

Abscheidung von multifunktionalen Schichten auf PVC mittels Atmosphärendruck- Plasmapolymerisation

Vom Fachbereich Produktionstechnik
der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von
M.Sc. Gerrit Wulf

Gutachter: Prof. Dr. Bernd Mayer (Universität Bremen)

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Giese (Leibniz Universität Hannover)

Tag der mündlichen Prüfung: 23.08.2022

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 15.02.2019 bis zum 19.04.2022 am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung in Bremen angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Bremen, April
2021

Ort, Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Theoretische Grundlagen	4
3.1	Plasmapolymerisation	4
3.1.1	Plasma	4
3.1.2	Atmosphärendruck-Plasmatechnik	5
3.1.3	Wechselwirkung zwischen Plasma und Oberflächen	5
3.1.4	Konventionelle Polymere und Plasmapolymere	6
3.1.5	Monomere bei der Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation	8
3.1.6	Co-Polymerisation	10
3.1.7	Atmosphärendruck Plasma Co-Polymerisation	11
3.1.8	Schichtbildung von Plasmapolymeren	12
3.1.9	Fragmentation	14
3.1.10	Niederdruck und Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation	15
3.1.11	Post-Plasma Reaktionen	16
3.2	Migration von Additiven aus Weich-PVC	18
3.2.1	Weich-PVC	18
3.2.2	Weichmacher	20
3.2.3	Migration	21
3.2.4	Reduzierung der Weichmachermigration	22
3.2.4.1	Veränderung der PVC-Zusammensetzung	22
3.2.4.2	Modifizierung der Oberfläche	22
3.2.4.3	Barrierebeschichtungen	23
4	Experimenteller Aufbau und Beschreibung der Experimente	25
4.1	Plasmaanlage	25
4.2	Substrate	26
4.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	27
4.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	27
4.5	Ellipsometrie	28
4.6	Infrarotspektroskopie (IR)	29
4.7	Barriermessung	30
4.8	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	31
4.9	Schälprüfung	31
5	Ergebnisse und Diskussion Teil I	32
5.1	Plasma Co-Polymerisation	32
5.2	Abhängigkeit der Co-Polymerisation von der Lim-Flussrate	36
5.2.1	Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von der Lim-Flussrate	36
5.2.2	Abhängigkeit der relativen Anteile von Lim und HMDSO-Komponenten von der Lim-Flussrate	37
5.2.3	Abhängigkeit des Siloxannetzwerks von der Lim-Flussrate	40
5.2.4	Abhängigkeit der relativen Anteile der NO ₂ , C=O und CH ₃ Gruppen von der Limonen-Flussrate	43
5.3	Abhängigkeit der Co-Polymerisation von der HMDSO-Flussrate	45
5.3.1	Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von der HMDSO-Flussrate	45
5.3.2	Abhängigkeit der relativen Anteile von Lim- und HMDSO-Komponenten von der HMDSO-Flussrate	46

5.3.3	Abhängigkeit des Siloxannetzwerks von der HMDSO Flussrate	47
5.3.4	Abhängigkeit der relativen Anteile von NO ₂ , C=O und CH ₃ Gruppen von der HMDSO-Flussrate	49
5.3.4.1	C=O/CH ₃ Intensitätsverhältnis des Co-Polymers und pp Lim bei der gleichen Gesamt-Flussrate	50
5.4	Abhängigkeit der Co-Polymerisation von der Monomer-Flussrate	51
5.4.1	Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von der Monomer-Flussrate	52
5.4.2	Abhängigkeit der relativen Anteile von Lim- und HMDSO-Komponenten von der Monomer-Flussrate	53
5.4.3	Abhängigkeit des Siloxannetzwerks von der Monomer-Flussrate	54
5.4.4	Abhängigkeit der relativen Anteile von NO ₂ , CH ₃ und C=O Gruppen von der Monomer-Flussrate	55
5.5	Abhängigkeit der Co-Polymerisation von dem Einspeiseort der Monomere	56
5.5.1	Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von dem Einspeiseort	56
5.5.2	Abhängigkeit der relativen Anteile von Lim- und HMDSO-Komponenten von dem Einspeiseort	59
5.5.3	Abhängigkeit des Siloxannetzwerks von dem Einspeiseort	60
5.5.4	Abhängigkeit der relativen Anteile von C=O, NO ₂ und CH ₃ Gruppen von dem Einspeiseort	63
5.6	Untersuchungen zur Schichthomogenität und Anbindung von Lim und HMDSO-Fragmenten	64
5.7	Rekombination von Lim- und HMDSO-Fragmenten	66
5.8	Co-Polymerisation mit thermisch instabilen Molekülen	67
5.9	Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von NO ₂ und C=O Gruppen	70
5.9.1	Untersuchungen zum Einbau von Sauerstoff und Stickstoff in die Beschichtung	71
5.9.2	Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von sauerstoff- und stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen	73
5.9.2.1	Bildung von sauerstoffhaltigen Kohlenstoffgruppen	73
5.9.2.2	Bildung von stickstoffhaltigen Gruppen	74
5.9.2.3	Untersuchungen zur Anbindung von NO _{2/3} durch in-plasma Reaktionen mit Fragmenten des Monomers	77
5.10	Zusammenfassende Betrachtung Ergebnis Teil I	79
6	Ergebnisse und Diskussion Teil II	81
6.1	Barrierebeschichtungen zur Reduktion der Migration von Additiven aus Weich-PVC	81
6.2	Materialcharakterisierung	81
6.3	Analyse des Migrationsverhalten	86
6.3.1	Quantitative Bestimmung der migrierten Additive	87
6.3.2	Abhängigkeit der Sperrwirkung von dem Siloxannetzwerk der Beschichtungen	90
6.3.3	Einfluss der Flexibilität der Beschichtung auf die Sperrwirkung	92
6.3.4	Dehnungsuntersuchungen zur Rissbildung der Beschichtungen	95
6.3.5	Qualitativer Nachweis der Migration von Additiven	98
6.3.6	Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten	100
6.3.7	Einfluss von Defekten auf die Sperrwirkung der Barrierebeschichtungen	103
6.3.8	Untersuchungen zur Schichtstabilität	104
6.3.9	Lagerfähigkeit der Weich-PVC-Folie	105
6.4	Zusammenfassende Betrachtung Ergebnis Teil II	107

7 Zusammenfassung	109
8 Ausblick	110
9 Anhang	113
Glossar	116
10 Literaturverzeichnis	117

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Schichtbildung von Plasma Co-Polymeren untersucht. Dabei ist ein Ziel der Untersuchungen, die Plasma Co-Polymerisation als weitere Verfahrensvariante in der Atmosphärendruck-Plasmatechnik zur Einstellung der Beschichtungen zu etablieren.

Es wurde gezeigt, dass ein organisches und ein siliziumhaltiges Monomer simultan mit einem Atmosphärendruck-Plasmajet abgeschieden werden können. In dem Plasma Co-Polymer sind Bestandteile von beiden Monomeren enthalten und es werden Siloxan-, Aliphatische-, Carbonyl-, und Stickstoffhaltige-Gruppen in die Beschichtung eingebaut.

Es wurden die Monomer-Flussraten von Hexamethyldisiloxan und Limonen, sowie der Monomereinspeiseort als Prozessparameter ermittelt, mit denen die Struktur des Siloxannetzwerks, die chemische Zusammensetzung und die Schichtabscheiderate der Co-Polymere eingestellt werden können.

Untersuchungen zur industriellen Anwendung als flexible Barrierebeschichtung auf Weich-Polyvinylchlorid deuten auf das große Potential von Plasma Co-Polymeren hin. Hierbei haben Kenntnisse über den Schichtbildungsprozess dazu beigetragen, die Schichteigenschaften der Plasma Co-Polymere gezielt für die Anwendung einzustellen. Hierdurch konnten Plasma Co-Polymere auf Weich-PVC abgeschieden werden, bei der keine Risse in der Beschichtung entstehen. Im Unterscheid dazu, wiesen Plasma Homo-Polymere, die unter korrespondierenden Bedingungen mit einem einzelnen Monomer abgeschieden wurden, Risse auf. Zusätzlich wurde bei den Plasma Co-Polymeren eine reduzierte Rauigkeit der Beschichtung ermittelt. Hieraus resultiert für das Plasma Co-Polymer, das mit einer Hexamethyldisiloxan- und Limonen -Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden wurde, die höchste Sperrwirkung der untersuchten Beschichtungen.

Abstract

In this work, the deposition of plasma co-polymers is investigated. One aim of the investigations is to establish plasma co-polymerization as a further process variant in atmospheric pressure plasma technology for the adjustment of coatings.

It was shown that an organic and silicon-containing monomer can be deposited simultaneously using an atmospheric pressure plasma jet. Components of both monomers are present in the co-polymer and siloxanes, aliphatic, carbonyl, and nitrogen-containing groups are incorporated into the coating.

The monomer flow rates of hexamethyldisiloxane and limonene, as well as the monomer feed site, were determined as process parameters, that can be used to tune the structure of the siloxane network, the chemical composition and the coating deposition rate of the co-polymers.

Studies on the industrial application as flexible barrier coating on soft polyvinyl chloride indicate the great potential of plasma co-polymers. Knowledge of the coating formation process has helped to adjust the coating properties of the co-polymers specifically for the application. In this way, it was possible to deposit co-polymers on soft polyvinyl chloride without cracks forming in the coating. In contrast, homopolymers deposited under corresponding conditions with a single monomer showed cracks. In addition, a reduced roughness of the coating was determined for the plasma co-polymers. As a result, the plasma co-polymer deposited with a hexamethyldisiloxane and limonene flow rate of $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ have the highest barrier effect of the coatings investigated.

1 Einleitung

Die Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation wird bereits in der Industrie zur Erzeugung von Barriere-, Schutz- oder Haftvermittlerschichten verwendet. Die Beschichtungen werden in verschiedenen Branchen, wie in der Elektronik oder im biomedizinischen Bereich, der Automobilindustrie und Lebensmittelindustrie eingesetzt [1–4].

Um die hohen Anforderungen hinsichtlich der Flexibilität, Sperrwirkung, Beständigkeit und Homogenität der Beschichtungen gerecht zu werden und die Einsatzgebiete weiter auszubauen, ist es jedoch notwendig, das Eigenschaftsprofil der Beschichtungen zu verbessern und zu erweitern [5–9]. Zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Beschichtungen und Erschließung neuer Einsatzgebiete ist es notwendig, die chemische Struktur und Zusammensetzung der Beschichtungen zu optimieren.

Bei der Abscheidung von Plasmapolymere wird ein Monomer in der Regel gasförmig in das Plasma eingespeist. Der Einfluss von zahlreichen Prozessparametern, wie der Plasmaenergie, der Behandlungsabstand oder die Wahl des Ionisationsgases wurden in der Vergangenheit von vielen Gruppen untersucht [10–17]. Entscheidend bei der chemischen Struktur und Zusammensetzung der Beschichtung ist die Wahl des Monomers. Durch den Einsatz von beispielsweise Hexamethyldisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan oder Tetraethoxysilan konnten Beschichtungen mit einem Siloxannetzwerk abgeschieden werden [18–22]. Auch die Abscheidung von Beschichtungen mit einem aliphatischen Grundgerüst war durch die Verwendung von Acetylen und Methylacrylat erfolgreich [23–26].

Ein Ansatz, der zur Optimierung und Erweiterung der Schichteigenschaften verfolgt werden kann, ist die Untersuchung von Monomeren, die bisher nicht bei der Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation abgeschieden wurden. Hierbei sind besonders Stoffklassen von Interesse, die eine umweltfreundliche und gesundheitsverträgliche Abscheidung ermöglichen. Da sich die Einspeisung von gasförmigen gegenüber flüssigen Monomeren bewährt hat, ist es notwendig, dass die Monomere in den gasförmigen Zustand überführt werden können. Eine Stoffklasse, die diese Anforderung erfüllen kann, sind Terpene. Terpene bestehen aus einem Isopren-Grundgerüst und sind in der Regel Naturstoffe. In [27] wurde gezeigt, dass Monomere mit einer Doppelbindung und einer hohen Molekülgröße eine hohe Schichtabscheiderate haben. Daher scheint Limonen mit einer Molaren Masse von $136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ sowie einer tertiären und vinylichen Doppelbindung, ein vielversprechendes

Monomer zu sein. Erste Untersuchungen zur Abscheidung von Limonen wurden in der Niederdruck-Plasmapolymerisation durchgeführt [28].

Neben der Verwendung neuer Monomere ist die Plasma Co-Polymerisation eine weitere Methode, die Schichteigenschaften von Beschichtungen einzustellen und zu optimieren. Bei dieser Methode werden mindestens zwei Monomere verwendet und zusammen in das Plasma eingespeist. Die Co-Polymerisation kann als weiterer Prozessparameter betrachtet werden, der dazu beiträgt, die Struktur und Zusammensetzung von Plasmapolymeren zu steuern und zu erweitern.

Erste Versuche wurden zu der Plasma Co-Polymerisation wurde auch hier in der Niederdruck-Plasmatechnik durchgeführt [29–32]. Hier konnte gezeigt werden, dass bei der Plasma Co-Polymerisation von einem organischen und einem siliziumhaltigen Monomer das Si-O-Si Netzwerk eingestellt werden konnte [33].

Aber auch in dem Atmosphärendruck-Bereich wurden bereits Untersuchungen zur Plasma Co-Polymerisation durchgeführt. In [34–37] wurde die Plasma Co-Polymerisation bei Verwendung einer Dielektrischen Barrierentladung untersucht.

Versuche mit einem Atmosphärendruck-Plasmajet erfolgten bisher nur mit Monomermischungen, bestehend aus zwei organischen Monomeren. Hierdurch wurde ein aliphatisches Plasmapolymer mit Heteroatomen, wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff erzeugt [38]. In einer weiteren Studie wurde eine Monomermischung aus Acrylsäure und N,N-Methylenbisacrylamid flüssig in das Plasma eingesprüht. Die co-polymere Beschichtung enthielt Carboxyl- sowie Amidgruppen und wies gegenüber homo-polymerisierten Beschichtungen eine erhöhte Wasserresistenz auf [39].

Die Erforschung der Plasma-Co-Polymerisation, sowie der Einsatz neuer Monomere können dazu beitragen, die Abscheidung von Plasmapolymeren in weiteren Anwendungsgebieten zu etablieren. Ein Anwendungsgebiet, in dem Fortschritte von der Industrie stark nachgefragt werden, ist die Erzeugung von flexiblen, adhäsionsfreundlichen Barrierebeschichtungen zur Vermeidung der Migration von Additiven. Der Einsatz von Beschichtungen könnte Material- und Haftungsprobleme, die bei der Verwendung von Weich-PVC auftreten, verhindern. Weich-PVC wird unter anderem zur Folienkaschierung von Fensterrahmen eingesetzt und ist im Baugewerbe unverzichtbar. Haft- und Materialprobleme treten auf, da in Weich-PVC Moleküle enthalten sind, die innerhalb der Lebensdauer an die Substratoberfläche migrieren und dort eine Klebung schädigen können. Bisherige siloxanbasierte Schichtsysteme, die durch

Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation abgeschlossen wurden, können noch nicht die hohen Anforderungen vollständig erfüllen. Eine Entwicklung einer flexiblen, haftfreundlichen Barrierebeschichtung könnte in diesem Bereich ökologische und ökonomische Fortschritte erzielen, indem eine langzeitstabile, adhäsionsfreundliche Oberfläche von Weich-PVC gewährleistet wird.

2 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll erstmalig untersucht werden, ob das Konzept der Co-Polymerisation auf die Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation eines organischen und eines siliziumhaltigen Monomers mit einem Plasmajet angewandt werden kann. Die Untersuchungen sollen dazu beitragen, die Plasma Co-Polymerisation als weitere Verfahrensvariante in der Atmosphärendruck-Plasmatechnik zu etablieren.

Hierfür soll ermittelt werden, ob die Co-Polymerisation zu einer Beschichtung führt, in der Bestandteile beider Monomere enthalten sind und untersucht werden, welche Freiheitsgrade zur Einstellung der Beschichtungen zusätzlich verfügbar sind. Kenntnisse über den Bildungsmechanismus der verschiedenen funktionellen Gruppen sollen zu einem besseren Verständnis der Schichtbildung beitragen. Die Untersuchungen sollen ermöglichen, dass die Schichteigenschaften von Plasma Co-Polymeren gezielt eingestellt werden können.

In einem zweiten Teilbereich soll die industrielle Anwendung der Plasma (Co)-Polymerisation zur Abscheidung von flexiblen Barrierebeschichtungen erforscht werden. Es soll ermittelt werden, ob Plasmapolymere und Plasma Co-Polymere die Migration von Additiven aus Weich-PVC reduzieren können. Das Ziel ist ein Verständnis darüber zu erlangen, wie die chemische Struktur und Zusammensetzung der Beschichtung sein muss, um eine hohe Sperrwirkung gegenüber der Migration von Additiven zu erzielen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Plasmapolymerisation

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen zur Plasmapolymerisation vorgestellt. Dies umfasst die Wechselwirkung zwischen Plasma und Oberfläche (Kapitel 3.1.3) und die gezielte Steuerung der chemischen Schichtzusammensetzung durch die Wahl der Monomere (Kapitel 3.1.5) und erste Untersuchungen zur Plasma Co-Polymerisation (Kapitel 3.1.7). Hierbei werden bekannte Modelle zur Schichtbildung von Plasmapolymere (Kapitel 3.1.8) und der Einfluss der Atmosphärischen Bedingungen (Kapitel 3.1.10 und .11) vorgestellt.

3.1.1 Plasma

Die Bezeichnung Plasma als den vierten Aggregatzustand ist auf Langmuir (1928) zurückzuführen [40]. Plasmen bestehen aus Ladungsträgern (Ionen, Elektronen, Radikalen) und Neutralteilchen (Atome und Moleküle) die ein kollektives Verhalten zeigen. Makroskopisch betrachtet, gleicht sich die Gesamtheit aller positiven und negativen Ladungsträger aus, sodass das Plasma ein quasineutraler Zustand ist [41]. Die Phasenübergänge der drei bekannten Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig werden in der Reihenfolge durch Energiezufuhr erreicht. Der vierte Aggregatzustand, das Plasma, wird durch weitere kontinuierliche Energiezufuhr, die zur Bildung von Ladungsträger führt, erzeugt.

In der Plasmatechnik zur Modifizierung von Oberflächen erfolgt die notwendige Energiezufuhr mit einem elektrischen Feld. Durch das elektrische Feld werden die natürlich im Gas vorkommenden Elektronen und Ionen beschleunigt. Bei einer ausreichend hohen Beschleunigung haben die Teilchen eine kinetische Energie, die zur Stoßionisation führt. Hierbei kommt es zwischen dem geladenen Teilchen mit hoher kinetischer Energie und einem weiteren Teilchen zu einem inelastischen Stoß, bei dem zwei weitere Ladungsträger gebildet werden. Die zwei entstandenen und das ursprünglich geladene Teilchen führen zur weiteren Stoßionisation, wodurch die Anzahl geladener Teilchen lawinenartig anwächst [42].

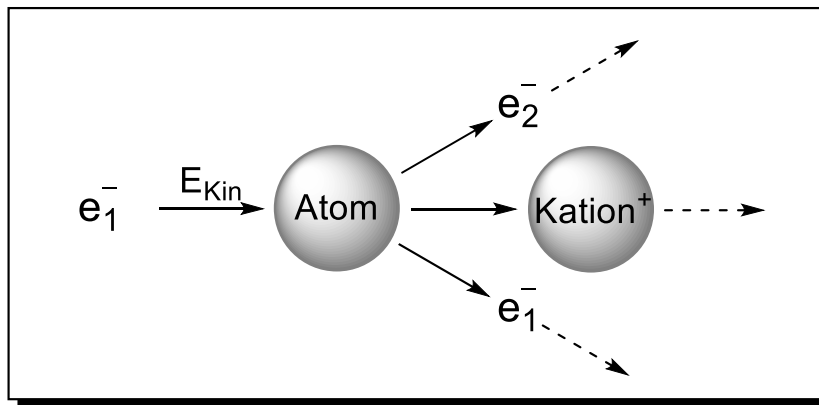


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Stoßionisation zwischen einem Elektron und einem neutralen Gasteilchen der das lawinenartige Wachstum von geladen Teilchen einleitet.

Das Plasma kann sowohl bei Niederdruck als auch bei Atmosphärendruck erzeugt werden. Der wesentliche Vorteil eines Atmosphärendruck-Plasmas ist die In-line Fähigkeit, da keine Vakuumrezipienten benötigt werden.

3.1.2 Atmosphärendruck-Plasmatechnik

Es existieren unterschiedliche Quellen, mit denen bei Atmosphärendruck ein Plasma erzeugt werden kann. Diese unterscheiden sich bezüglich der Geometrie, Anregungsfrequenz, Leistung und Zündungsmechanismus. Ein genauer Überblick wird von Tendereo et al. [41], Treumann et al. [43], und Bárdos et al. [44] gegeben. Zur Behandlung von Oberflächen werden häufig Atmosphärendruck Plasmajets (APPJ) verwendet. Bei einem APPJ wird das Plasma in der Düse gezündet und durch einen Gasstrom auf die Oberfläche transportiert. Der Plasmazustand erfährt außerhalb der Entladungszone keine weitere Anregung und wird als relaxierendes Plasma bezeichnet. Das zur Plasmaerzeugung verwendete Gas wird als Ionisationsgas bezeichnet, wobei unterschiedliche Gase und Gasgemische wie Stickstoff, Luft und Edelgase eingesetzt werden. In [45] ist ein Überblick über verschiedene APPJ gegeben.

3.1.3 Wechselwirkung zwischen Plasma und Oberflächen

Bei der Vorbehandlung bzw. Beschichtung von Substraten mit einem APPJ, wechselwirkt das Plasma mit der Substratoberfläche bzw. der entstehenden Beschichtung. Bei der Vorbehandlung wird die Wechselwirkung von Plasma und Substratoberfläche gezielt zur Verbesserung der adhäsiven Oberflächeneigenschaften für eine anschließende Klebung oder Beschichtung eingesetzt. Die Wechselwirkung zwischen Plasma und Substratoberfläche führt zu verschiedenen physikalischen und chemischen Vorgängen.

Die hohe Energie der Plasmaspezies kann zu Bindungsbrüchen in dem Substrat führen, wodurch reaktive Zustände in der Substratoberfläche gebildet werden. Die reaktiven Zustände können durch chemische Reaktionen mit Luftsauerstoff zur Bildung von polaren Gruppen oder einer Nachvernetzung der Oberfläche führen. Bei Verwendung von sauerstoffhaltigen Ionisationsgasen können unter anderem Hydroxy- und Carbonylfunktionen erzeugt werden [46,47]. Die Bildung von Aminogruppen konnte bei Verwendung von stickstoffhaltigen Ionisationsgasen festgestellt werden [48]. Außerdem können durch oxidierende Gase oder Gasgemische organische Komponenten entfernt werden, indem diese zu flüchtigen Verbindungen wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid oder -dioxid oxidiert werden. Bei polymeren Werkstoffen kann eine hohe Behandlungsintensität auch zu einem Abtrag der Substratoberfläche führen [49,50].

Bei der Vorbehandlung eines polymeren Werkstoffs mit einem APPJ, können die meisten kovalenten Bindungen durch die angeregte Plasmaspezies gespalten werden [51]. Die an der Oberfläche ablaufenden Vorgänge können durch die Änderung der Energie des Plasmas, der Interaktionszeit und dem verwendeten Ionisationsgas gesteuert werden. Durch die Vorbehandlung mit einem APPJ kann die Oberfläche modifiziert werden, ohne die Volumeneigenschaften des Substratmaterials zu verändern. In zahlreichen Studien wurden die Effekte der Vorbehandlung auf die Oberflächenchemie, der Hydrophilie und der Topographie in Abhängigkeit zu den Prozessparametern und Polymeren untersucht [46,47,52–55].

Bei der Vorbehandlung von polymeren Werkstoffen zur Erhöhung der adhäsiven Oberflächeneigenschaften ist zu beachten, dass Alterungseffekte diese reduzieren können. Zum einen orientieren sich die polaren Gruppen, die bei der Vorbehandlung erzeugt werden, von der Substratoberfläche in das Volumen des Polymers. Dies führt zur Reduktion der adhäsiven Oberflächeneigenschaften aufgrund der geringen Reichweite der polaren Wechselwirkungen. Zum anderen können unpolare Moleküle an die Substratoberfläche migrieren oder adsorbieren. Die Alterungseffekte der Vorbehandlung sind unter anderem von der Kettenbeweglichkeit und der Vernetzungsdichte an der Substratoberfläche abhängig [56–58].

3.1.4 Konventionelle Polymere und Plasmapolymere

Die konventionellen Polymere können bezüglich ihrer unterschiedliche Vernetzungsstruktur in Thermoplasten, Duroplasten und Elastomere eingeteilt werden. Thermoplasten bestehen aus langkettigen Polymerketten, die nicht miteinander vernetzt sind. Bei Elastomeren und Duroplasten sind die Polymerketten miteinander vernetzt, wobei die Vernetzungsdichten bei

Duroplasten wesentlich höher sind. Durch die verschiedenen Strukturen unterscheiden sich die Polymere in der Glasübergangstemperatur, der Festigkeit, Temperaturbeständigkeit und Löslichkeit [59]. In Abbildung 2 sind die verschiedenen Vernetzungsstrukturen von konventionellen Polymeren dargestellt.

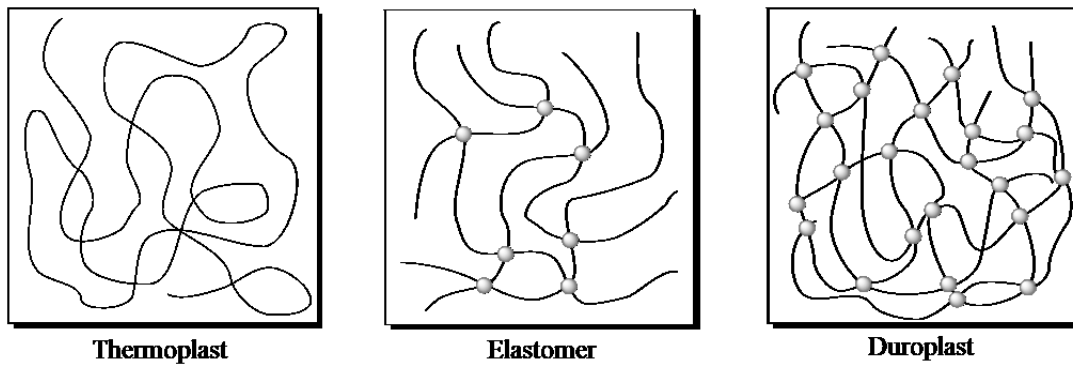


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Polymernetzwerke von klassischen Polymeren (adaptiert aus [60]).

Plasmapolymere haben gegenüber konventionellen Polymeren eine höhere Vernetzungsdichte, welches die Mobilität der Polymerketten eingeschränkt. Alterungseffekte die bei Polymeren nach der Vorbehandlung auftreten, können hierdurch durch plasmapolymere Beschichtungen reduziert werden [61].

Plasmapolymere werden erzeugt, indem ein Monomer in das Plasma eingespeist wird, welches plasmapolymerisiert und auf der Substratoberfläche eine Beschichtung ausbildet [62]. In Abbildung 3 sind schematisch die Strukturen eines konventionellen Polymers und Plasmapolymers dargestellt, welche durch das gleiche Monomer gebildet werden. Die Polymerketten des konventionellen Polymers sind teilweise miteinander vernetzt und bestehen aus einer regelmäßigen wiederholenden Einheit. Im Gegensatz dazu besteht das Plasmapolymer aus kleinen Bestandteilen des Monomers, die miteinander hochverzweigt sind. Eine klassische Wiederholeinheit ist beim Plasmapolymer nicht vorhanden [63].

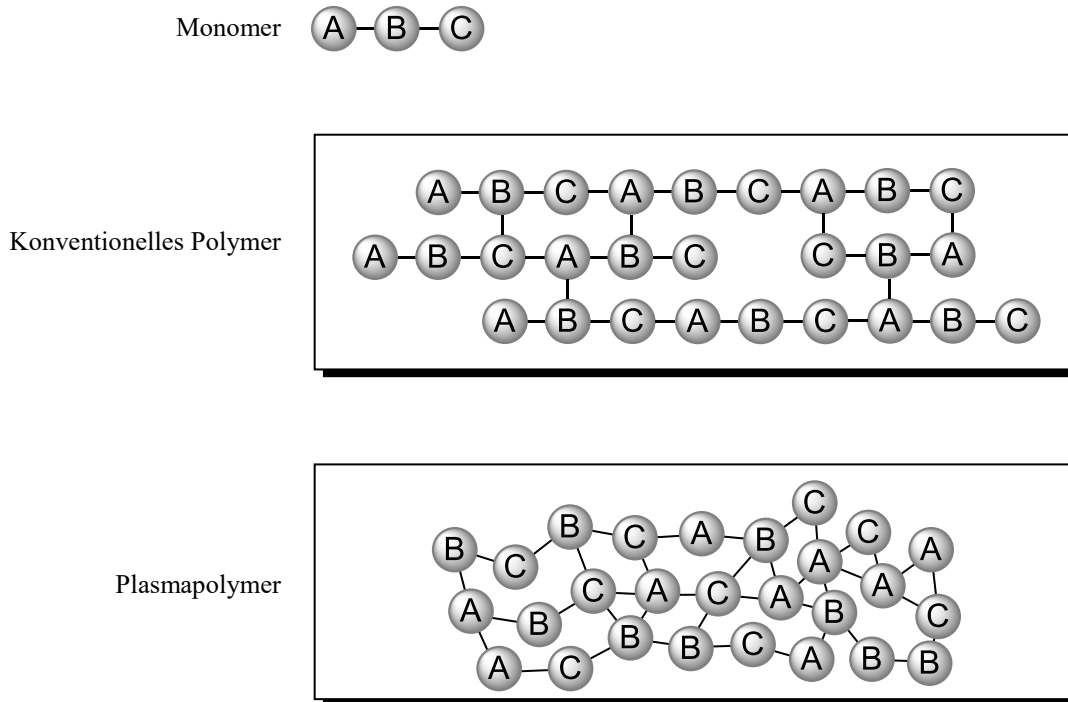


Abbildung 3. Vergleich der chemischen Struktur eines klassischen Polymers mit einem Plasmapolymer, welche aus dem gleichen Monomer gebildet werden. (adaptiert aus [63]).

3.1.5 Monomere bei der Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation

Die Wahl des Monomers ist entscheidend, um die chemische Struktur und Zusammensetzung einzustellen und die Schichteigenschaften zu steuern. Hierbei muss das Monomer keine polymerisationsfähigen Gruppen, wie zum Beispiel vinylische Doppelbindungen oder Epoxid-Gruppen haben, da durch den Energieeintrag des Plasmas in das Monomer reaktive Spezies erzeugt werden, die plasmapolymerisieren können. Als Monomer kann daher nahezu jede chemische Verbindung gasförmig, flüssig oder in Lösung in das Plasma eingespeist werden. Für die industrielle Anwendung der Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation ist die Auswahl der Monomere beschränkt, da folgende Anforderungen an den Prozess gestellt werden [8]:

- Kostengünstige Prozessführung
- Hohe Schichtabscheiderate
- Zuverlässiger und stabiler Prozess
- Umwelt- und gesundheitsschonende Prozessführung
- Glatte/ homogene Beschichtung
- Spezifische Schichteigenschaften

Aus finanziellen Gründen muss eine kostengünstige Prozessführung gewährleistet werden. Hierfür muss das verwendete Monomer kostengünstig sein und unter Verwendung von

preiswerten Ionisationsgasen, wie zum Beispiel Druckluft abgeschieden werden können. Zusätzlich muss das Monomer eine hohe Schichtabscheiderate aufweisen, um hohe Prozessgeschwindigkeiten zu gewährleisten. Die Verdampfung und Zuführung des Monomers muss zuverlässig erfolgen. Die Zuverlässigkeit der Prozessführung kann zum Beispiel bei Verwendung von Acrylsäure beeinträchtigt werden, da eine erhöhte Temperatur vor der Einspeisung in das Plasma zur Polymerisation des Monomers führen kann [64].

In der Wissenschaft und Industrie werden für verschiedene Anwendungen unterschiedliche Monomere eingesetzt, um spezifischen Schichteigenschaften einzustellen. Zum Beispiel können durch das Einsprühen von Silbernanopartikeln Beschichtungen mit antibakteriellen Eigenschaften erzeugt werden [65]. Während ZnO Beschichtungen durch die Verwendung von Monomeren, wie beispielsweise Zinkacetylacetonat- oder $ZnCl_2$ -Lösungen abgeschieden werden können, welche in optoelektronischen Bauteilen aufgrund der transparenten und leitfähigen Schichteigenschaften eingesetzt werden. Am besten untersucht und am häufigsten eingesetzt sind Beschichtungen mit einem Siloxannetzwerk. Diese Beschichtungen sind in der Industrie von großem Interesse und werden als Korrosionsschutzschicht, Antihaft- sowie haftvermittelnde Beschichtung eingesetzt [19,69,70]. Außerdem weisen die Beschichtungen eine gute Permeationsdichte gegenüber Gasen auf und werden daher als Barrierebeschichtung eingesetzt. Den Einsatz als flexible Barrierebeschichtung steht der eher spröde Charakter der Beschichtung entgegen [71]. Zur Erzeugung von Plasmapolymere mit einem Siloxannetzwerk, können unterschiedliche siliziumorganische Monomere, wie zum Beispiel Hexamethyldisiloxan (HMDSO), Octamethyltetrasiloxan und Tetraethoxysilan verwendet werden. Durch die Wahl des Monomers kann die Struktur des Siloxannetzwerk und der Schichtzusammensetzung bezüglich der Anteile an Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff beeinflusst werden, welches zur gezielten Einstellung der Schichteigenschaften genutzt werden kann [18–20,72–76]. Am häufigsten wird HMDSO zur Schichtabscheidung eingesetzt, dessen chemische Struktur in Abbildung 4 links dargestellt ist.

Des Weiteren wurde die Abscheidung von verschiedenen kohlenstoffhaltigen Monomeren untersucht, deren Beschichtungen für biologische Anwendungen eingesetzt werden. Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Acetylen und 1,3 Butadien, sind in den Beschichtungen trotzdem Sauerstofffunktionen enthalten [73,77,78]. Auch Acrylate wurden mit APPJ abgeschieden. Da Acrylate beim Verdampfen eine hohe Neigung zur

Polymerisation haben, wurde das Monomer nicht gasförmig, sondern flüssig mit einem Zerstäuber in das Plasma eingespeist [79–82].

Kohlenstoffhaltige Monomere wie Acetylen werden in der Regel aus Erdöl oder Erdgas hergestellt [83]. Ein Bestreben ist die Umweltfreundlichkeit der Schichtabscheidung zu verbessern, indem kohlenstoffhaltige Monomere eingesetzt werden, die anstatt erdölbasiert bioerneuerbar sind. Terpene sind bioerneubare Moleküle, welche die Anforderung für die industrielle Anwendung der Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation erfüllen können. Es sind in der Regel preiswerte chemische Verbindungen die durch Extraktion von verschiedenen Pflanzen und Früchten gewonnen werden [84]. Zusätzlich haben Terpene Doppelbindungen und eine hohe Molekülgröße im Vergleich zu herkömmlichen Monomeren wie Acetylen oder 1,3 Butadien, welches eine hohe Schichtabscheiderate begünstigt [27,85]. Die chemische Struktur des Terpens Limonen ist in Abbildung 4 rechts dargestellt. In der Niederdruck-Plasmatechnik wurde die Abscheidung von verschiedenen Terpenen [86–89] und speziell von Limonen [28,90] untersucht, während in der Atmosphärendruck-Plasmatechnik eine Abscheidung nicht bekannt ist.

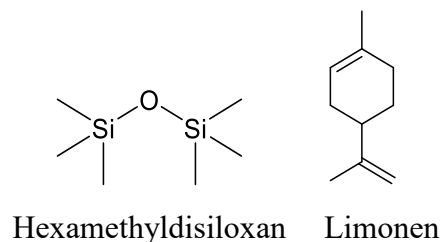


Abbildung 4. Schematische Darstellung der chemischen Struktur von Hexamethyldisiloxan und Limonen.

3.1.6 Co-Polymerisation

Eine Möglichkeit, das Spektrum der chemischen Struktur und Zusammensetzung von Polymeren zu erweitern, ist die Co-Polymerisation. Die Co-Polymerisation stammt aus der klassischen Polymerchemie und beschreibt eine Polymerisation, bei der zwei chemisch unterschiedliche Monomere verwendet werden. Die Verwendung eines einzigen Monomertyps wird als Homo-Polymerisation bezeichnet. Die Anordnung der Monomere im Co-Polymer unterscheidet sich, sodass eine Klassifizierung in statistische, alternierende, Block- und Propf-Co-Polymere erfolgt. In Abbildung 5 sind die Strukturen von Co-Polymeren mit den monomeren Einheiten A und B schematisch dargestellt. Bei den statistischen Co-Polymeren sind die Monomereinheiten unregelmäßig angeordnet. Alternierende Co-Polymere besitzen hingegen eine regelmäßige Abfolge der Monomere. Das Block-Co-Polymer besteht aus größeren Sequenzen der einzelnen Monomere. Im Propf-Co-Polymer ist eine lineare

Polymerkette eines Monomers vorhanden, an dessen Seitenketten die Einheiten des zweiten Monomers gebunden sind [91].

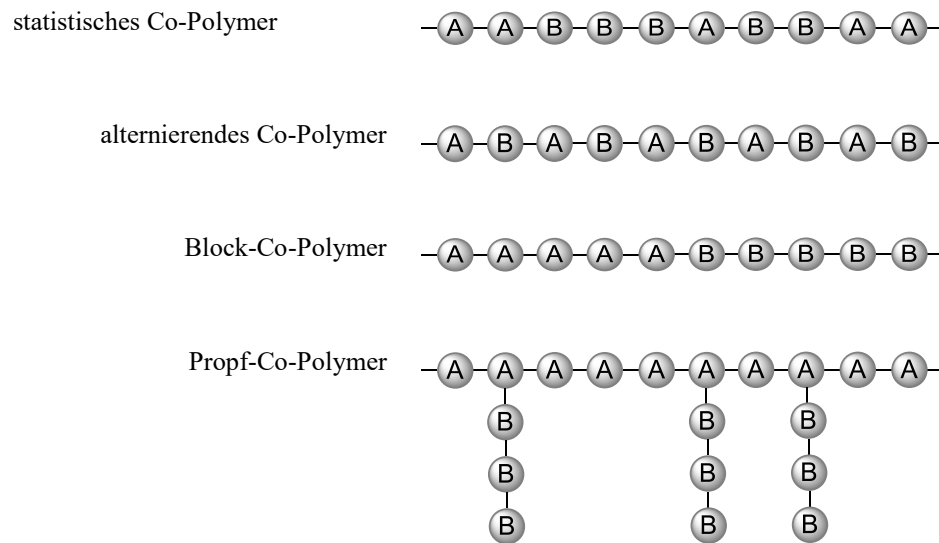


Abbildung 5. Einteilung in statistisches, alternierendes, Block- und Propf-Copolymer durch die unterschiedliche Anordnung der monomeren Komponenten A und B in einem Binären System (adaptiert aus [91]).

3.1.7 Atmosphärendruck Plasma Co-Polymerisation

Bislang gibt es nur sehr wenige Untersuchungen zur Plasma Co-Polymerisation, bei denen die Monomermischung in das relaxierende Plasma eingespeist wurde. Im Folgenden werden die Untersuchungen beschrieben.

Unter Verwendung von Anilin und Thiophen als Monomer, konnten Plasma Co-Polymere mit konjugierten donator-akzeptor Gruppen erzeugt werden. Bei einer optimalen Zusammensetzung der beiden Monomereinheiten im Plasma Co-Polymer, konnte der elektrische Widerstand auf 190 k Ω reduziert werden. Die Plasma homo-polymerisierten Beschichtungen von Anilin hatte mit 1800 k Ω und von Thiophen mit 500 k Ω einen wesentlich höheren elektrischen Widerstand [38].

In weiteren Untersuchungen wurden Acrylsäuren und Methylenbisacrylamid flüssig in das relaxierende Plasma eingesprüht. Die co-polymerisierten Beschichtungen enthielten Carboxyl- und Amid-Gruppen. Im Vergleich zu einer homo-Polymerisation von Acrylsäure war die Vernetzungsgrad der co-polymerisierten Beschichtungen höher. Hierdurch konnte die Stabilität der Beschichtung gegenüber Wasser erhöht werden [39].

Neben rein organischen Monomermischungen wurde die Plasma Co-polymerisation auch an einer siloxanhaltigen Monomermischung untersucht. HMDSO und APTES wurden Plasma

co-polymerisiert, um hydrophobe Beschichtungen mit Amin-Gruppen zu erzeugen. Homopolymerisierte APTES Beschichtungen hatten mit einem Wasserkontaktwinkel von 40° einen hydrophilen Charakter. Durch die Zugabe von HMDSO wurde eine hydrophobe Beschichtung mit einem Wasserkontaktwinkel von 140° und Amin-Gruppen erhalten [36].

Untersuchungen zu der Plasma Co-Polymerisation mit einem APPJ von Monomermischungen, bestehend aus einem Terpen als organischen Monomer und Hexamethyldisiloxan als siliziumhaltiges Monomer, wurden in der vorliegenden Arbeit erstmals durchgeführt.

3.1.8 Schichtbildung von Plasmapolymere

Der exakte Reaktionsweg und Mechanismus, der zur Bildung von Plasmapolymere führt, ist aufgrund der Komplexität nicht bekannt. Bei der Atmosphärendruck-Plasmapolymere kommt hinzu, dass das Verhältnis von Monomer bzw. Fragmenten zu den Teilchen aus der Atmosphäre sehr gering ist. Zusätzlich ist durch den schnellen Zerfall der Fragmente eine genaue Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Plasmapolymere mit einem APPJ nach heutigen Stand der Technik nicht möglich [2].

Die Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf und Mechanismus der Plasmapolymere stammen aus dem Bereich der Niederdruck-Plasmapolymere, werden aber mittlerweile von vielen Autoren im Bereich der Atmosphärendruck-Plasmen als Grundlage zur Diskussion verwendet [92–94]. Die zwei Reaktionswege, die zur Bildung von plasmapolymere Beschichtungen führen, sind schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

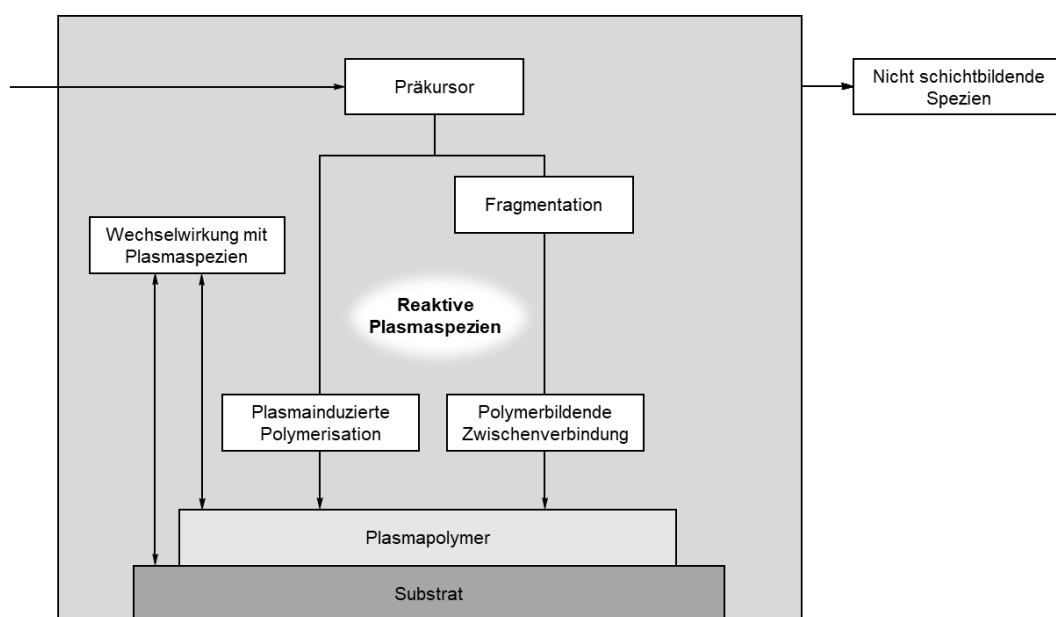


Abbildung 6. Reaktionsverlauf der Plasmapolymere nach Yasuda [27].

Bei der Plasmapolymerisation können zwei unterschiedliche Reaktionswege zur Schichtbildung führen. Einerseits kann durch eine plasmainduzierte Polymerisation eine Beschichtung auf der Substratoberfläche gebildet werden. Bei der plasmainduzierten Polymerisation ist es notwendig, dass das Monomer eine polymerisationsfähige Gruppe hat. Durch einen Energieeintrag des Plasmas in das Monomer, kann die polymerisationsfähige Gruppe angeregt werden. Das Monomer kann ohne Bildung einer Intermediate auf der Substratoberfläche adsorbieren und in einer Kettenwachstumsreaktion polymerisieren. Beim zweiten Reaktionsweg werden Monomere unabhängig von einer polymerisationsfähigen Gruppe abgeschieden. Hierbei führt der Energieeintrag des Plasmas zur Fragmentation des Monomers. Fragmente sind reaktive Bestandteile des ursprünglichen Monomers, die im Plasma rekombinieren und Intermediate bilden können. Durch Adsorption der Intermediate auf der Substratoberfläche wird die plasmapolymere Beschichtung ausgebildet [27].

Neben den schichtbildenden Spezies sind im Plasma auch Bestandteile vorhanden, die nicht zur Schichtbildung führen. Zum einen werden durch Fragmentation und Oxidation des Monomers gasförmige, niedermolekulare Verbindungen, wie z.B. CO, CO₂, CH₄ oder H₂ gebildet. Zum anderen kann die Energieübertragung auf dem Monomer zu gering sein, sodass einige Moleküle des Monomers nicht ausreichend angeregt werden. Außerdem adsorbieren nicht alle reaktiven Fragmente an der Substratoberfläche [27]. Die Wahrscheinlichkeit mit dem ein Fragment an der Oberfläche adsorbiert, wird als Sticking-Koeffizient (engl. für Haft-Koeffizient) angegeben [95,96]. Alle Spezies, die nicht zur Schichtbildung führen, gelangen in die umgebene Atmosphäre.

Die Plasmaspezies wechselwirken neben dem Monomer bzw. Fragmenten auch mit der Substratoberfläche und der entstehenden Beschichtung. Die zuvor in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Bindungsspaltungen, Erzeugung von reaktiven und polaren Gruppen, sowie der Abtrag von niedermolekularen Bestandteilen, finden simultan zu der Schichtbildung statt. Hierdurch wird die chemische Zusammensetzung und Struktur der Beschichtung beeinflusst[97].

Neben den unterschiedlichen Reaktionswegen, wird die Plasmapolymerisation durch verschiedene Reaktionsmechanismen erklärt, welche simultan im Plasma stattfinden. In Anlehnung an einer konventionellen Polymerisation, wird eine radikalische und ionische Polymerisation angenommen. Um den Prozess der Schichtbildung vollständig zu beschreiben, wurde von Yasuda zusätzlich die Atompolymerisation postuliert [98].

Der Energieeintrag des Plasmas in das Monomer kann zur Bildung von radikalischen und ionischen Zuständen führen, die plasmapolymersieren können. Die Bildung des reaktiven Zustands im Monomer bzw. Fragment kann an einer beliebigen chemischen Bindung erfolgen, sodass das Monomer keine polymerisationsfähige Gruppe besitzen muss. Das Reaktionsschema der radikalischen und ionischen Plasmapolymersation ähnelt dem klassischen Polymerisationsverlauf mit Propagations- und Terminierungsreaktionen. Der Mechanismus der radikalischen Plasmapolymersation wurde in [99,100] und der ionischen Plasmapolymersation in [101,102] vorgeschlagen. Der radikalische Mechanismus wird mittlerweile als dominant angenommen, da höhere Radikalkonzentrationen in der plasmapolymerten Beschichtungen festgestellt wurden [98].

Ein weiterer Reaktionsmechanismus ist die Atompolymerisation, die von Yasuda eingeführt wurde, um die Schichtbildung von Plasmapolymere besser beschreiben zu können [103]. Bei der Atompolymerisation wird das Monomer nahezu vollständig fragmentiert. Monomere mit gesättigten, ungesättigten, aromatischen und anderen funktionellen Gruppen liegen hierdurch im Plasma als kleine Fragmente oder Atome vor. Durch Rekombinationen der kleinen Fragmente/Atome bildet sich das hochverzweigte Plasmapolymere. Das Plasmapolymere besteht aus einer zufälligen Anordnung der Fragmente und kann auch chemische Gruppen enthalten, die üblicherweise polymerisieren würden, wie z.B. Vinylgruppen [103]. Der hypothetische Mechanismus der Atompolymerisation ist schematisch anhand der Fragmentation und Rekombination von Limonen in Abbildung 7 dargestellt. Durch die Fragmentation von weiteren Limonen Monomeren wird das Plasmapolymere mit einer willkürlichen Struktur aufgebaut.

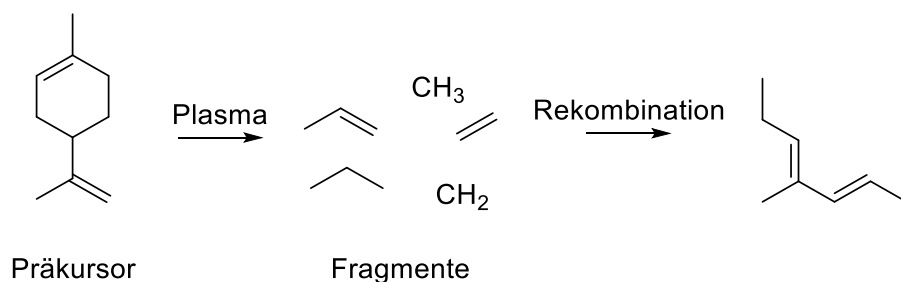


Abbildung 7. Hypothetische Darstellung der Atompolymerisation durch den Plasmaenergieeintrag in Limonen und die dadurch induzierte Fragmentation und Rekombination in Anlehnung an [98].

3.1.9 Fragmentation

Die Schichtbildung der Plasmapolymere wird entscheidend durch die Fragmentation der Monomere bestimmt, welche durch Einstellung der Prozessparameter gesteuert werden kann.

