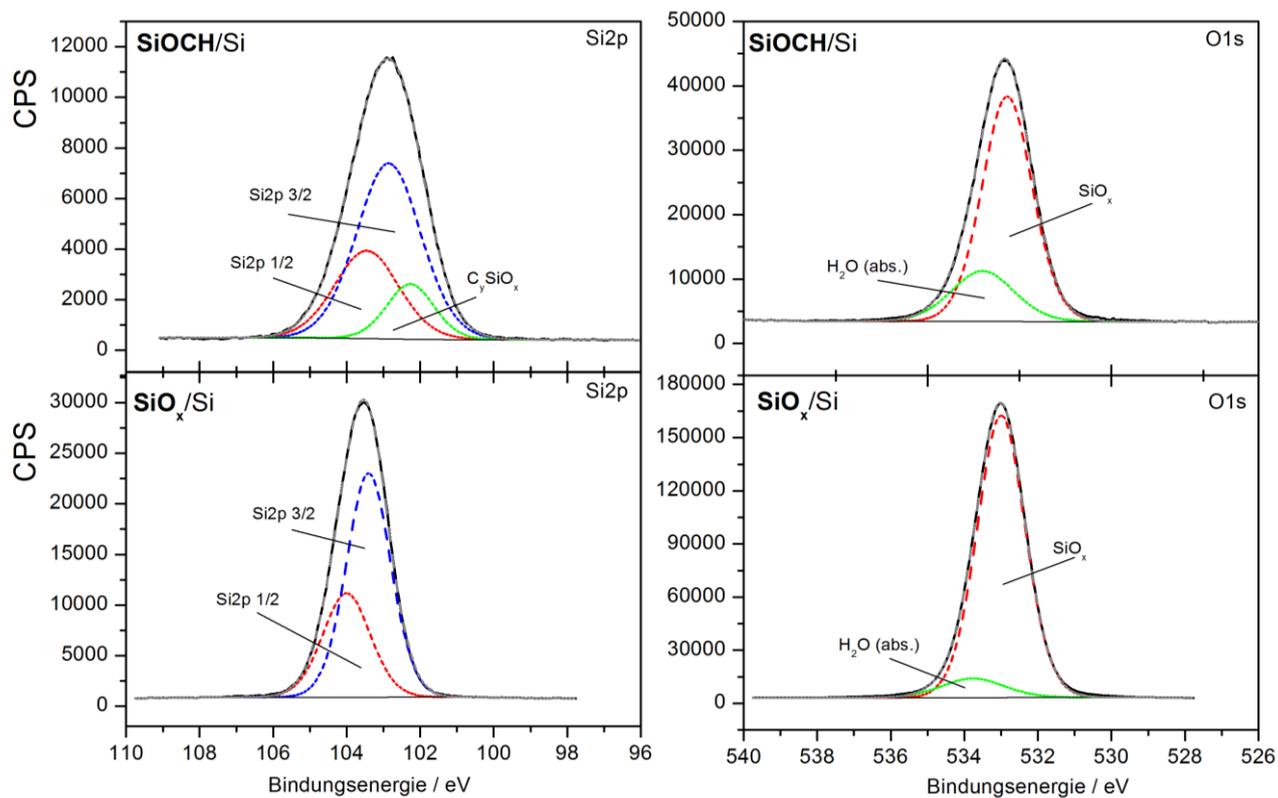


Abbildung 47: $\text{O}1s$ - und $\text{Si}2p$ -Elementspektren innerhalb der SiO_2 -Schicht im Einzelschichtsystem, abgeschieden mit $\uparrow E\text{-}\downarrow O/\text{Si}$ auf einem Siliziumwafer. Die Peakanpassung und die Peakmodellierung der Teile von SiO_2 und C_ySiO_x sind dargestellt.

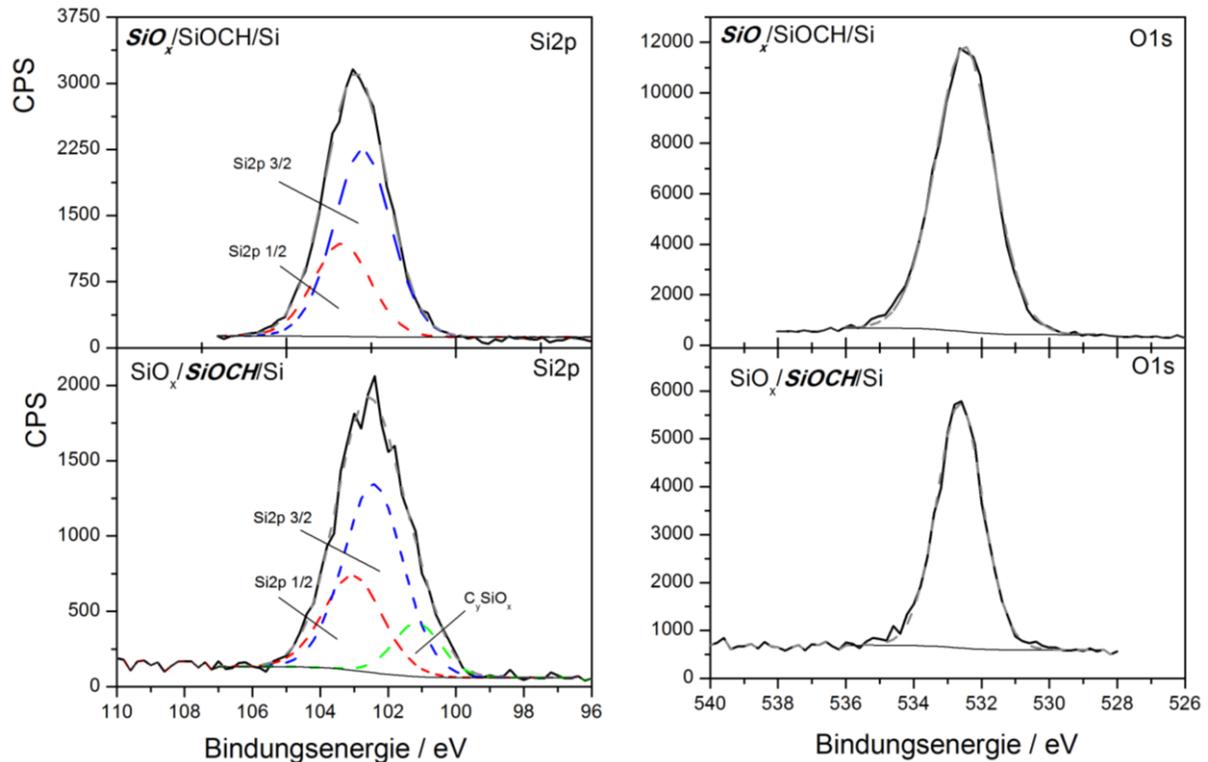


Abbildung 48: O1s- und Si2p-Elementspektren innerhalb der SiO₂-Schicht (obere Reihe) sowie innerhalb der SiOCH-Schicht (untere Reihe) im Zweischichtsystem, abgeschieden mit $\uparrow E$ - $\downarrow O/Si$ auf einem Siliziumwafer. Die Peakpassung und die Peakmodellierung der Teile von SiO₂ und C_ySiO_x sind dargestellt.

In Abbildung 48 sind die Si2p- sowie die O1s-Elementspektren des Zweischichtsystems bei niedriger Ionenenergie und einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\uparrow E$ - $\downarrow O/Si$) dargestellt. In der oberen Reihe innerhalb der SiO_x-Schicht und in der unteren Reihe innerhalb der SiOCH-Zwischenschicht. Auch hier sind die unterschiedlichen Si-Zustände deutlich erkennbar und entsprechen denen in der Einzelschichtabscheidung: Das Silizium ist im +IV-Zustand innerhalb der SiO_x-Schicht (mit SiO₂ bei 103.2 eV) sowie Si im +II-Zustand für die SiOCH-Schicht (SiO_x bei 102.8 eV und) sowie C_ySiO_x bei 101.1 eV). Die leichte Verschiebung der Peaks ist durch Aufladungseffekte entstanden. Weiterhin ist aufgrund einer kürzeren Messzeit (Aufnahme während der Tiefenprofilierung) das Signal-Rausch-Verhältnis etwas kleiner.

Abbildung 49 zeigt das XPS-Sputter-Tiefenprofil für die verschiedenen Einzelschichten sowie Zweischichtsysteme. Hierbei konnte die Existenz der SiOCH-Zwischenschichten

deutlich beobachtet werden. Die Tiefenprofilierungen für die Zweischichtsysteme zeigen, dass für alle untersuchten Plasmaparameter während der SiO_x -Abscheidung die dünne SiOCH -Grenzflächenschicht noch vorhanden ist, was das Ergebnis in einer anderen Veröffentlichungen bestätigt [43]. Anhand der Sputter-Tiefenprofilierung kann gezeigt werden, dass die Plasmaparameter einen Einfluss auf die Zusammensetzung der SiOCH -Grenzflächenschicht haben und sich dadurch die Konzentrationstransienten, Intensität und Verteilung der jeweiligen Spezies in den entsprechenden Proben signifikant unterscheiden.

Wenn das Siliziumoxid bei niedriger Ionenenergie und einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \downarrow E - \uparrow O/\text{Si}$, Abbildung 3-E) auf der SiOCH -Zwischenschicht abgeschieden wird, ist die SiOCH -Schicht weiterhin durch einen hohen Kohlenstoffgehalt (~ 45 at-% Kohlenstoff) gekennzeichnet. Die SiOCH -Schicht wird in diesem Fall kaum durch die anschließende Siliziumoxid-Abscheidung modifiziert und entspricht in ihrer Zusammensetzung fast genau ihrem Original (vergleiche XPS-Analyse der SiOCH -Schicht in Tabelle 7). Bei einer Siliziumoxid-Abscheidung mit niedriger Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \downarrow E - \downarrow O/\text{Si}$, Abbildung 3-C) ist die SiOCH -Schicht immer noch durch einen hohen Kohlenstoffgehalt (~ 40 at-%) gekennzeichnet, nimmt allerdings im Übergangsbereich zur SiO_x -Schicht mit einer großen negativen Steigung deutlich ab. Fast das Gleiche gilt für die Abscheidung mit einer hohen Ionenenergie und einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \uparrow E - \uparrow O/\text{Si}$, Abbildung 3-F). Wird allerdings die Siliziumoxid-Abscheidung mit einer hohen Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \uparrow E - \downarrow O/\text{Si}$, siehe Abbildung 3-C) durchgeführt, so wird die SiOCH -Schicht in Bezug auf ihren reduzierten Kohlenstoffgehalt deutlich modifiziert. Vergleichend mit den anderen Zweischichtsystemen ist der resultierende Grenzflächenbereich signifikant stärker oxidiert. Diese Beobachtung kann durch die Tatsache erklärt werden, dass die SiOCH -Schichten aufgrund einer geringeren Vernetzungsdichte eine deutlich höhere Porosität aufweisen als die Siliziumoxid-Schichten. Wenn eine Siliziumoxid-Plasmaabscheidung auf eine SiOCH -

Schichtabscheidung folgt, kann die reaktive Sauerstoffspezies während des Plasmaabscheidungsprozesses in die Poren/Defekte der porösen SiOCH-Schicht eindringen und dadurch die SiOCH-Schicht oxidieren [2]. Es scheint, dass die hohe Ionenenergie in Kombination mit einem geringeren Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium während der Siliziumoxid-Schichtabscheidung die Oxidation der darunterliegenden SiOCH-Schicht begünstigt.

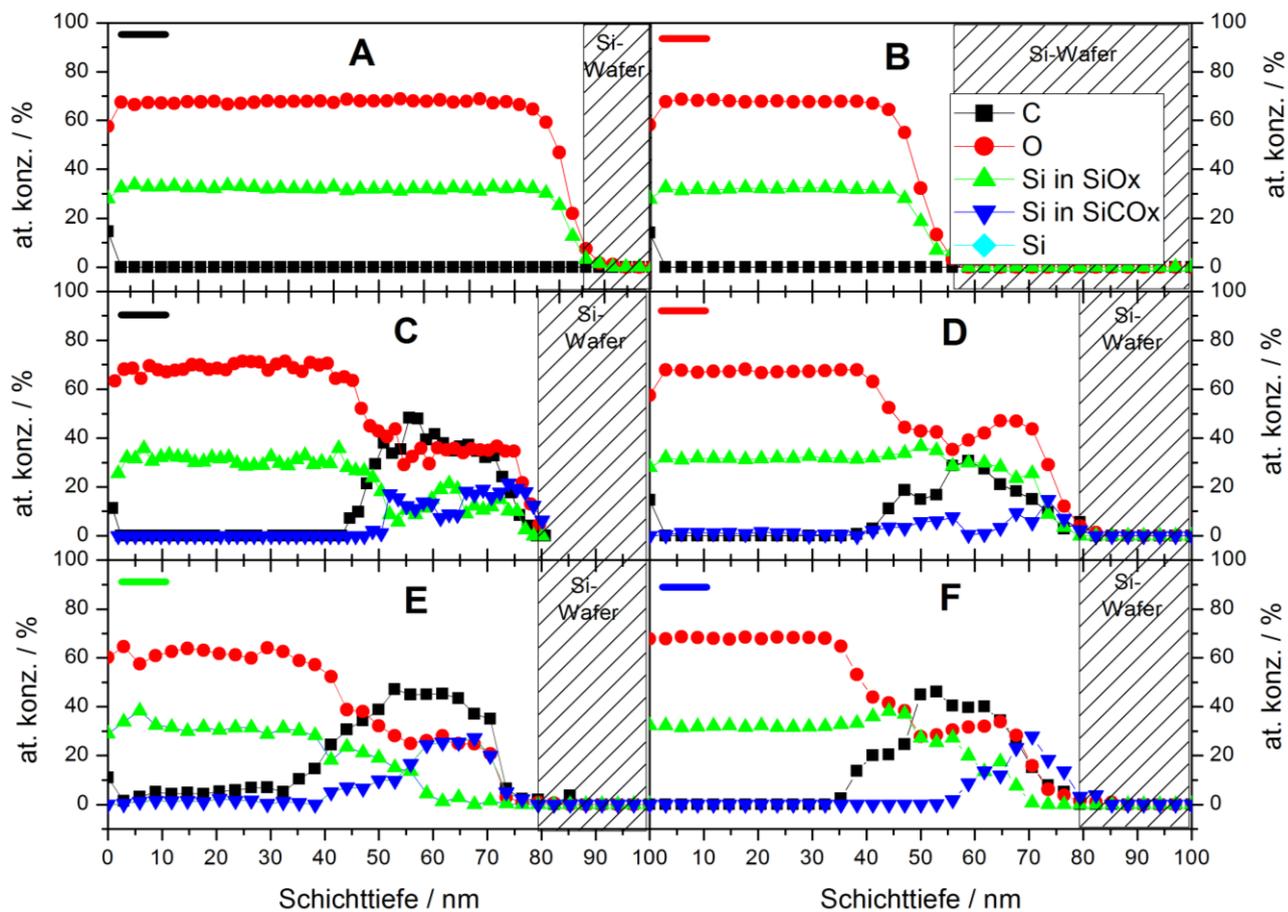


Abbildung 49: XPS Tiefenprofil von SiO_x/Si (A und B) sowie SiO_x/SiOCH/Si (C – F) Proben, abgeschieden auf Silizium-Wafer. Die dargestellten Proben wurden mit folgenden Abscheideparametern hergestellt: A und C mit $\blacksquare \downarrow E \downarrow O/Si$; B und D mit $\bullet \uparrow E \downarrow O/Si$; E mit $\blacktriangle \downarrow E \uparrow O/Si$ sowie F mit $\blacktriangle \uparrow E \uparrow O/Si$.

