

Eigenschaften von Polymer-Silber-Nanokompositen hergestellt durch Co-Sputtern

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Ulrich Schürmann

Kiel 2006

1. GutachterProf. F. Faupel

2. GutachterProf. W. Jäger

Datum der mündlichen Prüfung14.Juli 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Materialabscheidung durch Sputterverfahren	4
2.1	Prozesse beim Sputtern	8
2.2	Abscheidungsverfahren für dünne Polymerfilme	10
2.2.1	Polymere	10
2.2.2	PVD-Verfahren zum Abscheiden dünner Polymerfilme	12
2.3	Abscheidung von Kompositfilmen	14
3	Eigenschaften von Polymer-Metall-Nanokompositen	17
3.1	Morphologie	17
3.2	Perkolation	20
3.3	Elektrische Eigenschaften	23
3.3.1	Regionen unterschiedlicher Leitfähigkeit	23
3.3.2	Dielektrische Konstante	25
3.3.3	Elektrischer Durchschlag	26
3.4	Optische Eigenschaften	27
3.4.1	Braggreflektoren	30
4	Herstellung der gesputterten Filme	32
4.1	Aufbau der Sputterkammern	32
4.2	Materialien	35
4.2.1	Substrate	35
4.2.2	Sputtermaterialien	36
4.3	Parameter	36
5	Probencharakterisierung	38
5.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	38
5.2	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	39
5.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	41
5.4	Infrarotspektroskopie (IR)	43
5.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	44
5.6	UV-Vis-Spektroskopie	45
5.7	Ellipsometrie	46
5.8	Widerstands-/Kapazitätsmessungen	48

5.8.1	Probenaufbau	48
5.8.2	Messstand und verwendete Geräte	49
6	Eigenschaften des reinen Polymers	50
6.1	Polytetrafluorethylen (PTFE)	50
6.1.1	Chemische Struktur	50
6.1.2	Optische und dielektrische Eigenschaften	61
6.2	Polyamid 6 (Nylon 6)	63
6.3	Polyetherimid (Kapton)	65
7	Sputterabscheidung von Kompositfilmen	70
7.1	Füllfaktorbestimmung	70
7.2	Sputterabscheidung vom Komposittarget	75
7.3	Kompositfilme hergestellt aus unabhängigen Quellen	79
7.3.1	Einfluss der Präparationsparameter	79
7.3.2	Morphologie	80
7.3.3	Haftungseigenschaften der Kompositfilme	84
7.3.4	Optische Eigenschaften	86
7.3.5	Elektrische Eigenschaften	95
8	Anwendungen der gesputterten Polymer-/Kompositfilme	104
8.1	Antibakterielle Eigenschaften	104
8.2	Superhydrophobe Eigenschaften von Teflonschichten auf Nanostrukturen	109
8.3	Schutzschichten für Organische Dünnschichttransistoren	113
9	Zusammenfassung und Ausblick	116
	Literaturverzeichnis	121
	Liste der eigenen Publikationen	127

Kapitel 1

Einleitung

Kompositmaterialien aus feinverteilten Metallnanopartikeln in einer dielektrischen Matrix sind aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften von wachsendem Interesse für die Forschung. Dabei sind solche Werkstoffe keinesfalls erst eine Erfindung der letzten Jahre. Schon im Mittelalter wurde Glas mit Metallclustern wegen seiner leuchtenden, intensiven Farben z.B. für Kirchenfenster verwendet, natürlich ohne den Grund dieser Eigenschaften und den genauen Aufbau der Materialien zu kennen. Erst 1908 veröffentlichte Gustav Mie einen Artikel in den *Annalen der Physik* („Beiträge zur Optik trüber Materialien, speziell kolloidaler Metallösungen“), in dem er Theorien über den Hintergrund der optischen Eigenschaften aufstellte [Mie1908]. Aber nicht nur in der Optik zeigen sich aufgrund des vom Volumenmaterial unterschiedlichen Aufbaus interessante Eigenschaften. Die Leitfähigkeit solch eines Kompositmaterials ändert sich mit dem Verhältnis, in dem Metall und Dielektrikum im Stoff vorliegen. An der sogenannten Perkolationschwelle tritt diese Änderung schlagartig ein. Zusammen mit den Eigenschaften von Polymeren, die in dieser Arbeit als dielektrische Matrix verwendet wurden, z.B. der Volumenänderung der Polymere in Anwesenheit von Lösungsmitteln, bieten diese Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit des Metallanteils Ansätze zum Bau von Sensoren. Neben optischen [Caseri2000] und elektrischen Anwendungen [Ajayan2003] werden Nanokomposite aber auch zur Datenspeicherung [Ouyang2004] und als Schutzschichten mit hoher Verschleißfestigkeit [Sawyer2003] eingesetzt.

Weiterhin hat das in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Metall Silber keimtötende Eigenschaften. Silberne Bestecke sind deshalb nicht nur ästhetisch oder eine Geldanlage, son-

dern auch hygienisch, da antibakteriell. Als nachführendes Silberreservoir könnten daher die Silbernanokomposite in der Medizin Verwendung finden. Ähnliche Materialien werden schon bei Heftpflastern und in Kühlschränken eingesetzt.

Neben Glas oder Keramiken als Matrixdielektrikum sind insbesondere Polymere als umgebendes Material zweckmäßig. Die dielektrischen Eigenschaften in Verbindung mit ihrer Flexibilität, ihrer chemischen Beständigkeit und ihrer geringen Dichte geben Polymeren hervorragende Eignung als Matrixmaterial für Nanokomposite. Verschiedene Methoden können angewandt werden, solche Komposite mit feinverteilten, metallischen Nanopartikeln zu synthetisieren. Physikalische Abscheidungstechniken (*PVD: physical vapor deposition*) sind dabei in letzter Zeit ebenfalls eingesetzt worden. Diese Techniken umfassen die Kombination aus thermischem Verdampfen oder Sputtern der Metalle mit Plasmapolymersation [Biederman2000a], das Magnetronsputtern von Komposittargetts [Roy1983], aber auch das gleichzeitige thermische Verdampfen von Polymeren und Metallen [Behnke2000, Biswas2003].

Die Herstellung der Kompositdünnfilme in dieser Arbeit beruht auf der Technik der so genannten Kathodenzerstäubung, im Folgenden mit dem aus dem Englischen stammenden Wort „Sputtern“ bezeichnet. Dazu muss gesagt werden, dass Sputtern für Polymere wenig gebräuchlich ist, da bei dem Sputterprozess die Kettenstruktur der Polymere zerstört wird. Die dadurch entstehende Vernetzung des abgeschiedenen Filmes kann aber auch Vorteile bieten. Es wurde, um die Eigenschaften von Kompositfilmen zu untersuchen, neben dem Ansatz des Sputterns von Polymer-Metall-Komposittargetts erstmals auch das Sputtern aus zwei unabhängigen Magnetronquellen gewählt. Die Möglichkeit zur Herstellung von Kompositen auf diesem Wege wurde schon in einer Arbeit von Hishmeh *et al.* [Hishmeh1996] erwähnt, deren zentraler Punkt jedoch die Charakterisierung der Polymerstruktur war. Die Vorteile dieser Technik liegen zum einen in der gleichförmigen Abscheidung auch über komplexere Strukturen. Ebenso lässt sich eine relativ gute Homogenität der Komposite auch über größere Flächen erreichen. Durch das RF-Magnetronsputtern von Polymeren lassen sich verhältnismäßig hohe Abscheidungsraten realisieren, wie bereits von anderen Gruppen an verschiedenen Polymeren gezeigt wurde [Fukushima2001, Biederman2000b, Biederman2001]. Anders als bei nasschemischen Abscheidungsprozessen ergeben sich auch keine Probleme mit eventu-

ell im Material verbleibenden Lösungsmitteln. Als Matrixpolymer wurde in der vorliegenden Arbeit Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet, wobei jedoch auch das Abscheiden von Polyetherimid (Kapton) sowie Polyamid 6 (Nylon 6, Perlon) getestet wurde.

Zentrale Punkte dieser Arbeit sind die Charakterisierung des reinen, gesputterten Polymers sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften der PTFE-Silber-Komposite. Experimente zum Sputtern von Komposittargeten wurden dazu unter meiner Anleitung auch im Rahmen der Masterarbeit von Haile Takele [Takele2003] durchgeführt. Weitere Experimente zur Untersuchung der elektrischen Perkolations wurden zusammen mit Whitney A. Hartung ebenfalls im Rahmen einer Masterarbeit [Hartung2004] ausgeführt. Zusätzliche Anwendungen des durch Sputterabscheidung gewonnenen Polymers sowie der Metall-Polymer-Nanokomposite, die durch Kooperationen mit Arbeitsgruppen außerhalb des Lehrstuhls zu Stande kamen, sind in weiteren Kapiteln am Ende dieser Arbeit beschrieben.

Kapitel 2

Materialabscheidung durch Sputterverfahren

Die verschiedensten Techniken sind bekannt, um unterschiedliche Materialien wie Metalle, Keramiken, Polymere oder auch speziell Komposite als dünne Filme zu präparieren. Abscheidungen aus chemischen Lösungen, Spin-Coating für Polymere und chemische Gasphasenabscheidung (*CVD: chemical vapor deposition*) für Dünnschichten als Ergebnisse aus chemischen Reaktionen. Für Metallcluster in Polymeren wird vielfach ein Verfahren verwendet, bei dem das Metall als Salz in einem in organischen Lösungsmitteln gelösten Polymer vorliegt und erst durch anschließende Reduktion Metallcluster bildet.

Bei der Verwendung von PVD-Techniken (*PVD: physical vapor deposition*, physikalische Gasphasenabscheidung) unterscheidet man in erster Linie das thermische Verdampfen sowie das Sputtern von Materialien, das in dieser Arbeit als Abscheidungstechnik gewählt wurde. Bei diesen Verfahren werden einzelne Atome, Moleküle oder kleine Atomgruppen über physikalische Prozesse (Zuführen von thermischer oder kinetischer Energie) aus dem Ausgangsmaterial herausgelöst und auf einem Substrat wieder abgeschieden. Unterschiede zwischen dem thermischen Verdampfen und der Sputterabscheidung liegen zum einen in der geringeren kinetischen Energie, die die verdampften Atome im Vergleich zu den gesputterten Atomen haben. Zum anderen wird die Sputterabscheidung normalerweise bei höheren Drücken ($10^{-3} - 10^{-4}$ mbar) als beim Verdampfen ($10^{-6} - 10^{-10}$ mbar) durchgeführt. Das führt zu kürzeren freien Weglängen beim Sputtern (vergleichbar dem Abstand Target - Sub-

strat) als beim Verdampfen (normalerweise größer als der Abstand Verdampfer - Substrat). Das Verdampfen wurde in dieser Arbeit jedoch nur zur Präparation von elektrischen Kontakten verwendet und soll deshalb hier nicht eingehender beschrieben werden.

Sputtern beschreibt den Mechanismus, mit dem Atome durch Kollisionen mit hochenergetischen Partikeln, entweder direkt oder über Kollisionskaskaden, aus der Oberfläche eines Materials herausgeschlagen werden. Im Allgemeinen besteht der Sputterprozess aus vier Schritten: 1) Ionen werden erzeugt und in Richtung des Targets beschleunigt. 2) Die Ionen schlagen Targetatome heraus. 3) Die herausgelösten Atome werden durch das Vakuum der Abscheidungskammer zum Substrat transportiert. 4) Am Substrat kondensieren die Atome und bilden einen Film.

Gerade bei der Abscheidung von Metallen findet das Sputtern auch in der industriellen Herstellung weite Verbreitung. Das liegt an den folgenden Vorteilen, die das Sputtern z.B. gegenüber dem thermischen Verdampfen hat [Wolf1999]:

- Sputtern kann großflächig mit nahezu gleichbleibender Schichtdicke und auch für relativ komplexe Strukturen angewendet werden.
- Normalerweise ist genug Material für viele Abscheidungsdurchläufe vorhanden, bevor das Target gewechselt werden muss.
- Die Filmdicke ist relativ einfach über ein konstantes Set an Prozessparametern zu kontrollieren.
- Es können auch Legierungen gesputtert werden, wobei die Zusammensetzung der Filme leichter kontrolliert werden kann als beim Verdampfen.
- Ein wichtiger Vorteil ist, z.B. bei der industriellen Produktion von Filmen auf Siliziumwafern, dass das Substrat vor der eigentlichen Abscheidung durch Sputtern gereinigt werden kann, ohne dass die Oberfläche erneut der Umgebungsluft ausgesetzt werden muss.

Diese Vorteile beschränken sich zum Teil auf das etablierte Sputtern von Metallen und Keramiken und müssen beim Sputtern von Polymeren neu überprüft werden.

Die Prozessgasionen, die auf das Target geschossen werden, entstehen in einem Plasma, das über dem Target gezündet wird. Die Ionen und freien Elektronen im Plasma entstehen durch Kollisionen der Atome und schon existierenden Ionen und Elektronen, die durch das Anlegen des elektrischen Feldes (zwischen negativem Potential des Sputtertargets und der durch Erdung als Anode dienenden Vakuumkammer) beschleunigt werden. Durch die unterschiedlichen Massen der Teilchen bewegen sich die Elektronen sehr viel schneller als die Ionen und neutralen Teilchen. Die Folge dessen ist, dass sich alle Oberflächen in Kontakt mit dem Plasma negativ aufladen. D.h., dass sowohl Kathode als auch Anode ein negatives Potential im Bezug zum Plasma haben (siehe Schema in Abbildung 2.1). Die Dimensionen der Regionen, in der das Potential vom Plasma abfällt (*engl.: cathode bzw. anode sheath*), sind von den Temperaturen und der Elektronendichte im Plasma abhängig, liegen aber in einem Bereich von 100 μm . Ab der Grenze zwischen dieser Region und dem Plasma werden die Ionen auf das Target hin beschleunigt. Da das Target Teil der Kathode ist, muss das Targetmaterial bei diesem Aufbau, bei dem das Feld durch eine Gleichspannung erzeugt wird und deshalb **DC-Sputtern** genannt wird, eine gute Leitfähigkeit besitzen, wie bei Metallen. Zum Sputtern von Isolatoren wie Keramiken oder Polymeren bedient man sich deshalb einer abgeänderten Methode, dem **RF-Sputtern**. Dabei wird eine hochfrequente Wechselspannung zwischen Target und Substrat angelegt. Bei den verwendeten Radiofrequenzen können Elektronen, nicht aber die Ionen dem Polaritätswechsel folgen. Das unterstützt zum einen das Plasma, das durch die Elektronenbewegung weiter ionisiert wird, zum anderen baut sich auf dem nicht geerdeten Target eine negative Ladung durch Elektronenüberschuss auf. Dadurch verhält es sich wie ein DC-Target, auf das die positiven Ionen beschleunigt werden. Ein schematischer Aufbau der beiden Sputtermethoden ist in Abbildung 2.2 gegeben. Typische Frequenzen, die für das RF-Sputtern geeignet sind, liegen zwischen 5 und 30 MHz. Allerdings wird normalerweise, wie auch in der vorliegenden Arbeit, die Frequenz von 13,56 MHz verwendet, die von der Federal Communications Commission extra für Plasmaprozesse reserviert wurde. Neben Ionen und Elektronen werden durch Anregung der Atome auch Photonen erzeugt, die dem Plasma ein charakteristisches Leuchten verleihen.

Eine zusätzliche Effektivität des Sputterprozesses erhält man durch die weitverbreitete Methode des **Magnetron-Sputterns**. Dabei wird senkrecht zum elektrischen Feld ein ma-

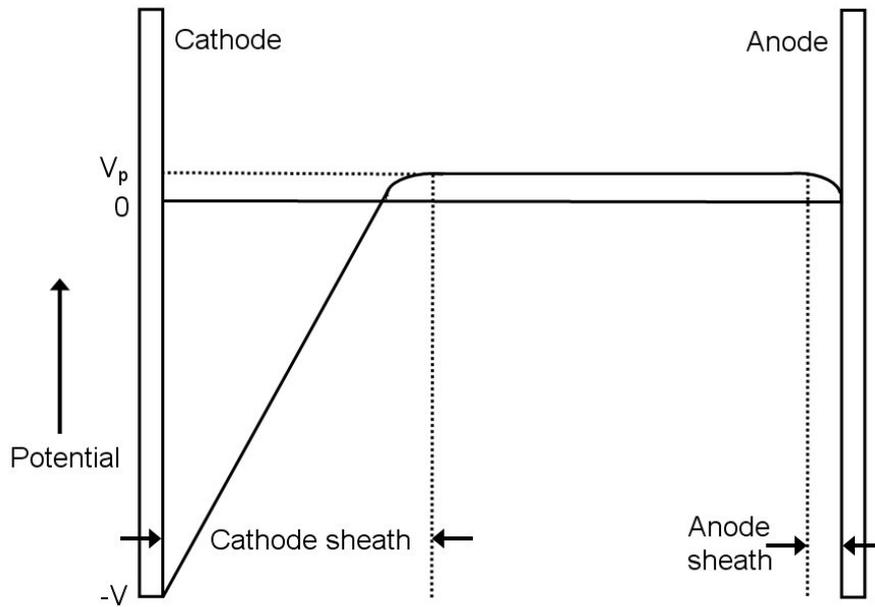


Abbildung 2.1: Spannungsverteilung zwischen den Elektroden in einem DC-Magnetron [nach [Ohring1992]]

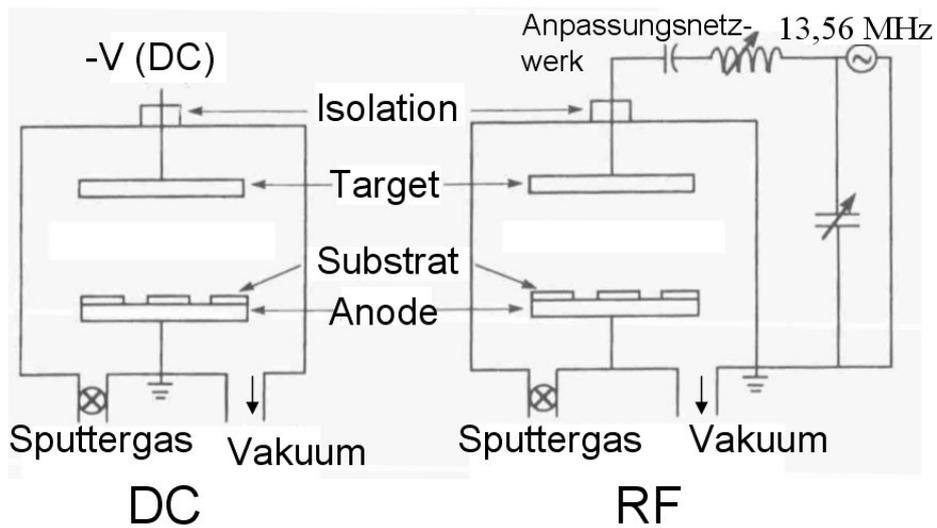


Abbildung 2.2: Schematischer Vergleich von DC- und RF-Sputtersystemen [Ohring1992]

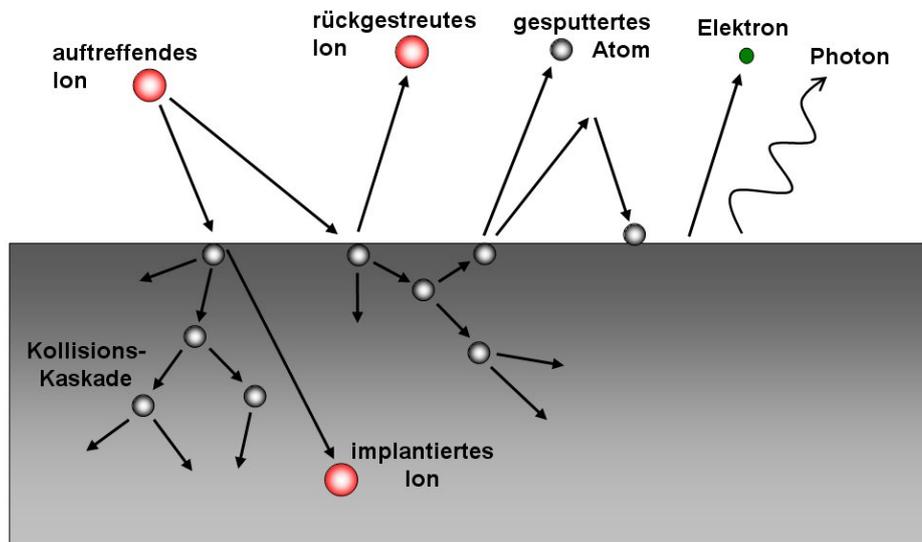


Abbildung 2.4: Prozesse beim Sputtern an der Targetoberfläche

können Atome, die von der Targetoberfläche gelöst wurden, aufgrund der niedrigen freien Weglänge im Plasma auf das Target zurückgestreut werden und dort, je nach Energie, wieder adsorbieren oder weitere Kaskaden auslösen. Eingestrahelte Ionen können bei der Kollision mit der Oberfläche ins Vakuum reflektiert werden. Diese Ionen können im ungünstigsten Fall auf das Substrat gelangen und in das Probenmaterial eingebaut werden.

Die eingestrahlten Ionen können weiterhin, nachdem sie ihre Energie in einer Kollisionskaskade abgegeben haben, in das Targetmaterial eingebaut werden (*Ionenimplantation*), und so die Stöchiometrie im Target ändern. Da es sich bei dem Prozessgas meistens um nicht-reaktive Edelgase wie Argon handelt, hat dieses kaum negative Auswirkungen. Erst beim Sputtern mit reaktiven Gasen muss dieser Effekt berücksichtigt werden. Die Anregung der Atome während der Stoßkaskade kann außerdem zur *Aussendung von Elektronen und Photonen* führen. Es kann durch die Stöße auch zur Umstrukturierung und kompletten *Neuanordnung des Targetmaterials* in der Nähe der Kaskadenkanäle kommen sowie in kristallinen Materialien zu *Kristallfehlern* wie Leerstellen oder Zwischengitteratomen. Zu welchen Prozessen es während des Sputterns kommt, und welche Prozesse überwiegen, hängt stark vom Prozessgas und auch vom Targetmaterial ab. Schwere Ionen, die mit hohen Energien auf schwach gebundene Atome geschossen werden, erzeugen natürlich ganz andere Effekte oder

auch Schäden im Targetmaterial als leichte, niedrig energetische Ionen, die auf schwere, stark gebundene Atome auftreffen. Hier kommt es vorwiegend zu Rückstreueffekten. Den Ertrag an gesputterten Atomen pro eingestrahlem Ion nennt man Sputterertrag (*engl.: Sputter Yield*) Y . Neben den erwähnten Faktoren der Masse und Energie der Ionen und dem Targetmaterial spielt auch noch der Auftreffwinkel der Ionen auf das Target eine Rolle für das Sputter Yield.

Prozesse am Substrat Die vom Target abgesputterten Atome verlieren auf dem Weg zum Target durch die vergleichsweise geringe freie Weglänge und die damit zusammenhängenden Stöße mit anderen Partikeln einen Teil ihrer Geschwindigkeit und Energie, bevor sie auf dem Substrat kondensieren und einen Film bilden können. Neben diesen Atomen erreichen auch andere Teilchen das Substrat. *Prozessgasatome* mit unterschiedlichen Energien treffen auf das Substrat und können in den sich bildenden Film eingebaut werden oder sogar Teile des entstandenen Films beschädigen. Einen schädigenden Effekt können auch *negative Ionen* und *hochenergetische Elektronen* haben, die sich im Plasma gebildet haben. Weiterhin treffen auch Photonen aus dem Plasma auf das Substrat und den sich bildenden Film. *Reste anderer Gase* in der Vakuumkammer, z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, können in den wachsenden Film eingebaut werden, besonders wenn sie chemisch reaktiv sind.

2.2 Abscheidungsverfahren für dünne Polymerfilme

2.2.1 Polymere

Polymere sind chemische Verbindungen, die sich aus immer wieder gleichen Baugruppen zusammensetzen und so lange Ketten bilden. Die Baugruppen sind durch kovalente Bindungen zusammengesetzt und werden Monomere genannt. Verbindungen aus mehreren, verschiedenen Monomeren, die streng abwechselnd aber auch statistisch verteilt in der Struktur vorkommen können, werden als Copolymere bezeichnet. Polymere sind gekennzeichnet durch Bindungen vieler Kohlenstoffatome miteinander, aber auch mit Sauerstoff, Stickstoff und in seltenen Fällen auch noch mit weiteren Elementen. Dadurch entstehen lange Ketten, Ketten mit Nebenarmen und stark vernetzte Moleküle. Sind die Kohlenstoffatome

über Einfachbindungen gekoppelt, so sind die Ketten frei drehbar, sofern sie nicht durch komplexe Seitengruppen behindert werden. Im Gegensatz zu den kovalenten Bindungen innerhalb der Polymerkette, gekennzeichnet durch hohe Bindungsenthalpien (C-C-Bindung und C-F-Bindung 350 bzw. 552 kJ/mol) [Menges1990], werden die einzelnen Ketten untereinander durch schwache Van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten (Bindungsenergien < 10 kJ/mol). Die beschriebenen Eigenschaften führen dazu, dass die Moleküle eine Vielzahl unterschiedlicher Anordnungen annehmen können. Dadurch sind viele Polymere amorph, bzw. nur teilkristallin.