Zur Abstimmung der Prozessparameter wird häufig der Yasuda-Parameter Y verwendet, welcher den Zusammenhang zwischen der Leistung des Plasmas W und dem Massenfluss des Monomers $F \cdot M$ beschreibt. Der Massenfluss entspricht dem Produkt aus molarer Masse M und Flussrate F des Monomers [103].

$$Y = \frac{W}{F \cdot M} \left[\frac{J}{g} \right] \quad (1)$$

Das Konzept von Yasuda stammt ursprünglich aus der Niederdruck-Plasmapolymerisation, wurde in letzter Zeit jedoch auch im Zusammenhang zu der Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation diskutiert [104–107]. Der Yasuda-Parameter kann durch die Änderung der Plasmaenergie oder der Monomer-Flussrate eingestellt werden. Eine Übertragung der W/FM -Verhältnisse auf verschieden konfigurierte Plasmaanlagen ist jedoch nicht möglich [108]. Daher wird der Yasuda-Parameter hauptsächlich zur groben Abschätzung der Abscheidebedingungen und Einteilung in Energie- und Monomer-defizitären Bereiche verwendet [104].

Die Abscheidung des Monomers in einem Energie-defizitären Bereich, erfolgt bei niedrigen W/FM -Verhältnissen. In diesem Bereich ist die Menge an Plasmaenergie pro Monomer gering, wodurch das Monomer nur schwach fragmentiert und strukturerhaltend abgeschieden wird. Zusätzlich führt das Energie-Defizit dazu, dass bei Erhöhung der Monomer-Flussrate keine weiteren Monomer-Moleküle angeregt und schichtbildende Spezies erzeugt werden, sodass die Schichtabscheiderate nicht ansteigt. Die Schichtabscheiderate kann in dem Energie-Defizit Bereich nur durch die Erhöhung der Plasmaenergie gesteigert werden, welches zu einem Anstieg der Anzahl an angeregten Monomer-Molekülen und schichtbildende Spezies führt.

Im monomer-defizitären Bereich bei hohen W/FM -Verhältnissen ist eine große Menge an Plasmaenergie pro Monomer-Molekül vorhanden. Die Plasmaenergie ist ausreichend, um alle Monomere stark zu fragmentieren, sodass eine Erhöhung der Plasmaenergie zu keiner weiteren Erzeugung von schichtbildenden Spezies und Anstieg der Schichtabscheiderate führt. Die Anzahl an schichtbildenden Spezies und gleichzeitig die Schichtabscheiderate nimmt jedoch durch die Erhöhung der Monomer-Flussrate zu [103].

3.1.10 Niederdruck und Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation

Die Konzepte zur Erklärung der Schichtbildung und Fragmentierung stammen aus der Niederdruck-Plasmapolymerisation. Der wesentliche Unterschied zwischen Niederdruck- und Atmosphärendruckplasmen ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Im Niederdruck ist die Anzahl an Gasmolekülen deutlich verringert, sodass die mittlere freie Weglänge und somit auch die Stoßfrequenz wesentlich niedriger ist als bei Atmosphärendruck [109]. In den verschiedenen Druckbereichen unterscheidet sich hierdurch die Anregung des Monomers. Im Niederdruck erfolgt die Anregung im Wesentlichen durch die Kollision zwischen Elektron und Monomer. Im Atmosphärendruck muss zusätzlich beachtet werden, dass die Anregung des Monomers durch eine Kollision zwischen hochenergetischen Gasteilchen und anderen Monomeren oder Fragmenten erfolgen kann [2].

Durch die hohe Stoßfrequenz bei der Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation können Reaktionen zwischen Ionisationsgas und Monomer bzw. Fragmenten in der Gasphase stattfinden, welche in dieser Arbeit als in-plasma Reaktionen bezeichnet werden. Zusätzlich werden die plasmapolymeren Beschichtungen durch die atmosphärischen Bedingungen beeinflusst. Gase, die in der Atmosphäre enthalten sind, können ebenfalls mit den Plasmapolymeren reagieren und funktionelle Gruppen bilden. Reaktionen zwischen Plasmapolymer und atmosphärischen Gasen zählen zu den post-Plasma Reaktionen. Post-Plasma Reaktionen finden nach der Abscheidung der plasmapolymeren Beschichtung statt. Die Bildung von funktionellen Gruppen durch Reaktionen mit dem Ionisationsgas oder atmosphärischen Gasen wurde in Plasmapolymeren festgestellt. Es konnten stickstoffhaltige sowie sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in Plasmapolymeren erzeugt werden, obwohl diese nicht im Monomer enthalten waren [36,48,110].

3.1.11 Post-Plasma Reaktionen

In plasmapolymeren Beschichtungen sind direkt nach der Abscheidung hohe Radikalkonzentrationen vorhanden [111]. Dementsprechend wird davon ausgegangen, dass direkt nach der Abscheidung von Plasmapolymeren post-Plasma Reaktionen stattfinden. Die Häufigkeit von post-Plasma Reaktionen korrespondiert mit der Anzahl an Radikalen, die im Plasmapolymer enthalten sind [112]. Die Anzahl der Radikale ist abhängig von den Abscheidebedingungen des Plasmapolymeren und der chemischen Struktur des Monomers. Eine starke Fragmentation des Monomers erzeugt viele Bindungsspaltungen, durch die eine große Anzahl an Radikalen entsteht. Bei einer schwachen Fragmentation ist hingegen die Anzahl an Radikalen und post-Plasma-Reaktionen reduziert. Die im Plasmapolymer

enthaltenden Radikale können miteinander rekombinieren und zur Vernetzung des Netzwerks führen oder mit den Gasen aus der Atmosphäre funktionellen Gruppen bilden [61].

Bei Kohlenstoff zentrierten Radikalen führen post-Plasma Reaktionen zu einer radikalischen Oxidation des plasmapolymere Netzwerks. Der Reaktionsmechanismus der radikalischen Oxidation wurde an Modellschubstanzen unter anderem von Bolland, Gee und Batemann untersucht, um ein verbessertes Verständnis über die oxidative Alterung von Polymeren zu erlangen [113,114]. Mittlerweile ist der nach Bolland benannte Mechanismus für alle Polymere und auch Plasmapolymere akzeptiert [61]. Ein Unterschied zwischen einer oxidativen Alterungsreaktion bei einem klassischen Polymer und einer post-Plasma-Reaktion bei einem Plasmapolymere ist die Initiierungsphase. Bei einem klassischen Polymer findet die oxidative Alterungsreaktion erst nach einer Induktionszeit, durch die Erzeugung eines radikalischen Zustandes, statt [115]. Während bei Plasmapolymere direkt nach der Abscheidung reaktive Zustände vorhanden sind, die zu post-plasma-Reaktionen führen können. Die post-Plasma-Reaktion unterscheidet sich von der oxidativen Alterungsreaktion durch die kürzere Induktionszeit. Es wird jedoch bei Plasmapolymere und klassischen Polymeren ein ähnlicher Mechanismus angenommen, der zur Bildung unterschiedlicher sauerstoffhaltigen Gruppen wie z.B. Carbonyl, Alkohol, Ether und Ester Gruppen führt. Die Alterung von Plasmapolymere ist ausführlich in [61] beschrieben. Eine schematische Übersicht möglicher post-Plasma Reaktionen ist in Abbildung 8, in Anlehnung an den Bolland-Mechanismus, dargestellt. Nach der Plasmapolymereisation des Monomers (RH), sind in der Beschichtung reaktive Zustände (R[•]) enthalten. R[•] reagiert mit Luftsauerstoff (O₂) und bildet ein Peroxoradikal (ROO[•]), das im weiteren Reaktionsverlauf zur Bildung von verschiedenen sauerstoffhaltigen Gruppen führen kann. Zusätzlich ist die Oxidationsreaktion autokatalytisch, da bei dem Zerfall von ROO[•] erneut R[•] entsteht.

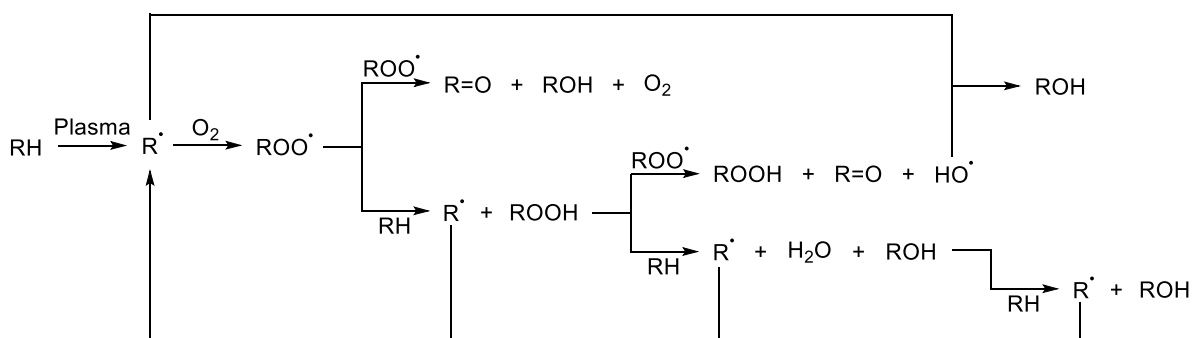


Abbildung 8. Schematische Darstellung der post-Plasma-Reaktion einer reaktiven Spezies R^{*} in einem Plasmapolymere durch einen Bolland ähnlichen Mechanismus - in Anlehnung an [112].

Bei plasmapolymerten Beschichtungen, bei denen ein sauerstoffhaltiges Monomer oder Ionisationsgas eingesetzt wird, ist eine Unterscheidung zwischen in- und post-Plasma Reaktionen deutlich komplexer, da der Sauerstoff aus dem Monomer, der Atmosphäre oder dem Ionisationsgas stammen kann. Hierdurch ist die Analyse von post-Plasma-Reaktionen bei Verwendung von siloxanhaltigen Monomeren erschwert. Es kann angenommen werden, dass der Reaktionsmechanismus der thermisch oxidativen Alterung von siloxanhaltigen Plasmapolymerten ebenfalls gültig für die post-Plasma-Reaktionen ist. Ausführlich ist der Reaktionsmechanismus in [116] beschrieben. Dieser beschreibt die Dekarbonisierung von Methylgruppen am Si-Atom und die Bildung von Si-OH Gruppen. Si-OH Gruppen können infolge einer Kondensationsreaktion Si-O-Si-Bindungen ausbilden.

3.2 Migration von Additiven aus Weich-PVC

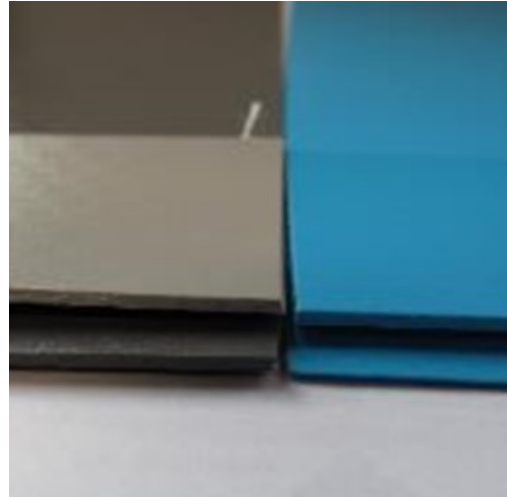
In den nächsten Kapiteln wird der Bedarf für die Entwicklung von Barrierebeschichtungen für Weich-PVC (Kapitel 3.2.1) dargestellt und grundlegende Methoden zur Reduzierung der Migration von Additiven (Kapitel 3.2.4) zusammengefasst.

3.2.1 Weich-PVC

Polyvinylchlorid (PVC) ist nach Polyethylen und Polypropylen der meist eingesetzte Thermoplast. Das ausgezeichnete Eigenschaftsprofil von PVC ermöglicht vielseitige Anwendungen, wobei zwischen Weich-PVC und Hart-PVC unterschieden wird. Weich-PVC enthält Weichmacheranteile von 20 bis 50 Gew.-% und wird unter anderem im Bauwesen, der Elektro- und Medizintechnik eingesetzt. Besonders bedeutend ist die Verwendung von Weich-PVC als Folienmaterial zum Beispiel in Form von Kunstleder oder zur Folierung und farblicher Gestaltung von Fensterprofilen, sowie Küchenfronten [117]. Zwei Anwendungen sind in Abbildung 9 dargestellt. Weich-PVC Folien werden zum Beispiel als Schwimmbadfolien eingesetzt. Um den geometrischen Ausmaßen der Schwimmbekken zu entsprechen, werden die Weich-PVC-Folien in der Regel mit Klebstoffen gefügt. Fensterrahmen, die aus Hart-PVC Profilen bestehen, werden üblicherweise aus optischen Gründen mit einer Weich-PVC Folie kaschiert.



(a)



(b)

Abbildung 9. Verwendung von Weich-PVC-Folie als (a) Kaschierfolie von Hart-PVC Fensterprofilen; (b) Schwimmbadfolie.

Bei der Folienkaschierung werden die Fügepartner in der Regel mit Klebstoffen verbunden. Die Anforderungen an den Klebverbund sind mit einer geforderten Lebensdauer von circa 50 Jahren und permanenten Umwelteinflüssen sehr hoch. Das Fügen von Weich-PVC mit Klebstoffen ist mit einigen Problemen verbunden. Die in PVC-Folien enthaltenden Additive können mit der Zeit an die Oberfläche migrieren, wodurch die Verwendung von Weich-PVC-Folien, sowie der gefügten Endprodukte eingeschränkt wird. Durch die Migration der Additive an die Oberfläche, kann eine bestehende Klebung geschädigt werden und die Lagerzeit der Folie, innerhalb der eine Kaschierung noch durchgeführt werden kann, verringert werden.

Die Migration von Additiven aus Weich-PVC führt mit zunehmender Zeit zu einer Veränderung der Gebrauchseigenschaften und einer Versprödung des Materials. Außerdem kann ein Material, das mit Weich-PVC im Kontakt ist, durch die Aufnahme von migrierten Additiven geschädigt werden. Bei der Migration von Weichmachern in einem Klebstoff kann beispielsweise der Klebverbund geschwächt werden, was zu einem Klebversagen führen kann. Die Klebbarkeit von Weich-PVC Folien wird beeinträchtigt, da viele Additive die adhäsiven Oberflächeneigenschaften herabsetzen. Um die Qualität der Klebung zu gewährleisten, ist ein hoher Aufwand bezüglich der Lagerung, Vorbehandlung sowie Reinigung der Oberfläche notwendig und zusätzlich der Einsatz von hochpreisigen Klebstoffen erforderlich. Auch die Lagerzeit zwischen Herstellung und Kaschierung der PVC-Folie ist begrenzt, da mit der Zeit die Konzentration an adhäsionsvermindernden Additiven an der Oberfläche zunimmt. Hierdurch ist die produktions- und kostenbedingte

Vorratshaltung von Weich-PVC Folien eingeschränkt. Dies führt zu hohen Anforderungen an die Klimabedingungen bei der Lagerung und entsprechenden Lagerrestriktionen. Die zeitliche Abhängigkeit der Migration führt zu einer hohen Varianz der Oberflächeneigenschaften, welches die Reproduzierbarkeit des Klebprozess beeinträchtigt. Die Migration von Additiven führt zu einer sehr hohen technischen Anforderung bei der Klebung von Weich-PVC Folien. Aufgrund der großen Menge an Weichmachern in Weich-PVC, sind die meisten der auftretenden Materialien und Klebbeeinträchtigungen auf die Migration von Weichmachern zurückzuführen.

3.2.2 Weichmacher

Durch das Additivieren von PVC-Rohstoff mit einem Weichmacher wird ein weiches, flexibles Material erhalten. Als Weichmacher werden flüssige, organische Stoffe eingesetzt, die mit PVC ein homogenes System bilden. Phthalate sind die am häufigsten eingesetzte Stoffklasse, es werden allerdings auch epoxidierte native Öle, Phosphorsäureester, aliphatische (chlorierte) Kohlenwasserstoffe, sowie Dicarbonsäureester eingesetzt. Phthalate bestehen aus einem aromatischen Sechsring mit zwei Estergruppen. Anhand der Alkylreste werden die Phthalate unterschieden. Mit DEHP und DINP sind zwei der am häufigsten eingesetzten Weichmacher neben dem Grundbaustein der Phthalsäurealkylester in Abbildung 10 dargestellt [117–119].

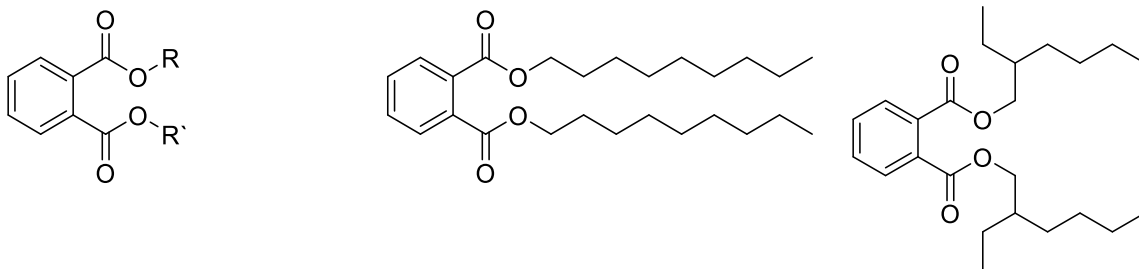


Abbildung 10. Chemischen Struktur von (a) o-Phthalsäurealkylester; (b) Di-n-octylphthalat (DINP); (c) Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP).

Phthalate stehen wegen der fortpflanzungs- und gesundheitsgefährdenden Wirkung in der Kritik. Die Richtlinie (1999/815/EG) des Europäischen Parlaments verbietet seit 1999 die Verwendung von DEHP in Spielzeugen und Kinderartikeln, da hier eine versehentliche Aufnahme des Weichmachers über den Mund erfolgen kann. Es ist ein großes Bestreben, Phthalate durch umweltfreundliche und weniger gesundheitsgefährdende Alternativen zu ersetzen. Dennoch werden beispielsweise herkömmliche Schwimmbadfolien, die in dieser Arbeit untersucht werden, mit 30 Gew.-% DINP additiviert. Die Verwendung von alternativen Weichmachern kann die physiologische Verträglichkeit verbessern, die

Problematik der Weichmachmigration und die damit verbundene Beeinträchtigung der Materialeigenschaften und Klebbarkeit bleiben bestehen [118].

Zwischen den Weichmachermolekülen und den PVC-Polymerketten sind keine permanenten chemischen Bindungen, sondern nur intermolekulare Wechselwirkungen Dipolkräfte vorhanden. Die Dipole der Weichmachermoleküle lagern an den Polymerketten an und bilden eine Art Solvathülle aus. Die großen, unpolaren Gruppen der Weichmachermoleküle reduzieren die intermolekulare Wechselwirkung der Polymerkette. Hierdurch wird in Abhängigkeit zur Menge an Weichmachern die Kettenbeweglichkeit des PVC erhöht und die gewünschte Flexibilität des Material erzeugt [117]. Da Weichmacher nicht permanent chemisch an der Polymerkette gebunden sind, können diese aus der Polymermatrix diffundieren bzw. migrieren.

3.2.3 Migration

Aus dem Weich-PVC können die Weichmachermoleküle in angrenzende feste oder flüssige Stoffe migrieren. Der Vorgang, bei dem Flüssigkeiten in das Polymer eindringen und den Weichmacher herauslösen, wird als Extraktion bezeichnet. Wird Weich-PVC unter atmosphärischen Bedingungen verwendet oder gelagert, migrieren die Weichmachermoleküle an die Substratoberfläche. Während niedermolekulare Moleküle mit einem ausreichend hohen Dampfdruck von der Oberfläche verdampfen, bleiben große organische Moleküle wie Weichmacher, insbesondere Phthalate, aufgrund der niedrigen Dampfdrücke auf der Substratoberfläche zurück [120,121].

Der Vorgang der Migration wird mit dem ersten Fick'schen Diffusionsgesetz beschrieben.

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

D ist die Diffusionskonstante und $\frac{\partial c}{\partial x}$ gibt das Konzentrationsgefälle entlang des Polymers an. Der Teilchenstrom J bzw. die Diffusion von Weichmachermolekülen ist proportional zum Konzentrationsgefälle. Die zeitliche und örtliche Konzentrationsänderung wird mit dem zweiten Fick'schen Diffusionsgesetz beschrieben [122].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Diffusionskonstante D kann für Weichmacher in Polymeren mit der Stoke-Einstein-Gleichung beschrieben werden [123].

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R_0} \quad (4)$$

Die Diffusionskonstante D ist abhängig vom Weichmacher, dem Polymer und der Temperatur T . Der hydrodynamische Radius R_0 ist abhängig von der Größe der Weichmachermoleküle, während die dynamische Viskosität η von der Dichte des Polymers abhängt. Polymere mit einer hohen Dichte und großen Weichmachermolekülen weisen einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten und daher einen geringeren Teilchenstrom auf.

3.2.4 Reduzierung der Weichmachermigration

Es existieren unterschiedliche Methoden, mit denen die Weichmachermigration aus Weich-PVC reduziert werden kann. Das Prinzip der Methoden basiert in der Regel auf einer Reduktion der Diffusionskonstanten.

3.2.4.1 Veränderung der PVC-Zusammensetzung

Weichmacher können durch eine Co-Polymerisation an die PVC-Polymerkette angebunden werden. Durch die kovalente Bindung ist die Migration vollständig unterbunden. Nachteilig ist die geringe weichmachende Wirkung, da die intermolekularen Wechselwirkungen nicht ausreichend reduziert werden. Daher werden bevorzugt Weichmacher eingesetzt, die nicht an der Polymerkette kovalent gebunden sind [117].

Weichmacher mit einer großen Molekülmasse bzw. -größe haben eine geringere Mobilität und dementsprechend eine geringere Neigung zur Migration. Es werden beispielsweise Polymere der Polyester als Weichmacher eingesetzt. Allerdings ist der Einsatz mit höheren Kosten und meistens einer niedrigeren weichmachenden Wirkung verbunden [124].

3.2.4.2 Modifizierung der Oberfläche

Neben der Änderung der PVC-Zusammensetzung und -Struktur, kann gezielt die Substratoberfläche verändert werden, um die Migration von Weichmachern zu reduzieren.

Ein Ansatz besteht in der Nachvernetzung der Oberfläche. Hierdurch wird die Dichte der Substratoberfläche erhöht und damit gleichbedeutend η , wodurch die Diffusionskonstante und Teilchenstrom durch die Oberfläche abnimmt. Eine chemische Vernetzung der Oberfläche wird durch eine Gasphasenfluorierung erreicht [125]. Eine Vernetzung durch eine zehntägige Bestrahlung mit UV-Licht wurde in [126] untersucht. Durch die Zunahme der Sprödigkeit von Weich-PVC ist die Weiterverarbeitung eingeschränkt. Industriell sind beide Verfahren bei der Behandlung von Weich-PVC aufgrund einer zu hohen Umweltbelastung, lange Behandlungszeiten und einer hohen thermischen Belastung nicht relevant. Durch Reinigung

und Extraktion von Weichmachern aus der Oberfläche mit n-Pentan und n-Hexan wurde ebenfalls eine Reduktion der Weichmachermigration festgestellt [127]. Aus ökologischen Aspekten werden jedoch lösungsmittelfreie Verfahren bevorzugt.

Eine Vorbehandlung der Oberfläche mit ND-Plasmatechnik ohne eine Schichtabscheidung wurde in [126,128,129] untersucht. Die Sperrwirkung gegenüber der Weichmachermigration wurde neben einer Vernetzung auch auf eine Zersetzung/Entfernung der Weichmachermoleküle von der Substratoberfläche zurückgeführt. Bei der Vorbehandlung von Weich-PVC mit der ND-Plasmatechnik muss die Vakuumstabilität von Weich-PVC berücksichtigt werden. In Weich-PVC enthaltene flüchtige Bestandteile und adsorbiertes Wasser führen zu langen Evakuierungszeiten und Trocknungszeiten.

3.2.4.3 Barrierebeschichtungen

Die nass-chemische Abscheidung von an- und organischen, sowie Hybridbeschichtungen auf polymeren Werkstoffen zur Reduzierung der Weichmachermigration, ist seit Jahren bekannt. Als Beschichtungen werden Polymethacrylat, Polyamid, Polyurethan und Hybridpolymere unter dem Markennamen Ormocer® eingesetzt [121,130,131]. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die Umweltbelastungen und hohe Materialkosten durch den Einsatz von Lösungsmitteln. Weitere Gründe dafür, dass das Beschichtungsverfahren bei Weich-PVC in der Industrie nicht eingesetzt wird, sind ein hoher Zeitbedarf und hohe Temperatur beim Aushärten der Beschichtungen.

Die Abscheidung von plasmapolymere Beschichtungen im Niederdruck-Plasma auf PVC wurde ebenfalls untersucht. Beschichtungen, die unter Verwendung von Ethen abgeschieden wurden, zeigten bei Weich-PVC eine Reduzierung der Migration von 10 % [132]. Mit einer SiO_x-Beschichtung konnte die Migration von DEHP um 71 % reduziert werden [133]. Die bereits erwähnte Vakuumstabilität der PVC-Oberfläche, die aufwendige Prozessführung und die geringe Behandlungsgeschwindigkeit sind bei der Niederdruck-Plasmapolymere zur Beschichtung von Weich-PVC-Folie nachteilig.

Die Abscheidung von plasmapolymere Beschichtungen auf Weich-PVC mit einer dielektrischen Barriereentladung unter Verwendung der Monomere OMCTS und HMDSO wurde in [134] untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die siloxanhaltigen Beschichtungen, gegenüber der Weichmachermigration von DINP, bei milden Auslagerungsbedingungen von 50 °C, eine Sperrwirkung von 80 % hatten. Die

Zusammensetzung und Struktur der siloxanhaltigen Netzwerke war entscheidend für die Sperrwirkung. Das Fazit der Untersuchungen war, dass die SiO_xC_y -Beschichtung eine optimale Zusammensetzung an Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff haben müssen. Ein zu geringer C-Anteil führte zur Bildung von Rissen, da die spröde Beschichtung weniger flexibel als Weich-PVC war [134]. Für den Einsatz als adhäsionsfreundliche, für das Kleben geeignete Barrierschicht, ist ein hoher C-Anteil nachteilig [74]. Diese Beobachtung war der Anlass in dieser Arbeit zu untersuchen, ob die Verwendung von Co-Polymeren hier vorteilhaft ist, da ein Schichtsystem mit einer hohen Sperrwirkung und ein Schichtsystem mit einer hohen Haftfreundlichkeit gemeinsam abgeschieden werden können.

Die oben beschriebenen Untersuchungen zur Modifizierung und Beschichtung der Weich-PVC- Oberfläche wurden vor allem zur Verbesserung der physiologischen Verträglichkeit durchgeführt. Durch die genannten Verfahren konnten Fortschritte im Lebensmittel- und Medizinbereich, sowie bei Kinderspielzeugen erzielt werden. Obwohl ein großer Bedarf an Barrierschichten mit haftvermittelnden Eigenschaften besteht, wie zum Beispiel beim Kaschieren mit Weich-PVC Folien, war dies kein Schwerpunkt der bisherigen Untersuchungen.

4 Experimenteller Aufbau und Beschreibung der Experimente

4.1 Plasmaanlage

Die Experimente wurden mit einem modifizierten Plasmajet der Firma Plasmatreteat durchgeführt, welcher zur Vorbehandlung und Beschichtung verwendet wurde. In Abbildung 11 ist eine Skizze des APPJ dargestellt. Es wurde der Generator vom Typ FG5001 und Transformator vom Typ HTR-12 verwendet. Der Jet wurde mit den herstellerepezifischen Parametern für die Spannung von 300 V, Anregungsfrequenz von 21 kHz und eine Plasma-Zyklus-Zeit von 100 % betrieben. Das Plasma wird in dem Jet gezündet und durch einen Gasstrom aus der Entladungszone zum Düsenausgang transportiert. Nach dem Austritt aus dem Düsenkopf wird dieses als relaxierendes Plasma bezeichnet. Als Ionisationsgase wurden Druckluft (DL) und Stickstoff (N_2) mit einer Flussrate von 29 Standard Liter pro Minute eingesetzt. Beschichtungen, die unter Verwendung von Stickstoff als Ionisationsgas abgeschlossen wurden, sind mit dem Suffix $*N_2$ gekennzeichnet. Der Düsenkopf ist konisch zulaufend und hat am Düsenausgang einen Durchmesser von 4 mm. Zur Behandlung der Oberflächen wurden die Substrate mit einer Geschwindigkeit von $20 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ unter dem Plasmajet verfahren. Zur großflächigen Plasmabehandlung der Substrate wurden diese mit einem Linienversatz von 4 mm abgerastert. Die Proben wurden vor dem Beschichtungszyklus zur Verbesserung der Schichthaftung und Entfernung von oberflächigen Kontaminationen mit dem APPJ vorbehandelt. Die Vorbehandlung wurde mit den Prozessparametern des Beschichtungsprozesses durchgeführt, aber ohne die Einspeisung eines Monomers.

Zur Beschichtung wurden Monomere verdampft und mit dem Trägergas N_2 bei einer Flussrate von 2 Standard Liter pro Minute in das relaxierende Plasma eingespeist. Die Flussrate des Monomers wurde im Bereich von 5 bis $60 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ eingestellt. Der Düsenkopf wurde modifiziert, sodass der Abstand zwischen dem Einspeiseort und der Entladungszone variiert werden konnte. Der Düsenkopf wurde hierfür mit einem Hohlzylinder mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Höhe von 7 bis 37 mm verlängert. Durch die Verlängerung des Düsenkopfs nimmt das Relaxationsvolumen des Plasmas zu. Gekennzeichnet wird dies durch die Angabe der Höhe des Hohlzylinders.

Die Flussraten des Trägergases, Ionisationsgases und des Monomers wurden mit dem Massendurchflussregler CORI-Flow Typ M 13 und EL-Flow F-201 CV der Firma Bronkhorst geregelt.

Die Monomere wurden bei den jeweiligen Siedetemperaturen separat verdampft und mit dem Trägergas Stickstoff in das relaxierende Plasma eingespeist. Bei Versuchen zu der Plasma Homo-Polymerisation, wurden die Monomere einzeln in das relaxierende Plasma eingespeist. Bei der Plasma Co-Polymerisation wurden Monomere nach dem Verdampfen in der Gasphase gemischt und zusammen in das Plasma eingespeist.

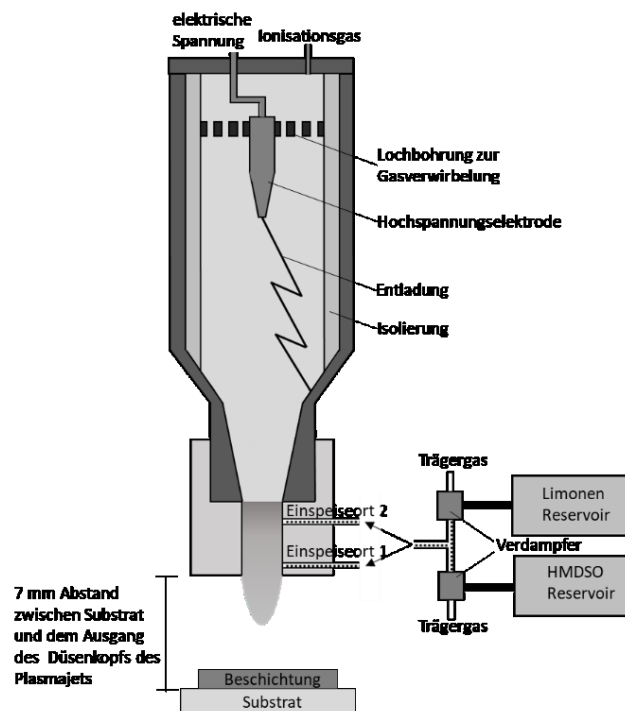


Abbildung 11. Schematische Darstellung des APPJ zur Schichtabscheidung.

4.2 Substrate

Für die Bestimmung der Schichtdicke und Rauheit der Beschichtungen, wurden die Plasmapolymere auf Si-Wafer der Firma Si-Mat Silicon Materials abgeschieden. Der polierte Si-Wafer bildet eine nahezu ideale glatte Oberfläche ab, sodass die Rauheit der plasmapolymere Beschichtungen ohne die topographischen Einflüsse der Substratoberfläche untersucht werden können. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde Si-Wafer der Firma Si-Mat Silicon Materials mit einer aluminisierten Oberfläche mit einer Dicke von > 150 nm verwendet. Die aluminisierte Oberfläche des Si-Wafers reflektiert die IR-Strahlung vollständig, sodass die IR-Spektren der Beschichtungen nur durch die Subtraktion des Spektrums der Umgebungsatmosphäre erhalten wurde.

Untersuchungen zum Migrationsverhalten von beschichteten Weich-PVC wurde mit einer kommerziell erhältlichen Weich-PVC Folie der Firma Elbtal Plastics mit einer Dicke von 1,5 mm durchgeführt. Nach Herstellerangaben wurde die Weich-PVC mit circa 2 % epoxidiertem Sojabohnenöl und circa 30 % Phthalatweichmacher formuliert.

Als Monomere wurden (R)-Limonen (Sigma-Aldrich, Reinheit > 94%), Cyclopentanol (Sigma-Aldrich, Reinheit 99 %), und Hexamethyldisiloxan (Wacker, Reinheit > 99%) verwendet. Phthalsäure-bis-2-ethylhexylester (Sigma-Aldrich, Reinheit >99,4 %) wurde als Weichmacher und Sudanrot (Sigma-Aldrich, Reinheit) als Farbstoff eingesetzt, um das Migrationsverhalten von beschichteten Weich-PVC zu untersuchen. Die Produktnummer und die Herstellerangaben zum Sicherheitsdatenblatt sind im Anhang beigelegt.

4.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Abbildung der Topographie und Ermittlung der Rauigkeit wurden Analysen mittels Rasterkraftmikroskopie (englisch: Atomic Force Microscopy, AFM) durchgeführt. Zur Analyse der Beschichtungen wurden diese auf Si-Wafern abgeschieden, da durch die ideal glatte Oberfläche der Si-Wafer keine Fehler des Substrats abgebildet werden. Zusätzlich wurden unbeschichtete PVC-Oberflächen analysiert.

Hierfür wurde ein AFM-Gerät der Firma Nanosurf verwendet. Es wurden Flächen von 10x10 μm und 90x90 μm mit dem Cantilever Tap190AL-G und einer Resonanz-Frequenz von 190 kHz, sowie einer konstanten Kraft von 48 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ abgerastert. Die Diskussion der Oberflächenrauigkeiten erfolgt anhand des Sa-Werts, welcher der Betrag des Höhenunterschiedes der einzelnen Datenpunkte im Vergleich zum arithmetischen Mittel der Oberflächenrauigkeit ist.

4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung und Oxidationszustände der Elemente im oberflächennahen Bereich wird die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch x-ray photoelectron spectroscopy) verwendet. Die Informationstiefe ist durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Festkörpern limitiert und beträgt ungefähr 10 nm.

Zur Analyse der Beschichtungen wurden diese auf Si-Wafern abgeschieden. Durch die ideal glatte Oberfläche der Si-Wafer kann angenommen werden, dass ausschließlich die Oberflächenchemie der Beschichtungen und keine Verunreinigungen des Substrats detektiert werden. Außerdem wurden unbeschichtete PVC-Oberflächen analysiert [135].

Für die XPS-Untersuchungen wurde ein VG-220i-XL-System der Firma Thermo ScientificTM eingesetzt. Die Analyse wurde mit monochromatischer Al-K α -Strahlung und einem Analysewinkel der Elektronen von 0° durchgeführt. Bei den hochaufgelösten Einzelspektren wurde eine Passenergie von 20 eV und bei den Übersichtsspektren von 160 eV verwendet. Die Analysefläche hatte einen Durchmesser von 0,65 mm.

4.5 Ellipsometrie

Die Schichtdicken der Beschichtungen wurden mittels winkelvariierender Spektralellipsometrie bestimmt. Bei der Ellipsometrie wird die Polarisationsänderung von eingestrahlttem Licht in Abhängigkeit zur Wellenlänge und dem Einfallswinkel auf die Oberfläche nach der Reflexion gemessen. Zur Auswertung der experimentellen Daten wird das Cauchy-Modell verwendet. Das Modell bildet den Aufbau der Probe aus Substrat und Beschichtung ab. Die optischen Konstanten n und k , sowie die Schichtdicke werden durch numerische Variation der unbekannt Parameter durch die Kurvenanpassung an die experimentellen Daten erhalten. Für das Modell und die Messung in Reflexion wurde ein Substrat mit einer ausreichenden Reflektivität und bekannten optischen Parameter ausgewählt. Als Fitparameter wurde die Schichtdicke d , der Brechungsindex mit dem Realteil n und Imaginärteil k der Beschichtung sowie deren Dispersion $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ angepasst. Für die Analyse der Schichtdicke der Beschichtungen wurde als Substrat Si-Wafer verwendet.

Zur Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird die Schichtdicke in Abhängigkeit zur Temperatur bestimmt. Hierfür wurde der Probenstisch in einem Bereich von 25 bis 150 °C erwärmt, sodass ein Temperaturgradient zwischen der Oberfläche des Si-Wafers und dem Probenstisch bestand. Um zu gewährleisten, dass die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche des Si-Wafers und dem Probenstisch bei den Messungen identisch ist, wurden Si-Wafer mit den gleichen Substratdicken von 0,5 mm eingesetzt. Zur Vermeidung einer thermischen Oxidation der Beschichtungen wurde die Messung unter einer N₂ Atmosphäre durchgeführt.

Für die Analyse der Schichtdicke wurde ein winkel-variierender Spektralellipsometer VASE von J.A. Woollam verwendet. Die Messungen wurden in dem Wellenlängenbereich von 300 bis 1000 nm und drei Winkeln im Bereich von 60 bis 80° durchgeführt.

4.6 Infrarotspektroskopie (IR)

Zur Identifizierung von funktionellen Gruppen in den Beschichtungen und Substraten wurden diese mittels Infrarotspektroskopie analysiert. Die Anregung der Schwingungen erfolgte mit Licht im infraroten Bereich mit einer Wellenlänge λ von 2,5 bis 25 μm . In den IR-Spektren wird die gemessene Absorption gegen die Wellenzahl $\nu = 1 \cdot \lambda^{-1}$ im Bereich von 600 bis 4000 cm^{-1} aufgetragen. Die IR-Spektren der Substrate und Beschichtungen werden durch die Subtraktion von dem IR-Spektrum der umgebenden Atmosphäre erhalten. Das detektierte Signal wird Fourier transformiert, um aus dem aufgenommenen Interferogramm das Spektrum zu berechnen.

Die Beschichtungen werden mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) analysiert, während das Weich-PVC und die Additive mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) untersucht werden.

Bei der ATR IR-Analyse tritt das IR-Licht unter einem festen Winkel an der Grenzfläche zwischen ATR-Kristall und Substrat bzw. Additiv in diese ein. Das Signal wird nach der mehrfachen Reflexion an der Grenzfläche detektiert. Zur Analyse wurde ein Bruker ATR-FTIR-Spektrometer ALPHA II verwendet. Die Analysen wurden bei einem Einfallswinkel von 45° , einer Auflösung von 1 cm^{-1} und 32 Wiederholungen pro Messpunkt durchgeführt.

Die IRRAS Konfiguration ist besonders geeignet für die Analyse von Beschichtungen im nanoskaligen Bereich. Hierbei wird das IR-Licht über einem metallischen Spiegel in einem Winkel von 70° auf die Oberfläche der Probe geleitet. Nach dem Durchgang des IR-Lichts durch die Beschichtung und Reflexion von einer metallisierten Oberfläche, wird das reflektierte Absorptionssignal aufgezeichnet. Hierfür wurden die Beschichtungen auf einem aluminisierten Si-Wafer abgeschieden, sodass eine störende Absorption des Substrats vermieden werden konnte. Die Messungen wurden mit dem Bruker Vertex 70 durchgeführt. Die Auflösung der IR-Spektren beträgt $1,9 \text{ cm}^{-1}$, wobei jeder Messpunkt mit 128 Wiederholungen durchgeführt wurde. Die Datenverarbeitung erfolgt mit der Bruker Software OPUS.

In der folgenden Tabelle ist die Zusammenfassung der Absorptionsbanden, der zugeordneten funktionellen Gruppen und der Literaturquellen, die in dieser Arbeit zur Auswertung der IR-Spektren von plasmapolymere Beschichtungen verwendet werden.

Tabelle 1. Übersicht der Absorptionsbanden der IR-Spektren die in dieser Arbeit diskutiert werden [136–138].

Wellenzahl / cm ⁻¹	Zuordnung	
	Siliziumhaltige Beschichtungen	Organische Beschichtungen
2968	Si-CH ₃	C-CH _{2,3}
1715		(C)-C=O
1638	(Si)-C=O	C-ONO ₂
1555		C- NO ₂
1451		CH ₂
1410	Si-CH ₃	
1382		CH ₃
~ 1277	(Si-(CH ₃) _x) _{x=1-3}	
~ 1140	Si-O-Si	
913	Si-OH	
854	Si-(CH ₃) ₃	
809	Si-(CH ₃) ₂	

4.7 Barrieremessung

Die Quantifizierung der Weichmachermigration aus Weich-PVC Proben wurden vom Süddeutschen Kunststoffzentrum in Anlehnung an DIN ISO 177 durchgeführt. Hierbei wird der Probenkörper zwischen zwei adsorbierenden Kontaktscheiben und zwei Glasscheiben gelegt und unter erhöhter Temperatur in Abhängigkeit zur Zeit in einem Wärmeofen gelagert. Additive migrieren innerhalb dieses Zeitraums aus dem Weich-PVC Probenkörper in die Kontaktscheibe. Zur Quantifizierung wurde die Masse des Probenkörpers und der Kontaktscheibe vor und nach der Auslagerung bestimmt. Die Massendifferenz entspricht der Menge an migrierten Additiven. Es wurden Weich-PVC Probenkörper und adsorbierende Kontaktscheiben aus Polyethylen mit einer Abmessung von 50x50 mm² verwendet und nach der Lagerung unter Normklima (4 h, 23 °C, 50 % r.F.) gewogen. Zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Migration wurden nach 72 h, 168h und 672 h Weich-PVC

Probenkörper und Kontaktscheiben gravimetrisch bestimmt. In Abweichung zur Norm konnten aufgrund einer sehr guten Reproduzierbarkeit eine Doppel- anstatt Dreifachbestimmung durchgeführt werden.

4.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Homogenität der Oberflächenzusammensetzung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht, indem rückgestreute Elektronen (englisch backscattered electrons, BSE) detektiert und die Materialkontraste der Oberflächen abgebildet werden können. Zudem wurde ortsspezifisch die Elementzusammensetzung der Oberfläche durch energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse (englisch energy dispersive X-ray, EDX) ermittelt. Zur Analyse der Beschichtungen wurden diese auf Si-Wafern abgeschieden, da hierdurch Verunreinigen durch das Substrat vermieden werden können. Zusätzlich wurden unbeschichtete PVC-Oberflächen analysiert. Für die REM wurde das Phenom XL der Firma Thermo Fisher Scientific verwendet.

4.9 Schälprüfung

Zur Analyse der Schälfestigkeit von gefügten Weich-PVC Proben wurden Schälversuche in Anlehnung an DIN 1939 durchgeführt. Hierfür wurden beschichtete und unbeschichtete Weich-PVC Proben mit dem Klebefilm „tesa 7475“ auf Acrylat-Basis mit einer Breite von 25 mm auf die 125 x 30 mm² große Füge­teile durch viermaliges Rollen mit einer 2 kg Rolle aufgebracht. Der Prüfung wurde als 180° Schälversuch mit der Materialprüfmaschine Z020 der Firma ZWICK und einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm · s⁻¹ durchgeführt. Die geprüfte Länge beträgt 175 mm wobei die ersten 50 mm und die letzten 25 mm in der Auswertung der mittleren Schälkraft nicht berücksichtigt wurden. Die mittlere Schälkraft wird in Kraft in Newton pro 10 mm angegeben. Zur Auswertung des Bruchbildes wurde die Oberfläche beider Fügepartner mittels EDX-Punktanalysen untersucht.

5 Ergebnisse und Diskussion Teil I

5.1 Plasma Co-Polymerisation

Beschichtungen, die aus einer organischen und einer siliziumhaltigen Komponente bestehen, können bereits durch eine konventionelle, nass-chemische Co-Polymerisation hergestellt werden. Genaue Kenntnisse über den Bildungsmechanismus haben dazu beigetragen, dass die chemische Struktur und Zusammensetzung der Co-Polymere gezielt gesteuert werden kann. Hierdurch kann für unterschiedliche Anforderungen das Eigenschaftsprofil der Beschichtung spezifisch angepasst werden [130,139]. Die Abscheidung von Plasma Co-Polymeren mit einem APPJ zur Erzeugung von Beschichtungen mit einer organischen und einer siliziumhaltigen Komponente sind nicht dokumentiert.

Das Ziel der folgenden Versuche ist zu untersuchen, ob mit einem APPJ eine Plasma copolymerische Beschichtung mit einer organischen und einer siliziumhaltigen Komponente abgeschieden werden kann und welche Einflüsse es zur Steuerung der Schichteigenschaften gibt. Bei der abgeschiedenen Beschichtung wird als organische bzw. siliziumhaltige Komponente der Anteil der Beschichtung bezeichnet, welche vom ursprünglich organischen bzw. siliziumhaltigen Monomer eingebaut werden. Zusätzlich wird untersucht, welchen Einfluss die Plasma Co-Polymerisation auf die chemische Struktur der Beschichtung hat und welche Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu homo-polymerisierten Beschichtungen bestehen. Als siliziumorganischem Monomer wurde HMDSO eingesetzt, da die Abscheidung von HMDSO in der Wissenschaft und Industrie etabliert ist. Als organisches Monomer wurde Limonen als ein Vertreter der Terpene verwendet, welcher bisher nicht mit einem APPJ abgeschieden wurden. Limonen ist für die Schichtabscheidung von Plasmapolymere eine interessant, da es eine bioerneuerbar chemische Verbindung ist, die einfach in die Gasphase überführt werden kann. Zusätzlich hat Limonen Doppelbindungen und eine hohe Molekülgröße, welches eine hohe Schichtabscheiderate und kostengünstige Prozessführung ermöglichen kann.

Abbildung 12 zeigt die IR-Spektren von Beschichtungen, die durch Plasma Homopolymerisation von HMDSO bzw. Lim und durch Plasma Co-Polymerisation beider Monomere erhalten wurden. Die Beschichtungen wurden unter korrespondierenden Bedingungen mit einer Monomer-Flussrate von jeweils $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden.

Das IR-Spektrum von pp HMDSO zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden der asymmetrischen Valenzschwingung der Si-O-Si Gruppen zentriert bei 1198 cm^{-1} , sowie die

Deformationsschwingung von $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ bei ungefähr 1270 cm^{-1} , $\text{Si}-\text{OH}$ bei 905 cm^{-1} , $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ bei 849 bzw. 807 cm^{-1} .

Im IR-Spektrum von pp Lim sind charakteristische Absorptionsbanden der Deformationsschwingung der aliphatischen CH_3 und CH_2 Gruppen bei 1380 bzw. 1450 cm^{-1} , sowie der CH Valenzschwingungen im Bereich von 2880 bis 2990 cm^{-1} vorhanden. Zum anderem zeigt das IR-Spektrum von pp Lim Absorptionsbanden, die funktionellen Gruppen zugeordnet werden, die das ursprüngliche Monomer Limonen nicht aufweist. Hierbei handelt es sich um NO_2 , NO_3 und $\text{C}=\text{O}$ Gruppen, deren zugehörige Absorptionsbanden bei 1555 , 1280 bzw. 1710 cm^{-1} sind. Der Sauerstoff und Stickstoff der funktionellen Gruppen kann durch das Ionisationsgas oder die Atmosphäre in die Beschichtung eingebaut werden. Absorptionsbanden von vinylischen und tertiären Doppelbindungen bei 895 bis 885 cm^{-1} bzw. 840 bis 790 cm^{-1} sind nicht vorhanden, obwohl das ursprüngliche Monomer Limonen diese funktionellen Gruppen hat. Da keine Kohlenstoff-Doppelbindungen im IR-Spektrum von pp Lim nachgewiesen werden, wird angenommen, dass diese infolge der Schichtabscheidung oxidieren oder Kohlenstoff-Einfachbindungen ausbilden.

Die Auswertung aller weiteren IR-Spektren der Beschichtungen wird entsprechend der obigen Zuordnung durchgeführt.

Im IR-Spektrum der Beschichtung Limonen + HMDSO sind die Absorptionsbanden vorhanden, welche auch in dem IR-Spektrum von Plasma homo-polymerisiertem Lim, sowie HMDSO auftreten. In dem IR-Spektrum der Beschichtung Limonen + HMDSO stammen die Absorptionsbanden der $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ und $\text{Si}-\text{CH}_3$ Gruppen von HMDSO und CH_2 , CH_3 , NO_2 , NO_3 und $\text{C}=\text{O}$ Gruppen von Limonen. Die simultane Abscheidung zweier chemisch unterschiedlicher Monomere mit einem APPJ führt somit zu einer Beschichtung mit einer organischen und einer siliziumorganischen Komponente die aus dem jeweiligen Monomer stammt. Der Vergleich der $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ und $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsbanden der IR-Spektren von HMDSO und HMDSO + Limonen zeigt eine Veränderung der Form und Lage der Absorptionsbanden. In dem IR-Spektrum der Beschichtung HMDSO + Limonen ist die $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ um 10 cm^{-1} und die $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsbande um 2 cm^{-1} rot verschoben.

Im Folgenden werden Beschichtungen, bei denen HMDSO und Lim simultan abgeschieden werden als Co-Polymer bezeichnet. Die Bezeichnung von Beschichtungen, die durch die Einspeisung eines einzelnen Monomers abgeschieden werden, erfolgt durch Nennung des Monomers und dem Präfix pp.

