

Schlussbericht

zu Nr. 8.2 NKBF 98 bzw. §9 Abs. 2 BEBF-ZE 98

Darstellung der Ergebnisse des Lehrstuhls für Materialverbunde/Uni Kiel

Vorhabensbezeichnung: Steuerung von Haftmechanismen in Verbundsystemen

Laufzeit des Vorhabens: 01.08.2002 bis 31.07.2005, verlängert bis 31.12.2005

Berichtszeitraum: 01.08.2002 bis 31.12.2005

FKZ: 03C0350E

Projektleiter: Prof. Dr. Franz Faupel

I Einführung

I.1 Aufgabenstellung

Das Projekt befasst sich mit der Herstellung und physikalisch-chemischen Charakterisierung neuartiger, flexibler Haftvermittlersysteme sowie der Beurteilung ihrer Einsetzbarkeit für verschiedene industrielle Anwendungen.

Im Vordergrund der Zielsetzungen des Vorhabens stehen wenige Nanometer dicke Oberflächenschichten mit hoher Dichte funktioneller Gruppen, die durch Ionenstrahl- oder Plasmabehandlung, die bei Atmosphärendruck durch Plasmadeposition hergestellt oder modifiziert werden können und deren Vernetzungsgrad und chemische Funktionalität in weiten Grenzen gesteuert und dadurch für den jeweiligen Anwendungszweck angepasst werden können. In dem hier beschriebenen Vorhaben soll grundlegendes Wissen über die Struktur dieser Schichten und über die Bedeutung wichtiger Strukturparameter (Vernetzungsgrad, Art und Dichte von funktionellen Gruppen) für die Haftung bzw. Enthaftung gegenüber technisch relevanten Materialien erarbeitet werden.

Die Aktivitäten des Lehrstuhls für Materialverbunde (LfM) der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel sollten sich auf das System Metallschicht/Polymersubstrat konzentrieren. Mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Tracermethoden und Positronenlebenszeitspektroskopie mit durchstimmbarem Positronenstrahl sollte die physikalisch-chemische

Charakterisierung der Substratoberflächen durchgeführt sowie Kondensation, Keimbildung und Wachstums von Metallschichten auf den modifizierten Substraten untersucht werden.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Lehrstuhl beschäftigt sich seit vielen Jahren mit Metall-Polymer-Grenzflächen. Im Vordergrund der Aktivitäten steht die Korrelation zwischen Herstellungsparametern, mikroskopischem Aufbau und den resultierenden Eigenschaften. Im Vordergrund der Aktivitäten des Lehrstuhls für Materialverbunde (LfM) der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel steht das System Metallschicht/Polymersubstrat. Schwerpunkt der aktuellen Untersuchungen sind Prozesse wie Kondensation des Metalls auf der Polymeroberfläche, Keimbildung, Filmwachstum und Diffusion. Darüber hinaus arbeitet der Lehrstuhl an der Ionenstrahlmodifizierung von Polymeroberflächen und dem Sputtern von Polymeren. Weitere für das vorliegende Projekt relevante Forschungsthemen sind: Glasübergang an Polymeroberflächen, Alterung von Polymeren, Gas- und Feuchtepermeation sowie Gasphasenabscheidung von Polymeren und Metall-Polymer-Funktionsschichten. Die Arbeiten haben in einer Vielzahl von Publikationen und eingeladenen Vorträgen auf internationalen Tagungen Niederschlag gefunden. An experimentellen Methoden zur Untersuchung von Grenzflächen und Aufwachsvorgängen auf Oberflächen verfügt der Lehrstuhl neben Standardverfahren wie Photoelektronenspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Rastertunnelmikroskopie und Querschnittselektronenmikroskopie auch über eine neue photoelektronenspektroskopische Methode zur Messung von Kondensationskoeffizienten und Glasübergängen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung des Vorhabens erfolgte entsprechend der im Antrag dargelegten Arbeitsteilung und Zeitplanung.

1.4 Stand der Technik zu Beginn des Projektes

Im Falle der Produktion von PE- oder PP-Folien für die Herstellung metallisierter Etiketten wird z.B., um die notwendige Haftfestigkeit der Al-Aufdampfschicht zu gewährleisten, zunächst ein Primer in Form einer weniger als 1 μm dicken Acrylatschicht in einem off-line-Druckprozess (Roll-Coater) aufgebracht. Dieser Prozess findet im Allgemeinen nicht bei dem Folienhersteller selbst, sondern bei seinem Kunden statt; der Folienhersteller vertreibt die Folie Korona-

behandelt, um die Haftfestigkeit des Primers zu verbessern. Um die mit dem Lackierprozess verbundenen Prozesskosten einzusparen, sind Metallisierer zunehmend am Einsatz speziell oberflächenveredelter Folien interessiert, die ohne weitere Vorbehandlung bedampft werden können.

Zur Zeit kann eine direkte Metallisierbarkeit durch Aufbringen einer etwa 10 µm dicken, coextrudierten COC-Schicht (Cyclo-Olefin-Copolymer, z.B. Topas^R) erreicht werden, die sich auch günstig auf den Glanz des metallisierten Produkts auswirkt. Nachteile dieser Lösung sind relativ hohe Kosten, zur Zeit 0,05 €, langfristig 0,03 € pro m² Folie, sowie gewisse technische Mängel (*curling* der Folie infolge der Eigenspannung der COC-Schicht, Neigung zur Bildung von Defekten im Folienverbund durch gecrackte Anteile, Sprödigkeit der Schicht).

Vakuumgestützte Plasmaverfahren werden bereits in vielen Bereichen zur Modifizierung und Beschichtung von Oberflächen eingesetzt und unter anderem auch als „trockene“ Ersatzprozesse für nasschemische, haftvermittelnde Vorbehandlungsverfahren verwendet oder untersucht. Auch die Abscheidung von Plasmapolymerschichten auf vielfältigen Oberflächen gehört zum Stand der Technik; dagegen ist die gezielte chemische Funktionalisierung von Oberflächen durch die Abscheidung von Plasmopolymeren mit hoher Dichte funktioneller Gruppen im Niederdruckbereich heute noch Gegenstand von Untersuchungen. Ein prinzipieller Nachteil von Niederdruck-Plasmaverfahren, der die Einsatzbreite erheblich einschränkt, sind die hohen Investitions- bzw. Betriebskosten, die mit diesen Verfahren immer verbunden sind.

Auch Plasmaverfahren, die bei Atmosphärendruck betrieben werden können, werden bereits zur chemischen Oberflächenfunktionalisierung verwendet. So werden Barrieren-Entladungen – oft auch als Korona-Entladungen bezeichnet – seit vielen Jahren eingesetzt, um durch Oxidation polare Gruppen in polymere Oberflächen einzubauen. Dadurch wird eine verbesserte Benetzung der ansonsten wenig benetzbaren Polymeroberflächen erzielt, insbesondere eine verbesserte Benetzung mit wasserbasierten Beschichtungen (Lacke, Klebstoffe, Druckfarben). Allerdings läßt sich mit dem Betrieb der Barrieren-Entladung an Umgebungsluft keine monofunktionale chemische Oberflächenmodifizierung erreichen; es entsteht gewöhnlich – wenn an Luft gearbeitet wird – ein Gemisch unterschiedlicher sauerstoffhaltiger Funktionen (Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxy-, Epoxy-, Ether-...), so dass es auf diese Weise nicht möglich ist, optimale Haftung gezielt einzustellen. Für viele Anwendungsfälle ist daher eine einfache Koronabehandlung nicht ausreichend.