5.3.6.2 Morphologie und Sauerstofftranserrate

Rasterkraftmikroskopie

Die Entwicklung der SiO_x -Dünnschichtmorphologie als Funktion der Abscheidungsprozessparameter wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die entsprechenden AFM-Bilder sind in Abbildung 50 dargestellt. Für alle SiO_x -Beschichtungen wurde eine körnige Struktur beobachtet, wobei ein signifikanter Unterschied in der Morphologie innerhalb der SiO_x -Schichten (Abbildung 50a-d) nicht erkannt werden kann. Dass die Rauigkeit für alle $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ -Zweischichtsystemen in Bezug auf die Siliziumoxid-Schichten deutlich erhöht ist, kann durch die höhere Rauigkeit der darunterliegenden SiOCH -Schicht erklärt werden, welche dann durch die eigentlich glatteren Siliziumoxid-Schichten nachgebildet wird. Es ist bekannt, dass die Plasmaabscheidung von HMDSO-Schichten ohne Sauerstoffzusatz zu einer eher blumenkohlartigen Struktur führt [205, 206], die durch das AFM-Bild des SiOCH -Films gestützt wird (Abbildung 9e). Diese erhöhte Rauigkeit findet sich dann auch entsprechend bei den $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ -Schichtsystemen (Abbildung 9f-i) wieder.

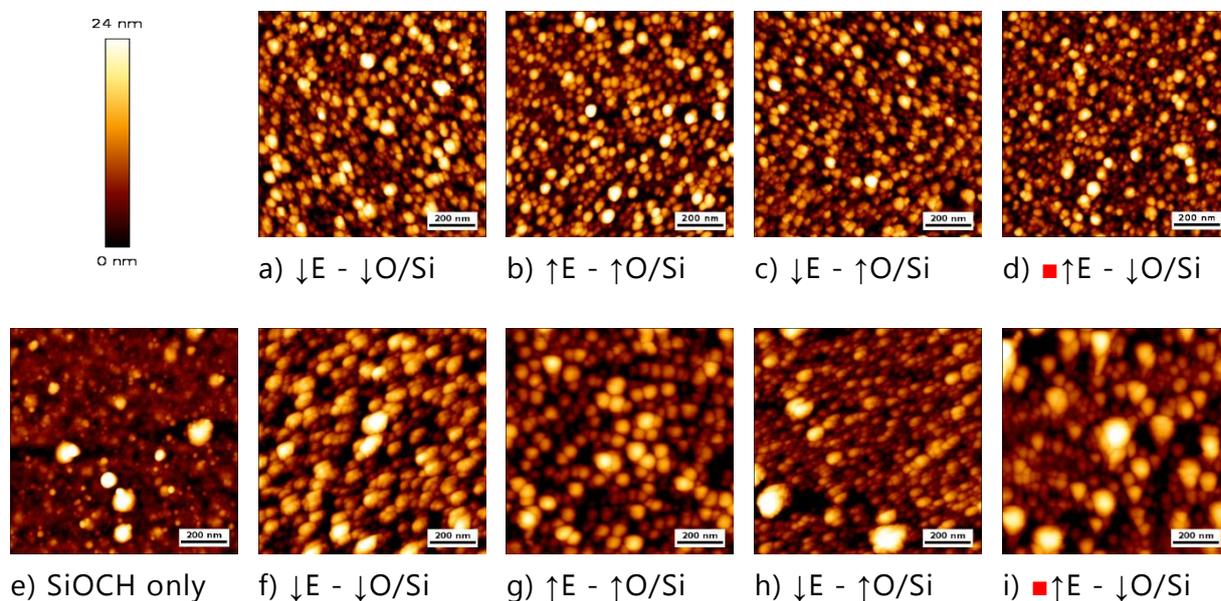


Abbildung 50: AFM-Bilder der SiO_x/Si -Proben (Abbildung 8a-d) und des Zweischichtsystems $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ (Abbildung 8f-i). e) zeigt den Fall der reinen SiOCH -Schicht.

Sauerstoffpermeabilität

In Abbildung 51 sind die Ergebnisse des Einflusses der verschiedenen zweischichtigen $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ -Beschichtungsprozesse auf die Sauerstoffbarriere-Leistung auf PET-Folie dargestellt. Weitere Ergebnisse hinsichtlich unterschiedlicher Plasmaprozessparameter wurden in einer früheren Veröffentlichung gezeigt [15]. Die Sauerstofftransferrate der makellosen PET-Folie betrug $75.3 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Für einen Abscheideprozess, der ausschließlich von einer Mikrowellenleistung ($\blacksquare \downarrow E - \downarrow \text{O/Si}$) angetrieben wird, wurde eine geringfügige Verbesserung der Barriere auf eine OTR von $42.9 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ gezeigt. Das Anlegen eines Hochfrequenz-Bias (4 ms und 40 ms) sowie eines erhöhten O/Si-Verhältnisses führt zu einer starken Verringerung der Sauerstoffpermeabilität. Ein Anstieg auf 160 eV pro abgeschiedenem Si-Atom wurde für 4 ms eines Hochfrequenz-Impulses ($\blacksquare \uparrow E - \downarrow \text{O/Si}$) beobachtet, die für den gesamten Mikrowellen-Impuls (33 eV) andauerten, bei der die anschließend gemessene Sauerstoffpermeabilität auf $0.8 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ abnahm. Das gleiche Verhalten wird für die RF-CW-Probe ($\blacksquare \uparrow E - \uparrow \text{O/Si}$) beobachtet, die ebenfalls eine OTR von $0.8 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ aufweist. Es ist somit davon auszugehen, dass die Abnahme der Sauerstofftransferrate ausschließlich durch die Zunahme der eingebauten Energie pro abgeschiedenem Si-Atom verursacht wird. Siehe dazu auch die Ergebnislage aus der Ermittlung des Holraumvolumens (bzw. der Porosität) mittels Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie in Kapitel 5.3.7.1. Darüber hinaus führt das Erhöhen des O/Si-Verhältnisses von 4257 Sauerstoffatomen pro abgeschiedenem Siliziumatom für die reine Mikrowellen-Entladung auf 10532 Sauerstoffatomen pro abgeschiedenem Siliziumatom für die Probe mit einem Hochfrequenz-Bias von 40 ms ($\blacksquare \downarrow E - \uparrow \text{O/Si}$) ebenfalls zu einer signifikant verringerten Sauerstofftransferrate von $1.1 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$.

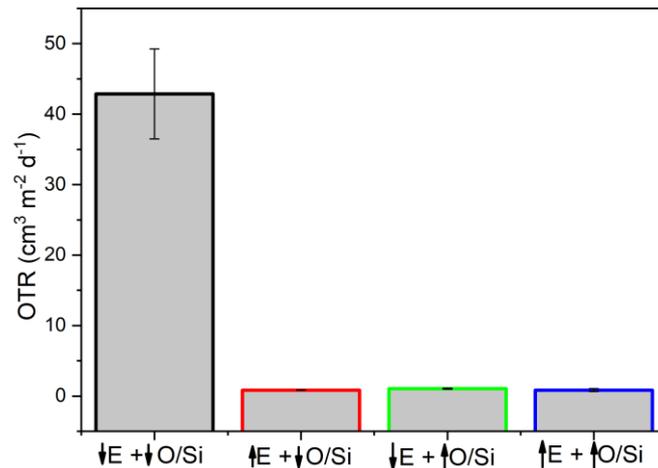


Abbildung 51: Sauerstofftransferraten an $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ -beschichteten Substraten als Funktion der Prozessparameter

5.3.6.3 Infrarot-Fourier-Transformation spektroskopie mit diffusem Reflexionsvermögen (DRIFTS)

Die Spektren der SiOCH-Schicht (siehe Abbildung 52A) sind hauptsächlich durch den breiten Peak bei 1107 cm^{-1} gekennzeichnet, der einer Si-O-C-„Open-Link“-Struktur zuzuordnen ist, bei welcher die SiO-Struktur aus vielen ungesättigten Bindungen besteht und damit ein hochporöses SiO-Netzwerk bildet [207–209]. Allerdings wird der Peak von weiteren Si-O-Si-Banden überlagert: Weitere Peaks werden bei 1025 cm^{-1} , der durch die asymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung eines „Open-Link“-Sub-Oxid mit organischem Charakter [19, 210] entsteht sowie einer Schulter bei 1160 cm^{-1} und einem Peak bei 1187 cm^{-1} , der einem Si-O-C-Peak zugeordnet ist und einer Bande innerhalb der Si-O-C-„Cage-link“-Konfiguration entspricht, was zu einer poröseren SiOC(-H)-Struktur führt [208, 209, 211–213]. Weiterhin erscheint bei etwa 1270 cm^{-1} die Si-CH₃-Bande [209].

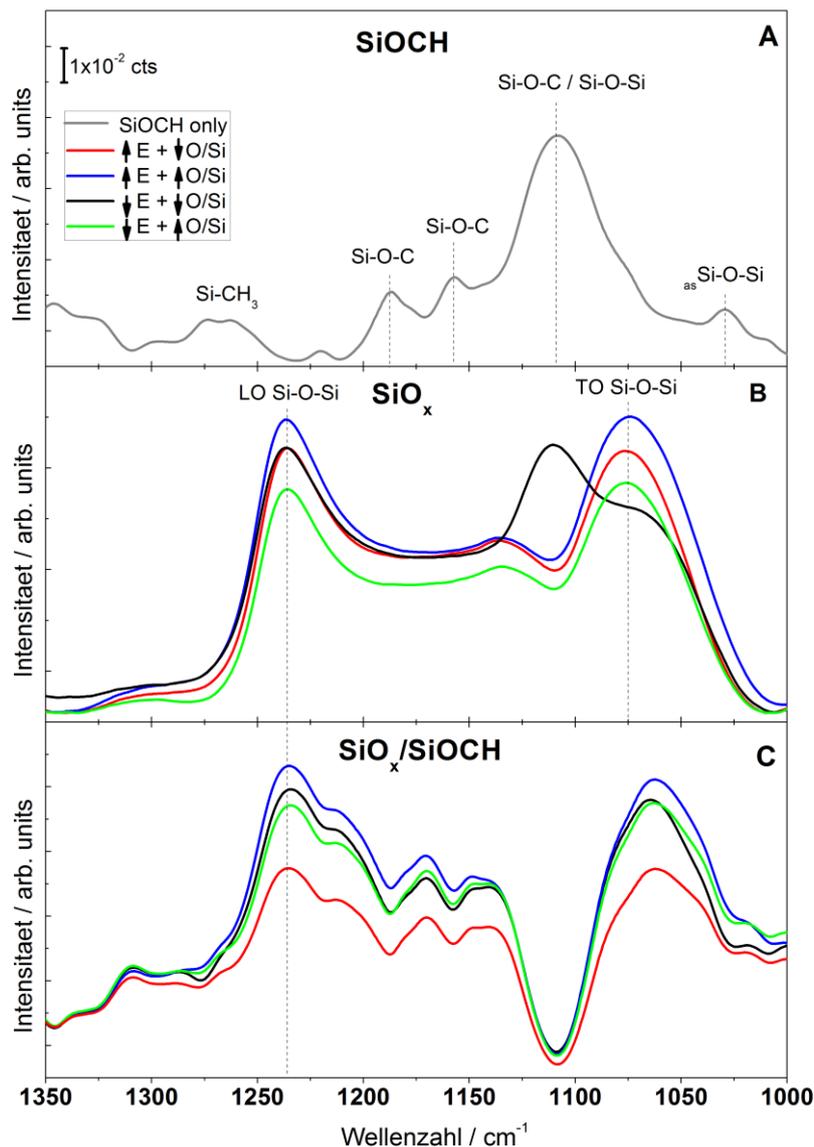


Abbildung 52: DRIFT Spektrum im Bereich der Si-O-Si Schwingungen der Proben: A) SiOCH, B) 100 nm SiO_x and C) SiO_x/SiOCH; abgeschieden auf einen Si-Wafer. ■ ↓E - ↓O/Si, ■ ↑E - ↑O/Si, ■ ↓E - ↑O/Si, ■ ↑E - ↓O/Si

In Abbildung 52B sind die DRIFT-Spektren der SiO_x/Si-Proben sowie des Zweischichtsystems (Abbildung 52C) dargestellt. Hier soll insbesondere auf die in Kapitel 3.2 erläuterten longitudinalen optischen (LO) und die transversalen optischen (TO) Schwingungsmodi eingegangen werden. Alle Proben, mit Ausnahme derjenigen, die mit einer niedrigen Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis (↓E - ↓O/Si) behandelt wurden, zeigen den TO-Peak bei 1077 cm⁻¹. Die

Verschiebung des TO-Modus bei niedriger Ionenenergie und einer Beschichtung mit niedrigem Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\downarrow E - \downarrow O/Si$) (1112 cm^{-1}) zu einer höheren Wellenzahl kann wahrscheinlich durch größere Si-O-Si-Ringstrukturen erklärt werden [214]. Diese Erklärung wird durch die Ergebnisse aus der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie gestützt werden, bei denen die größten Poren und das höchste Hohlraumvolumen bei ebendiesen Plasmaparametern gefunden wurden.

Ein weiterer wichtiger Peak in Bezug auf das Siliziumoxid-Netzwerk ist der oben beschriebene longitudinale optische-Modus bei 1235 cm^{-1} , der die Absorption von p-polarisiertem Licht, das parallel zur Einfallsebene verläuft, widerspiegelt. Der Abstand zwischen dem longitudinalen optischen und dem transversalen optischen (TO) Schwingungsmodus beträgt, wie von Almeida et al. festgestellt, 160 cm^{-1} [215]. Je höher der Vernetzungsgrad innerhalb des Siliziumoxid-Netzwerks in longitudinaler Ausrichtung ist, desto höher ist die Wellenzahl der Absorption und desto höher ist die Peakintensität dieser Schwingung. Daher kann die Wellenzahl und die Intensität des longitudinalen optischen Modus verwendet werden, um die Netzwerkstruktur (Packungsdichte in Längsrichtung) zu charakterisieren. Dabei gilt es allerdings zu beachten, dass die Peakintensität auch von der Schichtdicke abhängig ist. Aus diesem Grund haben wir die Peakintensitäten beider Schwingungsmodi, LO und TO, zueinander ins Verhältnis gesetzt (LO/TO-Verhältnis) und damit die Beschreibung der Netzwerkstruktur in Bezug auf die Vernetzungsdichte bestimmt. Das LO/TO-Verhältnis wurde durch Vergleichen der Peakhöhen mit Berücksichtigung der Basislinie berechnet. Folgende Verhältnisse wurden aus der DRIFT-Analyse der Siliziumoxid-Schichten berechnet:

Tabelle 8: Berechnetes LO/TO-Verhältnis der dünnen SiO_x-Beschichtungen aus den DRIFT Spektren

Probenbezeichnung	TO Peak- position	LO Peak- position	LO/TO Verhältnis
■ ↓E - ↓O/Si	1112 cm ⁻¹	1235 cm ⁻¹	0.96
■ ↓E - ↑O/Si	1075 cm ⁻¹	1235 cm ⁻¹	0.97
■ ↑E - ↑O/Si	1075 cm ⁻¹	1235 cm ⁻¹	0.99
■ ↑E - ↓O/Si	1075 cm ⁻¹	1235 cm ⁻¹	1.02

Vergleicht man die berechneten LO/TO-Verhältnisse mit dem Mikroporendurchmesser, der aus der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie ermittelt worden ist, so zeigt sich eine nahezu lineare Korrelation dieser beiden Messwerte für den untersuchten Parameterbereich (siehe Abbildung 53).