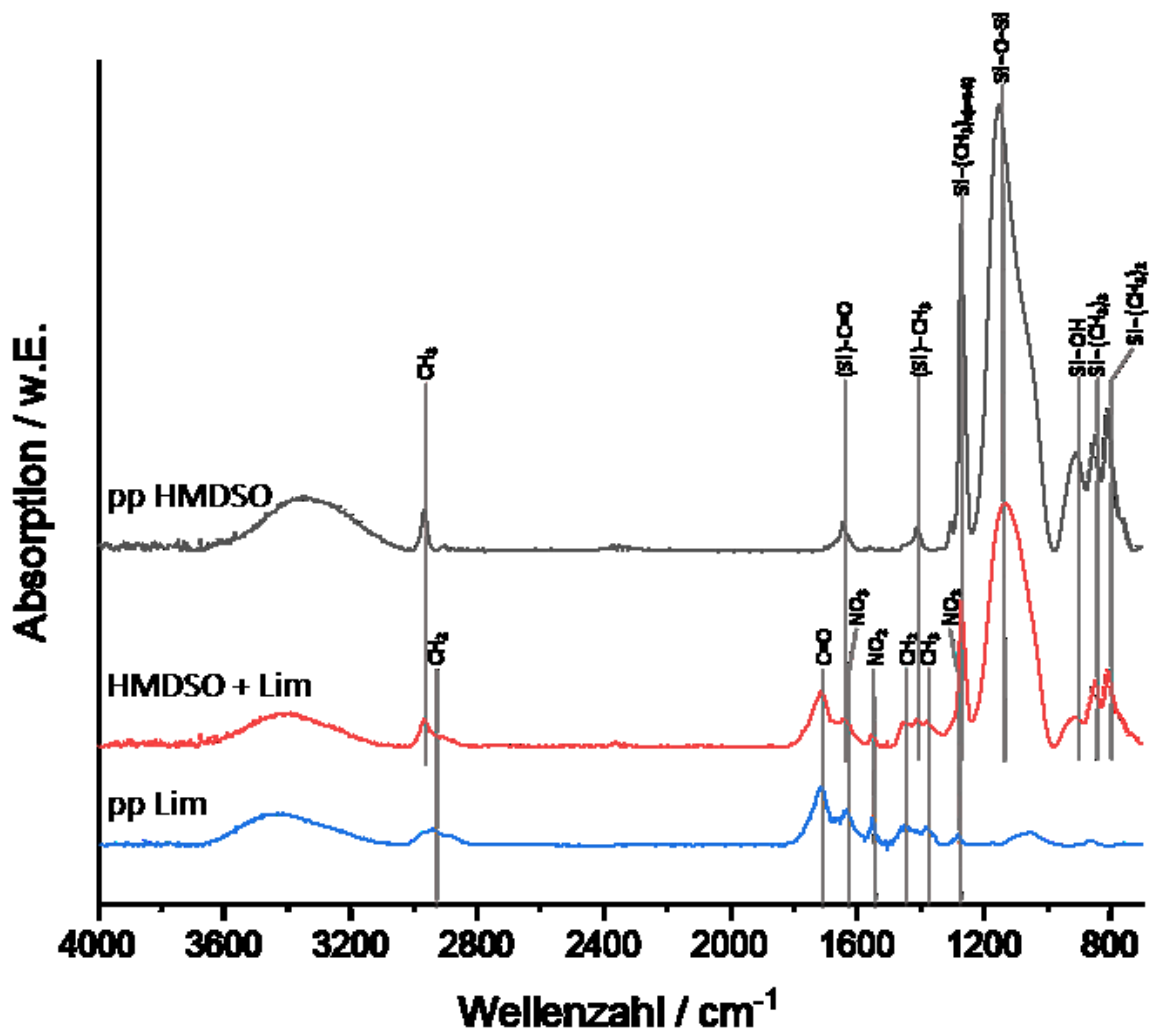


Abbildung 12. IR-Spektren der Beschichtung die durch Plasma Homo-Polymerisation von Lim bzw. HMDSO und durch die simultane Abscheidung beider Monomere (HMDSO + Lim) abgeschieden wurden. Die Beschichtungen wurden unter korrespondierenden Bedingungen mit einer Flussrate für jedes Monomere von jeweils 10 g · h⁻¹.

Die Beschichtungen wurden mittels XPS analysiert, um zu verstehen, zu welchen Anteilen Lim und HMDSO in das Co-Polymer eingebaut werden. In Tabelle 2 sind die atomaren Zusammensetzungen der Beschichtungen zusammengefasst. Die Beschichtung pp HMDSO hat ein Siliziumgehalt von 28 at.-% und einen Kohlenstoffgehalt von 25 at.-%, welches den siliziumorganischen Charakter des Monomers entspricht. Die Beschichtung pp Lim, die unter Verwendung eines reinkohlenstoffhaltigen Monomers abgeschieden wurde, hat ein Kohlenstoffgehalt von 72 at.-%, während 27 at.-% Sauerstoff und 1,6 at.-% Stickstoff in die Beschichtung eingebaut werden.

Tabelle 2. XPS-Analyse der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung pp HMDSO ($10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$), pp Lim ($10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$) und Co-Polymer ($10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ HMDSO und $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ Lim), sowie die theoretische Co-Polymer Zusammensetzung, die dem arithmetischen Mittel von pp Lim und pp HMDSO entspricht.

Beschichtung	Chemische Zusammensetzung			
	at.-%			
	Kohlenstoff	Sauerstoff	Silizium	Stickstoff
pp HMDSO	25,4	46,1	28,3	0,3
pp lim	71,2	27,1	0,2	1,6
Co-Polymer	42,7	39,4	17,4	0,7
theo. Co-Polymer	48,3	36,6	14,3	1,0

Für das Co-Polymer sind die experimentell (Co-Polymer) ermittelten und die theoretische Zusammensetzung des Co-Polymers (theo. Co-Polymer) dargestellt. Das theo. Co-Polymer entspricht dem arithmetischen Mittel, wenn beide Monomere zu gleichen Anteilen in die Beschichtung eingebaut werden. Das Co-Polymer hat im Vergleich zum theo. Co-Polymer einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt von 5,6 at.-% und höheren Siliziumgehalt von 3,1 at.-%. Die Abweichung der Schichtzusammensetzung vom theo. Co-Polymer und Co-Polymer deutet daraufhin, dass Lim und HMDSO nicht zu gleichen Anteilen in die Beschichtung eingebaut werden. Der höhere Gehalt von Silizium und der niedrigere Gehalt von Kohlenstoff beim Co-Polymer ist ein Indiz dafür, dass in der Beschichtung ein höherer Anteil von HMDSO-Komponenten als Limonen-Komponenten eingebaut wird.

Die XPS-Analyse deutet daraufhin, dass Fragmente und Reaktionsprodukte des ursprünglichen Monomers HMDSO im Vergleich zu Lim zu höheren Anteilen in das Co-Polymer eingebaut werden. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Fragmentierung und Abscheidung von HMDSO im Vergleich zu Lim effizienter ist, sodass eine größere Anzahl von HMDSO-Fragmenten erzeugt wird, die zur Schichtbildung beiträgt. Zudem wurde in [95,140] ein höherer Haftungskoeffizient (Haftwahrscheinlichkeit) für Si-Fragmente als für C-Fragmente beschrieben. Dies stimmt mit dem Ergebnis überein, dass die Schichtdicke von pp HMDSO mit 97 nm höher war als von pp Lim mit 48 nm. Die Beschichtungen wurden bei der gleichen Monomer-Flussrate abgeschieden. Aufgrund der verschiedenen molaren Massen von HMDSO und Lim unterscheidet sich die Molekülanzahl der beiden Monomere, die in das Plasma eingespeist werden. Dies kann jedoch nicht die unterschiedliche Schichtdicke erklären, da bei einer Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ die molare Flussrate von HMDSO mit $60 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ geringer ist als von Lim mit $73 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$.

Dementsprechend müsste der HMDSO-Anteil im Vergleich zum Lim-Anteil in dem Co-Polymer theoretisch geringer sein, wenn beide Monomere zu gleichen Anteilen in die Beschichtung eingebaut werden.

Eine weitere Erklärung könnte sein, dass simultan zu der Schichtbildung ein Materialabtrag („ätzen“) stattfindet, welcher präferentiell bei kohlenstoffhaltigen Komponenten stattfindet [141].

5.2 Abhängigkeit der Co-Polymerisation von der Lim-Flussrate

In den folgenden Kapiteln wird untersucht, wie die Zusammensetzung und chemische Struktur des Co-Polymers durch die Änderung der Lim-Flussrate gesteuert werden kann. Die Untersuchungen umfassen den Einbau von Lim und HMDSO Komponenten in das Co-Polymer, sowie die Bildung von C=O, NO₂ Gruppen und die Beeinflussung des Siloxannetzwerks.

5.2.1 Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von der Lim-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde die Abhängigkeit der Schichtabscheiderate des Co-Polymers in Abhängigkeit zur Lim-Flussrate analysiert. Das Ziel ist, ein besseres Verständnis über den Anteil beider Monomere bei der Schichtbildung des Co-Polymers zu erhalten. Hierfür wurde die Schichtabscheiderate von homo-polymerisierten Beschichtungen analysiert, die unter korrespondierenden Bedingungen abgeschieden wurden. Bei den verschiedenen Beschichtungen kann die Schichtdicke als direktes Maß für die Abscheiderate angenommen werden, da die Beschichtungszeit identisch war.

In Abbildung 13 ist die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Lim-Flussrate für das Co-Polymer und pp Lim dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass die Schichtdicke des Co-Polymers und pp Lim mit zunehmender Lim-Flussrate nicht ansteigt. In Anlehnung an das Prinzip von Yasuda [27] und Becker [142], kann näherungsweise angenommen werden, dass die Abscheidung von pp Lim durch eine defizitäre Menge an Plasmaenergie limitiert ist. Dies trifft ebenfalls bei der Plasma Co-Polymerisation bei Erhöhung der Lim-Flussrate zu.

Bei der gleichen Lim-Flussrate ist die Schichtdicke des Co-Polymers höher als bei pp Lim. Dies wird auf die zusätzliche Einspeisung von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ HMDSO beim Co-Polymer zurückgeführt. Die Schichtdicke von pp HMDSO bei einer Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ beträgt 97 nm. Bei der gleichen Monomer-Flussrate ist die Schichtdicke von pp HMDSO höher als bei pp Lim (48 nm). Dies stimmt mit der Schlussfolgerung aus der XPS-Analyse überein, dass HMDSO zu einem höheren Anteil in das Co-Polymer eingebaut wird als Lim. Für die höhere

Schichtabscheiderate von pp HMDSO im Vergleich zu pp Lim wird die Erklärung aus dem vorherigen Kapitel angenommen.

In Abbildung 13 ist neben der Schichtdicke des Co-Polymers die berechnete Schichtdicke des theo. Co-Polymer dargestellt. Dies entspricht der theoretischen Schichtdicke des Co-Polymers, wenn dieses aus der Summe der beiden Einzelkomponenten pp Lim und pp HMDSO zusammengesetzt wird. Die Schichtdicke des theo. Co-Polymers wurde durch Addition der experimentell bestimmten Schichtdicken von pp Lim und pp HMDSO berechnet. Die Schichtdicke des Co-Polymers ist im Vergleich zum theo. Co-Polymer geringer. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei der Plasma Co-Polymerisation die Einspeisung von Limonen zu einer Behinderung der Schichtabscheidung von HMDSO und/oder Lim führt.

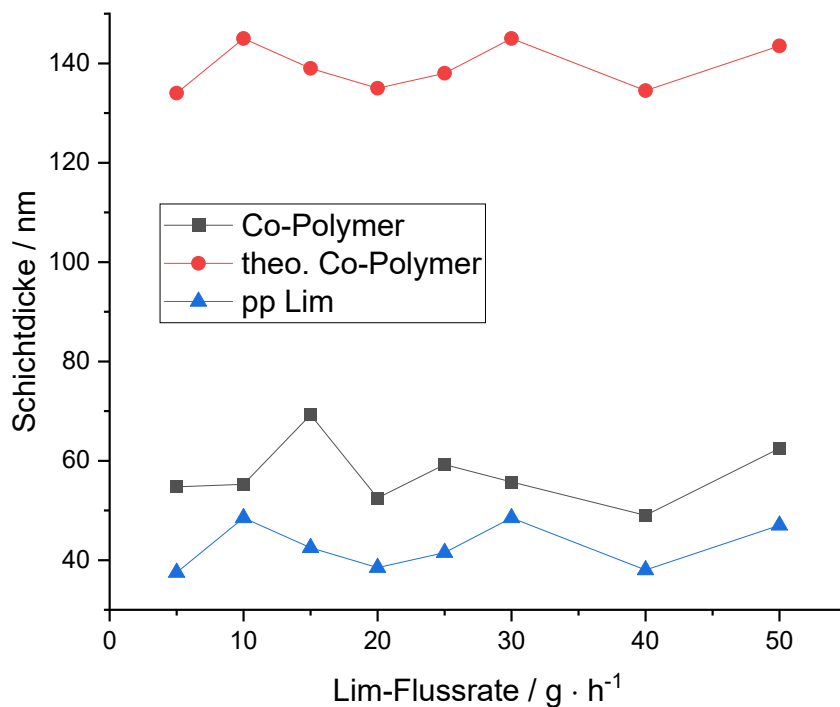


Abbildung 13. Schichtdicke bei verschiedenen Lim-Flussraten für die Homo-Polymerisation von (blau) Lim; Co-Polymerisation von (schwarz) Lim und HMDSO (konstante HMDSO-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$) und (rot) theo. Co-Polymer, berechnet aus den arithmetischen Mittel von pp HMDSO und pp Lim.

5.2.2 Abhängigkeit der relativen Anteile von Lim und HMDSO-Komponenten von der Lim-Flussrate

Obwohl die Erhöhung der Lim-Flussrate bei der Co-Polymerisation nicht zu einer Änderung der Schichtabscheiderate führt, deuten die folgenden Versuche daraufhin, dass die Zusammensetzung des Co-Polymers geändert wird.

Für diese Analyse wurde der relative Anteil der charakteristischen Absorptionsbanden der HMDSO und Lim Komponenten in den IR-Spektren der Beschichtungen semi-quantitativ ausgewertet. Als charakteristische Absorptionsbande des ursprünglichen Monomers Limonen wurden die C=O, NO₂ und CH₃ Gruppen ausgewählt. Während die Absorptionsbanden der CH₃ Gruppen als Maß für das ursprüngliche Monomer Limonen dienen, werden die C=O und NO₂ Gruppen als Maß für Stickstoff und Sauerstoff Gruppen verwendet, die infolge der Schichtabscheidung gebildet werden. Für HMDSO werden die Absorptionsbanden der Si-CH₃ Gruppen als Maß für das ursprüngliche Monomer und die Si-O-Si Gruppen als Maß für das ausgebildete Siloxannetzwerk verwendet.

Zur Ermittlung der Absorptionsintensität wurden die in Tabelle 3 aufgeführten funktionellen Gruppen zusammen mit den Peak-Positionen der Absorptionsbanden im Bereich von 1320 bis 1800 cm⁻¹ entfaltet und die Messkurve mit der Gauß-Funktion angepasst.

$$y = \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4 \cdot \ln(2)}}} \cdot e^{\frac{-4 \cdot \ln(2) \cdot (x - x_c)^2}{w^2}} \quad (5)$$

Die Absorptionsintensität y wurde für die Wellenzahl x durch Anpassung der Halbwertsbreite w und der Fläche A für sechs verschiedene Absorptionsbanden bei dem Zentrum x_c ermittelt. Die Absorptionsbanden der Si-C=O und NO₃ Gruppen wurden ausgewertet, da diese mit den C=O Gruppen überlagern. Hierbei wurde die Absorptionsbande der Si-C=O und NO₃ Gruppen als eine breite Absorptionsbande zentriert bei 1638 cm⁻¹ ausgewertet, da diese Gruppen aufgrund der ähnlichen Lage der Absorptionsbanden nicht unterscheidbar sind. Die semi-quantitativen Auswertungen aller weiteren IR-Spektren der Beschichtungen werden entsprechend dieser Ausführung durchgeführt.

Tabelle 3. Ermittelte Parameter aus der Kurvenanpassung der verschiedenen Peaks des experimentellen IR-Spektrums.

Absorptionsbande	Zugeordnete Gruppe	x_c / cm^{-1}
Peak 1	CH ₃	1379
Peak 2	Si-CH ₃	1413
Peak 3	CH ₂	1449
Peak 4	NO ₂	1551
Peak 5	NO ₃ und Si-C=O	1638
Peak 6	aliphatische C=O	1715

In Abbildung 14 ist das IR-Spektrum von einem Co-Polymer und die Dekonvolution sowie Annäherung des experimentellen IR-Spektrums mit der Gauß-Funktion dargestellt.

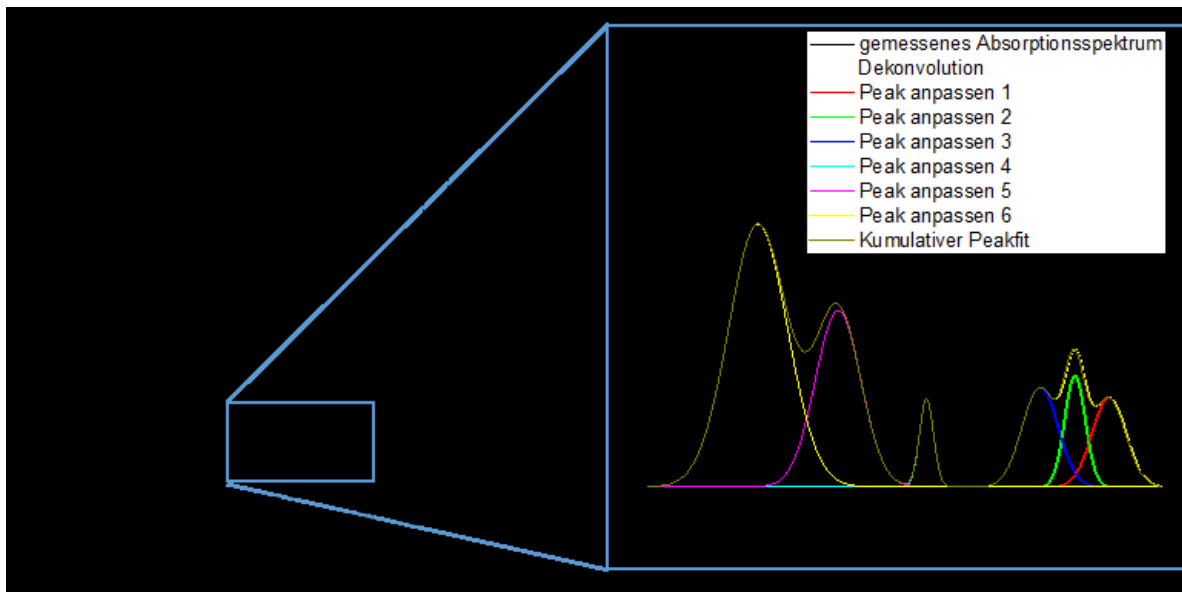


Abbildung 14. (links) IR-Spektrum vom Co-Polymer mit einer Lim- und HMDSO-Flussrate von jeweils $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. (rechts) Dekonvolution und Kurvenanpassung der Absorptionsbanden des experimentellen IR-Spektrums im Bereich von 1380 bis 1800 cm^{-1} .

Die integrale Absorptionsintensität der Si-O-Si Gruppen wurden im Bereich von 985 bis 1240 cm^{-1} und $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ im Bereich von 1240 bis 1300 cm^{-1} ohne eine Kurvenanpassung und Entfaltung ermittelt, da keine weiteren Absorptionsbanden in diesen Bereich überlappen.

In Abbildung 15 wurden die charakteristischen Absorptionsbanden von Limonen auf HMDSO referenziert. Abbildung 15 links a zeigt, dass mit steigender Limonen-Flussrate das Verhältnis von $\text{CH}_3/\text{Si-O-Si}$, $\text{C=O}/\text{Si-O-Si}$ und $\text{NO}_2/\text{Si-O-Si}$ zunimmt, während Abbildung 15 rechts zeigt, dass dies auch auf die $\text{CH}_3/\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$, $\text{C=O}/\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ und $\text{NO}_2/\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Verhältnisse zutrifft. Das deutet daraufhin, dass mit steigender Lim-Flussrate der Anteil von Lim-Komponenten im Vergleich zu den Si-O-Si und $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Gruppen der HMDSO-Komponente zunimmt. Da mit steigender Lim-Flussrate die Schichtdicke konstant bleibt, kann der Lim-Anteil nur zunehmen, wenn gleichzeitig der HMDSO-Anteil abnimmt. Der abnehmende HMDSO-Anteil im Co-Polymer wird dadurch erklärt, dass Lim die Reaktivität der HMDSO-Fragmente durch eine schwächere Fragmentierung und Rekombination mit Lim-Fragmenten beeinflusst. Hierdurch nimmt der Anteil an HMDSO-Fragmenten, die zur Schichtbildung führen, ab.

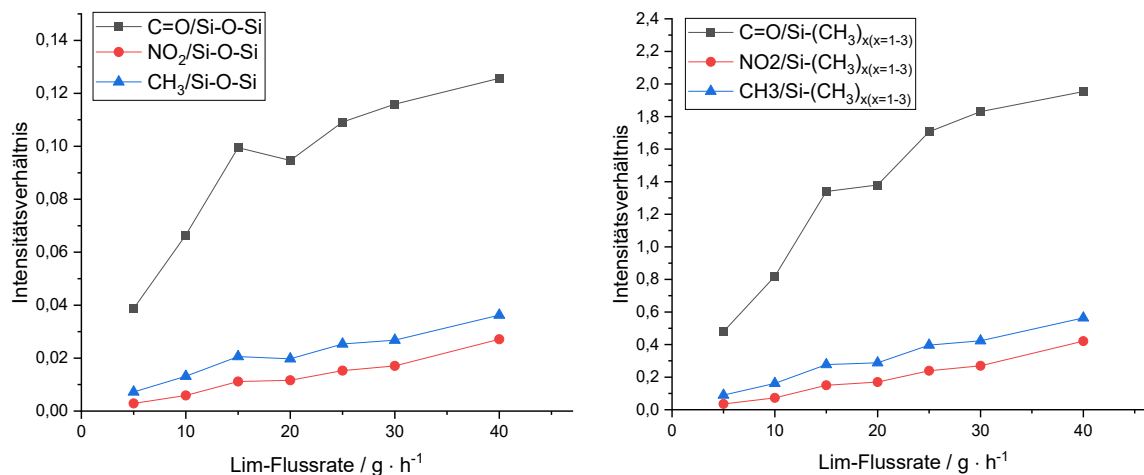


Abbildung 15. Intensitätsverhältnis der integralen Absorptionsintensität der C=O, NO₂ und CH₃ Schwingungsbanden geteilt durch die Si-O-Si (links) bzw. (Si-(CH₃)_{x(x=1-3)}) (rechts) Schwingungsbanden bei verschiedenen Lim-Flussraten und einer HMDSO-Flussrate von 10 g · h⁻¹.

5.2.3 Abhängigkeit des Siloxannetzwerks von der Lim-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, welchen Einfluss die Erhöhung der Lim-Flussrate auf die Struktur des Siloxannetzwerk bei Co-Polymeren hat. Als Referenz wurde pp HMDSO unter korrespondierenden Bedingungen abgeschieden. Für die Analyse wurden die Si-O-Si und Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbanden der IR-Spektren des Co-Polymer und pp HMDSO ausgewertet.

Die Position der Si-O-Si Schwingungsbande hängt vom Bindungswinkel ab, welcher durch die benachbarten Gruppen am Si-Atom des Siloxannetzwerks beeinflusst wird. Bei einem Si-O-Si-Bindungswinkel von etwa 150° befindet sich das Absorptionsmaximum bei 1135 cm⁻¹ und das Siloxannetzwerk hat eine "Käfigstruktur". Ein kleinerer Bindungswinkel von 144° führt zu einer Rotverschiebung, sodass das Absorptionsmaximum bei 1023 cm⁻¹ ist, welches auf eine "Silizium-Suboxid-Netzwerk"-Struktur hindeutet.

In Abbildung 16 ist die Position der Absorptionsmaxima der Si-O-Si Schwingungsbanden von pp HMDSO und vom Co-Polymer in Abhängigkeit zur Monomer-Flussrate dargestellt. Bei pp HMDSO wurde die HMDSO-Flussrate und bei dem Co-Polymer die Lim-Flussrate erhöht. Die Absorption der asymmetrischen Si-O-Si Streckungsschwingung liegt im Bereich von 1000 bis 1200 cm⁻¹. Bei pp HMDSO (schwarze Kurve) ist das Absorptionsmaximum bei steigender HMDSO-Flussrate näherungsweise bei 1150 cm⁻¹, welches auf einen konstanten Si-O-Si-Bindungswinkel hindeutet. Hierdurch kann angenommen werden, dass bei pp HMDSO mit steigender HMDSO-Flussrate die Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms und die chemische Umgebung der Si-O-Si Gruppe ähnlich ist.

Im Gegensatz dazu wird beim Co-Polymer eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums der Si-O-Si-Streckungsschwingung mit zunehmender Limonen-Flussrate von 1150 cm^{-1} auf 1088 cm^{-1} festgestellt. Beim Co-Polymer deutet die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums mit zunehmender Lim-Flussrate auf eine Änderung des Si-O-Si Bindungswinkels hin. Hierdurch wird angenommen, dass beim Co-Polymer mit steigender Lim-Flussrate die Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms zunimmt und das Si-O-Si Netzwerk zu einer "Silizium-Suboxid-Netzwerk" Struktur tendiert [29].

Zwei unterschiedliche Prozesse können bei dem Co-Polymer zur höheren Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms führen: Erstens kann die Reaktion zwischen kohlenstoffhaltigen Lim-Fragmenten und HMDSO-Fragmenten zur Kohlenstoff-Inkorporation in das Siloxannetzwerk führen (C-Inkorporation). Zweitens kann Limonen die Fragmentierung und Ausbildung von Siloxanbindungen behindern, welches zu einer höheren Retention von HMDSO Monomeren führt (HMDSO-Retention). In der folgenden Diskussion werden die zwei Prozesse verkürzt als C-Inkorporation und HMDSO-Retention bezeichnet.

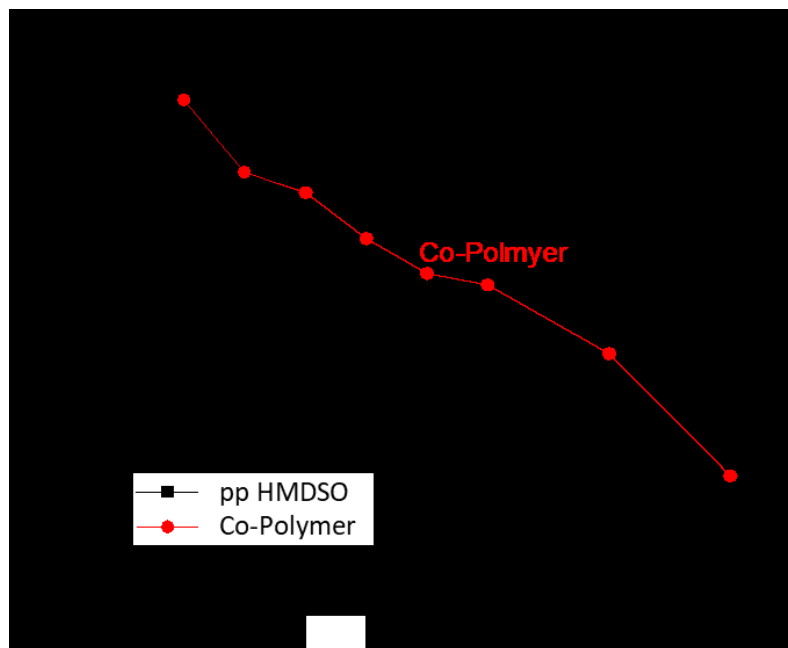


Abbildung 16. Position des Absorptionsmaximum in den IR-Spektren von der Si-O-Si Schwingungsbande von pp HMDSO und Co-Polymer. Bei der Co-Polymerisation wurde die Flussrate von HMDSO konstant auf $10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt.

Um zu verstehen, ob bei der Co-Polymerisation die HMDSO-Retention oder die C-Inkorporation der dominante Prozess ist, der zur Änderung des Siloxannetzwerk führt, wurde die $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsbande ausgewertet.

Die Absorptionsbande der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Gruppe ist abhängig von der Anzahl an Methylgruppen, die am Si-Atom gebunden sind. Eine hohe Koordinierung des Si-Atoms mit Methylgruppen führt zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbande. Die Position der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsbande kann daher als Indikator für den Grad der HMDSO-Retention verwendet werden. Eine hohe HMDSO-Retention bedeutet eine strukturerhaltende Abscheidung von HMDSO, sodass eine hohe Anzahl von Methylgruppen am Si-Atom gebunden ist, während eine geringe HMDSO-Retention einer starken Fragmentierung und einer niedrigen Methylgruppenanzahl entspricht.

Abbildung 17 zeigt das IR- Absorptionsmaximum der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ -Gruppe von pp HMDSO mit zunehmender HMDSO-Flussrate (in Schwarz/Quadrat) und vom Co-Polymer mit zunehmender Lim-Flussrate (in Rot/Kreis). Bei pp HMDSO ist das Absorptionsmaximum mit zunehmender HMDSO-Flussrate konstant zwischen 1274 und 1273 cm^{-1} . Dies zeigt, dass die gewählten Abscheidebedingungen eine starke Fragmentierung begünstigen. Beim Co-Polymer wird im Gegensatz mit zunehmender Limonen-Flussrate eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Gruppe von 1274 cm^{-1} auf 1268 cm^{-1} festgestellt. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass Lim die Fragmentierung von HMDSO limitiert und der Prozess der HMDSO-Retention mit der Änderung des Siloxannetzwerks stark verknüpft ist.

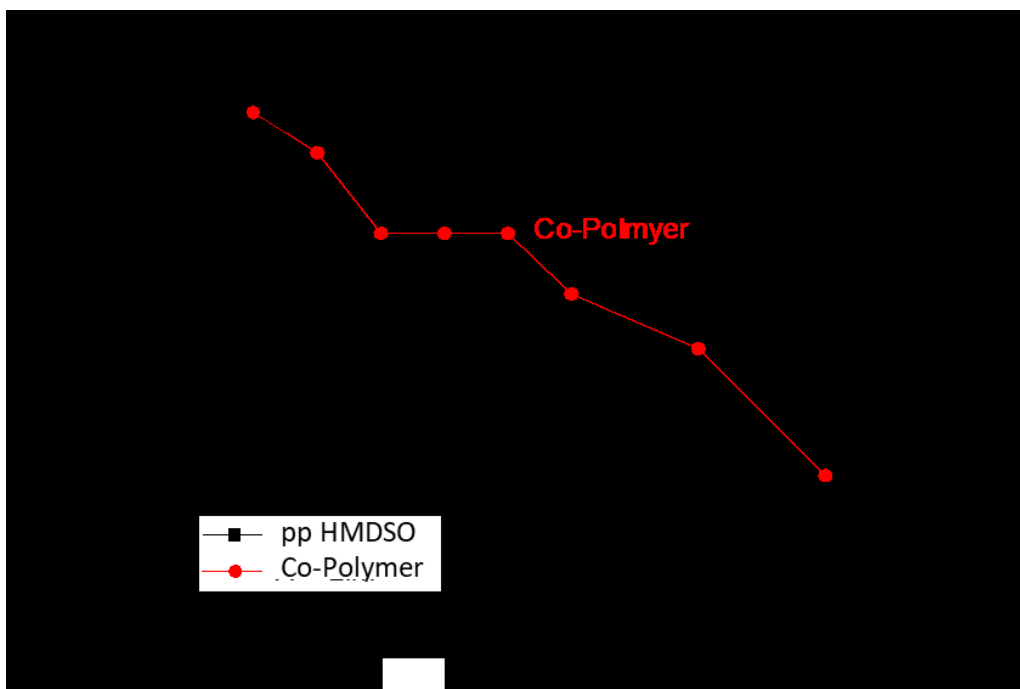


Abbildung 17. Position des Absorptionsmaximums in den IR-Spektren von der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Schwingungsbande von pp HMDSO und Co-Polymer. Bei der Co-Polymerisation wurde die Flussrate von HMDSO konstant auf $10 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt.

Die IR-Analysen der Si-O-Si und Si-CH₃ Gruppen werden durch die XPS Analyse des hochaufgelöste Si 2p Spektrums bestätigt. In Abbildung 18 ist das hochaufgelöste XPS Si 2p Spektrum von pp HMDSO und dem Co-Polymer dargestellt, welche mit einer Monomer-Flussrate von jeweils 10 g·h⁻¹ abgeschieden wurden. Bei pp HMDSO ist das Maximum der Si 2p Bande bei 103,4 eV, welches auf eine hohe Sauerstoffkoordinierung des Silizium-Atoms hinweist. Beim Co-Polymer liegt die Si 2p Bande bei einer niedrigeren Bindungsenergie von 102,9 eV. Dies zeigt, dass bei dem Co-Polymer das Silizium-Atom eine geringe Sauerstoffkoordinierung hat. Dementsprechend sind mehr Kohlenstoffatome am Silizium gebunden, welches auf eine schwächere Fragmentierung des HMDSO-Monomers oder auf die C-Inkorporation durch Lim zurückgeführt werden kann. Ein Vergleich des Maximums der Si 2p Bande vom Co-Polymer (102,9 eV) und pp HMDSO (103,4 eV) mit den Literaturwerten die verschiedenen Oxidationszustände von Si in Abbildung 18, verdeutlicht den signifikanten Unterschied des Siloxannetzwerks.

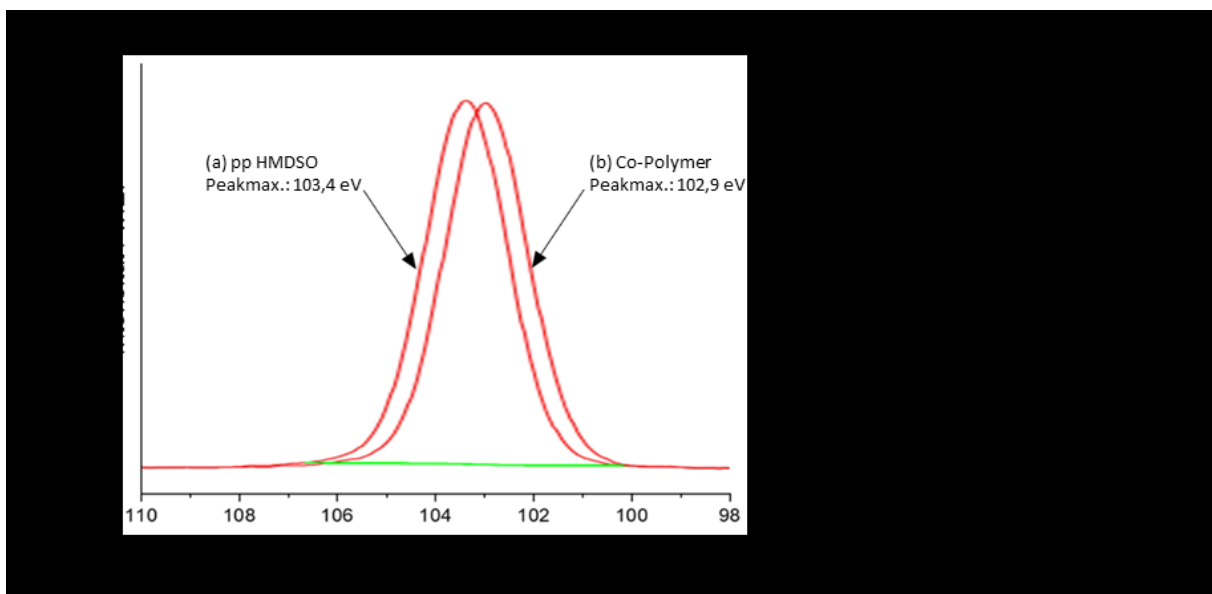


Abbildung 18. Si 2p hochaufgelöste XPS Spektrum von (a) pp HMDSO (10 g·h⁻¹); (b) Co-Polymer (10 g·h⁻¹ HMDSO und 10 g·h⁻¹ Lim) und die Literaturwerte der verschiedenen Si-Oxidationszustände [143].

5.2.4 Abhängigkeit der relativen Anteile der NO₂, C=O und CH₃ Gruppen von der Limonen-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, welchen Einfluss die Erhöhung der Lim-Flussrate auf die Anteile der NO₂, C=O und CH₃ Gruppen hat, deren Einbau auf das Monomer Lim zurückgeführt wird. Im Unterschied zu den vorherigen Kapiteln werden nun

die relativen Anteile der charakteristischen Lim-Komponenten im Co-Polymer betrachtet. Als Referenz wurde pp Lim unter korrespondierenden Bedingungen ohne die Einspeisung von HMDSO abgeschieden.

Zur Ermittlung der relativen Anteile wurden die IR-Spektren der Beschichtungen semi-quantitativ ausgewertet. Die charakteristischen Absorptionsbanden (NO_2 , C=O und CH_3 Gruppen), die durch das Monomer Lim in die Beschichtungen eingebaut werden, wurden wie in Kapitel 5.2.2 ausgewertet.

In Abbildung 19 ist das NO_2/CH_3 und C=O/ CH_3 Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit zur Lim-Flussrate für das Co-Polymer und pp Lim dargestellt. Das C=O/ CH_3 Intensitätsverhältnis nimmt mit steigender Lim-Flussrate ab, welches eine schwächere Oxidation des kohlenstoffhaltigen Monomers Lim bedeutet. Diese Tendenz stimmt mit dem C=O/ CH_3 Intensitätsverhältnis von pp Lim überein. Die Erhöhung der Monomer-Flussrate führt zu einer Reduzierung des Plasmaenergieeintrags in das Monomer, welches vermutlich den Erhalt von CH_3 begünstigt und Bildung von C=O Gruppen benachteiligt.

Der Vergleich von pp Lim und Co-Polymer bei der gleichen Lim-Flussrate zeigt, dass das C=O/ CH_3 Intensitätsverhältnis zu höheren Werten verschoben ist. Dies deutet daraufhin, dass HMDSO bei der Co-Polymerisation zu einer höheren Bildung von C=O Gruppen bei Lim-Komponenten führt.

Das NO_2/CH_3 Intensitätsverhältnis nimmt im Gegensatz zum C=O/ CH_3 Intensitätsverhältnis mit steigender Lim-Flussrate beim Co-Polymer und pp Lim geringfügig zu. Das bedeutet, die oxidative Bildung von NO_2 Gruppen wird durch hohe Lim-Flussraten begünstigt. Das NO_2/CH_3 Intensitätsverhältnis von pp Lim und dem Co-Polymer stimmt nahezu überein, sodass angenommen wird, dass die Einspeisung von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ HMDSO die Bildung der NO_2 Gruppen nicht beeinflusst. Die unterschiedliche Abhängigkeit der NO_2 und C=O Gruppen deutet auf verschiedene Bildungsmechanismen der beiden Gruppen hin. Die weitere Diskussion der unterschiedlichen Bildungsmechanismen von NO_2 und C=O Gruppen erfolgt in Kapitel 5.9.

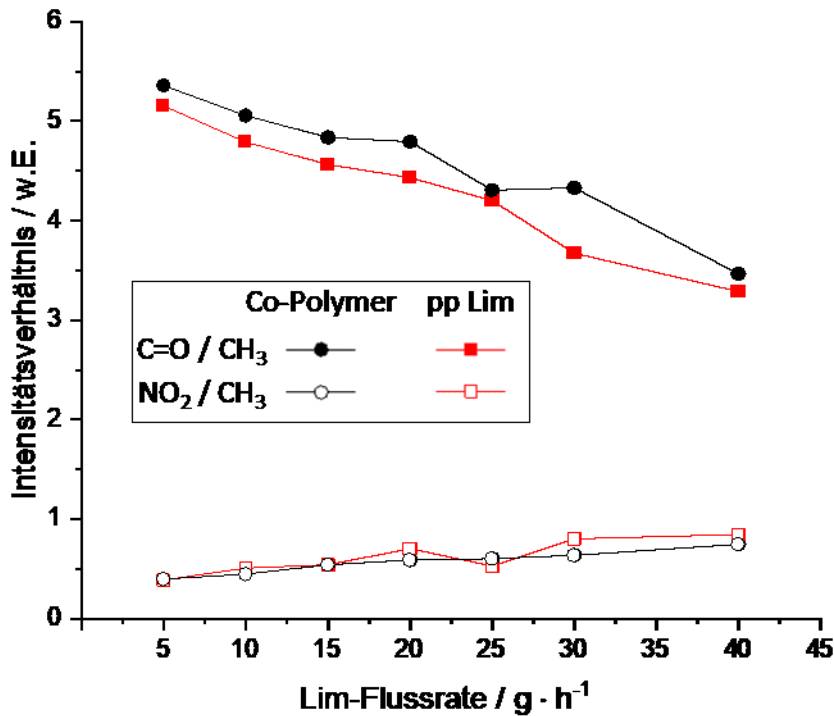


Abbildung 19. Intensitätsverhältnis der integralen IR-Absorption der C=O, NO₂ und CH₃ Schwingungsbande bei verschiedenen Lim-Flussraten für die Homo-Polymerisation von (rot) Lim und Co-Polymerisation von (schwarz) Lim und HMDSO (mit einer konstanten HMDSO-Flussrate von 10 g · h⁻¹).

5.3 Abhängigkeit der Co-Polymerisation von der HMDSO-Flussrate

In dem nächsten Kapitel wird die Abhängigkeit der Co-Polymerisation von der HMDSO-Flussrate untersucht. Hierfür wurde die Limonen-Flussrate konstant bei 10 g·h⁻¹ eingestellt und die HMDSO-Flussrate im Bereich von 2 bis 40 g·h⁻¹ variiert.

5.3.1 Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von der HMDSO-Flussrate

Im Folgenden wurde die Abhängigkeit der Schichtabscheiderate des Co-Polymers und pp HMDSO von der HMDSO-Flussrate analysiert. Zum Vergleich wurde die Schichtdicke des theo. Co-Polymers entsprechend der vorherigen Beschreibung aus der Summe der Einzelkomponenten pp Lim und pp HMDSO berechnet.

In Abbildung 20 ist die Abhängigkeit der Schichtdicke von der HMDSO-Flussrate für das theo. Co-Polymer, Co-Polymer und pp HMDSO dargestellt.

Die Schichtdicke des Co-Polymers bleibt bis zu einer HMDSO-Flussrate von 10 g·h⁻¹ näherungsweise konstant und beträgt ca. 60 nm, während die Schichtdicke von pp HMDSO in diesem Bereich bis auf 180 nm ansteigt. In diesem Bereich unterscheidet sich die Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von der HMDSO-Flussrate bei pp HMDSO und dem Co-Polymer. Das bei dem Co-Polymer im Unterschied zu pp HMDSO die Schichtdicke nicht

ansteigt, wird auf die Einspeisung von Lim zurückgeführt. Entsprechend zu dem vorherigen Kapitel wird angenommen, dass Lim die Abscheidung der HMDSO Fragmente behindert. Bei einer höheren HMDSO-Flussrate von 20 und 40 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ wird bei pp HMDSO und dem Co-Polymer eine Zunahme der Schichtdicke festgestellt. Dies deutet daraufhin, dass bei der Co-Polymerisation die Einspeisung von Lim die Fragmentation und Abscheidung von HMDSO nicht vollständig beeinträchtigt.

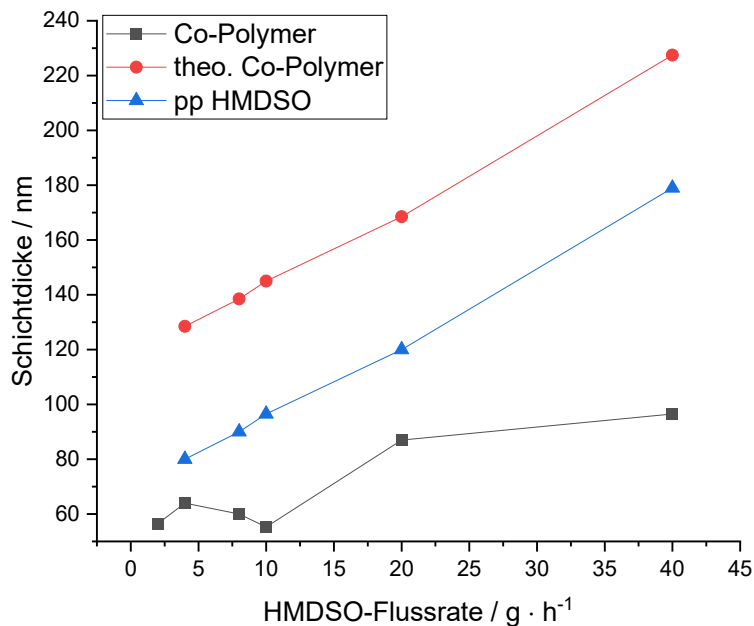


Abbildung 20. Schichtdicke bei verschiedenen HMDSO-Flussraten für die Homo-Polymerisation von (blau) HMDSO; Co-polymerisation von (schwarz) HMDSO und Lim (konstante Lim-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$) und (rot) theo. Co-Polymer, berechnet aus den arithmetischen Mittel von pp HMDSO und pp Lim.

Die Schichtdicke des Co-Polymers ist in dem gesamten Bereich niedriger als bei dem korrespondierenden pp HMDSO und theo. Co-Polymer. Auch dies deutet daraufhin, dass Lim die Schichtabscheidung von HMDSO behindert. Da bei hohen HMDSO-Flussraten die Schichtabscheiderate des Co-Polymers gesteigert werden kann, scheint dies nur einen Anteil der HMDSO Fragmente zu betreffen.

5.3.2 Abhängigkeit der relativen Anteile von Lim- und HMDSO-Komponenten von der HMDSO-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, wie die relativen Anteile von Lim- und HMDSO-Komponenten im Co-Polymer von der HMDSO-Flussrate abhängen. Die relativen Anteile von charakteristischen Lim- und HMDSO-Komponenten wurde wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben mittels semi-quantitativer Auswertung der IR-Spektren der Beschichtung ermittelt. Als charakteristische Absorptionsbande werden für Limonen die C=O, NO₂ und CH₃ Gruppen und für HMDSO die Si-O-Si und Si-CH₃ Gruppen ausgewählt.

Abbildung 21 links zeigt, dass die Verhältnisse von $\text{CH}_3/\text{Si-O-Si}$, $\text{C=O}/\text{Si-O-Si}$ und $\text{NO}_2/\text{Si-O-Si}$ mit steigender HMDSO-Flussrate abnehmen. Dies deutet daraufhin, dass bei der Co-Polymerisation mit zunehmender HMDSO-Flussrate der Anteil an Lim im Vergleich zu HMDSO abnimmt. Der zunehmende HMDSO-Anteil im Co-Polymer wird dadurch erklärt, dass mit steigender HMDSO-Flussrate die Schichtabscheiderate wie bei dem Homo-Polymer pp HMDSO ansteigt, während die Abscheiderate von pp Lim näherungsweise konstant ist.

Die zuvor diskutierten C=O, NO_2 und CH_3 Absorptionsbanden wurden auch auf die $\text{Si-(CH}_3)_{x(x=1-3)}$ referenziert. In Abbildung 21 rechts sind die $\text{CH}_3/\text{Si-(CH}_3)_{x(x=1-3)}$, $\text{C=O}/\text{Si-(CH}_3)_{x(x=1-3)}$ und $\text{NO}_2/\text{Si-(CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Verhältnisse dargestellt. Die verschiedenen Intensitätsverhältnisse stimmen mit den Ergebnissen aus Abbildung 21 links überein. Der Lim-Anteil nimmt somit mit steigender HMDSO-Flussrate im Vergleich zu der $\text{Si-(CH}_3)_{x(x=1-3)}$ und Si-O-Si Gruppen zu.

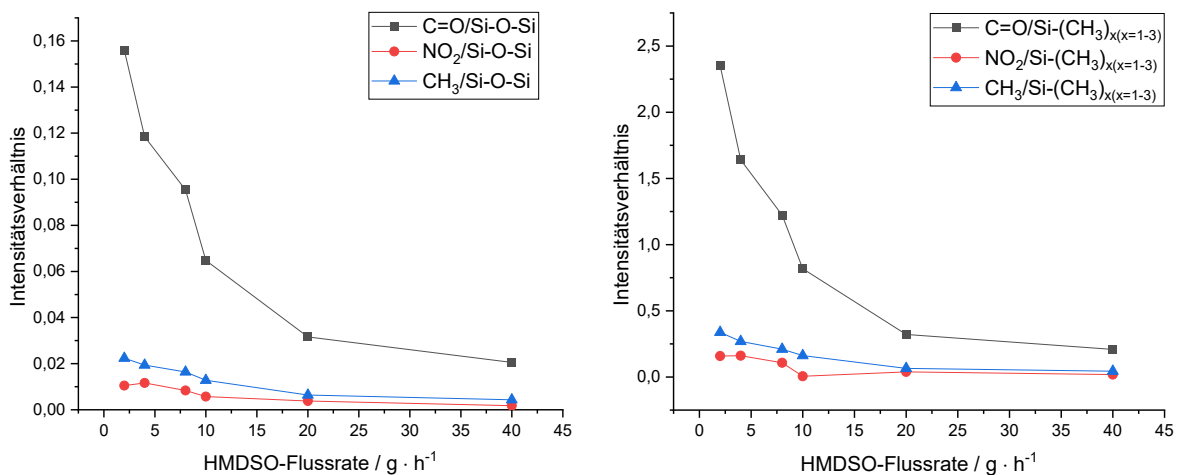


Abbildung 21. Intensitätsverhältnis der integralen Absorptionsintensität der C=O, NO_2 und CH_3 Schwingungsbanden geteilt durch die Si-O-Si (links) bzw. $\text{Si-(CH}_3)_{x(x=1-3)}$ (rechts) Schwingungsbanden bei verschiedenen HMDSO-Flussraten und einer konstanten Lim-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

5.3.3 Abhängigkeit des Siloxannetzwerks von der HMDSO-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, wie die Erhöhung der HMDSO-Flussrate die Struktur des Siloxannetzwerks im Co-Polymer beeinflusst. Hierfür wurden die IR-Spektren des Co-Polymers entsprechend Kapitel 5.2.3 ausgewertet. Abbildung 22 zeigt die Position der maximalen Absorptionsintensität der Si-O-Si und $\text{Si-(CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Schwingungsbanden der Co-Polymere in Abhängigkeit zur HMDSO-Flussrate.

Bei den Co-Polymeren, die unter Verwendung einer niedrigen HMDSO-Flussraten von 2 bis $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden wurden, sind in den IR-Spektren der Beschichtungen die Absorptionsmaxima der Si-O-Si Gruppen bei einer Wellenzahl von circa 1140 cm^{-1} . Bei einer

höheren HMDSO-Flussrate von 20 und 40 g · h⁻¹ verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu einer höheren Wellenzahl von 1150 cm⁻¹. Dies deutet auf eine höhere Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms bei niedrigen HMDSO-Flussraten hin. Bei den IR-Spektren von korrespondierenden pp HMDSO Beschichtungen sind die Absorptionsmaxima der Si-O-Si Gruppen bei ca. 1150 cm⁻¹ zentriert (vgl. Abbildung 16). Im Vergleich zu co-polymeren Beschichtungen, die unter Verwendung von niedrigen HMDSO-Flussraten (bis 10 g · h⁻¹) abgeschieden wurden, entspricht dies einer Rotverschiebung der Absorptionsmaxima von näherungsweise 10 cm⁻¹. Bei hohen HMDSO-Flussraten von 20 und 40 g · h⁻¹ stimmen die Absorptionsmaxima des Co-Polymers und pp HMDSO in der Position überein. Dies zeigt, dass Co-Polymere mit einer ähnlichen Siloxannetzwerk Struktur zu korrespondierenden pp HMDSO Beschichtungen erzeugt werden können.