Das Vorhaben knüpft an kürzlich im Fraunhofer-IST durchgeführte Untersuchungen an, nach denen es möglich ist, mittels bei Atmosphärendruck arbeitenden Barrieren-Entladungen bei geeigneter Prozessführung und Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen praktisch monofunktionale Plasmapolymerschichten auf beliebigen Oberflächen (Metalle, Keramiken, Polymere) „trocken“ abzuscheiden. Es handelt sich dabei um Schichtmaterialien, die bezüglich ihrer Struktur zwischen klassischen aufgepfropften Polymerschichten ohne Vernetzung und mit maximaler Dichte spezifischer funktioneller Gruppen einerseits und herkömmlichen Plasmapolymerschichten als quasi-statistische, kovalente Netzwerke ohne Dominanz einzelner funktioneller Gruppen andererseits stehen. Der Grad der Vernetzung kann insbesondere durch die Verwendung gepulster Barrieren-Entladungen gesteuert werden. So konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von Glycidylmethacrylat (GMA) als Modell-Monomer Schichten mit einer sehr hohen Konzentration an Epoxidgruppen abgeschieden werden können (GMA-Plasmaschicht). Die Konzentration an Epoxidgruppen kann bis zu 90% betragen, bezogen auf eine Polymerschicht, die im Tauchverfahren aus einer Polymerlösung (GMA-Polymerschicht) hergestellt wurde. (Im Gegensatz zu GMA-Polymerschichten lösen sich GMA-Plasmaschichten bei Auslagerung in Lösungsmitteln nicht auf.) Während die eingehendsten Untersuchungen zur Plasmadeposition an Schichten mit Epoxygruppen durchgeführt wurden, die wegen ihrer chemischen Reaktivität besonders gute Kandidaten für haftvermittelnde Funktionen darstellen, ist in jüngster Zeit aber auch für verschiedene andere funktionelle Gruppen (Carboxy-, Hydroxy-, Amino-, Trimethylsilyl-..) gezeigt worden, dass das Verfahren allgemeiner anwendbar ist.

Das Verfahren ist grundsätzlich nicht an ein bestimmtes Grundmaterial gebunden, sofern sich auf diesem Grundmaterial Radikalstellen erzeugen lassen. Bei nicht-polymeren Materialien kann beispielsweise eine sehr dünne, nur wenige Nanometer dicke Plasmapolymerschicht abgeschieden werden, die an der Oberfläche Radikalstellen aufweist. Als Grundmaterial kommen deshalb neben allen Polymerwerkstoffen auch Metalle oder sonstige organische oder anorganische Materialien in Frage.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern sollte auf die bereits bestens bewährte Kooperation mit der Bundeswehrhochschule in München zurückgegriffen werden, um den

dortigen energetisch durchstimmbaren Positronenstrahl für tiefenaufgelöste Untersuchungen mittels der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie zu nutzen. Leider war der Strahl aber nicht verfügbar, da er von der Bundeswehrhochschule an den neuen Reaktor in Garching verlegt wurde, was deutlich längere Zeit in Anspruch genommen hat, als von den Betreibern geplant.

II Wissenschaftliche Ergebnisse

II.1 Darstellung der erzielten Ergebnisse

Die Haftungseigenschaften von Metallen auf behandelten und unbehandelten Polymeren sollten am Lehrstuhl für Materialverbunde durch Bestimmung von Kondensationskoeffizienten und Durchführung von Peeltests untersucht werden. Der Vernetzungsgrad und die Oberflächenglastemperatur sollen mit einem am Lehrstuhl entwickelten Verfahren untersucht werden.

Polymerfolien der Firma Renolit wurden mit Ionenstrahlung behandelt (Energie=1 kV, Ionendosis 10^{12} - 10^{14} ions/cm²). An diesen Polymeren, an unbehandelten und an koronabehandelten Polymeren der Firma Renolit wurden Kondensationskoeffizienten bestimmt, und Peeltests durchgeführt. Zusätzlich wurden die Elementkonzentrationen an der Oberfläche von vom IST bereitgestellten Polymerfolien mittels XPS bestimmt. Die Änderung der Oberflächenglastemperatur T_G von Polystyrol nach Ar⁺-Ionenbestrahlung wurde mittels eines Metallcluster-Einbettungsverfahren durch XPS-Messungen bestimmt.

Die Metall-Kondensationskoeffizienten (Au, Ag, Cu) steigen von den unbehandelten, über die koronabehandelten bis zu den ionenstrahlbehandelten Polymerfolien stark an (Fig.1). Ebenso steigt die Abzugskraft, die bei den Peeltests zum Abziehen der Metallfilme benötigt wird, in gleicher Weise von unbehandelten zu ionenbestrahlten Polymeren an (Fig.2). Durch die Behandlung wird also eine deutliche Haftungssteigerung bewirkt. Durch XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei den behandelten Proben sich die Abrissfläche im Polymer befindet. Die Oberflächenglastemperatur des Polystyrols steigt bei der Ionenbestrahlung mit zunehmender Ionendosis durch die steigende Vernetzung im Polymer. Eine weitere Steigerung der Oberflächen- T_G und eine Zunahme von Sauerstoff-enthaltenden, funktionalen Gruppen wird nach einer Auslagerung an Luft beobachtet (Fig.3).

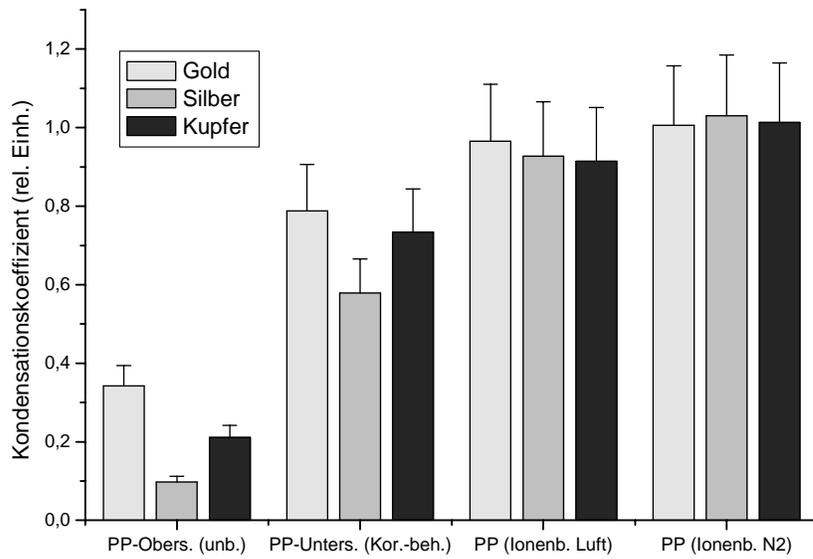


Fig.1: Kondensationskoeffizienten von Metallen auf verschiedenen, behandelten Polypropylenfolien

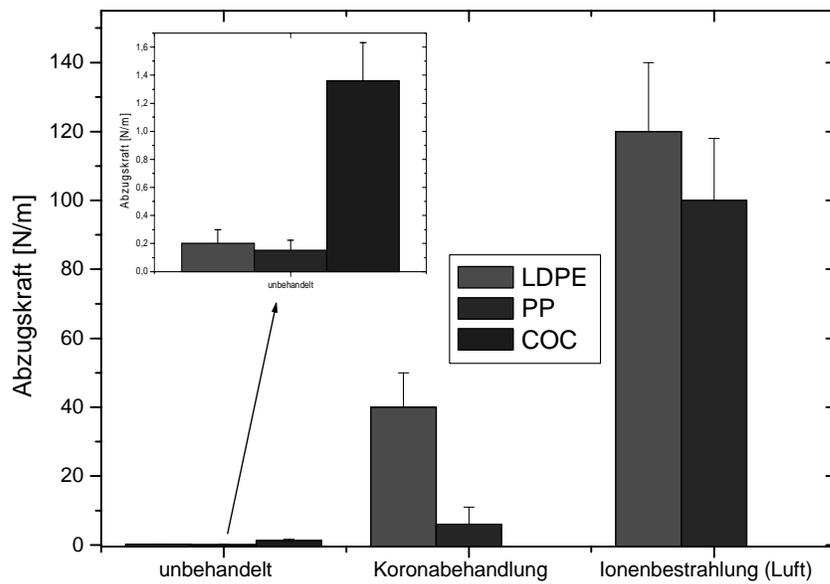


Fig.2: Peeltest: Änderung der Abzugskraft für Kupferfilme auf verschiedenen Polymeren vor und nach der Oberflächenbehandlung