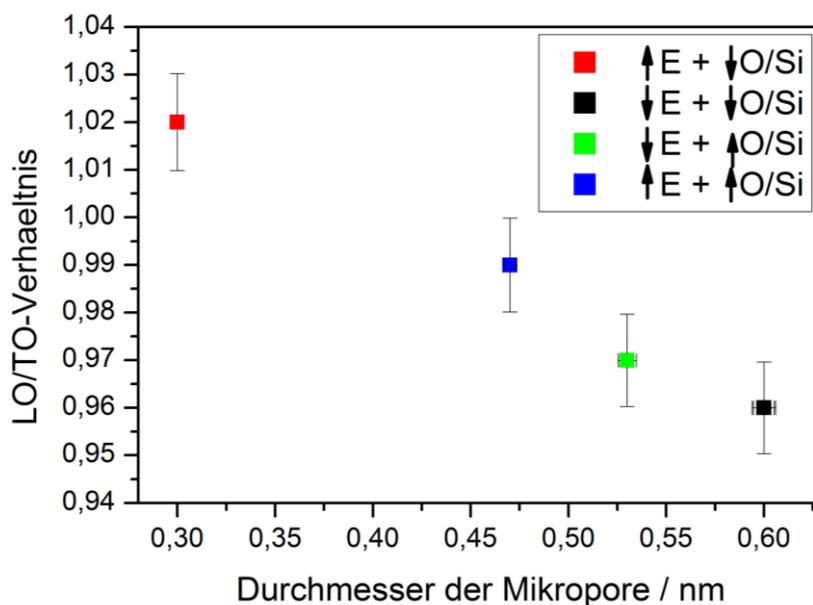


Abbildung 53: Korrelation zwischen dem berechneten LO/TO-Verhältnis und dem Durchmesser der Mikroporen basierend auf den PALS-Ergebnissen

In Abbildung 52C sind die Spektren des Zweischichtsystems $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ dargestellt. Zur besseren Analyse des auf der SiOCH -Zwischenschicht abgelagerten Siliziumoxids wurde das Spektrum einer reinen SiOCH -Schicht subtrahiert ($I_{\text{SiOCH}+\text{SiO}_x} - I_{\text{SiOCH}}$). Die negative Intensität nach den Subtraktionen zeigt, dass die Peakintensität in der reinen SiOCH -Probe höher war als im Zweischichtsystem. Da die Schichtdicke allerdings in beiden Fällen 100 nm betrug, ist davon auszugehen, dass die unter dem Siliziumoxid liegende SiOCH -Schicht mit diesem DRIFT-Verfahren aufgrund der Eindringtiefe der Infrarotstrahlung nicht vollständig quantifiziert wurde. Darüber hinaus ist die Peakintensität des TO-Modus bei 1107 cm^{-1} stark verringert und zeigt aufgrund des oxidierenden Plasmas während der SiO_x -Abscheidung eine teilweise Umwandlung von SiOCH zu SiO_x an. Aufgrund der erhöhten Rauigkeit der Oberfläche der SiOCH -Schicht ist die SiO_x -Abscheidung im Zweischichtsystem nicht so glatt, wodurch eine größere Anzahl an Poren/Defekten (siehe auch AFM-Ergebnisse aus Kapitel 5.3.6.2 sowie den Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie-Ergebnisse aus Kapitel 5.3.7.1) entsteht. Durch die erhöhte Porosität ist dementsprechend das LO/TO-Verhältnis im Zweischichtsystem deutlich verringert. Aufgrund der Überlagerung von SiOCH -Spektralmerkmalen kann das LO/TO-Verhältnis allerdings nicht genau bestimmt werden.

5.3.7 Spektroskopische Untersuchung der Schichtporosität

5.3.7.1 Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS)

Allgemeine Beschreibung von SiO_x - und SiOCH -Messungen basierend auf S- und W-Plots

Abbildung 54 zeigt die Ergebnisse für den niedrigen (S) sowie für den hohen (W) Elektronenimpulsanteil für eine beispielhafte SiO_x/Si - und $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ -Probe. S ist empfindlich gegenüber der Größe und Konzentration der gesamten Mikroporen mit offenem Volumen, während W empfindlich gegenüber der chemischen Umgebung (Elementen) der Vernichtungsstelle ist.

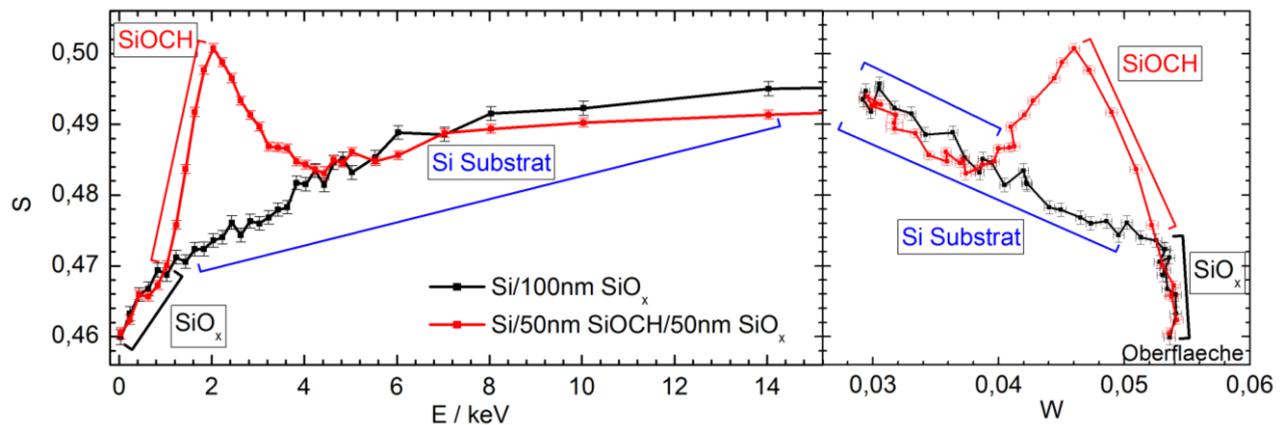


Abbildung 54: Niedriger und hoher Elektronenimpulsanteil des Zweischichtsystems mit 50 nm SiO_x/50 nm SiOCH/Si-Wafer

In Bezug auf den niedrigen Elektronenimpulsanteil S zeigt das Tiefenprofil, dass für Energien zwischen 0 und 1 keV (entsprechend ungefähr den äußeren 30 nm der Schicht) beide Beschichtungssysteme eine ähnliche Porengröße und Porenkonzentration (das heißt Intensität der Pore) aufweisen. Gleiches gilt für die der oberen Siliziumoxid-Schicht zugeordneten atomaren Umgebung.

In den darunterliegenden Nanometern verschieben sich S und W für das Zweischichtsystem SiOCH + SiO_x zu höheren Werten (1 – 2.1 keV). Dies ist wahrscheinlich auf den Aufbau einer Interphase zwischen SiO_x und SiOCH zurückzuführen (die chemische Umgebung ändert sich), bei der die Porengröße und die Porenkonzentration erhöht wird, während sie für das Einzelschichtsystem SiO_x/Si-Probe gleichbleibt. Beim Erreichen der Hauptphase der SiOCH-Zwischenschicht (~ 2 - 4 keV) nimmt der niedrigere Elektronenimpulsanteil S ab. Je näher man bei der Tiefenprofilierung dem Siliziumsubstrat (> 4 keV) kommt, desto mehr gleichen sich sowohl S als auch W des Zweischichtsystems den Werten der SiO_x/Si-Probe an. Im Allgemeinen zeigt das S - W -Diagramm, neben den Änderungen in der atomaren Zusammensetzung des Hohlraumvolumens, auch unterschiedliche Defektypen an. Immer wenn sich die Kurven im Diagramm, die unterschiedliche Proben darstellen, überlappen, ist der Fehlertyp (Größe) derselbe und nur die Fehlerkonzentration kann sich proportional zu S ändern. Für den Fall des Zweischichtsystems SiOCH + SiO_x ergibt

sich bei ca. 2 keV ein klares Maximum, was sich als ein Merkmal eines neuen Hohlraumtyps (hinsichtlich seiner Größe) darstellt: nämlich größere Poren, die über die gesamte SiOCH-Beschichtung sowie den SiO_x-Grenzflächenbereich lokalisiert sind.

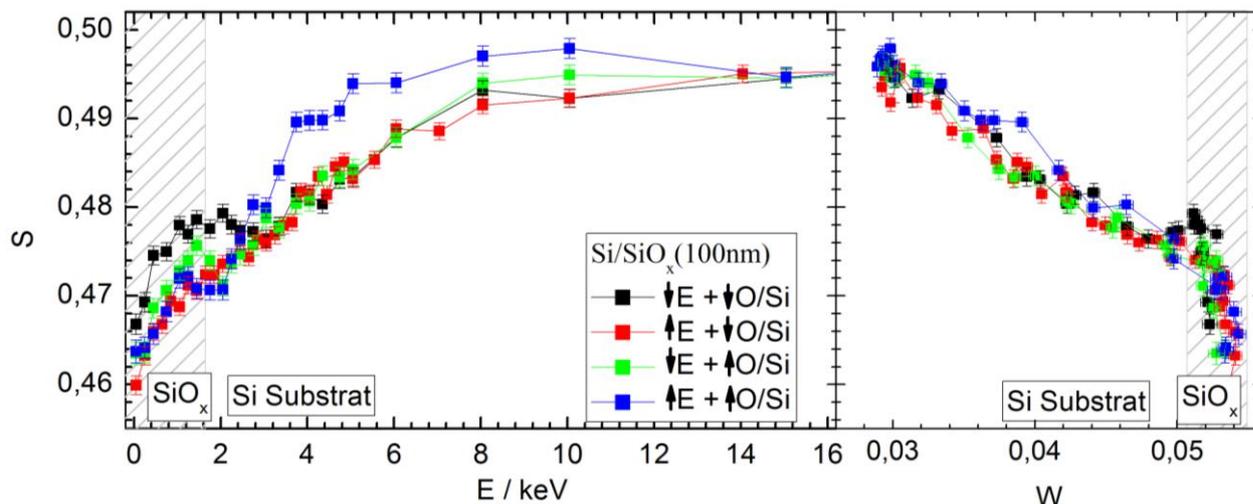


Abbildung 55: Niedriger Elektronenimpulsanteil (S -Parameter) als Funktion der Positronen-Implantations-Energie E (linkes Feld) und des SW-Diagramms (rechtes Feld), wobei W der hohe Elektronenimpulsanteil für die 100 nm dünnen SiO_x/Si-Wafer Beschichtungen bei verschiedenen Werte von Ionenenergien sowie Sauerstoff/Silizium-Verhältnissen ist.

Abbildung 55 zeigt die Ergebnisse für den niedrigen (S) sowie für den hohen (W) Elektronenimpulsanteil für die SiO_x/Si-Proben. Da die W -Werte für alle Proben im Bereich zwischen $0,0525 < W < 0,0575$ sehr ähnlich sind, ist auch die atomare Umgebung an den Annihilationsstellen in allen Proben gleichartig. Weiterhin kann man deutlich einen Übergang bei $W = 0,05$ zwischen der SiO_x-Schicht und dem Silizium-Substrat erkennen. Zusätzlich wird ein etwas größeres freies Volumen für die SiO_x-Beschichtung mit den Herstellparametern $\blacksquare \downarrow E - \downarrow O/Si$ im Bereich um $W = 0,0525$ beobachtet.

Der größte Messwert für den niedrigen Elektronenimpulsanteil S (auf der Energieachse E im Bereich zwischen 0 – 0,5 keV), und damit die größten Poren, werden für die Probe gefunden, die mit einer niedrigen Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \downarrow E - \downarrow O/Si$) abgeschieden wurde. S wird für die Proben,

die mit niedriger Ionenenergie und einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\downarrow E - \uparrow O/Si$) abgeschieden wurden, etwas kleiner, was einer ebenfalls kleiner werdenden Porosität entspricht. Die Proben, abgeschieden mit einer hohen Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\uparrow E - \downarrow O/Si$) sowie mit einer hohen Ionenenergie und einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\uparrow E - \uparrow O/Si$), weisen auf eine vernachlässigbare Porenbildung hin.

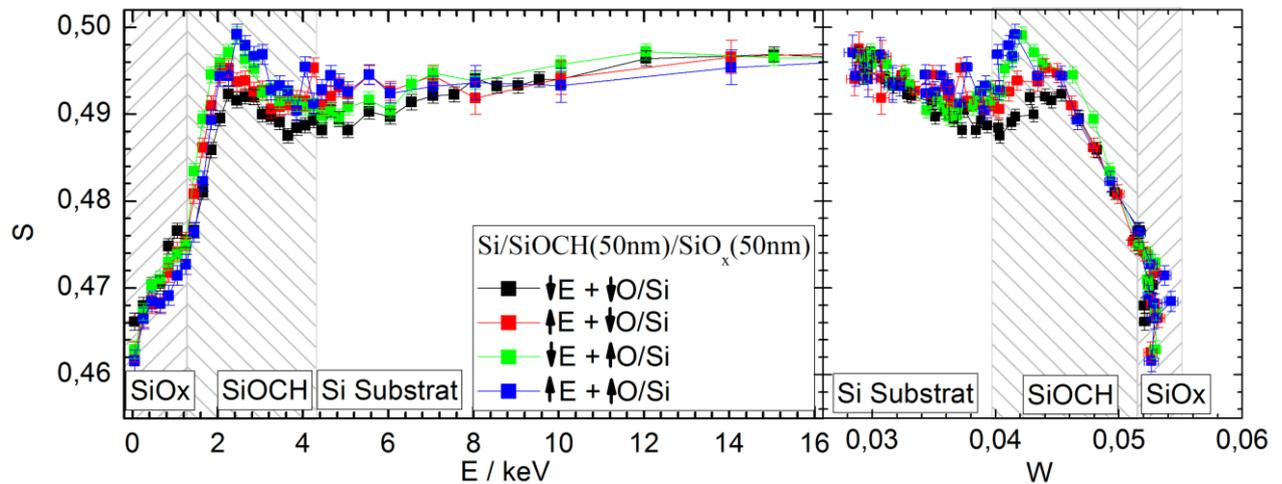


Abbildung 56: Niedriger (S) und hoher (W) Elektronenimpulsanteil des Zweischichtsystems 50 nm $SiO_x/50$ nm $SiOCH/Si$ -Wafer

Direkt auf dem Si-Wafer abgeschiedene Siliziumoxid-Schichten zeigen kleinere Mikroporengrößen und Porenkonzentrationen als die Zweischichtsysteme ($SiO_x/SiOCH$). In Abbildung 56 ist das Tiefenprofil der Defektkonzentration $[S(E)]$ sowie das S - W -Diagramm für das Zweischichtsystem $SiO_x/SiOCH/Si$ -Wafer dargestellt. Die Mikroporenkonzentration sowie die Mikroporengröße im $SiOCH$ -Bereich nimmt in Abhängigkeit von dem eingestellten Mikrowellen-Bias für Proben mit der $Si/SiOCH$ -Pufferschicht leicht zu. Trotzdem ist bei allen Proben mit einer Zwischenschicht der Unterschied in den Mikroporenkonzentrationen im oberflächennahen Bereich gering und einander ähnlich. Die größte Mikroporengröße wird für die Probe mit einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\uparrow E - \uparrow O/Si$) gefunden, aber der Wert ist ähnlich wie bei den anderen Proben.

Die SW-Diagramme zeigen deutlich, dass die Mikrostruktur des oberflächennahen Bereichs sowie an der $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ -Grenzfläche für alle Proben sehr ähnlich ist und nur die tieferen SiOCH -Schichtbereiche einen deutlichen Unterschied in den Defekttypen (Größe der Poren) aufweisen. Dies Verhalten konnte durch die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie eindeutig bestätigt werden (siehe dazu Abbildung 58). Dieses Verhalten ist auch in den S-Werten zwischen $E = 2.5 \text{ keV}$ und 5 keV zu sehen, wobei sich S unabhängig vom darauffolgenden Abscheidungsprozess unterscheidet. Wiederum konvergieren mit zunehmender Siliziumoxid-Schichtdicke die Gesamtmikroporenkonzentrationen zu ähnlichen Werten. Dieses Verhalten kann durch die Bildung einer Zwischenschicht zwischen SiOCH und SiO_x während der Abscheidung erklärt werden, wie bereits in [2] diskutiert wurde.

Quantitative Analyse

Bei der Analyse der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie spiegelt die relative Mikroporen-Intensität (Abbildung 57 sowie Abbildung 58, jeweils mittleres Feld) die Anzahl der Positronen wider, die sich über den sogenannten Pick-off-Prozess als ortho-Positronium (o-Ps) in den Poren bilden und annihilieren. Dieser Wert kann nicht direkt in eine Porosität umgewandelt werden, aber unter der Annahme, dass die atomare Zusammensetzung der Porenwände für die verschiedenen Proben gleich ist, kann eine gute Näherung der relativen Änderungen der Porendichte getroffen werden.