Die Absorptionsbande der Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Gruppen der IR-Spektren des Co-Polymers wurden entsprechend dem vorherigen Kapitel als Maß für die HMDSO-Retention ausgewertet. Die Position der maximalen Intensität der Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbande ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Position der Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbande zeigt die gleiche Tendenz wie die Absorptionsbande der Si-O-Si Gruppen. Daher werden die vorherigen Aussagen zur Si-O-Si Absorptionsbande auch für die Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} angenommen. Die Rotverschiebung der Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbande zeigt, dass die Änderung des Siloxannetzwerks Hand in Hand geht mit der HMDSO-Retention.

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass bei der Co-Polymerisation die Erhöhung der Lim-Flussrate zu einer höheren Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms führt, während dies bei der Erhöhung der der HMDSO-Flussrate nicht der Fall ist. Der unterschiedliche Einfluss der Monomer-Flussrate bei der Ausbildung des Siloxannetzwerk deutet daraufhin, dass bei der Co-Polymerisation neben der Menge der Gesamt-Flussraten auch das Verhältnis der HMDSO- und Limonen-Flussrate und der Anteile beider Komponenten im Co-Polymer von Bedeutung sind. Es kann festgestellt werden, dass ein hoher Limonen-Anteil in der Monomer-Flussrate und in der Beschichtung eine hohe Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms begünstigt.

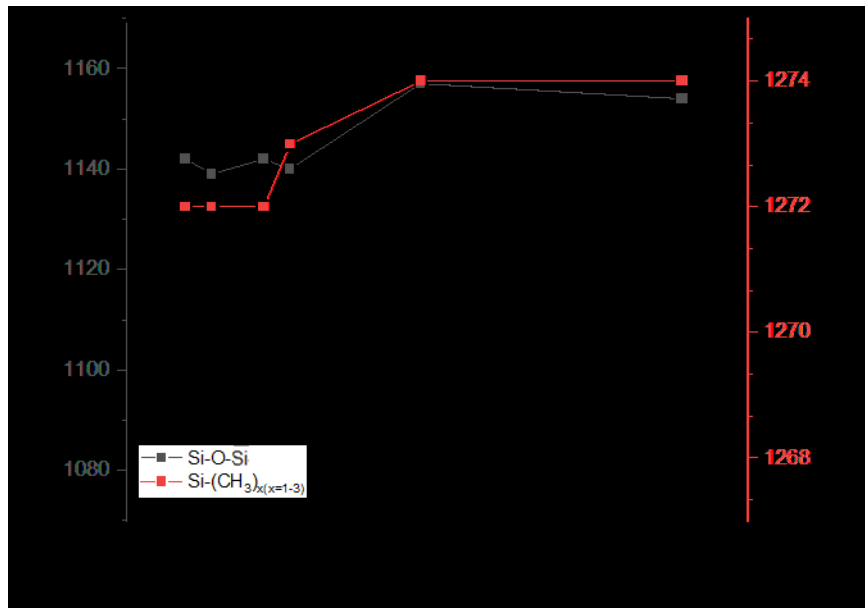


Abbildung 22. Position der maximalen IR-Absorption der Si-O-Si und Si-(CH₃)_x(x=1-3) Schwingungsbande im IR-Spektrum des Co-Polymers bei verschiedenen HMDSO-Flussraten und einer konstanten Lim-Flussrate von 10 g · h⁻¹.

5.3.4 Abhängigkeit der relativen Anteile von NO₂, C=O und CH₃ Gruppen von der HMDSO-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, wie die Erhöhung der HMDSO-Flussrate die relativen Anteile der organischen Komponente im Co-Polymer beeinflusst. Als Referenz wurde pp Lim unter korrespondierenden Bedingungen ohne die Einspeisung von HMDSO abgeschieden. Die IR-Spektren der Beschichtungen wurden wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben semi-quantitativ ausgewertet.

In Abbildung 23 ist das C=O/CH₃ und NO₂/CH₃ Intensitätsverhältnis des Co-Polymers und von pp Lim in Abhängigkeit zur HMDSO-Flussrate dargestellt. Das NO₂/CH₃ Intensitätsverhältnis ist mit zunehmender HMDSO-Flussrate konstant. Das bedeutet die Bildung von NO₂ Gruppen wird nicht wesentlich durch die Erhöhung der HMDSO-Flussrate beeinflusst.

Das C=O/CH₃ Intensitätsverhältnis nimmt hingegen mit zunehmender HMDSO-Flussrate ab. Eine Abnahme des C=O/CH₃ Intensitätsverhältnisses wurde im vorherigen Kapitel auch bei der Erhöhung der Lim-Flussrate festgestellt. Es wird in beiden Fällen angenommen, dass durch die Reduzierung des Verhältnisses von Plasmaenergie zu Monomermenge, die Bildung von C=O Gruppen benachteiligt und der Strukturert halt von CH₃ begünstigt wird.

Bei einer niedrigen HMDSO-Flussrate von $2 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ist das $\text{C}=\text{O}/\text{CH}_3$ Intensitätsverhältnis beim Co-Polymer im Vergleich zu pp Lim zu einem höheren Wert verschoben. Dies deutet auf eine stärkere Oxidation und Bildung von $\text{C}=\text{O}$ Gruppen bei den Lim-Komponenten des Co-Polymers hin. Eine geringe Zugabe von HMDSO scheint bei der Co-Polymerisation eine Oxidation von Lim-Komponenten zu induzieren, während bei einer hohen HMDSO-Flussrate das $\text{C}=\text{O}/\text{CH}_3$ Intensitätsverhältnis von pp Lim und dem Co-Polymer ähnlich ist. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Bildung von $\text{C}=\text{O}$ Gruppen von der Flussrate abhängig ist, welche sich bei der Referenz pp Lim und dem Co-Polymer unterscheidet. Das Co-Polymer und pp Lim wurden mit der gleichen Lim-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden, allerdings weicht die Flussrate des Co-Polymers insbesondere bei hohen HMDSO-Flussraten stark von pp Lim ab. Das bedeutet bei der Betrachtung der $\text{C}=\text{O}/\text{CH}_3$ Intensitätsverhältnisse, ist neben einer ähnlichen Lim-Flussrate, die Gesamt-Flussrate beider Monomere zu beachten. Der Vergleich der $\text{C}=\text{O}/\text{CH}_3$ Intensitätsverhältnisse von pp Lim und dem Co-Polymer bei der gleichen Gesamt-Flussrate wird daher in den nächsten Kapiteln diskutiert.

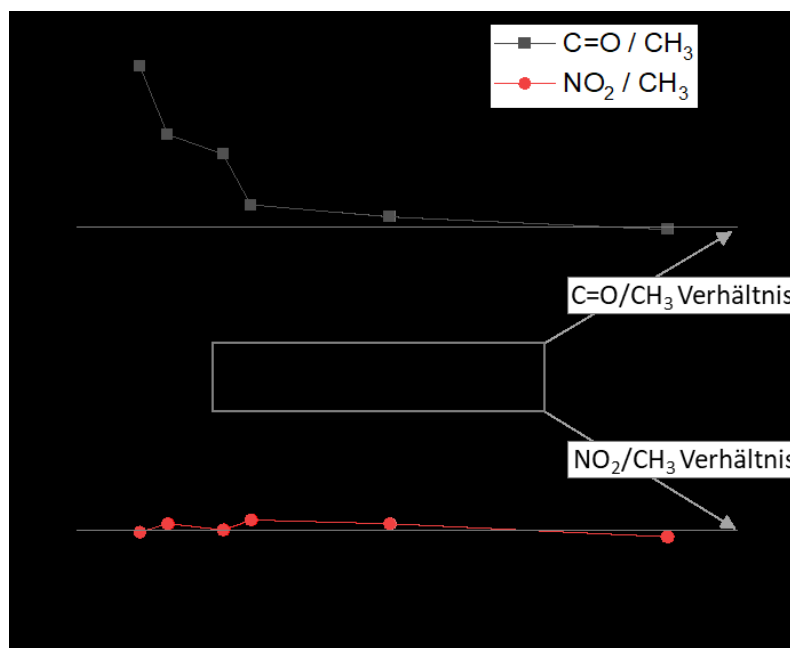


Abbildung 23. Intensitätsverhältnis der integralen IR-Absorption der $\text{C}=\text{O}$, NO_2 und CH_3 Schwingungsbande bei verschiedenen HMDSO-Flussraten und einer konstanten Lim-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

5.3.4.1 $\text{C}=\text{O}/\text{CH}_3$ Intensitätsverhältnis des Co-Polymers und pp Lim bei der gleichen Gesamt-Flussrate

In Abbildung 24 ist das $\text{C}=\text{O}/\text{CH}_3$ Intensitätsverhältnis von pp Lim und dem Co-Polymer bei einer gleichen Gesamt-Flussrate der Monomere dargestellt. Hierfür wurde das Co-Polymer mit einer HMDSO-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer steigenden Lim-Flussrate abgeschieden. Die Referenz pp Lim wurde ohne die Einspeisung von HMDSO, aber mit der gleichen Gesamt-Flussrate abgeschieden. Es wird festgestellt, dass bei der gleichen Gesamt-Flussrate

das C=O/CH₃ Intensitätsverhältnis beim Co-Polymer höher ist als bei pp Lim. Hierdurch wird das vorherige Ergebnis bestätigt, dass HMDSO bei der Co-Polymerisation scheinbar eine Bildung von C=O Gruppen bei den Lim-Komponenten induziert. Einerseits kann dies dadurch hervorgerufen werden, dass der Sauerstoff der Siloxanbindung von HMDSO zur Bildung von C=O Gruppen beiträgt. Andererseits haben aliphatische Gruppen eine niedrigere Oxidationsstabilität als Si-CH₃ Gruppen. Das höhere C=O/CH₃ Verhältnis bei den Co-Polymeren würde dadurch erklärt werden, dass bei der Co-Polymerisation bevorzugt Lim im Vergleich zu HMDSO Monomeren oxidiert werden, während bei der Homo-Polymerisation die Lim-Monomere die gleiche Neigung zur Oxidation haben. Hierbei würde Lim bei der Co-Polymerisation der Wirkungsweise eines Antioxidationsmittels entsprechen.

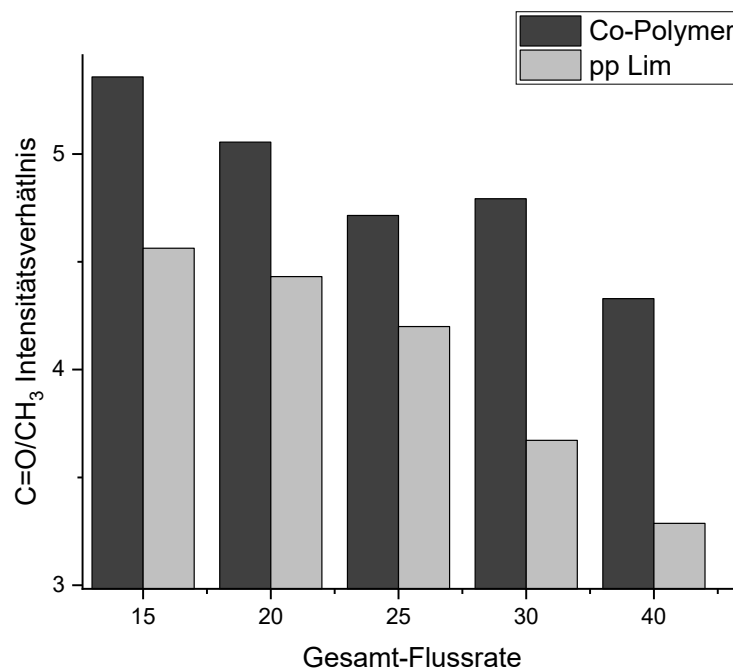


Abbildung 24. Intensitätsverhältnis der integralen IR-Absorption der C=O, NO₂ und CH₃ Schwingungsbande für pp Lim und Co-Polymer bei der gleichen Gesamt-Flussrate.

5.4 Abhängigkeit der Co-Polymerisation von der Monomer-Flussrate

In den vorherigen Kapiteln wurde der Einfluss der HMDSO- oder Limonen-Flussrate auf die Co-Polymerisation untersucht. Bei diesen Versuchen wurde neben der Menge auch das Verhältnis der HMDSO- und Limonen-Flussrate verändert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Verhältnis der Limonen- und HMDSO-Flussrate einen Einfluss auf die Schichtbildung hat. In den folgenden Versuchen wird untersucht, ob bei einem konstanten Verhältnis der Lim und HMDSO-Flussrate die Schichtbildung des Co-Polymers beeinflusst wird. Hierfür wurden Beschichtungen in einem Verhältnis von 1 zu 1 mit einer Lim- und

HMDSO Flussrate von jeweils 5, 10, 15, 20, 25 und 30 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden. Die Abscheidung eines Co-Polymers mit einer Monomer-Flussrate von 20 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ entspricht einer Limonen-Flussrate von 10 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$, sowie einer HMDSO-Flussrate von 10 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$.

5.4.1 Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von der Monomer-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde die Abhängigkeit der Schichtabscheiderate des Co-Polymers, pp Lim und pp HMDSO in Abhängigkeit zur Monomer-Flussrate analysiert. Als Referenz wurde die Schichtdicke des theo. Co-Polymer entsprechend der vorherigen Beschreibung aus der Summe der Einzelkomponenten pp Lim und pp HMDSO berechnet.

In Abbildung 25 ist die Schichtdicke des Co-Polymers, pp Lim und pp HMDSO in Abhängigkeit zur Schichtdicke dargestellt. Entsprechend der vorherigen Ergebnisse nimmt die Schichtabscheiderate von pp HMDSO mit steigender HMDSO-Flussrate zu, während bei pp Lim die Schichtdicke konstant ist.

Bei dem Co-Polymer ist die Schichtdicke bei einer gleichmäßigen Erhöhung der Lim- und HMDSO-Flussrate bei einem Monomer Verhältnis von 1 zu 1 nahezu konstant. Lediglich bei der Erhöhung der Monomer-Flussrate in einem Bereich von 30 auf 60 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ ist eine Zunahme der Schichtdicke von 15 nm festzustellen. In den vorherigen Versuchen wurde gezeigt, dass die Schichtdicke bei der Co-Polymerisation bei einer HMDSO-Flussrate von 20 bzw. 40 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer Lim-Flussrate von 10 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ zu einer höheren Zunahme der Schichtdicke von 30 bzw. 40 nm führt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung der Schichtdicke durch eine gleichzeitige Erhöhung der Lim-Flussrate blockiert werden kann. Dies deutet wiederum daraufhin, dass Lim bei der Co-Polymerisation die Schichtabscheidung behindert. Ebenfalls wird dies durch den Vergleich der Schichtdicken des Co-Polymers und dem theo. Co-Polymer verdeutlicht. Wie in den vorherigen Versuchen ist die Schichtdicke des theo. Co-Polymers höher als von dem experimentell ermittelten Co-Polymer.

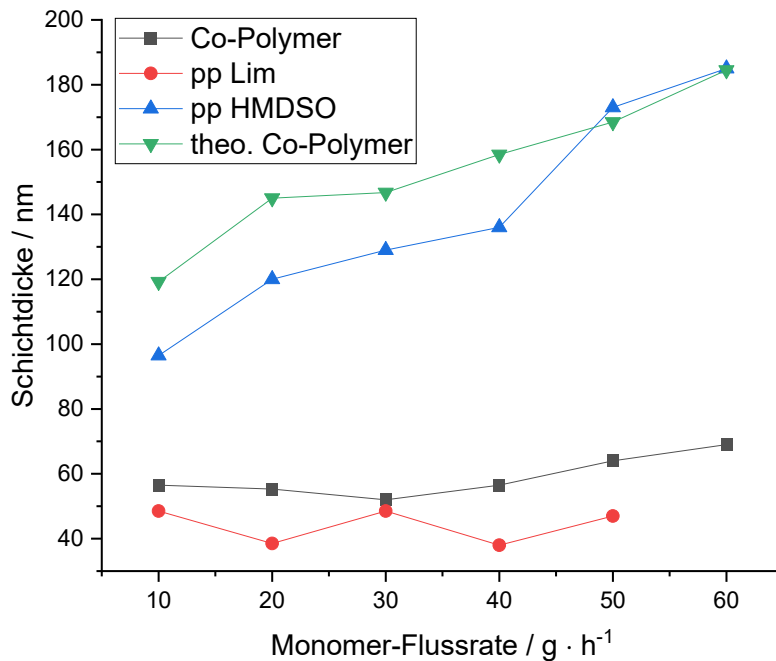


Abbildung 25. Schichtdicke bei verschiedenen Monomer-Flussraten für die Homo-Polymerisation von (blau) HMDSO und (rot) Lim; Co-polymerisation von (schwarz) HMDSO und Lim (Verhältnis der HMDSO- und Lim-Flussrate von 1 zu 1) und (grün) theo. Co-Polymer, berechnet aus den arithmetischen Mittel von pp HMDSO und pp Lim.

5.4.2 Abhängigkeit der relativen Anteile von Lim- und HMDSO-Komponenten von der Monomer-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, wie der relative Anteil von Lim- und HMDSO Komponenten im Co-Polymer von der Monomer-Flussrate abhängt.

Wie in den vorherigen Kapiteln werden hierfür die IR-Spektren der Beschichtungen semi-quantitativ ausgewertet und Verhältnisse aus den Absorptionsintensitäten der charakteristischen Lim- und HMDSO-Gruppen ermittelt. Abbildung 26 links zeigt, dass das C=O/Si-O-Si, NO₂/Si-O-Si und CH₃/Si-O-Si Verhältnis mit steigender Monomer-Flussrate zunehmen. Dies deutet daraufhin, dass der Lim-Anteil im Vergleich zu den Si-O-Si Gruppen von HMDSO im Co-Polymer ansteigt, obwohl das Verhältnis der Lim- und HMDSO-Flussrate konstant ist. Abbildung 26 rechts bestätigt dies auch für die CH₃/ Si-(CH₃)_{x(x=1-3)}, C=O/ Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} und NO₂/ Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Verhältnisse.

Mit steigender Monomer-Flussrate nimmt das Verhältnis von Plasmaenergie pro Monomermolekül ab. Durch den zunehmenden relativen Anteil von Lim-Komponenten im Co-Polymer bei hohen Monomer-Flussraten, kann angenommen werden, dass Lim bevorzugt bei niedrigen Verhältnissen von Plasmaenergie und Monomermenge in das Co-Polymer

eingebaut werden. Im Gegenteil hierzu wird HMDSO bevorzugt bei einem hohen Verhältnis von Plasmaenergie zur Monomermenge eingebaut.

In Kapitel 5.5 wurden weitere Versuche durchgeführt, um ein besseres Verständnis über die Abhängigkeit des Verhältnisses von Plasmaenergie zur Monomermenge bei der Schichtbildung von Co-Polymeren zu erhalten.

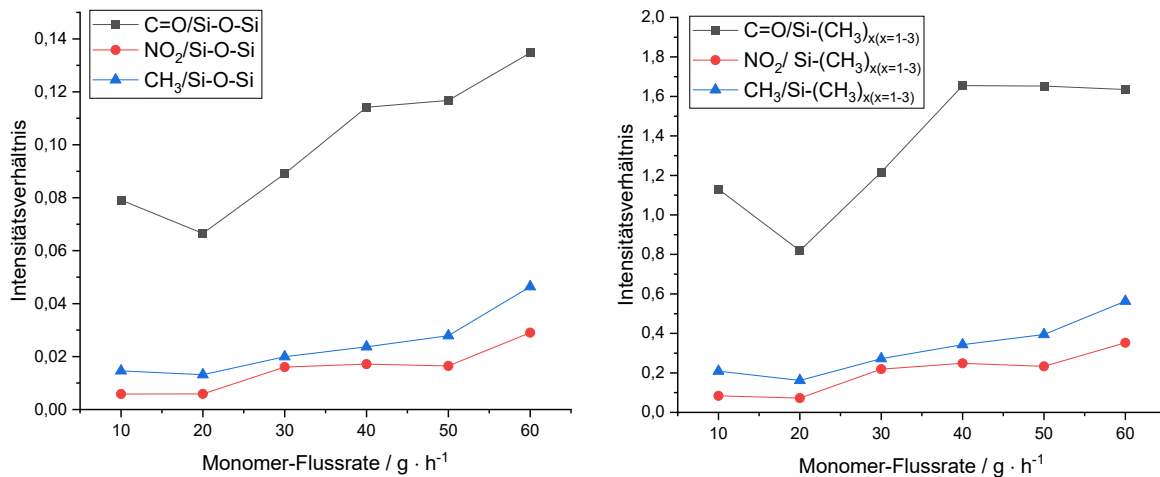


Abbildung 26. Intensitätsverhältnis der integralen Absorptionsintensität der C=O, NO₂ und CH₃ Schwingungsbanden geteilt durch die Si-O-Si (links) bzw. Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} (rechts) Schwingungsbanden bei verschiedenen Monomer-Flussraten (Verhältnis der HMDSO- und Lim-Flussrate von 1 zu 1).

5.4.3 Abhängigkeit des Siloxannetzwerks von der Monomer-Flussrate

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, wie die Erhöhung der Monomer-Flussrate die Struktur des Siloxannetzwerks im Co-Polymer beeinflusst.

Entsprechend den vorherigen Kapiteln wurden das Siloxannetzwerk der Beschichtungen mittels IR-Spektroskopie der Si-O-Si und die Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbanden analysiert. In Abbildung 27 sind die Positionen der maximalen Absorptionsintensität der Si-O-Si und Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Schwingungsbanden der IR-Spektren des Co-Polymers dargestellt. Die Position der Absorptionsbande der Si-O-Si schiebt mit steigender Flussrate zu niedrigeren Wellenzahlen. Das bedeutet, trotz eines konstanten Verhältnisses der Lim- und HMDSO-Flussrate, steigt die Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms. Die Monomer-Flussrate hat somit neben dem Verhältnis der HMDSO- und Lim-Flussrate einen signifikanten Einfluss auf die Struktur des Siloxannetzwerks im Co-Polymer.

Die Rotverschiebung kann einerseits auf den in Abbildung 26 gezeigten höheren relativen Anteil von Lim-Komponenten im Co-Polymer zurückgeführt werden. Andererseits deutet die in Abbildung 27 gezeigte Rotverschiebung der Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbanden auf einen

entscheidenden Einfluss der HMDSO-Retention hin, welcher bereits zuvor durch die Erhöhung der Lim-Flussrate festgestellt wurde.

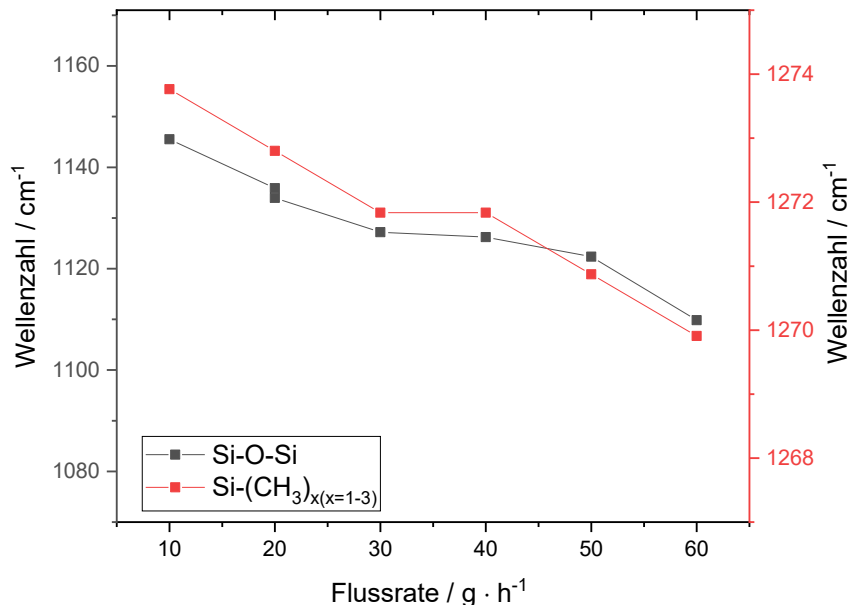


Abbildung 27. Position der maximalen IR-Absorption der Si-O-Si und Si-(CH₃)_x(x=1-3) Schwingungsbande bei verschiedenen Monomer-Flussraten (Verhältnis der HMDSO- und Lim-Flussrate von 1 zu 1).

5.4.4 Abhängigkeit der relativen Anteile von NO₂, CH₃ und C=O Gruppen von der Monomer-Flussrate

In Abbildung 28 ist das NO₂/CH₃ und C=O/CH₃ Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit zur Monomer-Flussrate für das Co-Polymer dargestellt. Entsprechend der vorherigen Ergebnisse nimmt das C=O/CH₃ Intensitätsverhältnis mit steigender Monomer-Flussrate ab, während für das NO₂/CH₃ Intensitätsverhältnis eine geringfügige Zunahme festgestellt werden kann. Es kann erneut festgestellt werden, dass die Erhöhung der Monomer-Flussrate die Bildung von C=O im Unterscheid zu NO₂ benachteiligt. Die Abnahme des C=O/CH₃ Intensitätsverhältnisses wird erneut darauf zurückgeführt, dass mit steigender Monomer-Flussrate das Verhältnis von Plasmaenergie zu Monomermenge abnimmt, welches den Erhalt von CH₃ begünstigt und die Bildung von C=O Gruppen benachteiligt. Diese unterschiedliche Abhängigkeit der Bildung von NO₂ und C=O Gruppen zur Monomer-Flussrate wird auf einem abweichenden Bildungsmechanismus der beiden Gruppen zurückgeführt.

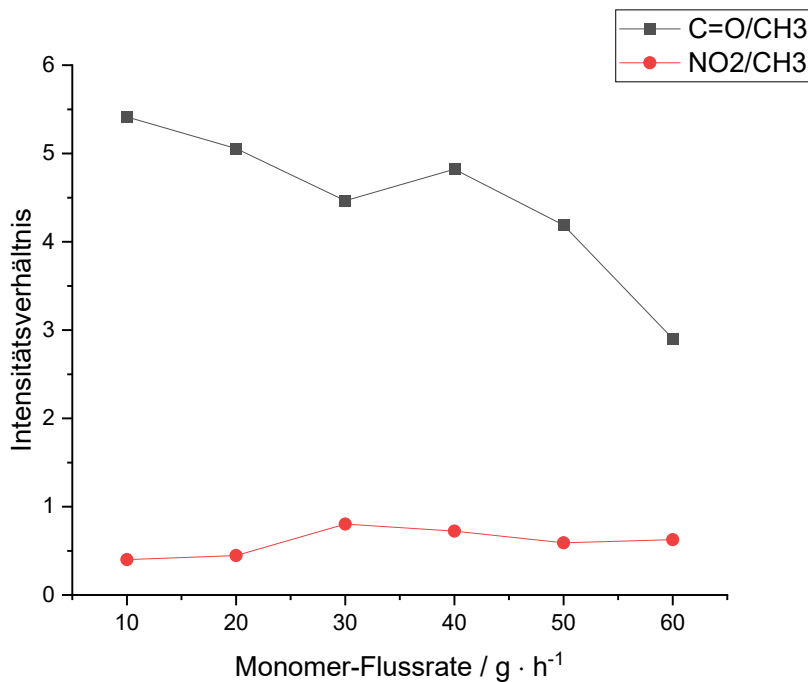


Abbildung 28. Intensitätsverhältnis der integralen IR-Absorption der C=O, NO₂ und CH₃ Schwingungsbande bei verschiedenen Monomer-Flussraten (Verhältnis der HMDSO- und Lim-Flussrate von 1 zu 1).

5.5 Abhängigkeit der Co-Polymerisation von dem Einspeiseort der Monomere

Während in den vorherigen Kapiteln der Einfluss der Monomer-Flussrate auf die Co-Polymerisation untersucht wurde, liegt in dem folgenden Kapitel der Fokus auf dem Einspeiseort der Monomere. Hierfür wurden HMDSO und Lim bei unterschiedlichen Abständen zur Entladungszone und einer konstanten Flussrate von jeweils 10 g · h⁻¹ in das Plasma eingespeist. Der Abstand vom Einspeiseort des Monomers zur Entladungszone wurde durch Unterlegscheiben mit einer Höhe von 7 bis 47 mm eingestellt. Es wird angenommen, je weiter die Einspeisung von der Entladungszone entfernt ist, desto niedrigerer ist die Plasmaenergie und Gastemperatur des Plasmas. Die Reduzierung der Plasmaenergie führt genauso wie die Erhöhung der Monomermenge zu einer Reduzierung des Verhältnisses von Plasmaenergie zu Monomermenge.

5.5.1 Abhängigkeit der Schichtabscheiderate von dem Einspeiseort

In Abbildung 29 ist die Abhängigkeit der Schichtdicke von dem Abstand des Einspeiseorts zur Entladungszone für das Co-Polymer, pp Lim, pp HMDSO und dem theo. Co-Polymer dargestellt.

Bei einer Reduzierung des Abstandes der Monomereinspeisung zur Entladungszone von 47 mm auf 27 mm, nimmt die Schichtdicke des Co-Polymers tendenziell zu. Dies wird dadurch erklärt, dass das Verhältnis von Plasmaenergie zur Monomermenge zunimmt, wodurch voraussichtlich eine größere Anzahl an Monomeren fragmentiert und mehr reaktive

Spezies erzeugt werden, die zur Schichtbildung beitragen. Die Zunahme der Schichtdicke wird somit auf die Zunahme von schichtbildenden Spezies zurückgeführt.

Bei einer Monomereinspeisung mit dem Abstand von 27 mm zur Entladungszone hat das Co-Polymer eine maximale Schichtabscheiderate. Eine weitere Reduzierung des Abstandes von 27 mm auf 7 mm führt zur Abnahme der Schichtdicke. Die weitere Erhöhung der Plasmaenergie begünstigt in diesem Bereich scheinbar Prozesse, die der Schichtabscheidung entgegenwirken. Die höhere Plasmaenergie kann zum Beispiel zur Bildung von Fragmenten mit einer niedrigeren Haftwahrscheinlichkeit (Sticking-Koeffizient) oder einem höheren Materialabtrag der entstehenden Beschichtungen führen.

Bei dem gleichen Abstand des Einspeiseorts ist die Schichtdicke des theo. Co-Polymers im Vergleich zu dem experimentell ermittelten Co-Polymer zu niedrigeren Werten verschoben. Dass bedeutet, die Aussage der vorherigen Kapitel, dass die Co-Polymerisation die Schichtabscheidung beeinträchtigt, ist bei allen Einspeiseorten mit den Abständen von 7 bis 47 mm, gültig.

Wie in den vorherigen Kapiteln diskutiert, zeigt der Vergleich der Schichtdicke von copolymerisierten und homo-polymerisierten Beschichtungen, die unter korrespondierenden Bedingungen abgeschieden wurden, dass die Schichtabscheiderate in der Reihenfolge pp HMDSO, Co-Polymer und pp Lim abnimmt. Die Aussagen aus den vorherigen Kapiteln sind somit für alle Einspeiseorte mit den Abständen von 7 bis 47 mm gültig.

Neben dem Co-Polymer führt auch bei pp Lim die Reduzierung des Abstandes von 47 mm auf 27 mm zu einer Zunahme der Schichtdicke. Die maximale Schichtdicke wird ebenfalls bei einem Abstand von 27 mm festgestellt, während die weitere Reduzierung des Abstandes von 27 mm auf 7 mm zu einer Abnahme der Schichtdicke führt. Auch bei pp HMDSO führt die Reduzierung des Abstandes des Einspeiseortes ab 47 mm erst zu einer Zunahme und ab 17 mm zu einer Abnahme der Schichtdicke. Bei pp Lim und pp HMDSO wird für die Zunahme bzw. Abnahme der Schichtdicke in Abhängigkeit zum Einspeiseort die gleiche Erklärung wie bei dem Co-Polymer angenommen.

Bei den homo-polymerisierten Beschichtungen unterscheidet sich die Position des Einspeiseortes, bei der die maximale Schichtabscheiderate festgestellt wird. Die maximale Schichtabscheiderate wird bei pp HMDSO im Vergleich zu pp Lim bei einem niedrigeren Abstand des Einspeiseortes zur Entladungszone von 17 mm festgestellt. Das bedeutet, die

Prozesse, die zur Schichtabscheidung führen und dieser entgegenwirken, haben bei pp HMDSO und pp Lim eine unterschiedliche Abhängigkeit zum Einspeiseort und damit zu dem Verhältnis von Plasmaenergie zu Monomermenge.

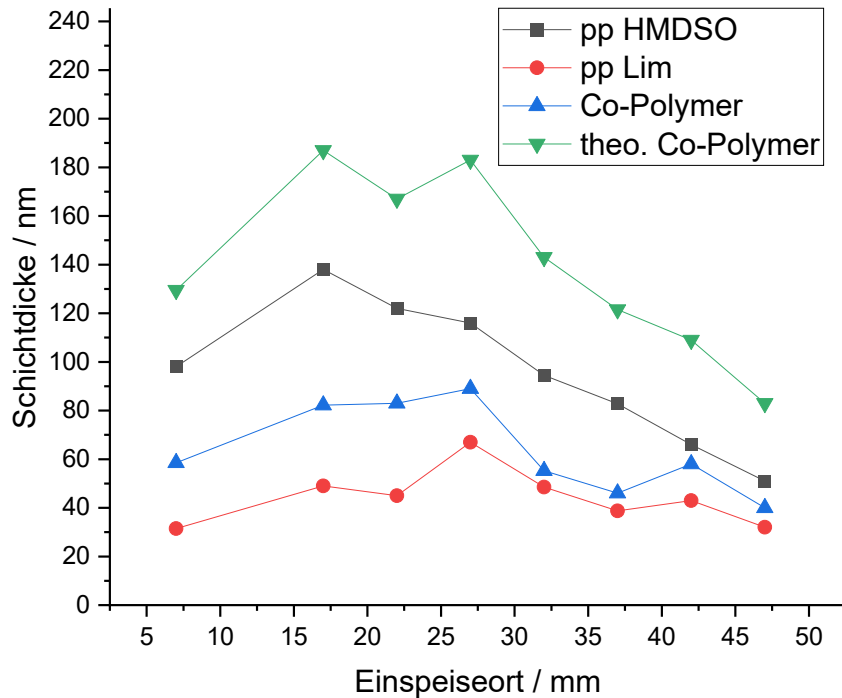


Abbildung 29. Schichtdicke bei verschiedenen Einspeiseorten der Monomere für die Homo-Polymerisation von (schwarz) HMDSO und (rot) Lim; Co-polymerisation von (blau) HMDSO und Lim und (grün) theo. Co-Polymer, berechnet aus den arithmetischen Mittel von pp HMDSO und pp Lim. Die Flussrate der Monomere betrug jeweils $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

Dies wird auch deutlich bei dem Vergleich der Änderung zwischen der maximalen und minimalen Schichtdicke bei pp Lim und pp HMDSO. Während die Differenz von der maximalen zu der minimalen Schichtdicke bei pp Lim 30 nm beträgt, wird bei pp HMDSO eine wesentlich höhere Differenz von 100 nm festgestellt. Die unterschiedliche Abhängigkeit zu dem Einspeiseort führt bei pp Lim und pp HMDSO zu einer Annäherung der Schichtabscheiderate mit steigendem Abstand des Einspeiseortes. Zur Verdeutlichung ist die Differenz der Schichtdicke von pp HMDSO und pp Lim in Abbildung 30 dargestellt. Während die Differenz der Schichtdicke von pp HMDSO und pp Lim bei dem Einspeiseort mit einem Abstand von 17 mm zur Entladungszone noch 89 nm beträgt, nimmt die Differenz der Schichtdicken bei der Erhöhung des Abstandes auf 47 mm auf 19 nm ab.

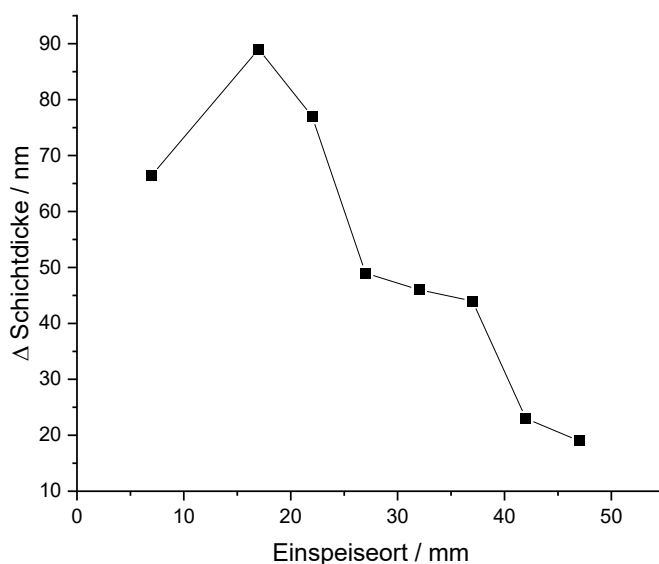


Abbildung 30. Differenz der Schichtdicke von korrespondierenden pp HMDSO und pp Lim Beschichtungen bei verschiedenen Monomer Einspeiseorten.

5.5.2 Abhängigkeit der relativen Anteile von Lim- und HMDSO-Komponenten von dem Einspeiseort

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, ob die Änderung der Schichtabscheiderate die Zusammensetzung des Co-Polymers beeinflusst. Die IR-Spektren der Beschichtungen wurden wie in Kapitel 5.2.2 semi-quantitativ ausgewertet. Es wurden die Absorptionsbande der C=O, NO₂ und CH₃ Gruppen, die durch Limonen und die Absorptionsbande der Si-O-Si und Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Gruppen, die durch HMDSO in das Co-Polymer eingebaut werden, ausgewertet.

Abbildung 31 links zeigt die semi-quantitative Auswertung der IR-Spektren des Co-Polymers. Bei Einspeiseorten mit einem niedrigen Abstand zur Entladungszone von 7 bis 27 mm, ist das CH₃/Si-O-Si und NO₂/Si-O-Si Verhältnis nahezu konstant, während das C=O/Si-O-Si Verhältnis in diesem Bereich abnimmt. Dies deutet daraufhin, dass der Erhalt von CH₃, sowie die Bildung von NO₂ und C=O, die durch das ursprüngliche Monomer Lim in das Co-Polymer eingebaut werden, eine unterschiedliche Abhängigkeit zum Einspeiseort haben. Die Erhöhung des Abstandes des Einspeiseortes von 27 mm auf 47 mm führt zum Anstieg der CH₃/Si-O-Si, NO₂/Si-O-Si Verhältnisse, welches auf einen zunehmenden Anteil von Lim-haltigen Komponenten hindeutet. Der zunehmende Anteil von Lim-haltigen Komponenten im Co-Polymer ab einem Abstand von 27 mm wird auf die Änderung der Schichtabscheiderate von HMDSO und Lim zurückgeführt. Bei einem niedrigen Abstand des Einspeiseortes ist die Schichtabscheiderate von pp HMDSO wesentlich höher als von pp Lim, während mit steigendem Abstand der Unterschied der Schichtabscheiderate abnimmt (Abbildung 30). Die

Schichtabscheiderate von pp Lim nimmt relativ betrachtet zu HMDSO zu, welches sich im Co-Polymer durch einen steigenden Lim-Anteil widerspiegelt. Es kann somit festgestellt werden, dass Lim-haltige Komponenten im Vergleich zu HMDSO-haltigen Komponenten bevorzugt bei einem niedrigen Verhältnis von Plasmaenergie zu Monomermenge in das Co-Polymer eingebaut werden.

Abbildung 31 rechts zeigt, dass die $\text{CH}_3/\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$, $\text{C=O}/\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ und $\text{NO}_2/\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$, Verhältnisse die gleichen Tendenzen wie die Limonen- und HMDSO Komponenten im Co-Polymer aufweisen. Das bedeutet, die Tendenzen stimmen für das ursprüngliche HMDSO Monomer, dessen Maß die $\text{Si}-\text{CH}_3$ Gruppen sind und das Siloxannetzwerk, dessen Maß die $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ Gruppe ist, überein.

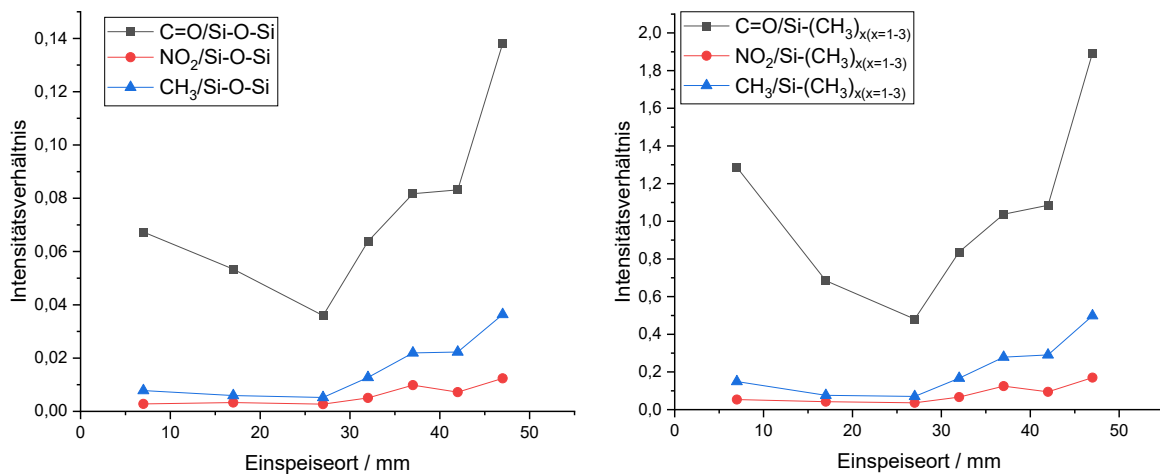


Abbildung 31. Intensitätsverhältnis der integralen Absorptionsintensität der C=O, NO₂ und CH₃ Schwingungsbanden geteilt durch die Si-O-Si (links) bzw. (Si-(CH₃)_{x(x=1-3)}) (rechts) Schwingungsbanden bei verschiedenen Monomer Einspeiseorten und einer Lim- und HMDSO-Flussraten von jeweils $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

5.5.3 Abhängigkeit des Siloxannetzwerks von dem Einspeiseort

In den folgenden Versuchen wurde die Abhängigkeit der Struktur des Siloxannetzwerks von dem Einspeiseort für das Co-Polymer untersucht. Als Referenz wurde pp HMDSO unter korrespondierenden Bedingungen mit einer HMDSO-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden. Die Analyse der Siloxannetzwerkstruktur erfolgt entsprechend der vorherigen Kapitel durch die Analyse der Si-O-Si und die $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsbanden aus den IR-Spektren der Beschichtungen.

In Abbildung 32 sind die Positionen der maximalen Absorptionsintensität der Si-O-Si Schwingungsbanden der IR-Spektren des Co-Polymers und pp HMDSO in Abhängigkeit zum Einspeiseort dargestellt. Bei pp HMDSO und dem Co-Polymer wird mit steigendem Abstand des Einspeiseortes zur Entladungszone eine Rotverschiebung der Si-O-Si Absorptionsbande festgestellt, welches auf eine zunehmende Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms

hindeutet. Bei einem niedrigen Abstand des Einspeiseortes zur Entladungszone ($< 27\text{mm}$) hat das Absorptionsmaximum der Si-O-Si Schwingungsbande bei korrespondierenden pp HMDSO und Co-Polymer Beschichtungen eine ähnliche Position. Erst bei höheren Abständen des Einspeiseortes zur Entladungszone ($> 27\text{mm}$) ist das Absorptionsmaximum der Si-O-Si Schwingungsbande bei dem Co-Polymer im Vergleich zu pp HMDSO zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das deutet daraufhin, dass das Siloxannetzwerk von pp HMDSO und dem Co-Polymer bei einem Einspeiseorten $< 27\text{ mm}$ eine ähnliche Struktur und bei einem Einspeiseorten $> 27\text{ mm}$ eine unterschiedliche Struktur hat. Das bedeutet, trotz einer konstanten Lim- und HMDSO-Flussrate wird die Struktur des Siloxannetzwerks unterschiedlich stark beeinflusst.

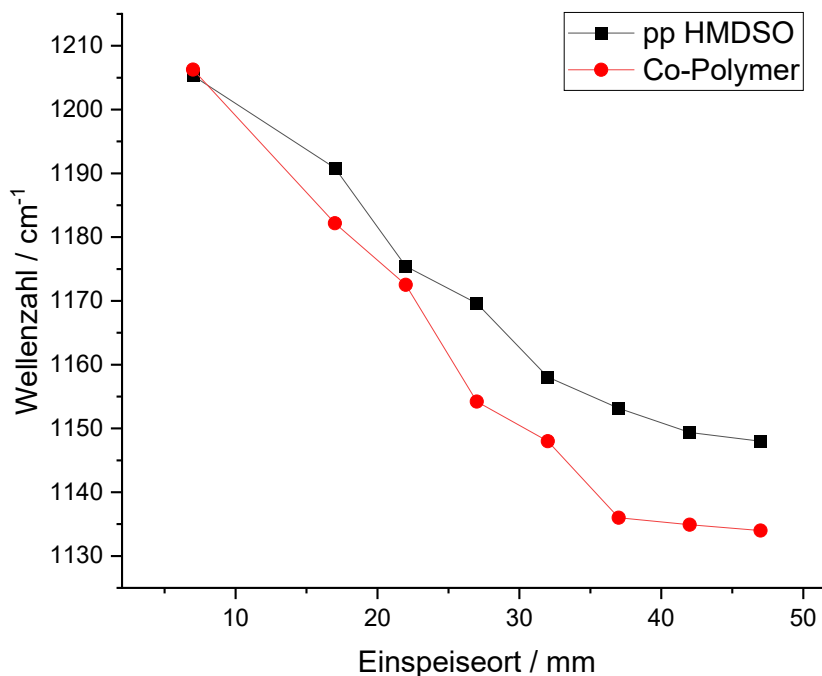


Abbildung 32. Position der maximalen IR-Absorption der Si-O-Si Schwingungsbande bei verschiedenen Monomer Einspeiseorten für pp HMDSO und dem Co-Polymer. Die Flussrate der Monomere betrug jeweils $10\text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

In Abbildung 33 sind die Positionen der maximalen Absorptionsintensität der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Schwingungsbanden der IR-Spektren des Co-Polymers und pp HMDSO in Abhängigkeit zum Einspeiseort dargestellt. Die Tendenz der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsbande stimmen mit der Rotverschiebung der Si-O-Si Schwingungsbande in Abhängigkeit zum Einspeiseort überein. Eine ähnliche Abhängigkeit kann auch bei dem Vergleich der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsbande von korrespondierenden pp HMDSO und Co-Polymer Beschichtungen festgestellt werden. Bei einem hohen Abstand des Einspeiseortes zur Entladungszone (37 bis

47 mm) ist die Differenz der Position des $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsmaximum mit 2 cm^{-1} höher als bei einem niedrigen Abstand ($<37 \text{ mm}$) mit 1 cm^{-1} .

Die Rotverschiebung der Si-O-Si und $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Absorptionsbanden mit steigendem Abstand des Einspeiseorts zur Entladungszone wird darauf zurückgeführt, dass das Verhältnis von Plasmaenergie pro Monomer abnimmt. Durch die geringere Plasmaenergie wird HMDSO voraussichtlich schwächer fragmentiert und die Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms nimmt zu. Die ähnliche Siloxannetzwerkstruktur von pp HMDSO und dem Co-Polymer wird dadurch erklärt, dass bei niedrigen Abständen des Einspeiseorts zur Entladungszone die Plasmaenergie ausreicht, um auch bei der Co-Polymerisation das HMDSO ähnlich stark zu fragmentieren, wie bei der Homo-Polymerisation. Eine weitere Erklärung wäre der geringere Anteil von Lim-Komponenten in dem Co-Polymer (Abbildung 31). Im Gegensatz dazu wird das unterschiedliche Siloxannetzwerk von pp HMDSO und dem Co-Polymer dadurch erklärt, dass Lim die Plasmaenergie ausreichend reduziert, um die Fragmentation von HMDSO entscheidend zu stören.

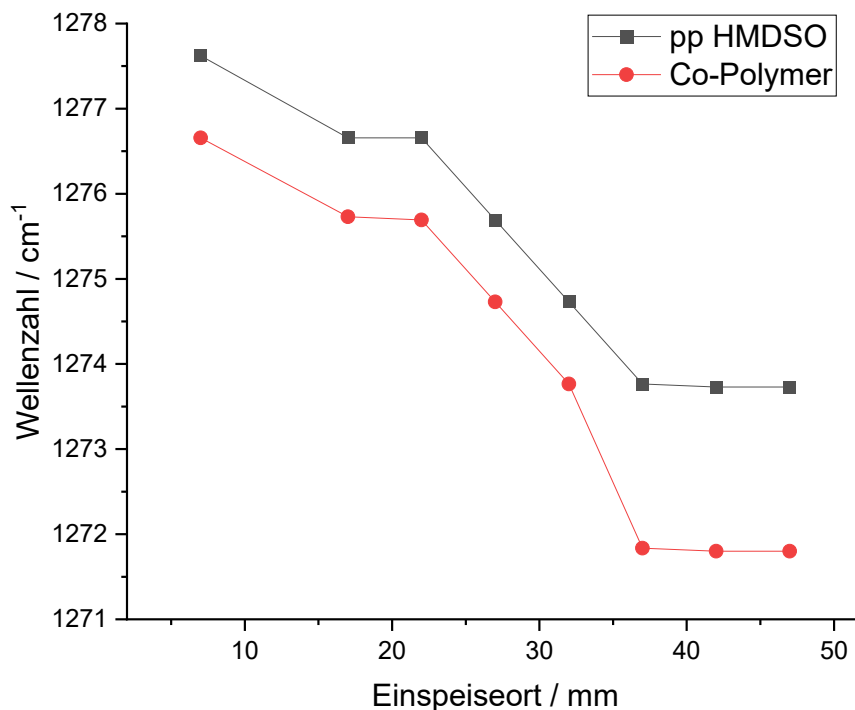


Abbildung 33. Position der maximalen IR-Absorption der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Schwingungsbande bei verschiedenen Monomer Einspeiseorten für pp HMDSO und dem Co-Polymer. Die Flussrate der Monomere betrug jeweils $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

5.5.4 Abhängigkeit der relativen Anteile von C=O, NO₂ und CH₃ von dem Einspeiseort

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, wie die Bildung von C=O, NO₂ und CH₃ bei der Co-Polymerisation von dem Einspeiseort abhängt.

In Abbildung 34 sind die Intensitätsverhältnisse der C=O/CH₃ und NO₂/CH₃ Gruppen in Abhängigkeit zum Einspeiseort dargestellt. Das Verhältnis C=O/CH₃ nimmt mit steigendem Abstand des Einspeiseortes zur Entladungszone ab, welches eine schwächere Oxidation der Lim-Komponenten im Co-Polymer entspricht. Das niedrige C=O/CH₃ Intensitätsverhältnis bei hohen Abständen des Einspeiseortes zur Entladungszone deutet daraufhin, dass ein niedriges Verhältnis von Plasmaenergie pro Monomer die Oxidation und Bildung von C=O Gruppen benachteiligt. Die vorherigen Ergebnisse werden hierdurch bestätigt, da auch bei steigender Monomer-Flussrate das Verhältnis von Plasmaenergie pro Monomer und das C=O/CH₃ Intensitätsverhältnis abgenommen hat.