Die Eigenschaften von Polymeren sind aufgrund ihrer unterschiedlichsten chemischen Strukturen vielfältig. Jedoch lassen sich die wichtigsten Eigenschaften kurz zusammenfassen, obwohl man meistens auch Gegenbeispiele für sie finden kann:

Polymere sind aufgrund ihrer geringen Dichte sehr leicht und werden deshalb in der Industrie für die verschiedensten Aufgabenbereiche eingesetzt. PTFE ist mit $2,2 \text{ g/cm}^3$ schon eines der dichtesten Polymere.

Polymere haben eine hohe chemische Beständigkeit. Aufgrund ihrer chemischen Bindungen sind sie nicht so anfällig gegenüber anorganischen Säuren und Laugen wie Metalle. Die Löslichkeit gegenüber organischen Säuren ist sehr spezifisch, so dass trotz geringer allgemeiner Anfälligkeit Möglichkeiten für die Verarbeitung der Polymere bestehen. Auch eine Resistenz gegen die oxidative Wirkung der Umgebungsluft und -feuchtigkeit ist gegeben.

Aufgrund der schwachen Bindungen zwischen den Molekülketten sind die Polymere weiterhin gekennzeichnet durch eine hohe Flexibilität, vor allem bei unvernetzten Thermoplasten und gummiartigen Elastomeren.

Polymere haben mit wenigen Ausnahmen eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit bzw. sehr hohe Widerstände und sind deshalb wichtige Isolationswerkstoffe.

Viele Polymere sind zudem im sichtbaren Bereich transparent, so dass sie in optischen Anwendungen Gläser ersetzen können.

2.2.2 PVD-Verfahren zum Abscheiden dünner Polymerfilme

Das Abscheiden von Polymerfilmen durch PVD-Verfahren ist bereits seit den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts vermehrt praktiziert worden und auch schon vorher in der Literatur beschrieben worden [White1973]. Vor allem die Methode der **Plasmapolymerisation** ist hier hervorzuheben. Hierbei werden gasförmige, ionisierte Monomere durch Kollisionen mit angeregten Elektronen in einem Plasma polymerisiert. Das geschieht über einem Substrat, auf dem das entstehende Polymer kondensiert. Auch hierbei werden zur Erzeugung des Plasmas hohe Frequenzen eingesetzt, neben RF-Generatoren (13,56 MHz) auch Mikrowellen-Generatoren (2,45 GHz). Die Reaktoren für diese Prozesse werden evakuiert und gasförmige Monomere zwischen die Elektroden geleitet. Die Zündung des Plasmas benötigt normalerweise kein weiteres Prozessgas wie Argon. Es kann aber zum besseren Start der Reaktionen dazugegeben werden. Nach der Zündung des Plasmas wird der Zustrom dieses Gases dann unterbrochen und nur noch das Reaktionsgas zugeführt. Im Plasma entstehen durch die Kollisionen der verschiedenen Partikel diverse Monomerbruchstücke, darunter Ionen und Radikale, die für die Polymerisation eine wichtige Rolle spielen. So kann man im Prozess der Plasmapolymerisation vier Schritte abgrenzen: 1) Einleitung der Reaktion durch die Bildung freier Radikale in der Gasphase. 2) Transport dieser Radikale an angrenzende Oberflächen. 3) Bildung von Polymerketten. 4) Kettenabbrüche. Die letzten beiden Punkte führen zur Bildung fester Polymerabscheidungen an den Oberflächen der Reaktionskammer. Die chemische Struktur der Plasmapolymere ist gekennzeichnet durch eine verzweigte und vernetzte Struktur mit freien Bindungen und freien Radikalen. Die entstehenden Polymerketten sind im Vergleich zum eigentlichen Polymer sehr kurz und unregelmäßig. Durch die vorher beschriebenen Prozesse an der Filmoberfläche am Substrat kann es durch den Beschuss mit hochenergetischen Partikeln zur Aufheizung oder Ablösung des gerade abgeschiedenen Polymermaterials kommen. Abscheidung und Ablösung können dabei miteinander konkurrieren [Biederman1990]. Organosiliziummonomere wie Hexamethyldisilazan (HMDSN) oder Tetramethylsilan (TMS), aber auch Alkane, Alkene oder Fluorkohlenwasserstoffe wie Perfluorobenzene und verschiedene Arten des Types $(CF_2)_n$ wurden zur Plasmapolymerisation genutzt.

Das **RF-Sputtern** von Polymeren ist der Plasmapolymerisation sehr verwandt. Es wird allerdings ein Target verwendet, wie es auch beim Sputtern von Metallen der Fall ist. Zusätzlich kann es auch mit einem Magnetron gekoppelt sein, so wie in dieser Arbeit. Von diesem Target werden die Polymerbruchstücke abgelöst, die dann auf sehr ähnliche Weise wie bei der Plasmapolymerisation auf einem Substrat einen Dünnsfilm durch Polymerisation entstehen lassen.

Gerade Fluorpolymere, speziell Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon), wurden in der Vergangenheit beim RF-Sputtern von Polymeren verwendet. So sind diverse Publikationen in der Gruppe von Prof. Biederman [Biederman1981, Biederman1997, Biederman1998] [Biederman2000a, Biederman2000b, Biederman2001], aber auch in anderen Arbeitsgruppen entstanden [Marechal1992, Zhang2002]. Daneben finden sich in der Literatur aber auch Berichte über das Sputtern von Poly(tetrafluorethylen-*co*-hexafluorpropylen)(FEP) [Yang2003], Polyetherimid (Kapton) [Hishmeh1996, Fukushima2001], Polyethylen [Biederman1997], EKONOL (Handelsname von Carborundum Co, ein aromatisches Polyester basierend auf *p*-Hydrobenzoesäure) [Roy1983], sowie das Sputtern von Perfluoropolyether-Öl (PFPE) und einem Fett aus einer Kombination aus PFPE und PTFE [Sugimoto1988].

Die besondere Eignung der Fluorpolymere als Sputtermaterial wird durch die häufige Anwendung und Erwähnung in der Literatur deutlich. Das liegt zum einen an der besonderen chemischen Resistenz von z.B. Teflon und der hohen thermischen Stabilität (Zersetzungstemperatur: 509°C [Krevelen1990]). Außerdem zeigen Fluorpolymere (PTFE, FEP, Teflon AF) besonders gute Sputterraten [Zekonyte2005].

Einige Arbeiten [Tibbitt1975, Holland1977, Biederman1978, Biederman1977, Biederman1981, Golub1998] beschäftigen sich mit den Unterschieden zwischen Plasmapolymerisation und Polymersputtern bei Fluorkohlenstoffen. Holland [Holland1977] sowie Biederman [Biederman1981] beziehen sich dabei vor allem auf Abweichungen im Transmissionverhalten der Filme im UV- und UV-nahen sichtbaren Bereich des Lichts. Ein Hauptunterschied in den Filmen stammt vor allem aus der zusätzlichen Verwendung des Prozessgases Argon zum Sputtern der Polymertargets. Es findet zwar auch das Verfahren des Selbstsputterns (*engl.: self-sputtering*) Anwendung, bei dem nur zur Zündung des Plasmas kurz Argon eingeleitet wird, und das Plasma dann durch die gesputterten Partikel aufrecht erhalten werden

muss. Hierfür sind allerdings höhere Energien als üblicherweise nötig, und zusätzlich sind die Abscheideraten geringer [Holland1977].

Eine weitere Möglichkeit des Abscheidens von Materialien und auch Polymeren bietet die Technik des **Ionenstrahlsputters**. Dabei werden in einer Ionenkanone wiederum in einem Plasma Ionen erzeugt, die gezielt und mit größerer Kontrolle über Energie, Richtung und Strom auf ein Target geschossen werden, als das beim normalen Sputterprozess der Fall ist. Die Nachteile dieser Technik sind in einer während des Sputters entstehenden Aufladung des Targets sowie die durch den Ionenstrahl begrenzte Sputterfläche begründet, wodurch die Abscheiderate abnimmt. Für genaue Untersuchungen der Sputtereigenschaften, wie z.B. die Auswirkung verschiedener Sputterenergien auf das Targetmaterial oder die abgeschiedenen Filme, bietet das Verfahren exzellente Möglichkeiten, ebenso bei der Abscheidung geringer Materialmengen. In der industriellen Herstellung von Dünnschichten ist diese Technik aber nicht rationell genug.

Neben den Plasmapolymeren können auch so genannte a-C:H-Filme (a für amorph) unter Ionenbeschuss in Kohlenwasserstoff-Plasmen präpariert werden. Da einige Eigenschaften wie die Bindungsstruktur denen von Diamanten ähneln, werden sie häufig auch mit dem Begriff „diamond-like carbon“ (DLC) beschrieben.

2.3 Abscheidung von Kompositfilmen

Neben den schon erwähnten chemischen und CVD-Verfahren gibt es eine Reihe von Kombinationen von PVD-Techniken, die genutzt werden können, um dünne Metall-Polymer-Filme herzustellen. Die gebräuchlichsten sollen hier kurz vorgestellt werden.

Gleichzeitiges thermisches Verdampfen von Metall und Polymer Die als erste angewendete Technik, um Metall-Polymer-Komposite herzustellen, stellt das Co-Verdampfen der beiden Materialien dar. Durch Einstellen der Verdampfungstemperaturen lässt sich die Rate des Abscheidens und so auch das Verhältnis vom Metall zum Polymer kontrollieren. Diese Methode wurde schon vor über dreißig Jahren beschrieben [Luff1969] und wurde kürzlich am Lehrstuhl für Materialverbunde wieder aufgegriffen und weiterentwickelt [Biswas2003].

Die Nachteile liegen in der teilweise geringen Abscheiderate, aber auch in dem geringen Molekulargewicht der entstehenden Polymerfilme.

Plasmapolymerisation und Sputterätzen Die Plasmapolymerisation über einem Metalltarget, das als Kathode fungiert, führt zum so genannten Sputterätzen (*engl.: Sputter-Etching*) des Metalls. Es handelt sich bei diesem Verfahren praktisch um das normale Sputtern eines Metalls, wobei jedoch als Prozessgas Monomere verwendet werden. Durch das Bombardement des Plasmas werden vom Metalltarget wiederum Atome abgelöst, die sich zusammen mit dem Plasmapolymer auf dem Substrat abscheiden [Holland1977]. Auch hier kann die Ausbeute mit einem Magnetron verbessert werden.

Co-Sputtern von Multikomponententargets Wie bei der Herstellung von Cermet-Filmen wird auch das Sputtern von aus mehreren Komponenten bestehenden Targets im Bereich Polymer-Metall-Komposite eingesetzt. Roy [Roy1983] verwendete dabei PTFE- bzw. Ekonol-Targets mit darauf befestigten Folien aus Gold, Kupfer oder einer Pt-10 Rh-Legierung. Als Sputtersystem wurde ein RF-Planaraufbau gewählt. Besondere Beachtung sollte bei diesem Prozess den verschiedenen Sputterraten von Polymer und Metall geschenkt werden, was zu unterschiedlich schnellem Abtrag der Materialien führt. Der Vorteil dieser Methode ist das durch die Veränderung der Targetgeometrie relativ einfach zu ändernde Polymer-Metall-Verhältnis des Kompositfilmes. Probleme entstehen jedoch durch die auftretende gegenseitige Kontamination der Targetmaterialien. Auch durch Ionenstrahlsputtern von rotierenden Kompositargets wurden Polymer-Metall-Dünnschichten hergestellt [Convertino2002].

Co-Sputtern aus unabhängigen Quellen Das Sputtern des Metalls und des Polymers aus zwei unabhängigen Quellen wurde bisher nur in der Arbeit von Hishmeh [Hishmeh1996] beschrieben. Hier wurde PTFE bzw. Kapton zusammen mit Aluminium abgeschieden. Es wurde eine RF-Planarquelle für die Polymere sowie ein DC-Magnetron für das Aluminium verwendet. Die Filme wurden auf ein rotierendes Substrat abgeschieden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit, in der auch reine Polymere bei verschiedenen Bedingungen abgeschieden wurden, liegt aber auf der Charakterisierung der Polymerstruktur. Eine allgemeine Eigenschaft dieser Methode liegt darin, dass die Quellen in einem Winkel zueinander und zum Substrat

stehen müssen. Dadurch ergeben sich Gradienten, die man vermeiden kann, in dem man das Substrat auf einem rotierbaren Probenhalter installiert.

Kapitel 3

Eigenschaften von Polymer-Metall-Nanokompositen

3.1 Morphologie

Polymer-Metall-Nanokomposite können in den unterschiedlichsten Variationen hergestellt werden. Je nach Abscheidungsverfahren, den verwendeten Materialien und der Reihenfolge des Abscheidens von Polymeren und Metallen ergeben sich diverse Morphologien und Strukturen. Beim Abscheiden von Edelmetallen auf Polymeroberflächen bilden sich am Anfang des Prozesses, also bei sehr niedrigen Metallkonzentrationen, Metallcluster. Die Wachstumsart ist bedingt durch die Oberflächenenergien des Metallfilms γ_f , des freien Substrates γ_s und der Grenzflächenenergie γ_i zwischen Substrat und Film [Smith1995]. Ist die Gesamtoberflächenenergie für ein durch den Metallfilm bedecktes Substrat kleiner als für eine freie Substratoberfläche, ergibt sich ein Schicht-für-Schicht-Wachstum (Frank-van-der-Merve-Wachstum). Ist die Grenzflächenenergie aber sehr hoch, so dass die Gesamtenergie dadurch geringer wird, dass die beiden Materialien möglichst wenig Kontakt haben, und statt dessen eher freie Substratoberfläche und Filmoberfläche gebildet wird, bilden sich aus dem Filmmaterial Cluster an der Substratoberfläche. Dieser Prozess wird Vollmer-Weber-Wachstum genannt. Reaktivere Metalle bilden eher Monolagen auf dem Substrat aus, während Edelmetalle eher zur Clusterbildung neigen.

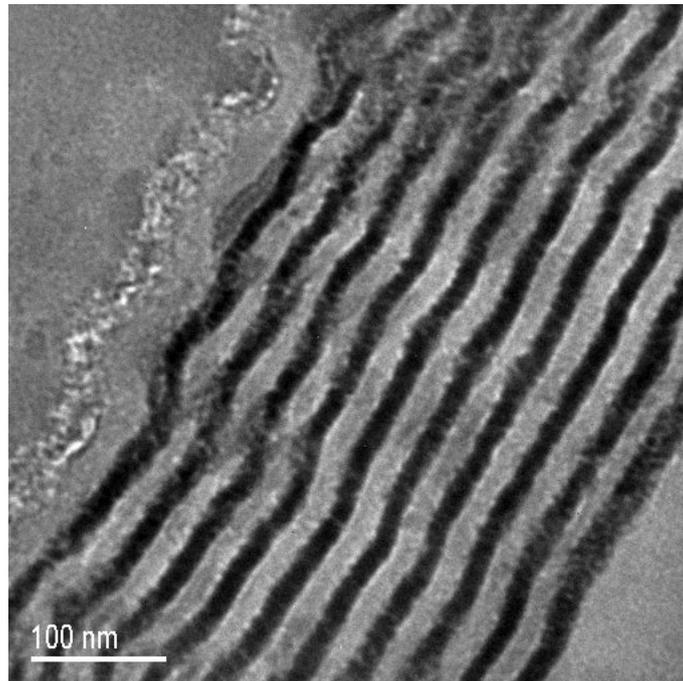


Abbildung 3.1: TEM-Querschnittsbild einer Multilagenstruktur aus Polymer und einer magnetischen Legierung [Pochstein2005]

Durch Aufbringen geringer Mengen Metall auf eine Polymeroberfläche entstehen also zweidimensionale Metallstrukturen. Durch das Wiederholen dieser Prozesse, also das abwechselnde Abscheiden von Polymer und Metall, lassen sich Schichtstrukturen präparieren. Ein Beispiel für so eine Struktur ist in Abbildung 3.1 gegeben. Durch gleichzeitiges Abscheiden der Materialkomponenten erhält man dreidimensionale Strukturen. Im Fall von Polymeren und Edelmetallen erhält man Metallcluster, die in das Polymer eingebettet sind, solange der Metallgehalt nicht zu hoch ist. Geeignete Abscheidungsparameter lassen auch Säulenstrukturen z.B. beim Co-Verdampfen entstehen [Abb. 3.2 [Greve2005]]. Unterschiede ergeben sich weiterhin durch die Mengenverhältnisse von Polymer und Metall im entstandenen Dünnsfilm. So können feinverteilte Cluster in einer Polymermatrix, perkolierte Metallnetzwerke, aber auch Metallfilme mit Polymereinschlüssen produziert werden.

Durch das in dieser Arbeit verwendete Co-Sputtern, also gleichzeitiges Abscheiden von Polymer und Edelmetall, entstehen bei niedrigen Metallkonzentrationen Metallcluster im Polymer. Anders als beim Co-Verdampfen spielt beim Co-Sputtern die Desorption von Metallatomen von der entstehenden Oberfläche durch niedrige Metall-Polymer-Wechselwirkungen

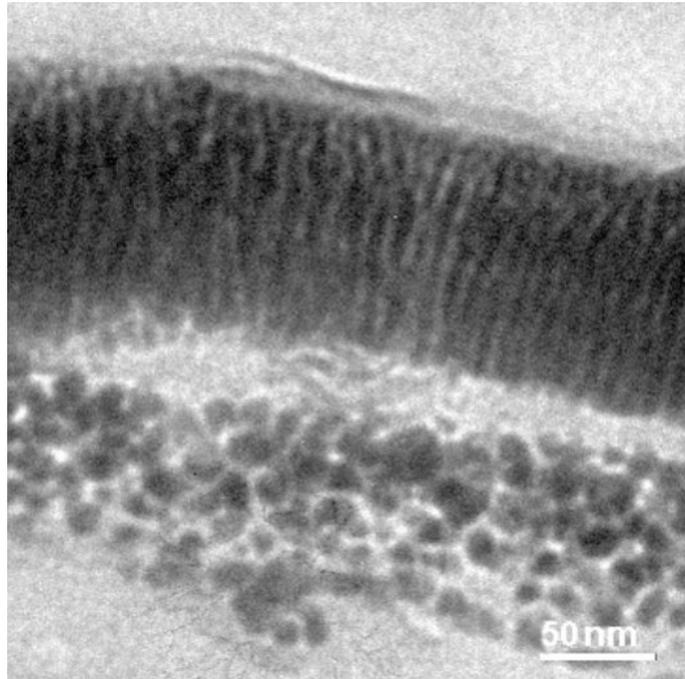


Abbildung 3.2: TEM-Querschnittsbild einer Säulenstruktur aus magnetischem Material; darunter eine Schicht aus Silberclustern in einer Polymermatrix [Greve2005]

[Takele2006] eine untergeordnete Rolle, da die Metallatome durch das bei hohen Abscheideraten schnell nachkommende Material nicht wieder desorbieren. Die Durchmesser der Metallteilchen liegen im Nanometerbereich. Bei höheren Metallfüllgraden wird die Clusterstruktur dichter und die Cluster wachsen zusammen, wodurch metallische Netzwerke entstehen.

Es gibt in der Literatur keine einheitliche Definition des Begriffs „Cluster“. Gemeint ist damit in dieser Arbeit eine Agglomeration von Metallatomen. Die Größe und die Eigenschaften solcher Partikel liegen zwischen denen von Einzelatomen und dem Volumenmaterial ein. Da die Größe der entstehenden Partikel im Nanometerbereich liegt, wird für diese Strukturen auch synonym der Begriff Nanopartikel verwendet.

Ein entscheidender Parameter von Metall-Polymer-Kompositen ist der Anteil des Metalls am Gesamtmaterial und kann als Massenfüllfaktor f_M oder als Volumenfüllfaktor f_V angegeben werden. Weil sich die Dichten von Metall und Isolatormatrix normalerweise stark unterscheiden wird üblicherweise der Volumenfüllfaktor des Metalls f_V (ab jetzt nur noch: f)

angegeben. Dieser Füllfaktor (*engl.: filling factor*) ist über die folgende Gleichung definiert:

$$f = \frac{m/V - \rho_{pol}}{\rho_{met} - \rho_{pol}} \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnen ρ_{pol} und ρ_{met} die Dichten des Polymers bzw. des Metalls, und V ist das Volumen des abgeschiedenen Films, dargestellt durch die Fläche und Dicke des Komposits. Die Masse m des Dünnsfilms muss durch geeignete Methoden bestimmt werden [Heilmann2003]. In den nächsten Unterkapiteln soll darauf eingegangen werden, was die beschriebene Clustermorphologie der Proben für ihre Eigenschaften bedeutet. Neben einer kurzen Beschreibung, was Perkolation allgemein und speziell für diese Metall-Polymer-Nanokomposite bedeutet, werden außerdem die elektrischen und optischen Eigenschaften solcher Clusterstrukturen näher betrachtet.

3.2 Perkolation

Perkolation ist in der Theorie nicht auf elektrische Eigenschaften oder sogar auf Metall-Isolator-Systeme beschränkt. Das wichtigste Merkmal ist die plötzliche, scharfe Änderung einer Eigenschaft eines Systems. Um dieses System zu beschreiben bedient man sich sogenannter Cluster, womit erstmal nicht die tatsächlichen Metallcluster in einem Polymermaterial gemeint sind. Jedoch gehen tatsächlich die ersten Arbeiten, die sich mit diesem Gebiet befassen, auf den Prozess der Polymerisation zurück. Es wurde dabei beschrieben, wie sich aus einzelnen Molekülen durch Bildung immer neuer chemischer Bindungen ganze Netzwerke durch das System entstehen, die zur Gelierung führen. Durch Simulationen und Berechnungen am Computer kann die Perkolationstheorie auch in so unterschiedlichen Gebieten wie der Ölproduktion (Lohnt es sich hier nach Öl zu bohren? Sind die Ölreservoirs im Gestein miteinander verbunden?) oder Waldbrandforschung (Wie dicht können die Bäume beieinander stehen, ohne dass ein Feuer den gesamten Wald vernichtet?).

In der Theorie wird ein Gitter beliebiger Größe definiert, der Einfachheit halber vorerst ein zweidimensionales. Stauffer gibt in einer Einführung über Perkolationstheorie [Stauffer1995] folgende Definition: „Jeder Platz eines sehr großen Gitters ist mit einer Wahrscheinlichkeit p zufällig besetzt, unabhängig von seinen Nachbarn. Perkolationstheorie handelt von den

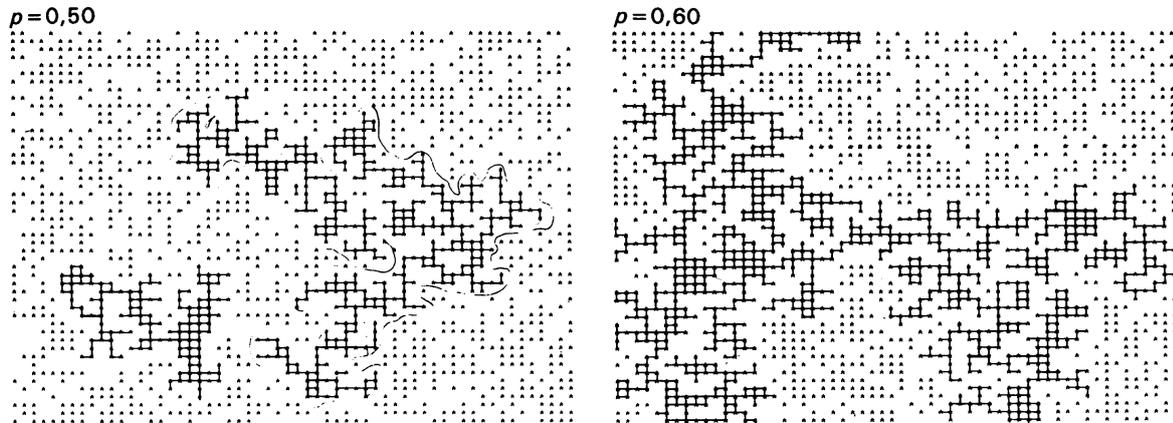


Abbildung 3.3: Beispiel für ein zweidimensionales Gitter unter (links) und über p_c [Stauffer1995].

Clustern, die sich so bilden, d.h. von den Gruppierungen benachbarter besetzter Plätze.“

Bei der Besetzungswahrscheinlichkeit p_c ergibt sich zum ersten Mal in einem unendlichen Gitter ein unendliches Netz, d.h. dass es für alle $p > p_c$ einen Cluster gibt, der sich durch das gesamte Gitter von einer zur anderen Seite erstreckt, während unterhalb p_c kein solcher Cluster existiert [Abb. 3.3]. Als Beispiel ist in Abbildung 3.3 ein endliches, zweidimensionales Gitter mit verschiedenen Besetzungswahrscheinlichkeiten, über und unter p_c gegeben. In der Realität kann es in endlichen Gittern natürlich auch bei Werten kleiner als p_c zu Perkolationspfaden kommen, genauso wie sich über p_c einzelne, nicht perkolierte Cluster bilden können. Man muss deshalb die Statistik der Cluster untersuchen. Durch Berechnungen erhält man die Perkolationschwelle für ein zweidimensionales, quadratisches Gitter bei ungefähr $p_c = 0,593$. Man kann die Perkolationswellen für verschiedene Geometrien nicht nur für zwei oder drei Dimensionen, sondern auch für höhere Dimensionen teils exakt, teils näherungsweise bestimmen.