Die Analyse der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie ergab, dass in allen Proben zwei dominante Porenkomponenten gebildet werden: die intrinsischen Poren mit einem Porendurchmesser von etwa 0.3 nm , die das SiO_x -Netzwerk charakterisieren, sowie eine größere Komponente mit einer Größe von etwa 0.55 nm , die vermutlich OH-terminierte und unvollständig gesättigten SiO-Strukturen innerhalb der SiO-Struktur (Mikroporen) darstellen. Die Werte der Lebensdauerkomponenten wurden unter Verwendung des Modells von Wada et al. [132] auf eine entsprechende Porengröße berechnet. Da die intrinsische Porengröße für alle Proben nahezu identisch ist und daher die Porositätsunterschiede der Schichten hauptsächlich durch

die Mikroporen verursacht werden, werden im weiteren Verlauf nur die Mikroporen diskutiert. Aufgrund dessen, dass alle Plasmaschichten ungefähr die gleiche Dichte und das gleiche Volumen haben, wird im Folgenden das Hohlraumvolumen χ , das heißt, das Produkt aus Poren-/Defektgröße α_p und Poren-/Defektintensität I_p , für eine weitere Beschreibung der Porosität verwendet.

$$\alpha_p \cdot I_p = \chi[\%]$$

In der Abbildung 57 und der Abbildung 58 ist die Größe und die Verteilung der ermittelten Mikroporen dargestellt. In Abbildung 57 für die Proben mit der SiO_x/Si -Abscheidung und in Abbildung 58 für das Zweischichtsystem $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$. Der erste Datenpunkt bei $E = 1 \text{ keV}$ repräsentiert die Überlagerung von Oberflächenzuständen und der Positronenvernichtung in der Siliziumoxid-Schicht. Daher wird die Intensität dieser Datenpunkte aufgrund eines dichteren Untergrundbereichs verringert, und das Maximum der Intensität überlappt sich mit dem $S(E)$ -Maximum. Darüber hinaus zeigen die Abbildung 57 und Abbildung 58 Porenkomponenten für Energien (beziehungsweise Penetrationstiefen) an, die deutlich größer sind als die Schichtdicke selbst. Der Grund hierfür liegt in der Natur des breiten Positronen-Implantationsprofils: Bei größeren Energien (wie 10 keV) annihilieren die Positronen teilweise immer noch in der Schicht. Daher ist auch kein starker Intensitätsabfall sichtbar, sondern die Intensität der Mikroporen nimmt mit steigender Energie sanfter ab. Dennoch ist aus der Intensität der Mikroporen der Übergang von der Siliziumoxid-Schicht zu der SiOCH -Zwischenschicht oder dem Si-Wafer deutlich zu erkennen. Gleiches Verhalten gilt für die Ergebnisse der W-Parameter.

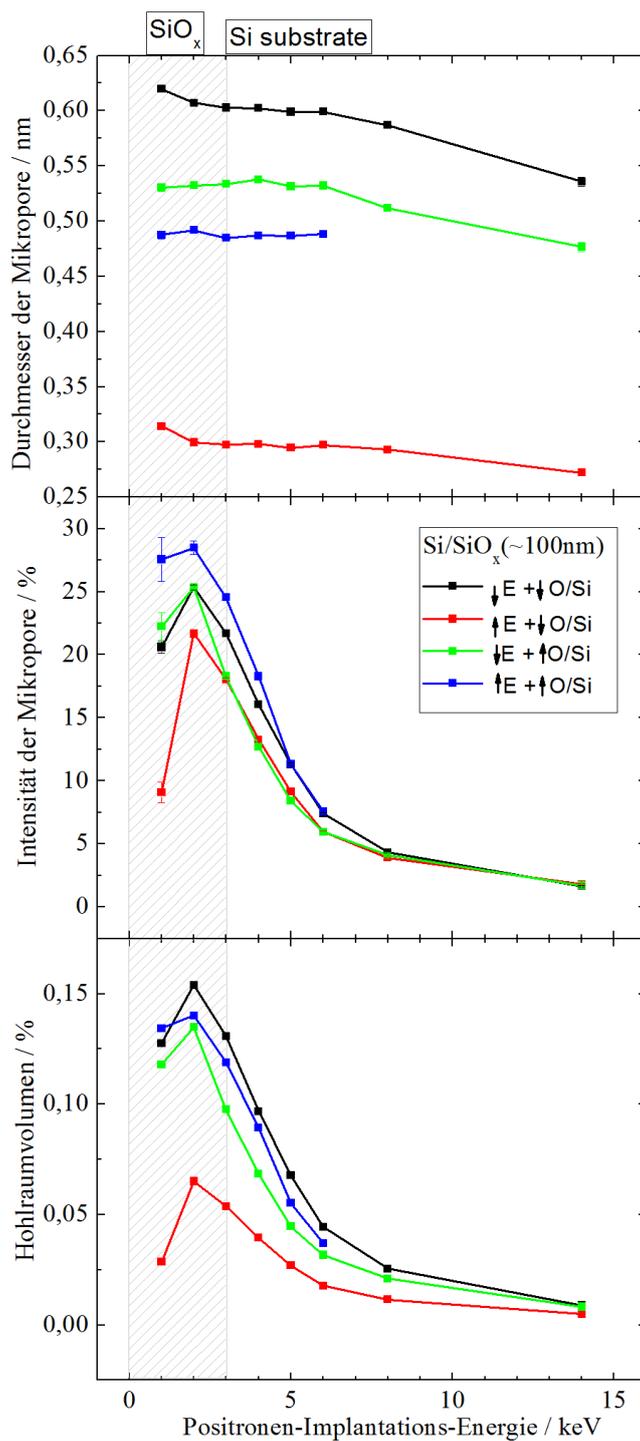


Abbildung 57: PALS-basiertes Tiefenprofil der dominantesten Pore in Bezug auf Porengröße (oben), Porenverteilung (Mitte) und Gesamthohlräumvolumen (unten) in den SiO_x/Si-Proben.

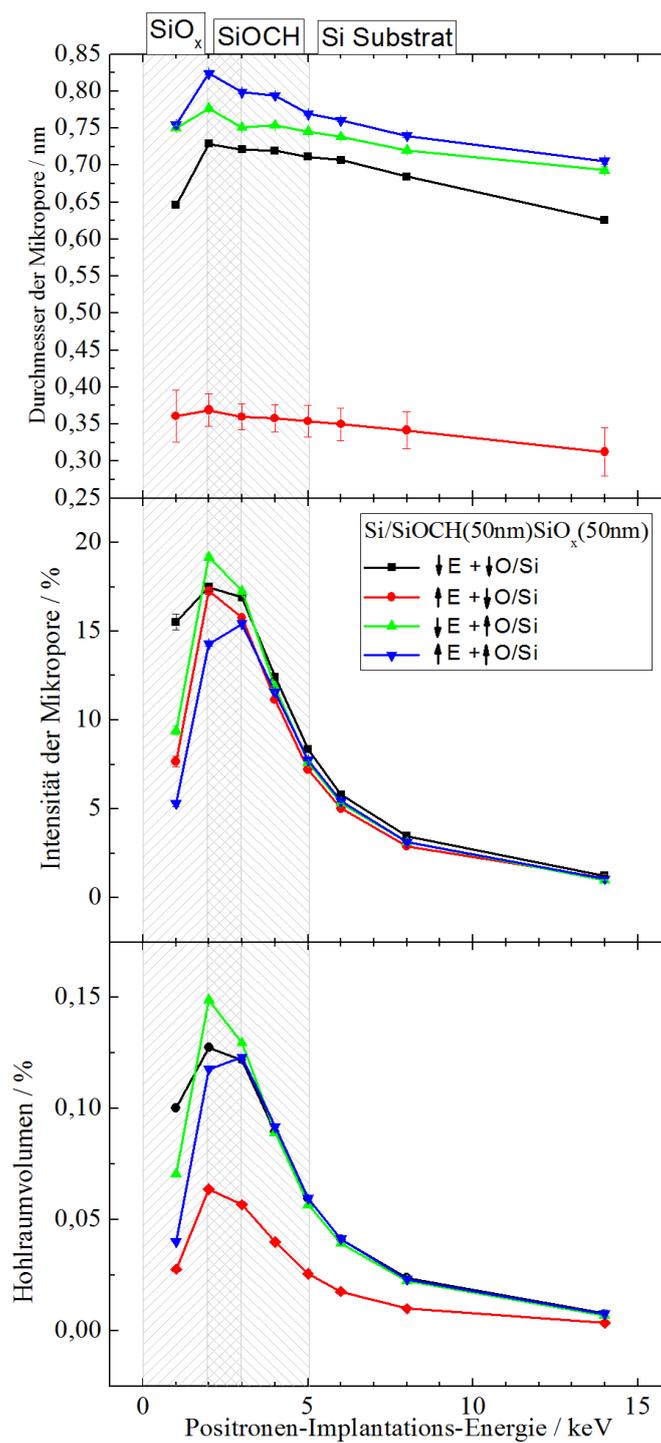


Abbildung 58: PALS-basiertes Tiefenprofil der dominantesten Pore in Bezug auf Porengröße (oben), Porenverteilung (Mitte) und Gesamthohlraumvolumen (unten) in den SiO_x/SiOCH/Si-Proben.

Bei den SiO_x/Si -Proben (Abbildung 57) ist eine deutliche Tiefenabhängigkeit sowohl von der Größe als auch von der Intensität der Mikroporen zu erkennen. Mit nur etwa 0.30 nm Porendurchmesser und einer Intensität von weniger als 20% weist die Probe mit hoher Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \uparrow E - \downarrow \text{O/Si}$) die geringste Porosität auf, wobei das gesamte Hohlraumvolumen etwa 0.05% beträgt. Darüber hinaus kann mit diesen Abscheidungsparametern die Porosität im Allgemeinen über die gesamte Schichtdicke signifikant kleiner gehalten werden als in den anderen Fällen. Die zweitkleinsten Poren können mit hoher Ionenenergie und einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \uparrow E - \uparrow \text{O/Si}$) erreicht werden. Während der Porendurchmesser bei etwa 0.48 nm liegt, ist die Porenintensität mit 30% oder weniger jedoch sehr hoch, was insgesamt zu einem recht großen Hohlraumvolumen führt. Im Gegensatz dazu ist die Porengröße bei einer Abscheidung mit niedriger Ionenenergie und einem hohen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \downarrow E - \uparrow \text{O/Si}$) zwar deutlich größer (0.53 nm), die Porenverteilung jedoch signifikant geringer (< 22%), was auch insgesamt zu einem kleineren Hohlraumvolumen führt. Wenn die Probe mit niedriger Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \downarrow E - \downarrow \text{O/Si}$) behandelt wird, werden die größten Poren (um 0.60 nm) erreicht. Die signifikant größere Porengröße spiegelt sich auch in den größten Gesamtwerten des Hohlraumvolumens wider. In der Tat ist mit zunehmender Schichttiefe das gesamte Hohlraumvolumen der Proben unter den letztgenannten Plasmabedingungen nahezu gleich. Insgesamt (sowohl intrinsische als auch Mikroporen) ist die Anzahl der Poren in allen Proben hoch (bis zu 60% - 80%).

Die Analyse der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie im Zweischichtsystem SiO_x auf SiOCH ergab sich wie folgt: Während die Mikroporen der jeweiligen Proben etwas größer sind als die im Einzelschichtsystem, so ist die Gesamtporenintensität deutlich verringert. Auch hier konnte eine offensichtliche Tiefenabhängigkeit der Größe und Intensität der Mikroporen beobachtet werden (siehe Abbildung 58). Die SiO_x -Plasmaabscheidung mit hoher Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \uparrow E - \downarrow \text{O/Si}$) führte erneut zur kleinsten

Porengröße (ca. 0.35 nm bei 17% Intensität mit einem Gesamthohlraumvolumen von ca. 0.05%). Die Porengröße der anderen Proben ist sehr ähnlich und liegt zwischen 0.65 und 0.83 nm. Auch die Porenintensität dieser Proben liegt nahe beieinander und liegt zwischen 18% und 14%. Es gibt jedoch einen signifikanten Unterschied in der Porosität. Bei niedriger Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \downarrow E - \downarrow O/Si$) ist das gesamte Hohlraumvolumen in der $SiO_x/SiOCH$ -Schicht am größten. Dieses Verhalten kann über den hohen Kohlenstoffgehalt innerhalb der $SiOCH$ Zwischenschicht, ermittelt aus den XPS-Tiefenprofilen (siehe Kapitel 5.3.6.1) erklärt werden. Die Post-Oxidierung durch die Sauerstoff-Plasmaspezies ist in diesem Fall am geringsten, was zu dem höchsten Anteil an ungesättigten SiO -Strukturen führt. Das zweitgrößte Hohlraumvolumen (hohe Ionenenergie und ein hohes Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \uparrow E - \uparrow O/Si$)) ist auch mit der zweithöchsten Kohlenstoffkonzentration in diesem Schichtsystem verbunden. Bei hoher Ionenenergie und einem niedrigen Sauerstoff/Silizium-Verhältnis ($\blacksquare \uparrow E - \downarrow O/Si$), bei welcher wir das niedrigste Gesamthohlraumvolumen haben, wird auch die Kohlenstoffkonzentration durch die O_2 -Post-Oxidation signifikant reduziert.

5.3.8 Schlussfolgerungen

Die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie hat quantitative Informationen über die Porengröße und Porengrößenverteilung in dünnen SiO_x - sowie $SiO_x/SiOCH$ -Doppelschichten geliefert. Die mit PALS gemessenen Tiefenprofile konnten mit den XPS-Sputterprofilen sowie den DRIFTS-Studien der Plasmaschichten in Beziehung gesetzt werden. Die durch diese Analysetechniken ermittelten Informationen zeigen, dass die Mikroporosität solcher Plasmabeschichtungen durch die entsprechenden Plasmaabscheidungsparameter beeinflusst werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Kombination einer hohen Ionenenergie und eines niedrigen O/Si -Verhältnisses ($\blacksquare \uparrow E - \downarrow O/Si$) eine kleine Porengröße (< 0.35 nm) und ein geringes Gesamthohlraumvolumen von 0.05% erreicht werden konnten. Wir

nehmen an, dass für niedrige Ionenenergien die Energie pro Atom nicht mehr ausreicht, um eine hochvernetzte Siliziumoxid-Struktur zu bilden. Dadurch wird sowohl die durchschnittliche Porengröße (0.60 nm) als auch das gesamte Hohlraumvolumen (0.15%) deutlich erhöht. Eine Änderung des O/Si-Verhältnisses zu größeren Werten führt zu einer ähnlichen Porengrößenverteilung. In diesem Fall ist die Versorgung mit der reaktiven Spezies höchstwahrscheinlich zu groß, um innerhalb der bereitgestellten Zeit für die Schichtbildung ein dichtes Siliziumoxid-Netzwerk zu erzeugen. Die auf den DRIFTS-Daten basierenden LO/TO-Peakverhältnisse korrelierten gut mit den PALS-Ergebnissen innerhalb des untersuchten Parameterbereichs.

Die SiOCH-Grenzflächenschichten wurden während des Wachstums der Siliziumoxid-Schichten teilweise oxidiert. Die PALS-Studien zeigten jedoch, dass höchstwahrscheinlich aufgrund der mittels AFM gemessenen größeren Rauheit der Grenzflächen-SiOCH-Schicht, die resultierenden Porengrößen innerhalb der Siliziumoxid-Schicht im Vergleich zur Abscheidung auf dem glatten oxidierten Si-Wafer erhöht waren.

Insgesamt ermöglichen PALS-Studien die quantitative Charakterisierung von Mikroporen von im Plasma abgeschiedenen SiO_x - und SiOCH-Schichten auf quantitative Weise und können gut mit qualitativen FTIR-spektroskopischen Daten solcher Schichten korreliert werden.

6 Übergreifende Schlussfolgerungen

Diese Arbeit fokussierte sich auf den Einfluss der makromolekularen Oberflächenterminierung auf die Initialstadien der Abscheidung von Plasmapolymerschichtungen. Durch Verwendung von molekular definierten Substraten generierte Erkenntnisse zum Wachstum und Defektbildung konnten auf die Beschichtung von additivierten Kunststoffen übertragen werden. Durch Kopplung von elektrochemischen, mikroskopischen und spektroskopischen Untersuchungen konnten darüber hinaus Erkenntnisse zur Dehnfähigkeit von Plasmabeschichtungen als Funktion der Substratstruktur gewonnen werden.