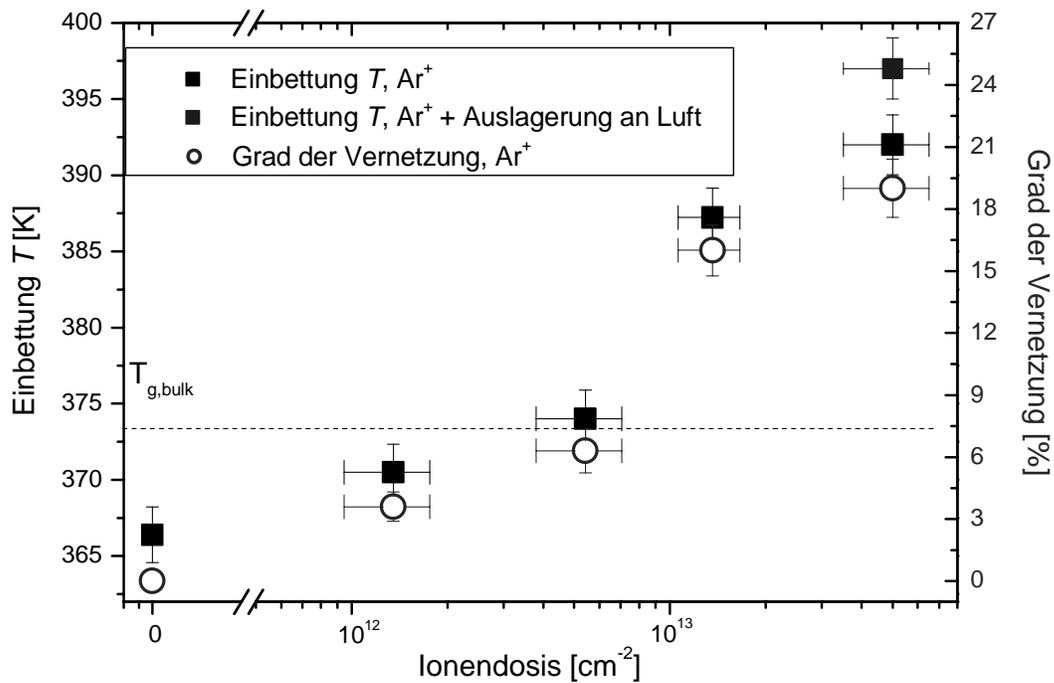


Fig.3: Änderung der Einbettungstemperatur und des Vernetzungsgrades bei Polystyrol in Abhängigkeit von der Ionendosis

Bestimmung der Oberflächenglastemperatur mittels Metallclustereinbettung

Am LfM wurde eine Methode entwickelt, die Oberflächenglastemperatur eines Polymers durch Einbetten von Metallclustern zu bestimmen, wodurch es auch möglich ist, Aussagen über den Vernetzungsgrad treffen zu können, da die Oberflächenglastemperatur stark vom Vernetzungsgrad beeinflusst wird. Eine Formel für diese Abhängigkeit ist gegeben durch:

$$T_{g,cr1} - T_{g,0} = 1.2 T_{g,0} (x / (1 - x)),$$

mit x als Grad der Vernetzung, $T_{g,0}$ als Oberflächenglastemperatur des unbehandelten Polymers und $T_{g,cr1}$ als Oberflächenglastemperatur des behandelten (D.W. van Krevelen, "Properties of polymers" (1990)).

Bei diesem Verfahren wird Metall (Edelmetalle wie Gold, Silber, Kupfer) in niedrigen Konzentrationen bei Raumtemperatur auf die Polymeroberfläche aufgedampft. Das Metall bildet auf der Oberfläche Cluster einer Größe von ungefähr einem Nanometer. Auf diese Cluster wirkt eine treibende Kraft, die die Cluster in das Polymer hineintreibt. Diese treibende Kraft ist das Bestreben zur Minimierung der Oberflächenenergie. Beim Aufheizen der Probe mit einer konstanten Rate wird das XP-Spektrum der Oberfläche und speziell die Intensität des

Metallpeaks gemessen. Oberhalb T_G nimmt die Viskosität im Polymer stark ab. Dadurch werden die Metallcluster schneller ins Polymer eingebettet. Dieses Einbetten führt zu einer Verringerung der XPS-Signalintensität für das Metall. Die Temperatur, bei der die Intensität beginnt abzunehmen, wird als Oberflächenglastemperatur definiert.

Elementkonzentrationen an korona-modifizierten Oberfläche

An Proben, die am Fraunhofer Institut (IST) präpariert wurden, sollten die Elementkonzentrationen an den Oberflächen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt werden. Durch Plasmabehandlung bei Atmosphärendruck wurden mit unterschiedlichen Prekursoren (Allylamin, APVE, HMDSN, DACH, APTMS) dünne Schichten abgeschieden. Besonderes Interesse galt dabei den Konzentrationen der Amine, also des Stickstoffs an der Probenoberfläche. Zur leichteren Bestimmung wurden die Proben zusätzlich mit fluorhaltigen Reagenzien (TFAA, TFBA) derivatisiert. Die genaue Präparation der Proben sowie die Ergebnisse sind im Bericht des IST zu finden.

Untersuchungen zur Dosisabhängigkeit der Metallhaftung nach der Ionenstrahlbehandlung

Um die Änderung der makroskopischen Haftungseigenschaften von Metallen auf Polymeren, die Aufwuchsprozesse und die Änderung der Oberflächenglasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Dosis der Behandlung mit Sauerstoff- und Argonionenstrahlen zu untersuchen, wurden Messungen an dem Modellsystem Polystyrol durchgeführt. Polystyrol bietet sich für diese Untersuchungen an, da die Glasübergangstemperatur dieses Polymers mit knapp oberhalb von 100°C in einem messtechnisch gut geeignetem Bereich liegt, und es am Lehrstuhl für Materialverbunde langjährige Erfahrungen mit diesem Material gibt.

Das Polystyrol wurde unter UHV-Bedingungen mit Ionenstrahlen behandelt und dabei unterschiedlichen Ionendosen (10^{13} - 10^{16} cm^{-2}) ausgesetzt. An diesen Proben wurden dann Peeltests und Oberflächen- T_G -Messungen durchgeführt. Außerdem wurden diese Proben für XPS- und Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Untersuchungen benutzt.

Für die TEM-Untersuchungen wurden Polystyrolfilme durch Spincoating auf Siliziumwafern präpariert. Diese wurden dann vom Substrat gelöst und auf TEM-Netze aufgebracht. Im Elektronenmikroskop kann dann die Metallclusterbildung, das Anfangsstadium beim Metallisieren von Polymeroberflächen, näher untersucht werden. Durch Ionenbestrahlung entstehen auf diesem Polystyrol Defekte an der Oberfläche, die für Metallatome beim Bedampfen

als Keimbildungszentrum wirken und so die Diffusionslänge der Metallatome verkürzen. Bei den Probe nach der Ionenstrahlbehandlung erkennt man deswegen eine höhere Clusterdichte mit kleineren Clustern (siehe Abbildung 4). Für die Haftung bedeutet dies, dass es durch die höhere Clusterdichte mehr Verankerungspunkte der Metallschicht an der Polymeroberfläche gibt, und somit die Haftung steigt, was in den Peeltests beobachtet werden kann.

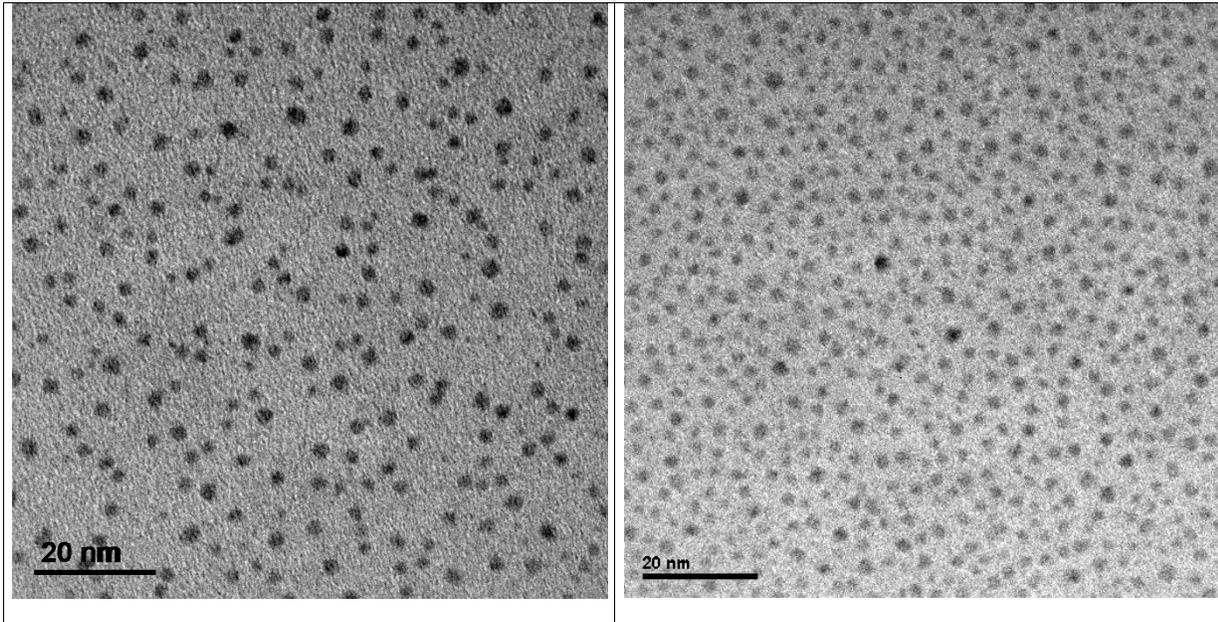


Abb.4: Clusterwachstum Gold auf Polystyrol
links: ohne Ionenbehandlung
rechts: mit Ionenbehandlung (größere Clusterdichte)