Das NO₂/CH₃ Intensitätsverhältnis nimmt mit steigendem Abstand des Einspeiseortes zur Entladungszone hingegen nicht ab. Dies wird erneut dadurch erklärt, dass die Bildungsmechanismen der NO₂ und C=O Gruppen unterschiedlich sind. Bei einem mittleren Abstand des Einspeiseortes zur Entladungszone von 17 und 27 mm nimmt das NO₂/CH₃ Intensitätsverhältnis einen maximalen Wert an, während bei einem niedrigen Abstand von 7 mm und bei einem höheren Abstand von 32 bis 47 mm ein niedrigeres NO₂/CH₃ Verhältnis festgestellt wird. Dies deutet daraufhin, dass die Bildung von NO₂ Gruppen nicht ausschließlich von dem Verhältnis von Plasmaenergie zur Monomermenge abhängt.

Die Bildung von NO₂ Gruppen kann zum Beispiel dadurch beeinflusst werden, dass bei einem geringen Abstand zur Entladungszone der Plasmaenergieeintrag in dem Monomer und der entstehenden Beschichtung höher ist. Dies kann zu einem höheren Abbau und einer höheren Zersetzung von NO₂ Gruppen führen als bei hohen Abständen des Einspeiseortes zur Entladungszone. Außerdem kann die Bildung von dem Ionisationsgas beeinflusst werden, welches bei Verwendung von Druckluft im Plasma verschiedene Stickoxide, Stickstoff und Sauerstoff Spezies enthält. In [144] wurde gezeigt, dass die Zusammensetzung des Ionisationsgas von dem Abstand zur Entladungszone abhängt. Der Einspeiseort kann somit die Zusammensetzung des Ionisationsgases ändern, welches vor- oder nachteilhaft für Bildung von NO₂ sein kann. Um die Bildung von NO₂ und C=O Gruppen gezielter steuern zu können, wurde der Bildungsmechanismus in Kapitel 5.10 detaillierter analysiert.

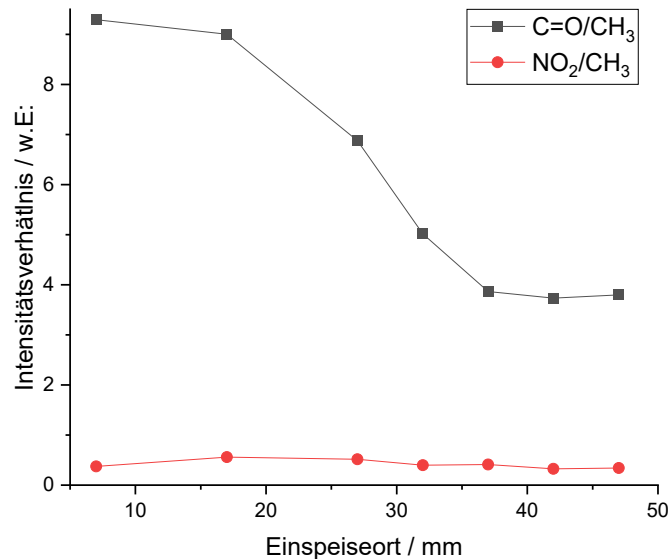


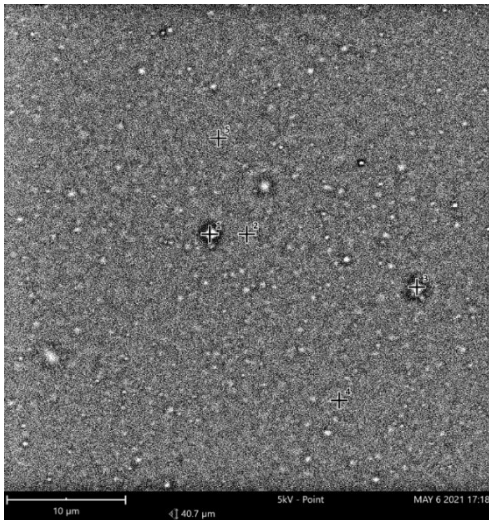
Abbildung 34. Intensitätsverhältnis der integralen IR-Absorption der C=O, NO₂ und CH₃ Schwingungsbande bei verschiedenen Einspeiseorten mit einer Lim- und HMDSO-Flussrate von jeweils von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

5.6 Untersuchungen zur Schichthomogenität und Anbindung von Lim und HMDSO-Fragmenten

In den vorherigen Versuchen wurde gezeigt, dass bei Co-Polymerisation von HMDSO und Lim die Einspeisung des organischen Monomers zu einer Zunahme der Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms führt. Die Ergebnisse deuten auf einen deutlichen Einfluss der HMDSO-Retention hin, während die C-Inkorporation von kohlenstoffhaltigen Fragmenten bei der Ausbildung von Si-C Bindungen eine untergeordnete Bedeutung hat. Die untergeordnete Bedeutung der C-Inkorporation könnte durch eine Block-Co-Polymer Anordnung von Lim und HMDSO erklärt werden. In diesem Kapitel wurde Schichthomogenität des Co-Polymers mittels elektronenmikroskopischen Aufnahmen und EDX-Punktanalysen untersucht. Abbildung 35 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des Plasma Co-Polymers im Materialkontrast. In der gesamten Aufnahme sind runde Strukturen mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ zu erkennen, die heller erscheinen als die restliche Beschichtung. Im Materialkontrast deuten diese Bereiche auf einen höheren Anteil an schweren Elementen hin. Bei dem Co-Polymeren würde dies einen höheren Si-Anteil bedeuten.

Zur Charakterisierung der runden Strukturen wurde an 5 verschiedenen Positionen EDX-Punktanalysen durchgeführt. Bei den Positionen 1 und 3 sind runde Strukturen vorhanden. Diese weisen einen um 5 bis 7 at.-% niedrigeren Kohlenstoffgehalt, im Vergleich zu den Positionen 2,4 und 5, in denen runde Strukturen vorhanden sind. Der Vergleich der XPS-Analyse der chemischen Zusammensetzung von pp Lim, pp HMDSO und Co-Polymer zeigte, dass ein niedriger Kohlenstoffgehalt auf einen niedrigen Lim-Anteil hindeutet. Die unterschiedliche Zusammensetzung der runden Strukturen und der restlichen Beschichtung

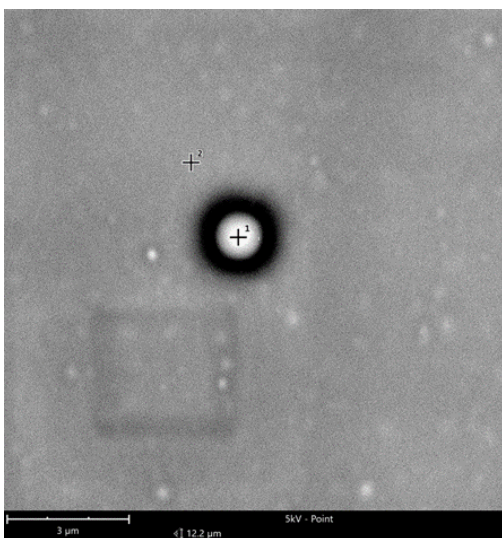
deuten darauf hin, dass Lim und HMDSO in dem Co-Polymer inhomogen verteilt sind. Zudem kann der höhere Sauerstoffgehalt durch eine stärkere Oxidation von HMDSO und Lim-haltigen Spezies erklärt werden. Die inhomogene Verteilung von Lim und HMDSO bedeutet in Anlehnung an die klassische Einordnung von Co-Polymeren eine Block-Co-Polymer ähnliche Struktur hin.



Position	Chemische Zusammensetzung at.-%		
	Si	O	C
1 (Partikel)	18	49	32
2 (Matrix)	18	40	42
3 Partikel)	17	48	35
4 (Matrix)	18	42	40
5 (Matrix)	18	42	40

Abbildung 35. Links REM-Aufnahme im Materialkontrast und links EDX-Punktanalysen des Co-Polymers das mit einer Lim- und HMDSO-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden wurde.

Abbildung 36 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des Co-Polymers im Materialkontrast bei einer höheren Vergrößerung. Die EDX-Punktanalyse bestätigt die vorherige Messung. Der Vergleich der EDX-Punktanalyse von runder Struktur und der restlichen Beschichtung zeigt durch den unterschiedlichen Kohlenstoffgehalt von 10 % ebenfalls einen signifikanten Unterscheid an.



Position	Chemische Zusammensetzung at.-%		
	Si	O	C
1 Partikel)	18	49	32
2 (Matrix)	18	40	42

Abbildung 36. Links Hohe Vergrößerung der REM-Aufnahme im Materialkontrast und links EDX-Punktanalysen des Co-Polymers das mit einer Lim- und HMDSO-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden wurde.

5.7 Rekombination von Lim- und HMDSO-Fragmenten

In dem folgenden Kapitel wurden weitere Versuche zur Untersuchung der Rekombination von Lim und HMDSO bei der Plasma Co-Polymerisation durchgeführt. Hierfür wurden Beschichtungen unter Verwendung von Lim mit zwei unterschiedlichen siliziumhaltigen Monomeren abgeschieden. Als siliziumhaltiges Monomer wurde HMDSO und TEOS eingesetzt. Durch die unterschiedlichen chemischen Strukturen der siliziumhaltigen Monomere wird die Rekombination mit Lim gezielt beeinflusst. Durch den Vergleich der Beschichtungen kann hierdurch auf die Rekombination von siliziumhaltigen und organischen Monomeren zurückgeschlossen werden. Die Rekombination von Lim mit dem siliziumhaltigen Monomeren kann über die C, O und Si-Atome erfolgen.

In Abbildung 37 sind die IR-Spektren der Beschichtung dargestellt, die unter korrespondierenden Bedingungen mit der Monomermischung HMDSO und Lim (Co-Polymer_HMDSO+Lim), TEOS und Lim (Co-Polymer_TEOS+Lim) und TEOS (pp TEOS) abgeschieden wurden. Die Absorptionsbanden der IR-Spektren der Beschichtung Co-Polymer_HMDSO+Lim und Co-Polymer_TEOS+Lim werden im Bereich von 1282 bis 1730 cm^{-1} wie in den vorherigen Analysen den charakteristischen Gruppen zugeordnet. Beim Co-Polymer_HMDSO+Lim ist im Vergleich zum Co-Polymer_TEOS+Lim die Si-O-Si Absorptionsbande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies deutet beim Co-Polymer_HMDSO+Lim auf eine höhere Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms hin. Dies wird dadurch erklärt, dass die höhere Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms des Monomer HMDSO im Vergleich zu TEOS in der Beschichtung wiedergespiegelt wird. Dies wird ebenfalls durch die Absorptionsbande der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_{x(x=1-3)}$ Gruppe bei 1277 cm^{-1} erkenntlich, welche bei Verwendung von TEOS nicht vorhanden ist.

Beim Co-Polymer_TEOS+Lim ist eine Absorptionsbande bei 958 cm^{-1} vorhanden, welche der C-H Schaukelschwingung von Si-O-CH₂ Gruppen zugeordnet werden kann [120]. Im IR-Spektrum Co-Polymer_HMDSO+Lim wird bei dieser Position lediglich eine geringe Absorptionsintensität festgestellt. Diese wird der Absorptionsbande der Si-OH Gruppe zugeordnet, welche bei einer Wellenzahl von 920 cm^{-1} zentriert ist. Da bei der Absorptionsbande der Si-O-CH₂ Gruppe bei 958 cm^{-1} keine Schulter angedeutet ist, kann angenommen werden, dass in der Beschichtung Co-Polymer_HMDSO+Lim nahezu keine Si-O-CH₂ Gruppen enthalten sind. Dementsprechend hat bei der Plasma Co Polymerisation von HMDSO und Lim, die Rekombination der organischen Komponenten mit dem Sauerstoff der Si-O Gruppe eine untergeordnete Bedeutung. Dies bestätigt die vorherige Annahme, dass

bei der Co-Polymerisation von HMDSO und Lim, nicht die Inkorporation von Lim-haltigen Komponenten in das Siloxannetzwerk, sondern die HMDSO-Retention die Rotverschiebung der Si-O-Si Absorptionsbande verursacht.

Auch bei dem IR-Spektrum pp TEOS sind Si-O-CH₂ Gruppen vorhanden, welches durch die Absorptionsbande bei 958 cm⁻¹ angenommen wird. Im Vergleich zu dem IR-Spektrum Co-Polymer TEOS + Lim hat die Schwingungsbande eine geringere Absorptionsintensität. Dies wird dadurch erklärt, dass beim Co-Polymer TEOS + Lim Lim-haltigen Fragmenten in das Siloxannetzwerk eingebaut werden. Die Co-Polymerisation von TEOS und Lim zeigt, dass auch die Inkorporation von Lim-Fragmenten zu einer Rotverschiebung der Si-O-Si Absorptionsbande führen kann.

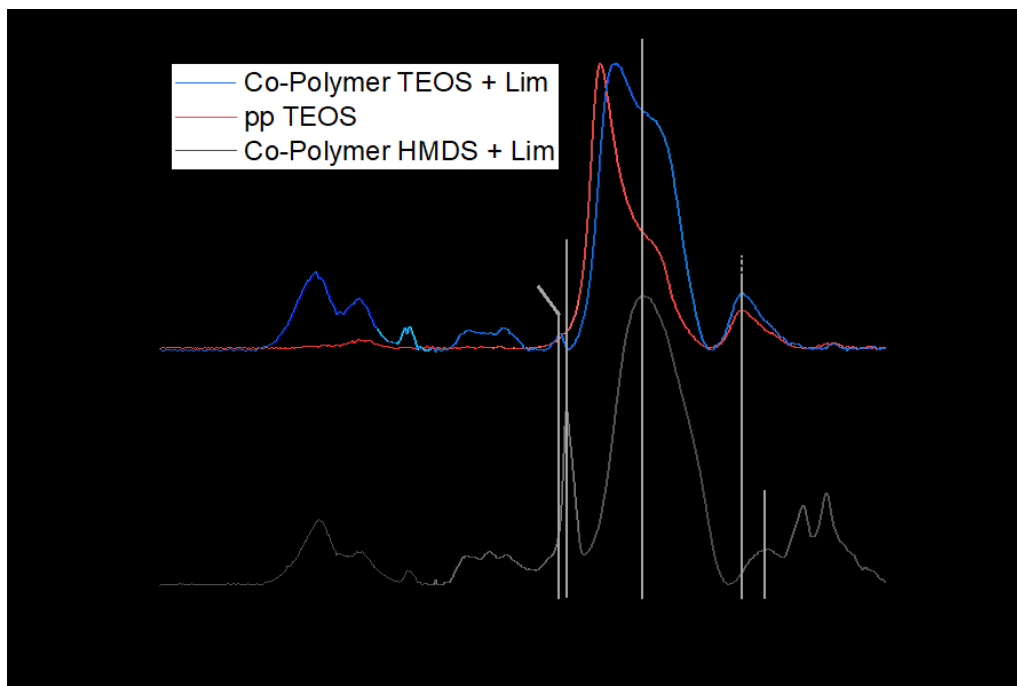


Abbildung 37. IR-Spektrum der Beschichtung die durch Plasma Co-Polymerisation von (schwarz) HMDSO und Lim, (blau) TEOS und Lim und (rot) TEOS mit einer Monomer-Flussrate von jeweils 10 g · h⁻¹. Abgeschieden wurde.

5.8 Co-Polymerisation mit thermisch instabilen Molekülen

Während in den vorherigen Kapiteln die Einspeisung unter Verwendung eines Trägergases und der separaten Verdampfung des organischen und siliziumorganischen Monomers erfolgte, wird in den folgenden Kapiteln ein weiteres Einspeisekonzept untersucht. Hierbei wurde das organische Monomer mit einem Nebulizer als flüssigtröpfchen in das Plasma eingesprüht. Dies hat den Vorteil, dass auch thermisch instabile Moleküle, die üblicherweise nicht in die Gasphase überführt werden können, wie z.B. Acrylsäure, eingesetzt werden können. Dadurch

steht eine viel größere Auswahl an Monomeren zur Verfügung als bei der gasförmigen Einspeisung.

In Abbildung 38 sind die Einspeisung von flüssiger Acrylsäure mit einem Nebulizer und die gasförmige Zuleitung von HMDSO dargestellt. Die Acrylsäure wurde mit einer Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ und Stickstoff als Trägergas mit einer Flussrate von $2 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ eingesprüht. Die HMDSO-Flussrate betrug ebenfalls $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

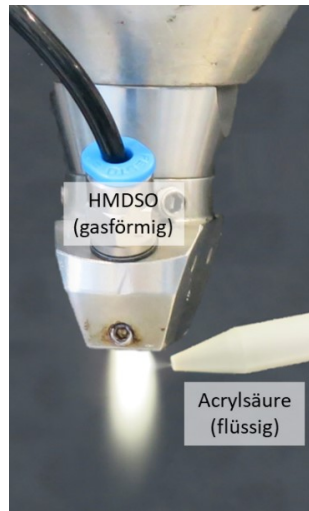


Abbildung 38. Versuchsaufbau der Einspeisung von Acrylsäure mit einem Nebulizer und Gaszuleitung von HMDSO in das relaxierende Plasma eines APPJ.

Die erhaltene Beschichtung wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht, um zu verstehen, ob beide Monomere in die Beschichtung eingebaut werden. In Abbildung 39 ist das IR-Spektrum der Beschichtung dargestellt. Zum Vergleich sind IR-Spektren von Beschichtungen gegenübergestellt, die unter korrespondierenden Bedingungen, aber bei einer einzelnen Einspeisung der Monomere HMDSO bzw. Acrylsäure abgeschieden wurden.

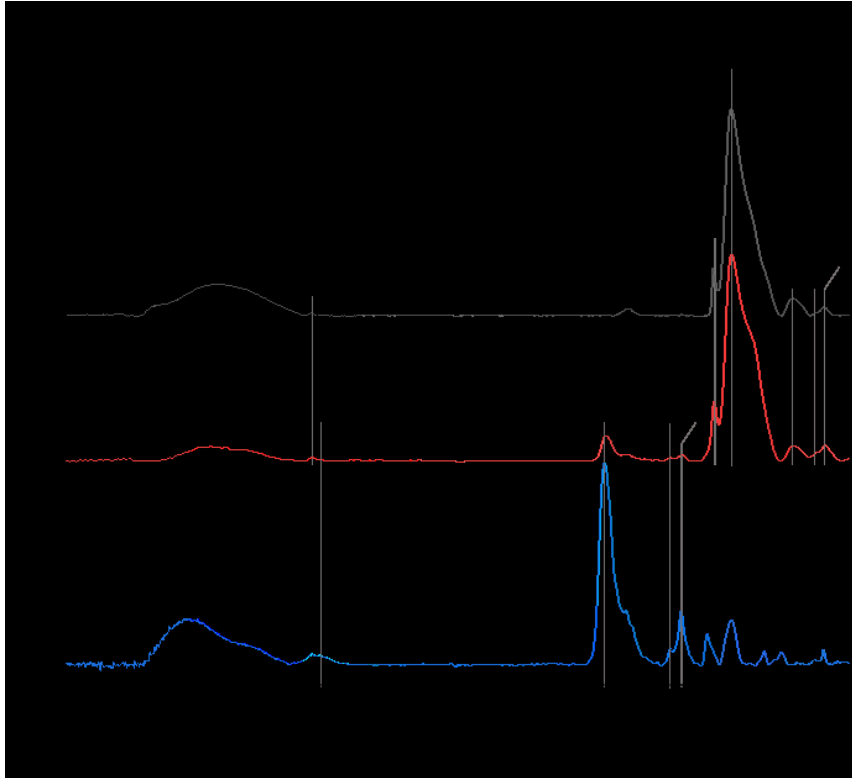


Abbildung 39. Normiertes IR-Spektrum von pp HMDSO, pp Acrylsäure und pp HMDSO + Acrylsäure.

In dem IR-Spektrum (a) pp Acrylsäure können die $\text{CH}_{2/3}$, $\text{C}=\text{O}$ den charakteristischen Absorptionsbanden entsprechend der vorherigen Auswertungen zugeordnet werden. Der Vergleich der beiden IR-Spektren der Homo-polymerisierten Beschichtungen mit dem IR-Spektrum dem IR-Spektrum der co-polymerisierten Beschichtung (b) pp HMDSO + Acrylsäure zeigt, dass bei der simultanen Abscheidung beider Monomere die charakteristischen Absorptionsbanden von pp Acrylsäure und pp HMDSO enthalten sind. In der Beschichtung (b) pp HMDSO + Acrylsäure werden die Absorptionsbanden der $\text{C}=\text{O}$ und CH und CH_3 Gruppen der pp Acrylsäure und die $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ und $\text{Si}-\text{CH}_3$ Gruppen können unter anderem pp HMDSO zugeordnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die simultane Abscheidung von zwei Monomeren mit verschiedenen Aggregatzuständen zu einer Beschichtung führt, in der organische und siliziumhaltige Komponenten enthalten sind.

Um die Homogenität des Co-Polymers zu untersuchen, wurde die Beschichtung auf einen aluminisierten Si-Wafer abgeschieden und mittels REM analysiert. In der REM-Aufnahme (Abbildung 40) sind runde Strukturen mit einem Durchmesser von 10 bis 200 μm zu erkennen, die dunkler erscheinen als die restliche Oberfläche. Die Bildung der runden Strukturen wird auf das Einsprühen einer Flüssigkeit zurückgeführt, da diese bei Verwendung von gasförmigen organischen und siliziumhaltigen Monomeren nicht in den Beschichtungen

nachgewiesen wurden (vgl. Abbildung 35). EDX-Punktanalysen der unterschiedlichen erscheinenden Farbkontraste war aufgrund einer zu geringen Schichtdicke nicht aussagekräftig, da hierdurch die Signalintensität des Si-Al-Wafers zu hoch war.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch bei der Einspeisung eines flüssigen Monomers eine Beschichtung mit organischen und siliziumhaltigen Komponenten erzeugt werden kann. Die REM und IR-Untersuchungen deuten darauf hin, dass beide Monomere separat in der Beschichtung vorliegen und nicht miteinander reagieren. Der Vorteil der größeren Monomer Auswahl beim Einsprühen einer Flüssigkeit, steht einer inhomogenen Verteilung und geringeren Verknüpfung der beiden Monomere gegenüber. Die Co-Polymerisation von gasförmigen Monomeren scheint hierdurch von Vorteil zu sein und wurde im Folgenden weiter untersucht.

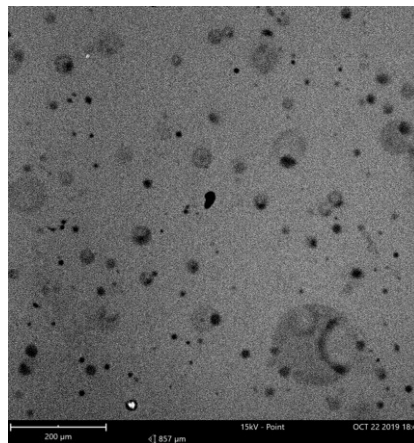


Abbildung 40. REM-Aufnahme im Topographiekontrast der Beschichtung die unter Verwendung von Acrylsäure und HMDSO abgeschieden wurde.

5.9 Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von NO_2 und $\text{C}=\text{O}$ Gruppen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass NO_2 und $\text{C}=\text{O}$ Gruppen in den Co-Polymeren enthalten sind, welche durch das Monomer Limonen eingebaut werden. Die Abhängigkeit des relativen Anteils von NO_2 und $\text{C}=\text{O}$ Gruppen von der Monomer-Flussrate und dem Einspeiseort der Monomere unterscheidet sich. Um die Abhängigkeit der Bildung von NO_2 und $\text{C}=\text{O}$ Gruppe besser zu verstehen, wurde der Bildungsmechanismus der beiden funktionellen Gruppen untersucht. Die Untersuchungen wurden an homo-polymerisierten Beschichtungen durchgeführt. Hierdurch wird die Anzahl der reaktiven Komponenten reduziert und die Faktoren, die die Bildung von NO_2 und $\text{C}=\text{O}$ beeinflussen, können isoliert betrachtet werden.

5.9.1 Untersuchungen zum Einbau von Sauerstoff und Stickstoff in die Beschichtung

Die folgenden Versuche wurden durchgeführt, um zu verstehen, ob der Einbau von Sauerstoff und Stickstoff seine Herkunft im Ionisationsgase und/oder in den umgebenden atmosphärischen Gasen hat. Dies ist gleichbedeutend mit der Frage, ob der Einbau durch in- oder post-Plasma erfolgt. In Abbildung 41 sind die zwei theoretischen Reaktionswege schematisch dargestellt, die bei Verwendung von Druckluft als Ionisationsgas und Lim als Monomer zum Einbau von sauerstoff- und stickstoffhaltigen-Gruppen in der Beschichtung führen können. In vorherigen Studien konnte mittels OES-Analysen beim hier verwendeten APPJ gezeigt werden, dass bei Verwendung von Druckluft als Ionisationsgas angeregte Stickstoff-, Sauerstoff-Spezies und Stickoxide im Plasma enthalten sind [48].

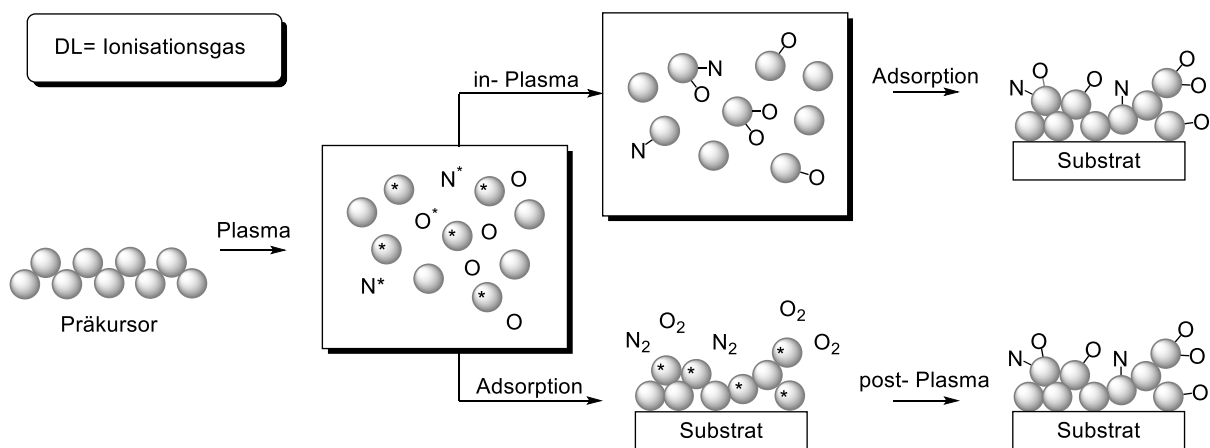


Abbildung 41. Schematische Darstellung des Einbaus von Sauerstoff und Stickstoff durch in-Plasma und post-Plasma Reaktionen bei der Plasma Polymerisation von organischen Monomer und der Verwendung von Druckluft als Ionisationsgas.

Der Energieeintrag der Plasmaspezies in das Monomer führt zur Bildung von Fragmenten. Bei in-Plasma Reaktionen wird eine Verbindung zwischen einer reaktiven Gasspezies und einem Fragment im Plasma erzeugt, welches anschließend in die Beschichtung eingebaut wird. Bei post-Plasma Reaktionen werden die reaktiven Fragmente zuerst auf das Substrat abgeschieden. Nach der Abscheidung sind weiterhin reaktive Spezies in der Beschichtung vorhanden, die zum Einbau von Sauerstoff oder Stickstoff aus der Atmosphäre führen können. Bei Luftsauerstoff kann dies durch einen Bolland ähnlichen Mechanismus erfolgen, während molekularer Stickstoff beispielsweise durch Carben-ähnlichen, reaktiven Gruppen eingebaut werden kann [62,145].

OES-Analysen, die bei Verwendung von Stickstoff als Ionisationsgas durchgeführt wurden, zeigten, dass nur reaktive Stickstoffspezies im Plasma enthalten sind, sodass der Anteil an Luftsauerstoff, der aus der Atmosphäre ins Plasma diffundiert, als gering angenommen werden kann [48].

Die Reaktionswege, die bei Verwendung von Stickstoff als Ionisationsgas theoretisch zum Einbau von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Gruppen führen, sind schematisch in Abbildung 42 dargestellt.

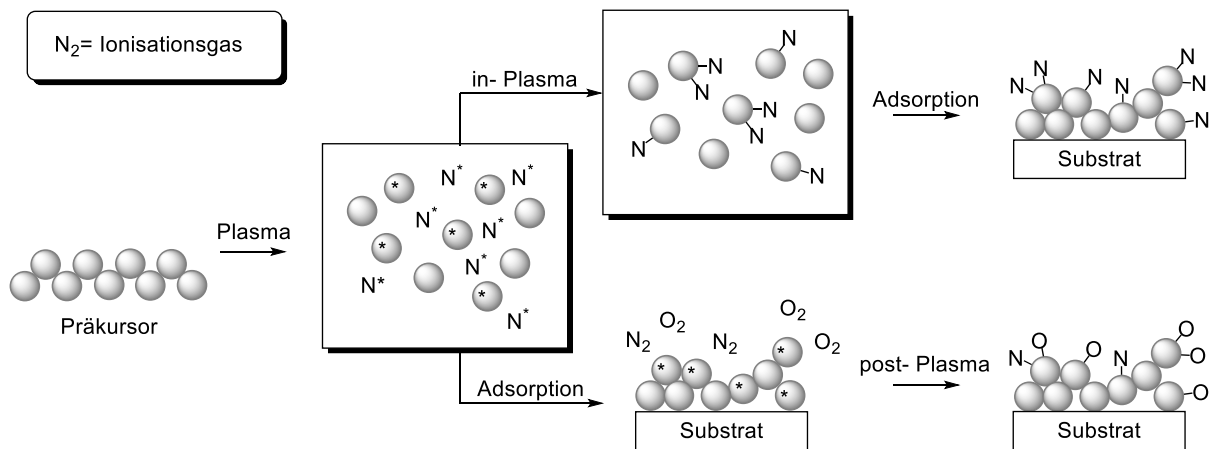


Abbildung 42. Schematische Darstellung des Einbaus von Sauerstoff bzw. Stickstoff durch in-Plasma und post-Plasma Reaktionen bei der Plasma Polymerisation von organischen Monomere und der Verwendung von Stickstoff als Ionisationsgas.

Das Reaktionsschema verdeutlicht, dass bei Verwendung von Stickstoff als Ionisationsgas, stickstoffhaltige Gruppen durch in-Plasma und post-Plasma Reaktionen gebildet werden können. Da keine Sauerstoffspezies im Plasma enthalten sind, werden durch in-Plasma Reaktionen keine sauerstoffhaltigen Gruppen in die Beschichtung eingebaut. Dies ist nur möglich durch post-Plasma Reaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff aus der Atmosphäre. Der Sauerstoffgehalt in der Beschichtung ist somit ein Nachweis und Maß für den Anteil von post-Plasma Reaktionen, wenn N₂ das Ionisationsgas ist

In Tabelle 4 ist die XPS-Analyse der chemischen Zusammensetzung der Beschichtungen zusammengefasst, die unter Verwendung des Monomers Limonen und dem Ionisationsgas Stickstoff (pp Lim N₂) bzw. Druckluft (pp Lim) abgeschieden wurden.

Tabelle 4. XPS Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung von pp Lim und pp Lim N₂.

Beschichtung	XPS chemische Zusammensetzung			
	at.-%			
	Kohlenstoff	Sauerstoff	Silizium	Stickstoff

pp lim	71,2	27,1	0,2	1,6
pp lim N ₂	70,2	23,2	0,1	6,6

Der Kohlenstoffgehalt von pp Lim mit 71 at.-% ist nahezu identisch mit pp Lim N₂ mit 70 at.-% und auch der Sauerstoffgehalt unterscheidet sich nur um 4 at.-%. Dies ist ein Indiz, dass die Oxidationsprozesse und der Einbau von Sauerstoff in beiden Beschichtungen ähnlich sind. Während für pp Lim der Einbau von Sauerstoff durch in-Plasma und post-Plasma Reaktionen erfolgen kann, sind bei pp Lim N₂ hauptsächlich post-Plasma Reaktionen möglich. Der ähnliche Sauerstoffgehalt in beiden Beschichtungen deutet daraufhin, dass auch bei der Plasmapolymersation mit Druckluft als Ionisationsgas, ein erheblicher Anteil des Sauerstoffs durch post-Plasma Reaktionen und nur ein kleiner Anteil durch in-Plasma Reaktionen eingebaut werden.

Der Stickstoffanteil ist bei pp Lim N₂ um 5 at.-% höher als bei pp Lim. Auch hier kann angenommen werden, dass der geringe Unterschied darauf zurückzuführen ist, dass der Einbau von Stickstoff in beiden Beschichtungen auf dem gleichen Reaktionsweg erfolgt. Der geringere Stickstoffanteil bei pp Lim kann dadurch erklärt werden, dass bei Verwendung von Druckluft als Ionisationsgas, die Stickstoffkonzentration im Plasma niedriger ist. Dies ist ein Indiz, dass der Einbau von Stickstoff in die Beschichtungen bei pp Lim und pp Lim N₂ hauptsächlich durch in-Plasma Reaktionen erfolgt.

5.9.2 Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von sauerstoff- und stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen

Im Folgenden wird der Einbau von Stickstoff und Sauerstoff detaillierter untersucht, indem der Bildungsmechanismus der verschiedenen sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gruppen anhand der hochaufgelösten XPS-Spektren der Beschichtungen untersucht wird.

5.9.2.1 Bildung von sauerstoffhaltigen Kohlenstoffgruppen

Zuerst werden die sauerstoffhaltigen Kohlenstoffgruppen von pp Lim und pp Lim N₂, anhand der in Abbildung 43 gezeigten hochaufgelöste XPS C 1s Spektren, diskutiert. Der Einbau von Sauerstoff durch in- und post-Plasma Reaktionen ist in Abbildung 41 und 42 dargestellt und auch für die Bildung von sauerstoffhaltigen Kohlenstoffgruppen gültig.

In beiden Spektren kann das Signal bei einer Bindungsenergie von 286,5 eV zu C-O, bei 287,7 eV zu O-C-O bzw. C=O und bei 288,7 eV zu COOR Gruppen zugeordnet werden, welche durch den Einbau von Sauerstoff in der Beschichtung gebildet werden. Neben den

sauerstoffhaltigen Kohlenstoffgruppen sind aliphatische C-C und C-H Bindungen bei einer Bindungsenergie von 285,0 eV vorhanden. Diese Gruppen werden durch den Erhalt des ursprünglichen Monomer Limonen oder nicht oxidierenden chemischen Reaktionen in die Beschichtung eingebaut.

Der Vergleich der Detailspektren zeigt bei pp Lim und pp Lim N₂ eine hohe Ähnlichkeit. Das bedeutet, die unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Kohlenstoff Gruppen sind in beiden Beschichtungen in einem ähnlichen Anteil vorhanden. Bei der Abscheidung von pp Lim N₂ sind hauptsächlich post-Plasma Reaktionen zum Einbau von Sauerstoff möglich. Die qualitative und quantitative Ähnlichkeit der C 1s-Detailspektren deutet darauf hin, dass die sauerstoffhaltigen Kohlenstoff Gruppen durch einen ähnlichen Bildungsmechanismus, also durch post-Plasma Reaktionen gebildet werden. Dies scheint auch dann zu gelten, wenn Druckluft als Ionisationsgas verwendet wird.

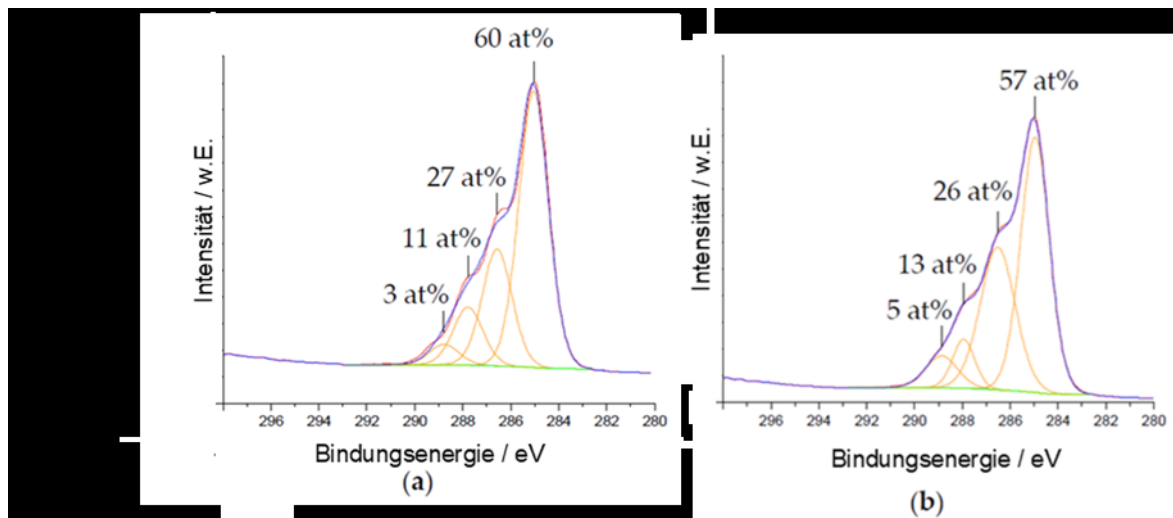


Abbildung 43. C 1s hochaufgelöstes XPS Spektrum und die prozentuale Verteilung der unterschiedlichen Bindungsenergien von pp Lim (Lim Flussrate von 10 g · h⁻¹) welche unter Verwendung von (a) Druckluft (b) Stickstoff als Ionisationsgase abgeschieden wurden.

5.9.2.2 Bildung von stickstoffhaltigen Gruppen

In den folgenden Versuchen werden die Stickstoffgruppen von pp Lim und pp Lim N₂ diskutiert. Der Einbau von Stickstoff durch in- und post-Plasma Reaktionen ist in Abbildung 41 und 42 dargestellt. Diese beiden Reaktionswege sind für die Erzeugung von niedrigoxidierte Stickstoffgruppen wie z.B. Amiden, Nitrilen, Aminen etc. gültig. Für oxidierte Stickstoffgruppen wie NO₂ und NO₃ Gruppen ist ein weiterer Reaktionsweg möglich.

In Abbildung 44 sind die drei Reaktionswege dargestellt, die theoretisch zur Bildung von NO₂ Gruppen führen können. Die Bildung von NO₂ Gruppen kann durch die bereits vorgestellten

in-Plasma (A) und post-Plasma Reaktion (B) erfolgen. Zudem ist eine Kombination beider Reaktionstypen (C) möglich, indem Stickstoff durch eine in-Plasma Reaktion in die Beschichtung eingebaut wird und anschließend durch post-Plasma Reaktion eine NO₂ Gruppe bildet. OES Analysen des relaxierenden Plasmas eines APPJ zeigten, dass Stickoxide nur bei Verwendung von Druckluft und nicht Stickstoff vorhanden sind [48]. Das bedeutet, die in-Plasma Reaktion von Stickoxiden mit reaktiven Spezies (A) kann nur bei Verwendung von Druckluft stattfinden. Die post-Plasma (B) und die Kombination von in-plasma und post-Plasma Reaktion (C) ist hingegen für beide Ionisationsgase möglich.

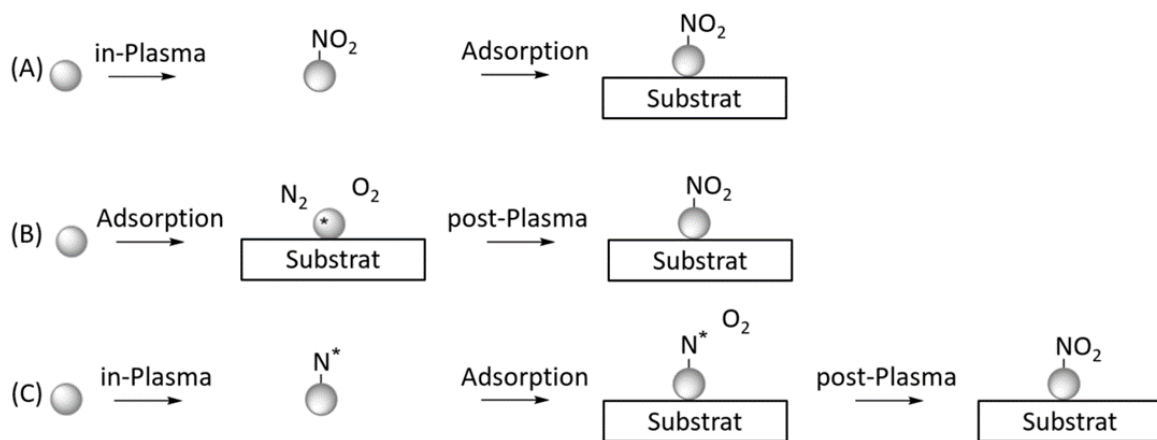


Abbildung 44. Schematische Darstellung des Einbaus von NO₂ Gruppen bei der Plasma Polymerisation von Lim. (a) Einbau durch in-Plasma Reaktion zwischen reaktiven Fragmenten und Stickoxiden (b) post-Plasma Reaktion von reaktiven Spezies in der Beschichtung mit Luftsauerstoff und Stickstoff (c) in-Plasma Reaktion von niedrig oxidierten Stickstoffgruppen, die durch eine anschließende Oxidation mit Luftsauerstoff, NO₂ Gruppen in der Beschichtung bilden.

Abbildung 45 zeigt die N 1s hochaufgelöste XPS-Detailspektren von pp Lim und pp Lim N₂. Beide Spektren von pp Lim und pp Lim N₂ weisen ein breites Signal im Bereich von 398 bis 402 eV auf. Dieser Bereich kann zahlreichen stickstoffhaltigen Gruppen wie Amid, Amin, Nitril, Imin, Oxim u.w. zugeordnet werden. Die Signale bei einer Bindungsenergie über 402 eV sind charakteristisch für stark oxidierte Stickstoffbindungen. Das Signal bei einer Bindungsenergie von 406 eV kann einer NO₂-Gruppe und bei 408 eV einer NO₃-Gruppe zugeordnet werden. Im Unterschied zum O 1s Spektrum, führt die Verwendung verschiedener Ionisationsgase zu deutlich unterschiedlichen Spektren, mit einem deutlich höheren Anteil an NO₂ und NO₃ Gruppen bei Verwendung von Druckluft. Der unterschiedliche Anteil an NO₂ und NO₃ Gruppen wird auf das Ionisationsgas zurückgeführt, welche sich bezüglich der Gaszusammensetzung und der Gastemperatur unterscheidet [144].

Zum einen kann der höhere Anteil von NO_2 und NO_3 Gruppen bei pp Lim durch die Anwesenheit von Stickoxiden erklärt werden, die hauptsächlich bei Verwendung von Druckluft vorhanden sind (Gaszusammensetzung). In diesem Fall würde die Bildung der NO_2 und NO_3 Gruppen nach dem in Abbildung 44 (a) gezeigten Reaktionsverlauf erfolgen. Zum anderen könnte durch die verschiedene Gastemperatur der Anteil an reaktive Spezies, der zur Bildung von niedrigoxidierten Stickstoffgruppen, NO_2 und NO_3 Gruppen führt, bei pp Lim und pp Lim N_2 unterschiedlich sein. In diesem Fall würde der Reaktionsverlauf wie in Abbildung 44 (b) und (c) gezeigt, durch unterschiedliche Reaktionsverläufe der reaktiven Spezies erklärt werden.

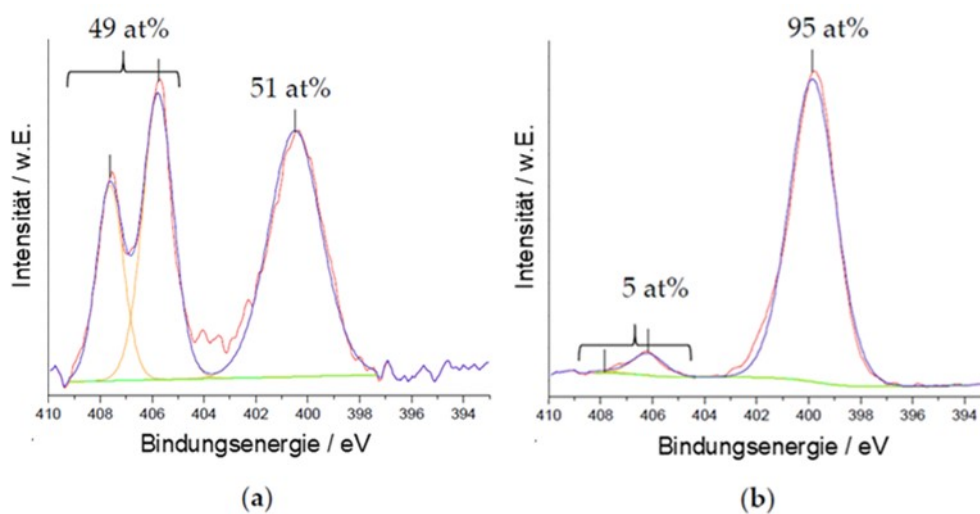


Abbildung 45. N 1s hochauflöstes XPS Spektrum und die prozentuale Verteilung der unterschiedlichen Bindungsenergien von pp Lim (Lim Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$) welche unter Verwendung von (a) Druckluft (b) Stickstoff als Ionisationsgase abgeschieden wurden.

Es wurden weitere Versuche durchgeführt, um zu verstehen, ob die Änderung der Gastemperatur oder die Anwesenheit von Stickoxid im Plasma für die Bildung der Stickstoffgruppen entscheidend ist. Durch die Änderung des Abstandes des Einspeiseorts zur Entladungszone, kann das Monomer bei verschiedenen Gastemperaturen des Plasmas eingespeist werden [144,146,147]. Durch die verschiedenen Einspeiseorte wird versucht, den Unterschied der Gastemperaturen bei Verwendung von Stickstoff und Druckluft zu kompensieren.

In Abbildung 46 sind die IR-Spektren von Beschichtungen zusammengefasst, die durch Verwendung von Druckluft bzw. Stickstoff als Ionisationsgas und Lim als Monomer und unter Änderung des Einspeiseorts abgeschieden wurden. In den IR-Spektren der Beschichtungen, die bei Verwendung von Druckluft als Ionisationsgas und den Einspeiseorten 7 mm bis 32 mm (Abbildung 46 rechts) abgeschieden wurden, sind jeweils

Absorptionsbanden vorhanden, die NO_2 und NO_3 Gruppen zugeordnet werden können. Bei den IR-Spektren von korrespondierenden Beschichtungen, die unter Verwendung von Stickstoff abgeschieden wurden, sind hingegen keine Absorptionsbanden von NO_3 Gruppen oder NO_2 Gruppen vorhanden.

Daher wird angenommen, dass die Bildung von NO_2 und NO_3 Gruppen nur in Anwesenheit von Stickoxiden durch in-Plasma Reaktionen erfolgt. Bei Verwendung von Stickstoff werden somit keine NO_2 und NO_3 Gruppen gebildet, da keine Stickoxide im Plasma enthalten sind.

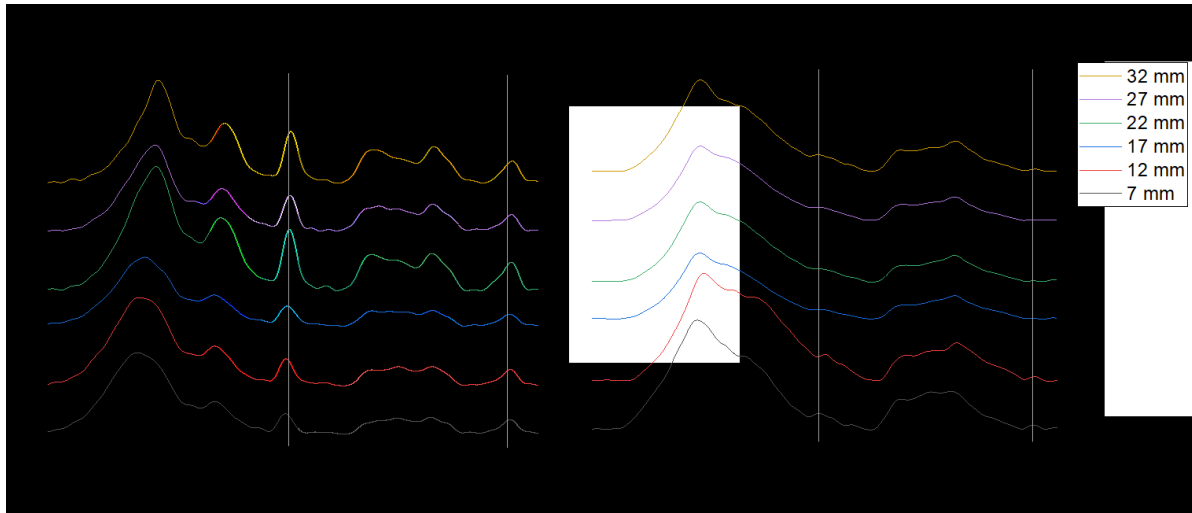


Abbildung 46. IR-Spektren von Plasma homo-polymerisiertem Lim bei verschiedenen Monomer-Einspeiseabständen (12 bis 32 mm) zur Entladungszone und Verwendung von Druckluft (rechts) und Stickstoff (links) als Ionisationsgas.

5.9.2.3 Untersuchungen zur Anbindung von $\text{NO}_{2/3}$ durch in-plasma Reaktionen mit Fragmenten des Monomers

Die Bildung von $\text{NO}_{2/3}$ wurde auf in-Plasma Reaktionen zurückgeführt, welche nur bei Anwesenheit von Stickoxiden im Plasma stattfinden. In [148] sind unterschiedliche Reaktionen beschrieben, die in der Gasphase zwischen Stickoxiden wie NO_2 und kohlenstoffhaltigen Gruppen stattfinden. Basierend auf [148] können zwei unterschiedliche in-Plasma Reaktionen zur Bildung von $\text{NO}_{2/3}$ Gruppen führen. In Abbildung 47 sind die beiden möglichen Reaktionstypen der in-Plasma Reaktionen zusammengefasst. Einerseits können Stickoxide im Plasma mit den reaktiven Zuständen von Fragmenten rekombinieren (b) oder andererseits an eine Doppelbindung addieren (a).

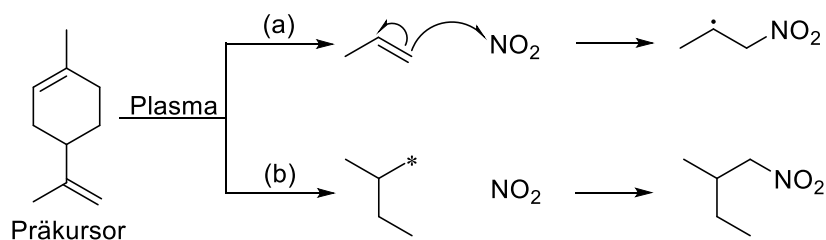


Abbildung 47. Reaktionen die zum Einbau von NO₂ durch in-Plasma-Reaktionen führen können durch (a) Addition an eine Doppelbindung; (b) Rekombination mit einem reaktiven Fragment.