In der Realität helfen solche Berechnungen jedoch nur im Ansatz. So ist z.B. die Besetzungswahrscheinlichkeit p nicht immer unabhängig und gleichmäßig über das zu betrachtende Gitter verteilt. Auch die Form der Cluster ist bei realen Problemen nicht zufällig, aber doch sehr entscheidend für eine Perkolation. So lagern sich Metallatome nach dem Abscheiden auf oder in einer Polymermatrix zusammen und formen Metallcluster, die aufgrund der Oberflächenenergien bevorzugt Kugeln bilden. Garboczi et al. [Garboczi1995] beschäftigen sich in einer

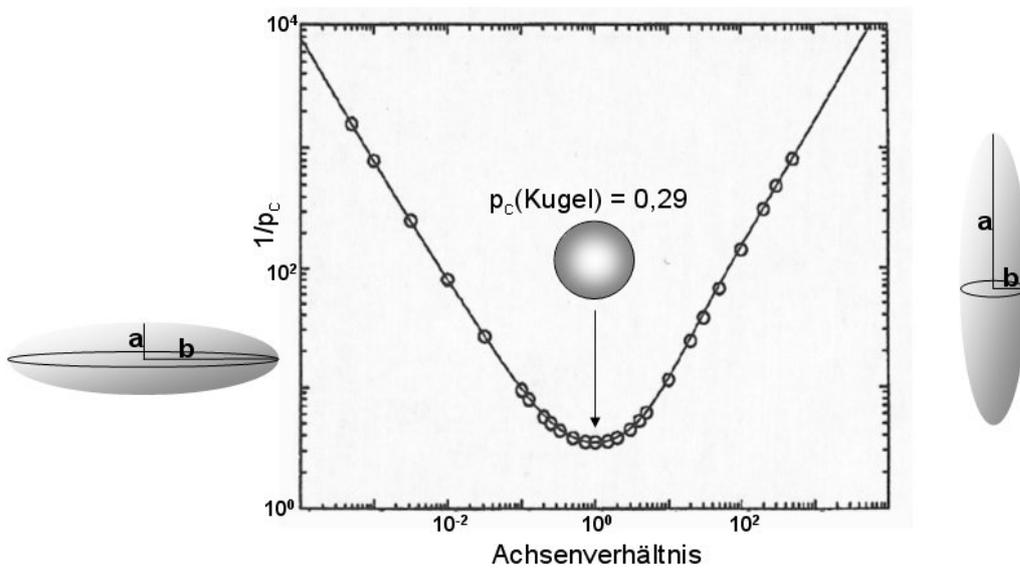


Abbildung 3.4: Das Inverse des kritischen Volumenanteils p_c aufgetragen gegen das Achsenverhältnis der Ellipsoide, die in einer Matrix den Perkolationspfad bilden (nach [Garboczi1995]).

Arbeit mit der Frage, wie sich die Form von Ellipsoiden auf die Perkolation auswirkt. Dazu wurden in einer Simulation in eine abgeschlossene Box definierter Größe solange Ellipsoide hinzugefügt, bis sich vom oberen Ende zum unteren Ende der Box ein ununterbrochener Pfad von sich berührenden Ellipsoiden ergab. Bei diesem kritischen Volumenanteil p_c ist die Perkolationschwelle erreicht. Die Ellipsoiden und ihre Ausrichtung wurden zufällig über die Box verteilt. Das Längenverhältnis der Ellipsoidradien a/b wurde von $1/2000$ bis 500 variiert. Für das Verhältnis $a/b = 1$, also für Kugeln, wurde der Wert $p_c = 0,29$ bestätigt, der schon vorher [Isichenko1992] für supraleitende Kugeln ermittelt wurde. Dieser Wert ist auch gleichzeitig der Maximalwert bei der Variation der Längenverhältnisse. Wie aus Abbildung 3.4 ersichtlich steigt der Wert $1/p_c$ stark an, wenn man das Längenverhältnis ändert, wobei es egal ist, ob die Ellipsoide nadel- oder tellerförmig werden.

3.3 Elektrische Eigenschaften

3.3.1 Regionen unterschiedlicher Leitfähigkeit

Die elektrischen Eigenschaften, also die spezifische Leitfähigkeit σ , bzw. der reziproke Wert der spezifische Widerstand ρ , eines Polymer-Metall-Nanokomposites hängen sehr stark von dem Metallgehalt und somit auch von der Größe, Anzahl und Form der Metallpartikel in der isolierenden Polymermatrix ab. Polymere und auch dünne Filme, die durch Plasmapolymerisation oder Sputtern hergestellt wurden, haben spezifische Widerstände im Bereich von $\rho = 10^{14} - 10^{20} \Omega cm$, der spezifische Widerstand von Silber als Beispiel für ein Edelmetall liegt jedoch bei $\rho = 1,6 \times 10^{-6} \Omega cm$ [Menges1990, Holleman1985]. Die Leitfähigkeit variiert also zwischen der eines typischen Polymers wie Polystyrol $\rho > 10^{16} \Omega cm$ und der eines Edelmetalls um mehr als 20 Größenordnungen. Wenn also eine Polymermatrix mit Metallpartikeln gefüllt wird, kann man verschiedene Regionen unterscheiden. Bei einem sehr geringen Metallfüllfaktor verhält sich das Material wie ein Isolator. Mit steigendem Füllfaktor steigt auch die Möglichkeit des Elektronentunnelns zwischen den Clustern, da die Abstände zwischen ihnen immer weiter abnehmen. Dadurch sinkt der spezifische Widerstand des Materials. An der Perkolationsschwelle bildet sich zum ersten Mal ein Leitungspfad durch das Komposit, indem sich Cluster im gesamten Material berühren und zusammenwachsen. Ketten aus sich verbindenden Metallclustern entstehen, wodurch sich die Leitfähigkeit drastisch ändert. Bei hohen Metallfüllgraden überwiegen die elektrischen Eigenschaften des Metalls, und die Leitfähigkeit ist nur noch durch die freie Weglänge der Leitungselektronen begrenzt.

Die **Perkolation** wurde im vorherigen Kapitel bereits allgemein behandelt. Die Leitfähigkeit eines elektrisch idealen Kompositmaterials springt an der Perkolationsschwelle nicht einfach von 0, also kein Stromfluss, auf 1, wobei 1 die Leitfähigkeit eines reinen leitenden Materials darstellt. Für Werte $p < p_c$ gibt es keinen Stromfluss, da es keinen durchgängigen Leitungspfad gibt. Für $p = 1$ gibt es nur einen zusammenhängenden leitenden Cluster, und die Leitfähigkeit ist maximal, also 1. Was zwischen $p = p_c$ und $p = 1$ geschieht, ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Gegen die Besetzungswahrscheinlichkeit p sind die Leitfähigkeit σ und Q ,

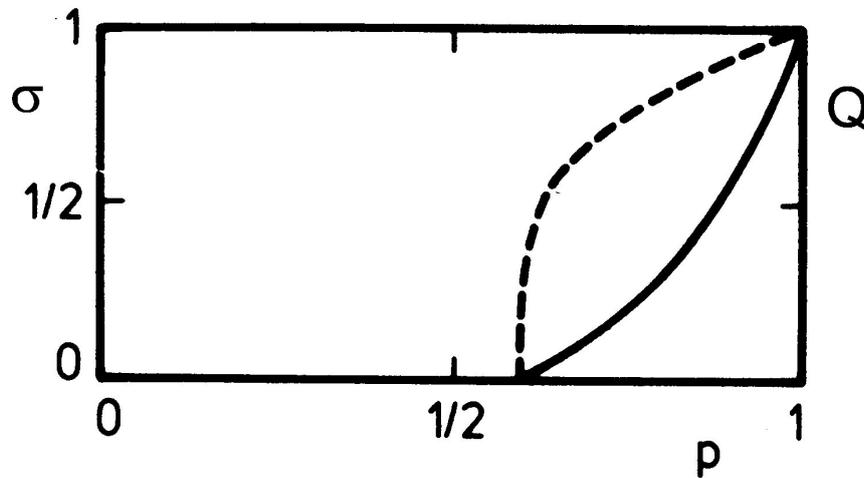


Abbildung 3.5: Leitfähigkeit σ (durchgezogene Linie) und Größe des unendlichen Clusters Q (gestrichelte Linie) als Funktion der Besetzungswahrscheinlichkeit p [Stauffer1995]

die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebiger Gitterpunkt zum perkolierenden Cluster gehört (dieser Wert wird als die Größe des unendlichen Clusters bezeichnet) aufgetragen. Beide Größen werden an der Perkolationschwelle $p_c = 0$. Sie haben an diesem Punkt allerdings unterschiedliche Steigungen bzw. Exponenten. Daraus ist ersichtlich, dass der Großteil der im unendlichen Cluster enthaltenen Masse zu Beginn der Perkolations nicht zur Leitfähigkeit beiträgt. Das liegt daran, dass neben einem leitenden „Rückgrat“ (*engl.: backbone*) viele Teile des Clusters Sackgassen bilden. Außerdem gibt es so genannte „Blasen“ (*engl.: blob*), in denen es starke Verzweigungen gibt, die aber wiederum nur durch wenige Pfade miteinander verbunden sind [Stauffer1995]. Die Leitfähigkeit wird in der Nähe der Perkolations über die folgende Gleichung bezeichnet:

$$\sigma = (p - p_c)^\mu \quad (3.2)$$

Der Leitfähigkeitsexponent μ ist dabei ein vom Modell abhängiger Parameter und liegt für dreidimensionale Probleme zwischen 1,7 und 2,0.

Thermisch aktivierte Tunnelprozesse zwischen benachbarten Partikeln spielen eine Rolle bei geringen Abständen zwischen isolierten Metallclustern in der Matrix. Der Elektronentransfer zwischen zwei anfänglich neutralen Metallpartikeln wird durch einen empirischen

Ansatz von Neugebauer und Webb [Neugebauer1962] beschrieben. Die Aktivierungsenergie δE für den Tunnelprozess ist dabei

$$\delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{ins}} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2R+B} \right). \quad (3.3)$$

ϵ_{ins} ist die dielektrische Konstante des Isolationsmaterials zwischen den Clustern, also der Polymermatrix. R ist der Radius der Metallcluster und B der Abstand zwischen ihnen. Dabei werden nur Einfachladungen bei den Partikeln angenommen. Swanson [Swanson1967] erweiterte das Konzept auf Tunnelübergänge zwischen positiven und negativen und neutralen Partikeln:

$$\delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{ins}} \frac{1}{R} \left[1 + \frac{R}{B} + \left[\frac{R}{B} \right]^2 + \left[\frac{R}{B} \right]^3 + \left[\frac{R}{B} \right]^4 + 3 \left[\frac{R}{B} \right]^5 \dots \right]^{-1} \quad (3.4)$$

Je kleiner dabei also die Dielektrizitätskonstante des Matrix ist, desto größer ist auch die Aktivierungsenergie für das Tunneln.

Die Leitfähigkeit des Kompositmaterials ist über eine einfache Arrheniusbeziehung mit der Aktivierungsenergie beim Tunneln verbunden [Heilmann2003]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[\frac{-\delta E}{k_B T} \right] \quad (3.5)$$

Bei höheren Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit also in diesem strukturellen Bereich der Metall-Polymer-Komposite, also vor dem Erreichen der Perkolationschwelle, zu.

3.3.2 Dielektrische Konstante

Die dielektrische Konstante ϵ des reinen Polymers sowie des Kompositmaterials erhält man über die Gleichung für die Kapazität C eines Plattenkondensators:

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{D} \quad (3.6)$$

$\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$ ist die elektrische Feldkonstante, A die Fläche der Elektroden und D deren Abstand. Die Änderung der Kapazität des Kondensators mit der dielektrischen Konstante ϵ des Füllmaterials ist auf die Polarisierung P , das Dipolmoment pro Volumeneinheit, zurückzuführen:

$$P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E = n\alpha E = np \quad (3.7)$$

mit dem elektrischen Feld E [Kreibig1995]. Die Polarisierbarkeit α beschreibt dabei auf mikroskopischer Ebene bei einer Anzahldichte n wie groß der durch das elektrische Feld E induzierte Dipol in den Molekülen ist. p ist die sogenannte Verschiebungspolarisation. Resultierend aus der unterschiedlichen Reaktion der Dipole auf elektronischer oder auf molekularer Ebene auf verschiedene Frequenzen eines elektrischen Feldes ist die dielektrische Konstante ϵ frequenzabhängig (siehe auch Kapitel 3.4).

Sind bei verwendetem Wechselstrom der Strom und die Spannung um den Phasenwinkel $\varphi = -90^\circ$ gegeneinander verschoben, handelt es sich bei dem Kondensator um einen idealen. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit $\delta = 90^\circ - \varphi$ ist also ein Maß für einen verlustfreien Kondensator und beträgt z.B. bei unpolaren Polymeren wie PTFE $\tan\delta < 0,0005$ [Menges1990]. Die Impedanz Z ist dann über die folgende Gleichung mit der Kapazität des Kondensators verbunden:

$$Z = \frac{1}{\omega C} \quad (3.8)$$

3.3.3 Elektrischer Durchschlag

Schon bevor man durch hohe Füllfaktoren ein perkoliertes Metallnetzwerk im Komposit und damit einen Abfall des elektrischen Widerstandes erhält, kann es bei zu hohen Spannungen bzw. elektrischen Feldern zu elektrischen Durchschlägen durch das Material kommen. Der Mechanismus, der zu Durchschlägen im Material führt, ist bedingt durch die Bildung von Perkolationspfaden durch die gesamte Schicht. Man erhält dann einen Stromfluss durch das Material. Werte für die Durchschlagfestigkeit von PTFE werden vom Lieferant (Goodfellow) mit 50-170 kV/mm angegeben. Bei reinen PTFE-Dünnschichten einer Dicke von 500 nm kann es also ab einer Spannung von 25 V zu Durchschlägen kommen. Bei Kompositen kann aber die lokale Feldstärke an den Metallclustern deutlich ansteigen [Gusev2003]. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Leitungspfade durch zu hohe Spannungen schon vor Erreichen der Perkolationsschwelle ergeben, wächst also mit steigender Clusteranzahl und damit mit steigendem Füllfaktor deutlich an.

3.4 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften eines Materials werden charakterisiert durch dessen komplexe dielektrische Konstante

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (3.9)$$

und den komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (3.10)$$

mit der Absorptionskonstante κ und dem Brechungsindex n , der definiert ist über die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c und die Lichtgeschwindigkeit v im Medium über:

$$n = \frac{c}{v}. \quad (3.11)$$

Der komplexe Brechungsindex und die komplexe dielektrische Konstante sind miteinander verbunden durch die Beziehung

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}. \quad (3.12)$$

Dadurch ergibt sich für den Real- und den Imaginärteil der komplexen dielektrischen Konstanten:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (3.13)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (3.14)$$

Da die dielektrische Konstante frequenzabhängig bzw. wellenlängenabhängig ist, benutzt man üblicherweise die komplexe dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}(\nu)$. So kann bei hohen Frequenzen bei Lichtwellen nur noch die elektronische Polarisierung, also die Elektronen der Atome, dem angelegten Feld folgen. Es kann zu Resonanzen und somit zu Maxima bei der dielektrischen Konstante kommen.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche zwischen einem Metall mit freien Elektronen und einem dielektrischen Material wie einem Polymer, werden die Elektronen des Metalls zu kollektiven Schwingungen angeregt. Diese Schwingungen in der Dichte der Oberflächenelektronen werden *Oberflächenplasmonen* (*surface plasmons*) genannt. Sie sind an der

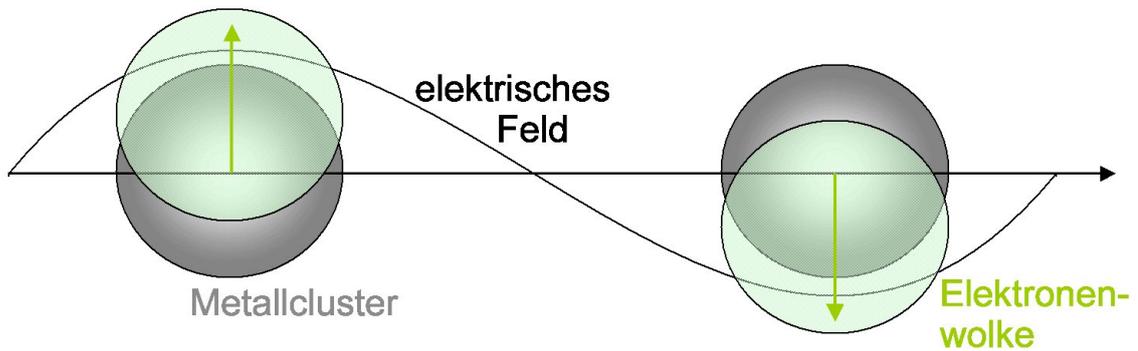


Abbildung 3.6: Schwingungen der Elektronen der Metallcluster, angeregt durch ein elektrisches Feld

Grenzfläche maximal und fallen in der Richtung normal zur Oberfläche exponentiell ab. Die Resonanzfrequenz (*surface plasmon resonanz, SPR*) liegt bei den Edelmetallen Gold, Silber und Kupfer im sichtbaren Frequenzbereich [Kreibig1995]. Trifft also eine elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche, wird Licht dieser Frequenz absorbiert, was zu einem Farbeffekt führt. Diese kollektive Anregung ist nicht auf einfache Oberflächen beschränkt. Bei kleinen Metallpartikeln finden wir den Spezialfall der Partikelplasmonen (*particle plasmon resonanz, PPR*). Eine schematische Darstellung dieser Elektronenoszillation ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Position der Resonanzfrequenz wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Zunächst einmal sind das die verwendeten Materialien und damit deren dielektrische Funktionen. Die nachfolgenden Überlegungen und Berechnungen gelten für Teilchen, die sehr viel kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts. Dann spielt Streuung keine Rolle mehr und die kollektiven Schwingungen der Oberflächenenergie können vereinfacht als Dipolschwingungen angesehen werden. Werden die Teilchen aber zu klein, im Durchmesser kleiner als 5 nm, dann müssen „Quantum-Size“-Effekte berücksichtigt werden. Die Teilchen der Größe R haben eine Polarisierbarkeit α von [Heilmann2003]:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\hat{\epsilon}_{met} - \hat{\epsilon}_{pol}}{\hat{\epsilon}_{met} + 2\hat{\epsilon}_{pol}} \quad (3.15)$$

$\hat{\epsilon}_{pol}$ und $\hat{\epsilon}_{met}$ sind die dielektrischen Funktionen der Polymermatrix bzw. des Metalls.

Aus 3.15 folgt, dass die Polarisation ein Maximum erreicht, wenn:

$$\hat{\epsilon}_{met} + 2\hat{\epsilon}_{pol} = 0 \quad (3.16)$$

Diese Gleichung beschreibt also die Resonanzbedingung für die Oberflächenplasmonen sphärischer Metallpartikel mit

$$\hat{\epsilon}_{met} \approx -2\hat{\epsilon}_{pol} \quad (3.17)$$

Dieser Weg zur Herleitung der Position der Plasmonenresonanz über die Teilchenpolarisation wird als direkter Weg angesehen. Ein anderer Weg zur Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Metall-Polymer-Komposits oder allgemeiner gesagt nanoskopischer Metallpartikel in einer Isolator-Matrix kann die Berechnung einer effektiven dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}(\nu)$ aus den dielektrischen Funktionen des Metalls und des Isolators sein. Dabei benutzt man Formeln einer Effektiv-Medium-Theorie (*effektive medium theory*) (statistischer Weg). Diese effektive dielektrische Funktion kann mit Funktionen verglichen werden, die man experimentell erhalten hat. Außerdem kann man über sie Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren errechnen. Verschiedene Ansätze sind in der Vergangenheit dabei angewendet worden.

Bei diesen im Folgenden angesprochenen Theorien muss man davon ausgehen, dass die beiden Materialien homogen sind und keine Zwischenschichten bestehen. Die am häufigsten angewendeten Theorien sind die Maxwell-Garnett-Theorie und die Bruggeman-Theorie.

Maxwell-Garnett-Theorie

$$\frac{\hat{\epsilon}_{eff} - \hat{\epsilon}_{pol}}{\hat{\epsilon}_{eff} + 2\hat{\epsilon}_{pol}} = f \frac{\hat{\epsilon}_{met} - \hat{\epsilon}_{pol}}{\hat{\epsilon}_{met} + 2\hat{\epsilon}_{pol}} \quad (3.18)$$

Garnett entwickelte diese Formel 1906 für kugelförmige Partikel, wobei Wechselwirkungen zwischen den Partikeln unberücksichtigt bleiben. Da diese bei höheren Füllfaktoren f nicht mehr vernachlässigt werden können, beschränkt sich diese Theorie auf kleinere Metallkonzentrationen von $f < 0,3$.

Bruggeman-Theorie

$$\frac{\hat{\epsilon}_{met} - \hat{\epsilon}_{eff}}{\hat{\epsilon}_{met} + 2\hat{\epsilon}_{eff}} = (f - 1) \frac{\hat{\epsilon}_{pol} - \hat{\epsilon}_{eff}}{\hat{\epsilon}_{pol} + 2\hat{\epsilon}_{eff}} \quad (3.19)$$

Im Gegensatz zu der Maxwell-Garnett-Theorie behandelt die Bruggeman-Theorie die beiden Materialien gleichberechtigt. Es handelt sich um kugelförmige Partikel, die aber nicht durch das jeweils andere Material eingekapselt sind. Dadurch können die dielektrischen Funktionen

in der Formel auch symmetrisch gegeneinander ausgetauscht werden. Durch diese Theorie entsteht anders als bei Maxwell-Garnett eine Perkolationsschwelle von $f_p = \frac{1}{3}$. Allerdings ist auch hier der Gültigkeitsbereich der Theorie auf niedrige Füllfaktoren beschränkt.

Die hier dargestellten Theorien beziehen sich alle auf den Fall von runden Teilchen, da die in dieser Arbeit präparierten Filme vorwiegend diese Art Partikel umfasst. Es gibt jeweils Erweiterungen in den Theorien, die auch elliptische Teilchen beschreiben. Diese werden auch im Buch von Heilmann [Heilmann2003] näher beschrieben.

3.4.1 Braggreflektoren

Eine Anwendung, die sich für dünne Kompositschichten und Polymerfilme anbietet, sind Braggreflektoren. Sogenannte *Distributed Bragg reflectors (DBR)* sind Strukturen, in denen zwei dielektrische Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes (n_L and n_H) und Schichtdicken (d_L and d_H) abwechselnd auf einander geschichtet sind. Durch die Periodizität der Struktur wird das Licht resultierend durch konstruktive Interferenz fast vollständig reflektiert. Die Wellenlänge, bei der das passiert, ergibt sich aus der Bragg-Gleichung, die auch für die Röntgendiffraktometrie [siehe Kapitel 5.5] von zentraler Bedeutung ist:

$$2d \cdot \sin\vartheta = m \cdot \lambda \quad (3.20)$$

Die Messung findet dabei normalerweise unter fast senkrechtem Einfall des Lichtes (λ) statt, so dass sich die Formel zu $2d = \lambda$ vereinfacht. d stellt dabei die so genannte optische Dicke dar, bestehend aus dem Produkt der geometrischen Dicke und dem Brechungsindex der Schicht. Die Region mit der hohen Reflektivität ist also zentriert bei

$$\lambda_0 = 2(n_L d_L + n_H d_H) \quad (3.21)$$

Auch bei ganzzahligen Vielfachen m der Wellenlänge λ entstehen Reflexionsmaxima, die aber in der Intensität sehr viel geringer sind. Für die Bedingung $n_L d_L = n_H d_H$ (*quarter-wave stack, QWS*) zeigt der Braggspiegel die höchste Effizienz und die Maxima mit ungeradem m verschwinden. Die Güte des Reflektors, d.h. die Reflektivität, hängt von der Anzahl der

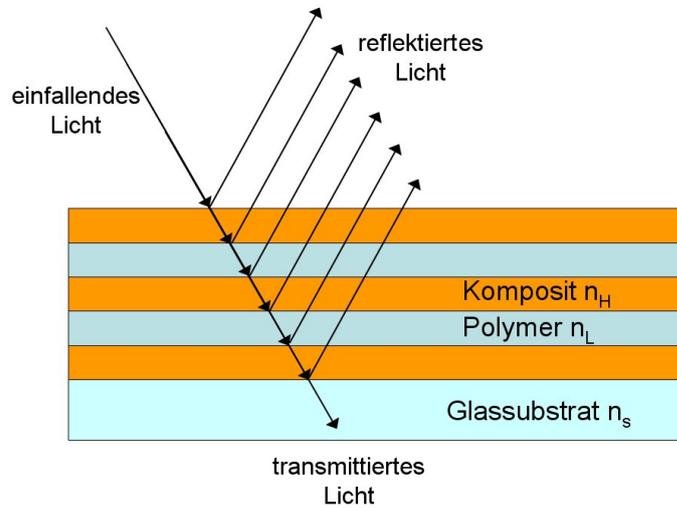


Abbildung 3.7: Schema des Aufbaus eines Braggreflektors

gestapelten Schichten und dem Verhältnis der Brechungsindizes ab:

$$R = \left[\frac{1 - Y}{1 + Y} \right]^2 \quad (3.22)$$

mit

$$Y = \left[\frac{n_H}{n_L} \right]^{2p} \frac{n_H^2}{n_s} \quad (3.23)$$

Dabei ist $2p$ die Anzahl der Doppelschichten bestehend aus einer Schicht mit niedrigem und einer Schicht mit hohem Brechungsindex. n_s ist der Brechungsindex des Substrates. Ein möglichst großer Unterschied zwischen den Brechungsindizes n_H und n_L der gestapelten Schichten ist also ebenso für die Reflektivität entscheidend wie eine hohe Anzahl an gestapelten Schichten.