Für die Peeltests wurden die Proben nach der Ionenbehandlung mit Kupfer erst bedampft (30 nm) und dann besputtert (6 μm). Danach wurde ein 90°-Peeltest durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Man erkennt, dass sowohl bei der Behandlung mit Sauerstoff als auch mit Argon die Abzugskraft ein Maximum erreicht und danach wieder abfällt. Dabei wird dieses Maximum beim Argon schon bei $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ erreicht, während es beim Sauerstoff bei 10^{14} cm^{-2} liegt. Das Maximum beim Sauerstoff ist weiterhin sehr viel größer (450 N/m anstatt 110 N/m beim Argon), was durch zusätzlich geschaffene sauerstoffhaltige, polare Gruppen an der Oberfläche erklärt werden kann. Der Bruch beim abziehen des Metallfilmes findet bei den unbehandelten Proben direkt an der Grenzfläche zwischen Polymer und Metall statt, während er bei den behandelten Proben im Polymer lokalisiert ist (Verfahren zur Bestimmung: siehe Zwischenbericht für den Zeitraum 01.02.2003-31.07.2003). Die erneute Abnahme der Abzugskraft ist durch eine zunehmende Schädigung des Polymers an der Oberfläche zu erklären. Das bedeutet, dass es eine optimale Behandlungsdosis gibt, nicht nur für

die Ionenbehandlung, sondern auch für die Koronabehandlung, bei der die Haftung des Metalls auf der Polymeroberfläche am stärksten ist.

Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche wurde mit XPS untersucht. Danach verschwindet nach der Behandlung der sogenannte Shake-up-Peak ($\pi\text{-}\pi^*$), der charakteristisch für den aromatischen Phenylring im Polystyrol ist. Nach der Sauerstoffionenbehandlung ist eine große Anzahl verschiedener sauerstoffhaltiger, polarer Gruppen nachweisbar (siehe Abbildung 6).

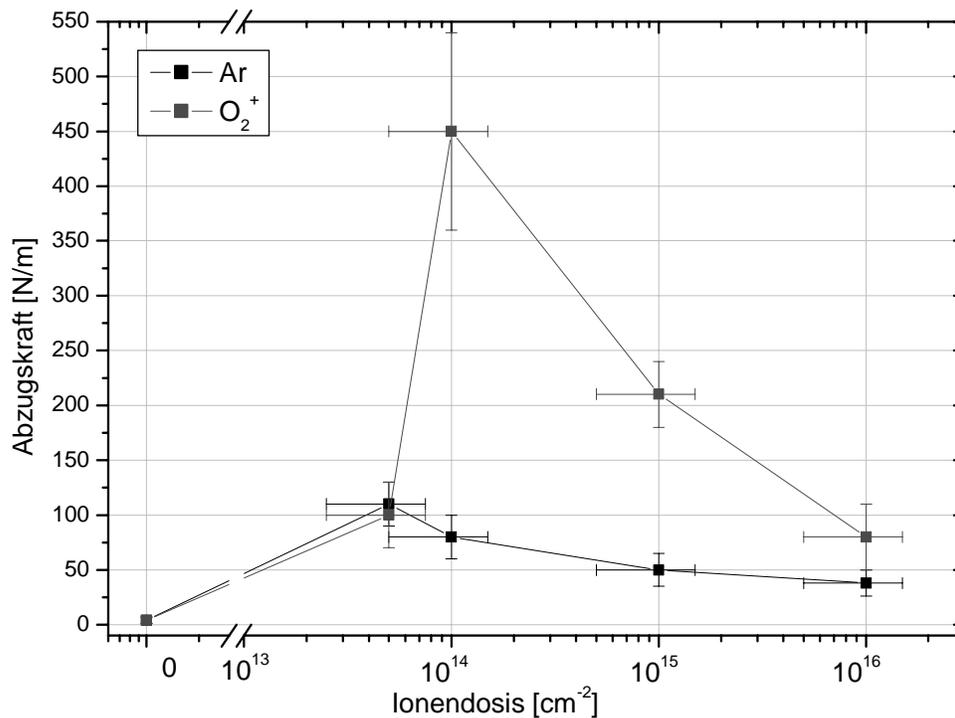
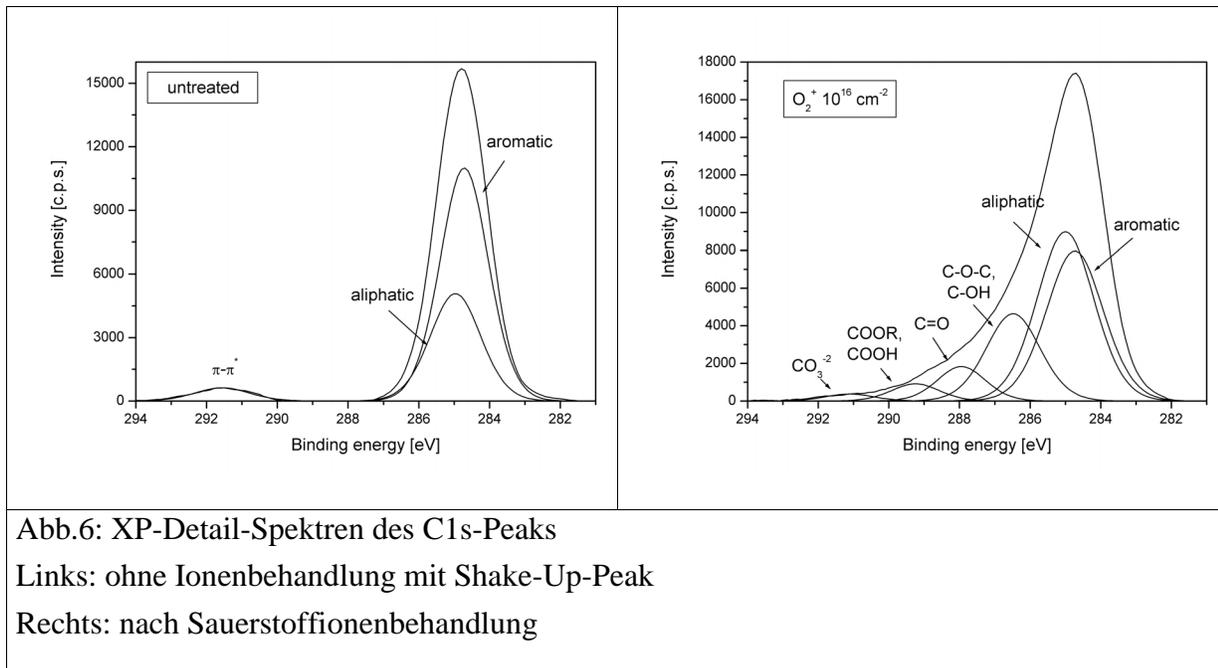


Abb.5: Peeltests an Kupfer auf Polystyrol. Abzugskraft in Abhängigkeit von der Ionendosis

Die Änderung der Oberflächenglastemperatur kann mit der bereits erwähnten, am LfM entwickelten Methode untersucht werden, bei der die Oberflächenglastemperatur durch das Einbetten von Metallclustern bestimmt wird. Die sehr kleinen Metallcluster werden oberhalb von T_G aufgrund der abnehmenden Viskosität in das Polymer eingebettet. Die Einbettungstemperatur kann deshalb wie erwähnt als Oberflächenglastemperatur angesehen werden. Mit steigender Ionendosis erhöht sich die Einbettungstemperatur und somit die Oberflächenglastemperatur des Polystyrols. Diese Temperaturerhöhung deutet auf eine steigende Vernetzung hin, da die Oberflächenglastemperatur stark vom Vernetzungsgrad beeinflusst wird. Die Einbettungstemperatur steigt von 367 K bei der unbehandelten Probe auf 392 K nach der

Argonbehandlung (Ionendosis $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) und 405 K nach der Sauerstoffbehandlung ($5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$).