Um zu verstehen, ob einer der beiden in-Plasma Reaktionen entscheidend für die Bildung von NO_{2/3} Gruppen ist, wurden Beschichtungen unter Verwendung des Monomers Cyclopentanol und dem Ionisationsgas Druckluft abgeschieden. Da Cyclopentanol im Gegensatz zu Lim keine Doppelbindungen enthält, aber ansonsten relativ ähnlich zu Lim ist, können NO₂ und NO₃ nur durch Rekombination mit reaktiven Fragmenten (Abbildung 47 (b)) und nicht durch Additionsreaktionen (Abbildung 47 (a)) gebildet werden.

In Abbildung 48 sind die IR-Spektren von Beschichtungen dargestellt, die unter Verwendung des Monomers Cyclopentanol bei einer Flussrate von 10 und 40 g · h⁻¹ und dem Ionisationsgas Druckluft abgeschieden wurden. Sowohl bei einer niedrigen als auch bei einer hohen Cyclopentanol Flussrate sind bei 1550 cm⁻¹ bzw. 1284 cm⁻¹ Absorptionsbanden im IR-Spektrum der Beschichtung vorhanden, die NO_{2/3} Gruppen zugeordnet werden können. Dementsprechend sind Doppelbindungen keine Voraussetzung für die Bildung von NO_{2/3}.

Ein einfacher Vergleich der Intensitäten der NO₂ und CH_{2/3} Absorptionsbanden zeigt den hohen relativen Anteil der NO₂ Gruppen bei pp Cyclopentanol im Vergleich zu pp Lim (Abbildung 30) bei der gleichen Flussrate. Daher wird vermutet, dass der dominante Reaktionsmechanismus die Rekombination von reaktiven Fragmenten mit Stickoxiden ist (Abbildung 47 (b)), während die Addition an Doppelbindungen eine untergeordnete Bedeutung hat (Abbildung 47 (a)).

Die beiden Monomere unterscheiden sich bezüglich der molaren Masse, welches verschiedene Verhältnisse von Plasmaenergie zu Monomermenge bedeutet und die Bildung von NO₂ Gruppen beeinflussen kann. Die molare Masse von Cyclopentanol ist mit 86 g · mol⁻¹ niedriger als von Lim mit 136 g · mol⁻¹. Dieser Unterschied wurde versucht zu kompensieren, indem das Monomer bei zwei verschiedenen Flussraten abgeschieden wurde und jeweils die Bildung von NO₂ Gruppen nachgewiesen wurden.

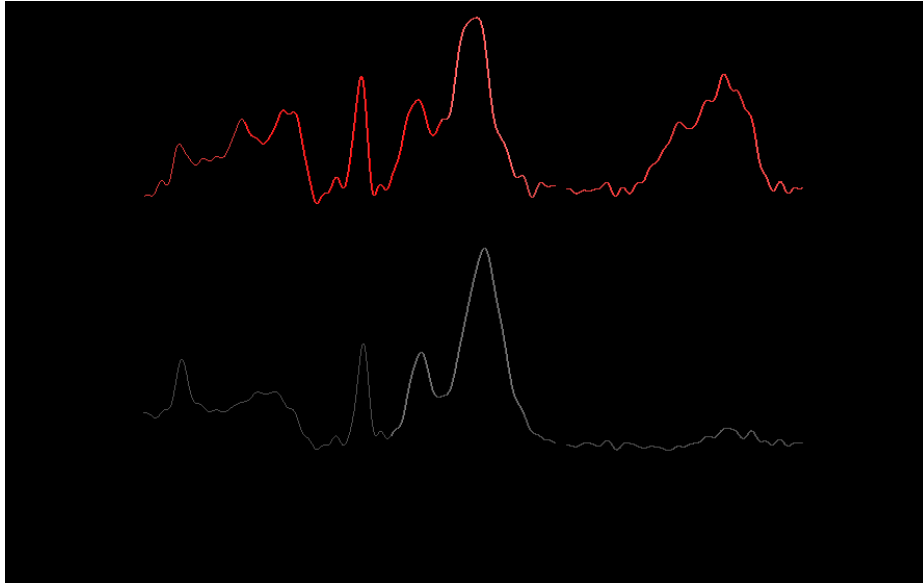


Abbildung 48. IR-Spektren von Plasma homo-polymerisiertem Cyclopentanol bei einer Monomerflussrate von 10 und $40 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

5.10 Zusammenfassende Betrachtung Ergebnis Teil I

Nach dem Mischen beider Monomer-Gase gelangen diese ins Plasma und werden dort teilweise aber nicht vollständig fragmentiert, welches durch die Si-CH₃ Gruppen der Beschichtungen gezeigt wird. Die Ergebnisse zu der Schichtabscheiderate und der Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbande zeigen, dass die Fragmentation von HMDSO durch die Zugabe von Lim behindert wird. Dies wird vermutlich dadurch verursacht, dass Lim die Energie die für die Fragmentation von HMDSO zur Verfügung steht reduziert. Mit zunehmender Lim-Flussrate kann die Energie kontinuierlich reduziert werden, welches in der Rotverschiebung der Si-O-Si und Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbande widerspiegelt wird. Dabei reduziert Lim vermutlich nur ortslokal die Plasmaenergie, die für die Fragmentation von HMDSO zur Verfügung steht. Dies wurde bei den Ergebnissen der Si-O-Si und Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbanden in Abhängigkeit zur HMDSO-Flussrate gezeigt, da bei hohen HMDSO-Flussraten das Co-Polymer und Homo-Polymer den gleichen Fragmentierungsgrad aufweisen. Bei hohen HMDSO-Flussraten führt die Verteilung der Monomere dazu, dass ein Anteil der HMDSO-Monomere nicht durch Lim beeinträchtigt wird.

Die Schichtabscheiderate bei co-polymerisierten Beschichtungen ist grundsätzlich geringer als der theoretisch ermittelte Wert. Dies wird ebenfalls darauf zurückgeführt, dass Lim die Menge an Plasmaenergie reduziert, welche für die Fragmentation und Erzeugung von schichtbildenden Spezies benötigt wird. Hierdurch wird voraussichtlich weniger reaktive

HMDSO-haltige Spezies gebildet, welches zur Abnahme der Schichtdicke und der HMDSO-Komponenten im Co-Polymer führt. Ausgenommen hierbei sind die Beschichtungen die bei Erhöhung der HMDSO-Flussrate abgeschieden wurden, da hier die Schichtdicke und der HMDSO-Anteil im Co-Polymer zunehmen. Dies wird auf den gleichen Effekt, wie bei der Ausbildung des Siloxannetzwerk zurückgeführt, dass Lim nur ortslokal die Plasmaenergie reduziert und bei hohen HMDSO-Flussraten nicht die gesamten HMDSO-Monomere durch Lim beeinträchtigt werden.

Die C=O Gruppen werden hauptsächlich durch post-Plasma Reaktionen gebildet, wie die XPS-Untersuchungen von pp Lim N₂ zeigen. Eine Reduzierung der Plasmaenergie die pro Monomer zur Verfügung steht führt zur Abnahme des Anteils von C=O Gruppen in der Beschichtung. Die Plasmaenergie konnte durch eine Erhöhung des Einspeiseorts der Monomere von der Entladungszone und der Erhöhung der Monomer-Flussrate erzielt werden. Es wird angenommen, dass der geringere Plasmaenergieeintrag in das Monomer in der Beschichtung durch eine geringere Anzahl an reaktiven Spezies wiedergespiegelt wird. Durch die geringe Anzahl an reaktiven Spezies nimmt die Anzahl an post-Plasma Reaktionen ab und damit verbunden der Anteil an C=O Gruppen in der Beschichtung.

Die NO₂ Gruppen werden ebenfalls durch die Oxidation des kohlenstoffhaltigen Monomer in die Beschichtung eingebaut, wie die XPS-Untersuchungen von pp Lim zeigen. Die Abhängigkeit der Bildung von NO₂ und C=O Gruppen von den Prozessparametern unterscheidet sich, welches durch verschiedene Bildungsmechanismen erklärt wird. Der Vergleich der XPS-Untersuchungen von pp Lim und pp Lim N₂ zeigt, dass NO₂ Gruppe nur in Anwesenheit von Stickoxiden gebildet werden. Der Einbau von NO₂ Gruppen in die Beschichtung wird nicht auf post-Plasma sondern auf in-Plasma Reaktionen von kohlenstoffhaltigen Fragmenten mit Stickoxiden zurückgeführt. Untersuchungen zur Schichtabscheidung von Cyclopentanol zeigen, dass Doppelbindung für den Einbau von NO₂ Gruppen nicht notwendig sind. Es wird daher angenommen, dass der Einbau durch eine Rekombination einer reaktiven Spezies eines Fragments mit Stickoxiden erfolgt.

6 Ergebnisse und Diskussion Teil II

6.1 Barrierebeschichtungen zur Reduktion der Migration von Additiven aus Weich-PVC

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zur Schichtbildung von Plasma Co-Polymeren werden in den folgenden Kapiteln verwendet um eine Beschichtungslösung auf PVC zur Reduktion der Migration von Additiven an die Oberfläche zu entwickeln. Die Untersuchungen sollen dazu beitragen, durch die Reduzierung der Migration von Additiven eine langzeitstabile Oberflächenqualität zu erzeugen, welches die Klebbarkeit von Weich-PVC erhöht. Ein Ziel ist zu untersuchen, welche Einflüsse es zur Steuerung der Sperrwirkung gegenüber der Additivmigration bei der Schichtabscheidung gibt.

In [149] wurde gezeigt, dass plasmapolymere Barrierebeschichtungen die mit einer dielektrischen Barriereentladung und HMDSO auf Weich-PVC abgeschieden wurden zur Rissbildung neigen, welches die Sperrwirkung der Beschichtungen limitiert. Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Plasma Co-Polymerisation wurden daher angewandt, um ein Siloxannetzwerk mit einer Polymer ähnlicheren Struktur und einer geringeren Vernetzungsdichte im Vergleich zu pp HMDSO Beschichtungen zu erzeugen. Das Ziel ist durch die Vermeidung der Rissbildung eine höhere Sperrwirkung zu erzielen. Zusätzlich zur Plasma Co-Polymerisation wurden weitere Einflussfaktoren mit der Änderung des Einspeiseorts und der Wahl des siliziumhaltigen Monomers untersucht.

6.2 Materialcharakterisierung

Die Untersuchungen wurden an kommerziell erhältlichen Weich-PVC-Folien durchgeführt, die üblicherweise im Baugewerbe eingesetzt werden. Die Dicke der Folie betrug 1,5 mm und die Folie wurde laut Hersteller mit 35 Gew.-% Weichmacher additiviert. Die Weich-PVC Folie wurden mittels mikroskopischen Verfahren charakterisiert. In Abbildung 49 ist die lichtmikroskopische Aufnahme der verwendeten Weich-PVC Folie in Graustufen dargestellt. In der lichtmikroskopischen Aufnahme ist eine diffuse Schattierung zu erkennen, welche durch die Rauigkeit der Oberfläche hervorgerufen wird. Defekte wie zum Beispiel Risse oder partikuläre Verunreinigungen sind auf der lichtmikroskopischen Aufnahme der Weich-PVC Folienoberflächen nicht erkennbar.

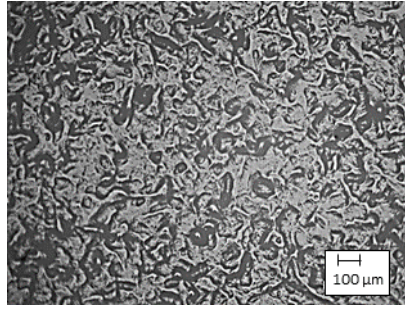


Abbildung 49. Lichtmikroskopische Aufnahme der unbeschichteten Weich-PVC Folie.

Abbildung 50 zeigt die 90 x 90 μm und 10 x 10 μm AFM-Aufnahmen der Weich-PVC Oberfläche. Bei der 90 x 90 μm AFM-Aufnahme der Weich-PVC Oberfläche sind Wölbungen erkennbar, die einen Höhenunterschied von ungefähr 3 μm aufweisen. Es kann angenommen werden, dass die Wölbungen in der AFM-Aufnahme den Schattierungen der lichtmikroskopischen Aufnahme entsprechen. Bei der 10 x 10 μm AFM-Aufnahme sind halbkugelförmige Oberflächenerhebungen mit einer Höhe von 100 bis 300 nm und einem Durchmesser < 1 μm zu erkennen. Die Erhebungen können aus dem Herstellungsprozess und einer partikuläre Additivierung von Weich-PVC Oberfläche hervorgerufen werden

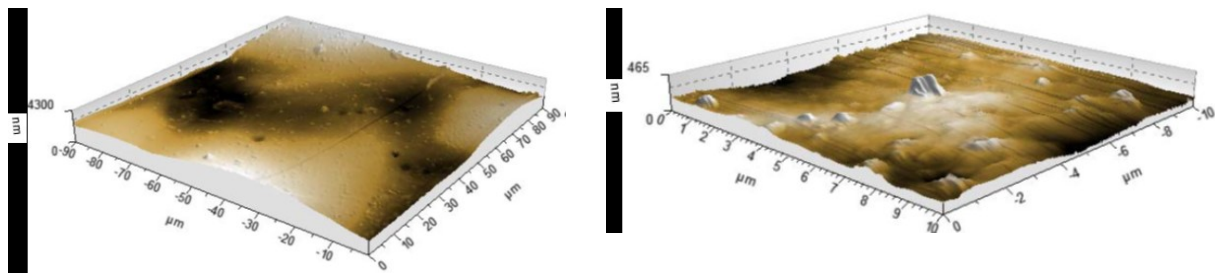


Abbildung 50. 90 x 90 μm (links) und 10 x 10 μm (rechts) AFM-Aufnahme der unbeschichteten Weich-PVC Folie.

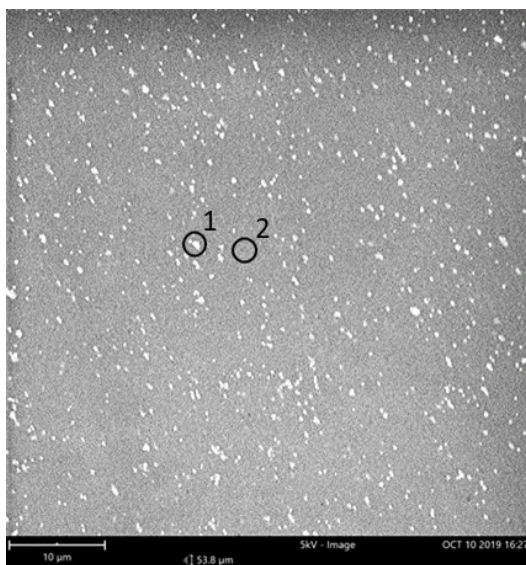
Zur weiteren Analyse der Weich-PVC Oberfläche wurden REM-Aufnahmen und EDX-Punktanalysen durchgeführt. Abbildung 51 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme der Weich-PVC Folienoberfläche im Materialkontrast. In der REM-Aufnahme sind runde Strukturen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von circa 1 μm vorhanden, welche heller erscheinen als die restliche Oberfläche. Bereiche, die in der REM-Aufnahme im Materialkontrast heller erscheinen, deuten auf einen höheren Anteil an schweren Elementen hin. Durch die ähnliche Größe, Form und Verteilung wird angenommen, dass die runden Strukturen in der REM-Aufnahme den Oberflächenerhebungen der AFM-Aufnahme entsprechen.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche wurde von den Bereichen, die in der REM-Aufnahme hell bzw. dunkel erscheinen, EDX-Punktanalysen durchgeführt. In

Abbildung 51 ist die Position der EDX-Punktanalyse für den hellen (1) und dunklen Bereich (2) gekennzeichnet. Die Ergebnisse der beiden EDX-Punktanalysen und die theoretische Zusammensetzung von PVC (theo. PVC) sind in Abbildung 51 rechts zusammengefasst. Der Wert des theo. PVCs entspricht einer theoretischen Zusammensetzung von additivfreien PVC.

Das Ergebnis der chemischen Zusammensetzung zeigt, dass bei der EDX-Punktanalyse Position 2 („dunkler Bereich“) nur die Elemente C, Cl und O vorhanden sind. Bei der EDX-Punktanalyse bei Position 2 wird ein höherer Kohlenstoffgehalt von 91 at.-% im Vergleich zu der additivfreien Zusammensetzung des theo. PVCs mit 66 at.-% festgestellt. Der höhere Kohlenstoffgehalt wird auf kohlenstoffhaltige Additive, wie zum Beispiel Weichmachern zurückgeführt. Der Sauerstoffgehalt von 7 at.-% bei Position 2 kann durch verschiedene funktionelle Gruppe wie Alkohol, Ether oder Ester erklärt werden, welche die kohlenstoffhaltigen Additive aufweisen können.

Bei der EDX-Punktanalyse bei Position 1 („heller Bereich“) können neben C, Cl und O zusätzlich die Elemente Mg und Al detektiert werden. Durch die Analyse der Topographie und chem. Zusammensetzung wird eine Additivierung Weich-PVCs mit Mg- und Al-haltigen Partikeln angenommen. Der Sauerstoffgehalt von 14 at.-% deutet auf anorganische Oxide oder oxidierten Kohlenstoff Verbindungen hin.



Element	EDX Chemische Zusammensetzung		
	at.-%		
	Position		theo.
	1	2	PVC
C	82,1	91,3	66,6
O	14,6	7,0	-
Cl	1,9	1,8	33,3
Mg	1,9	-	-
Al	0,5	-	-

Abbildung 51. Elektronenmikroskopische Aufnahme der unbeschichteten Weich-PVC Folie im Materialkontrast und die EDX-Punktanalyse an einer partikelfreien und -haltigen Positionen.

Abbildung 52 zeigt die chemische Zusammensetzung der Weich-PVC Oberfläche mittels XPS-Analyse. Die Informationstiefe der XPS-Analyse ist geringer als bei der EDX-Analyse. Auch bei der XPS-Analyse kann ein sehr hoher Kohlenstoffgehalt von 85 at.-% nachgewiesen werden. Das C 1s Detailspektrum zeigt das Vorliegen von aliphatische (285 eV) und an Sauerstoff (286,5 und 288,7 eV) gebundenen Kohlenstoff. Die COOR Gruppen sind zum Beispiel in Weichmachern, wie Phthalaten enthalten. Das Cl 2p-Detailspektrum hat neben einem charakteristischen Signal für organische Cl-Gruppen bei einer Bindungsenergie von 202 eV, ein weiteres Signal bei 199 eV, das auf Cl⁻ hindeutet. Zusätzlich zu den anorganischen Oxiden kann daher angenommen werden, dass metallhaltige Chloride in der PVC-Oberfläche enthalten sind. Hierbei ist zu beachten, dass auch die Röntgenstrahlung während der Analyse zu einer Degradation des Weich-PVC führen kann, welches zur Abspaltung von C-Cl und Bildung von Cl⁻ führen kann.

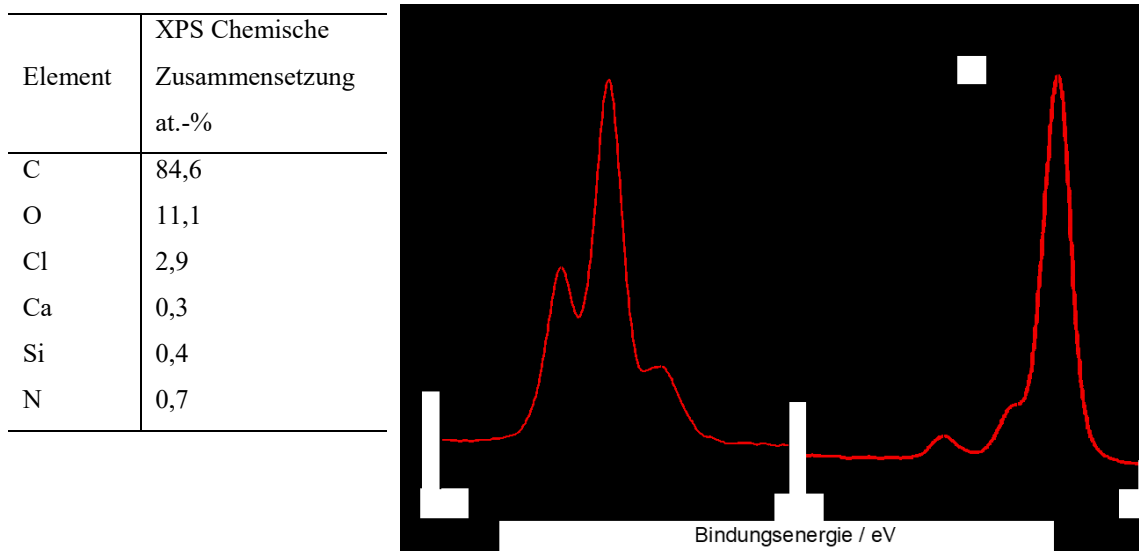


Abbildung 52. XPS-Analyse der chemischen Zusammensetzung der unbeschichteten Weich-PVC Folie und hochaufgelöste Cl 2p- und C 1s Detailspektren.

In Abbildung 53 ist das ATR-IR-Spektrum der Weich-PVC Folie dargestellt. Die charakteristische Absorptionsbande von Weich-PVC ist die C-Cl Streckschwingung bei einer Wellenzahl von 875 cm^{-1} . Des Weiteren sind im IR-Spektrum zahlreiche Absorptionsbanden von aliphatischen Gruppen enthalten, wie zum Beispiel die C-H Streckschwingung im Bereich von 2900 cm^{-1} oder CH₂ Deformationsschwingung bei 1276 cm^{-1} . Die aliphatischen Gruppen können sowohl PVC, sowie kohlenstoffhaltigen Additiven zugeordnet werden. Die Additivierung des Weich-PVC wird durch die intensive Absorptionsbande bei 1722 cm^{-1} der C=O Gruppen deutlich.

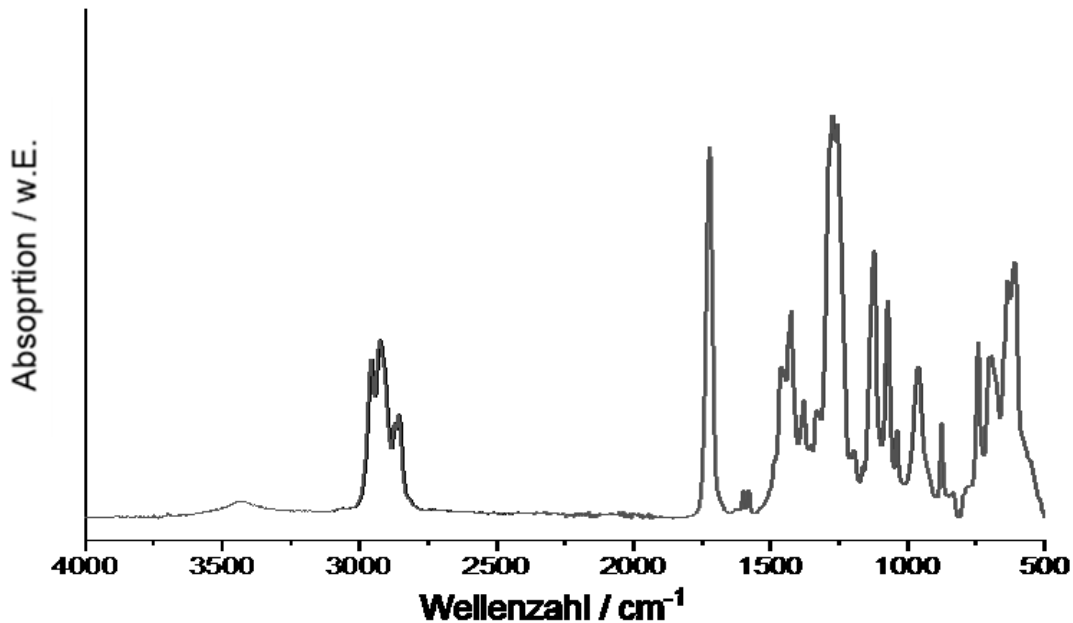


Abbildung 53. ATR-IR-Spektrum der Weich-PVC Folie.

Die Additive, die aus Weich-PVC migrieren, wurden mittels IR-Spektroskopie identifiziert. Hierfür wurde additivfreies Polyamid einseitig auf Weich-PVC gelegt und zwischen zwei Glasplatten mit einer Belastung von 5 kg für 7 Tage bei 70 °C gelagert. Das Polyamid wurde mit einem 3D-Drucker vom Fraunhofer IFAM angefertigt. Zur Identifizierung der Additive, die aus Weich-PVC migrieren, wurden ATR-IR-Spektren von Polyamid vor und nach der Auslagerung aufgenommen. Hierdurch kann nachgewiesen werden, ob Additive aus dem Weich-PVC migrieren und von dem additivfreien Polyamid aufgenommen werden. Zur besseren Auswertung wurde das Differenzspektrum von Polyamid vor und nach der Auslagerung erzeugt.

In Abbildung 54 ist die Differenz der Polyamid ATR-IR-Spektren und ein Referenzspektrum des Weichmachers DEHP aus der NIST-Datenbank dargestellt. Die Differenz der Polyamid ATR-IR Spektren weist Absorptionsbanden auf, welches auf die Migration von Additiven aus Weich-PVC und die Aufnahme von Polyamid zurückgeführt wird.

Der Vergleich des experimentellen- und DEHP IR-Spektrums zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Charakteristisch sind für Phthalate die Absorptionsbanden der C=O Gruppen bei 1722 cm⁻¹, der C-O- Gruppen bei 1273 und 1124 cm⁻¹, sowie der Doppelpeak des Aromaten bei 1578 und 1604 cm⁻¹. Außer Phthalaten wurden keine anderen niedermolekularen Additive identifiziert. Dies kann zum einen bedeuten, dass keine weiteren Additive aus Weich-PVC migrieren und von Polyamid aufgenommen werden. Zum anderen

können weitere Additive enthalten sein, welche die gleichen Schwingungsbanden wie Phthalate aufweisen und durch diese überlagert werden.

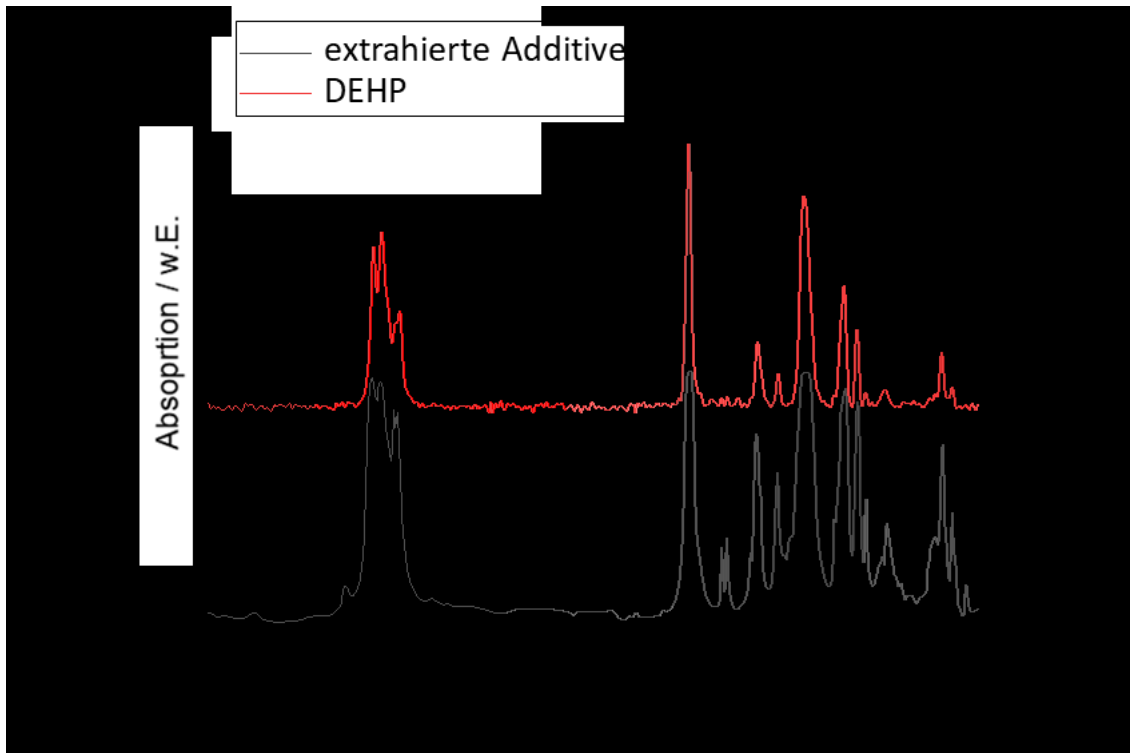


Abbildung 54. ATR-IR-Spektrum von DEHP aus der NIST-Datenbank (rot) und Differenzspektrum der extrahierten Additive (schwarz).

6.3 Analyse des Migrationsverhalten

Zur Analyse des Migrationsverhaltens wurden unterschiedliche Schichten mittels Plasma Homo- und Co-Polymerisation auf der Weich-PVC Folie abgeschieden. In Tabelle 5 sind die verschiedenen Schichtsysteme zusammengefasst. Es wurden Beschichtungen unter korrespondierenden Bedingungen mit den Monomeren HMDSO, TEOS und OMCTS abgeschieden. Bei pp HMDSO_7 wurde der Düsenkopf modifiziert, indem der Abstand zwischen Entladungszone und Monomereinspeiseort auf einen Abstand von 32 auf 7 mm reduziert wurde. Zur Untersuchung der Plasma Co-Polymerisation wurden zwei Beschichtungen mit einer HMDSO-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer Lim-Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ für Co-Polymer_1 und von $20 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ für Co-Polymer_2 abgeschieden.

Tabelle 5. Übersicht der untersuchten Schichtsysteme sowie Variation der Prozessparameter und Probenbezeichnung.

Bezeichnung	Monomer	Flussrate/ $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Monomereinspeisort/ mm
pp HMDSO_7	HMDSO	10	7
pp HMDSO	HMDSO	10	32
pp OMCTS	OMCTS	10	32
pp_TEOS	TEOS	10	32
Co-Polymer_1	HMDSO	10	32
	Lim	10	
Co-Polymer_2	HMDSO	10	32
	Lim	20	

6.3.1 Quantitative Bestimmung der migrierten Additive

Die aus Weich-PVC migrierte Menge an Additiven wurde in Anlehnung nach DIN EN ISO 177 am SKZ gravimetrisch ermittelt. Nach der DIN-Norm kann die migrierte Menge an Additiven durch die Massenabnahme des PVC-Probenkörpers oder die Massenzunahme der Kontaktscheibe quantifiziert werden. Die Massenabnahme entspricht der Menge an Additiven, die aus dem PVC abgegeben werden, während die Massenzunahme die Menge an Additiven entspricht, die von der Kontaktscheibe aufgenommen werden.

Die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung zeigten, dass die Massenzunahme der Kontaktscheibe niedriger war als die Massenabnahme der PVC-Probenkörper. Das bedeutet, von dem PVC-Probenkörper wird eine höhere Menge an Additiven abgegeben als die Kontaktscheibe aufnimmt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass niedermolekulare Additive aus dem Weich-PVC verdampfen und nicht von der Kontaktscheibe aufgenommen werden. Die Tendenz der gravimetrischen Bestimmung in Abhängigkeit zur Temperatur und Zeit sind für die Kontaktscheibe und den PVC-Probenkörper identisch. Daher wird bei der Betrachtung des Migrationsverhaltens für die Kontaktscheibe und dem PVC-Probenkörper die gleichen Aussagen angenommen und in der folgenden Diskussion ausschließlich die Massenzunahme der Kontaktscheibe diskutiert.

Abbildung 55 zeigt die Massenzunahme der Kontaktscheibe der unterschiedlich beschichteten Weich-PVC-Proben und von der unbeschichteten Weich-PVC Probe in Abhängigkeit zur Lagerzeit bei einer Temperatur von 70 °C für beschichtete Weich-PVC und einer

unbeschichteten Weich-PVC Probe. Die Massenzunahme der Kontaktscheibe der beschichteten Weich-PVC ist im Vergleich zu der unbeschichteten Weich-PVC Probe (Referenz) geringer. Die geringere Massenzunahme der Kontaktscheibe zeigt, dass die verschiedenen Beschichtungen die Migration von Additiven reduziert. Bei den beschichteten Weich-PVC Proben unterscheidet sich die Massenzunahme der Kontaktscheibe, welches durch unterschiedliche Sperrwirkungen der Beschichtungen erklärt werden kann.

Im Folgenden wird gezeigt, welchen Einfluss der Einspeiseort, der Monomertyp und die Plasma Co-Polymerisation auf die Sperrwirkung haben. Auf die Ursachen wird im Anschluss eingegangen.

Einfluss: Monomertyp

Die Weich-PVC Proben wurden unter Verwendung verschiedener siliziumhaltiger Monomere beschichtet. Die Monomere unterscheiden sich in der Sauerstoff-Koordinierung des Si-Atoms, welche von HMDSO über OMCTS zu TEOS zunimmt. Zusätzlich ist die Molekülgröße ein weiterer Unterschied, OMCTS ist im Gegensatz zu TEOS und HMDSO eine cyclische Verbindung. Nach 72 h ist bei der Weich-PVC Probe, die mit pp HMDSO beschichtet wurde, mit 3 mg die geringste Menge an Additiven in die Kontaktscheibe migriert. Mit zunehmender Lagerzeit führt die Beschichtung pp OMCTS zu der niedrigsten Menge an migrierten Additiven von 56 mg nach 672 h, während bei Verwendung von pp HMDSO, eine Menge von 63 mg und bei pp TEOS, eine Menge von 70 mg Additiven migriert sind. In die Kontaktscheibe der mit pp TEOS beschichteten Weich-PVC Probe migriert über den gesamten Zeitraum die größte Menge an Additiven.

Einfluss: Einspeiseort

Das Monomer HMDSO wurde unter Änderung des Abstandes der Monomereinspeisung zur Entladungzone von 7 (pp HMDSO_7) auf 32 mm (pp HMDSO) auf Weich-PVC abgeschieden. Es kann festgestellt werden, dass über den gesamten Zeitraum aus der Weich-PVC Probe, die mit pp HMDSO beschichtet wurde, eine geringe Menge an Additiven in die Kontaktscheibe migriert. Bezogen auf die Beschichtung pp HMDSO_7 sind nach 672 h bei pp HMDSO 12 % weniger Additive migriert.

Einfluss: Plasma Co-Polymerisation

Co-Polymere wurden mit einer HMDSO Flussrate von $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer Lim-Flussrate von 10 (Co-Polymer_1) und $20 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ (Co-Polymer_2) abgeschieden. Bei der Beschichtung Co-Polymer_1 migriert in dem gesamten Zeitraum eine geringere Menge an Additiven. Bezogen

auf die Beschichtung Co-Polymer_2 sind nach 672 h bei Co-Polymer_1 40 % weniger Additive migriert.

Der Vergleich der gesamten Beschichtungen nach einer Lagerzeit von 672 h zeigt, dass bei Verwendung von Co-Polymer_1 die geringste und bei Co-Polymer_2 die höchste Menge an Additiven aus Weich-PVC migrieren. Der Vergleich der beschichteten Weich-PVC Proben zeigt in Abhängigkeit zur Lagerzeit eine unterschiedliche Sperrwirkung. Dies wird zum Beispiel bei der quantitativen Bestimmung der Weich-PVC Probe, die mit pp HMDSO beschichtet wurde deutlich, welche nach 72 h die geringste Massenzunahme und nach 672 h nur die drittgeringste Massenzunahme der Kontaktscheibe aufweist.

In den folgenden Abschnitten wird untersucht, wie die migrierte Menge an Additiven von der chemischen Struktur und Morphologie der Beschichtungen abhängt.

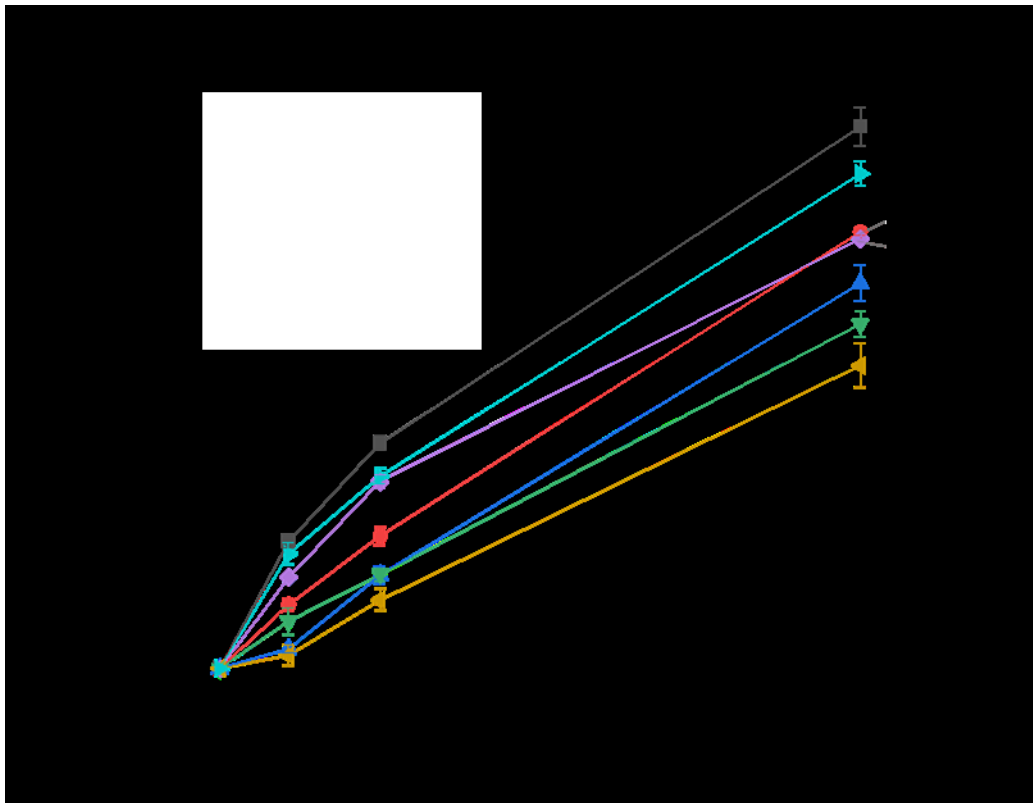


Abbildung 55. Massenänderung der Kontaktscheibe in Abhängigkeit zur Lagerzeit für die verschiedenen Beschichtungen und Referenz bei einer Temperatur von 70 °C.

6.3.2 Abhängigkeit der Sperrwirkung von dem Siloxannetzwerk der Beschichtungen

Zuerst wurde die Abhängigkeit der Sperrwirkung von der Struktur des Siloxannetzwerks untersucht. Die Sperrwirkung wird nach Gleichung (7) berechnet,

$$\text{Sperrwirkung} = 100 - \frac{100 \cdot \Delta m (\text{Kontaktscheibe} - \text{beschichtet})}{\Delta m (\text{Kontaktscheibe} - \text{unbeschichtet})} [\%] \quad (7)$$

indem die Massenänderung der Kontaktscheibe durch die Migration von Additiven aus beschichteten Weich-PVC Proben (Δm Kontaktscheibe-beschichtet) auf unbeschichteten Weich-PVC Proben (Δm Kontaktscheibe-unbeschichtet) referenziert wird. Die Struktur des Siloxannetzwerks der Beschichtungen wurde durch IR-spektroskopische Analysen der Si-O-Si Absorptionsbande ermittelt. In Abbildung 56 ist die Sperrwirkung nach 72 h und nach 672 h, sowie die Position der maximalen Intensität der Si-O-Si Absorptionsbande aus den IR-Spektren der verschiedenen Beschichtungen dargestellt.

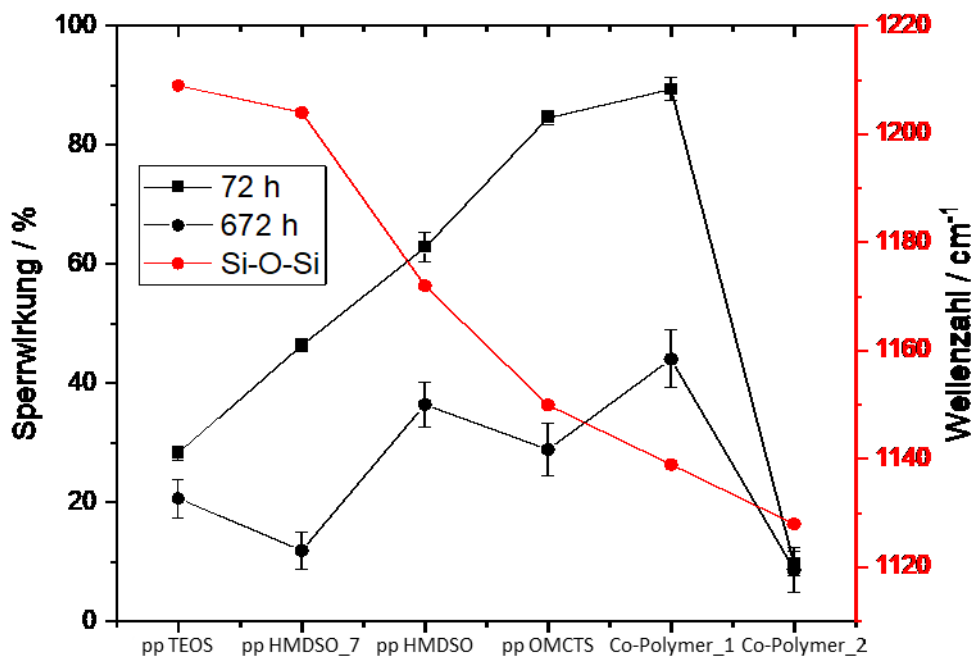


Abbildung 56. Sperrwirkung der Beschichtungen nach 72 und 672 h sowie die Position der maximalen Intensität der Si-O-Si Absorptionsbande.

Die Position der Si-O-Si Absorptionsbande liegt bei den verschiedenen Beschichtungen im Bereich von 1210 bis 1128 cm^{-1} . Entsprechend der vorherigen Analysen wird bei einer Position der Si-O-Si Absorptionsbande mit einer hohen Wellenzahl eine hohe Sauerstoff-Koordinierung des Si-Atoms angenommen, während die Rotverschiebung auf eine

zunehmende Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms zurückgeführt wird. Ein Siloxannetzwerk mit einer hohen Sauerstoff-Koordinierung deutet auf ein glasähnlicheres Netzwerk mit einer höheren Dichte und einer geringen Flexibilität hin, während mit zunehmender Kohlenstoff-Koordinierung ein polymerähnlicheres Netzwerk mit einer geringeren Dichte und höheren Flexibilität erhalten wird.

Zuerst wird die Abhängigkeit der Sperrwirkung nach 72 h von der Siloxannetzwerkstruktur diskutiert. Mit abnehmender Wellenzahl des Absorptionsmaximums der Si-O-Si steigt die Sperrwirkung an. Somit führt eine höhere Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms zu einer höheren Sperrwirkung. Es kann geschlussfolgert werden, dass bei den untersuchten Beschichtungen ein hoher Vernetzungsgrad der Beschichtungen nicht entscheidend ist. Eine Sonderstellung stellt das Co-Polymer_2 dar, auf deren geringe Sperrwirkung später eingegangen wird.

Das Co-Polymer_1 weist die höchste Sperrwirkung und das Co-Polymer_2 die niedrigste Sperrwirkung auf. Die Position der Si-O-Si Absorptionsbande ist in dem IR-Spektrum von Co-Polymer_2 circa 10 cm^{-1} rot verschoben. Die niedrigere Sperrwirkung kann auf eine geringere Vernetzungsdichte des polymerähnlicheren Netzwerks zurückgeführt werden, welches die Permeabilität von Additiven weniger hindert als beim Co-Polymer_1. Eine weitere Ursache könnte die unterschiedlichen Anteile von organischen und siliziumhaltigen Komponenten im Co-Polymer_1 und_2 sein. In den vorherigen Kapiteln wurde dargestellt, dass das Co-Polymer_1 im Vergleich zu Co-Polymer_2 einen höheren Anteil von siliziumhaltigen Komponenten und niedrigeren Anteil von organischen Komponenten hat. Dies könnte zu einer höheren Sperrwirkung von Co-Polymer_1 führen, wenn siliziumhaltige Komponenten gegenüber organischen Komponenten eine höhere Sperrwirkung aufweisen. Außerdem könnte der höhere organische Anteil zu einer geringeren Stabilität bei Co-Polymer_2 führen und dadurch bereits nach 72 h zu einer Beschädigung der Beschichtung führen.

Der Vergleich der Sperrwirkung nach 72 und 672 h zeigt, dass die Sperrwirkung mit zunehmender Lagerungszeit bei allen Beschichtungen abnimmt. Das deutet daraufhin, dass die Beschichtungen durch Alterungseffekte beschädigt werden oder sich die Kinetik der Migration mit der Lagerzeit verändert. Untersuchungen zu den Defekten der Beschichtungen werden in den folgenden Kapiteln diskutiert. Die Abnahme der Sperrwirkung von 72 h auf 672 h unterscheidet sich bei den verschiedenen Beschichtungen. Beispielsweise nimmt die

Sperrwirkung der Beschichtung pp OMCTS von 62 auf 36 % ab, während bei pp HMDSO eine höhere Reduzierung von 84 auf 28 % festgestellt wird. Die Änderung der Sperrwirkung deutet auf eine unterschiedliche Langzeitstabilität der Beschichtungen hin.

6.3.3 Einfluss der Flexibilität der Beschichtung auf die Sperrwirkung

Die hohe thermische Ausdehnung von Weich-PVC kann die Bildung von Rissen in der Beschichtung induzieren. Durch Risse in den Beschichtungen können Additive nahezu ungehindert diffundieren, wodurch die Sperrwirkung. In den folgenden Versuchen wurde die Rissbildung auf der Weich-PVC Oberfläche mittels lichtmikroskopischen Aufnahmen untersucht.

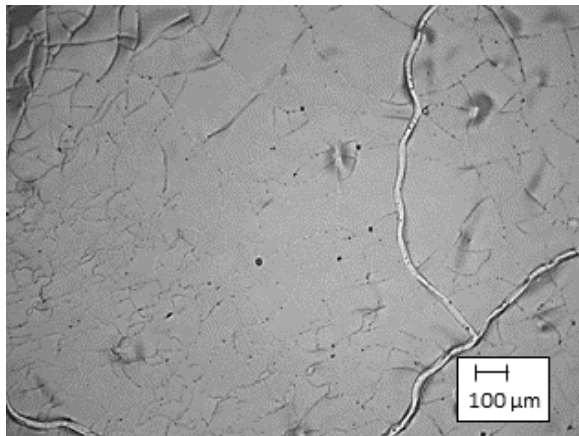
In Abbildungen 57 sind die mikroskopischen Aufnahmen der PVC-Oberflächen in Graustufen direkt nach der Beschichtung dargestellt. Wie in dem vorherigen Kapitel sind die Beschichtungen mit abnehmender Wellenzahl des Absorptionsmaximums der Si-O-Si Schwingungsbande geordnet.

Die Aufnahme der beschichteten Weich-PVC Oberfläche haben eine ähnliche Schattierung wie das unbehandelte Weich-PVC (vgl. Abbildung 49). Lediglich bei der pp TEOS Beschichtung ist eine geringere Schattierung der Oberfläche zu erkennen. Dies deutet auf eine erhöhte Rauigkeit der Beschichtung hin, welches durch eine höhere Lichtstreuung die Schattierung reduzieren kann. Die verschiedenen Rauigkeiten der Beschichtungen werden in Kapitel 6.3.7 diskutiert. Eine unterschiedliche Schichtdicke kann ebenfalls die Schattierung verringern, dieser Effekt wird jedoch als gering angenommen, da alle Beschichtungen eine vergleichbare Schichtdicke im Bereich von 232 bis 325 nm hatten.

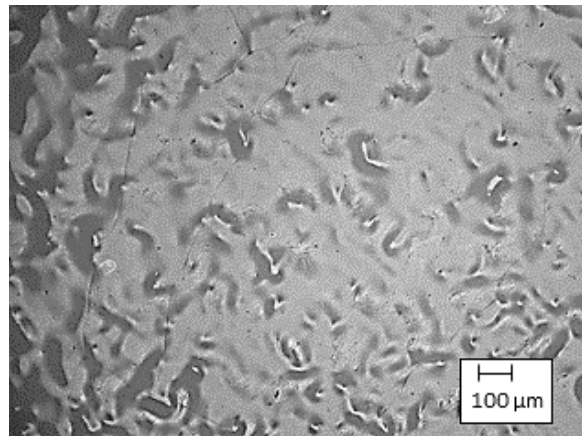
Nur bei pp TEOS und pp HMDSO_7 sind direkt nach der Abscheidung Risse in der Beschichtung vorhanden. Der Vergleich mit der Position Si-O-Si Schwingungsbande zeigt, dass bei einem Absorptionsmaximum $> 1200 \text{ cm}^{-1}$ Risse in der Beschichtung vorhanden sind. Die Bildung der Risse kann auf eine interne Spannung der Beschichtung oder auf eine geringere Flexibilität der glasartigen Beschichtungen und der flexiblen Weich-PVC Folie zurückgeführt werden. Durch polymerähnlichere Struktur des Siloxannetzwerk mit einer höheren Kohlenstoff-Koordinierung kann die Bildung von Rissen vermieden werden.

Die Bildung von Rissen bei pp TEOS und pp HMDSO_7 direkt nach der Abscheidung erklärt die geringe Sperrwirkung von 28 % bzw. 46 % bei einer kurzen Lagerzeit von 72 h. Die geringste Sperrwirkung nach 72 h hat das Co-Polymer_2. Da bei dieser Beschichtung keine Risse nach der Abscheidung identifiziert wurden, deutet es daraufhin, dass die Sperrwirkung

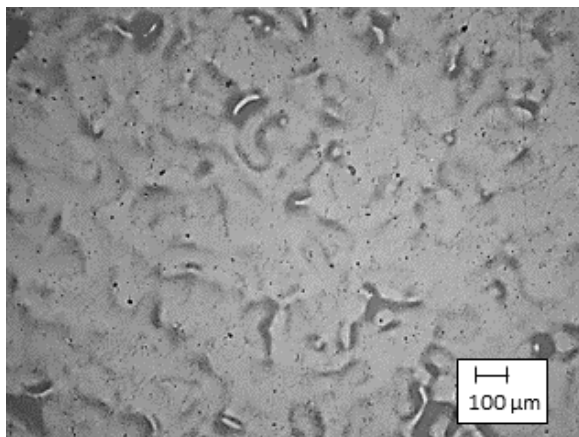
durch weitere Faktoren wie Vernetzungsdichte, Stabilität oder anderer Schichtdefekte beeinflusst wird.