Kapitel 4

Herstellung der gesputterten Filme

Die in dieser Arbeit hergestellten dünnen Filme wurden in zwei Vakuumanlagen, die im Folgenden beschrieben werden, abgeschieden. Es handelt sich dabei einmal um eine relativ kleine Anlage (Anlage 1), in der sowohl die ersten Tests mit dem Sputtern von Polymeren gemacht wurden als auch Versuche, in denen Nanokomposite durch das Sputtern von Multikomponententargets entstanden sind. Zum anderen wurde eine Vakuumanlage (Anlage 2) verwendet, in denen Nanokomposite aus zwei Magnetronquellen abgeschieden wurden. In dieser Kammer wurden auch die verschiedenen reinen Polymere hergestellt.

4.1 Aufbau der Sputterkammern

Der schematische Aufbau der **Anlage 1** ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Sie besteht aus einem kreuzförmigen Stahlrezipienten, an dessen unterem Flansch ein Magnetron des Types ION'X-2“UHV 9109 (Thin Film Consulting) befestigt wurde. Diese Magnetronquelle kann sowohl im DC- als auch im RF-Modus betrieben werden. Für das Sputtern der Polymere wurde die Quelle über ein Anpassungsnetzwerk mit einem CESAR 136 RF-Generator gekoppelt. Mit diesem Generator können bei einer Radiofrequenz von 13,56 MHz Leistungen von bis zu 600 W erzeugt werden. Das Magnetron ist wassergekühlt und das Prozessgas wird durch den Magnetronflansch auf das Sputtertarget geleitet, wobei der Durchfluss durch ein Nadelventil geregelt wird. Für alle Experimente in dieser Anlage wurde als Sputtergas Argon verwendet. Der Durchmesser der Sputtertargets ist auf 2 Zoll (50,8 mm) angelegt. Es konnten aber auch

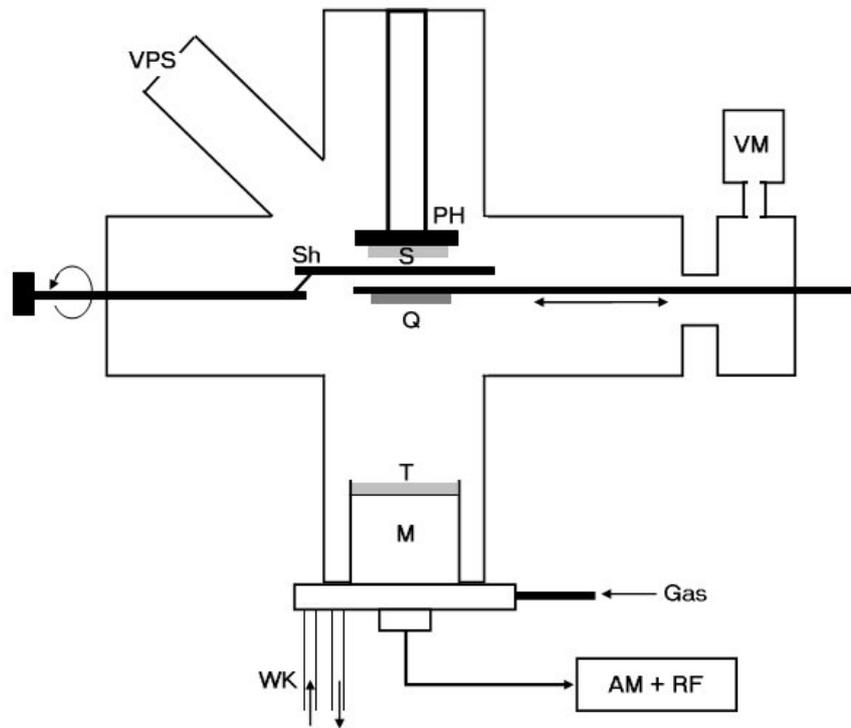


Abbildung 4.1: Aufbau der Vakuumkammer 1: S: Substrat, PH: Probenhalter, Sh: Shutter, Q: Schwingquarz, M: Magnetron, T: Target, VM: Vakuummessröhre, VPS: Vakuumpumpensystem, WK: Wasserkühlung, AM+RF: Automatching und RF-Generator

Targets mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet werden. Von oben wird der Probenhalter in den Rezipienten eingebracht, auf den Substrate aufgeklebt werden können. Der Probenhalter kann durch einen rotierbaren Shutter von der Magnetronquelle abgeschirmt werden. In die Mitte zwischen Probenhalter und Sputterquelle kann ein Schwingquarz zur Überprüfung der Abscheiderate eingefahren werden. Da dieser Schwingquarz das Substrat während des Sputterns abschirmt, ist die Kontrolle der Abscheiderate nur vor und nach dem eigentlichen Experiment möglich.

Für die Sputterabscheidung von Metall-Polymer-Kompositen aus zwei Magnetronquellen wurde eigens eine neue Beschichtungsanlage konzipiert und in Betrieb genommen. Diese **Anlage 2** basiert auf einem zylinderförmigen Stahlrezipienten mit einem Innendurchmesser von 250 mm. Zur Verdeutlichung des Aufbaus sind technische Zeichnungen (Längsschnitt und Querschnitt) sowie eine Photographie des Innenraums in den Abbildungen 4.2 und 4.3 gegeben. Zwei Magnetrons sind mit einem Winkel von 50° zur Abscheidungsfläche eingebaut,

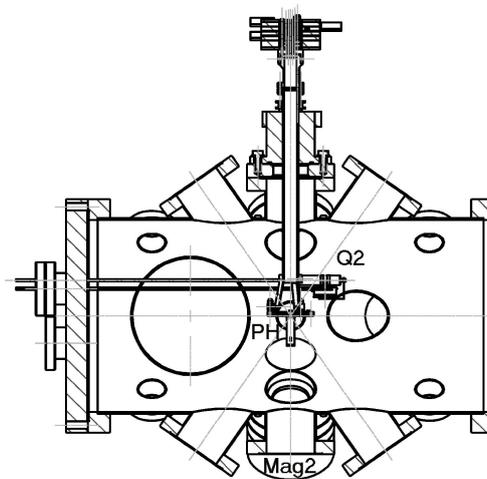


Abbildung 4.2: Längsschnitt durch Vakuumanlage 2: Mag2: Metallmagnetron, PH: Probenhalter, Q2: Metallschwingquarz

so dass sie sich mit einem Winkel von 80° zueinander gegenüberstehen. Das Magnetron des Types ION'X-2'UHV 9109 wurde in diesem Aufbau zum Sputtern des Metalls verwendet und ist mit einem DC-Generator vom Typ Advanced Energy DX500 verbunden. Um den Abstand zwischen Polymertarget und Probenhalter den Abständen anzupassen, die in Anlage 1 als geeignet befunden wurden, wurde ein Magnetron des Types ION'X-2'UHV 9011 verwendet. Dieses Magnetron verlagert das Sputtertarget um 60 mm näher zum Substrat in den Rezipienten hinein. Zum Sputtern der Polymere wurde dieses Magnetron jetzt mit dem RF-Generator gekoppelt. Für die Überwachung der Abscheideraten während des Sputterprozesses steht für jedes Magnetron ein Schwingquarz zur Verfügung. Diese sind so angeordnet, dass jeweils nur eine Magnetronquelle auf einen Quarz Material abscheidet.

Beide Magnetrons sind mit einer Wasserkühlung ausgestattet und das Prozessgas wird über die Magnetronflansche in den Rezipienten eingeleitet. Es stehen zwei getrennte Gasleitungen zur Verfügung, an denen der Gasfluss über ein Regelventil kontrolliert werden kann. Zur Verwendung von Luft als Prozessgas wurde einfach die Argonflasche abgekoppelt und Raumluft kontrolliert durch die Gasleitung in den Rezipienten geleitet.

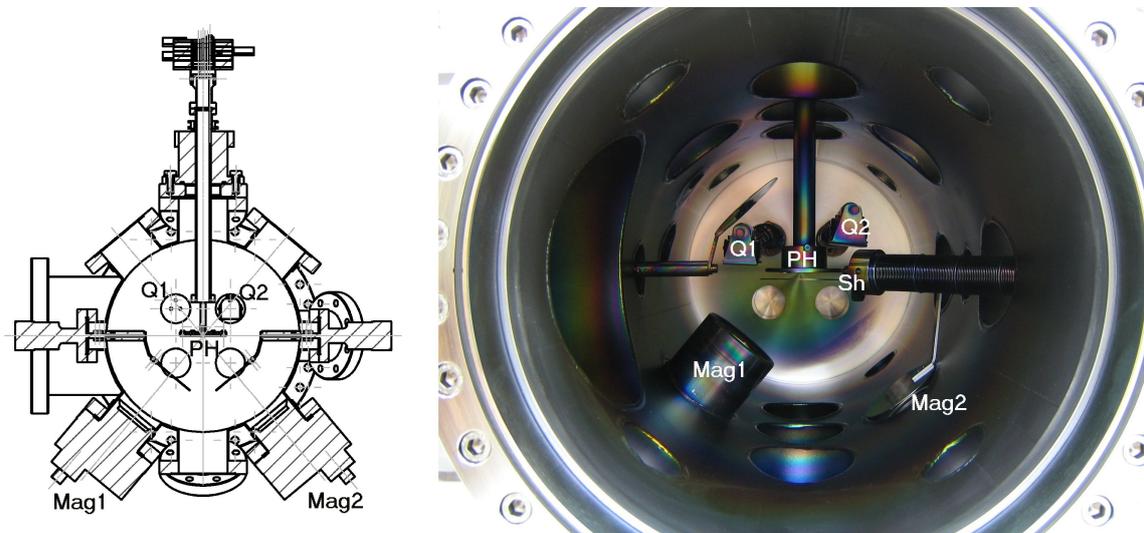


Abbildung 4.3: Aufbau der Vakuumanlage 2: Mag1: Polymermagnetron, Mag2: Metallmagnetron (verdeckt durch Shutter), Sh: Shutter, Q1: Polymerschwingquarz, Q2: Metallschwingquarz, PH: Probenhalter

4.2 Materialien

4.2.1 Substrate

Verschiedene Materialien wurden als Substrate für die Dünnschichten verwendet, abhängig von der anschließenden Charakterisierungs- bzw. Messmethode. Glas wurde wegen seiner optischen Transparenz im entscheidenden Wellenlängenbereich für die UV-Vis-Untersuchungen benutzt. Die Filme für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden auf mit Kohlenstoff beschichteten TEM-Kupfernetzen (Plano) abgeschieden. Für Querschnitts-TEM-Proben wurden die Schichten auf Kapton präpariert, da dieses Polymer gute mechanische Eigenschaften für diesen Zweck bereitstellt und sich mit Hilfe eines Glas- bzw. Diamantmessers eines Mikrotoms schneiden lässt, ohne dass der Dünnschicht vom Substrat abplatzt. Siliziumwafer wurden vielfältig verwendet. Zum einen wurde Silizium aufgrund seiner geringen Rauigkeit für die Schichtdickenbestimmung per Profilometer als Substrat benutzt. Zum anderen wurde es auch als Substrat für die Füllfaktorbestimmung mittels EDX sowie für die XPS-Analyse verwendet. Die elektrischen Charakteristika wurden auf verschiedenen Substraten ermittelt, vorwiegend auf Kaptonfolie, aber aufgrund ihrer verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch auf Glas und Polypropylenfolie.

4.2.2 Sputtermaterialien

Als Sputtermaterialien wurden verschiedenen Polymere und als Metall Silber verwendet. Die Eigenschaften der Polymere werden im Kapitel 6 näher beschrieben, wo auch der Einfluss der Sputterabscheidung dargestellt wird. Silber hat einen sehr hohen Sputterertrag Y . Für das Prozessgas Argon (0,5 keV) wird er in [Ohring1992] mit 3,12 Atome pro Ion angegeben. Dieser Wert für Silber ist der höchste im Vergleich zu allen anderen üblichen metallischen Targetmaterialien. Silber hat eine Dichte von $10,491 \text{ g/cm}^3$, einen Schmelzpunkt von $960,8 \text{ }^\circ\text{C}$ und einen Siedepunkt von $2212 \text{ }^\circ\text{C}$. Es hat unter allen Metallen die beste Wärme- und elektrische Leitfähigkeit ($\sigma(18 \text{ }^\circ\text{C}) = 6,14 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [Holleman1985].

Die verwendeten Substrat- und Sputtermaterialien sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

4.3 Parameter

Die wichtigsten Parameter bei der Abscheidung von Materialien mit Hilfe des Sputtervorgangs sind die Sputterleistung und der Druck in der Vakuumkammer. Die Sputterleistung bestimmt mit welcher Energie die Prozessgasionen auf das Targetmaterial auftreffen. Durch diese Energie wird der Sputterertrag Y pro Ion bestimmt. Je höher die Leistung desto höher sollte auch die Sputterrate und damit auch die Abscheiderate liegen. Ist die Leistung zu hoch, kann das Targetmaterial aber im Fall von Polymeren zu stark beschädigt werden.

Auch der Druck muss sorgfältig gewählt werden. Der Basisdruck in der Vakuumkammer sollte natürlich möglichst gering sein, um Verunreinigungen der abgeschiedenen Filme oder gar Oxidationsprozesse zu verhindern. Je nach Dauer des Pumpprozesses vor dem Beginn des Sputterns lag der Basisdruck zwischen $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ und $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Auch die gesamte Benutzungsdauer hat einen Einfluss auf den Basisdruck. So sank durch die Polymerablagerungen in der Kammer der erreichbare Enddruck von ca. $3 \cdot 10^{-8}$ auf $3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Der Druck während des Sputtern lag bei $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Einerseits sollte dieser Druck möglichst klein sein, da mit zunehmendem Druck die freie Weglänge der gesputterten Atome und damit die Abscheiderate abnimmt. Außerdem ist für die Magnetrons ein maximaler Prozessdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar angegeben. Andererseits benötigt die Zündung und Unterhaltung des Plasmas je nach Material und Sputterleistung einen bestimmten Mindestdruck.

Tabelle 4.1: Verwendete Materialien

Material	Beschreibung	Hersteller	Verwendung
Silbertarget	Durchmesser 2 Zoll, Dicke 5 mm, Reinheit 99,99 %	MaTeck	Sputtertarget
Silberdraht	Durchmesser 2 mm, Reinheit 99,9 %,	Aldrich	Komposittarget
PTFE	Durchmesser 50 mm, Dicke 1 mm	Goodfellow, Zuschnitt: Werkstatt der TF	Sputtertarget
PTFE	Durchmesser 50 mm, Dicke 5 mm	Goodfellow, Zuschnitt: Werkstatt der TF	Sputtertarget und Komposittarget
Polyamid PA6 (Nylon 6)	Durchmesser 50 mm, Dicke 5 mm	Goodfellow, Zuschnitt: Werkstatt der TF	Sputtertarget
Polyimid (Kapton HN)	Durchmesser 50 mm, Dicke 0,125 mm	Goodfellow	Sputtertarget
Polyimid (Kapton HN)	Dicke 0,125 mm	Goodfellow	Substrat
Polycarbonat	Dicke 1 mm	Goodfellow	Substrat
Glas	Objektträger, Dicke 1 mm	Eydam	Substrat
TEM-Grids	beschichtet mit Kohlenstoff	Plano	Substrat

Kapitel 5

Probencharakterisierung

Es wurden zur Analyse aller hergestellten Filme diverse Charakterisierungsmethoden angewandt. Es soll in diesem Kapitel nur auf das jeweilige Messprinzip, sowie die Besonderheiten, die für die Messungen der Dünnschichten notwendig waren, eingegangen werden. Detaillierte Ausführungen über die theoretischen, physikalischen Hintergründe finden sich in den jeweils angegebenen Fachbüchern und sollen hier nicht näher betrachtet werden.

5.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie wird benutzt, um Informationen über die Struktur von Festkörpern zu gewinnen. Die Probe muss dabei dünn genug sein, d.h. einige hundert Nanometer, damit von einer Elektronenkanone auf mehrere hundert Kilovolt beschleunigte Elektronen die Probe durchdringen können. Das in dieser Arbeit genutzte Philips CM30 Elektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben. TEM-Hellfeldaufnahmen wurden verwendet, um die Morphologie der Nanokompositproben, also Größe, Form und Verteilung der Metallcluster in der Polymermatrix, zu untersuchen. Dunkelfeldaufnahmen können dazu verwendet werden, Zonen gleicher kristalliner Orientierung abzubilden. Dabei wird nur ein bestimmter gebeugter Strahl zur Abbildung verwendet und die anderen gebeugten Strahlen sowie der Primärstrahl ausgeblendet. Für den zum Teil sehr komplexen Aufbau sowie die genauen physikalischen Hintergründe eines Transmissionselektronenmikroskops sei auf weiterführende Literatur, wie z.B. [Flegler1993], verwiesen.

Der entscheidende Faktor bei der Abbildung metallischer Cluster in einer Polymermatrix ist die unterschiedliche Dichte sowie die Atommasse der Materialien. Der daraus resultierende Streukontrast macht die Darstellung erst möglich. Neben der Masse der Atome hat aber auch die Dicke der Probe einen großen Einfluss auf die Streuung, wodurch bei zunehmender Probendicke der Streukontrast und damit die Auflösung abnimmt. Ein weiterer Grund, warum die Probendicke möglichst klein gewählt wurde, liegt darin, dass bei dickeren Filmen durch den vermehrten Wärmetransport vom Elektronenstrahl ins Material bei der inelastischen Streuung das Polymer zerstört wird. Bei Aufsichtsaufnahmen war sogar eine Probendicke von unter 50 nm von Vorteil, damit die Metallcluster nicht in mehreren Ebenen übereinander liegen und durch die Projektion eine höhere Clusterdichte oder sogar Perkolation vortäuschen.

Für Querschnittsabbildungen der Kompositfilme wurden mit einem Ultramikrotom Reichert Ultracut S mit einem Diamantmesser dünne Schnitte (< 100 nm) von auf Kapton abgeschiedenen Schichten hergestellt. Die Schnitte wurden auf einer Wasseroberfläche aufgefangen und dann mit TEM-Kupfernetzen abgeschöpft.

5.2 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Bei der Analyse von Proben in einem Elektronenmikroskop wird auch Röntgenstrahlung erzeugt. Die Analyse dieser Röntgenstrahlung ermöglicht es, Elemente und ihren Anteil in der Probe zu ermitteln. Werden die Elemente dabei über die Energie der Röntgenstrahlen bestimmt, spricht man von der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) im Gegensatz zur Wellenlängendispersiven Röntgenanalyse (WDX). EDX-Untersuchungen wurden in dieser Arbeit durchgeführt, um den Metallgehalt in den abgeschiedenen Kompositfilmen zu bestimmen. Es wurde dazu ein Philips XL 30 Rasterelektronenmikroskop mit einem DX-4 energiedispersiver Röntgenanalysator verwendet.

Die Röntgenstrahlung, die zur Elementanalyse herangezogen wird, ist ein Resultat von inelastischen Stößen der auf die Probe beschleunigten Elektronen mit den Atomen der Probe. Aus den inneren Atomschalen herausgeschlagene Elektronen hinterlassen Lücken, die von Elektronen der äußeren Schalen besetzt werden. Dabei kann die Energiedifferenz in Form

von Röntgenstrahlung emittiert werden. Diese Strahlung ist elementspezifisch und kann mit einem Detektor energieabhängig ausgezählt werden. Das Intensitätsverhältnis der spezifischen Linien ist dabei vom Verhältnis der Elemente in der Probe abhängig. Die quantitative Analyse in einer mehrkomponentigen Probe ist jedoch kompliziert, da die zu erwartende Intensität durch komplexe Wechselwirkungen in der Probe modifiziert wird. Ein Problem bei der quantitativen Analyse ergibt sich durch die sogenannte kritische Anregungsenergie. Diese Energie des Elektronenstrahls ist nötig, um Elektronen aus einer bestimmten Schale herauszuschlagen, und ist immer etwas höher als die charakteristische Energie der Röntgenstrahlen der betreffenden Schale. Ist die Energie des Elektronenstrahls zu gering werden keine Röntgenlinien aus dieser Schale erzeugt. Wegen dieser unterschiedlichen kritischen Anregungsenergien der verschiedenen Elemente kommt es zu Unterschieden in der räumlichen Auflösung bei der Analyse mehrerer Elemente. Die Elektronen des einfallenden Strahls verlieren beim Durchgang durch die Probe wegen der auftretenden Streuung an Energie. Das führt dazu, dass verschiedene Elemente aus unterschiedlicher Probentiefe noch Beiträge zu der Gesamtintensität beitragen. Durch eine unterschiedliche Zusammensetzung der Probe, z.B. ein sehr unterschiedlicher Metallgehalt, kann weiterhin die Streuung der Elektronen und somit ebenfalls die räumliche Auflösung für die Elemente von Probe zu Probe stark variieren (Abbildung 5.1). Fluoreszenzeffekte können auftreten, wenn charakteristische Röntgenstrahlung eines Elementes in der Probe erzeugt wird, die dann wiederum bei einem anderen Element, dessen Anregungsenergie kleiner ist als die Energie der erzeugten Röntgenstrahlung, zur Erzeugung von Röntgenstrahlung führt. Durch diesen Effekt wird die gemessene Röntgenintensität des zweiten Elementes stärker als sie eigentlich ausgehend von der Konzentration im Material sein sollte. Die Intensität des ersten Elementes wird geschwächt [Goldstein1992]. Auf dem Weg durch die Probe wird die Röntgenstrahlung weiterhin durch photoelektrische Absorption abgeschwächt. Diese Abschwächung kann ebenfalls durch die Elementzusammensetzung der Probe unterschiedlich stark sein. Bei Elementen mit hoher Ordnungszahl werden zudem mehr eingestrahelte Elektronen elastisch zurückgestreut als bei Elementen niedriger Ordnungszahl. Diese Elektronen stehen nicht mehr zur Erzeugung von Röntgenstrahlung zur Verfügung wodurch es auch hier zu einer elementspezifischen Abschwächung der Röntgenstrahlung kommt. Rückgestreute Elektronen können aufgrund ihrer hohen Energien aus

relativ tiefen Bereichen der Probe wieder austreten. Die einfallenden Elektronen müssen jedoch mehrere Atomschichten durchdringen, bis durch mehrfache elastische Wechselwirkungen die Wahrscheinlichkeit des Rückwärtsstreuens gegeben ist ([Flegler1993]). In den oberflächennahen Schichten werden deshalb keine rückgestreuten Elektronen erzeugt. In der Praxis ist es daher manchmal einfacher die Intensitäten der Probe mit einem Standard bekannter Zusammensetzung zu vergleichen, wie es auch in dieser Arbeit getan wurde.

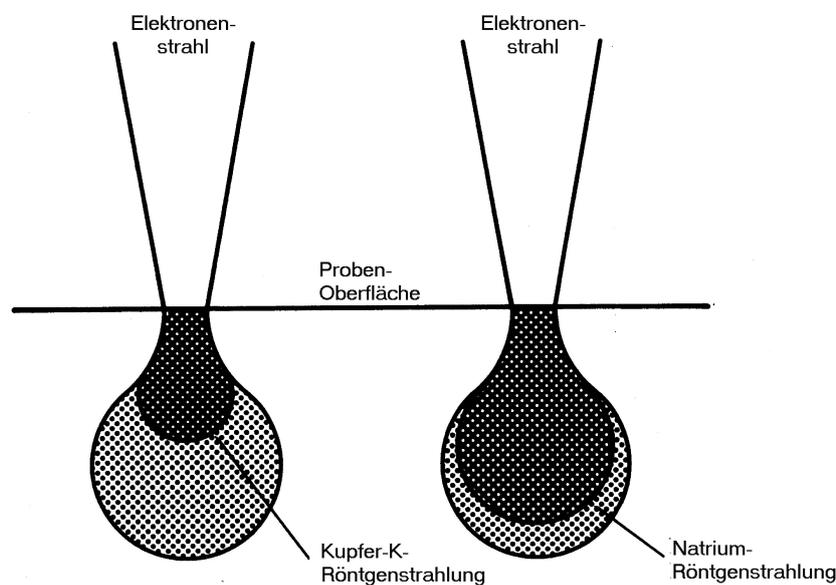


Abbildung 5.1: Die analytische räumliche Auflösung in ganzen Proben kann mit dem nachgewiesenen Element und der speziellen Röntgenlinie variieren; beispielhaft für Kupfer- und Natrium-Strahlung. Die helle Schraffierung kennzeichnet das Wechselwirkungsvolumen des Elektronenstrahls ([Flegler1993])

Die EDX-Messungen am Rasterelektronenmikroskop wurden hauptsächlich von M.Sc. Haile Takele durchgeführt.

5.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde in dieser Arbeit zur Analyse der chemischen Struktur der Polymermatrix nach dem Sputterabscheidungsprozess eingesetzt. Zudem wurde der Metallanteil in Kompositproben untersucht. Dabei ist diese Methode jedoch nur

Die Bindungsenergie E_B , also die Energie, mit der Elektronen der verschiedenen Schalen an das Atom gebunden sind, ist spezifisch für jedes Element. Zu leichten Verschiebungen in der Energie kann es durch die Änderung der lokalen elektronischen Umgebung kommen, d.h. durch verschiedene chemische Bindungen, die das Element eingeht. So können also nicht nur Aussagen darüber getroffen werden, welche Elemente sich in der Probe befinden, sondern auch, wie sie chemisch gebunden sind.

Die Tiefenauflösung eines XP-Spektrometers auf wenige Nanometer ist nicht durch die Eindringtiefe der Röntgenphotonen beschränkt, die materialabhängig bei einigen Mikrometern liegt. Vielmehr können die emittierten Elektronen auf dem Weg zur Probenoberfläche mit Phononen, Plasmonen und anderen Elektronen wechselwirken und gestreut werden. Die Elektronen verlieren dabei einen Teil ihrer kinetischen Energie und können, wenn der Energieverlust zu groß wird, die Probe nicht mehr verlassen. Die Ausdringtiefe λ beträgt deshalb, je nach Material, nur 2 bis 10 nm.