Nukleation und initiale Schichtbildung auf selbst organisierten Monolagen

Die Plasmabeschichtung polymerer Substrate aus sauerstoffreichen Plasmen führt in den initialen Stadien von Nukleation und Schichtwachstum zu einer parallelen Beeinflussung der makromolekularen Struktur des polymeren Substrats, welche z.B. im Falle des Polypropylen zur Bildung einer schwachen Grenzschicht führen kann (siehe Kapitel 2.1). Neue Ergebnisse zum Einfluss der Nukleation und Wachstum von Siliziumoxid-Plasmapolymerschichten haben gezeigt, dass diese von der Oberflächenchemie der Substrate abhängig sind (Kapitel 5.1). Die Existenz einer gegenüber Sauerstoff oxidationsbeständigen Zwischenschicht aus einer selbstorganisierenden Organothiol-Monolage (C11-Alkylkette) kann eine oxidative Degradation der darunterliegenden organischen Struktur verhindern. Gezeigt wurde dies anhand chemisch verschieden terminierten (Methyl-, Carbonsäure- und Trimethoxysilan-Endgruppe) selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) auf einer Gold (Au(111))-Oberfläche, welche als Modellsysteme für Polymere dienen. Anschließend wurden auf diesen selbstorganisierenden Monolagen mittels Mikrowellenplasma aus Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff sehr dünne Siliziumoxid Schichten (von 0.4 nm bis 1.4 nm) abgeschieden. Der deutliche Einfluss der Oberflächenchemie auf die Nukleation und das Wachstum der SiO_x Schicht wurde durch infrarotspektroskopische

(polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexions-Absorptions- Spektroskopie, PM-IRRAS), elektrochemische (Zyklovoltammetrie, CV) sowie mikroskopische (Rasterkraftmikroskopie, AFM) Analysemethoden bestimmt. Anhand der Änderung der charakteristischen Streckschwingungen der Alkylgruppen im Infrarotspektrum wurde eine oxidative Degradation der ungeschützten Alkylkette im Falle einer Methyl- oder Carbonsäure-Terminierung beobachtet. Demgegenüber inhibierte eine Trimethoxysilan-Endgruppe die Degradation. Der Grund hierfür ist die spontane Konversion der Si-O-Me Gruppen zu einer SiO_x Monolage im Kontakt mit dem sauerstoffreichen HMDSO/ O_2 -Plasma. Zudem konnte durch die Wellenzahlen der Maxima der LO (Si-O-Si) Bande gezeigt werden, dass nur bei der Trimethoxysilan-Terminierung eine Nukleation des SiO_x -Films ohne den Einbau volatiler organischer Reste aus der degradierten Alkylkette sowie ein überwiegend defektfreies Wachstum ermöglicht wird (siehe Abbildung 26). Die Berechnung der Defektfläche erfolgte über die elektrochemische Zyklovoltammetrie mit Kaliumhexacyanidoferrat(II)-Ionen, mit der Defektporen mit einem Durchmesser > 0.95 nm nachgewiesen werden können (siehe Abbildung 29). Hierdurch konnte der nahezu defektfreie SiO_x -Schichtaufbau im Falle der Trimethoxysilan-Terminierung bestätigt werden.

Einfluss der Additivierung von PP mit Polydimethylsiloxan (PDMS) auf das SiO_x -Schichtbildungsverhalten

Das Ziel der Arbeiten war die Untersuchung einer kontrollierten Additivierung von Polypropylen auf das Wachstum sowie auf die Adhäsion von PECVD Siliziumoxid-Schichten. Die Hypothese bestand darin, dass eine PDMS Additivierung zu einer Segregation der Polysiloxan-Bausteine an die Oberfläche des Polypropylens führt und diese Oberfläche eine, analog zu den Methoxysilan terminierten Oberflächen, ideale Oberfläche für die Nukleation von Siliziumoxid darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Additivierung von Polypropylen mit Polydimethylsiloxan in der Tat die Haftungseigenschaften gegenüber in PECVD Prozessen abgeschiedenen SiO_x Schichten signifikant verbessert. Dazu wurden Zugstäbe aus Polypropylen hergestellt,

bei denen das Polypropylen-Granulat vor dem Spritzgießen mit einem Polydimethylsiloxan-Copolymer versetzt wurden. Dieses reichte sich nach dem Aushärten an der Substratoberfläche an. Der Nachweis der erfolgreichen Oberflächenfunktionalisierung und anschließender Plasmakonversion wurde mittels ATR-IR, XPS und ToF-SIMS erbracht. Mit Hilfe der oberflächensensitiven XPS (< 5 nm Eindringtiefe) und ToF-SIMS (Tiefenprofil bis zu 25 nm) Messungen wurde deutlich, dass durch die Additivierung mit Polydimethylsiloxan eine Anreicherung der Polysiloxan-Bausteine überwiegend in der oberflächennahen Schicht stattfindet. Anschließende Haftfestigkeitsmessungen im Zentrifugentest ergaben, dass eine mittels PECVD Prozess auf die Polypropylen-Oberfläche aufgebrachte Silizium-Schicht eine signifikant höhere Adhäsion besitzt, wenn die Oberfläche durch die Additivierung einer PDMS Segregation modifiziert wurde (siehe Abbildung 36 und Abbildung 43). Die Zugstäbe wurden in einer Zugprüfmaschine verankert und um 5% gedehnt. Vor und nach der Dehnung wurden FE-REM Bilder aufgenommen, um einen Einfluss auf die SiO_x-Schicht feststellen zu können. Wie in Abbildung 44 dargestellt, versagte die SiO_x-Schicht auf dem reinen Polypropylen, während sie auf einer mit Polydimethylsiloxan angereicherten Oberfläche (5% PDMS in PP) intakt blieb.

Positronen-Annihilation-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) Untersuchungen von nanoskopischen Defekten

Die Charakterisierung von auf verschiedenen Substraten abgeschiedenen Siliziumoxid-Schichten wurde mittels Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie durchgeführt. Ziel der Arbeit war es, einen besseren Einblick in die Art und Weise, in der offene Volumina (im Nanometer- oder Subnanometerbereich) während des Wachstums gebildet werden, zu erhalten, um somit anschließend die Eigenschaften der Beschichtungen auf die Gasdurchlässigkeit abzustimmen, wodurch entweder Barrierebeschichtungen oder dünne Membranen mit spezifischen Gaspermeationsfähigkeiten entwickelt werden könnten. Ziel dieses Vorschlags ist es, die Relevanz spezifischer Plasmaprozessparameter (neutraler atomarer Sauerstofffluss

zur Oberfläche und der Energie der auftreffenden Ionen) und Substratprozesse (Oberflächenchemie) für die Entwicklung der intrinsischen Porosität von Mikrowellen zu identifizieren und hinsichtlich ihrer Oberflächenchemie zu quantifizieren. Siliziumoxid-Schichten wurden unter der Variation von Ionenenergie pro Siliziumatom und dem atomaren Sauerstofffluss im Plasma abgeschieden. Das Siliziumoxid wurde dabei auf zwei verschiedene Arten von Substraten (Si-Wafer und SiOCH-beschichtete Si-Wafer) abgeschieden, wobei es bei der Abscheidung vier unterschiedliche Plasmaeinstellungen gab: (i) eine niedrige Ionenenergie - niedriger Sauerstoff-Fluss, (ii) eine niedrige Ionenenergie - hoher Sauerstoff-Fluss, (iii) eine hohe Ionenenergie - niedriger Sauerstoff-Fluss, sowie (iv) eine hohe Ionenenergie - hoher Sauerstoff-Fluss). Frühere Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeitsraten (OTR) an diesen Proben hatten gezeigt, dass eine niedrige OTR, welche mit kleineren Poren assoziiert wird, sowohl mit einer hohen Ionenenergie als auch mit einem niedrigen Sauerstoff-Fluss verbunden war. Die Auswertung der S-W-Diagramme und die Ergebnisse der Positronenlebensdauer (siehe Kapitel 5.3.7.1) zeigten, dass Proben, die direkt auf dem Si-Wafer abgeschieden wurden, viel kleinere Defekte zeigten als diejenigen, die auf der SiOCH-Pufferschicht abgeschieden wurden. Dies bestätigte die Annahme, dass die ersten Keimbildungsschritte in hohem Maße durch die Substratwechselwirkung beeinflusst werden und somit die nachfolgende Entwicklung der inneren Schichtstruktur gesteuert wird. Zusätzlich wurde eine deutliche Abhängigkeit von den gewählten Plasmaparametern beobachtet. Es wurde festgestellt, dass die mit der höchsten Ionenenergie abgeschiedenen Proben die kleinsten Poren bei einer gleichzeitig schwachen Abhängigkeit von den Sauerstoff-Flusswerten besaßen. Dies legt nahe, dass, obwohl die OTR-Werte sowohl von der Ionenenergie als auch vom O-Fluss eindeutig beeinflusst werden, der Hauptparameter, der die Entwicklung der inneren Porosität steuert, die Ionenenergie ist.

7 Ausblick

Die Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit umfassten die Betrachtung der plasmaverstärkten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) von Siliziumoxid-Beschichtung sowie deren Applikation auf polymere Modellsubstrate (selbstorganisierte Monolagen), Polysiloxane (SiOCH-Schichten) sowie die direkte Abscheidung auf Polymere (PET, Polypropylen) und Membranoberflächen (Polydimethylsiloxan). Basierend auf dem kooperativen Ansatz mit dem AEPT an der Ruhr-Universität Bochum, die Barriereigenschaften durch Vermeidung von mikroskopischen Defekten und der Kontrolle der inneren Struktur der Plasmabeschichtungen (freie Volumina und nanoskopische Poren) gezielt einstellen zu können, war es die überwiegende Aufgabe meiner Arbeit, einerseits die Porenbildung und deren Auswirkungen auf den Transport durchgängig zu betrachten und andererseits auf Basis der Modelle neue Konzepte zur Einstellung der Porenstruktur zusammen mit den Partnern zu generieren. Die in der Dissertation gewonnenen Erkenntnisse und daraus abgeleiteten Modelle zur Aktivierung, Schichtbildung sowie Defektstruktur von Siliziumoxid-Plasmabeschichtungen können eine ideale Grundlage für den Transfer der Ansätze auf herausfordernde Materialsysteme sein. Bei den Membranen sollte der Anspruch sein, dass Mikro- und Makrodefekte beim Herstellungsprozess der Beschichtungen vermieden werden und die Porengrößen im Nanometerbereich liegen.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass das verwendete Substrat (Anwesenheit von Additiven und Partikeln, Oberflächenchemie) einen erheblichen Beitrag zur Porenbildung (Dichte und Größe) beziehungsweise zu den Mechanismen der Nukleation und initialen Filmbildung leistet. In Zukunft müssten nun die entwickelten Modelle in Strategien für prozesstechnisch relevante Prozesse (makromolekulare Funktionalisierung der Substrate und molekulare Funktionalisierung der Porenoberflächen) umgesetzt werden. Die makromolekulare Funktionalisierung durch (i) Segregation aus dem Inneren des Polymers (z.B. Segregation von

Polydimethylsiloxan) hat hierbei ein hohes Potential entfaltet, wobei gezeigt werden müsste, ob sich der Ansatz der Polydimethylsiloxan-Additivierung auf den hochskalierten Anlagen ebenfalls als nutzbringend erweist. Weiterhin könnte bezüglich der Einstellung von Porenverteilung und Porenoberflächenchemie der Reaktor zur Plasmaschichtabscheidung, welcher die gleichzeitige Prozessanalyse mittels in-situ IRRAS und Quarzkristall-Mikrowägung (QCM) erlaubt, genutzt werden, um die direkte Korrelation von Plasmaanalytik und Schichtanalytik zu ermöglichen. Hiermit könnten verschiedene Ansätze ausprobiert werden: (i) die Variation des Partialdrucks von Wasser in der Gasphase mit dem Ziel der Hemmung von Vernetzungsreaktionen bei der SiO_x -Abscheidung und der Bildung von Si-OH terminierten Porenoberflächen; (ii) eine der eigentlichen Filmabscheidung nachgeschaltete Plasmakalzination im O_2 -Plasma von SiOCH-Schichten mit dem Ziel der Generierung von hydrophilen Nanoporen durch das Plasmaätzen der Methylfunktionen in der SiOCH-Schicht, sowie (iii) den Einbau von Nanopartikeln in den Plasma-Schichten mit dem Ziel der Variation der Partikel/Matrix-Grenzflächenchemie. Der Einfluss dieser Prozessparameter auf die Variation der Struktur von SiO_x -Beschichtungen kann anschließend auf Basis von Modellsubstraten (Spin-Coated- oder iCVD-Filme auf Au-Substraten) wie oben beschrieben mittels der in-situ analytischen Methodik (IRRAS, QCM) charakterisiert werden. So wird eine Validierung der Erkenntnisse hinsichtlich Schädigung, Adhäsion und Porenentstehung mit einer in-situ Analytik der Schichtbildungsprozesse gekoppelt. In Zukunft könnte die Porendichte und Porenverteilung mittels zweier unterschiedlicher Methoden bestimmt werden: Die Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) wurde bereits eingesetzt, um einerseits die Größenverteilung der Defekte zu bestimmen und andererseits eine Tiefenprofilierung vorzunehmen. Diese Messmethodik kann ergänzt werden durch die ellipsometrische Porosimetrie und erlaubt in Ergänzung die Variierung der Porengrößen sowie der molekularen Wechselwirkungen an den Porenoberflächen. Die Messungen der ellipsometrischen Porosimetrie kann dabei unter Variation des Partialdrucks der adsorbierenden Gase

(H₂O, N₂, CO₂, u.a.) erfolgen, wobei die Adsorption der Moleküle auf den Porenoberflächen zur Darstellung einer Adsorptionsisotherme genutzt werden kann. Die intrinsische Struktur der Beschichtungen bestehend aus Nanoporen und freien Volumina kann durch modellbasierte Auswertung der ellipsometrischen Daten in Kombination mit den Frequenzdaten der QCM ermittelt werden.

Die Konvertierung der Polymer/Membranoberfläche von einer polysiloxan-ähnlichen Struktur hin zu einer siliziumoxidähnliche durch eine Sauerstoff-Plasmaaktivierung, Gleiches funktionierte auch mit dem Einbau einer plasmaaktivierten PDMS-Spezies, hat gezeigt, dass die Kombination von Plasmaabscheidung und molekularer Modifizierung der Substratoberfläche zu deutlich verbesserten Grenzflächeneigenschaften des Polymer-Barriereschicht-Systems führt. Dieses Vorgehen könnte wie folgt fortgeführt werden: Zur Einstellung der Oberflächenenergie und den spezifischen Adsorptionsplätzen werden die Poren nach der Plasmabeschichtung molekular modifiziert. Dies könnte über die Adsorption kleiner Moleküle aus der Gasphase in Anlehnung an den PE-ALD beziehungsweise Moleküllagenabscheidungs- Prozess geschehen, ohne jedoch die Moleküle im Plasma umzuwandeln. Hierzu eignen sich neben metallorganischen Präkursoren unter Umständen auch kurzkettige bifunktionale Monochlorsilane, die als Monolagen zum Beispiel auf den Porenoberflächen der Siliziumoxid-Schichten aus der Gasphase über Infiltration immobilisierbar sind. Die Terminierung kann zur Hydrophilie (-OH), zur Hydrophobie (-CH₃, CF₃) oder zu Säure-Base-Eigenschaften (-COOH oder -NH₂) der Porenoberflächen beitragen. Die Eignung der verschiedenen Moleküle für die Oberflächenfunktionalisierung der Poren hängt von deren Größenverteilung ab und wäre damit an eine entsprechende Analytik gekoppelt.