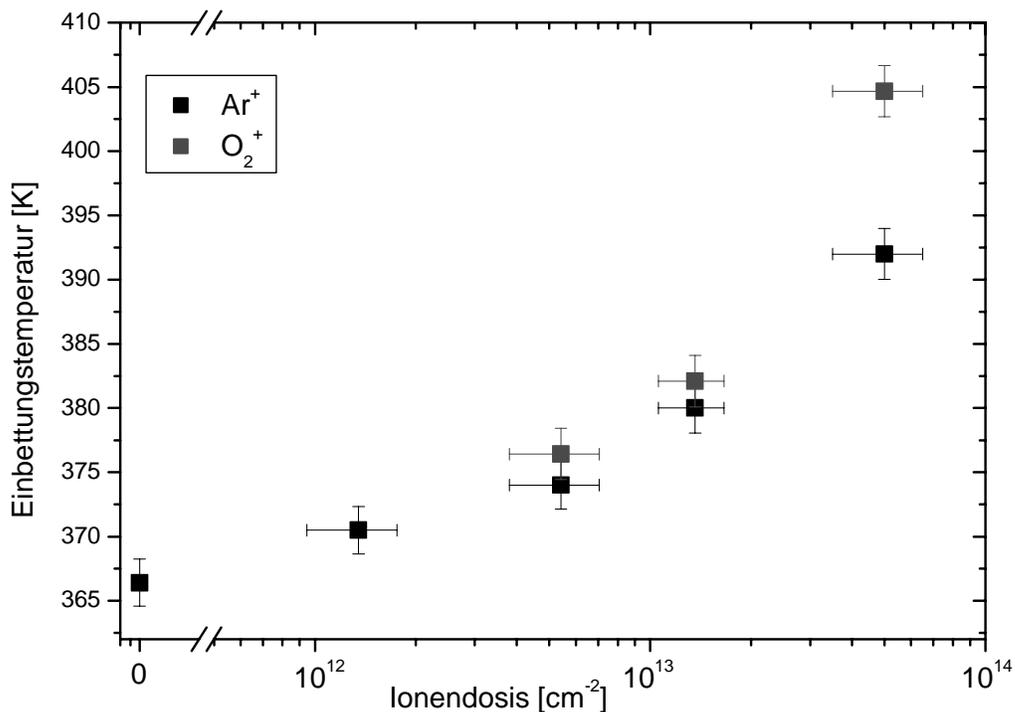


Abb.7: Änderung der Einbettungstemperatur nach der Behandlung mit Sauerstoff- und Argonionen bei unterschiedlichen Dosen.

Keimbildung und Wachstum von Metallen auf dem Modellsystem Polystyrol und Korrelation mit der Haftungssteigerung

Die Keimbildung bei Metallclustern auf der Oberfläche von Polymeren hat entscheidenden Einfluss auf die makroskopischen Haftungseigenschaften der aufgewachsenen Metallschicht auf der Polymeroberfläche. Die in der Anfangsphase des Aufdampfprozesses gebildeten Metallcluster dienen als Verankerungspunkte der aufgewachsenen Metallschicht mit der Polymeroberfläche. Der Aufdampfvorgang ist dabei gekennzeichnet durch verschiedene Prozesse auf der Probenoberfläche, die zu unterschiedlichen Morphologien und damit Haftungseigenschaften führen.

Die auf die Probenoberfläche auftreffenden Metallatome können an dieser adsorbieren, aber auch wieder desorbieren. Der Quotient aus der Anzahl der auftreffenden zur Anzahl der wieder desorbierten Atome ist definiert als der Kondensationskoeffizient und wurde für verschiedene Polymere im Rahmen dieses Projektes bereits untersucht. Wenn die Atome nicht desorbieren,

können sie an der Oberfläche diffundieren und beim Aufeinandertreffen Cluster bilden, wobei die Diffusionslängen der Atome von der Temperatur aber auch stark von Defekten in der Oberflächenstruktur abhängen.

Die Korrelation der Dichte der gebildeten Cluster mit den makroskopischen Haftungseigenschaften, ermittelt durch Peeltests, sollte genauer untersucht werden. Dazu werden Verfahren benötigt, mit denen die Metallclusterdichte auf der Polymeroberfläche untersucht werden kann.

Die Clusterdichte kann am LfM mit zwei verschiedenen Methoden untersucht werden:

1) Direkte Abbildung durch Transmissionselektronenmikroskopie

Die Polymeroberflächen mit aufgedampften Metallclustern werden direkt im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht und die Metallcluster einer bestimmten Fläche ausgezählt. Als Metall wird üblicherweise Gold aufgrund seines hohen Kontrastes im TEM verwendet. Diese Untersuchungsmethode ist beschränkt dadurch, dass Cluster kleiner als 1-2 nm nicht mehr abgebildet werden können.

2) Ermittlung der Clusterdichte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei diesem Verfahren macht man sich zu Nutze, dass bei Photoelektronen aus verschiedenen Orbitalschalen eines Elementes die kinetische Energie und damit auch die freie Weglänge in einem Festkörper unterschiedliche Werte annehmen (Beispiel: freie Weglänge in Cu: Cu2p = 1,1 nm; Cu3p = 2,1 nm). Durch diese unterschiedlichen Weglängen werden Elektronen mit kleinen Weglängen aus den tieferen Bereichen größerer Metallcluster abgeschirmt, die gemessene Intensität stammt nur noch von der Oberfläche der Cluster. Dadurch ergibt sich ein verändertes Intensitätsverhältnis der verschiedenen Linien zueinander bei unterschiedlicher Clustergröße. Dieses Intensitätsverhältnis kann mit der XPS analysiert werden und daraus die Clustergröße ermittelt werden. Durch die bekannte Aufdampfmenge des Metalls kann eine Clusterdichte bestimmt werden.

Um eine möglichst große Dichte kleiner Cluster zu erzielen, werden zwei Methoden angewendet. Bei niedrigen Substrattemperaturen (gekühlt mit flüssigen Stickstoff auf eine Temperatur von -170°C – -180°C) wird die Oberflächendiffusion der Metalle so stark herabgesetzt, dass die Abstände der Clusterkeime stark verringert wird. Dieses Verhalten ist auf TEM-Bildern deutlich erkennbar. Eine andere Möglichkeit ergibt sich durch die Bildung von Defekten an der Polymeroberfläche durch die Behandlung mit Ionenstrahlen. Diese Defekte dienen den Metallclustern als Adsorptionszentren. Durch die Ionendosis kann direkt die Keimzentrenanzahl

eingestellt werden. Wie in Abb.8 zu erkennen ist, erzeugt dabei bei den untersuchten Ionendosen jedes eintreffende Ar^+ -Ion ein neues Keimzentrum.