Um die Elementzusammensetzung an der Oberfläche zu bestimmen, werden die Integrale unter den Peaks der detektierten Elemente als Maß für die Intensitäten I_i miteinander verglichen. Zur Berechnung der Konzentrationen c_i wurden noch die sogenannten *Sensitivity Faktoren* s_i , die die Intensitäten der verschiedenen Elemente vergleichbar machen und von unterschiedlichen Faktoren abhängig sind (z.B. Bildung der Photoelektronen), mit in die Berechnung einbezogen:

$$c_x = \frac{I_x/s_x}{\sum I_i/s_i} \quad (5.3)$$

Zur Analyse wurde in dieser Arbeit ein in ein Vakuumsystem mit anderen Komponenten (Metallverdampfer, Sputterionenkanone u.s.w.) integriertes XP-Spektrometer (Omicron FullLab) benutzt. Es wurde mit Röntgenlicht einer Aluminiumanode ($E(Al_{K\alpha}) = 1486,6 \text{ eV}$) gearbeitet.

5.4 Infrarotspektroskopie (IR)

Zusätzlich zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde die Infrarotspektroskopie verwendet, um weitere Informationen über die chemische Struktur des abgeschiedenen Polymeres zu erhalten. Die zu untersuchende Probe wird bei dieser Technik Infrarotstrahlung

im Wellenzahlbereich zwischen 200 und 4000 cm^{-1} ausgesetzt. Die Strahlung regt dabei Molekülschwingungen und -rotationen in dem Probenmaterial an, welche allein oder in ihrer Kombination charakteristisch für Moleküle, Molekülgruppen oder z.B. Polymere sind. Damit eine solche Molekülbewegung aber mit der Infrarotspektroskopie detektiert werden kann, muss das Molekül, zumindest vorübergehend, einen Dipol besitzen, um zu gewährleisten, dass eine Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld der Strahlung stattfindet. Zentrosymmetrische Rotations- und Schwingungsmoden sind deshalb IR-inaktiv. Die Proben dieser Arbeit wurden mit einem Nicolet 20DXB FT-IR Spektrometer untersucht. Bei der Fourier-transformierten-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) erfolgt die spektrale Zerlegung über ein Interferometer. Da die abgeschiedenen Filme nur eine Dicke in einer Größenordnung von 100 nm hatten, wurden sie mit Hilfe der "Grazing Incidence"-Technik vermessen. Dabei trifft der Infrarotstrahl in einem Winkel von 85° auf die Probe, wodurch der Weg durch das Material verlängert wird und durch die gesteigerte Wechselwirkung mit der Materie die Güte des Spektrums verbessert wird. Zu diesem Zweck wurden die Filme außerdem auf einem mit einer ca. 60 nm dicken Goldschicht bedampften Siliziumwafer abgeschieden. Die Goldschicht verhindert hierbei störende Einflüsse des Siliziums und einer eventuellen SiO_2 -Schicht. Ein Spektrum eines mit Gold beschichteten Siliziumwafers wurde als Untergrund von den Probenspektren abgezogen.

5.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie wurde zur Ermittlung des Kristallisationsgrades des reinen abgeschiedenen Polymers und zur Clustergrößenbestimmung herangezogen.

Röntgenstrahlen werden aufgrund der Streuung der elektromagnetischen Röntgenwellen an den in der Probe enthaltenen Elektronen gebeugt. Die dreidimensionale periodische Struktur von Kristallen führt dabei zu Interferenzerscheinungen. Konstruktive Interferenz tritt bei geometrischen Bedingungen auf, die durch die Braggsche Gleichung beschrieben wird (siehe 3.20). Hier beträgt der Winkel zwischen dem einfallenden und dem reflektierten Röntgenstrahl (Wellenlänge λ) 2ϑ , also das Doppelte des sogenannten Glanzwinkels ϑ . d beschreibt in der Röntgendiffraktometrie den Netzebenenabstand im Kristall. Konstruktive Interfe-

renz tritt nur dann auf, wenn der Gangunterschied der gebeugten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Aus diesen Beugungsexperimenten erhält man also die für eine kristalline Struktur charakteristischen Netzebenenabstände, über die man das Material identifizieren kann. Amorphe Strukturen wie z.B. viele Polymere haben keine periodische Struktur, die zu scharfen Beugungspeaks in einem Diffraktogramm führt. Es gibt allerdings eine Nahordnung der Atome bzw. Moleküle. Hierdurch erhält man im Diffraktogramm einen breiten, intensitätsschwachen Peak bei kleinen Glanzwinkeln.

Um Aussagen über die Größe von Kristallkörnern im Material oder von kristallinen Metallclustern in einer amorphen Matrix treffen zu können, bedient man sich der Scherrerformel. Mit Hilfe dieser Formel kann man die durchschnittliche Größe von kohärent streuenden Gitterbereichen, also Kristalliten in einer Probe über die Halbwertsbreite (FWHM) der Hauptpeaks in einem Röntgendiffraktogramm bestimmen:

$$\delta = \frac{K \lambda_{Cu}}{B \cos\vartheta} \quad (5.4)$$

Dabei ist δ die Kristallit-, also in diesem Fall die Clustergröße, $\lambda_{Cu} = 0,1541$ nm die einestrahlte Wellenlänge der $Cu_{K\alpha}$ -Röntgenquelle, ϑ der Bragg-Winkel und $K = 0,9$ ein Formfaktor, der von der Kristallgestalt abhängt. Für die Bildung scharfer Beugungspeaks gilt, dass die Größe der Kristalle zwischen $10 \mu\text{m}$ und $0,5 \mu\text{m}$ liegt. Kleinere Teilchen sind nicht mehr in der Lage, scharfe Interferenzen zu liefern, und bewirken die Linienverbreiterungen [Krischner1994]. B ist die Differenz zwischen den Halbwertsbreiten der Metallpeaks in den Diffraktogrammen des Komposites und einer unbehandelten Silberprobe, an der keine Peakverbreiterung wegen einer begrenzten Partikelgröße beobachtet werden konnte. Die Messungen wurden an einem Seifert XRD 3003 Pulverdiffraktometer durchgeführt.

5.6 UV-Vis-Spektroskopie

Wie bei der Infrarotspektroskopie erhält man auch bei der UV-Vis-Spektroskopie Kurven, die die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch das Probenmaterial wiedergeben. Bei der UV-Vis-Spektroskopie ist jedoch der Bereich des ultravioletten(UV) und sichtbaren(Vis) Lichtes von Interesse. Anders als bei der IR-Spektroskopie wird die Absorp-

tion nicht von Molekülschwingungen sondern von elektronischen Übergängen herbeigeführt. Die Plasmonenresonanzen von Metallclustern in dielektrischen Materialien, die für diese Arbeit von besonderem Interesse sind, liegen im sichtbaren Frequenzbereich. Ihre Lage wurde mit dieser Technik in Transmissionstellung untersucht. Die Analyse der Bragg-Reflektoren wurde in Reflexionsstellung durchgeführt. Es stand dazu ein UV/Vis/NIR-Spektrometer Lambda900 von PERKIN ELMER zur Verfügung. Ein Untergrund, der durch die Messung des reinen Substrates ermittelt wurde, wurde von jedem Probenspektrum subtrahiert.

Die Lichtintensitäten schwächen sich beim Durchgang durch ein Material gemäß des Lambert-Beer-Gesetzes ab, über das auch Konzentrationen der absorbierenden Stoffe berechnet werden können:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)xc} \quad (5.5)$$

Dabei ist I_0 die Intensität des einfallendes Lichtes, $\alpha(\lambda)$ der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration des Stoffes und x die Schichtdicke. Für die Absorption $A(\lambda)$ gilt:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon(\lambda)xc \quad (5.6)$$

Wird das Licht beim Durchgang durch das Material aber nicht nur durch Absorption nach dem Lambert-Beer-Gesetz geschwächt, sondern auch durch Streuung und Reflexion, kann das zu Abweichungen im gemessenen Spektrum führen. Deshalb versteht man unter der Extinktion $E = \log \frac{I_0}{I}$ die Gesamt-Lichtschwächung durch eine Probe [Schmidt1994]. Bei der Betrachtung der Spektren der Metall-Polymer-Komposite wird davon ausgegangen, dass die Extinktion im überwiegendem Maße von der Absorption gebildet wird. Es wird daher in diesem Zusammenhang meistens die Absorption erwähnt, auch wenn Extinktionspektren gezeigt werden.

5.7 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine empfindliche Technik um dünne Filme, Oberflächen und ihre optischen Eigenschaften zu charakterisieren. Polarisiertes Licht wird dabei auf die Probenoberfläche eingestrahlt, und über die relative Phasenänderung des reflektierten Strahls können Informationen über Schichtdicke, Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k berechnet

werden. Licht wird von einer Strahlungsquelle (ein Laser oder auch bei spektroskopischen Ellipsometern Lampen mit verschiedenen Wellenlängenbereichen) durch einen Polarisator und einen Kompensator gestrahlt, wodurch zirkular polarisiertes Licht entsteht. Nach der Reflexion an der Probe unter einem bestimmten Winkel ist das Licht elliptisch polarisiert, das dann durch einen Analysator auf einen Detektor trifft. Um eine Analyse des reflektierten Lichts durchzuführen, rotiert eine der Komponenten (Polarisator, Kompensator, Analysator) je nach Ellipsometermodell.

Bei der Ellipsometrie werden die Werte ψ und Δ gemessen, die mit dem Verhältnis von R_s und R_p , den Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für senkrecht und parallel polarisiertes Licht, folgendermaßen zusammenhängen:

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (5.7)$$

ψ und Δ hängen mit dem Verhältnis der komplexen Werte R_s und R_p zusammen, wobei ψ das Verhältnis ihrer Amplituden beschreibt und Δ die Phasendifferenz. Aufgrund dieser Abhängigkeit ist die Ellipsometrie in der Nähe des Brewster-Winkels, bei dem R_p ein Minimum in der Reflektivität zeigt und deshalb die Differenz von R_p und R_s maximiert ist, am empfindlichsten. Der Brewster-Winkel ist vom Brechungsindex abhängig und deshalb von Material zu Material verschieden. Die optischen Konstanten n und k und die Dicke der Materialsichten entscheiden über die reflektierten Intensitäten, die Phasenänderung und den Brechungswinkel. Ebenso spielt auch Interferenz in den Filmen eine Rolle in Bezug auf die Phasenänderung.

Die experimentellen Daten, also ψ und Δ für verschiedene Wellenlängen, müssen iterativ über Computerprogramme an ein Modell angepasst werden, das schon vorher Startwerte für die Dicke der Schichten sowie für die optischen Konstanten benötigt. Verschiedene Algorithmen werden benutzt, um die durch das Modell gewonnenen Daten an die experimentellen Ergebnisse anzupassen.

Die Messungen an reinen gesputterten PTFE-Filmen wurden an der Kieler Fachhochschule in der Gruppe von Prof. Es-Souni an einem DRE EL X-02C Ellipsometer mit der Wellenlänge 632,8 nm durchgeführt. Die Kompositfilme wurden an einem spektroskopischen Ellipsometer SE800 von Sentech am MPI für Eisenforschung bei Dr. Grundmeier untersucht.

5.8 Widerstands-/Kapazitätsmessungen

Sowohl die elektrischen Eigenschaften der reinen Polymer- als auch der Kompositproben wurden im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert. In diesem Unterkapitel wird sowohl der Probenaufbau als auch der Messaufbau für diese Messungen beschrieben.

5.8.1 Probenaufbau

Zur Messung von Kapazitäten zur Berechnung der dielektrischen Konstanten ϵ nach der Formel 3.6 wurde folgender Probenaufbau benutzt. Das reine Polymer bzw. das Komposit wurde auf ein mit Aluminium beschichtetes Kaptonsubstrat abgeschieden. Am Rand der Probe wurde während der Deposition ein Teil durch Aluminiumfolie abgeschirmt. An der Kante der abgeschiedenen Schicht konnte direkt auf der Probe die Schichtdicke mit einem Profilometer gemessen werden. Außerdem diente das mit Aluminium beschichtete Stück ohne Kompositfilm als erste Elektrode. Auf den PTFE/Komposit-Film wurden dann durch eine Lochmaske 100 runde Silberelektroden aufgesputtert. Eine Querschnittsskizze des Aufbaus ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Größe der Silberelektroden, die alle nicht ganz einheitlich groß waren, wurde mit Hilfe des Mikroskops des Profilometers überprüft. Es stellte sich bei der Messung der Kapazität heraus, dass ca. 50 Prozent der Elektroden beschädigt waren und zu Kurzschlüssen führten. Diese Beschädigungen sind vermutlich auf Löcher im PTFE-Film zurückzuführen, die aufgrund z.B. kleinster Staubpartikel zu Abschattungen beim Abscheiden führen. Bei hohen Metallgehalten im Film kann es aber auch direkt durch den Film zu Kurzschlüssen kommen.

Die spezifischen Widerstände der Kompositproben wurden nicht senkrecht durch den Dünnsfilm gemessen, sondern über parallele Kontakte, zwischen denen der zu untersuchende Film abgeschieden worden war. Die Breite der Lücke zwischen den Kontakten variierte je nach verwendeter Maske zwischen 0,3 und 4 mm. Für die Lücke mit einer Breite von nur 0,3 mm wurde nur ein Draht über dem Substrat gespannt (Schema siehe Abbildung 5.4a)). Als Substrat wurde hier Polymerfolie verwendet. Der Vorteil dessen war, dass Folie in dünne Streifen mit konstantem Metallgehalt geschnitten werden konnte, für die einzeln die Widerstände bestimmt werden konnten. Weitere Proben wurden mit Kontakten hergestellt, die durch eine

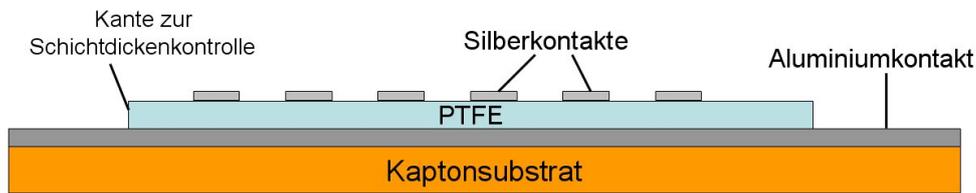


Abbildung 5.3: Probenaufbau zur Ermittlung der dielektrischen Konstanten

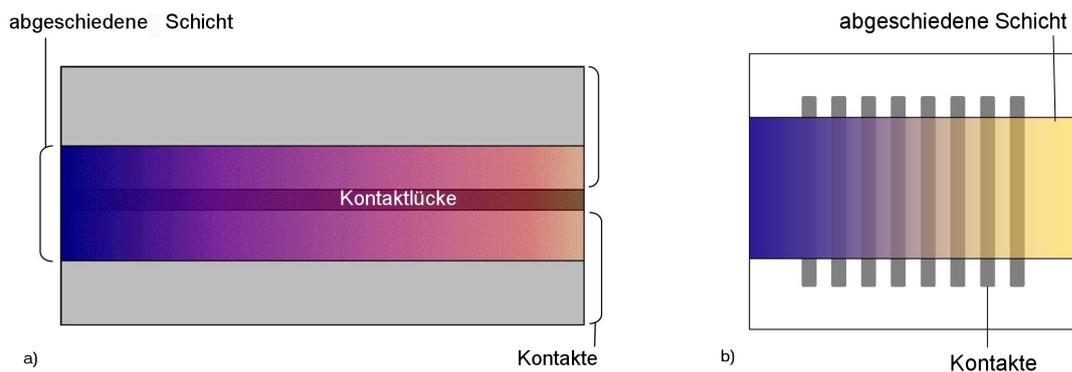


Abbildung 5.4: Probenaufbau zur Messung des spezifischen Widerstandes. Die Farbänderung der abgeschiedenen Schicht deutet einen Metallgradienten in den Proben an.

Maske mit parallelen Fenstern hergestellt wurde. Der entstehende Aufbau ist in Abbildung 5.4b) abgebildet. Die Kontakte und die Lücken zwischen ihnen haben jeweils eine Breite von 0,5 mm.

5.8.2 Messstand und verwendete Geräte

Zur Messung der Kapazitäten wurde ein RCL-Meter PM 6306 der Firma Fluke verwendet. Die Messungen zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes wurden mit einem Keithley Picoammeter 6485 durchgeführt. Am RCL-Meter konnten Vorspannungen bis 10 V an die Proben angelegt werden. Zur Kontaktierung der Metallkontakte auf den Proben wurden dünne Kupferdrähte verwendet. Diese Drähte wurden über Federelemente auf die Kontakte abgesenkt, so dass weder die Kontakte selbst noch der Dünnsfilm durch zu hohe Drücke oder starke Bewegungen beschädigt werden konnten. Die Proben konnten während der Messung kontrolliert geheizt werden.

Kapitel 6

Eigenschaften des reinen Polymers

6.1 Polytetrafluorethylen (PTFE)

6.1.1 Chemische Struktur

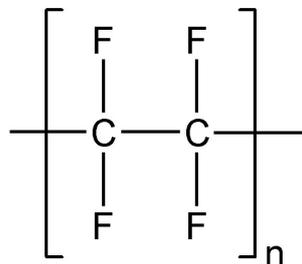


Abbildung 6.1: chemische Struktur von Polytetrafluorethylen (PTFE)

Bei Polytetrafluorethylen handelt es sich um ein teilkristallines Thermoplast, das ausschließlich aus Kohlenstoff und Fluor besteht. Die chemische Struktur des Monomers ist in Abbildung 6.1 gegeben. Es ist extrem temperaturbeständig (Zersetzungstemperatur 509 °C [Krevelen1990]) und bekannt für seine hohen Sputterraten [Zekonyte2005]. Als Prozessgas wurde zum Sputtern von PTFE sowohl Argon als auch Luft verwendet. Das Plasma brennt dabei, anders als beim Sputtern von Metallen, wo das Plasma auf eine Ausdehnung von einigen Millimetern direkt über dem Target beschränkt ist, in einer weiten Ausdehnung vom Target, d.h. über mehrere Zentimeter fast bis zum Probenhalter hin. Als Targets wurden 5 mm dicke Scheiben verwendet. Die Abscheideraten bei einer Leistung von 50 W, die nor-

malerweise verwendet wird, liegen bei ungefähr $100 \text{ \AA}/\text{min}$.

Zur Überprüfung der Annahme, dass das Polymer seine Struktur beim Sputterprozess ändert, wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie das abgeschiedene Polymer sowie das Targetmaterial auf seine Kristallinität untersucht. Die Diffraktogramme für ein unbehandeltes PTFE-Target (Dicke: 1 mm) sowie für einen $2,4 \mu\text{m}$ dicken, durch Sputtern abgeschiedenen PTFE-Film sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Deutlich sind beim unbehandelten Polymer die Beugungspeaks der teilkristallinen Struktur zu erkennen. Diese Peaks sind nach dem Sputterprozess verschwunden. Es ist nur noch ein sehr schwacher, breiter Peak zwischen 20° und 30° zu erkennen, der der Nahordnung in der amorphen Struktur zuzuordnen ist.

FTIR-Spektroskopie wurde an PTFE-Filmen durchgeführt, die bei verschiedenen Energien (15 W, 50 W, 150 W) abgeschieden wurden. Diese Spektren sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Zudem zeigt die Abbildung ein Spektrum von unbehandeltem PTFE [Zhang2002]. Beim unbehandelten PTFE ist ein Doppelpeak bei 1152 und 1208 cm^{-1} zu erkennen. Er stammt von der asymmetrischen sowie der symmetrischen CF_2 -Streckschwingung. Weiterhin sind zwei kleinere Peaks bei 514 cm^{-1} (CF_2 -Kipp) und 640 cm^{-1} (CF_2 -Biegeschwingung) zu sehen. Nach dem Sputtern entsteht eine intensitätsstarke, aber auch breite Bande bei ca. 1270 cm^{-1} . Sie kann als Überlappung verschiedener CF_2 - und CF_3 -Schwingungen angesehen werden. Durch CF_3 -Schwingungen entstehen auch die Peaks bei 740 und 991 cm^{-1} . Die Bande bei 1720 cm^{-1} ist auf eine Streckschwingung der Gruppe $-\text{CF}=\text{CF}-$ zurückzuführen [Zhang2002]. Zwischen den verschiedenen Sputterenergien ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Einzig der stärkste Peak verschiebt sich unwesentlich von 1289 cm^{-1} bei 15 W zu 1264 cm^{-1} bei 150 W, so dass die Struktur des abgeschiedenen PTFE kaum von der Sputterenergie beeinflusst wird.

Neben der Röntgendiffraktometrie und der Infrarotspektroskopie liefert auch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie Informationen über die Struktur des abgeschiedenen Materials. Das reine PTFE-Targetmaterial zeigt im Detailspektrum für die Kohlenstoff-1s-Elektronen nur einen einzigen, scharfen Peak bei $292,0 \text{ eV}$ (s. Abb. 6.4), der dem Kohlenstoff in der Monomergruppe $-\text{C}^*\text{F}_2-$ zugeordnet werden kann. (Der Stern kennzeichnet im Folgenden das Atom, auf das sich die angegebene Bindungsenergie bezieht.) Das Elementverhältnis von Fluor zu Kohlenstoff beträgt 2:1.

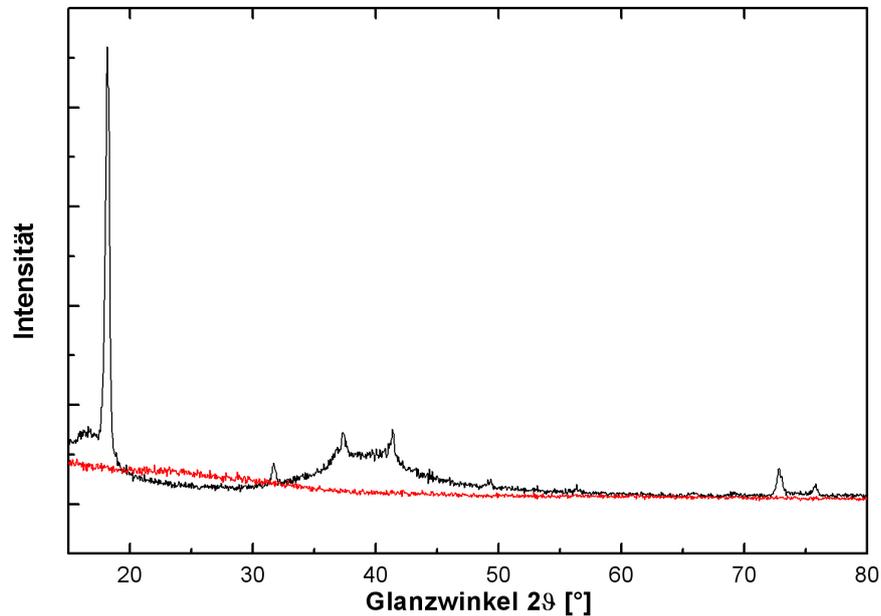


Abbildung 6.2: Röntgenspektren des ungesputterten (schwarz) und gesputterten (rot) PTFE. Die untersuchten Schichten waren dabei mit 1 mm (ungesputtert) bzw. 2,4 μm (gesputtert) unterschiedlich dick.

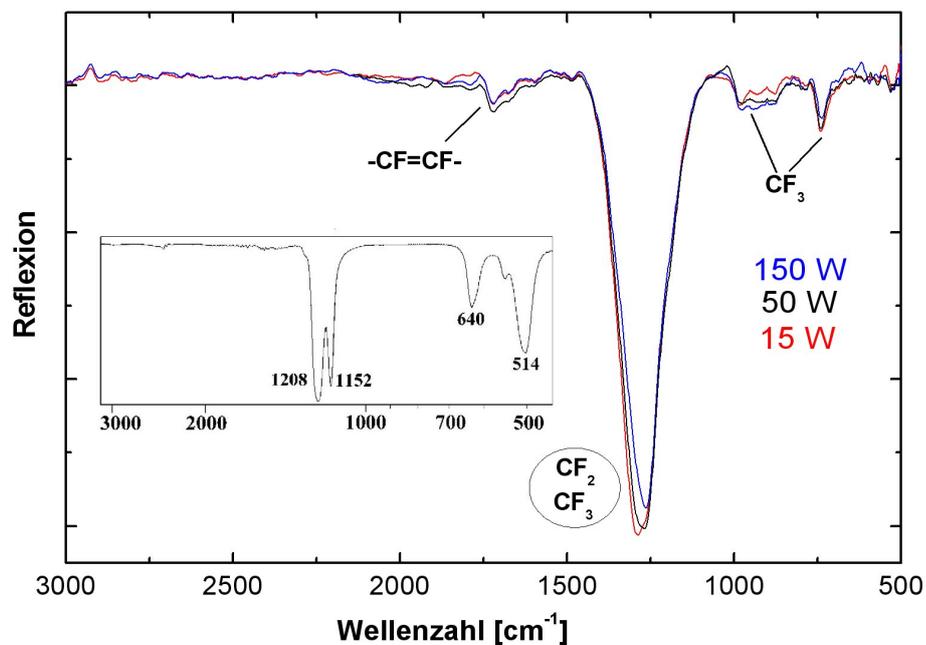


Abbildung 6.3: Infrarotspektren des reinen, bei verschiedenen Energien gesputterten PTFE. Im kleinen Fenster zum Vergleich das Spektrum des unbehandelten PTFE [Zhang2002].