Weiterhin könnte die Messung des molekularen Transports durch beschichtete Membranen mittels elektrochemischer Analyse der transportierten Spezies geprüft werden. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass hierbei auch kleine Membranflächen hinsichtlich ihrer Selektivität und Permeabilität für bestimmte Gase oder Ionen/Moleküle untersucht werden könnten. Als Methode kann in diesem Fall die

elektrochemische Mikroskopie (SECM, siehe Abbildung 59) dienen. Hiermit können oberhalb einer plasmabeschichteten Membran elektrochemisch umsetzbare Moleküle detektiert und somit die Permeabilität bestimmt werden. Durch die Ortsauflösung der SECM könnten auch lokale Unterschiede in der Permeabilität festgestellt werden.

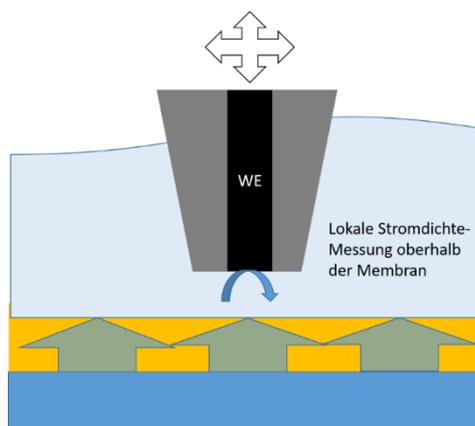


Abbildung 59: SECM: Transport von elektrochemisch analysierbaren Molekülen durch die Membran

8 References

- [1] Hoppe C, Mitschker F, Giner I, los Arcos T de, Awakowicz P and Grundmeier G 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 204002
- [2] Hoppe C, Mitschker F, Awakowicz P, Kirchheim D, Dahlmann R, los Arcos T de and Grundmeier G 2018 *Surface and Coatings Technology* **335** 25–31
- [3] Park J-S, Chae H, Chung H K and Lee S I 2011 *Semicond. Sci. Technol.* **26** 34001
- [4] Lewis J 2006 *Materials Today* **9** 38–45
- [5] Kruijf N N de, van Beest M, Rijk R, Sipiläinen-Malm T, Paseiro L P and Meulenaer B de 2002 *Food additives and contaminants* **19 Suppl** 144–62
- [6] Yam K L 2009 *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, third ed., John Wiley and Sons, Inc., New York* 551–5
- [7] Hopewell J, Dvorak R and Kosior E 2009 *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* **364** 2115–26
- [8] Lewis J S and Weaver M S 2004 *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **10** 45–57
- [9] Kääriäinen T O, Maydannik P, Cameron D C, Lahtinen K, Johansson P and Kuusipalo J 2011 *Thin Solid Films* **519** 3146–54
- [10] Henry BM, Erlat AG, McGuigan A, Grovenor CRM, Briggs GAD, Tsukahara Y, Miyamoto T, Noguchi N and Niiijima T 2001 *Thin Solid Films* **382** 194–201
- [11] Seo S-W, Jung E, Lim C, Chae H and Cho S M 2012 *Applied Physics Express* **5** 35701
- [12] Chen T N, Wu D S, Wu C C, Chiang C C, Lin H B, Chen Y P and Horng R H 2006 *Thin Solid Films* **514** 188–92

- [13] Bahre H 2015 aC: H/a-Si: H multilayers as elongation tolerant barrier coatings on polymers Ruhr-Universität Bochum
- [14] Bieder A, Gruniger A and Rohr R von 2005 *Surface and Coatings Technology* **200** 928–31
- [15] Deilmann M, Theiß S and Awakowicz P 2008 *Surface and Coatings Technology* **202** 1911–7
- [16] Howells D G, Henry B M, Madocks J and Assender H E 2008 *Thin Solid Films* **516** 3081–8
- [17] Erlat A G, Spontak R J, Clarke R P, Robinson T C, Haaland P D, Tropsha Y, Harvey N G and Vogler E A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 6047–55
- [18] Dennler G, Lungenschmied C, Neugebauer H, Sariciftci N S, Latreche M, Czeremuszkin G and Wertheimer M R 2006 *Thin Solid Films* **511** 349–53
- [19] Deilmann M, Halfmann H, Steves S, Bibinov N and Awakowicz P 2009 *Plasma Processes Polym.* **6** S695–S699
- [20] Chatham H 1996 *Surface and Coatings Technology* **78** 1–9
- [21] Erlat AG, Henry BM, Ingram JJ, Mountain DB, McGuigan A, Howson RP, Grovenor CRM, Briggs GAD and Tsukahara Y 2001 *Thin Solid Films* **388** 78–86
- [22] Nelson, R. J., and H. Chatham (ed) 1991 *Double-Sided QLF® Coatings for Gas Barriers Society of Vacuum Coaters, 34th Annual Technical Conference Proceedings*
- [23] Deilmann M 2008 Silicon oxide permeation barrier coating and sterilization of PET bottles by pulsed low-pressure microwave plasmas (Doctoral dissertation) Bochum
- [24] Mitschker F 2019 Influence of plasma parameters in pulsed microwave and radio frequency plasmas on the properties of gas barrier films on plastics <https://hss-opus.ub.ruhr-uni-bochum.de/opus4/files/6230/diss.pdf>

- [25] Rügner K, Reuter R, Ellerweg D, los Arcos T de, Keudell A von and Benedikt J 2013 *Plasma Process. Polym.* **10** 1061–73
- [26] Benedikt J, Ellerweg D, Schneider S, Rügner K, Reuter R, Kersten H and Benter T 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 464017
- [27] Alexander, Jones F R and Short R D 1997 *Plasmas and Polymers* **2** 277–300
- [28] Creatore M, Barrell Y, Benedikt J and van de Sanden M CM 2006 *Plasma Sources Science and Technology* **15** 421
- [29] Magni D, Deschenaux C, Hollenstein C, Creatore A and Fayet P 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 87
- [30] Zhang J, Chen Q, Zhang Y, Liu F and Liu Z 2009 *Thin Solid Films* **517** 3850–3
- [31] Kim M T 1997 *Thin Solid Films* **311** 157–63
- [32] Rügner K 2016
- [33] Behm H *et al* 2014 *Plasma Processes and Polymers* **11** 418–25
- [34] Dietrich J, Hoppe C, los Arcos T de and Grundmeier G 2018 *Contributions to Plasma Physics* **58** 377–83
- [35] Dennler G, Houdayer A, Latrèche M, Ségui Y and Wertheimer M R 2001 *Thin Solid Films* **382** 1–3
- [36] Dennler G, Houdayer A, Raynaud P, Séguy I, Ségui Y and Wertheimer M R 2003 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **208** 176–80
- [37] Nelea V, Vasilets V N, Skurat V E, Truica-Marasescu F and Wertheimer M R 2010 *Plasma Process. Polym.* **7** 431–44

- [38] Mitschker F, Dietrich J, Ozkaya B, los Arcos T de, Giner I, Awakowicz P and Grundmeier G 2015 *Plasma Processes and Polymers* **12** 1002–9
- [39] Perrotta A, García S J and Creatore M 2015 *Plasma Process. Polym.* **12** 968–79
- [40] Strobel M, Dunatov C, Strobel J M, Lyons C S, Perron S J and Morgen M C 1989 *Journal of Adhesion Science and Technology* **3** 321–35
- [41] Ozkaya B, Grosse-Kreul S, Corbella C, Keudell A von and Grundmeier G 2014 *Plasma Process. Polym.* **11** 256–62
- [42] Inagaki N, Tasaka S and Nakajima T 2000 *Journal of Applied Polymer Science* **78** 2389–97
- [43] Ozkaya B, Mitschker F, Ozcan O, Awakowicz P and Grundmeier G 2015 *Plasma Processes and Polymers* **12** 392–7
- [44] Dennler G, Houdayer A, Raynaud P, Ségui Y and Wertheimer MR 2002 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **192** 420–8
- [45] Dennler G, Houdayer A, Raynaud P, Séguy I, Ségui Y and Wertheimer M R 2003 *Plasmas and Polymers* **8** 43–59
- [46] Zhang and Lagally 1997 *Science (New York, N.Y.)* **276** 377–83
- [47] Pierson H O 1999 *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications* (William Andrew)
- [48] Dudeck D, Yanguas-Gil A, Yubero F, Cotrino J, Espinós J P, La Cruz W de and González-Elipse A R 2007 *Surface Science* **601** 2223–31
- [49] Felts J T 1991 *Society of Vacuum Coaters, Albuquerque* 99–104

- [50] Dennler G, Houdayer A, Ségui Y and Wertheimer M R 2001 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **19** 2320
- [51] Czeremuszkina G, Latrèche M, Wertheimer M R and da Silva Sobrinho A S 2001 *Plasmas and Polymers* **6** 107–20
- [52] da Silva Sobrinho A S, Schühler N, Klemberg-Sapieha J E, Wertheimer M R, Andrews M and Gujrathi S C 1998 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16** 2021–30
- [53] Moosheimer U and Bichler C 1999 *Surface and Coatings Technology* **116** 812–9
- [54] Haefer R A 2013 *Oberflächen-und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen* vol 5 (Springer-Verlag)
- [55] Ratner B D, Chilkoti A, Lopez G P and d'Agostino R 1990 *Academic Press, San Diego* 463
- [56] Rautenbach R 2013 *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung* (Springer-Verlag)
- [57] Paul D 1998 *Chemie in unserer Zeit* **32** 197–205
- [58] Bahroun K, Behm H, Mitschker F, Awakowicz P, Dahlmann R and Hopmann C 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 15201
- [59] Bahre H, Bahroun K, Behm H, Steves S, Awakowicz P, Böke M, Hopmann C and Winter J 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 84012
- [60] Kim H, Ban W, Kwon S, Yong S, Chae H and Jung D 2016 *Journal of nanoscience and nanotechnology* **16** 5389–93
- [61] Muschiolik G 1997 *Nahrung* **41** 381

- [62] Sobrinho, A. S. da Silva, Czeremuszkina G, Latrèche M and Wertheimer M R 2000 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **18** 149
- [63] Choy K L 2003 *Progress in materials science* **48** 57–170
- [64] Wohlrab C and Hofer M 1995 *Vakuum in Forschung und Praxis* **7** 97–105
- [65] Nagasawa H, Minamizawa T, Kanezashi M, Yoshioka T and Tsuru T 2015 *Journal of Membrane Science* **489** 11–9
- [66] Bhatt S, Pulpytel J and Arefi-Khonsari F 2015 *Surface Innovations* **3** 63–83
- [67] Morra M, Occhiello E and Garbassi F 1993 *J. Appl. Polym. Sci.* **48** 1331–40
- [68] Hippler R, Pfau S, Schmidt M and Schoenbach K H 2001 *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications, by Rainer Hippler (Editor), Sigismund Pfau (Editor), Martin Schmidt (Editor), Karl H. Schoenbach (Editor), pp. 530. ISBN 3-527-28887-2. Wiley-VCH, June 2001.* 530
- [69] Li K and Meichsner J 1999 *Surface and Coatings Technology* **116** 841–7
- [70] Mitschker F, Wißing J, Hoppe C, Arcos T d I, Grundmeier G and Awakowicz P 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 145201
- [71] Sobrinho, A. S. da Silva, Latrèche M, Czeremuszkina G, Klemberg-Sapieha J E and Wertheimer M R 1998 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16** 3190
- [72] Wang B C, Tropsha Y, Montgomery D B, Vogler E A and Spontak R J 1999 *J. Mater. Sci. Lett.* **18** 311–5
- [73] Fang M, Zhang H, Sang L, Cao H, Yang L, Ostrikov K, Levchenko I and Chen Q 2017 *Flexible and Printed Electronics* **2** 22001

- [74] Aghaee M, Perrotta A, Starostin S A, Vries H W de, van de Sanden M C M, Kessels W M M and Creatore M 2017 *Plasma Process. Polym.* **14** 1700012
- [75] Carcia P F, McLean R S, Groner M D, Dameron A A and George S M 2009 *Journal of Applied Physics* **106** 23533
- [76] Gebhard M *et al* 2018 *ACS applied materials & interfaces* **10** 7422–34
- [77] Gebhard M, Mitschker F, Hoppe C, Aghaee M, Rogalla D, Creatore M, Grundmeier G, Awakowicz P and Devi A 2018 *Plasma Process. Polym.* **15** 1700209
- [78] Zanders D, Ciftyurek E, Hoppe C, los Arcos T de, Kostka A, Rogalla D, Grundmeier G, Schierbaum K D and Devi A 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1801540
- [79] Profijt H B, Potts S E, van de Sanden M CM and Kessels W MM 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 50801
- [80] Gebhard M 2018
- [81] Andringa A-M, Perrotta A, Peuter K de, Knoop H C M, Kessels W M M and Creatore M 2015 *ACS applied materials & interfaces* **7** 22525–32
- [82] King S W 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 41501
- [83] Kim L H, Kim K, Park S, Jeong Y J, Kim H, Chung D S, Kim S H and Park C E 2014 *ACS applied materials & interfaces* **6** 6731–8
- [84] Hiramatsu T, Matsuda T, Furuta H, Nitta H, Kawaharamura T, Li C, Furuta M and Hirao T 2010 *Japanese Journal of Applied Physics* **49** 03CA03
- [85] Milella A, Creatore M, Blauw M A and van de Sanden M C M 2007 *Plasma Process. Polym.* **4** 621–8

- [86] Liu C-N, Ozkaya B, Steves S, Awakowicz P and Grundmeier G 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 84015
- [87] Schneider J, Kiesler D, Leins M, Schulz A, Walker M, Schumacher U and Stroth U 2007 *Plasma Process. Polym.* **4** S155-S159
- [88] Walker M, Meermann F, Schneider J, Bazzoun K, Feichtinger J, Schulz A, Krüger J and Schumacher U 2005 *Surface and Coatings Technology* **200** 947–52
- [89] Steves S, Ozkaya B, Liu C-N, Ozcan O, Bibinov N, Grundmeier G and Awakowicz P 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 84013
- [90] Grüniger A, Bieder A, Sonnenfeld A, Rohr P R von, Müller U and Hauert R 2006 *Surface and Coatings Technology* **200** 4564–71
- [91] Deilmann M, Grabowski M, Theiß S, Bibinov N and Awakowicz P 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 135207
- [92] Mitschker F, Schücke L, Hoppe C, Jaritz M, Dahlmann R, Arcos T d I, Hopmann C, Grundmeier G and Awakowicz P 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 235201
- [93] Wu C-Y, Liao R-M, Lai L-W, Jeng M-S and Liu D-S 2012 *Surface and Coatings Technology* **206** 4685–91
- [94] Charifou R, Espuche E, Gouanvé F, Dubost L and Monaco B 2016 *Journal of Membrane Science* **500** 245–54
- [95] Maier G 1998 *Angewandte Chemie International Edition* **37** 2960–74
- [96] Melin T and Rautenbach R 2007 *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung* (Springer-Verlag)
- [97] Koros W J and Fleming G K 1993 *Journal of Membrane Science* **83** 1–80

- [98] Pandey P and Chauhan R S 2001 *Progress in Polymer Science* **26** 853–93
- [99] da Silva Sobrinho A S, Czeremuszkina G, Latrèche M, Dennler G and Wertheimer M R 1999 *Surface and Coatings Technology* **116-119** 1204–10
- [100] Yanaka M, Henry BM, Roberts AP, Grovenor CRM, Briggs GAD, Sutton AP, Miyamoto T, Tsukahara Y, Takeda N and Chater RJ 2001 *Thin Solid Films* **397** 176–85
- [101] Roberts A P, Henry B M, Sutton A P, Grovenor CRM, Briggs GAD, Miyamoto T, Kano M, Tsukahara Y and Yanaka M 2002 *Journal of Membrane Science* **208** 75–88
- [102] Grüniger A and Rudolf von Rohr P 2004 *Thin Solid Films* **459** 308–12
- [103] Nomura H, Kramer P W and Yasuda H 1984 *Thin Solid Films* **118** 187–95
- [104] Matsuyama H, Shiraishi T and Teramoto M 1994 *J. Appl. Polym. Sci.* **54** 1665–72
- [105] Sakata J, Yamamoto M and Hirai M 1989 *Journal of Applied Polymer Science* **37** 2773–9
- [106] Kramer P W, Yeh Y S and Yasuda H 1989 *Journal of Membrane Science* **46** 1–28
- [107] Sing K S W 1985 *Pure and Applied Chemistry* **57** 603–19
- [108] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, Olivier J P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J and Sing K S W 2015 *Pure and Applied Chemistry* **87** 1051–69
- [109] Eaton P and West P 2010 *Atomic force microscopy* (Oxford university press)
- [110] Seo Y and Jhe W 2008 *Rep. Prog. Phys.* **71** 16101
- [111] Martin Y, Williams C C and Wickramasinghe H K 1987 *Journal of Applied Physics* **61** 4723–9
- [112] Zhong Q, Inniss D, Kjoller K and Elings V B 1993 *Surface Science Letters* **290** L688-L692