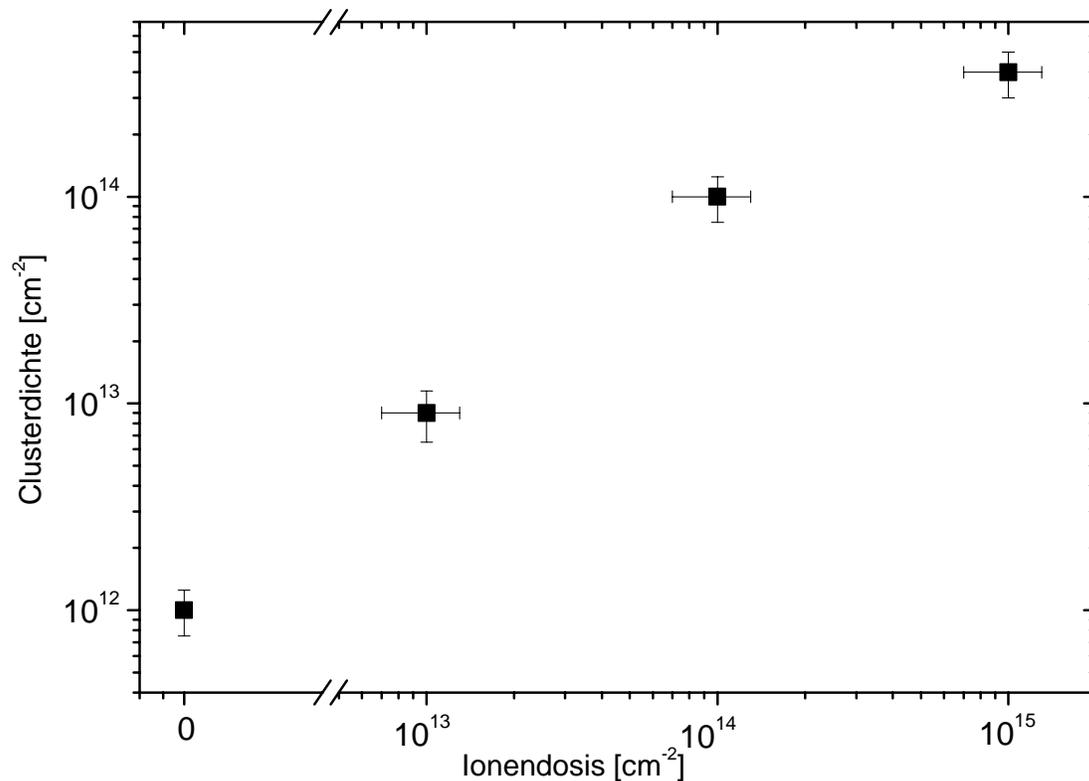


Abb.8: Abhängigkeit der Kupfer-Clusterdichte von der Ionendosis (Ar^+ -Ionenbestrahlung, Ermittelt durch XPS-Methode)

Die makroskopische Haftung der Metallschichten wurde mit Peeltests bestimmt. Für diese Peeltests wurden die Proben nach der Behandlung erst mit einer geschlossenen Schicht Kupfer bedampft (30 nm) und dann als Verstärkung der Schicht besputtert (6 μm). Danach wurde ein 90°-Peeltest durchgeführt. Als Modellsystem wurde in allen Fällen Polystyrol (PS) verwendet.

Es wurde eine Korrelation zwischen der Anzahl der Keime, dem Kondensationskoeffizienten und der Haftung festgestellt. Die Haftung verbesserte sich durch das Bedampfen bei niedrigen Substrattemperaturen stark im Verhältnis zur unbehandelten Oberfläche. Die Behandlung mit Ionenstrahlung führt zu einer weiteren deutlichen Steigerung der Clusterdichte und damit zu einer weiteren Zunahme der Abzugskraft (siehe Abb.9).

Der Vergleich verschiedener Gase bei der Ionenbehandlung ergibt eine Haftungssteigerung, die von chemischen Wechselwirkungen zwischen metallischer und modifizierter Polymeroberfläche

abhängig ist. Eine Behandlung mit Sauerstoffionen ergibt eine maximale Zunahme der Haftung (siehe Abb.10).

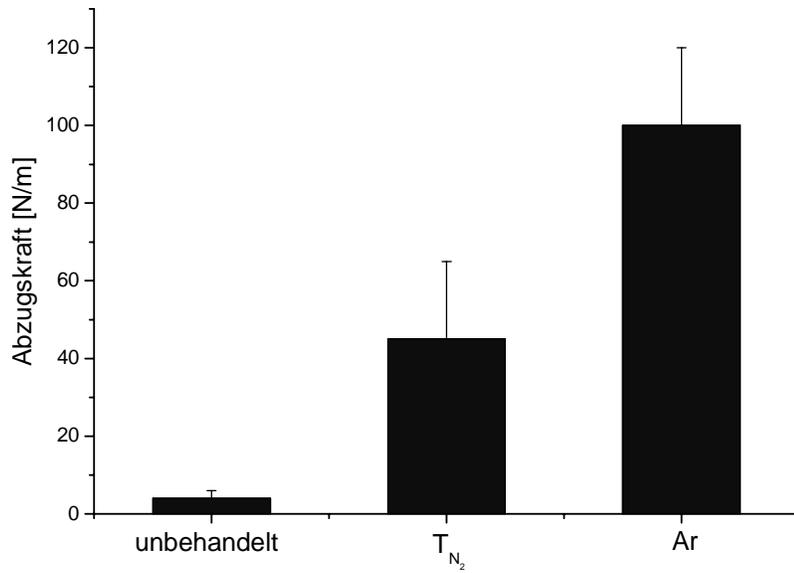


Abb.9: Vergleich der Haftungssteigerung von Kupferfilmen nach Aufdampfen bei niedrigen Substrattemperaturen und Argonionenbehandlung (Ionendosis 10^{14}cm^{-2}) im Vergleich zur unbehandelten Oberfläche

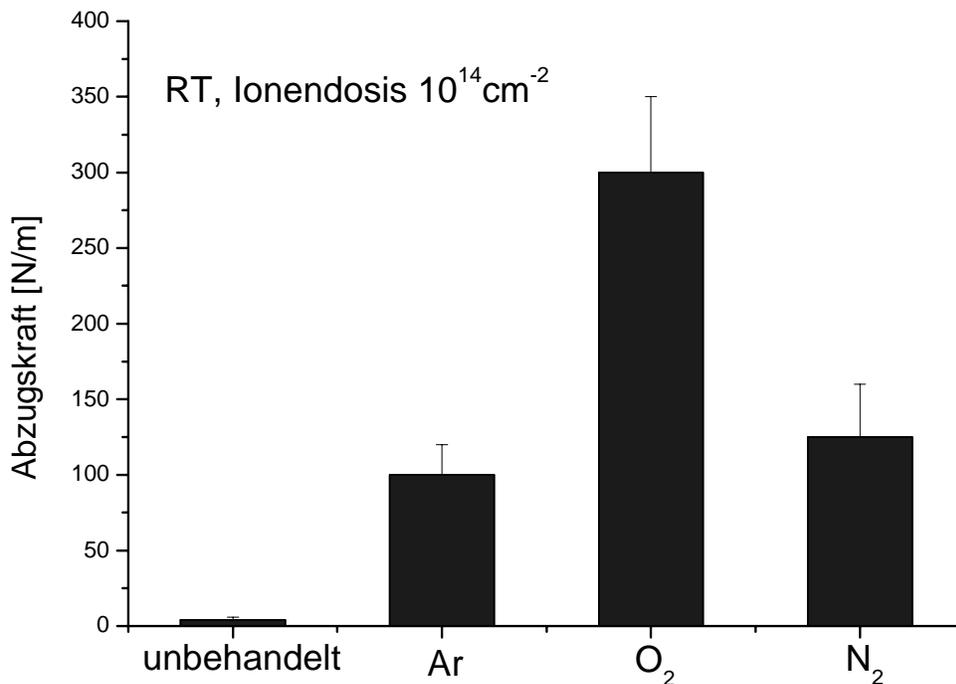


Abb.10: Einfluss verschiedener Gase auf die Haftungssteigerung von Kupferfilmen auf Polystyrol

Haftungseigenschaften von Metallfilmen auf verschiedenen Polymeren nach Ionenstrahlbehandlung

Bei den bisher vorgestellten Untersuchungen wurde das Modellsystem Polystyrol (PS) auf seine makroskopischen Haftungseigenschaften gegenüber Metallen, im Besonderen Kupfer, nach einer Ionenstrahlbehandlung untersucht. Dabei lag ein Schwerpunkt auf der Frage, bei welcher Ionendosis die Haftungssteigerung maximal ist. Bei den im Folgenden diskutierten Arbeiten wurden die Untersuchungen auf weitere Polymere, BPA-Polycarbonat (PC), Polypropylen (PP), Poly-alpha-methylstyrol (PαMS) und Polymethylmethacrylat (PMMA), ausgedehnt. Neben der Untersuchung der Haftungssteigerung in Abhängigkeit von der Ionendosis waren auch die Mechanismen bei der Bruchbildung beim Abzugstest von Interesse.