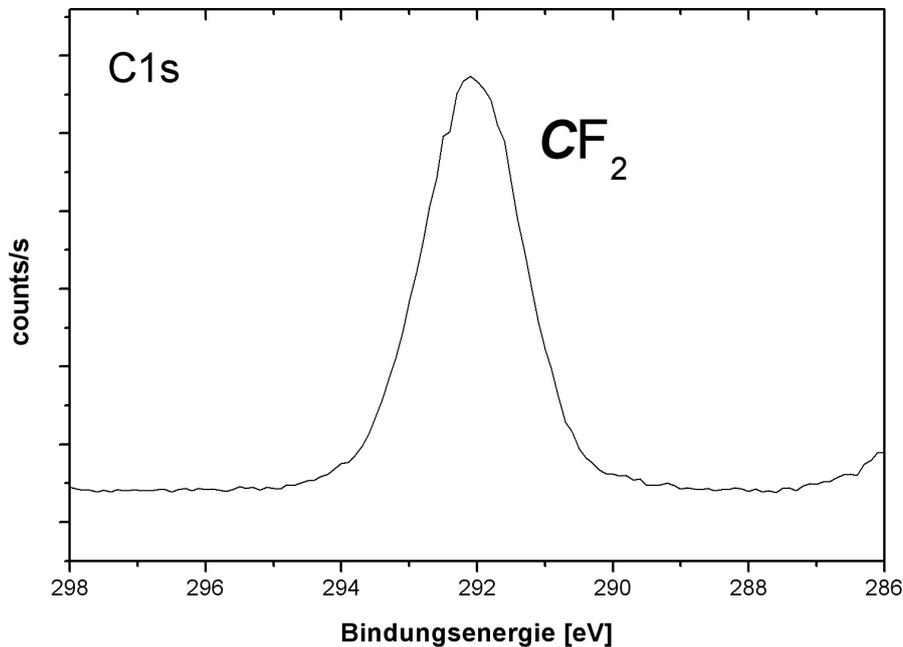


Abbildung 6.4: XPS-Spektrum des C1s-Peaks des ungesputterten PTFE

Nach der Sputterabscheidung zeigt das Spektrum zusätzliche Peaks, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Gruppen (z.B. [Biederman2000a]) wie folgt zugeordnet werden können. Neben dem Peak für $\text{-C}^*\text{F}_2\text{-}$ (292,0 eV, 34,6% Anteil am Gesamtpeak), finden sich Peaks für $\text{-C}^*\text{F-}$ (289,8 eV, 17,9%), $\text{-C}^*\text{F}_3\text{-}$ (294,2 eV, 12,5%) und $\text{-C}^*\text{-CF}_x\text{-}$ (287,8 eV, 29,5%). Außerdem findet sich ein kleiner Peak bei 285,8 eV (5,5%), der einer $\text{-C}^*\text{H}_2\text{-CF}_x\text{-}$ -Gruppe zugeordnet werden kann (s. Abb. 6.5). Dieser Peak wird auch in anderen Arbeiten beschrieben, und wird mit einer Kontamination des Kohlenstoffs gedeutet [Zhang2002].

Die Ergebnisse aus diesen unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden lassen darauf schließen, dass die teilweise kristallin angeordnete Kettenstruktur des PTFE beim Sputterprozess zerstört wird. Bei der Adsorption der Monomere, Molekülfragmente und Radikale am Substrat bildet sich eine vernetzte Struktur mit diversen Molekülgruppen, unter denen die $\text{-C}^*\text{F}_2\text{-}$ -Gruppe aber weiterhin dominiert. Dieses ist auch deswegen zu erwarten, da beim Sputtern, wie auch bei der thermischen Zersetzung [Krevelen1990], zum überwiegenden Teil das Monomer freigesetzt wird [White1973].

Um die Prozesse bei der Abscheidung in Abhängigkeit vom Abstand zum Target noch genau-

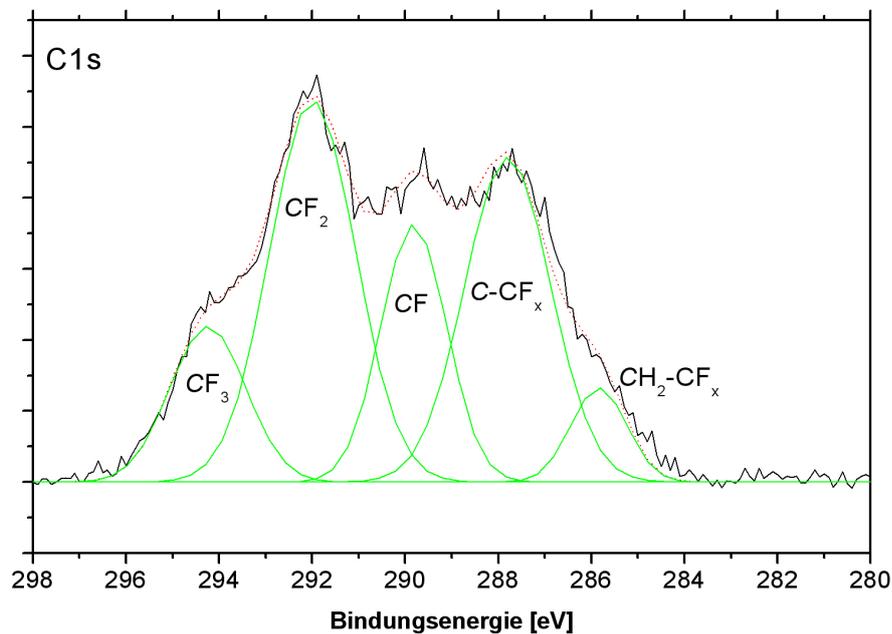


Abbildung 6.5: XPS-Spektrum des C1s-Peaks des gesputterten PTFE

er untersuchen zu können, wurde ein senkrecht vom Probenhalter hängender Siliziumwafer als Substrat verwendet. Dieser Wafer war länger als 100 mm und reicht somit vom Probenhalter am Polymermagnetron vorbei. Der kleinste Abstand zwischen Targetmitte und Siliziumwafer (~ 45 mm) entspricht einem Abstand vom Probenhalter von ~ 50 mm auf dem Siliziumwafer. Das spiegelt sich auch im Schichtdickenprofil wider, das als Funktion vom Abstand zum Probenhalter gemessen wurde (Abb. 6.6). Wenn man Argon als Prozessgas verwendet, erhält man ein Maximum in der Schichtdicke bei einem Abstand zum Probenhalter von ungefähr 40 mm. Das Plasma hat nicht in alle Richtungen die gleiche Ausdehnung und ist zum Probenhalter weiter ausgedehnt als zu den Seiten, wodurch das in Richtung zum Probenhalter verschobene Schichtdickenmaximum erklärt werden kann. Verwendet man als Prozessgas Luft, so verschiebt sich das Maximum bei sehr viel geringeren Abscheideraten weiter in Richtung Probenhalter (Abb. 6.7). Unterschiede bei der Verwendung von Argon oder Luft als Prozessgas werden auch schon bei der Beobachtung der Farbe des Plasmas deutlich. Verwendet man Argon, so leuchtet das Plasma violett, verwendet man Luft, ist die Farbe eher ein sehr intensives rosa. Diese Farben variieren leicht bei Veränderung der Parameter Druck und Leistung.

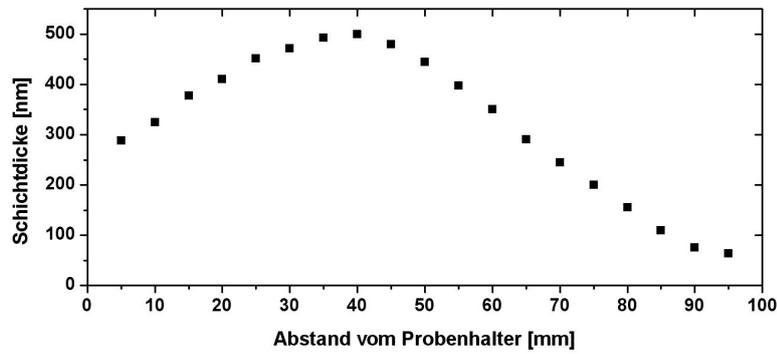


Abbildung 6.6: Schichtdickenprofil des abgeschiedenen Films in Abhängigkeit vom Abstand zum Probenhalter (Prozessgas: Argon)

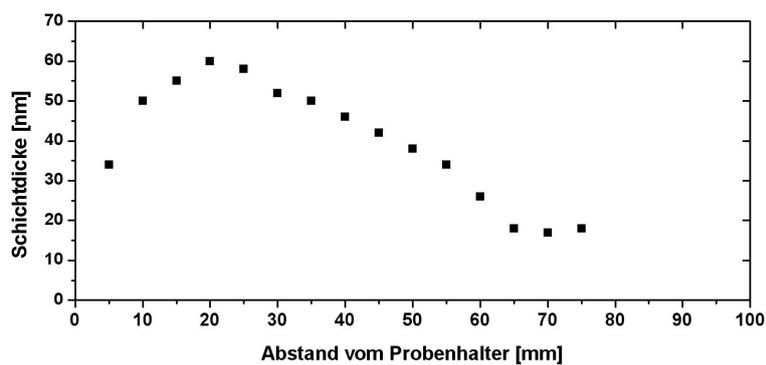


Abbildung 6.7: Schichtdickenprofil des abgeschiedenen Films in Abhängigkeit vom Abstand zum Probenhalter (Prozessgas: Luft)

Die auf den Siliziumwafern präparierten Dünnschichten wurden zusätzlich noch mit Hilfe der XPS analysiert. Dabei wurde die Elementzusammensetzung sowie die Änderung des C1s-Peaks in Abhängigkeit von der Entfernung zum Probenhalter untersucht.

Beim Sputtern mit Argon verändert sich das Verhältnis von Fluor zu Kohlenstoff im Dünnschicht von 1,42 zu Werten von ca. 1,68 in der Nähe des Targets (siehe Tabelle 6.1). Das Material hat also einen erhöhten Kohlenstoffüberschuss im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Dieser Überschuss vergrößert sich mit der Entfernung vom Target weiter. Ein Verhältnis von $F/C < 2$ wird auch für plasmapolymersierte Fluoropolymere beschrieben [Biederman1990]. Die Verringerung des Fluoranteils ist dadurch zu erklären, dass beim Sputtern entstehende Fluorradikale schnell wieder zu molekularem Fluor F_2 oder mit anderen Molekülen mit niedrigem Molekulargewicht (z.B. $\cdot CF_3$) zu kleinen Gasmolekülen mit hohem F/C-Verhältnis (CF_4) rekombinieren können, die das Fluor aus dem Polymerisationsprozess am Substrat herausziehen. Bei geringem Target-Substrat-Abstand ist die Zeit bis zur Abscheidung für die kurzlebigen, fluorhaltigen Radikale ausreichend, um in den Dünnschicht eingebaut zu werden. Das C1s-Detaillspektrum zeigt kaum Unterschiede in Abhängigkeit von der Entfernung zum Probenhalter (Abb. 6.8).

Tabelle 6.1: Elementanteile an der Probenoberfläche des gesputterten PTFE in Abhängigkeit vom Abstand (Prozessgas: Argon; ermittelt durch XPS-Analyse; Angaben in %)

Abstand vom Probenhalter	10 mm	20 mm	40 mm	60 mm	80 mm
C	41,2	38,9	38,3	37,3	37,5
F	58,7	61,1	61,7	62,7	62,5
F/C-Verhältnis	1,42	1,57	1,61	1,68	1,67

Beim Sputtern mit Luft trifft auf dem Target statt Argon hauptsächlich Stickstoff und Sauerstoff auf. Deshalb findet man neben Fluor und Kohlenstoff zusätzlich diese beiden Elemente als Bestandteil im Dünnschicht (siehe Tabelle 6.2), da Stickstoff und vor allem Sauerstoff sehr viel reaktiver als Argon sind. Die Anteile des Stickstoffs liegen dabei bei unter fünf Prozent

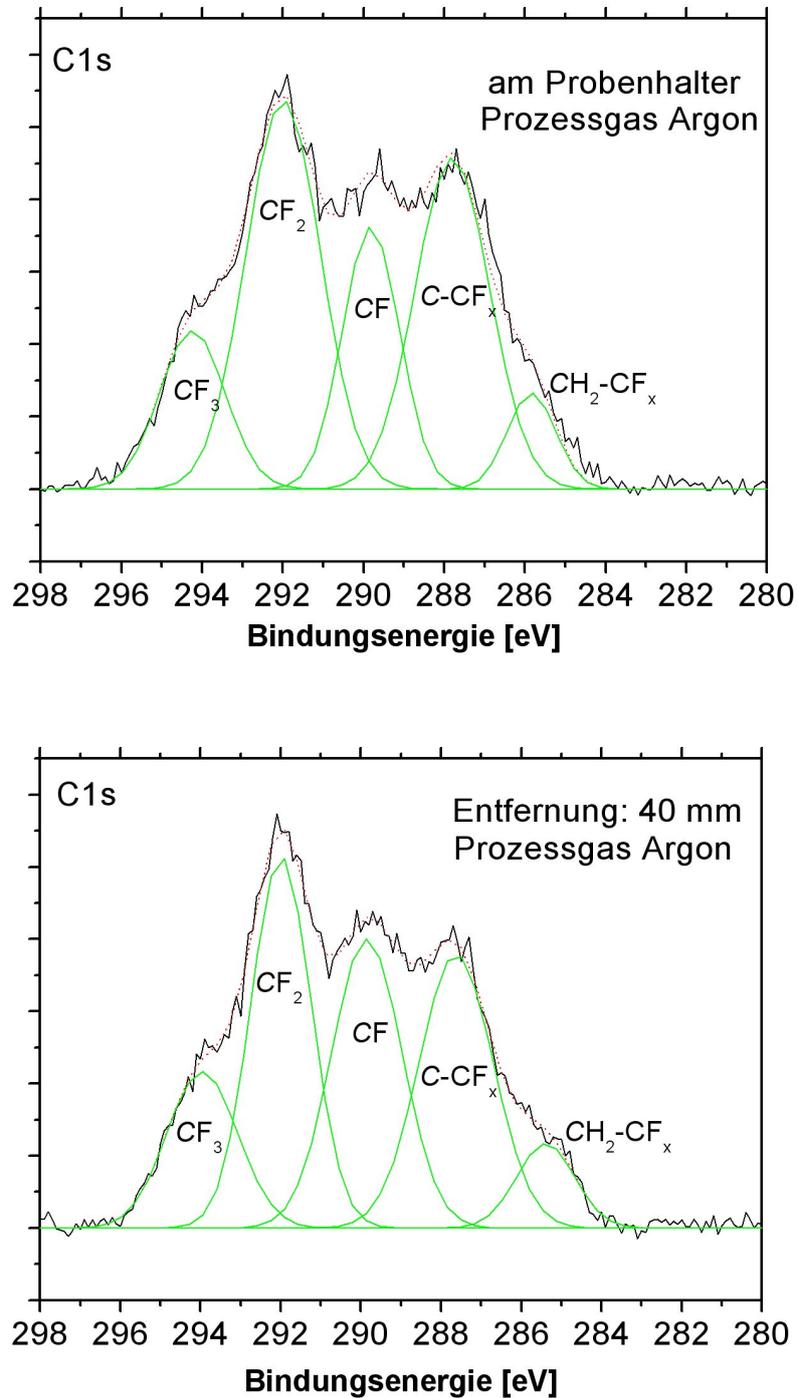


Abbildung 6.8: Chemische Bindungsstruktur des Kohlenstoffs im PTFE nach der Sputterabscheidung bei Verwendung von Argon als Prozessgas, direkt am Probenhalter und in 40 mm Entfernung

über die gesamte Länge des Siliziumwafers. Der Anteil des Sauerstoffs an der Oberfläche liegt aber zwischen 36,8 und 48,1 %. Dieser Anteil muss allerdings nicht in seiner Gesamtheit ein direkter Bestandteil des Polymerfilms sein, sondern kann nach dem Abscheideprozess und vor der XPS-Analyse in Form von molekularem Sauerstoff oder Wasser an der Probenoberfläche adsorbiert worden sein. Das Detailspektrum in Abbildung 6.9, zeigt jedoch eine deutliche Änderung des Bindungszustandes des Kohlenstoffs, der zeigt, dass auch ein großer Anteil des Sauerstoffs in den Dünnfilm eingebaut wurde. Der Sauerstoffanteil nimmt in der Nähe des Sputtertarget auf 36,8 % ab, während er am Probenhalter bei 48,1 % liegt. Am Probenhalter stimmt auch das F/C-Verhältnis mit 1,41 gut mit dem Wert überein, den man auch bei der Verwendung von Argon als Prozessgas erhält. In der Nähe des Targets steigt der Wert ebenso wie beim Argon, jedoch in einem so starken Maße, dass man sogar einen Fluorüberschuss ($F/C > 2$) erhält. Die geringeren Anteile von Kohlenstoff und Sauerstoff bei kurzen Abständen vom Target legen die Vermutung nahe, dass die beiden Elemente hier gemeinsam aus dem Polymerisationsprozess am Substrat herausgezogen werden, und z.B. in Form von Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid aus dem Reaktionsprozess ausscheiden. In der Nähe des Probenhalters überwiegen dann wieder die Prozesse, die auch beim Prozessgas Argon zu finden sind, mit dem Unterschied, dass der vorhandene Sauerstoff auch in das am Substrat entstehende Material vermehrt eingebaut wird.

Tabelle 6.2: Elementanteile an der Probenoberfläche des gesputterten PTFE in Abhängigkeit vom Abstandes (Prozessgas: Luft; ermittelt durch XPS-Analyse; Angaben in %)

Abstand vom Probenhalter	10 mm	20 mm	40 mm	60 mm	80 mm
C	19,5	16,1	16,5	17,7	18,4
F	27,5	35,8	43,9	42,2	32,1
O	48,1	44,8	37,3	36,8	45,1
N	4,9	3,2	2,3	3,2	4,4
F/C-Verhältnis	1,41	2,22	2,68	2,38	1,74

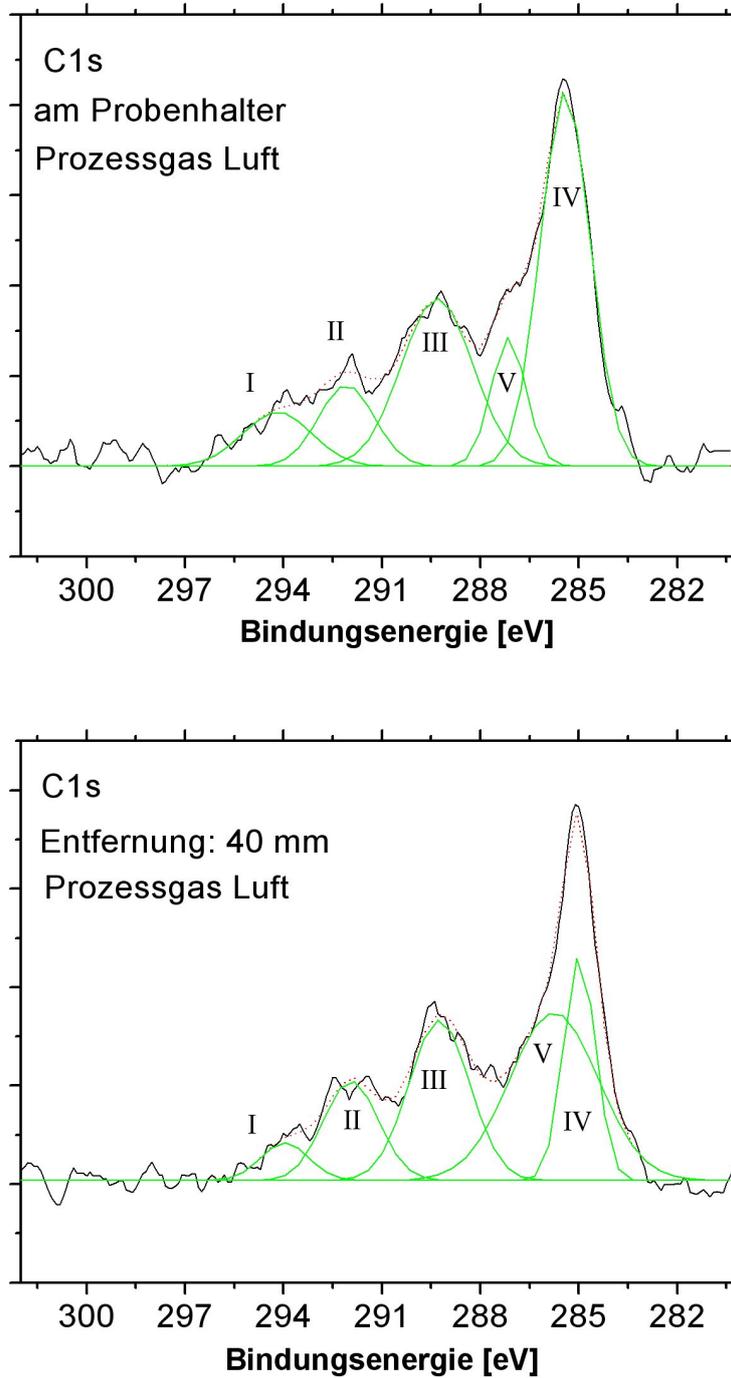


Abbildung 6.9: Chemische Bindungsstruktur des Kohlenstoffs im PTFE nach der Sputterabscheidung bei Verwendung von Luft als Prozessgas, direkt am Probenhalter und in 40 mm Entfernung

Die Auswertung der Detailspektren wird durch die Tatsache erschwert, dass sich durch die Reaktion des Sauerstoffs mit dem PTFE eine Vielzahl von Molekülgruppen bilden können. Das Spektrum kann durch fünf Peaks gut angepasst werden, wobei hier kein Anspruch auf Vollständigkeit bestehen kann, d.h. nicht für jede entstehende Molekülgruppe ein eigener Peak angepasst werden kann. Dies wird auch dadurch deutlich, dass die Peaks mit sehr unterschiedlichen Halbwertsbreiten angepasst wurden. Neben den beiden Peaks für $\text{-C}^*\text{F}_3$ bei ungefähr 294 eV (Peak I in Abb.6.9) und $\text{-C}^*\text{F}_2\text{-}$ bei 292 eV (Peak II) findet sich ein Peak bei 289,3 eV (Peak III), der als $\text{-C}^*\text{F-}$ mit veränderter chemischer Umgebung angesehen werden kann. Zusätzlich gibt es den besonders starken Peak bei Bindungsenergien knapp oberhalb von 285 eV (Peak IV). Neben einer wasserstoffhaltigen Gruppe $\text{-C}^*\text{H}_2\text{-CF}_x$, wie sie auch bei der Verwendung von Argon vorkommt, und die aufgrund von Wasser in der als Prozessgas verwendeten Luft bei diesen Proben verstärkt auftreten sollte, kann auch eine $\text{-C}^*=\text{C-}$ Doppelbindung (284,8 eV) zu diesem Peak beitragen. Dieser Peak hat je nach Entfernung zum Probenhalter eine unterschiedlich ausgeprägte Schulter zu höheren Bindungsenergien hin (Peak V). Kohlenstoff mit einer Hydroxyl-Gruppe -C-OH hat eine Bindungsenergie von ca. 286,6 eV [Beamson1992] und hat Anteil an Peak V. Neben diesen zur Anpassung herangezogenen Peaks werden aber weitere Molekülgruppen zur Intensität des C1s-Gesamtpeaks beitragen. Dieses wird schon dadurch deutlich, dass der hohe Sauerstoffanteil im Dünnfilm nicht nur durch Hydroxyl-Gruppen abgedeckt werden kann. Die Breite der angepassten Peaks III (im Spektrum am Probenhalter) und V (Entfernung: 40 mm) spricht ebenso dafür, dass hier mehrere Gruppen mit verschiedenen Bindungsenergien zusammengefasst wurden. Bei der Betrachtung von anderen Fluorpolymeren, die entweder zusätzlichen Sauerstoff (z.B. Fomblin Y^{TM}) oder Wasserstoff (z.B. Polyvinylfluorid (PVF) oder Polyvinylidenfluorid (PVdF)) enthalten, findet man Molekülgruppen, die auch bei dem Sputtern von PTFE mit Luft entstehen können [Beamson1992]. So hat die Gruppe $\text{-CHF-C}^*\text{H}_2\text{-CHF-}$ eine Bindungsenergie von 285,74 eV. Sauerstoffhaltige Gruppen sind z.B. $\text{-O-C}^*\text{F(-CF}_3\text{)-CF}_2\text{-}$ (291,4 eV), $\text{-O-C}^*\text{F}_2\text{-CF-}$ (293,23 eV), $\text{-O-C}^*\text{F}_2\text{-O-}$ (294,19 eV), $\text{-O-C}^*\text{F}_3$ (295,19 eV), $\text{-O-(C}^*=\text{O)-CF}_3$ (289,53 eV), sowie $\text{C}^*\text{F}_3\text{-(C=O)-}$ (292,65 eV). Alle diese Gruppen werden in unterschiedlicher Stärke zu dem hohen Sauerstoffgehalt beitragen. Für die Bindungen mit Stickstoff werden in einer Arbeit als Resultat des Sputterns von PTFE mit N_2 die Gruppen $\text{FC}^*\text{-NF}_2$ (291 eV) und

$F_2C^*-NF_2$ (293 eV) vorgeschlagen. Die Autoren der Arbeit konnten die Anwesenheit dieser Verbindungen mit Hilfe von ToF-SIMS verifizieren [Zhang2002].