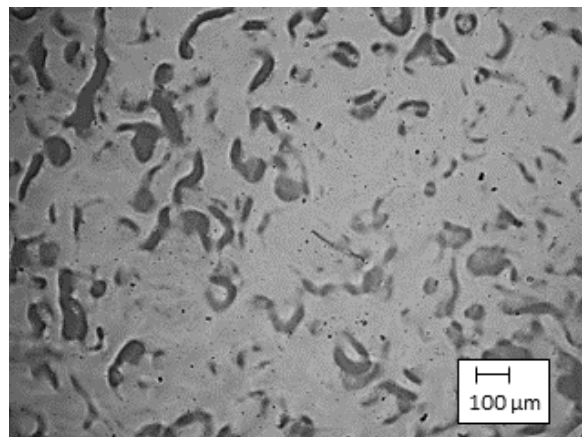
pp_TEOS (1209 cm^{-1})



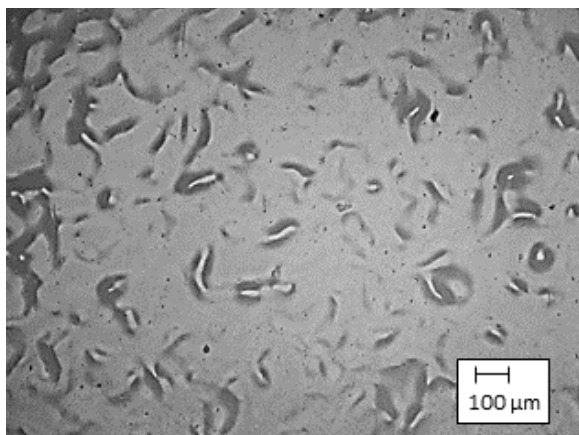
pp HMDSO_7 (1204 cm^{-1})



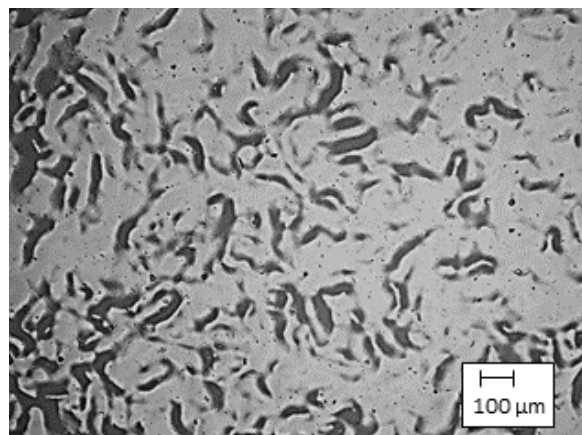
pp OMCTS (1172 cm^{-1})



pp HMDSO (1150 cm^{-1})



Co-Polymer_1 (1139 cm^{-1})



Co-Polymer_2 (1128 cm^{-1})

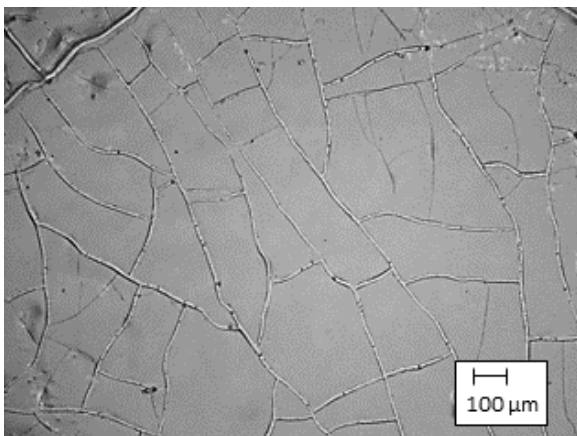
Abbildung 57. Mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Weich-PVC Folien in Graustufen nach der Beschichtung und in Klammern die Angabe der maximalen Intensität der Si-O-Si Absorptionsbanden aus den IR-Spektren der Beschichtungen.

Um zu verstehen, ob die Lagerung bei erhöhter Temperatur zur Schädigung der Beschichtung führt, wurden die beschichteten PVC-Oberflächen nach einer Auslagerung von 72 h bei 70 °C

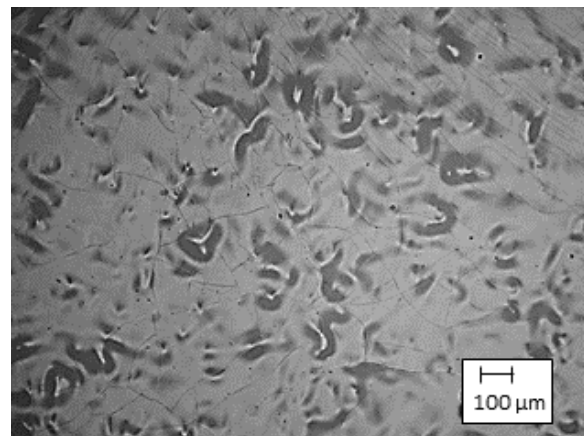
mittels Lichtmikroskopie analysiert. In Abbildungen 58 sind die mikroskopischen Aufnahmen der PVC-Oberfläche in Graustufen dargestellt.

Erwartungsgemäß sind bei pp TEOS und pp HMDSO_7 auch nach der Auslagerung Risse in der Beschichtung vorhanden. Bei pp HMDSO werden Risse erst nach der Auslagerung bei 70 °C festgestellt. Es wird angenommen, dass die Rissbildung durch eine unterschiedliche thermische Ausdehnung der Weich-PVC Folie und pp HMDSO verursacht werden. Bei pp HMDSO wird die starke Abnahme der Sperrwirkung zwischen 72 h und 672 h um 56 % durch die thermische induzierte Rissbildung erklärt, da die Schädigung der Beschichtung erst während der Lagerzeit auftritt. Bei pp OMCTS werden hingegen nach der Auslagerung keine Risse identifiziert. Es wird daher angenommen, dass das cyclische Monomere zu einer anderen Struktur der Beschichtung führt, die eine thermisch induzierte Rissbildung vermeidet.

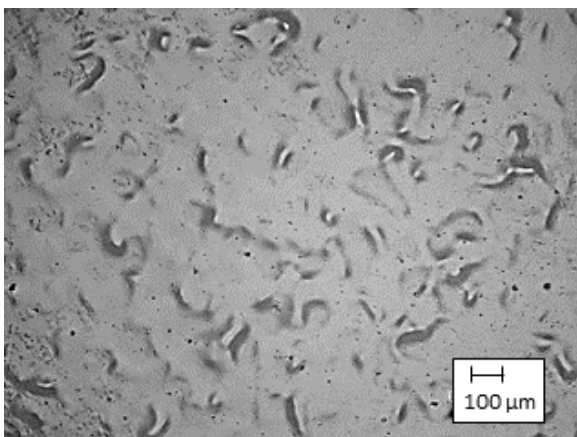
Auch bei den Co-Polymeren führt die Auslagerung bei 70 °C nicht zu einer Rissbildung. Es wird angenommen, dass bei den Co-Polymeren die höhere Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms zu einem flexibleren Netzwerk führt, dass die thermisch induzierte Bildung von Rissen vermeidet.



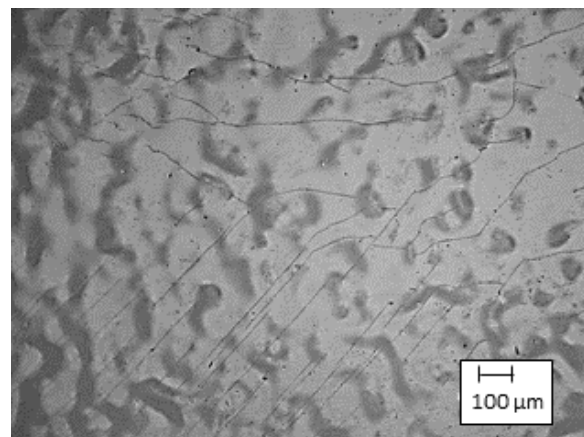
pp_TEOS (1209 cm⁻¹)



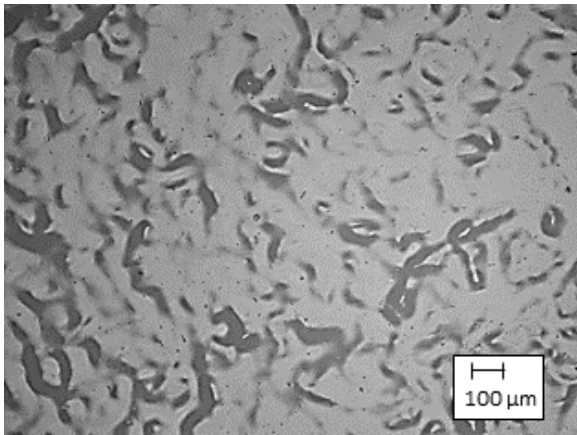
pp_HMDSO_7 (1204 cm⁻¹)



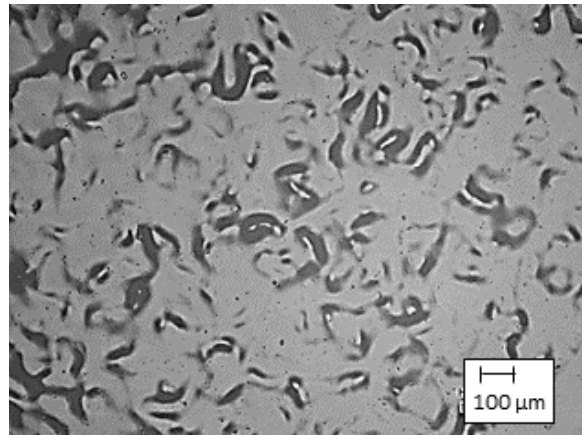
pp_OMCTS (1172 cm⁻¹)



pp_HMDSO (1150 cm⁻¹)



Co-Polymer_1 (1139 cm⁻¹)



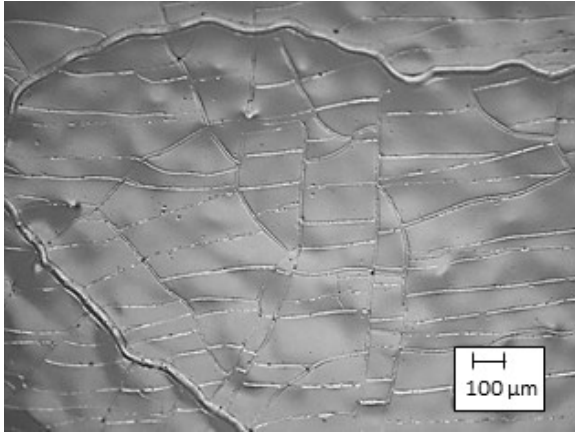
Co-Polymer_2 (1128 cm⁻¹)

Abbildung 58. Mikroskopische Aufnahmen in Graustufen der Oberfläche der Weich-PVC Folien nach der Auslagerung von 72 h bei 70 °C und in Klammern die Angabe der maximalen Intensität der Si-O-Si Absorptionsbanden aus den IR-Spektren der Beschichtungen.

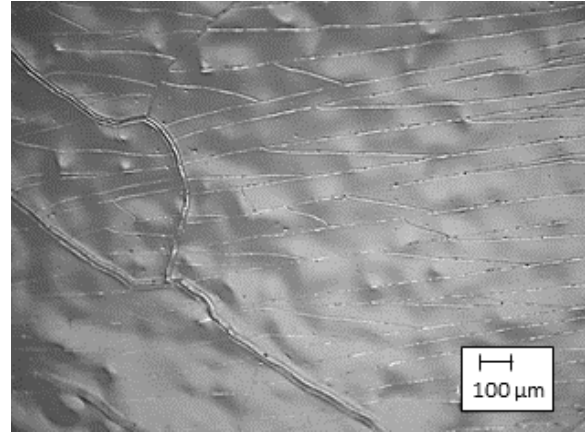
6.3.4 Dehnungsuntersuchungen zur Rissbildung der Beschichtungen

Im Folgenden wurden Dornbiegeversuche durchgeführt, um die Flexibilität der Beschichtungen zu untersuchen und ein besseres Verständnis über die Rissbildung der Beschichtungen zu erhalten. Hierfür wurden die beschichteten Weich-PVC Proben auf einen Zylinder mit einem Durchmesser von 4,6 mm gedrückt und lichtmikroskopische Aufnahmen von der Weich-PVC Oberfläche angefertigt.

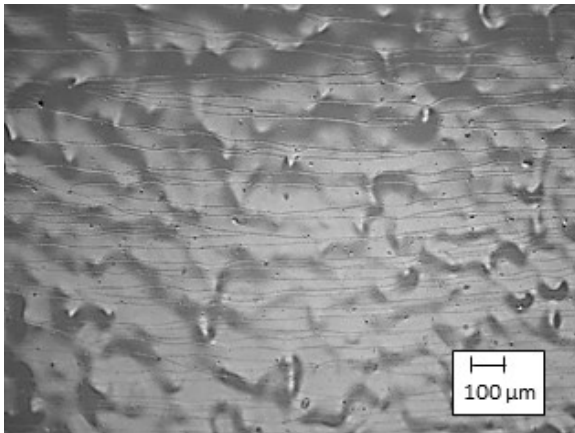
Abbildung 59 zeigt, dass bei allen Beschichtungen Risse vorhanden sind, die orthogonal zur Dehnungsachse gebildet wurden. Die Struktur der Risse unterscheidet sich bei den verschiedenen Beschichtungen. Während bei den Beschichtungen pp TEOS und pp HMDSO_7 mit einem glasähnlichen Siloxannetzwerk breite Risse festgestellt werden, sind bei den restlichen Beschichtungen nur schmalere Risse zu erkennen. Es kann angenommen werden, dass dies durch eine unterschiedliche Sprödigkeit und kohäsive Festigkeit der Beschichtungen verursacht wird.



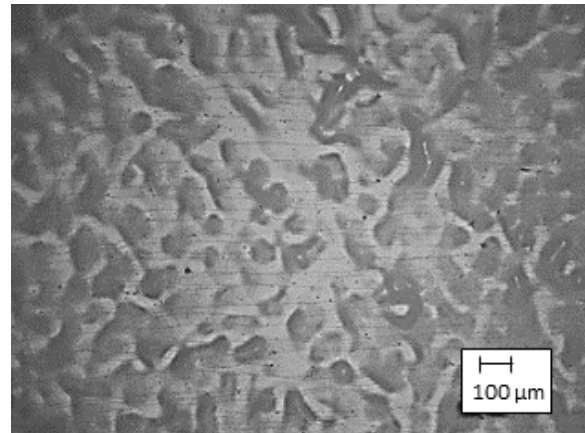
pp_TEOS (1209 cm^{-1})



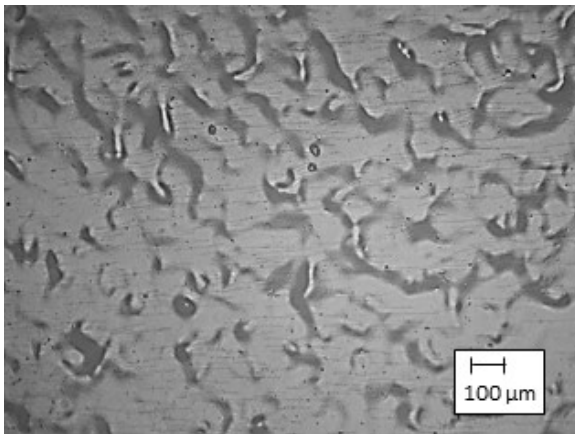
pp HMDSO_7 (1204 cm^{-1})



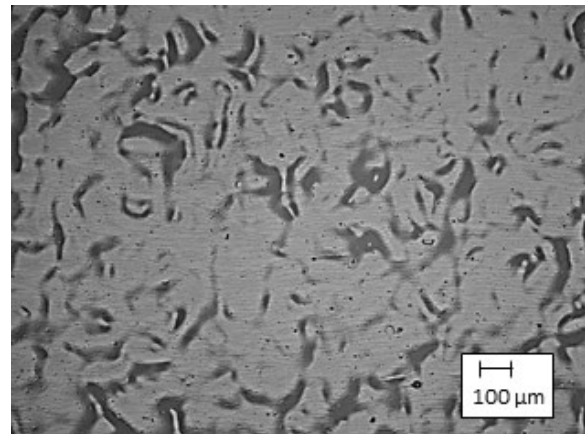
pp OMCTS (1172 cm^{-1})



pp HMDSO (1150 cm^{-1})



Co-Polymer_1 (1139 cm^{-1})



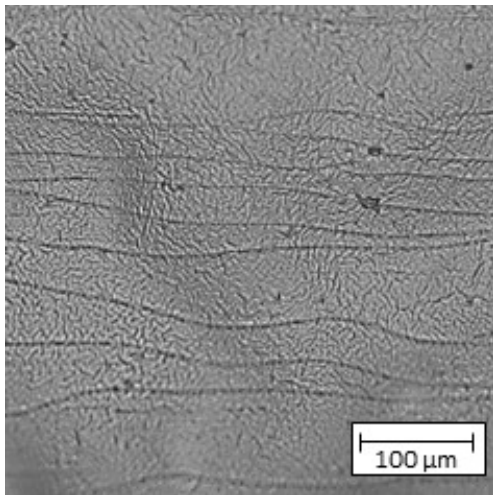
Co-Polymer_2 (1128 cm^{-1})

Abbildung 59. Mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Weich-PVC Folien in Graustufen bei der Dehnung bei dem Dornbiegeversuch mit einem Zylinder mit den Durchmesser von 4,6 mm.

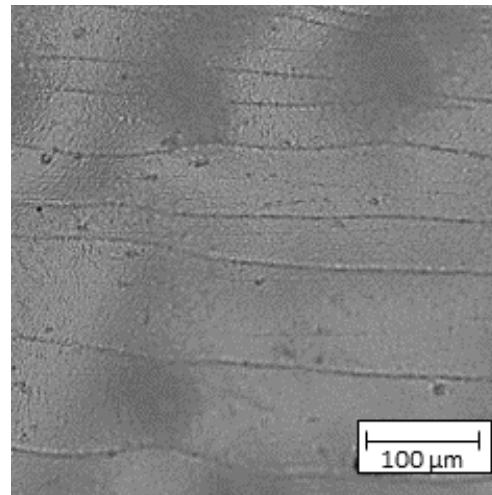
In Abbildung 60 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von pp OMCTS, pp HMDSO sowie Co-Polymer_1 und _2 in einer höheren Vergrößerung dargestellt. Die Risse erstrecken sich bei pp OMCTS und pp HMDSO über die gesamte Breite der Aufnahme, während die Risslänge bei dem Co-Polymer_1 ca. 400 μm und bei dem Co-Polymer_2 ca. 100 μm beträgt. Zudem ist die Breite der Risse bei den Co-Polymeren geringer zu.

Die geringere Risslänge und -breite bei den Co-Polymeren im Vergleich zu den Homo-Polymeren wird auf das veränderte Siloxannetzwerk mit einem polymerähnlicheren und flexibleren Charakter zurückgeführt.

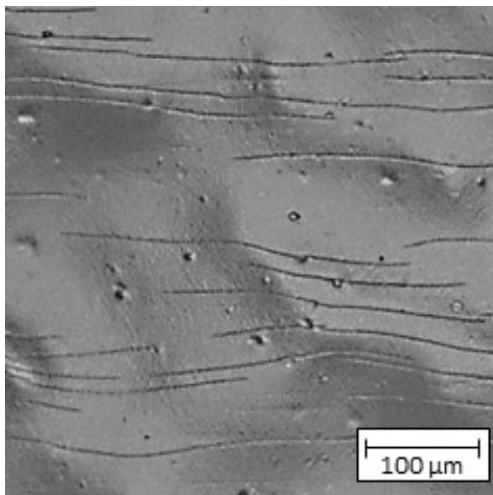
Die Ergebnisse des Dornbiegetests bezüglich der Rissbreite und -länge der verschiedenen Beschichtungen sind vergleichbar zu der in Kapitel 6.3.3 beobachteten Rissbildung, wo die Risse jedoch durch thermischen Stress hervorgerufen wurden.



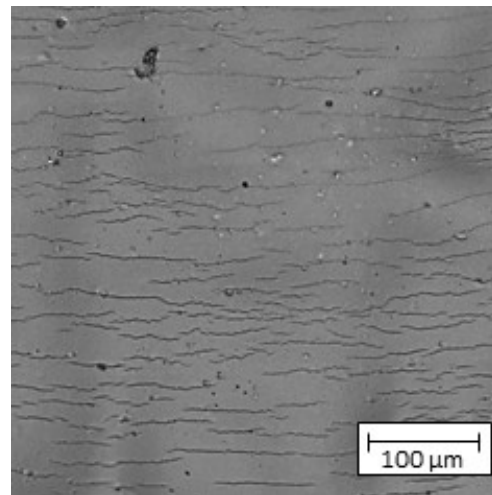
pp OMCTS (1150 cm^{-1})



pp HMDSO (1172 cm^{-1})



Co-Polymer_1 (1139 cm^{-1})



Co-Polymer_2 (1128 cm^{-1})

Abbildung 60. Höhere Vergrößerung der mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Weich-PVC Folien in Graustufen nach der Beschichtung und in Klammern die Angabe der maximalen Intensität der Si-O-Si Absorptionsbanden aus den IR-Spektren der Beschichtungen.

6.3.5 Qualitativer Nachweis der Migration von Additiven

Aus den vorherigen Kapiteln ist offensichtlich, dass die Migration von Additiven in Beschichtungen auch ohne Risse stattfindet, wie z.B. bei Co-Polymer_1 erkennbar. In diesem Kapitel wurde untersucht, wie die Diffusion von Additiven bei einer Beschichtung mit Rissen (pp HMDSO Abbildung 62 links) und ohne Risse (Co-Polymer_1 Abbildung 62 rechts) erfolgt.

Hierfür wurde die beschichtete Weich-PVC Oberfläche mit einer 1 %igen Sudanrot-Lösung in DEHP benetzt und bei 70 °C für 6 h ausgelagert. Sudanrot ist ein Farbstoff, der in dem Weichmacher DEHP löslich ist und diesen rot färbt. Nach der Benetzung der Oberfläche besteht ein Konzentrationsgefälle zwischen der Weichmacherkonzentration an der Oberfläche und im Volumen des Weich-PVCs. Hierdurch findet eine Diffusion des rot gefärbten DEHPs in das Weich-PVC statt. Nach der Auslagerung wurde das überschüssige rot gefärbte DEHP, das nicht in das Weich-PVC migriert ist, vorsichtig von der Oberfläche entfernt. In Abbildung 61 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die Konzentration von DEHP und Sudanrot unterscheidet sich im Weich-PVC und dem Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche, welches die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst. Zusätzlich wurden die Diffusionskonstanten für DEHP und Sudanrot für diesen Versuch nicht ermittelt. Hierdurch kann das Migrationsverhalten von DEHP bei der beschichteten Weich-PVC Folie nicht quantitativ, sondern nur qualitativ ausgewertet werden.

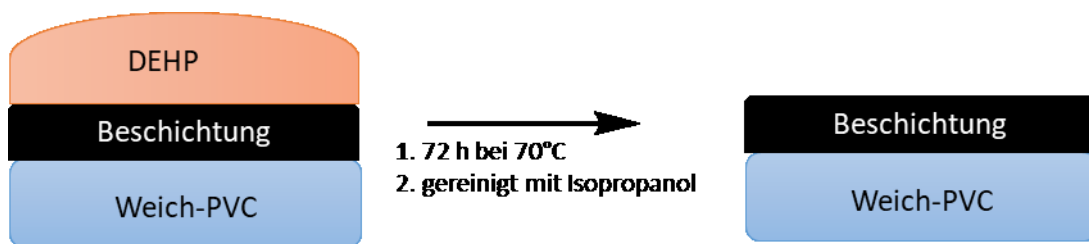


Abbildung 61. Schematischer Versuchsaufbau zur Untersuchung der Migration durch plasmapolymere Beschichtungen.

In Abbildung 62 ist der Querschnitt der lichtmikroskopischen Aufnahmen von zwei beschichteten Weich-PVC Proben nach der Benetzung für 1, 2 und 6 h dargestellt. Bei der Beschichtung pp HMDSO (Abbildung 62 links) ist nach 1 h zu erkennen, dass der rot gefärbte Weichmacher DEHP punktuell in das blaue Weich-PVC migriert. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei pp HMDSO der rot gefärbte Weichmacher nur durch die Risse migriert, während bei intakten Bereichen der Beschichtung die Migration vollständig verhindert werden kann. Mit zunehmender Zeit verteilen sich die Weichmacher in dem Substrat oder können durch die gesamte Beschichtung in das Weich-PVC migrieren, sodass

ein großflächiger Bereich rot eingefärbt wird. Bei der Beschichtung Co-Polymer_1 waren visuell keine Risse in der Beschichtung sichtbar. Hier kann bereits nach 1 h festgestellt werden, dass der rot gefärbte Weichmacher über den gesamten Querschnitt in die Beschichtung migrieren. Mit der Zeit nimmt die Eindringtiefe des rot gefärbten DEHP bei der mit Co-polymer_1 beschichteten Weich-PVC Probe zu.

Die Migration von DEHP erfolgt bei Co-Polymer_1, im Gegensatz zu pp HMDSO, bereits nach einer 1 h über den gesamten Querschnitt. Das bedeutet, die Sperrwirkung ist beim Co-Polymer_1 schlechter als bei pp HMDSO in Bereichen ohne Risse. Die höhere Sperrwirkung von pp HMDSO in Bereichen ohne Risse, wird auf die höhere Vernetzungsdichte des Siloxannetzwerk von pp HMDSO im Vergleich zu dem CO-Polymer_1 zurückgeführt. Die höhere Sperrwirkung kann zudem auf eine höhere Schichtstabilität von pp HMDSO zurückgeführt werden. Die Versuche zeigen, dass die Sperrwirkung der Beschichtung durch eine unterschiedliche Wirkungsweise erzielt wird. Bei pp HMDSO wird die Migration von Additiven hauptsächlich durch intakte Bereiche der Beschichtung gehindert und findet hauptsächlich durch Risse statt. Während beim Co-Polymer_1 die Migration von Additiven nahezu über die gesamte Beschichtung gleichmäßig gehindert wird.

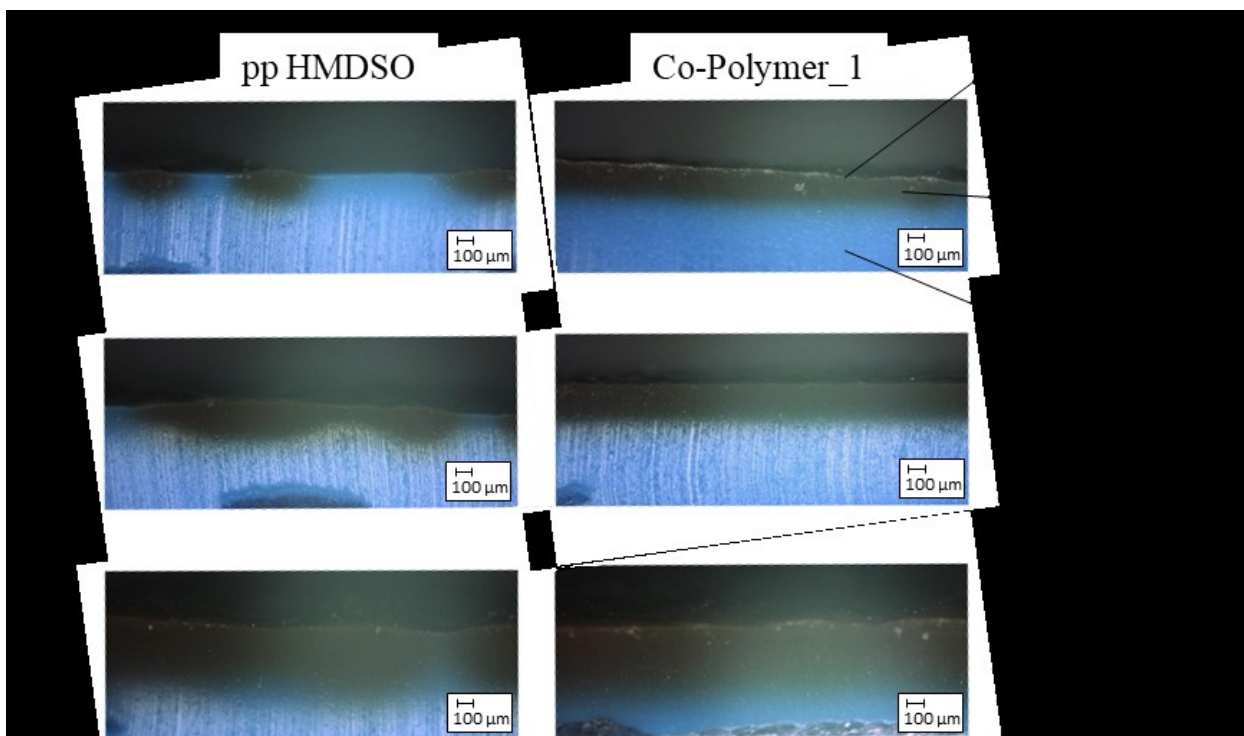
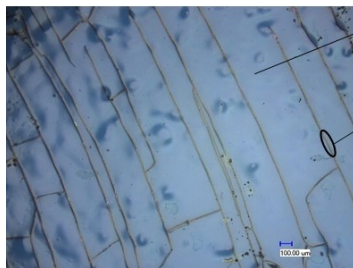


Abbildung 62. Querschnitt der mit pp HMDSO (links) und Co-Polymer_1 (rechts) beschichteten Weich-PVC Probe nach der Benetzung mit einer 1 %igen Sudanrot Lösung in DEHP und anschließend Reinigung der Oberfläche mit Isopropanol nach einer Lagerung von 1, 2 und 6 h bei 70 °C.

Ein weiterer Versuch wurde mit beschichteten Weich-PVC Proben durchgeführt, die 168 h bei 70 °C gelagert wurden und im Anschluss mit einer 1 %igen Sudanrot-Lösung in Ethanol benetzt wurden. Während das Ethanol von der Oberfläche verdunstet, löst sich das Sudanrot in den Additiven des Weich-PVCs oder dem Polymer selbst. Durch die Rotfärbung kann nachgewiesen werden, in welchen Bereichen der Oberfläche Additive oder andere unpolare Verbindungen sind. Eine Rotfärbung an der Oberfläche wird auf die Schädigung der Beschichtung und Freilegung von Weich-PVC oder auf die Migration von Additiven zurückgeführt. In Abbildung 63 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der mit pp HMDSO bzw. Co-Polymer_1 beschichteten Weich-PVC Oberflächen dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass bei pp HMDSO lediglich die Risse roteingefärbt wurden. Hierdurch kann angenommen werden, dass nach der Lagerung intakte Bereiche der Beschichtung vorhanden sind, bei der keine Additive oder anderen unpolaren Verbindungen sind. Beim Co-Polymer_1 sind nach der Lagerung keine Risse in der Beschichtung vorhanden. Die rote Einfärbung der Oberfläche deutet daraufhin, dass bei dieser Beschichtung die Weich-PVC Oberfläche über einen großflächigeren Bereich mit Additive oder anderen unpolaren Verbindungen kontaminiert ist.

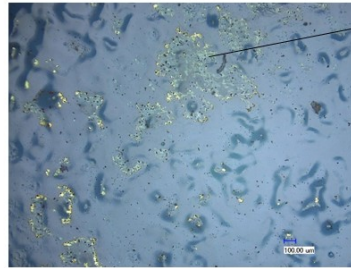
pp HMDSO



Intakte Beschichtung =
keine Kontamination der
Oberfläche mit Additiven

Risse = Kontamination der
Oberfläche mit Additiven

p Co-Polymer_1



Flächige Kontamination der
Oberfläche mit Additiven

Abbildung 63. Lichtmikroskopische Aufnahme von Weich-PVC Oberfläche nach der Auslagerung bei 70 °C und anschließende Benetzung der Oberfläche mit einer 1%igen Sudanrot-Lösung in Ethanol.

6.3.6 Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der Beschichtungen wurde ermittelt, um die Annahme zu überprüfen, dass die Rissbildung durch eine unterschiedliche thermische Ausdehnung zwischen Folie und Beschichtung induziert wird. Da die Beschichtungen amorph sind, wird angenommen, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in allen Raumrichtungen eine ähnliche Tendenz aufweisen und hierdurch Erkenntnisse über die Rissbildung der Beschichtungen auf Weich-PVC liefert. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde für folgende Beschichtungen ermittelt:

Tabelle 6. Auswahl der Beschichtungen zur Bestimmung der linearen thermischen Ausdehnung.

Beschichtung	Rissbildung
pp HMDSO_7	direkt nach der Abscheidung
pp HMDSO	nach der Auslagerung bei 70°C
Co-Polymer_1 und Co-Polymer_2	keine

Zur Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde die Schichtdicke bei sechs verschiedenen Temperaturen im Bereich von 25 bis 150 °C ermittelt. Die Versuche wurden in Anlehnung an [150] durchgeführt und ausgewertet. Hierbei wurde der Längenausdehnungskoeffizient α aus der Steigung der linearen Regression der temperaturabhängigen Schichtdickenänderung ermittelt. Die Schichtdickenänderung wurde nach Gleichung 8 erhalten, indem die Schichtdicke bei 25 °C auf die Schichtdicken bei 25, 50, 75, 100, 125 und 150 °C referenziert wurde.

$$\text{Schichtdickenänderung } x = \frac{\text{Schichtdicke } x}{\text{Schichtdicke bei } 25\text{ }^{\circ}\text{C}} \quad (8)$$

bei $x = 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175\text{ }^{\circ}\text{C}$

In Abbildung 64 ist die Schichtdickenänderung der Beschichtungen in Abhängigkeit von der Temperatur und die lineare Regression dargestellt. Bei den Co-Polymer_2 ist die Schichtdickenänderung in Abhängigkeit zur Temperatur am höchsten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das Co-Polymer_2 die niedrigste Vernetzungsdichte hat. Es kann festgestellt werden, dass die Schichtdickenänderung in Abhängigkeit zur Temperatur von Co-Polymer_1 zu pp HMDSO zu pp HMDSO_7 abnimmt. Dies wird auf die gleiche Begründung der abnehmenden Vernetzungsdichte angenommen, welches mit der Position der Si-O-Si Absorptionsbande übereinstimmt.

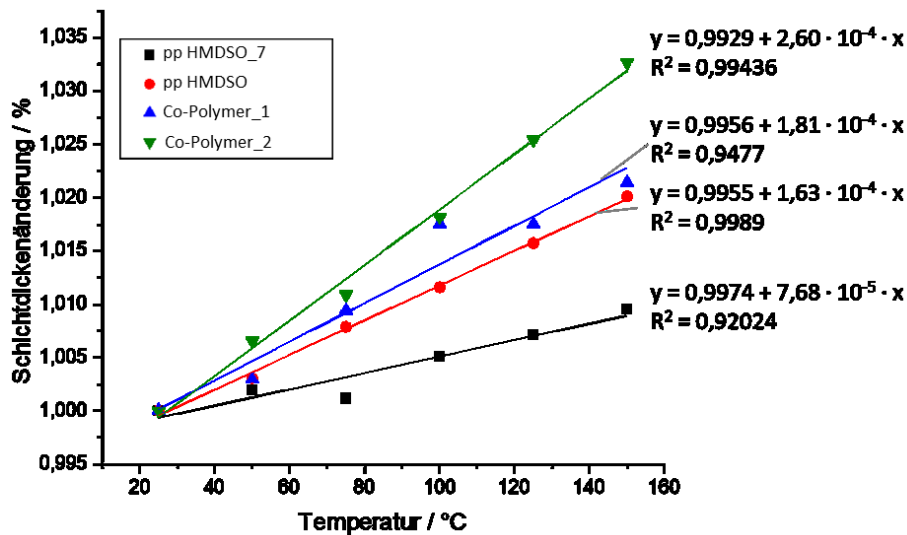


Abbildung 64. Schichtdickenänderung in Abhängigkeit zu Temperatur.

Abbildung 65 zeigt, dass mit zunehmender Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms der Längenausdehnungskoeffizienten α zunimmt. Bei der glasähnlichen Beschichtung pp HMDSO_7 beträgt $\alpha = 76 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ und für die polymerähnliche Beschichtung Co-Polymer_2 beträgt $\alpha = 260 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Rissbildung bei pp HMDSO_7 durch die geringe thermische Ausdehnung der Beschichtung verursacht wird. Bei Co-Polymer_2 wird eine Rissbildung auch bei Auslagerung bei 70 °C vermieden, da der Längenausdehnungskoeffizient im Bereich des Weich-PVCs liegt. Für Weich-PVC wird ein Längenausdehnungskoeffizient von circa $180 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ angenommen [151].

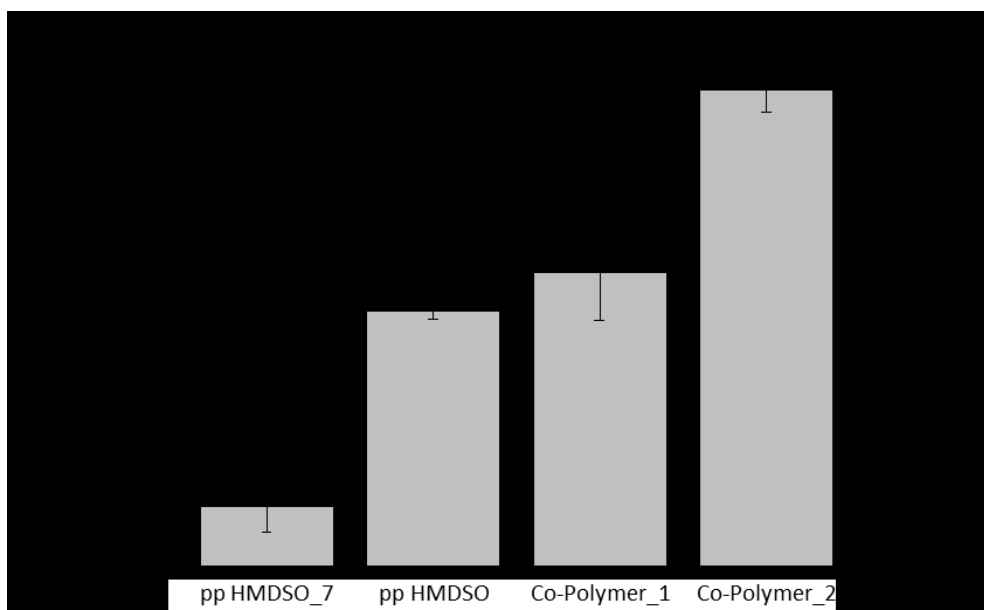


Abbildung 65. Längenausdehnungskoeffizient der Beschichtungen.

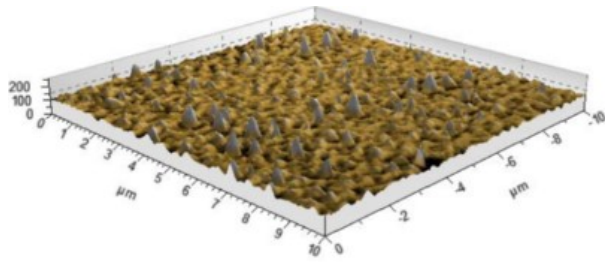
6.3.7 Einfluss von Defekten auf die Sperrwirkung der Barrierebeschichtungen

In den folgenden Versuchen wurde die Rauigkeit der Beschichtungen auf Si-Wafern mittels AFM analysiert, um den Einfluss von partikulären Defekten in der Beschichtung auf die Sperrwirkung zu untersuchen. In Abbildung 66 sind die Topographien und Sa-Werte der Beschichtungen dargestellt. Wie in dem vorherigen Kapitel sind die Beschichtungen mit steigender Wellenzahl des Absorptionsmaximums der Si-O-Si Schwingungsbande geordnet.

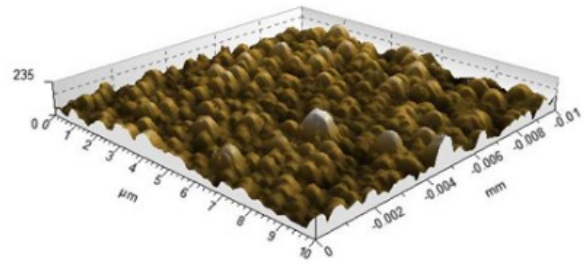
Es kann festgestellt werden, dass die Plasma co-polymerisierten Beschichtungen die niedrigsten Rauigkeiten mit einem Sa-Wert von 0,83 nm bei Co-Polymer_1 und 0,54 nm bei Co-Polymer_2 aufweisen. Das bedeutet, die Zugabe von Lim führt bei der Co-Polymerisation mit HMDSO, zu einer Reduzierung der Rauigkeit. Dies wird auf eine geringere Bildung von Partikeln bei dem Schichtwachstum und der Gasphasenpolymerisation zurückgeführt.

Die hohe Sperrwirkung vom Co-Polymer_1 kann zusätzlich zu der hohen Flexibilität durch die geringe Anzahl von partikulären Defekten in der Beschichtung erklärt werden. Bei dem Co-Polymer_2 wird trotz einer geringen Anzahl an partikulären Defekten eine niedrige Sperrwirkung festgestellt. Dies deutet daraufhin, dass die Sperrwirkung durch weitere Effekte beeinflusst wird. Da bei dem Co-Polymer keine Risse nachgewiesen wurden, wird angenommen, dass eine nicht ausreichende Stabilität und eine schwache Vernetzungsdichte der Beschichtung die Sperrwirkung reduzieren.

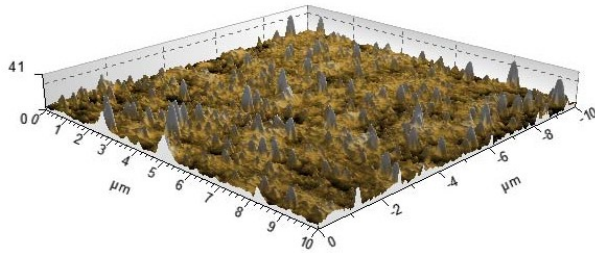
Bei den Beschichtungen pp TEOS, pp HMDSO und pp OMCTS nimmt die Rauigkeit in der genannten Reihenfolge ab. Das bedeutet, die Abscheidung eines Monomers mit einer niedrigen Kohlenstoff-Koordinierung führt zu einer größeren Anzahl an partikulären Defekten. Dies wird auf eine geänderte Gasphasenpolymerisation und das Schichtwachstum zurückgeführt. Bei den Beschichtungen wird mit abnehmender Anzahl an partikulären Defekten eine höhere Sperrwirkung festgestellt. Bei dem Vergleich von pp HMDSO und pp HMDSO__7 wird eine ähnliche Tendenz festgestellt, da die glasähnliche Beschichtung eine höhere Rauigkeit und geringere Sperrwirkung aufweist.



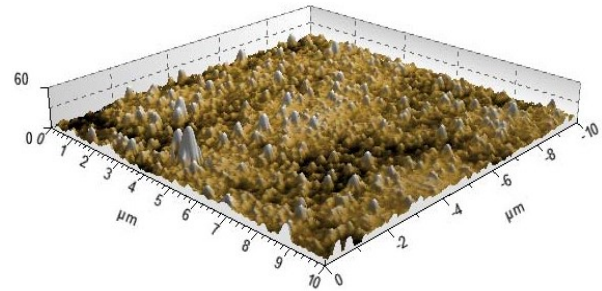
pp_TEOS (9,28 nm)



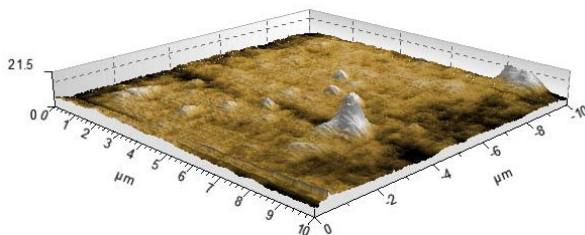
pp HMDSO_7 (27,5 nm)



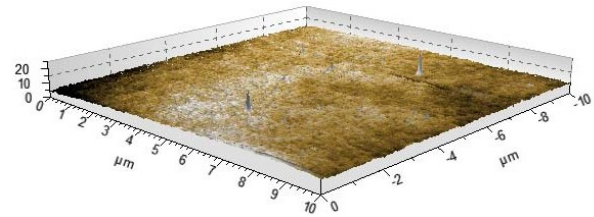
pp OMCTS (2,16 nm)



pp HMDSO (3,11 nm)



Co-Polymer_1 (0,83 nm)



Co-Polymer_2 (0,54 nm)

Abbildung 66. AFM-Aufnahmen der Beschichtungen auf Si-Wafern und in Klammern die Sa-Werte der verschiedenen Beschichtungen.

6.3.8 Untersuchungen zur Schichtstabilität

Die geringe Sperrwirkung von Co-Polymer_2, kann nicht durch eine hohe Anzahl an partikulären Defekten oder Rissen in der Beschichtung erklärt werden. Daher wird angenommen, dass das polymerähnliche Siloxannetzwerk, welches ein Indiz für eine hohe Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms und einer vergleichsweise niedrigen Vernetzungsdichte der Beschichtung ist, die geringe Sperrwirkung erklärt. In diesem Kapitel wird mit der Schichtstabilität ein weiterer Faktor untersucht, der die Sperrwirkung der Beschichtung reduzieren kann.

Die Versuche wurden, wie in Kapitel 6.3.5 beschrieben, mit beschichteten Si-Wafer anstatt Weich-PVC Proben durchgeführt. Die beschichteten Si-Wafern wurden dem Weichmacher DEHP benetzt. Nach der Lagerung von 72 h bei 70 °C wurde der Weichmacher mit Isopropanol von der Oberfläche entfernt. Vor und nach der Auslagerung wurde die

Oberfläche des beschichteten Si-Wafers lichtmikroskopische analysiert und die Schichtdicke bei Raumtemperatur ermittelt.

Abbildung 67 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen des beschichteten Si-Wafers vor und nach der Lagerung unter DEHP. Bei der Beschichtung Co-Polymer_2 ist nach der Auslagerung eine deutliche Änderung der Oberflächenstruktur festzustellen. Gleichzeitig verringerte sich die Schichtdicke um 45%. Die Änderung der Schichtdicke und der Oberflächenstruktur deutet daraufhin, dass der Weichmacher DEHP die Beschichtung beschädigt, welches die niedrige Sperrwirkung der Beschichtung erklären kann. Bei dem Co-Polymer_1 wird keine signifikante Änderung der Oberflächenstruktur festgestellt, allerdings nimmt die Schichtdicke um 20 % ab, welches auf eine Schädigung der Beschichtung hindeutet. Hierdurch kann angenommen werden, dass bei der gravimetrischen Bestimmung der migrierten Additive eine Beschädigung von Co-Polymer_1 stattfindet, welches die Abnahme der Sperrwirkung von 90 % bei 72 h auf 45 % bei 672 h erklären kann. Bei pp HMDSO und pp HMDSO_7 wird keine Änderung der Schichtdicke und Oberflächenstruktur festgestellt. Die Änderung der Sperrwirkung wird daher bei beiden Beschichtungen auf die Bildung von Rissen zurückgeführt.

Die Reduktion der Schichtdicke wurde nur bei Co-Polymeren und nicht bei den Homopolymeren ermittelt, daher wird die Beschädigung bei dem Co-Polymer auf die organischen Komponenten und das polymerähnlichere Siloxannetzwerk Struktur mit einer geringeren Vernetzungsdichte zurückgeführt.

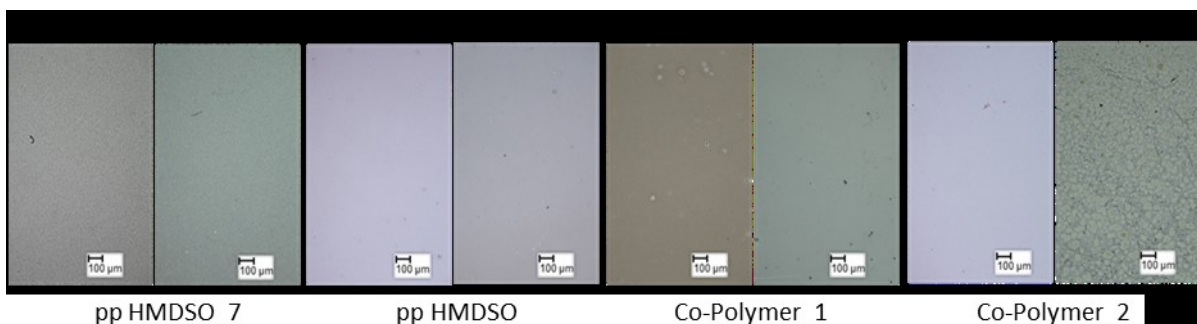


Abbildung 67. Mikroskopische Aufnahmen der beschichteten Si-Wafer vor und nach dem Kontakt mit DEHP von 72 h bei 70 °C.

6.3.9 Lagerfähigkeit der Weich-PVC-Folie

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, ob die Reduzierung der Migration von Additiven die Lagerfähigkeit im Hinblick auf eine anschließende Klebung von Weich-PVC Folien verbessert. Hierfür wurden die Beschichtungen Co-Polymer_1, pp HMDSO und pp

HMDSO_7 auf Weich-PVC abgeschieden. Die Beschichtungen wurden ausgewählt, da diese eine unterschiedliche Sperrwirkung aufwiesen. Von den untersuchten Beschichtungen hatte Co-Polymer_1 die höchste Sperrwirkung, pp HMDSO eine mittlere Sperrwirkung und pp HMDSO_7 die niedrigste Sperrwirkung.

Abbildung 68 zeigt das Ergebnis der Schälfestigkeitsmessung. Hierbei wurde die Klebung der Weich-PVC Folie direkt nach der Beschichtung und nach einer Lagerung von 7 Tagen bei 70 °C durchgeführt. Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an DIN 1939 in einem 180° Schälversuch. Als Referenz dient eine unbeschichtete Weich-PVC Probe und eine Weich-PVC Probe, die unter korrespondierenden Bedingungen ohne Monomereinspeisung aktiviert wurde.

Bei der unbeschichteten und aktivierten Weich-PVC-Folie wird nach der Auslagerung eine Abnahme der Schälkraft beobachtet. Die Abnahme kann auf die herabgesetzte Adhäsion durch die Weichmachermigration zurückgeführt werden. Bei den beschichteten Proben wird nach und vor der Auslagerung eine vergleichbare mittlere Schälkraft festgestellt. Das bedeutet, die Plasmabeschichtung erhöht die Lagerdauer der Weich-PVC Folie im Hinblick auf eine anschließende Klebung.