- [113] Dominik A, Steinhilber D and Wurglics M 2013 *Instrumentelle Analytik kompakt: Mit kommentierten Originalfragen für Pharmazeuten ; mit 84 Tabellen (Reihe Kompakt-Lehrbuch)* 3rd edn (Stuttgart: Wiss. Verl.-Ges)
- [114] Galeener F L 1979 *Phys. Rev. B* **19** 4292–7
- [115] Warring S L, Beattie D A and McQuillan A J 2016 *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **32** 1568–76
- [116] Innocenzi P, Falcaro P, Grosso D and Babonneau F 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 4711–7
- [117] Gallardo J, Durán A, Di Martino D and Almeida RM 2002 *Journal of Non-Crystalline Solids* **298** 219–25
- [118] Souche D, Brunet-Bruneau A, Fisson S, Van V N, Vuye G, Abeles F and Rivory J 1998 *Thin Solid Films* **313** 676–81
- [119] Brunet-Bruneau A, Fisson S, Vuye G and Rivory J 2000 *Journal of Applied Physics* **87** 7303–9
- [120] Brunet-Bruneau A, Fisson S, Gallas B, Vuye G and Rivory J 2000 *Thin Solid Films* **377** 57–61
- [121] Tian R, Seitz O, Li M, Hu W W, Chabal Y J and Gao J 2010 *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **26** 4563–6
- [122] Brunet-Bruneau A, Fisson S, Gallas B, Vuye G and Rivory J 2000 *Thin Solid Films* **377** 57–61
- [123] Chabal Y J 1988 *Surface Science Reports* **8** 211–357
- [124] T. Buffeteau, B. Desbat and J. M. Turllet 1991 *Appl. Spectrosc., AS* **45** 380–9
- [125] Cui Z and Takoudis C G 2001 *Journal of Applied Physics* **89** 5170–6

- [126] Almeida E, Balmayore M and Santos T 2002 *Progress in organic coatings* **44** 233–42
- [127] Christoph Hugenschmidt 2016 *Surface Science Reports* **71** 547–94
- [128] Krause-Rehberg R and Leipner H S 1999 *Positron annihilation in semiconductors: defect studies* (Springer Science & Business Media)
- [129] Gidley D W, Peng H-G and Vallery R S 2006 *Annu. Rev. Mater. Res.* **36** 49–79
- [130] YC J J and Schrader D M 2003 *Principles and applications of positron and positronium chemistry* (World Scientific)
- [131] Jens Langner 2009 *Event-Driven Motion Compensation in Positron Emission Tomography: Development of a Clinically Applicable Method*
- [132] Wada K and Hyodo T *J. Phys.: Conf. Ser.* **443** 12003
- [133] Butterling M, Bergner F, Heintze C, Anwand W and Ulbricht A 2012 *DDF* **331** 165–79
- [134] Amelinckx S, van Dyck D, van Landuyt J and van Tendeloo G 2008 *Electron microscopy: principles and fundamentals* (John Wiley & Sons)
- [135] Egerton R F 2005 *Physical principles of electron microscopy* (Springer)
- [136] 2020 *CMP - FIB (Universität Paderborn)* <https://chemie.uni-paderborn.de/arbeitskreise/technische-chemie/cmp/ausstattung/fib/> (accessed 26 Mar 2020)
- [137] Inkson B J 2016 Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization *Materials characterization using nondestructive evaluation methods (Woodhead publishing series in electronic and optical materials vol 88)* ed G Hübschen *et al* (Cambridge, MA: Woodhead Publishing an imprint of Elsevier) pp 17–43

- [138] 2018 *DualBeam_ToF-SIMS_Instrument-1h2tjpd.png* (PNG-Grafik, 622 × 550 Pixel)
(accessed 25 May 2020)
- [139] Vickerman J C and Briggs D 2013 *ToF-SIMS: materials analysis by mass spectrometry*
(im publications)
- [140] Hofmann S 2012 *Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide* (Springer Science & Business Media)
- [141] Tanuma S, Powell C J and Penn D R 1994 *Surface and Interface Analysis* **21** 165–76
- [142] Schinkinger B
- [143] Fahlman A, Hamrin K, Hedman J, Nordberg R, Nordling C and Siegbahn K 1966
Nature **210** 4–8
- [144] Tielsch B J and Fulghum J E 1996 *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* **24** 28–33
- [145] Watson R E, Herbst J F and Wilkins J W 1976 *Phys. Rev. B* **14** 18
- [146] Longe P and Bose S M 1981 *Solid State Communications* **38** 527–30
- [147] 2020 *Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles* | Department of Chemical Engineering and Biotechnology <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles> (accessed 25 May 2020)
- [148] Steves S 2013
- [149] 2020 *CMP - FIB (Universität Paderborn)* <https://chemie.uni-paderborn.de/arbeitskreise/technische-chemie/cmp/ausstattung/fib/> (accessed 11 May 2020)

- [150] Tougaard S 2000 *QUASES-Tougaard Inc, Odense, Denmark*
- [151] Wagner A, Butterling M, Liedke M O, Potzger K and Krause-Rehberg R 2018 Positron annihilation lifetime and Doppler broadening spectroscopy at the ELBE facility
INTERNATIONAL WORKSHOP ON PHYSICS WITH POSITRONS AT JEFFERSON LAB
(Newport News, VA, USA, 12–15 September 2017) (AIP Conference Proceedings)
(Author(s)) p 40003
- [152] Olsen J V, Kirkegaard P, Pedersen N J and Eldrup M 2007 *Phys. Status Solidi (c)* **4**
4004–6
- [153] Anwand W, Brauer G, Butterling M, Kissener H R and Wagner A Design and construction of a slow positron beam for solid and surface investigations *Defect and Diffusion Forum* vol 331 (Trans Tech Publ) pp 25–40
- [154] Liedke M O *et al* 2015 *Journal of Applied Physics* **117** 163908
- [155] Lackmann J, Regenspürger R, Maxisch M, Grundmeier G and Maier H J 2010 *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* **3** 436–45
- [156] Ozkaya B, Bahre H, Böke M, Höwer D, Reese S, Winter J and Grundmeier G 2014
Surface and Coatings Technology **244** 173–9
- [157] Szunerits S and Boukherroub R 2006 *Electrochemistry communications* **8** 439–44
- [158] Dubois L H and Nuzzo R G 1992 *Annual Review of Physical Chemistry* **43** 437–63
- [159] Schwartz D K 2001 *Annual Review of Physical Chemistry* **52** 107–37
- [160] Porter M D, Bright T B, Allara D L and Chidsey C E D 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109**
3559–68

- [161] Liu Y, Kalambur A T, Rabolt J F and Chase D B 2004 *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **20** 816–22
- [162] Alberga D, Mangiatordi G F, Motta A, Nicolotti O and Lattanzi G 2015 *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **31** 10693–701
- [163] Kirk C T 1988 *Phys. Rev. B* **38** 1255–73
- [164] Innocenzi P 2003 *Journal of Non-Crystalline Solids* **316** 309–19
- [165] Queeney K T, Herbots N, Shaw J M, Atluri V and Chabal Y J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 493
- [166] Creatore M, Palumbo F, d'Agostino R and Fayet P 2001 *Surface and Coatings Technology* **142-144** 163–8
- [167] Torun B, Kunze C, Zhang C, Kühne T D and Grundmeier G 2014 *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** 7377–84
- [168] Rohwerder M, Grundmeier G and Stratmann M 2002 *CORROSION TECHNOLOGY-NEW YORK AND BASEL-* **17** 479–528
- [169] Smith D A, Heeg M J, Heineman W R and Elder R C 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 3053–4
- [170] Krishnakumar P, Tiwari P B, Staples S, Luo T, Darici Y, He J and Lindsay S M 2012 *Nanotechnology* **23** 455101
- [171] Kasem K K, Hazen R and Spaulding R M 2002 *Interface Science* **10** 261–9
- [172] Kaiser N 2002 *Appl. Opt., AO* **41** 3053–60
- [173] Petrov I, Barna P B, Hultman L and Greene J E 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** S117-S128

- [174] Zacharias M and Streitenberger P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8391
- [175] López J M, Rodríguez M A and Cuerno R 1997 *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications* **246** 329–47
- [176] Vicsek T and Family F 1984 *Physical Review Letters* **52** 1669
- [177] Barabási A-L and Stanley H E 1995 *Fractal concepts in surface growth* (Cambridge university press)
- [178] Li L, Chan C-M, Liu S, An L, Ng K-M, Weng L-T and Ho K-C 2000 *Macromolecules* **33** 8002–5
- [179] Dwight D W, McGrath J E, Riffle J S, Smith S D and York G A 1990 *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **52** 457–73
- [180] Chen X and Gardella J A JR 1994 *Macromolecules* **27** 3363–9
- [181] Spanos C G, Ebbens S J, Badyal J P S, Goodwin A J and Merlin P J 2001 *Macromolecules* **34** 8149–55
- [182] Matienzo L J and Egitto F D *J Mater Sci* **41** 6374–84
- [183] Tóth A, Bertóti I, Blazsó M, Bánhegyi G, Bogнар A and Szaplóniczay P 1994 *J. Appl. Polym. Sci.* **52** 1293–307
- [184] Hillborg H and Gedde U W 1998 *Polymer* **39** 1991–8
- [185] Hillborg H and Gedde U W Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after repeated exposure to corona discharges. Influence of crosslink density *1999 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Cat. No. 99CH36319)* vol 2 (IEEE) pp 751–5

- [186] Agres L, Sgui Y, Delsol R and Raynaud P 1996 *Journal of Applied Polymer Science* **61** 2015–22
- [187] Deshmukh S C and Aydil E S 1995 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **13** 2355–67
- [188] Jadav G L, Aswal V K, Bhatt H, Chaudhari J C and Singh P S 2012 *Journal of Membrane Science* **415–416** 624–34
- [189] Roualdes S, Hovnanian N, van der Lee A, Berjoan R and Durand J 1999 *Journal of Non-Crystalline Solids* **248** 235–46
- [190] Laroche G, Fitremann J and Gherardi N 2013 *Applied Surface Science* **273** 632–7
- [191] Flichy N M B, Kazarian S G, Lawrence C J and Briscoe B J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 754–9
- [192] Hollahan J R and Carlson G L 1970 *J. Appl. Polym. Sci.* **14** 2499–508
- [193] Kaczmarek H, Otdak D, Malanowski P and Chaberska H 2005 *Polymer Degradation and Stability* **88** 189–98
- [194] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E and Bomben K D 2000 *Google Scholar* 261
- [195] Louette P, Bodino F and Pireaux J-J 2005 *Surface Science Spectra* **12** 38–43
- [196] Verdaguer A, Weis C, Oncins G, Ketteler G, Bluhm H and Salmeron M 2007 *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **23** 9699–703
- [197] Owen M J and Smith P J 1994 *Journal of Adhesion Science and Technology* **8** 1063–75
- [198] Zuber K, Markanday J FS, Hall C, Evans D, Charrault E and Murphy P 2017 *Plasma Process. Polym.* **14** 1600233
- [199] Foerch R, Beamson G and Briggs D 1991 *Surf. Interface Anal.* **17** 842–6

- [200] Barr T L and Seal S 1998 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **13** 1239
- [201] Morra M, Occhiello E, Marola R, Garbassi F, Humphrey P and Johnson D 1990 *Journal of Colloid and Interface Science* **137** 11–24
- [202] Lin J-H, Chiu H-C, Lin Y-R, Wen T-K, Patil R A, Devan R S, Chen C-H, Shiu H-W, Liou Y and Ma Y-R 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 31603
- [203] Posseme N, Chevolleau T, Joubert O, Vallier L and Mangiagalli P 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2432
- [204] Paparazzo E, Fanfoni M, Severini E and Priori S 1998 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **10** 2892
- [205] Grundmeier G, Thiemann P, Carpentier J, Shirtcliffe N and Stratmann M 2004 *Thin Solid Films* **446** 61–71
- [206] Shirtcliffe N, Thiemann P, Stratmann M and Grundmeier G 2001 *Surface and Coatings Technology* **142-144** 1121–8
- [207] Tanbara K and Kamigaki Y 2008 Paramagnetic Defects Generation and Structure Change in the Porous Low-k SiOCH Films with Excess Ultraviolet and Electron-beam Curing *ECS Transactions 214th ECS Meeting (Honolulu, HI, October 12 - October 17, 2008)* (ECS) pp 163–73
- [208] Kim C Y, Kim S H, Navamathavan R, Choi C K and Jeung W Y 2007 *Thin Solid Films* **516** 340–4
- [209] Grill A and Neumayer D A 2003 *Journal of Applied Physics* **94** 6697–707

- [210] Pai P G, Chao S S, Takagi Y and Lucovsky G 1986 *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **4** 689–94
- [211] Ding Z-J, Wang Y-P, Liu W-J, Ding S-J, Baklanov M R and Zhang D W 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 115103
- [212] Jun X, Yang C S, Jang H R and Choi C K 2003 *Journal of The Electrochemical Society* **150** F206-F210
- [213] Vyhmeister E, Reyes-Bozo L, Valdés-González H, Salazar J-L, Muscat A, Estévez L A and Suleiman D 2014 *The Journal of Supercritical Fluids* **90** 134–43
- [214] Rino J P, Ebbsjö I, Kalia R K, Nakano A and Vashishta P 1993 *Phys. Rev. B* **47** 3053
- [215] Almeida R M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 161

9 Anhang

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeitsraten von nicht modifizierten Kunststoffen und Anforderungen für typische Anwendungen von Kunststoffen. Werte und
Abbildung nach Dennler [17] 19

Abbildung 2: Das Ätzen der polymeren Matrix (Polypropylen) bei der SiO_x -Abscheidung in einem PECVD-Prozess ist deutlich am Masseverlust (QCM; schwarze Linie) sowie am Intensitätsverlust der FTIR-Bande bei 2921 cm^{-1} (rote Linie), welche als typischer Marker für PP-IR-Schwingungen genutzt werden kann, zu erkennen. Der Ätzprozess setzt sich bis zu einer etwaigen SiO_x -Schichtdicke von ca. 4-6 nm fort,

anschließend ist die Schichtdicke dick genug, dass nur noch Abscheideprozesse stattfinden [33]. 22

Abbildung 3: Aufklärung der Transportmechanismen und des Verhaltens der Permeanten in den Poren ist von zentraler Bedeutung für eine gezielte Entwicklung von Barriere- und Membranschichten 32

Abbildung 4: Schematische Abbildung eines Rasterkraftmikroskops im Kontaktmodus. (A) Die Biegung des Cantilevers wird, im Nanometerbereich, durch das Messen der Bewegung eines Laserspots, der von der Rückseite des Cantilevers auf den PSD reflektiert wird, ermittelt. (B) Die Biegung des Cantilevers ist dabei abhängig von der voreingestellten Kraft, wobei die Rückkopplungstechnik des Rasterkraftmikroskops die Biegung mit Hilfe des Piezo-Wandlers konstant hält. (C) Eine Änderung der Oberfläche führt folglich zu einem Ausfahren/Zurückziehen des Piezo-Wandlers. Die Bewegung und Änderung des Wandlers kann somit direkt als Topographie interpretiert werden. 35

Abbildung 5: Elektronen-Positronen-Vernichtung infolge eines beta-Zerfalls [131]. 42