6.1.2 Optische und dielektrische Eigenschaften

Neben den strukturellen Eigenschaften des gesputterten Polytetrafluorethylens sind gerade die optischen und dielektrischen Eigenschaften wichtig, wenn das Material als Matrix für Metallnanopartikel verwendet werden soll. Es stellt sich die Frage, ob das Material eine Eigenfarbe besitzt, und ob es als Isolator zwischen den Nanopartikeln wirken kann.

In frühen Veröffentlichungen [Tibbitt1975, Biederman1981] über Sputter-abgeschiedenes PTFE wird berichtet, dass die abgeschiedenen Filme eine gelbe Farbe besitzen. Dünne Filme, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Glassubstrat abgeschieden wurden, wirken nicht nur völlig transparent sondern auch farblos. Erst Filme mit einer Dicke von über $2 \mu\text{m}$ zeigen eine leichte, gelbliche Färbung. Das UV-Vis-Spektrum dieses Filmes zeigt eine Absorption im UV- und UV-nahen sichtbaren Bereich bei Wellenlängen kleiner als 350 nm (Abb. 6.10). Im weiteren sichtbaren Spektralbereich ist das Material völlig transparent.

Aus Ellipsometerdaten konnte anhand einer auf Silizium abgeschiedenen PTFE-Schicht ein Brechungsindex von $n = 1.374$ berechnet werden. Daraus ergibt sich für die dielektrische Konstante bei hohen (optischen) Frequenzen $\epsilon_\infty = n^2 = 1,88$. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem Wert von ungesputterten PTFE $\epsilon_\infty = 1,89$ [Solymar1988]. Die Ellipsometermessungen wurden an der FH Kiel am Lehrstuhl von Prof. Es-Souni durchgeführt.

Die Kapazitätsmessungen wurden, wie in Kapitel 5.8 beschrieben, zur Ermittlung der dielektrischen Konstanten ϵ bei niedrigen Frequenzen nach Formel 3.6 durchgeführt. Gemessen wurden reine Kapazitäten ($\varphi > 87^\circ$) in einem Bereich von 20,8 pF bis 35,3 pF bei einer Schichtdicke von 590 nm und einer Frequenz von 100 kHz. Die Variation in den Kapazitäten ist darauf zurückzuführen, dass die Silberkontakte auf der Polymerschicht nicht alle gleich groß waren. Die Kontakte hatten Durchmesser von 0,95 mm bis 1,25 mm. Aus diesen gemessenen Kapazitäten ergibt sich für das gesputterte PTFE eine Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1,94$. Der statistische Fehler ist durch die hohe Anzahl verwendeter Proben vernachlässigbar im Gegensatz zum systematischen Fehler, der durch die Messung der Kontaktfläche in

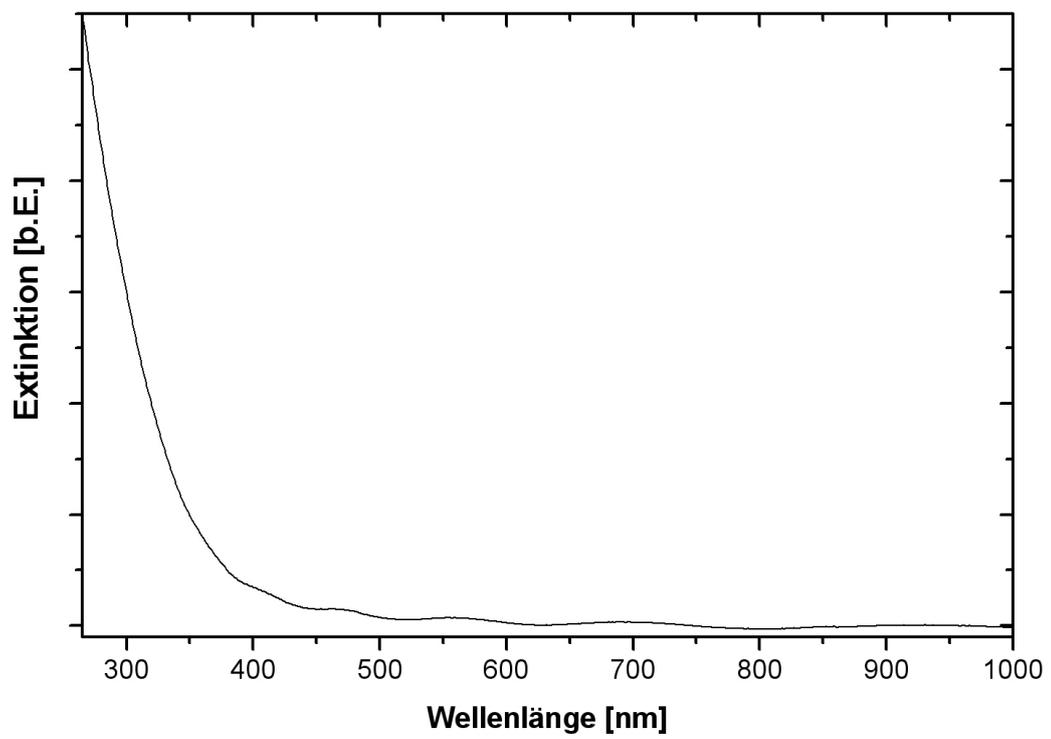


Abbildung 6.10: Extinktionsverhalten des gesputterten PTFE

den Wert mit einfließt. Weicht der gemessene Durchmesser nur um 0,03 mm ab, ändert sich die dielektrische Konstante bereits um $\pm 0,1$. Der gemessene Wert liegt zwischen dem Wert für ungesputtertes PTFE (2,1 ($10^2 - 10^9$ Hz) [Solymar1988]) und Werten, die von gesputterten PTFE bereits in anderen Arbeiten gemessen wurden (1,6-1,8 (10^3 Hz) [Biederman1981]).

6.2 Polyamid 6 (Nylon 6)

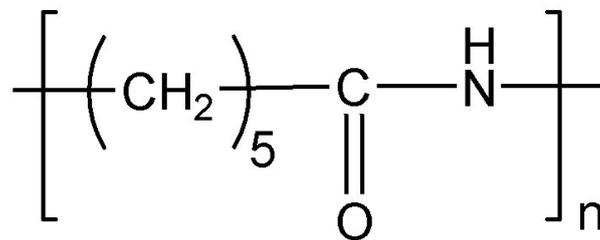


Abbildung 6.11: chemische Struktur von Polyamid 6 (Nylon 6)

Nylon 6 gehört zur Familie der Polyamide, deren Monomere sich aus einer Aneinanderreihung von CH_2 -Gruppen sowie einer $\text{C}=\text{O}$ - und einer NH -Gruppe zusammensetzen. Die Zahl im Namen gibt dabei die Anzahl von Kohlenstoffatomen im Monomer an. Nylon 6 ist teilkristallin. Die Strukturformel ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Die Zersetzungstemperatur liegt mit 430°C etwas geringer als beim PTFE [Krevelen1990]. Als Targets wurden 5 mm dicke Scheiben verwendet. Nach dem Zünden brennt das Plasma zuerst ähnlich wie beim PTFE in einer weiten Ausdehnung aber mit geringerer Intensität. Die Raten sind dabei sehr gering mit nur wenigen $\text{\AA}/\text{min}$. Nach einigen Minuten ändert sich das Verhalten und es kommt entlang des kreisförmigen Sputterpfads zur Funkenbildung, die Lichtbogenentladungen ähneln, und die mehrere Umläufe pro Minute durchführen. An diesen Stellen ändert sich das Material, es kommt zu Blasenbildung und die Abscheiderate steigt sehr stark an, so dass nach 15 min eine durchschnittliche Rate von $\sim 460 \text{\AA}/\text{min}$ erreicht wird. Dieser Wert wurde nach Beendigung des Sputtervorgangs auf einem Siliziumwafer mit Hilfe des Profilometers gemessen.

Im $\text{C}1s$ -Detailspektrum erkennt man bei der XPS-Analyse zwei Peaks (siehe Abb. 6.12). Der Hauptpeak stammt von den fünf im Monomer vorhandenen aliphatisch gebundenen

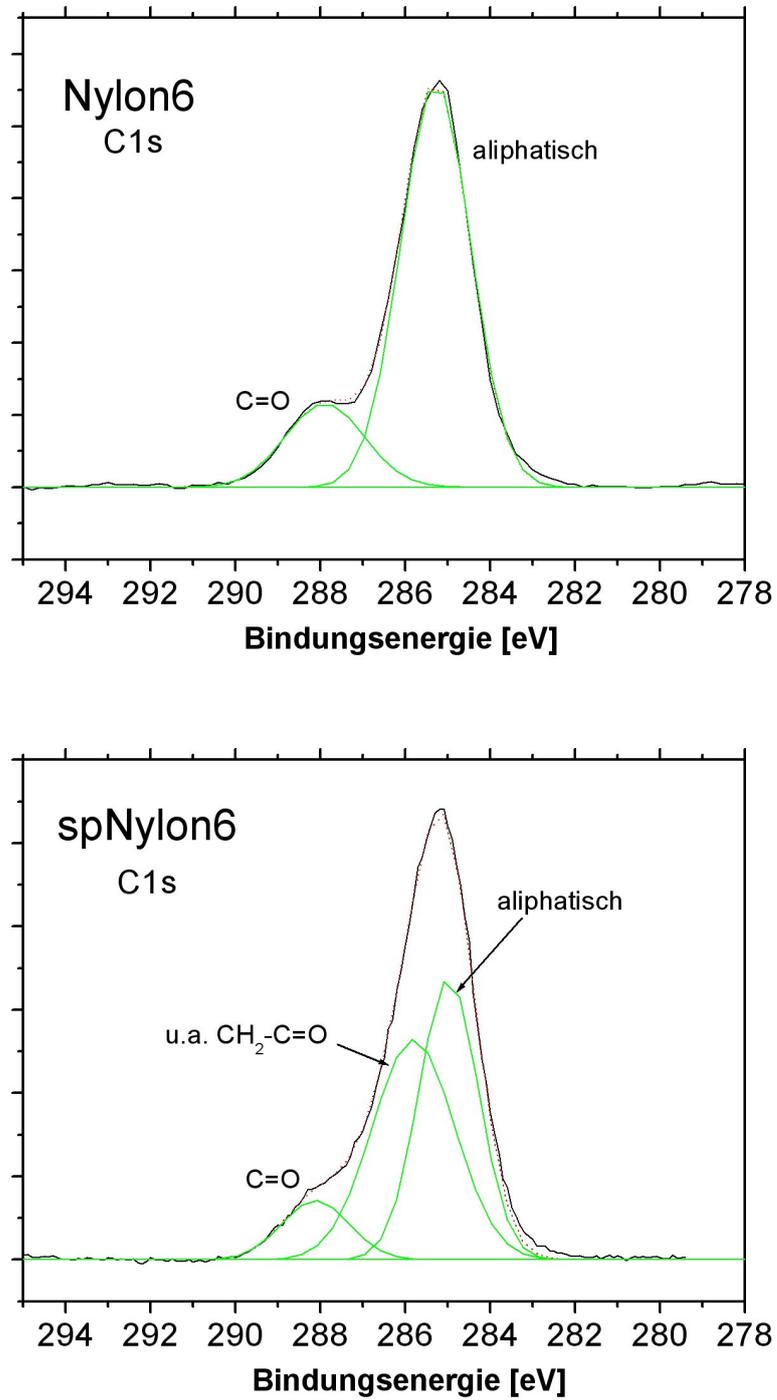


Abbildung 6.12: Änderung der chemischen Bindungsstruktur des Kohlenstoffs von Nylon 6 nach der Sputterabscheidung

Kohlenstoffen (CH_2 -Gruppen), der zu höheren Bindungsenergien verschobene Peak von der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe. Nach der Abscheidung wird der Hauptpeak breiter und kann durch zwei Einzelpeaks angepasst werden. Zum einen bleibt bei 285 eV der Peak für den aliphatischen Kohlenstoff, dazu kommt ein weiterer, der einem breiten Spektrum an Verbindungen mit Stickstoff oder an z.B. $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen gebundenen Kohlenstoff Rechnung trägt. Die Elementzusammensetzung ändert sich nach dem Sputtern nur unwesentlich, wie aus Tabelle 6.3 ersichtlich ist.

Tabelle 6.3: Elementanteile an der Probenoberfläche von Nylon 6 vor und nach Sputtern (Angaben in %)

	C	O	N
vor Sputtern	76,4	12,1	11,5
nach Sputtern	74,2	14,6	11,2

Die Kontrolle der Sputterraten ist durch die Art der Abscheidung eher schwierig. Das Material wird deshalb nicht geeignet sein, um definierte Metall-Polymer-Komposite zu präparieren. Die hohen Raten sprechen aber dafür, dass Nylon 6 bei Anwendungen, wo Flächen nur mit Polymer beschichtet werden sollen, einen Einsatz finden kann.

6.3 Polyetherimid (Kapton)

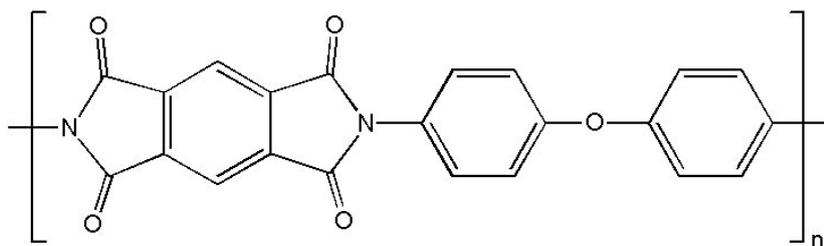


Abbildung 6.13: chemische Struktur von Polyetherimid (Kapton)

Kapton ist ein Polymer, das aus komplex aufgebauten Monomeren besteht. Die Struktur (Abb. 6.13) besteht aus mehreren Ringstrukturen, aromatischen Benzol-Gruppen, sowie Imid-Gruppen und Sauerstoffen, der über Einfach- oder Doppelbindungen an Kohlenstoff gebunden ist. Kapton ist sogar noch beständiger gegen Temperatureinflüsse als PTFE [Krevelen1990]. Zum Sputtern wurde eine Folie (Dicke 0,125 mm) verwendet, die auf einem Kupfertarget befestigt wurde. Das nach dem Zünden entstehende Plasma brennt sehr gleichmäßig über dem Target, jedoch mit geringerer Ausdehnung als beim PTFE. Die Rate ist sehr gering, so dass man nach 75 min Sputterprozess lediglich einen Film von ungefähr 10 nm erhielt (1,3 Å/min).

Die Kohlenstoffatome sind im Kapton alle in Ringstrukturen eingebaut. Man erkennt deshalb im XPS-Detailspektrum des C1s-Peaks (siehe Abb. 6.14) einen Hauptpeak, der die im Ring ausschließlich an Wasserstoff oder anderen Kohlenstoff gebundenen Atome repräsentiert. Eine Aufteilung in weitere vier zu unterscheidende Positionen ist hier nicht möglich. Der Peak hat eine zu höheren Bindungsenergien verschobene Schulter, die durch einen Peak gebildet wird, der von den an Stickstoff und Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatomen verursacht wird. Der Peak bei 288,6 eV stammt von der C=O-Gruppe. Nach dem Sputterprozess lassen sich diese Peaks, wenn auch in verbreiteter Form, im Spektrum wiederfinden. Es lässt sich nicht ausschließen, dass der Hauptpeak jetzt auch von aliphatisch gebundenem Kohlenstoff stammt, der durch beim Sputtern entstandene Bruchstücke gebildet wurde. Der Verlust der klaren Trennung zwischen Haupt- und C=O-Peak lässt darauf schließen, dass sich neben den vorher vorhandenen Bindungen weitere Molekülgruppen, vor allem unter Beteiligung von Sauerstoff, gebildet haben. Bei der Zusammensetzung des Dünnsfilms ist auffällig, dass der Anteil des Sauerstoffs von 16 % vor dem Sputtern (gemessen; aus der Struktur sollte dieser Wert 17,2 % betragen) auf 6 % absinkt (siehe Tabelle 6.4). Auch hier wird, wie beim PTFE, der Sauerstoff durch Reaktionen im Plasma zu z.B. CO₂ aus dem Polymerisationsprozess entfernt.

Durch die nur sehr dünne Schicht, die beim Abscheiden entstand, sind die Peaks im IR-Spektrum des Kaptons nicht sehr deutlich ausgebildet. Das Spektrum ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Zusätzlich zeigt die Abbildung ein Spektrum des unbehandelten Kaptons [Ortelli2000]. Die in diesem Bild durch Buchstaben gekennzeichneten Infrarotbanden ste-

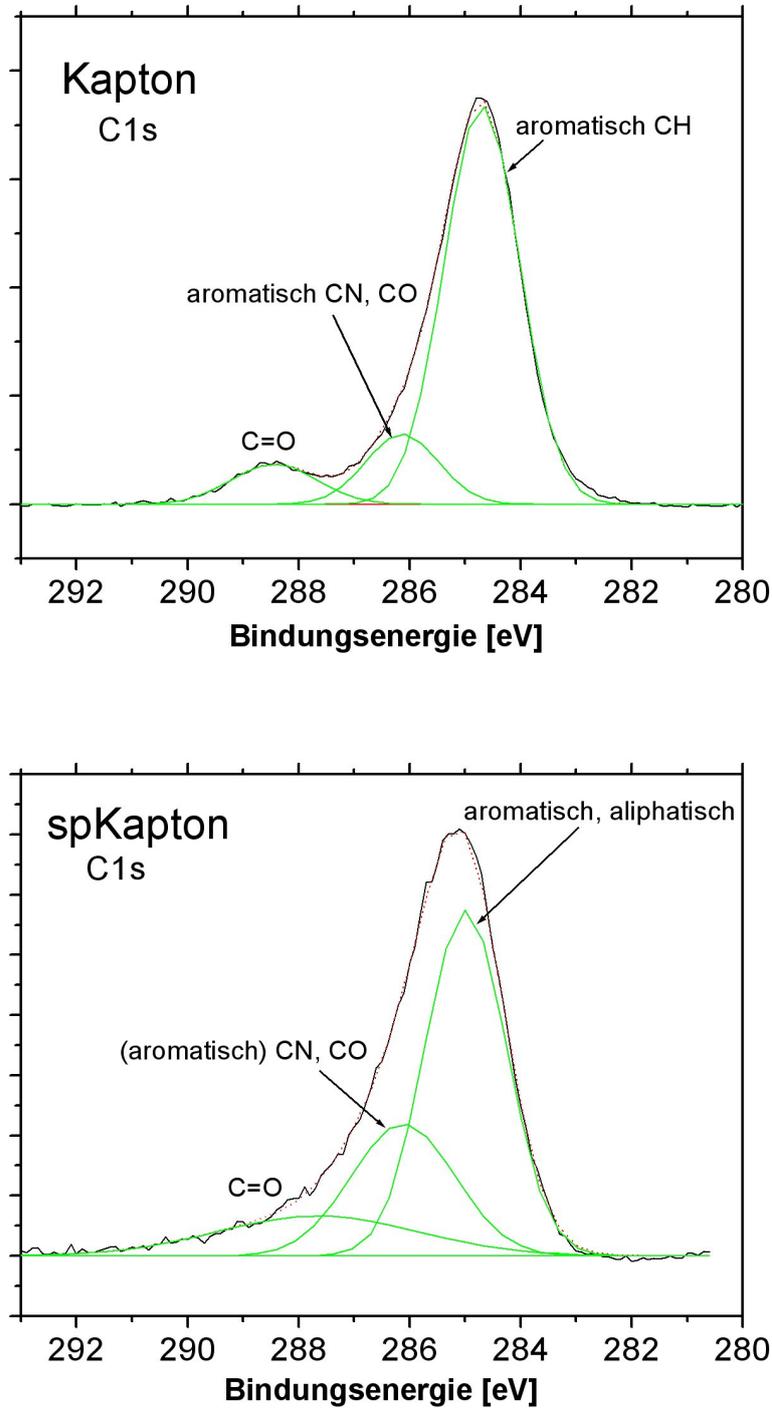


Abbildung 6.14: Änderung der chemischen Bindungsstruktur des Kohlenstoffs von Kapton nach der Sputterabscheidung.

Tabelle 6.4: Elementanteile an der Probenoberfläche von Kapton vor und nach Sputtern (Angaben in %)

	C	O	N
vor Sputtern	81,3	15,9	2,8
nach Sputtern	89,5	6,2	4,3

hen für: A (3490 cm^{-1}): N-H-Streckschwingung; B (3060 cm^{-1}): C-H-Streckschwingung; C (1740 cm^{-1}): C=O-Streckschwingung; D (1500 cm^{-1}): aromatische Streckschwingung; E (1390 cm^{-1}): C-N-Streckschwingung; F (1260 cm^{-1}): C_{ar} -O- C_{ar} -Streckschwingung; G (725 cm^{-1}): Biegung aus der Ebene des Imidrings. Im Spektrum des gesputterten Kaptons sind die Peaks zwischen 1500 und 1260 cm^{-1} zu einem breiten Peak verschmiert. Die Bande der C-H-Streckschwingung bei 3060 cm^{-1} ist weiterhin vorhanden. Besonders auffällig ist dagegen der Verlust der Peakstruktur bei 1740 cm^{-1} , der die Ergebnisse der XPS-Analyse stützt, wonach der Anteil des Sauerstoffs verringert wird.

Die Erfahrungen beim Sputtern des Kaptons zeigen, dass ein wesentliches Problem durch die geringen Abscheideraten des Materials entsteht. Da das Plasma stabil brennt und die dünne Folie auch nach den langen Sputterzeiten noch intakt war, kann dieses Problem aber durch verringerte Abstände zwischen Target und Substrat gelöst werden. Das kann in der vorhandenen Sputteranlage allerdings nicht realisiert werden.

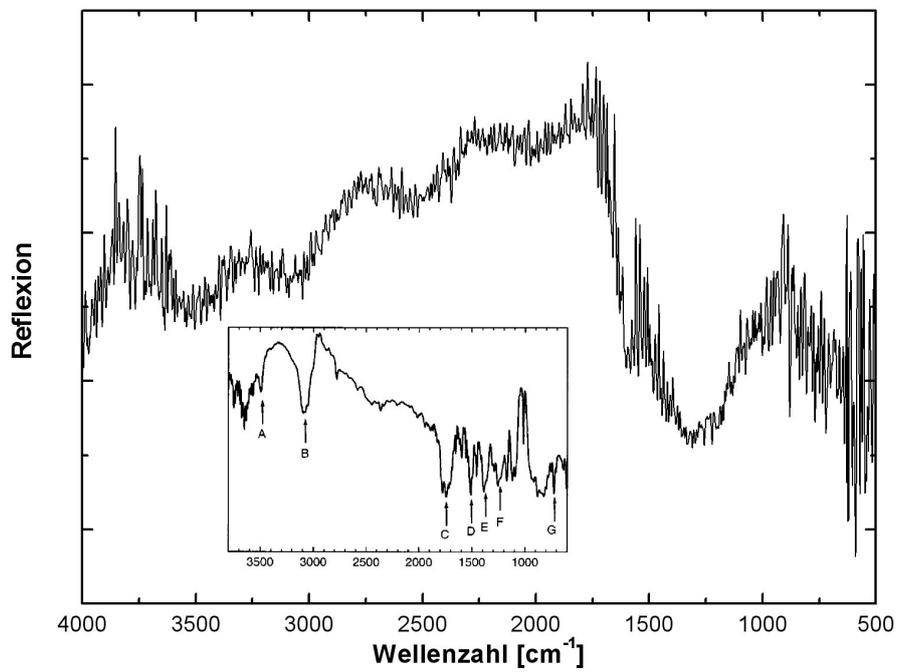


Abbildung 6.15: Infrarotspektrum des gesputterten Kapton. Im kleinen Fenster zum Vergleich das Spektrum des unbehandelten Kapton [Ortelli2000].

Kapitel 7

Sputterabscheidung von Kompositfilmen

7.1 Füllfaktorbestimmung

Der wichtigste Parameter, der eine Kompositstruktur charakterisiert, ist der Anteil der verschiedenen Komponenten am Gesamtmaterial. Da es sich bei den in dieser Arbeit hergestellten Filmen um Komposite handelt, die aus zwei Komponenten bestehen, reicht es natürlich aus, sich auf die Konzentration eines Bestandteiles zu beschränken. Normalerweise wird hierbei die Konzentration, genauer gesagt der Volumenanteil des Metalls angegeben. Die Formel für den sogenannten Füllfaktor ist bereits in Formel 3.1 angegeben. Um diesen Metallanteil im Kompositmaterial zu bestimmen, gibt es verschiedene Möglichkeiten, die alle für sich allein genommen Nachteile haben, und so erst durch den kombinierten Einsatz sinnvolle Ergebnisse liefern.

Zum einen ist es möglich den Metallanteil mit Hilfe der **Transmissionselektronenmikroskopie** abzuschätzen. Der Hauptnachteil dieser Technik liegt jedoch in der Zweidimensionalität der Aufnahmen begründet. Heilmann gibt deshalb in seinen Arbeiten [Heilmann2003] oft einen zweidimensionalen Füllfaktor f_{2D} für die Kompositfilme an. Dieser Parameter reicht aus, wenn man Proben mit verschiedenen Metallgehalten relativ miteinander vergleichen will. Für die meisten Problemstellungen ist aber ein absoluter Wert für den Volumenanteil Voraussetzung. Man kann aus den zweidimensionalen TEM-Bildern, wenn man bestimmte Annahmen voraussetzt, z.B. die Kugelform von Metallclustern, einen dreidimensionalen Füllfaktor herleiten. Aber auch das stößt in der Praxis bald auf Grenzen. So liegen schon

ab mindestens 30 nm Schichtdicke mehrere Clusterschichten übereinander, wenn man von Clustergrößen kleiner als 15 nm ausgeht, wie sie in vielen Arbeiten beschrieben werden. Dadurch können gerade bei höheren Füllfaktoren Cluster in der Projektion übereinander liegen oder sich überlappen, wodurch ein eindeutiger Füllfaktor f_{2D} nicht mehr hergeleitet werden kann. Die Schichtdicken der Filme, die für die verschiedenen Untersuchungen in dieser Arbeit angefertigt wurden, liegen aber zumeist bei mehreren hundert Nanometer, so dass auch schon bei kleinen Füllfaktoren keine sinnvollen Aussagen über den Füllfaktor getroffen werden können.