Alle Polymerproben wurden unter Hochvakuum mit Ionenstrahlen behandelt. Dabei konnte Argon, Sauerstoff oder Luft als Sputtergas verwendet werden. Die Ionendosis ist zwischen 10^{12} und 10^{16} cm^{-2} wählbar. Nach dieser Behandlung kann die Probe direkt unter Vakuum zur Röntgenphotonenspektroskopie(XPS)-Analyse transferiert werden, um die chemische Änderung an der Oberfläche zu untersuchen. Die Abscheidung des Metalls für Peeltests erfolgte durch ein

Zwei-Stufen-Prozess ebenfalls in diesem Vakuumsystem. Es werden normalerweise durch Verdampfen ca. 20 nm Metall abgeschieden, bevor eine 5-6 µm dicke Metallschicht aufgesputtert wird. Das Zwei-Schritt-Verfahren ist nötig, um zu verhindern, dass die behandelte Oberfläche durch die hohen Energien, die beim Sputtern auf die Probe übertragen werden, geschädigt bzw. verändert wird. An den so aufgebrauchten Metallschichten wurden dann 90°-Peeltests durchgeführt.

Als erster Schritt beim Metallaufdampfen bilden sich an der Polymeroberfläche Metallcluster. Es wurde vorher gezeigt (siehe oben und Berichte für den Zeitraum 01.08.2004-31.01.2005 und 01.02.- 31.07.2004), dass für PS die Clusterdichte direkt mit der Haftung korreliert.

Drei Verhaltensweisen sind bei der Abhängigkeit der Haftung von der Ionendosis für diverse Polymere zu beobachten (s. Abb. 11):

- bei PMMA und PαMS ist praktisch keine Steigerung der Haftung durch die Erhöhung der Ionendosis zu erreichen
- bei PP steigt die Abzugskraft mit steigender Ionendosis stark an und geht dann in eine Sättigung über
- bei PS und PC kann ein Maximum der Abzugskraft bei mittleren Dosen von ca. 10^{14} cm⁻² beobachtet werden

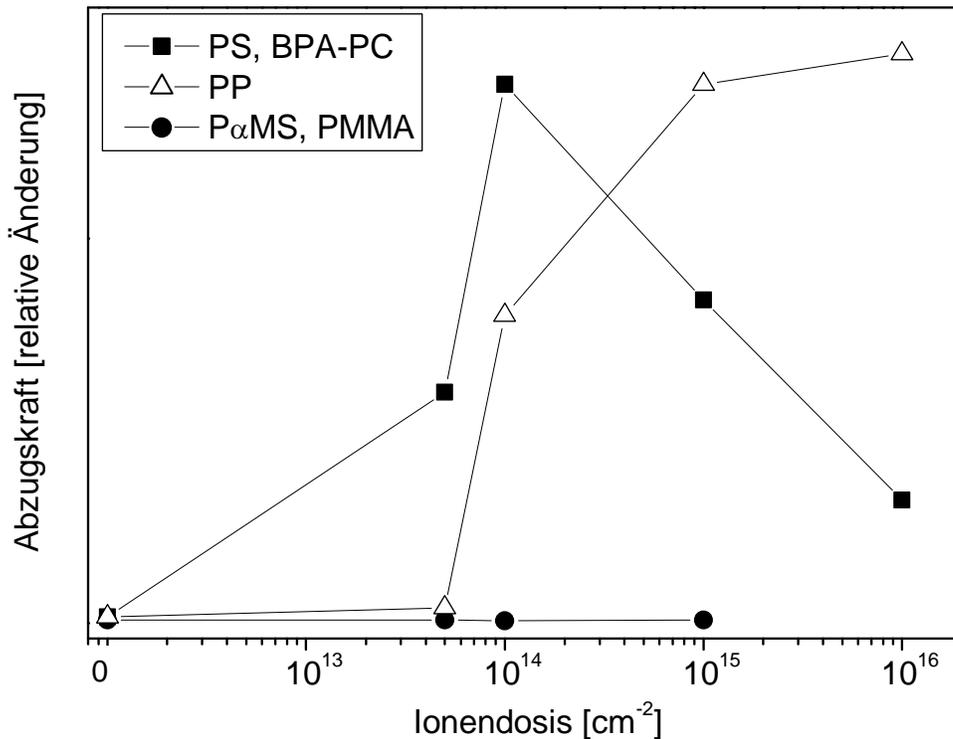


Abb.11: Verschiedene Abhängigkeiten der Abzugskraft von der Ionendosis für verschieden Polymere (schematisch)

Eine Steigerung der Abzugskraft nach der Ionenbehandlung ist bedingt durch die Erzeugung von Defekten an der Polymeroberfläche, die als Keimzentren für die Clusterbildung dienen. Dadurch wird die Anzahl der Cluster und damit der Verankerungspunkte der Metallschicht mit dem Polymer vergrößert. Eine zusätzliche Steigerung wird z.B. bei der Sauerstoffionenbehandlung dadurch erreicht, dass funktionelle, sauerstoffhaltige Gruppen an der Polymeroberfläche entstehen, die die Wechselwirkung mit den Metallatomen verstärken. Diese Gruppen sind durch XPS-Messungen nachweisbar.

Bei PMMA und PS wurden die Kontaktwinkel mit Wasser in Abhängigkeit von der Ionendosis bestimmt. Es zeigt sich, dass bei beiden Polymeren der Kontaktwinkel mit zunehmender Ionendosis abnimmt, was bedeutet, dass die Oberfläche (bei gleichbleibender Rauigkeit) reaktiver wird, also eine steigende Haftung mit dem Metall zeigen sollte. Da aber bei den verschiedenen Polymeren andere Haftungseigenschaften auftreten, müssen weitere Mechanismen bei dem Materialbruch beim Peelttest verantwortlich sein.

Die fehlende Haftungssteigerung bei PMMA und P α MS kann durch die hohe Sputterrate dieser Polymere erklärt werden. Eine modifizierte Schicht an der Oberfläche wird sofort wieder abgesputtert. Außerdem entstehen an der Oberfläche sogenannte Low Molecular Weight Species (LMW), also kurzkettige Polymerbruchstücke, die zu einer starken Schwächung des Materials führen. Eine auf diese kurzkettigen Bruchstücke aufgetragene Metallschicht reißt beim Peeltest direkt wieder ab.

Durch den Vergleich der Cu- und C-Intensitäten im XPS-Spektrum, das von der Rückseite der abgezogenen Metallfilme genommen wurde, konnte die Dicke der auf dem Metallfilm verbliebenen Polymerschicht und somit die Tiefe, in der der Film abreißt, ermittelt werden. Diese Dicke steigt beim PS mit steigender Ionendosis an, obwohl die Abzugskraft nach einem Maximum bei 10^{14} cm⁻² wieder abfällt.

Hier spielt ein weiterer beim Ionenbestrahlen/Sputtern auftretender Effekt eine Rolle: der Vernetzungsgrad der Polymerketten in der behandelten Schicht. Durch die Ionen entstehen Radikale, die dann zur Vernetzung zwischen den Ketten führen. Dieser Vernetzungsgrad ist mit der Oberflächenglastemperatur korreliert, die am LfM durch ein Clustereinbettungsverfahren für dünne Filme bestimmt werden kann. Hier zeigt sich, dass bei PS, im Gegensatz zu PMMA und P α MS, die Glastemperatur und somit auch der Vernetzungsgrad an der Oberfläche steigt. Eine hohe Vernetzung führt zu einem hohen Molekulargewicht, das (nach Wool P.R., Polymer Interfaces 1995) mit einer hohen Bruchfestigkeit korreliert. Eine Vernetzung führt also zu einer hohen, LMW-Anteile zu einer niedrigen Bruchfestigkeit.

Vernetzung und Kettenaufspaltung sind konkurrierende Prozesse. Überwiegt die Vernetzung erhalten wir eine Haftungssteigerung für die Metallfilme. Werden wie beim PS aber bei hohen Ionendosen hohe LMW-Anteile produziert, wird das Material geschwächt.

Die verschiedenen Polymere verhalten sich aufgrund ihrer chemischen Struktur unterschiedlich gegenüber der Ionenstrahlung. Eine optimale Ionenbehandlung sollte aber im Bereich zwischen 10^{14} und 10^{15} Ionen/cm² vorliegen.