Abbildung 6: Berechnete Implantationsprofile für Positronen mit unterschiedlichen Energien unter Verwendung der Makhovschen Verteilung. Die Pfeile markieren die mittleren Implantationstiefen [133]. 45

Abbildung 7: Potentialbirne für die Eindringtiefe von Primärelektronen [136]. 47

Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskopes [137]. 48

Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers [138]. 50

Abbildung 10: Prozess der Emission von Photoelektronen [142]. 51

Abbildung 11: Zyklovoltammetrie: An den Elektroden angelegte Spannung aufgetragen gegen die Zeit	53
Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Potentialdurchlaufes bei der Zyklovoltammetrie [147].	55
Abbildung 13: Versuchsaufbau zur Abscheidung von Beschichtungen auf Siliziumbasis auf polymeren Substraten mittels eines mikrowellengetriebenen Niederdruckplasmas. Der Substrathalter war vorgespannt oder optional geerdet. Abbildung nach [22, 23].	58
Abbildung 14: Für die Analytik genutztes Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop von Neon 40®, Zeiss TechSolution (Deutschland) [149].	59
Abbildung 15: Analysegerät für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie mit einem Omicron ESCA+ -System (Omicron NanoTechnology GmbH)	61
Abbildung 16: Rasterkraftmikroskop JPK Nanowizard III mit einer Anti-Vibrations- und Anti-Rausch-Box	62
Abbildung 17: Schematische Darstellung des am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf genutzten Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektrometers	63
Abbildung 18: Einbaueinheit der DRIFT Messzelle mit Parabolspiegeln	64
Abbildung 19: Vertex 70 (Bruker) PM-IRRA-Spektrometer mit eingebautem ZnSe-Photo-Elastic-Modulator	65
Abbildung 20: Beispielschema, das die Struktur der selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) mit verschiedenen Terminierungen und der Siliziumoxid-Schicht zeigt [38].	70
Abbildung 21: XPS Oberflächenspektren der selbstorganisierten Monolagen auf dem mit Gold beschichtetem Siliziumwafer [38].	72

Abbildung 22: XPS C1s Elementspektren der selbstorganisierten Monolagen auf dem mit Gold beschichtetem Siliziumwafer [38]. 73

Abbildung 23: XPS S2p Elementspektren der selbstorganisierten Monolagen auf dem mit Gold beschichtetem Siliziumwafer [38]. 74

Abbildung 24: PM-IRRAS-Spektren im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} . (a) Undecanthiol, (b) 11-Mercapto-1-undecansäure und (c) 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan für unterschiedliche Dickenwerte von SiO_x . Die oberen Spektren entsprechen jeweils den so hergestellten SAM-Schichten vor der SiO_x -Abscheidung. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich vertikal verschoben [38]. 78

Abbildung 25: PM-IRRAS-Spektren im Bereich von 1350 cm^{-1} bis 1050 cm^{-1} . (a) Undecanthiol (b) 11-Mercapto-1-undecansäure (c) 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan für verschiedene SiO_x -Dicken [38]. 81

Abbildung 26: (a) Vergleich der maximalen Peakposition des LO-Si-O-Si-Peaks für verschiedene Substrate und der SiO_x -Filmdicke; (b) Vergleich der entsprechenden Entwicklung der Si-O-Si-Peakintensität [38]. 83

Abbildung 27: Oberes Diagramm: CV-Daten, die den drei verschiedenen SAMs entsprechen; Undecanthiol ($-\text{CH}_3$), 11-Mercapto-1-undecansäure ($-\text{COOH}$), 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) Unteres Diagramm: CV-Kurve auf einem goldbeschichtetem Substrat als Referenz [38]. 85

Abbildung 28: CV-Daten von a) Undecanthiol ($-\text{CH}_3$), b) 11-Mercapto-1-undecansäure ($-\text{COOH}$), c) 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan nach Plasmaabscheidung von Siliziumoxid mit unterschiedlicher Filmdicke [38]. 86

- Abbildung 29: Berechnete Defektfläche (in% (linke y-Achse) und in mm^2/mm^2 makroskopischer Fläche (rechte y-Achse)) als Funktion der abgeschiedenen SiO_x -Schichtdicke [38]. 87
- Abbildung 30: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen terminierten Monolagen nach der Abscheidung von Siliziumoxid unterschiedlicher Schichtdicke 88
- Abbildung 31: Strukturfaktorkurven für die SiO_x -abgeschiedenen Proben mit unterschiedlicher SAM-Terminierung von a) Undecanthiol b) 11-Mercapto-1-undecansäure c) 11-Mercapto-1-undecyltrimethoxysilan [38]. 90
- Abbildung 32: Für $-\text{COOH}$ und $-\text{CH}_3$ -terminierte SAMs kommt es zur teilweisen Zerstörung, einer hohen Oberflächenmobilität der Ätzprodukte, was dadurch zu einer hohen Mobilität der SiO_x -Fragmente und damit zu einem körnigen Wachstum mit hoher Defektdichte führt. Im Gegensatz dazu bilden $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -terminierte SAMs eine Si-O-Si-Monoschicht und stellen eine starke und stabile Bindung zu den Plasmafragmenten her, was zu einer dichten Si-O-Si-Struktur führt. Die Oberflächenmobilität ist stark reduziert, was ein kontinuierliches Filmwachstum mit sehr geringer Defektdichte fördert [38]. 93
- Abbildung 33: Polypropylen-Zugstab, hergestellt mittels Spritzguß 96
- Abbildung 34: Schematischer Aufbau der linearen Zugprüfmaschine nach Kamrath & Weiß GmbH 99
- Abbildung 35: XPS-Oberflächenspektren im Bindungsenergie-Bereich zwischen 600 - 0 eV für die untersuchten Proben. Hier ist auch die XPS-Untersuchung einer mit O_2 -

Plasma behandelten PP-Oberfläche enthalten. Die Spektren wurden auf die Intensität des C1s-Peaks normiert und zum besseren Vergleich vertikal verschoben [14]. 100

Abbildung 36: ToF-SIMS-Signale von O (16 Da) - und Si (28 Da) -Fragmenten der funktionalisierten PP/PDMS-Oberfläche. Die Tiefenschätzung erfolgte durch Vergleich mit dem Tiefenprofil einer 15 nm dicken SiO_x-Schicht, die auf PP/PDMS abgeschieden wurde (siehe Abbildung 42) [14]. 101

Abbildung 37: ATR-FTIR-Spektren im Bereich von 1700 cm⁻¹ bis 700 cm⁻¹ eines Polypropylen-Zugstabes (schwarze Linie) sowie eines PP/PDMS-Zugstabes (blaue Linie). Für diese Spektren war die Referenz eine Messung in Luft. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich vertikal verschoben. Volle vertikale Linien markieren die Positionen charakteristischer PP-Bänder, während gestrichelte vertikale Linien Bänder markieren, die dem PDMS zugeordnet sind [14]. 103

Abbildung 38: ATR-IR-Spektren im Bereich von 3500 cm⁻¹ bis 2500 cm⁻¹ von SiO_x-beschichteten sowie unbeschichteten PP-Stäben und PP/PDMS-Stäben [14]. 105

Abbildung 39: XPS-Elementspektren-Peaks von O1s und Si2p. (a) 15 nm SiO_x, abgeschieden auf einem PP-Stab, gemessen bei einem Winkel (TOA) von 70 °, (b) 15 nm SiO_x, abgeschieden auf einem PP/PDMS-Stab, gemessen bei einem TOA von 70 °; (c) wie (b), gemessen bei einem TOA von 30 °, (d) ursprüngliche PP/PDMS-Staboberfläche, gemessen bei einer TOA von 70 °. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich normalisiert und vertikal verschoben. Die BE-Skala ist in Bezug auf die C1s-Spitzenposition bei 285.0 eV festgelegt [14]. 106

Abbildung 40: XPS-Valenzbandenspektren von (a) 15 nm SiO_x, abgeschieden auf einem PP-Stab (b) 15 nm SiO_x, abgeschieden auf einem PP/PDMS-Stab. Die Spektren wurden zum Vergleich normalisiert und vertikal verschoben. Die BE-Skala wurde auf die Position der O2-Bande auf 25 eV referenziert [14]. 108

Abbildung 41: ATR-FTIR-Differenzspektren im Bereich von 1700 cm⁻¹ bis 700 cm⁻¹ von 15 nm SiO_x-Filmen, die auf (a) PP-Stäben, (b) PP/PDMS-Stäben abgeschieden wurden. Für jede Probe war die für die Subtraktion verwendete Referenz das Absorptionsspektrum des entsprechenden unbeschichteten Substrats. Die intensive Bande bei 1377 cm⁻¹, die mit der symmetrischen CH₃-Verformungsschwingung von Polypropylen verbunden ist, wurde verwendet, um den Multiplikationsfaktor für die Subtraktion zu bestimmen. Die gestrichelten Linien und die Sternchen markieren Peaks, die dem PDMS zuzuordnen sind [14]. 109

Abbildung 42: ToF-SIMS-Profil ausgewählter Fragmente einer 15 nm dicken SiO_x-Schicht, die auf einem PP / PDMS-Stab abgeschieden wurde. Das Tiefenprofil dieser Probe wurde verwendet, um die Dicke des oberflächlichen Si-reichen Bereichs in den PP/PDMS-Substraten grob abzuschätzen. Die in dem oberen Kasten gezeigten Kohlenstofffragmente zeigen die Existenz organischer Verbindungen an (überwiegend bestehend aus PDMS Fragmenten), die in der SiO_x-Schicht vorhanden sind [14]. 111

Abbildung 43: Adhäsionstest von 15 nm dicken SiO_x-Beschichtungen, die auf mit Polypropylen-, O₂-Plasma vorbehandelten Polypropylen- und PP/PDMS-Zugstäben abgeschieden wurden [14]. 112

Abbildung 44: Darstellung der rasterelektronenmikroskopischen Bildern. In der oberen Reihe sind die originalen extrudierten Polypropylen- und Polypropylen/Polydimethylsiloxan-Oberflächen zu sehen. In den Reihen darunter nach der Abscheidung von 15 nm SiO_x . Die REM-Bilder zeigen die Situation vor (linke Seite) und nach (rechte Seite) einem jeweiligen Dehnungstest von 5% und / oder 10% [14].

113

Abbildung 45: Schema zur Veranschaulichung der Hypothese zur beobachteten Verbesserung der SiO_x -Adhäsion an PDMS-funktionalisierten Polypropylen-Zugstäben [14].

114

Abbildung 46: SiO_x -Filme, die aus einem mit Mikrowellen (MW) betriebenen Niederdruckplasma (wie in Tabelle 6 gezeigt) abgeschieden wurden.

120

Abbildung 47: O1s- und Si2p-Elementspektren innerhalb der SiO_2 -Schicht im Einzelschichtsystem, abgeschieden mit $\uparrow\text{E}-\downarrow\text{O}/\text{Si}$ auf einem Siliziumwafer. Die Peak Anpassung und die Peakmodellierung der Teile von SiO_2 und C_ySiO_x sind dargestellt.

124

Abbildung 48: O1s- und Si2p-Elementspektren innerhalb der SiO_2 -Schicht (obere Reihe) sowie innerhalb der SiOCH -Schicht (untere Reihe) im Zweischichtsystem, abgeschieden mit $\uparrow\text{E}-\downarrow\text{O}/\text{Si}$ auf einem Siliziumwafer. Die Peak Anpassung und die Peakmodellierung der Teile von SiO_2 und C_ySiO_x sind dargestellt.

125

Abbildung 49: XPS Tiefenprofil von SiO_x/Si (A und B) sowie $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}/\text{Si}$ (C – F) Proben, abgeschieden auf Silizium-Wafer Die dargestellten Proben wurden mit folgenden Abscheidereparameter hergestellt: A und C mit $\downarrow\text{E}-\downarrow\text{O}/\text{Si}$; B und D mit $\uparrow\text{E}-\downarrow\text{O}/\text{Si}$; E mit $\downarrow\text{E}-\uparrow\text{O}/\text{Si}$ sowie F mit $\uparrow\text{E}-\uparrow\text{O}/\text{Si}$.

127

- Abbildung 50: AFM-Bilder der SiO_x/Si -Proben (Abbildung 8a-d) und des Zweischichtsystems $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ (Abbildung 8f-i). e) zeigt den Fall der reinen SiOCH -Schicht. 128
- Abbildung 51: Sauerstofftransferraten an $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$ -beschichteten Substraten als Funktion der Prozessparameter 130
- Abbildung 52: DRIFT Spektrum im Bereich der Si-O-Si Schwingungen der Proben: A) SiOCH , B) 100 nm SiO_x and C) $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}$; abgeschieden auf einen Si-Wafer. ■↓E - ↓O/Si, ■↑E - ↑O/Si, ■↓E - ↑O/Si, ■↑E - ↓O/Si 131
- Abbildung 53: Korrelation zwischen dem berechneten LO/TO-Verhältnis und dem Durchmesser der Mikroporen basierend auf den PALS-Ergebnissen 133
- Abbildung 54: Niedriger und hoher Elektronenimpulsanteil des Zweischichtsystems mit 50 nm $\text{SiO}_x/50$ nm SiOCH/Si -Wafer 135
- Abbildung 55: Niedriger Elektronenimpulsanteil (S-Parameter) als Funktion der Positronen-Implantations-Energie E (linkes Feld) und des SW-Diagramms (rechtes Feld), wobei W der hohe Elektronenimpulsanteil für die 100 nm dünnen SiO_x/Si -Wafer Beschichtungen bei verschiedenen Werte von Ionenenergien sowie Sauerstoff/Silizium-Verhältnissen ist. 136
- Abbildung 56: Niedriger (S) und hoher (W) Elektronenimpulsanteil des Zweischichtsystems 50 nm $\text{SiO}_x/50$ nm SiOCH/Si -Wafer 137
- Abbildung 57: PALS-basiertes Tiefenprofil der dominantesten Pore in Bezug auf Porengröße (oben), Porenverteilung (Mitte) und Gesamthohlraumvolumen (unten) in den SiO_x/Si -Proben. 140

Abbildung 58: PALS-basiertes Tiefenprofil der dominantesten Pore in Bezug auf Porengröße (oben), Porenverteilung (Mitte) und Gesamthohlraumvolumen (unten) in den $\text{SiO}_x/\text{SiOCH}/\text{Si}$ -Proben. 141

Abbildung 59: SECM: Transport von elektrochemisch analysierbaren Molekülen durch die Membran 152

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Oberflächenzusammensetzung der abgeschiedenen SAMs bei einem Winkel von 30° (TOA)	71
Tabelle 2: Vergleich des berechneten Anteils jeder aus der C1s-Analyse abgeleiteten Komponente mit der realen Stöchiometrie des Moleküls	76
Tabelle 3: Korrespondenz zwischen Peakpositionen und molekularen Schwingungsmoden in PM-IRRAS-Spektren	79
Tabelle 4: Stöchiometrie und O: Si-Verhältnis der untersuchten Proben, quantifiziert aus den XPS-Elementspektren. (*: Diese Messungen wurde unter einem TOA von 60° durchgeführt)	99
Tabelle 5: Zuordnung der Peakpositionen mit den jeweiligen molekularen Schwingungsmoden in den ATR-IR-Spektren	104
Tabelle 6: Proben, die mit einem durch Mikrowellen angetriebenen Niederdruckplasma hergestellt wurden. Es wurden zwei Probensätze von jeweils vier Proben hergestellt: Die "Einzelschichten" entsprechen einer 100 nm dicken SiO_x -Schicht auf Si-Wafern; das "Mehrschichtsystem" entspricht den Plasmabedingungen für die Abscheidung einer 50 nm dicken SiOCH auf der anschließend, entsprechend der im	

EinzelSchichtsystem hergestellten, eine SiO_x -Schichten mit einer Dicke von 50 nm abgeschieden wurden.....	119
Tabelle 7: XPS-basierte Analyse der Dünnschichtzusammensetzungen im oberflächennahen Bereich. Der Messfehler beträgt ca. 0.2 at-%.	122
Tabelle 8: Berechnetes LO/TO-Verhältnis der dünnen SiO_x -Beschichtungen aus den DRIFT Spektren.....	133