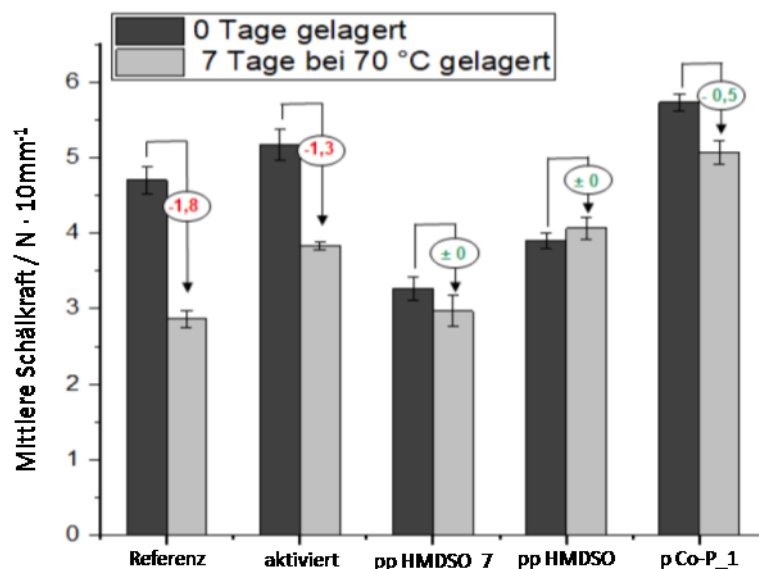


Abbildung 68. Mittlere Schälkräfte der beschichteten Weich-PVC Folie. Vergleich der Schälkraft, wenn die Klebung direkt nach der Beschichtung ausgeführt wurde und nach einer Auslagerung von 7 Tagen bis 70 °C.

Die Beschichtung Co-Polymer_1 hat die höchste Sperrwirkung und weist im Vergleich zu den anderen beschichteten Weich-PVC Proben eine höhere Abnahme der mittleren Schälkraft von 0,5 N pro 10 mm auf. Bei der Analyse der Bruchflächen wurde ein kohäsiver Bruch in der Plasmabeschichtung festgestellt. Dies deutet daraufhin, dass bei der beschichteten Weich-

PVC-Folie nicht die Menge an migrierten Additiven, sondern die kohäsive Festigkeit der plasmapolymerten Beschichtung der limitierende Faktor ist

Außerdem kann dies auf das unterschiedliche Migrationsverhalten der Beschichtungen hindeuten. Da bei der Beschichtung pp HMDSO gezeigt wurde, dass Additive fast ausschließlich durch Risse und bei dem Co-Polymer_1 flächig durch die Beschichtung migrieren.

6.4 Zusammenfassende Betrachtung Ergebnis Teil II

Es konnten Phthalate, und partikulären Additive an der Oberfläche des Weich-PVCs nachgewiesen werden. Die Phthalate migrieren aus dem Weich-PVC an die Oberfläche, welches durch ein Extraktion Versuch und der IR-spektroskopischen Untersuchung nachgewiesen wurde. Phthalate reduzieren die adhäsiven Eigenschaften der Substratoberfläche, während Partikel an der Substratoberfläche zu Defekten in der Beschichtung führen können, welches die Sperrwirkung reduziert.

Die Co-Polymerisation, die Wahl des siliziumhaltigen Monomers und der Einspeiseort des Monomers beeinflussen die Sperrwirkung der Beschichtung gegenüber der Migration von Additiven aus Weich-PVC, welches durch gravimetrische Messungen in Anlehnung an DIN EN ISO 177 ermittelt wurde. Alle Beschichtungen reduzieren im Vergleich zu einer unbeschichteten Weich-PVC Probe die Menge an migrierten Additiven. Hierbei hatte das Co-Polymer_1 die höchste Sperrwirkung.

Die unterschiedliche Sperrwirkung der Beschichtung wurde mit den verschiedenen chemischen Strukturen, Zusammensetzungen und Morphologie der Beschichtungen korreliert. Bei den homo-polymerisierten Beschichtungen wurde die Bildung von Rissen vor/nach der Auslagerung der beschichteten Weich-PVC Folie festgestellt. Die Vermeidung von Rissen in der Beschichtung des Co-Polymers wurde auf das geänderte Siloxannetzwerk zurückgeführt. Die höhere Flexibilität der co-polymeren Beschichtung wurde durch die Analyse der Schichtdicke bei der thermischen Ausdehnung und durch Dornbiegeversuche bestätigt. Bei pp HMDSO migrieren die Weichmacher fast ausschließlich durch die Risse, während bei dem Co-Polymer_1 die Migration durch die gesamte Beschichtung erfolgt.

Weichmacher führen bei den Co-Polymeren zu einer Beschädigung der Beschichtung, welches durch eine Schichtdickenabnahme festgestellt wurde. Es wird angenommen, dass die Schädigung der Co-Polymere auch bei beschichtetem Weich-PVC stattfindet. Bei pp HMDSO

und pp HMDSO_7 wurde hingegen keine Abnahme der Schichtdicke festgestellt. Daher wird angenommen, dass die Lim-haltigen Komponenten im Co-Polymer oder das geänderte Siloxannetzwerk die Beständigkeit der Beschichtung verschlechtern.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig gezeigt, dass ein organisches und ein siliziumhaltiges Monomer simultan mit einem Atmosphärendruckplasmajet unter Verwendung von Druckluft als Ionisationsgas abgeschieden werden kann. Die Beschichtung enthält Bestandteile, die von beiden Monomeren stammen. Die funktionellen Gruppen im Co-Polymer sind C=O, NO_{2/3}, Siloxane und aliphatische Gruppen enthalten.

Es wurde ein Verständnis über die Schichtabscheidung und den Bildungsmechanismus der verschiedenen funktionellen Gruppen erzielt. Der Einbau von NO₂ Gruppen konnte hauptsächlich auf in-Plasma Reaktionen von Lim-Fragmenten mit Stickoxiden zurückgeführt werden, während C=O Gruppen durch post-Plasma Reaktionen von reaktiven Spezies mit Luftsauerstoff erzeugt werden. Limonen führt bei der Co-Polymerisation mit HMDSO zu einer höheren Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms. Dies wird auf die Inkorporation von Kohlenstoff-Fragmenten von Limonen in das Siloxannetzwerk und einer schwächeren Fragmentierung des HMDSO Monomers zurückgeführt. Bei den IR-Spektroskopischen Untersuchungen der Beschichtungen ist mit der Änderung der Si-O-Si Absorptionsbande eine Rotverschiebung der Si-(CH₃)_{x(x=1-3)} Absorptionsbande verbunden, welches darauf hindeutet, dass die schwächere Fragmentierung von HMDSO der Hauptmechanismus bei der Zunahme der Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms ist.

Als effektive Parameter zur Einstellung der chemischen Struktur und Schichtzusammensetzung des Co-Polymers wurden die HMDSO- und Limonen-Flussrate, sowie der Einspeiseort der Monomere festgestellt. Durch die Einstellung dieser Prozessparameter kann der Anteil an Limonen- und HMDSO-haltigen Komponenten im Co-Polymer gesteuert werden. Der Limonen-Anteil steigt im Co-Polymer bei einem niedrigen Verhältnis von Plasmaenergie zu monomeren und einer hohen Lim-Flussrate, während der Anteil von HMDSO-haltigen Komponenten bei gegenteiligen Abscheidebedingungen ansteigt.

Durch die Einstellung der Prozessparameter ist es zusätzlich möglich, den Gehalt der C=O, NO₂ und aliphatische Gruppen, sowie das Siloxannetzwerk zu steuern. Durch die Untersuchungen der verschiedenen Bildungsmechanismen sind die Prozesse, die zur Einstellung der chemischen Struktur und Zusammensetzung führen, bekannt.

Der Gehalt der C=O Gruppen wird hauptsächlich durch die Änderung des Verhältnisses von Plasmaenergie zu Monomermenge eingestellt. Es wird angenommen, dass eine hohe Menge an Plasmaenergie pro Monomer in der Beschichtung durch eine große Anzahl an reaktiven Spezies widerspiegelt wird, welches post-Plasma Reaktionen begünstigt, die zur Bildung von C=O Gruppen führen.

Der Gehalt von NO₂ Gruppen kann durch eine Erhöhung der Limonen-Flussrate gesteigert werden, während die HMDSO-Flussrate und der Einspeiseort einen geringfügigen Einfluss hat. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das Verhältnis von Plasmaenergie zu Monomermenge bei der Bildung von NO₂ Gruppen durch in-Plasma nicht entscheidend ist, sondern die Stickoxidkonzentration im Plasma.

Die Kohlenstoff-Koordinierung des Si-Atoms steigt mit einem abnehmenden Verhältnis von Plasmaenergie zu Monomermenge. Die Plasmaenergie, die für die Fragmentation von HMDSO zur Verfügung steht, kann bei der Co-Polymerisation durch die Änderung des Einspeiseortes und der Limonen-Flussrate reduziert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde nachgewiesen, dass Co-Polymere als flexible Barrierebeschichtung verwendet werden können, um die Migration von Additiven aus Weich-PVC zu reduzieren.

Bei den untersuchten Beschichtungen hatte das Co-Polymer mit einer HMDSO- und Limonen-Flussrate von 10 g · h⁻¹ die höchste Sperrwirkung. Durch die Korrelation der Schichteigenschaften mit der Sperrwirkung, wurde ein Verständnis erzielt, wie die chemische Struktur und Morphologie der Barrierebeschichtung beschaffen sein muss. Bei homopolymerisierten Beschichtungen mit einem hohen Vernetzungsgrad und einem glasartigen Siloxannetzwerk wird die Sperrwirkung der Beschichtung durch Risse limitiert. Bei Co-Polymerisierten Beschichtungen kann die Rissbildung durch einen geringeren Vernetzungsgrad und einem polymerähnlicheren Charakter des Siloxannetzwerks, verhindert werden. Die Sperrwirkung der Beschichtung wird voraussichtlich durch die Schichtstabilität limitiert. Neben der Vermeidung von Rissen, ist ein weiterer Vorteil der Co-Polymere die geringere Rauheit, im Vergleich zu korrespondierenden pp HMDSO Beschichtung.

In ersten Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Lagerfähigkeit der beschichteten Weich-PVC Oberfläche hinsichtlich einer anschließenden Klebung verbessert werden kann. Dies wird auf die reduzierte Menge an migrierten Additiven an die Weich-PVC Oberfläche zurückgeführt

Es konnte gezeigt werden, dass die Plasma Co-Polymerisation als weitere Verfahrensvariante in der Atmosphärendruck-Plasmatechnik geeignet ist, um das Spektrum an funktionellen Gruppen in der Beschichtung zu erweitern. Zusätzlich kann die Co-Polymerisation eingesetzt werden, um das Siloxannetzwerk einzustellen und die Flexibilität zu erhöhen. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Co-Polymerisation die Rauheit im Vergleich zu korrespondierenden Beschichtungen pp HMDSO reduziert. Der Nachteil bei der Plasma CO-Polymerisation ist die Abnahme der Schichtabscheiderate und Schichtstabilität im Vergleich zu homopolymerisierten HMDSO Beschichtungen.

8 Ausblick

Es wurde gezeigt, dass die post-Plasma Reaktionen einen signifikanten Einfluss auf die Schichtzusammensetzung haben, welches insbesondere durch den Sauerstoffgehalt von 23 at.-% bei pp Lim N₂ deutlich wird. Die post-Plasma Reaktionen finden zwischen der Beschichtung und der umgebenden Atmosphäre statt. Dies könnte bedeuten, dass eine Kontrolle der atmosphärischen Bedingungen bei der Atmosphärendruck-Plasmapolymerisation von Bedeutung ist. Hierfür sind weitere Untersuchungen erforderlich, um den Einfluss verschiedener atmosphärischer Bedingungen wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit zu verstehen.

Es wird angenommen, dass NO₂ Gruppen durch in-Plasma Reaktion von Fragmenten und Stickoxiden in das Co-Polymer eingebaut werden. In weiteren Untersuchungen könnte der Gehalt von NO₂ Gruppe in Abhängigkeit zur Stickoxidkonzentration untersucht werden. Die Stickoxidkonzentration im Plasma kann zum Beispiel durch das Verhältnis von N₂ und O₂ verändert werden. Die Einstellung der Zusammensetzung des Ionisationsgases könnte ein weiterer Prozessparameter sein, mit dem die Zusammensetzung bzw. der Gehalt an NO₂ Gruppen im Co-Polymer gesteuert werden kann.

Bei den Untersuchungen der flexiblen Barrierebeschichtungen wurde gezeigt, dass Co-Polymere eine hohe Sperrwirkung aufweisen. Die Sperrwirkung der Co-Polymere wird voraussichtlich durch eine nicht ausreichende Schichtstabilität limitiert. Hierbei sind weitere Untersuchungen notwendig, um zu verstehen, welche Komponenten des Co-Polymers die Schichtstabilität limitiert und wie die chemische Struktur und Zusammensetzung des Co-Polymer sein muss, um einen langzeitstabilen Einsatz von Co-Polymeren zu ermöglichen.

9 Anhang

Produktnummer und die Herstellerangaben zum Sicherheitsdatenblatt der verwendeten Monomere.

WACKER

Sicherheitsdatenblatt (1907/2006/EG)

Material: 60002656

WACKER® AK 0,65
SILICONOEL

Version: 2.11 (DE)

Druckdatum: 18.04.2022

Überarbeitungs-Datum: 04.09.2020

ABSCHNITT 1: Bezeichnung des Stoffs bzw. des Gemischs und des Unternehmens

1.1 Produktidentifikator

Handelsname: **WACKER® AK 0,65
SILICONOEL**

Produktidentifikator: Hexamethyldisiloxan

CAS-Nr.: 107-46-0

EG-Nr.: 203-492-7

REACH Registrierungsnummer: 01-2119496108-31-0002

1.2 Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemischs und Verwendungen, von denen abgeraten wird

Verwendung des Stoffes / des Gemischs:
Industriell.
Chemisches Zwischenprodukt

Für dieses Produkt wurden Verwendungen gemäß REACH identifiziert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit befinden sich genauere Verwendungsangaben in Abschnitt 16.

1.3 Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstellt

Hersteller/Lieferant: Wacker Chemie AG
Straße/Postfach: Hanns-Seidel-Platz 4
Nat.-Kennz./PLZ/Ort: D 81737 München
Telefon: +49 89 6279-0
Telefax: +49 89 6279-1770

Auskunft zum Sicherheitsdatenblatt: Telefon: +49 8677 83-4888
Telefax: +49 8677 886-9722
E-Mail: WLCP-MSDS@wacker.com

1.4 Notrufnummer

Notfallauskunft: **+49 89 220 61012**

SICHERHEITSDATENBLATT

gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

Version 8.5
Überarbeitet am 07.06.2021
Druckdatum 16.04.2022**ABSCHNITT 1: Bezeichnung des Stoffs beziehungsweise des Gemischs und des Unternehmens****1.1 Produktidentifikatoren**

Produktname : R-(+)-Limonen

Produktnummer : 183164
Marke : Sigma
INDEX-Nr. : 601-029-00-7
REACH Nr. : Eine Registriernummer für diesen Stoff ist nicht vorhanden, da der Stoff oder seine Verwendung von der Registrierung ausgenommen sind, die jährliche Tonnage keine Registrierung erfordert oder die Registrierung für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen ist.
CAS-Nr. : 5989-27-5

1.2 Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemischs und Verwendungen, von denen abgeraten wird

Identifizierte Verwendungen : Laborchemikalien, Herstellung von Stoffen

1.3 Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstellt

Firma : Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Eschenstrasse 5
D-82024 TAUFKIRCHEN

Telefon : +49 (0)89 6513-1130
Fax : +49 (0)89 6513-1161
Email-Adresse : technischerservice@merckgroup.com

1.4 Notrufnummer

Notfall Tel.-Nr. : 0800 181 7059 (CHEMTREC Deutschland)
+49 (0)696 43508409 (CHEMTREC weltweit)

SICHERHEITSDATENBLATT

gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

Version 8.4
Überarbeitet am 29.07.2021
Druckdatum 16.04.2022**ABSCHNITT 1: Bezeichnung des Stoffs beziehungsweise des Gemischs und des Unternehmens****1.1 Produktidentifikatoren**

Produktname : *p*-Cymol

Produktnummer : C121452
Marke : Aldrich
REACH Nr. : Eine Registriernummer für diesen Stoff ist nicht vorhanden, da der Stoff oder seine Verwendung von der Registrierung ausgenommen sind, die jährliche Tonnage keine Registrierung erfordert oder die Registrierung für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen ist.
CAS-Nr. : 99-87-6

1.2 Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemischs und Verwendungen, von denen abgeraten wird

Identifizierte Verwendungen : Laborchemikalien, Herstellung von Stoffen

1.3 Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstellt

Firma : Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Eschenstrasse 5
D-82024 TAUFKIRCHEN

Telefon : +49 (0)89 6513-1130
Fax : +49 (0)89 6513-1161
Email-Adresse : technischerservice@merckgroup.com

1.4 Notrufnummer

Notfall Tel.-Nr. : 0800 181 7059 (CHEMTREC Deutschland)
+49 (0)696 43508409 (CHEMTREC weltweit)

SICHERHEITSDATENBLATT

gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

Version 10.3
Überarbeitet am 03.02.2022
Druckdatum 16.04.2022**ABSCHNITT 1: Bezeichnung des Stoffs beziehungsweise des Gemischs und des Unternehmens****1.1 Produktidentifikatoren**Produktname : γ -TerpinenProduktnummer : 223190
Marke : Aldrich
REACH Nr. : 01-2120780478-40-XXXX
CAS-Nr. : 99-85-4**1.2 Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemischs und Verwendungen, von denen abgeraten wird**

Identifizierte Verwendungen : Laborchemikalien, Herstellung von Stoffen

1.3 Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstelltFirma : Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Eschenstrasse 5
D-82024 TAUFKIRCHEN
Telefon : +49 (0)89 6513-1130
Fax : +49 (0)89 6513-1161
Email-Adresse : technischerservice@merckgroup.com**1.4 Notrufnummer**Notfall Tel.-Nr. : 0800 181 7059 (CHEMTREC Deutschland)
+49 (0)696 43508409 (CHEMTREC weltweit)**SICHERHEITSDATENBLATT**

gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

Version 6.0
Überarbeitet am 04.10.2019
Druckdatum 16.04.2022**ABSCHNITT 1: Bezeichnung des Stoffs beziehungsweise des Gemischs und des Unternehmens****1.1 Produktidentifikatoren**

Produktname : Cyclopentanol

Produktnummer : C112208
Marke : Aldrich
REACH Nr. : Eine Registriernummer für diesen Stoff ist nicht vorhanden, da der Stoff oder seine Verwendung von der Registrierung ausgenommen sind, die jährliche Tonnage keine Registrierung erfordert oder die Registrierung für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen ist.
CAS-Nr. : 96-41-3**1.2 Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemischs und Verwendungen, von denen abgeraten wird**

Identifizierte Verwendungen : Laborchemikalien, Herstellung von Stoffen

1.3 Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstelltFirma : Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Eschenstrasse 5
D-82024 TAUFKIRCHEN
Telefon : +49 (0)89 6513-1130
Fax : +49 (0)89 6513-1161
Email-Adresse : technischerservice@merckgroup.com**1.4 Notrufnummer**Notfall Tel.-Nr. : 0800 181 7059 (CHEMTREC Deutschland)
+49 (0)696 43508409 (CHEMTREC weltweit)

Glossar

AD	Atmosphärendruck
AFM	Rasterkraftmikroskop
APPJ	Atmosphärendruck Plasmajet
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATR	abgeschwächter Totalreflexion
DEHP	<i>Bis(2-ethylhexyl)phthalat</i>
DINP	<i>Di-n-octylphthalat</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
$\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Monomermenge in Gramm pro Stunde
$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
IR	Infrarot
Lim	Limonen
ND	Niederdruck
OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
Weich PVC	additivhaltiges Polyvinylchlorid
XPS	Röntgenphotoelektronenspektrometrie

10 Literaturverzeichnis

- [1] Penkov, O.V. ;Khadem, M. ;Lim, W.-S.Kim, D.-E. A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing. *J Coat Technol Res* **2015**, *12*, 225–235.
- [2] Merche, D. ;Vandencastele, N.Reniers, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 4219–4236.
- [3] Fanelli, F.Fracassi, F. Atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet technology: general features, specificities and applications in surface processing of materials. *Surface and Coatings Technology* **2017**, *322*, 174–201.
- [4] Uricchio, A.Fanelli, F. Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Processes for the Deposition of Nanocomposite Coatings. *Processes* **2021**, *9*, 2069.
- [5] Scopece, P. ;Viaro, A. ;Sulcis, R. ;Kulyk, I. ;Patelli, A.Guglielmi, M. SiO_x-Based Gas Barrier Coatings for Polymer Substrates by Atmospheric Pressure Plasma Jet Deposition. *Plasma Processes Polym.* **2009**, *6*, S705-S710.
- [6] Ibrahim, J. ;Al-Bataineh, S.A. ;Michelmore, A.Whittle, J.D. Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges for the Deposition of Organic Plasma Polymer Coatings for Biomedical Application. *Plasma Chem Plasma Process* **2021**, *41*, 47–83.
- [7] Leterrier, Y. Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. *Progress in Materials Science* **2003**, *48*, 1–55.
- [8] Massines, F. ;Sarra-Bournet, C. ;Fanelli, F. ;Naudé, N.Gherardi, N. Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition. *Plasma Process Polym* **2012**, *9*, 1041–1073.
- [9] Li, J. ;Yuan, Q. ;Chang, X. ;Wang, Y. ;Yin, G.; Dong, C. Deposition of organosilicone thin film from hexamethyldisiloxane (HMDSO) with 50 kHz/33 MHz dual-frequency atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sci. Technol.* **2017**, *19*, 45505.
- [10] Lommatzsch, U.Ihde, J. Plasma Polymerization of HMDSO with an Atmospheric Pressure Plasma Jet for Corrosion Protection of Aluminum and Low-Adhesion Surfaces. *Plasma Processes and Polymers* **2009**, *6*, 642–648.
- [11] Pulpytel, J. ;Kumar, V. ;Peng, P. ;Micheli, V. ;Laidani, N.Arefi-Khonsari, F. Deposition of Organosilicon Coatings by a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet: Design, Analysis and Macroscopic Scaling Law of the Process. *Plasma Processes Polym.* **2011**, *8*, 664–675.

- [12] Hellegouarc'h, F. ;Arefi-Khonsari, F. ;Planade, R.Amouroux, J. PECVD prepared SnO₂ thin films for ethanol sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2001**, *73*, 27–34.
- [13] Egghe, T. ;Ghobeira, R. ;Esbah Tabaei, P.S. ;Morent, R. ;Hoogenboom, R.Geyter, N. de Silanization of Plasma-Activated Hexamethyldisiloxane-Based Plasma Polymers for Substrate-Independent Deposition of Coatings with Controlled Surface Chemistry. *ACS applied materials & interfaces* **2022**, *14*, 4620–4636.
- [14] Bornholdt, S. ;Wolter, M.Kersten, H. Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition. *Eur. Phys. J. D* **2010**, *60*, 653–660.
- [15] Churpita, A. Deposition of In_xO_y and SnO_x thin films on polymer substrate by means of atmospheric barrier-torch discharge. *Surface and Coatings Technology* **2003**, *174-175*, 1059–1063.
- [16] Jafari, R. ;Tatoulian, M. ;Morscheidt, W.Arefi-Khonsari, F. Stable plasma polymerized acrylic acid coating deposited on polyethylene (PE) films in a low frequency discharge (70kHz). *Reactive and Functional Polymers* **2006**, *66*, 1757–1765.
- [17] Raballand, V. ;Benedikt, J. ;Hoffmann, S. ;Zimmermann, M.Keudell, A. von Deposition of silicon dioxide films using an atmospheric pressure microplasma jet. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 83304.
- [18] Foest, R. ;Kindel, E. ;Ohl, A. ;Stieber, M.Weltmann, K.-D. Non-thermal atmospheric pressure discharges for surface modification. *Plasma Physics and Controlled Fusion* **2005**, *47*, 525-536.
- [19] Bringmann, P. ;Rohr, O. ;Gammel, F.J.Jansen, I. Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Adhesion Promotion Layers on Aluminium. *Plasma Processes and Polymers* **2009**, *6*, 496-502.
- [20] Schäfer, J. ;Foest, R. ;Sigeneger, F. ;Loffhagen, D. ;Weltmann, K.-D.Martens, U. et al. Study of thin Film Formation From Silicon-Containing Precursors Produced by an RF Non-Thermal Plasma Jet at Atmospheric Pressure. *Contributions to Plasma Physics* **2012**, *52*, 872–880.
- [21] Schäfer, J. ;Foest, R. ;Quade, A. ;Ohl, A.Weltmann, K.-D. Chemical Composition of SiO_x Films Deposited by an Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ). *Plasma Processes Polym.* **2009**, *6*, S519-S524.
- [22] Ramamoorthy, A. ;Rahman, M. ;Mooney, D.A. ;Don MacElroy, J.M.Dowling, D.P. The Influence of Process Parameters on Chemistry, Roughness and Morphology of Siloxane

- Films Deposited by an Atmospheric Plasma Jet System. *Plasma Processes and Polymers* **2009**, *6*, 530-536.
- [23] Castro, A.H.R. ;Kodaira, F.V. ;Prysiashnyi, V. ;Mota, R.P.Kostov, K.G. Deposition of thin films using argon/acetylene atmospheric pressure plasma jet. *Surface and Coatings Technology* **2017**, *312*, 13–18.
- [24] Marcinauskas, L. ;Grigonis, A.Valatkevičius, P. Deposition of carbon structures at atmospheric pressure by plasma jet. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2010**, *12*, 829.
- [25] van Vrekhem, S. ;Morent, R.Geyter, N. de Deposition of a PMMA coating with an atmospheric pressure plasma jet. *J Coat Technol Res* **2018**, *15*, 679–690.
- [26] Yan, J. ;Hosoi, K.Kuroda, S. Polymerization of Maleic Anhydride Induced by Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Argon Plasma. *AMM* **2014**, *670-671*, 244–248.
- [27] Glow discharge polymerization. H. Yasuda, *Thin Film Processes*, **1978**.
- [28] Gerchman, D. ;Bones, B. ;Pereira, M.B.Takimi, A.S. Thin film deposition by plasma polymerization using d-limonene as a renewable precursor. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *129*, 133–139.
- [29] Grill, A.Neumayer, D.A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 6697–6707.
- [30] Beck, A.J. ;Jones, F.R.Short, R.D. Plasma copolymerization as a route to the fabrication of new surfaces with controlled amounts of specific chemical functionality. *Polymer* **1996**, *37*, 5537–5539.
- [31] Cho, S.-J. ;Bae, I.-S. ;Boo, J.-H. ;Lee, S.Jung, D. The Optical and Mechanical Properties of Toluene-TEOS Hybrid Plasma-Polymer Thin Films Deposited by PECVD. *Journal of the Korean Physical Society* **2009**, *55*, 1780–1784.
- [32] Ding, Z.-J. ;Ding, S.-J.Zhang, W. Plasma enhanced chemical vapor deposition ultralow dielectric constant films using triethoxymethylsilane and limonene as precursors, in: 2014 12th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT), Guilin, China, **2014 - 2014**, pp. 1–3.
- [33] Grill, A. Porous pSiCOH Ultralow- k Dielectrics for Chip Interconnects Prepared by PECVD. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 49–69.

- [34] Manakhov, A. ;Moreno-Couranjou, M. ;Choquet, P. ;Boscher, D.Pireaux, J.-J. Diene functionalisation of atmospheric plasma copolymer thin films. *Surface and Coatings Technology* **2011**, *205*, 466–469.
- [35] Thomas, M. ;Hausen, M. von ;Klages, C.-P.Baumhof, P. Generation of stable coatings with carboxylic groups by copolymerization of MAA and VTMS using DBD at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers* **2007**, *4*, 475–481.
- [36] Hossain, M.M. ;Trinh, Q.H. ;Nguyen, D.B. ;Sudhakaran, M.S.P.Mok, Y.S. Robust hydrophobic coating on glass surface by an atmospheric-pressure plasma jet for plasma-polymerisation of hexamethyldisiloxane conjugated with (3-aminopropyl) triethoxysilane. *Surface Engineering* **2019**, *35*, 466–475.
- [37] Manakhov, A. ;Moreno-Couranjou, M. ;Choquet, P. ;Boscher, D.Pireaux, J.-J. Atmospheric Pressure Pulsed Plasma Copolymerisation of Maleic Anhydride and Vinyltrimethoxysilane: Influence of Electrical Parameters on Chemistry, Morphology and Deposition Rate of the Coatings **2012**, *9*, 435–445.
- [38] Jang, H.J. ;Park, C.-S. ;Jung, E.Y. ;Bae, G.T. ;Shin, B.J.Tae, H.-S. Synthesis and Properties of Thiophene and Aniline Copolymer Using Atmospheric Pressure Plasma Jets Copolymerization Technique. *Polymers* **2020**, *12*.
- [39] Ben Salem, D. ;Carton, O. ;Fakhouri, H. ;Pulpytel, J.Arefi-Khonsari, F. Deposition of Water Stable Plasma Polymerized Acrylic Acid/MBA Organic Coatings by Atmospheric Pressure Air Plasma Jet. *Plasma Processes and Polymers* **2014**, *11*, 269–278.
- [40] Langmuir, I. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1928**, *14*, 627–637.
- [41] Tendero, C. ;Tixier, C. ;Tristant, P. ;Desmaison, J.Leprince, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2006**, *61*, 2–30.
- [42] Conrads, H.Schmidt, M. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology* **2000**, *9*, 441–454.
- [43] Treumann, R.A. ;Kłos, Z.Parrot, M. Physics of Electric Discharges in Atmospheric Gases: An Informal Introduction, in: F. Leblanc, K.L. Aplin, Y. Yair, R.G. Harrison, J.P. Lebreton, M. Blanc et al. (Eds.), Planetary Atmospheric Electricity, Springer New York, New York, NY, **2008**, pp. 133–148.
- [44] Bárdos, L.Baránková, H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6705–6713.
- [45] Laroussi, M.Akan, T. Arc-Free Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets: A Review. *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4*, 777–788.

- [46] Noeske, M. ;Degenhardt, J. ;Strudthoff, S.Lommatzsch, U. Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2004**, *24*, 171–177.
- [47] Yáñez-Pacios, A.J.Martín-Martínez, J.M. Surface modification and improved adhesion of wood-plastic composites (WPCs) made with different polymers by treatment with atmospheric pressure rotating plasma jet. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2017**, *77*, 204–213.
- [48] Lommatzsch, U. ;Pasedag, D. ;Baalmann, A. ;Ellinghorst, G.Wagner, H.-E. Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement. *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4*, S1041-S1045.
- [49] Murillo, R. ;Poncin-Epaillard, F.Segui, Y. Plasma etching of organic material: Combined effects of charged and neutral species. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, *37*, 299–305.
- [50] Fricke, K. ;Steffen, H. ;Woedtke, T. von ;Schröder, K.Weltmann, K.-D. High Rate Etching of Polymers by Means of an Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Plasma Process Polym* **2011**, *8*, 51–58.
- [51] Schichtbildung von Plasmapolymere bei Atmosphärendruck am Beispiel von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als MonomerDissertation. C. Regula, Shaker Verlag, **2011**.
- [52] Kehrer, M. ;Duchoslav, J. ;Hinterreiter, A. ;Mehic, A. ;Stehrer, T.Stifter, D. Surface functionalization of polypropylene using a cold atmospheric pressure plasma jet with gas water mixtures. *Surface and Coatings Technology* **2020**, *384*, 125170.
- [53] Narimisa, M. ;Onyshchenko, Y. ;Morent, R.Geyter, N. de Improvement of PET surface modification using an atmospheric pressure plasma jet with different shielding gases. *Polymer* **2021**, *215*, 123421.
- [54] van Deynse, A. ;Cools, P. ;Leys, C. ;Geyter, N. deMorent, R. Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate. *Applied Surface Science* **2015**, *328*, 269–278.
- [55] Dowling, D.P. ;O'Neill, F.T. ;Langlais, S.J.Law, V.J. Influence of dc Pulsed Atmospheric Pressure Plasma Jet Processing Conditions on Polymer Activation. *Plasma Process Polym* **2011**, *8*, 718–727.
- [56] Morra, M. ;Occhiello, E.Garbassi, F. Surface characterization of plasma-treated PTFE. *Surf. Interface Anal.* **1990**, *16*, 412–417.

- [57] Moritzer, E. ;Budde, C.Leister, C. Effect of atmospheric pressure plasma pre-treatment and aging conditions on the surface of thermoplastics. *Weld World* **2015**, *59*, 23–32.
- [58] Morra, M. ;Occhiello, E. ;Marola, R. ;Garbassi, F. ;Humphrey, P.Johnson, D. On the aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *137*, 11–24.
- [59] Principles of polymerization, 4. ed. G. Odian, G.G. Odian, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2004**.
- [60] Eyerer, P.Wolf, M.-A. Einführung in Polymer Engineering, in: P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, H. Domininghaus (Eds.), *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 8., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp. 1–114.
- [61] Vandenbossche, M.Hegemann, D. Recent approaches to reduce aging phenomena in oxygen- and nitrogen-containing plasma polymer films: An overview. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2018**, *22*, 26–38.
- [62] Plasma polymer films. H. Biederman, Imperial College Press, London, **2004**.
- [63] Thiry, D. ;Konstantinidis, S. ;Cornil, J.Snyders, R. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. *Thin Solid Films* **2016**, *606*, 19–44.
- [64] Fujita, M. ;Izato, Y.Miyake, A. Kinetic analysis of the spontaneous thermal polymerization of acrylic acid. *J Therm Anal Calorim* **2021**, *144*, 435–442.
- [65] Deng, X. ;Leys, C. ;Vujosevic, D. ;Vuksanovic, V. ;Cvelbar, U.Geyter, N. de et al. Engineering of Composite Organosilicon Thin Films with Embedded Silver Nanoparticles via Atmospheric Pressure Plasma Process for Antibacterial Activity. *Plasma Process Polym* **2014**, *11*, 921–930.
- [66] Ito, Y. ;Sakai, O.Tachibana, K. Study of plasma enhanced chemical vapor deposition of ZnO films by non-thermal plasma jet at atmospheric pressure. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3513–3516.
- [67] Penkov, O.V. ;Lee, H.-J. ;Plaksin, V.Y. ;Mansur, R.Kim, J.H. Deposition of the ZnO transparent electrodes at atmospheric pressure using a DC Arc Plasmatron. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6160–6162.
- [68] Chang, K.-M. ;Huang, S.-H. ;Wu, C.-J. ;Lin, W.-L. ;Chen, W.-C.Chi, C.-W. et al. Transparent conductive indium-doped zinc oxide films prepared by atmospheric pressure plasma jet. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5114–5117.

- [69] Regula, C. ;Lukasczyk, T. ;Ihde, J. ;Fladung, T.Wilken, R. Corrosion protection of metal surfaces by atmospheric pressure plasma jet treatment. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *74*, 734–738.
- [70] Nwankire, C.E. ;Favaro, G. ;Duong, Q.-H.Dowling, D.P. Enhancing the Mechanical Properties of Superhydrophobic Atmospheric Pressure Plasma Deposited Siloxane Coatings. *Plasma Process Polym* **2011**, *8*, 305–315.
- [71] Scopece, P. ;Viario, A. ;Sulcis, R. ;Kulyk, I. ;Patelli, A.Guglielmi, M. SiO_x-Based Gas Barrier Coatings for Polymer Substrates by Atmospheric Pressure Plasma Jet Deposition. *Plasma Processes and Polymers* **2009**, *6*, S705-S710.
- [72] Lommatzsch, U.Ihde, J. Plasma Polymerization of HMDSO with an Atmospheric Pressure Plasma Jet for Corrosion Protection of Aluminum and Low-Adhesion Surfaces. *Plasma Processes and Polymers* **2009**, *6*, 642–648.
- [73] Liu, W.-J.Wang, R.-C. Novel low temperature atmospheric pressure plasma jet systems for silicon dioxide and poly-ethylene thin film deposition. *Surface and Coatings Technology* **2011**, *206*, 925–928.
- [74] Bashir, M.Bashir, S. Hydrophobic–Hydrophilic Character of Hexamethyldisiloxane Films Polymerized by Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2015**, *35*, 739–755.
- [75] Zeng, J. ;Lin, J.Zhang, X. Deposition of silicon oxide films by non-equilibrium, atmospheric-pressure plasma jet. *Surface and Coatings Technology* **2013**, *228*, S416-S418.
- [76] Janietz, M.Arnold, T. Surface figuring of glass substrates by local deposition of silicon oxide with atmospheric pressure plasma jet. *Surface and Coatings Technology* **2011**, *205*, S351-S354.
- [77] Ricci Castro, A.H. ;Kodaira, F.V. ;Prysiashnyi, V. ;Mota, R.P.Kostov, K.G. Deposition of thin films using argon/acetylene atmospheric pressure plasma jet. *Surface and Coatings Technology* **2017**, *312*, 13–18.
- [78] Han, G.-J. ;Chung, S.-N. ;Chun, B.-H. ;Kim, C.-K. ;Oh, K.H.Cho, B.-H. 1,3-Butadiene as an Adhesion Promoter Between Composite Resin and Dental Ceramic in a Dielectric Barrier Discharge Jet. *Plasma Chem Plasma Process* **2013**, *33*, 539–551.
- [79] Carton, O. ;Ben Salem, D. ;Bhatt, S. ;Pulpytel, J.Arefi-Khonsari, F. Plasma Polymerization of Acrylic Acid by Atmospheric Pressure Nitrogen Plasma Jet for Biomedical Applications. *Plasma Process Polym* **2012**, *9*, 984–993.

- [80] Liguori, A. ;Pollicino, A. ;Stancampiano, A. ;Tarterini, F. ;Focarete, M.L.Colombo, V. et al. Deposition of Plasma-Polymerized Polyacrylic Acid Coatings by a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Nanopulsed Plasma Jet. *Plasma Process Polym* **2016**, *13*, 375–386.
- [81] Donegan, M.Dowling, D.P. Protein adhesion on water stable atmospheric plasma deposited acrylic acid coatings. *Surface and Coatings Technology* **2013**, *234*, 53–59.
- [82] Nisol, B. ;Batan, A. ;Dabeux, F. ;Kakaroglou, A. ;Graeve, I. devan Assche, G. et al. Surface Characterization of Atmospheric Pressure Plasma-Deposited Allyl Methacrylate and Acrylic Acid Based Coatings. *Plasma Process Polym* **2013**, *10*, 564–571.
- [83] Schobert, H. Production of acetylene and acetylene-based chemicals from coal. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1743–1760.
- [84] Dejoye Tanzi, C. ;Abert Vian, M. ;Ginies, C. ;Elmaataoui, M.Chemat, F. Terpenes as green solvents for extraction of oil from microalgae. *Molecules* **2012**, *17*, 8196–8205.
- [85] Mertens, J. ;Baneton, J. ;Ozkan, A. ;Pospisilova, E. ;Nysten, B.Delcorte, A. et al. Atmospheric pressure plasma polymerization of organics: effect of the presence and position of double bonds on polymerization mechanisms, plasma stability and coating chemistry. *Thin Solid Films* **2019**, *671*, 64–76.
- [86] Pegalajar-Jurado, A. ;Easton, C.D. ;Styan, K.E.McArthur, S.L. Antibacterial activity studies of plasma polymerised cineole films. *Journal of materials chemistry. B* **2014**, *2*, 4993–5002.
- [87] Anderson, L.J.Jacob, M.V. Effect of RF power on the optical and morphological properties of RF plasma polymerised linalyl acetate thin films. *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 3293–3298.
- [88] Development of lavender oil based polymer films for emerging technologies. C. Easton.
- [89] Bazaka, K. ;Ahmad, J. ;Oelgemöller, M. ;Uddin, A.Jacob, M.V. Photostability of plasma polymerized γ -terpinene thin films for encapsulation of OPV. *Sci Rep* **2017**, *7*, 45599.
- [90] Bayram, O. Wettability, optical and chemical characteristics of plasma-polymerized D-limonene thin films. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* **2019**, *8*, 567–575.
- [91] Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen. S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [92] Sawada, Y. ;Ogawa, S.Kogoma, M. Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1995**, *28*, 1661–1669.

- [93] Hegemann, D. ;Nisol, B. ;Watson, S.Wertheimer, M.R. Energy Conversion Efficiency in Plasma Polymerization - A Comparison of Low- and Atmospheric-Pressure Processes. *Plasma Processes and Polymers* **2016**, *13*, 834–842.
- [94] Merche, D. ;Vandencastele, N.Reniers, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 4219–4236.
- [95] Hegemann, D. ;Nisol, B. ;Gaiser, S. ;Watson, S.Wertheimer, M.R. Energy conversion efficiency in low- and atmospheric-pressure plasma polymerization processes with hydrocarbons. *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2019**, *21*, 8698–8708.
- [96] Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices. S. Neralla (Ed.), IntechOpen, Erscheinungsort nicht ermittelbar, **2016**.
- [97] Plasma polymerization. H. Yasuda, Academic Press, Orlando, **1985**.
- [98] Friedrich, J. Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View. *Plasma Processes and Polymers* **2011**, *8*, 783–802.
- [99] Kobayashi, H. ;Bell, A.T.Shen, M. Formation of an amorphous powder during the polymerization of ethylene in a radio-frequency discharge. *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, *17*, 885–892.
- [100] Vasile, M.J.Smolinsky, G. Organosilicon Films Formed by an RF Plasma Polymerization Process. *Journal of The Electrochemical Society* **1972**, *119*, 451.
- [101] Thompson, L.F.Mayhan, K.G. The plasma polymerization of vinyl monomers. II. A detailed study of the plasma polymerization of styrene. *Journal of Applied Polymer Science* **1972**, *16*, 2317–2341.
- [102] Haller, I.White, P. Polymerization of butadiene gas on surfaces under low energy electron bombardment. *The Journal of Physical Chemistry* **1963**, *67*, 1784–1788.
- [103] Yasuda, H. Glow discharge polymerization. *Thin Film Processes* **1978**, *1*, 361.
- [104] Petersen, J. ;Becker, C. ;Fouquet, T. ;Addiego, F. ;Toniazzo, V.Dinia, A. et al. Nano-ordered thin films achieved by soft atmospheric plasma polymerization. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4416.
- [105] Kakaroglou, A. ;Nisol, B. ;Baert, K. ;Graeve, I. de ;Reniers, F.van Assche, G. et al. Evaluation of the Yasuda parameter for the atmospheric plasma deposition of allyl methacrylate. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 27449–27457.
- [106] Geyter, N. de ;Morent, R. ;van Vlierberghe, S. ;Dubruel, P. ;Leys, C.Gengembre, L. et al. Deposition of polymethyl methacrylate on polypropylene substrates using an

- atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64*, 230–237.
- [107] Petersen, J. ;Bechara, R. ;Bardon, J. ;Fouquet, T. ;Ziarelli, F.Daheron, L. et al. Atmospheric Plasma Deposition Process: A Versatile Tool for the Design of Tunable Siloxanes-Based Plasma Polymer Films. *Plasma Process Polym* **2011**, *8*, 895–903.
- [108] Whittle, J.D. ;Short, R.D. ;Steele, D.A. ;Bradley, J.W. ;Bryant, P.M.Jan, F. et al. Variability in Plasma Polymerization Processes - An International Round-Robin Study. *Plasma Process Polym* **2013**, *10*, 767–778.
- [109] Hegemann, D. Großflächige Plasmabeschichtungen: Niederdruck oder Atmosphärendruck? *VIP* **2011**, *23*, 28–31.
- [110] Thomas, M. ;Hausen, M. von ;Klages, C.-P.Baumhof, P. Generation of Stable Coatings with Carboxylic Groups by Copolymerization of MAA and VTMS using DBD at Atmospheric Pressure. *Plasma Processes and Polymers* **2007**, *4*, S475-S481.
- [111] Schütte, S. ;Will, S. ;Mell, H.Fuhs, W. Electronic properties of amorphous carbon (a-C:H). *Diamond and Related Materials* **1993**, *2*, 1360–1364.
- [112] Khelifa, F. ;Ershov, S. ;Habibi, Y. ;Snyders, R.Dubois, P. Free-Radical-Induced Grafting from Plasma Polymer Surfaces. *Chemical reviews* **2016**, *116*, 3975–4005.
- [113] Bolland, J.L.Gee, G. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society* **1946**, *42*, 236.
- [114] Bateman, L. ;Hughes, H.Morris, A.L. Hydroperoxide decomposition in relation to the initiation of radical chain reactions. *Discussions of the Faraday Society* **1953**, *14*, 190.
- [115] Santoso, M., U. Giese, and R. H. Schuster Thermal oxidation aging of rubbersCharacterization by chemiluminescence. *Kautschuk, Gummi, Kunststoff* **2007**, *60*, 192–198.
- [116] Camino, G. ;Lomakin, S.Lazzari, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. *Polymer* **2001**, *42*, 2395–2402.
- [117] PVC-Taschenbuch. E. Röhr, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2007**.
- [118] Da Altenhofen Silva, M. ;Adeodato Vieira, M.G. ;Gomes Maçumoto, A.C.Beppu, M.M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. *Polymer Testing* **2011**, *30*, 478–484.
- [119] Kunststoffchemie für IngenieureVon der Synthese bis zur Anwendung. W. Kaiser, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2021**.

- [120] Plastic Packaging Interactions with food and pharmaceuticals. O.G. Piringer, A.L. Baner (Eds.), 2nd ed., Wiley, Weinheim, Chichester, **2008**.
- [121] Wei, X.-F. ;Linde, E.Hedenqvist, M.S. Plasticiser loss from plastic or rubber products through diffusion and evaporation. *npj Mater Degrad* **2019**, *3*, 1–8.
- [122] Physikalische Chemie, 5. Auflage. P.W. Atkins, J. de Paula, Wiley-VCH GmbH, Weinheim, **2020**.
- [123] Diffusion Mass transfer in fluid systems, 3. ed., 4. printing. E.L. Cussler, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2011**.
- [124] Lindström, A.Hakkarainen, M. Migration resistant polymeric plasticizer for poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104*, 2458–2467.
- [125] Fischer, S., R. Hansel Einsatz der Gasphasenfluorierung zur Oberflächenmodifizierung **2003**, *46*, 81–82.
- [126] Duvis, T. ;Karles, G.Papaspyrides, C.D. Plasticized PVC films/petroleum oils: The effect of ultraviolet irradiation on plasticizer migration. *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, *42*, 191–198.
- [127] Aboutaybi, A. ;Bouzon, J.Vergnaud, J.M. Study of the preparation of plasticized PVC with a surface with barrier properties. *Journal of Vinyl Technology* **1990**, *12*, 58–64.
- [128] Audic, J.-L. ;Poncin-Epaillard, F. ;Reyx, D.Brosse, J.-C. Cold plasma surface modification of conventionally and nonconventionally plasticized poly(vinyl chloride)-based flexible films: Global and specific migration of additives into isooctane. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *79*, 1384–1393.
- [129] Zhang, X. ;Zhang, C. ;Hankett, J.M.Chen, Z. Molecular surface structural changes of plasticized PVC materials after plasma treatment. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, *29*, 4008–4018.
- [130] Massard, C. ;Bernard, L. ;Cueff, R. ;Raspal, V. ;Feschet-Chassot, E.Sibaud, Y. et al. Photopolymerizable hybrid sol gel coating as a barrier against plasticizer release. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *75*, 116–123.
- [131] Amberg-Schwab, S. ;Katschorek, H. ;Weber, U. ;Burger, A. ;Hänsel, R.Steinbrecher, B. et al. Inorganic-organic polymers as migration barriers against liquid and volatile compounds. *Journal of sol-gel science and technology* **2003**, *26*, 699–703.
- [132] Chang, F.Y. ;Shen, M.Bell, A.T. Effects of electric discharge surface treatment on the diffusion characteristics of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, *17*, 2915–2918.

- [133] Fei, F. ;Qiang, C. ;Zhongwei, L. ;Fuping, L.Solodovnyk, A. The Application of Nano-SiO_x Coatings as Migration Resistance Layer by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2012**, *32*, 755–766.
- [134] Barreto, M.C. ;Borris, J. ;Thomas, M. ;Hänsel, R. ;Stoll, M.Klages, C.-P. Reduction of Plasticizer Leaching from PVC by Barrier Coatings Deposited Using DBD Processes at Atmospheric Pressure. *Plasma Process Polym* **2012**, *9*, 1208–1214.
- [135] Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications. S. Hüfner, Springer International Publishing, Cham, **20**.
- [136] Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 102 Tabellen, 7., überarb. Aufl. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [137] Grill, A.Neumayer, D.A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 6697–6707.
- [138] Gil'man, A.B. Low-Temperature Plasma Treatment as an Effective Method for Surface Modification of Polymeric Materials. *High Energy Chemistry* **2003**, *37*, 17–23.
- [139] Haas, K.-H.Wolter, H. Synthesis, properties and applications of inorganic–organic copolymers (ORMOCER®s). *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, *4*, 571–580.
- [140] Enache, I. ;Caquineau, H. ;Gherardi, N. ;Paulmier, T. ;Maechler, L.Massines, F. Transport Phenomena in an Atmospheric-Pressure Townsend Discharge Fed by N₂/N₂O/HMDSO Mixtures. *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4*, 806–814.
- [141] Jeong, J.Y. ;Babayan, S.E. ;Tu, V.J. ;Park, J. ;Henins, I.Hicks, R.F. et al. Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Sci. Technol.* **1998**, *7*, 282–285.
- [142] Wissenschaftliche Veröffentlichungen Aus Dem Siemens-Konzern Erster Band 1920-1922. H. Becker, K. Boedeker, H. von Buol, A. Ebeling, V. Engelhardt, G. Erlwein et al., Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1920**.
- [143] Aufskalierung plasmapolymerer Beschichtungsverfahren. K.D. Vissing, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2008**.
- [144] Deng, X.L. ;Nikiforov, A.Y. ;Vanraes, P.Leys, C. Direct current plasma jet at atmospheric pressure operating in nitrogen and air. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 23305.
- [145] Brintzinger, H. Reaktionen mit molekularem Stickstoff. *Chem. Unserer Zeit* **1970**, *4*, 1–8.

- [146] Kewitz, T. ;Regula, C. ;Fröhlich, M. ;Ihde, J.Kersten, H. Influence of the nozzle head geometry on the energy flux of an atmospheric pressure plasma jet. *EPJ Techn Instrum* **2021**, 8.
- [147] Mohamed, A.-A. ;Kolb, J.F.Schoenbach, K.H. Low temperature, atmospheric pressure, direct current microplasma jet operated in air, nitrogen and oxygen. *Eur. Phys. J. D* **2010**, 60, 517–522.
- [148] Huie, R. The reaction kinetics of NO₂. *Toxicology* **1994**, 89, 193–216.
- [149] Atmosphärendruck-Plasmapolymere als Sperrschichten gegen die Migration von WeichmachernDissertation. M.C. Barreto, Fraunhofer-Verl., Stuttgart.
- [150] Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der temperaturvariablen Ellipsometrie, **2002**.
- [151] Wärmeleitung und -transportGrundlagen der Wärme- und Stoffübertragung, 1. Auflage 2018. N. Hannoschöck, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2018**.