II.2 Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Erkenntnisse, die in diesem Vorhaben gewonnen wurden, dienen in der Oberflächentechnik mit ihrer wichtigen Querschnitts- und Schlüsselfunktion als Grundlage für Entwicklungen im Bereich innovationsträchtiger Technologiefelder, in denen Grenzphasenprozesse zwischen Polymeren und Metalloberflächen eine wesentliche Rolle spielen.

Der Transfer der Forschungsergebnisse wird in diesem Zusammenhang im besonderen die Nutzung der Plasmabehandlung als moderne Technik zur Modifizierung von Oberflächen und die

Herstellung dünner organischer Funktionsschichten in wirtschaftlich bedeutenden Technologiebranchen beschleunigen können. Die wertschöpfende Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse in einem breiten Anwendungsbereich wird durch die interdisziplinäre Breite des Forschungsansatzes sowie die Funktion der beteiligten Verbundpartner als Bindeglied zwischen Grundlagenforschung und technischen Anwendungen ermöglicht. Die Ergebnisse tragen zu einer wissenschaftlich fundierteren und damit effektiveren Entwicklung von Beschichtungsprozessen bei.

Von den entwickelten wissenschaftlichen Methoden zur Untersuchung der dünnen modifizierten Schichten können auch eine Vielzahl anderer Firmen in weiteren Branchen profitieren.

II.3 Veröffentlichungen zum Thema außerhalb des Projektes

1. Metal diffusion in polymers and on polymers surfaces

F. Faupel, A. Thran, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, and M. Kiene, in: *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*, D. Gupta (Ed.), Noyes Publication, William Andrew Publishing, LLC, 333 (2004) invited book chapter.

2. Positron annihilation spectroscopy in polymers

F. Faupel, J. Kanzow, K. Günther-Schade, C. Nagel, P. Sperr, and G. Kögel, *Mat. Sci. Forum* 445-446, 219 (2004), plenary talk at the Int. Conf. Positron Annihilation (ICPA-13), Kyoto, September 7-13, 2003.

Investigation of the surface glass transition temperature by embedding of noble metal nanoclusters into monodisperse polystyrenes

J. Erichsen, J. Kanzow, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, *Macromolecules* 37, 1831 (2004).

Glass transition temperature in thin polymer films determined by thermal discharge in X-ray photoelectron spectroscopy

J. Erichsen, K. Dolgner, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, *Macromolecules* 37, 8813 (2004) Communication.

II.4 Im Projekt erfolgte Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

1. Controlled growth of nano-size metal clusters on polymers by using VPD method
V. Zaporojtchenko, J. Zekonyte, A. Biswas, F. Faupel, Surface Science 532-535, 300 (2003).
2. Mechanisms of Argon ion-beam modification of polystyrene
J. Zekonyte, J. Erichsen, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, Surface Science 532-535, 1040 (2003).
3. Etching rate and structural modification of polymer films during low energy ion irradiation
V. Zaporojtchenko, J. Zekonyte, J. Erichsen, and F. Faupel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (NIMB) 208, 155 (2003).
4. Structural and chemical surface modification of polymers by low-energy ions and influence on nucleation, growth and adhesion of noble metals
J. Zekonyte, V. Zaporojtchenko, S. Wille, U. Schürmann, and F. Faupel, in: Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, K.L. Mittal (Ed.), 3, 243 (2004).
5. Tailoring of the PS surface with low energy ions: Relevance to growth and adhesion of metals
V. Zaporojtchenko, J. Zekonyte, S. Wille, U. Schürmann, and F. Faupel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (NIMB) 236, 95 (2005).
6. Investigation of the drastic change in the sputter rate of polymers at low ion fluence
J. Zekonyte, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (NIMB) 236, 241 (2005).

Konferenzbeiträge

1. Surface glass transition on untreated and ion-beam modified polymer surfaces, J. Erichsen, J. Zekonyte, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, 2nd International Symposium on Polymer Surface Characterization, Orlando, USA (November 2002).
2. „Positron annihilation spectroscopy in polymers“
Plenarvortrag, International Conference on Positron Annihilation (ICPA-13), Kyoto, September 2003 (Vortragender F. Faupel)
3. „Metallization of polymer surfaces after ion beam treatment – mechanisms of adhesion improvement and degradation“
5th International Symposium on Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Toronto, Juni 2005 (Vortragender V. Zaporojtchenko)

4. „Funktionalisierung und Strukturierung von Polymeroberflächen mit Ionen“
Workshop „Beschichtung und Funktionalisierung von Oberflächen durch Plasmabehandlung“,
Initiative Oberflächentechnik der Technologiestiftung Schleswig-Holstein (TSH), Geesthacht,
Februar 2005 (Vortragender F. Faupel)

5. PSE 2006 (September 2006) - 10th International Conference on Plasma Surface Engineering

III Erfolgskontrollbericht

III.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Es wurden erfolgreich Methoden zur Charakterisierung der Ion- and Plasmamodifizierung von Kunststoffoberflächen entwickelt und zusammen mit vorhandenen bzw. weiterentwickelten Methoden auf diversen Materialien angewandt, die einerseits eine sehr definierte chemische Zusammensetzung andererseits aber mit den für dieses Projekt relevanten technischen Systemen vergleichbare Eigenschaften aufweisen. Die kontrollierte Ionenstrahlbehandlung von Polymeren führte zu einem besseren Verständnis der Plasma-induzierten Prozesse auf die Oberflächen von Polymeren, welche mit den Forschungsergebnissen des IST und der Industriepartner korreliert werden konnten.

III.2 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen

Sowohl mittels der im Rahmen des Projektes neu entwickelten experimentellen Methoden zur Untersuchung von Grenzflächen und Aufwachsvorgängen auf Oberflächen von Polymeren, als auch durch die Anwendung der Ionenbestrahlung unter wohldefinierten Bedingungen wurden weitreichende Erkenntnisse zu den Mechanismen der Modifizierung von Polymeroberflächen gewonnen. Dabei spielen Polymervernetzung und Kettenaufspaltung als konkurrierende Prozesse eine zentrale Rolle. Überwiegt die Vernetzung, erhalten wir eine Haftungssteigerung für Metallfilme. Werden aber bei hohen Ionendosen große Anteile an niedermolekularen Fragmenten produziert, wird das Material geschwächt. Eine optimale Ionendosis sollte bei niederenergetischen Ionen im Bereich zwischen 10^{14} und 10^{15} Ionen/cm² liegen.

III.3 Fortschreibung des Verwertungsplans

Die innerhalb dieses Projektes entwickelten Methoden zur komplexen Charakterisierung von Grenzflächen und Aufwachs Vorgängen auf Oberflächen von Polymeren können in zukünftigen Projekten auf den Gebieten der Modifizierung von diversen Materialoberflächen verwendet werden. Die Ergebnisse zur Wechselwirkung von niederenergetischen Ionen mit Polymeroberflächen sind insbesondere für Anwendungen der Plasma- und Ionenstrahlmodifizierung von Materialoberflächen für biomedizinische Zwecke von Bedeutung.

III.4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Keine

III.5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer - z.B. Anwenderkonferenzen

Die Projektergebnisse wurden bei folgenden Anwenderkonferenzen und Tagungen präsentiert:

- Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING 2005
 - International Conference on Positron Annihilation (ICPA-13), Kyoto, September 2003
 - 5th International Symposium on Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Toronto, Juni 2005
 - „Beschichtung und Funktionalisierung von Oberflächen durch Plasmabehandlung“, Initiative Oberflächentechnik der Technologiestiftung Schleswig-Holstein (TSH), Geesthacht, Februar 2005
- Darüber hinaus sind zahlreiche Publikationen im Rahmen dieses Projektes entstanden. Die Liste der Konferenzbeiträge und Veröffentlichungen ist in Kap II. 4 wiedergegeben.

III.6 Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Das Projekt wurde kostenneutral um wenige Monate verlängert, um die komplexe analytische Untersuchungen von Proben der Projektpartner durchzuführen. Die anderen im Antrag geplanten Arbeiten des Lehrstuhls für Materialverbunde wurden in Einklang in der ursprünglichen Arbeits-Zeit- und Kostenplanung innerhalb des vorgesehenen Rahmens durchgeführt. Einzige Ausnahme sind einige Messungen am Positronenstrahl in München, der wegen Verlagerung an den neuen Reaktor in Garching nicht zur Verfügung stand.