Durch den Einsatz von **Quarz-Mikrowaagen** lässt sich der Füllfaktor schon während des Abscheideprozesses kontrollieren. Dadurch erhält man aber auch keine absoluten Werte für den Füllfaktor, da die Raten an einem anderen Ort als dem Substrat gemessen werden. Zudem kann es durch die Prozesse am Substrat zu einem vermehrten Einbau einer Komponente in den entstehenden Dünnschicht kommen, so dass die Verhältnisse verfälscht werden.

Eine weitere Methode zur Untersuchung des Füllfaktors ist die **Röntgenphotoelektronenspektroskopie**. Sie hat zudem den Vorteil, dass sie direkt an allen Proben vorgenommen werden kann, ohne dass ein zusätzliches Substrat neben der eigentlichen Probe, wie z.B. ein TEM-Netz, befestigt werden muss. Durch Messen der XPS-Intensitäten der verschiedenen Elemente kann man die Zusammensetzung an der Oberfläche des Kompositfilms bestimmen. Aber gerade die Oberflächensensitivität ist ein entscheidender Nachteil dieser Methode. Wenn es einen kleinen Gradienten innerhalb der Probe senkrecht zur Oberfläche gibt, kann man vom eigentlichen Volumenanteil abweichende Ergebnisse erhalten. Außerdem kommt man zu abweichenden Ergebnissen bei verschiedenen Clustergrößen. Durch die unterschiedliche freie Weglänge der Photoelektronen in den Materialien, werden bei größeren Metallclustern die unteren Bereiche durch die oberen Bereiche der Cluster abgeschirmt, so dass man eine geringere Metallkonzentration misst, als eigentlich vorhanden. Weiterhin kann beim Sputtern von PTFE das Verhältnis von Kohlenstoff zu Fluor abhängig von den Präparationparametern schwanken, wodurch das Verhältnis Metall zu Matrix auch beeinflusst wird, wenn nur eines der beiden Matrixelemente betrachtet wird. So wurde die XPS-Technik nur qualitativ eingesetzt und mit weiteren Methoden kombiniert und verglichen.

Ähnlich der XPS-Analyse bietet die **energiedispersive Röntgenanalyse** (EDX) den glei-

Tabelle 7.1: Ermittlung der Füllfaktoren aus Gravimetriemessungen

Probe	Fläche [cm ²]	Schichtdicke [nm]	Masse [mg]	Füllfaktor f	Δf
Probe 1	13,030	208	0,889	0,130	0,0157
Probe 2	13,773	240	1,642	0,333	0,0261
Probe 3	13,769	520	4,160	0,435	0,0449
Probe 4	13,709	265	2,153	0,449	0,0327

chen Vorteil der direkten Untersuchung der relevanten Probe, aber ohne die Beschränkung auf die oberflächennahe Nanometerschicht. Die Analyse der Elementzusammensetzung ist aber kompliziert, wie bereits in Kapitel 5.3 beschrieben, und verlangt vergleichende Standardvermessungen. Es wurden im Folgenden keine Verhältnisse zwischen Metallpartikelanteil und Matrixanteil mehr betrachtet, sondern nur die absoluten Intensitäten des Metalls. Diese Intensitäten wurden mit denen von Metallproben bekannter Schichtdicke verglichen und dadurch der absolute Metallgehalt in einem Komposit bekannter Schichtdicke berechnet. Dazu wurden reine Silberschichten mit Schichtdicken zwischen 30 und 100 nm abgeschieden. Bei der EDX-Analyse erhielt man für eine Beschleunigungsspannung von 10 kV einen linearen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Intensität der Silber-L-Linie. Dadurch kann ein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke eines Standards und der nominellen Schichtdicke des Silbers in einer Kompositprobe hergestellt werden. Man erhält danach einen direkten Bezug, der gilt, solange die Schichtdicke nicht zu groß wird. Eine zu große Schichtdicke führt zu Fehlern durch die unterschiedlichen Anregungsvolumina der verschiedenen Elemente. Die Intensitätswerte wurden auf die Intensitäten des Silberstandards normiert, und zusätzlich auch auf die pro Sekunde gezählten Ereignisse (*Counts per second, cps*), die sich während einer längeren Messung mit dem Strahlstrom ändern. Es wurde für Silber immer die Intensität der L-Linie ausgewertet. Inwieweit die ermittelten Werte absoluten Werten entsprechen oder aber durch die komplexen Wechselwirkungen in der Kompositprobe (siehe Kapitel 5.2) verfälscht werden, kann aber auf diese Weise nicht geklärt werden.

Die exakteste Methode zur Füllfaktorbestimmung ist die **Gravimetrie** und folgt direkt der

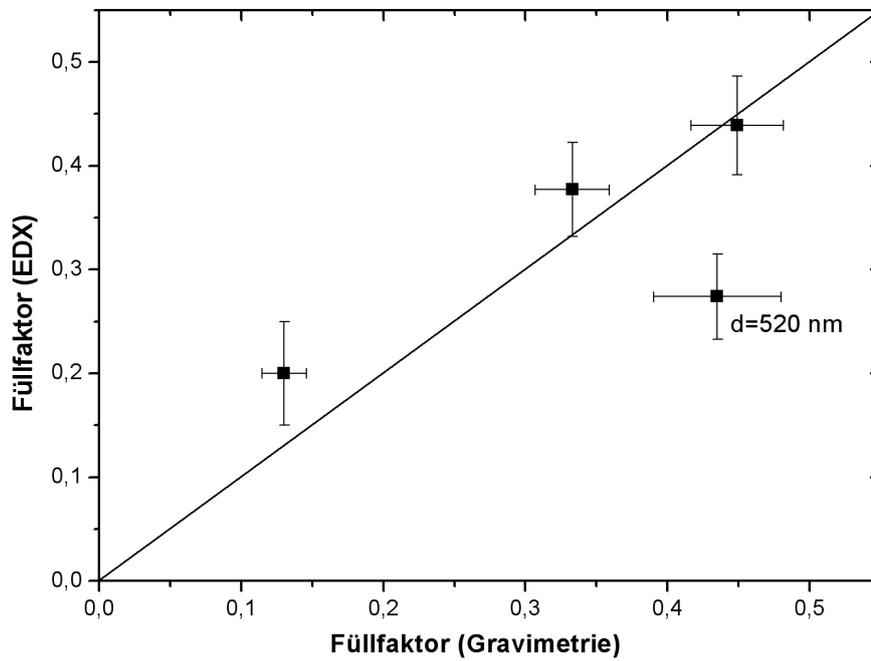


Abbildung 7.1: Vergleich der Füllfaktorbestimmung durch die Messmethoden der Gravimetrie und der EDX-Analyse

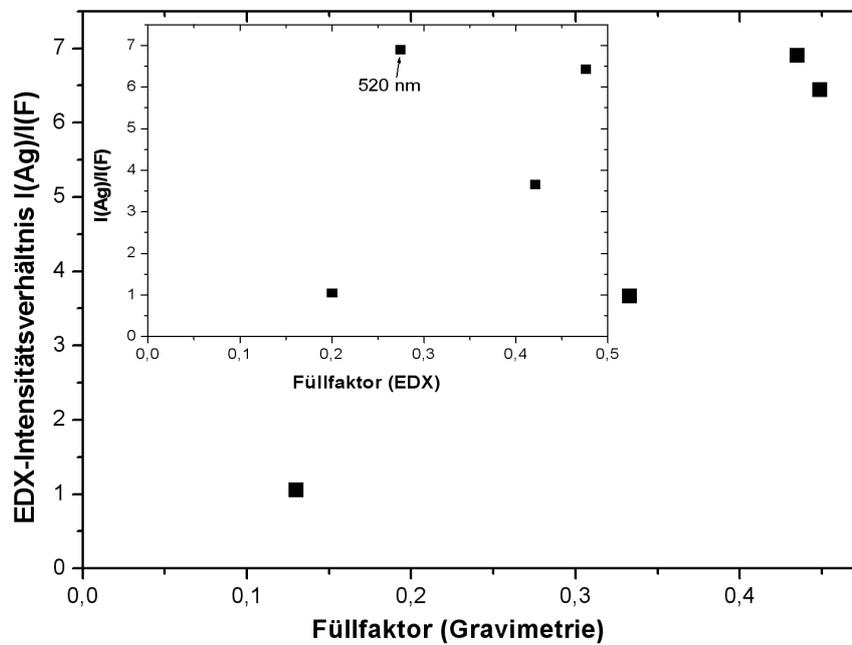


Abbildung 7.2: Vergleich des Ag-F-EDX-Intensitätsverhältnisses und der Füllfaktorbestimmung durch Gravimetrie

Formel für f . Hierbei wird die Masse des abgeschiedenen Filmes durch Wiegen des Substrates vor und nach dem Abscheideprozess möglichst genau bestimmt. Hierzu stand eine Präzisionswaage Sartorius MC5 zur Verfügung. Um das Volumen der abgeschiedenen Schicht zu ermitteln, wird die Fläche des Substrates mit der aus Profilometermessungen erhältlichen Schichtdicke multipliziert. Die Dichte des Metalls ist bekannt, die Dichte des Polymers kann nach dem Sputterprozess von dem Wert des unbenutzten Polymers abweichen und muss ebenfalls bestimmt werden. Um den Fehler möglichst gering zu halten, wurde eine möglichst große Fläche eines möglichst leichten Substrates besputtert. Ein quadratisches, $50 \times 50 \text{ mm}^2$ großes Aluminiumfolienstück wurde auf dem rotierbaren Probenhalter durch ein in der Mitte darübergespanntes Siliziumwaferstück festgeklemmt. Es wurde davon abgesehen, das Substrat mit Graphitklebestreifen, wie sonst bei den verwendeten Proben üblich, festzukleben, um Fehler beim Wiegen zu vermeiden. Auf dem Siliziumwafer konnte anschließend die Schichtdicke bestimmt werden. Ein eventuell auftretender rotationssymmetrischer Schichtdickengradient konnte so ebenfalls in die Berechnung einbezogen werden. Es wurden Schichtdicken abgeschieden, die denen der später relevanten Proben entsprachen. Um die Dichte des reinen Polymers zu ermitteln, wurde der gleiche Aufbau verwendet, und direkt aus dem Volumen und der Masse berechnet. Die Daten dieser Experimente sind in Tabelle 7.1 zu finden. Da dieses Verfahren nicht an allen Proben durchgeführt werden kann, und der Fehler bei Proben mit Flächen in der Größenordnung von einem Quadratzentimeter sehr groß wird, muss die Gravimetrie mit anderen Methoden kombiniert werden. Wir erhalten durch die Methode Proben, deren absolute Metallgehalte wir kennen und die wir als Standards für die EDX-Messungen benutzen können. In Abbildung 7.1 sind die Füllfaktoren aus EDX-Messungen gegen die Füllfaktoren aus gravimetrischen Messungen gegeneinander aufgetragen. Für Schichtdicken um 250 nm ergibt sich ein Zusammenhang, der sehr nahe bei der idealen Entsprechung $f_{EDX} = f_{Grav}$ liegt. Kleinere Füllfaktorwerte aus den EDX-Messungen sind durch niedrige Ag-Intensitäten mit einem großen Fehler behaftet. Es zeigt sich, dass bei dickeren Schichten wie bei Probe 3 mit 520 nm die Entsprechung $f_{EDX} = f_{Grav}$ nicht mehr gegeben ist. Wenn man sich allerdings nicht auf den absoluten Silbergehalt beschränkt und zusätzlich das Intensitätsverhältnis der Silber- zur Fluorlinie betrachtet, erhält man keine direkten Werte für den Füllfaktor mehr, aus Abbildung 7.2 lassen sich aber Werte für den

Füllfaktor ablesen. Zum Vergleich ist hier noch im kleinen Bild der Zusammenhang von Intensitätsverhältnis und EDX-Füllfaktor gegeben, der noch einmal deutlich macht, dass Schichtdicken über 500 nm zu einer Diskrepanz führen.

7.2 Sputterabscheidung vom Komposittarget

Bei der Abscheidung von Polymer-Metall-Kompositen von einem Komposittarget kann man auf die verschiedensten Targetgeometrien zurückgreifen. In dieser Arbeit wurde als Basis ein PTFE-Target gewählt, auf dem das Metall, hier Silber, in unterschiedlichen Formen und Größen befestigt wurde. In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines Aufbaus des Komposittargets beschrieben, das die Möglichkeiten der Methode am besten ausnutzt, während es die Nachteile minimiert. Dabei beschränke ich mich hier auf die Geometrien und Abscheidparameter beim Sputtern von einem Komposittarget. Die Eigenschaften von Polymer-Metall-Kompositen werden in Kapitel 7.3 eingehend beschrieben.

Metallfolien wurden einfach unter dem Spannring für das Target des Magnetrons festgeklemmt. Verschiedene Größen und Geometrien wurden verwendet (Abb. 7.3, Typ F1 und F2). Durch die assymetrische Anordnung des Typs F3 sollte ein nachvollziehbarer Metallgradient auf dem Substrat zu finden sein. Bei diesen Typen lag ein Problem darin, dass die Folien nur am äußeren Rand des Targets befestigt waren. Sie bogen sich während des Sputtervorgangs nach oben und lösten sich in der Mitte vom Polymertarget. Durch Aufbau F4 sollte das verhindert werden, indem Folienstreifen auch in der Mitte unter ein PTFE-Scheibe geklemmt wurden, die in eine Aussparung des Polymertargets eingefügt wurde. Ein Nachteil bei allen Typen mit Folie zeigte sich jedoch bei längeren Sputtervorgängen. Die Folie verbrauchte sich schon nach kurzer Zeit, vor allem an ihren Rändern. Durch diese kurze Lebenszeit änderte sich natürlich auch schon während des Sputterns die Geometrie des Targets, was auch zu einer Änderung des Füllfaktors führt. Außerdem lagerte sich ein großer Teil des Silbers auf dem Polymer ab. Diese Kontamination des Targets führte zu einer weiteren Verringerung der Reproduzierbarkeit.

Ein weiterer Ansatz war die Verwendung von ringförmig angeordneten Metalldrähten, die in gefräste Aussparungen im Polymertarget geklemmt wurden. Die verwendeten Typen R1-4

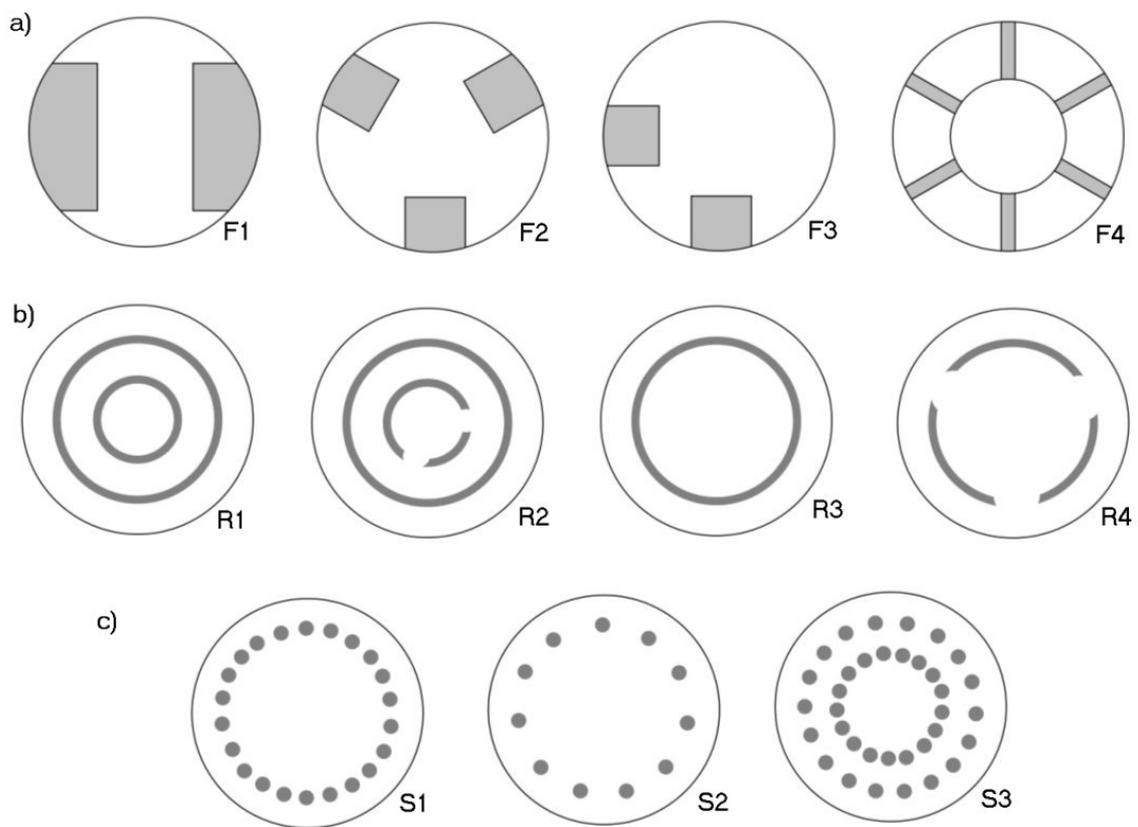


Abbildung 7.3: Geometrien der Komposittargete: a) Foliensetup, b) Metalldrähte, c) Metallstifte

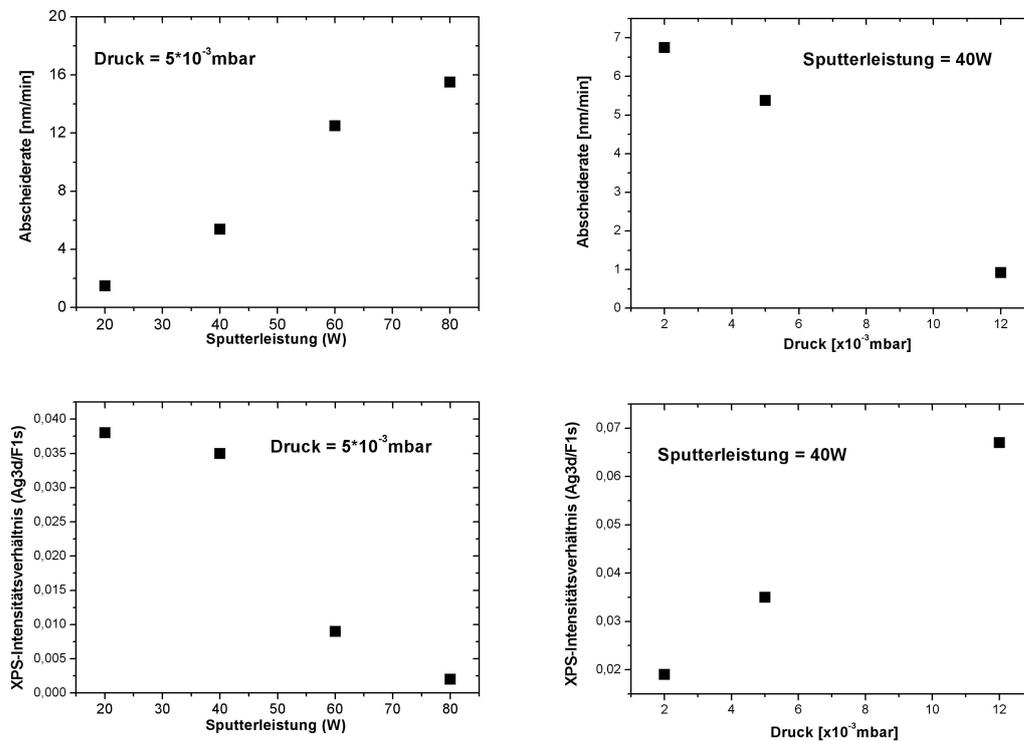


Abbildung 7.4: Effekte verschiedener Drücke und Sputterleistungen auf die Abscheideraten und den Metallgehalt in den Filmen (Setup mit Metallstiften)

sind ebenfalls in Abbildung 7.3 dargestellt. Die Metalldrähte hatten einen Durchmesser von 2 mm. Hier zeigte sich eine erhöhte Lebenszeit gegenüber den Folien. Durch die unterschiedliche Anordnung der Ringe konnte der Füllfaktor variiert werden. Die Reproduzierbarkeit der entstehenden Kompositfilme wird durch diesen Ansatz weiter verbessert.

Als beste Lösung für die Anordnung des Silbers auf den Komposittargets ergab sich die Verwendung von Metallstiften. Dazu wurden Drahtstifte ($\varnothing = 2$ mm) in ins Target gebohrte Löcher versenkt. Die Metallstifte wurden wiederum kreisförmig angeordnet (Abb. 7.3). Die Anzahl der Stifte regelt den Metallgehalt im Komposit. Dieser Aufbau wies die besten Eigenschaften der getesteten Geometrien auf, also geringste Silberablagerungen, hohe Lebensdauer, beste Reproduzierbarkeit. Der erreichbare Füllfaktor war jedoch mit ca. 30 % geringer als bei den verwendeten Folien, bei denen Füllfaktoren bis 50 % erreicht werden konnten.

Da in die Vakuumanlage 1 kein rotierbarer Probenhalter eingebaut werden konnte, war

die Fläche, in der eine gleichmäßige Abscheidung zu gewährleisten war, beschränkt auf ca. $15 \times 15 \text{ mm}^2$.

Die Geometrie der Targets ist nicht die einzige Möglichkeit, Einfluss auf den Füllfaktor der abgeschiedenen Schichten zu nehmen. Mit Änderung der Sputterleistung und des Druckes ändert man nicht nur die Abscheideraten, wie in Abbildung 7.4 gezeigt. Dabei führt ein höherer Druck aufgrund der verringerten freien Weglänge in der Kammer zu niedrigeren Abscheideraten, während durch eine Erhöhung der Sputterleistung die Abscheideraten gesteigert werden können. Diese Parameter sind jedoch nicht unabhängig voneinander. So steigt bei einer erhöhten Leistung auch der Druck in der Kammer, da mehr Material vom Target abgetragen wird. Da das Polymer und das Metall bezüglich des Sputterprozesses unterschiedlich auf die Änderung der Parameter reagieren, ändert sich auch der Füllfaktor des Dünnsfilms. Bei hohen Drücken kommt es zu vermehrten Stößen zwischen den vom Target abgelösten Partikeln, was eine Rekombination und Absättigung der Polymerradikalen bereits vor Erreichen des Substrates zur Folge hat. Die Silberatome werden in geringerem Maße durch die hohen Drücke vom Erreichen der Substrates abgehalten. Durch Kontrolle des Druckes während des Sputtervorganges lässt sich also der Füllfaktor kontrollieren.

Es lässt sich durch die Verwendung der Metallstifte für die Komposittargets eine bessere Reproduzierbarkeit erlangen, als mit den anderen Geometrien. Jedoch ist auch in diesem Fall die Lebensdauer der Targets auf wenige Stunden des Sputterprozesses beschränkt, bevor sich die Füllfaktoren aufgrund von Silberablagerungen auf dem Polymer merklich ändern. Die Verwendung von Komposittargets zur Sputterabscheidung von Polymer-Metall-Kompositen ist deshalb nur für besondere Zwecke denkbar. Z.B. ist das Sputtern von mehreren Metallen (z.B. Silber und Gold) von einem Polymer-Metall-Target vorstellbar, um Nanopartikel aus Legierungen in einer Polymermatrix herzustellen. Auf diesem Weg kann die Homogenität gewährleistet werden, und der Legierungsanteil ist über die Metallanteile auf dem Target steuerbar.

7.3 Kompositfilme hergestellt aus unabhängigen Quellen

7.3.1 Einfluss der Präparationsparameter

Um Silberablagerungen auf dem Polymer zu unterbinden wurde ein Aufbau gewählt, der das Polymer- und das Metalltargetmaterial räumlich von einander trennt. Das Kompositmaterial wird hierbei aus zwei unabhängigen Magnetronquellen auf ein gemeinsames Substrat abgeschieden. Durch den Aufbau der Sputterkammer 2 mit den mit einem Winkel von 80° gegenüberliegenden Magnetrons ergibt sich die Möglichkeit, Proben mit unterschiedlicher Beschaffenheit zu präparieren. Benutzt man ein feststehendes Substrat, ergeben sich durch die unterschiedlichen Abscheidungsgeometrien Gradienten in der Probe. So werden die Schichtdicken der reinen Materialien zur Seite des jeweiligen Magnetrons höher. Bei der Abscheidung von Polymer ist dieser Gradient dabei stärker ausgeprägt als beim Metall. Bei der parallelen Abscheidung beider Materialien erhält man deswegen weiterhin einen Schichtdickengradienten mit den dickeren Schichten auf der dem Polymermagnetron zugewandten Seite. Zusätzlich aber erhält man einen Gradienten im Füllfaktor, den man für die Präparation von Proben ausnutzen kann, die sich bedingt durch einen sich kontinuierlich ändernden Füllfaktor durch ein weites Spektrum an Eigenschaften auszeichnen. Die Änderung des Füllfaktors mit der Position auf so einer Probe ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Über eine Strecke von 40 mm erhält man eine Änderung des Füllfaktors von 20 auf 60 %.

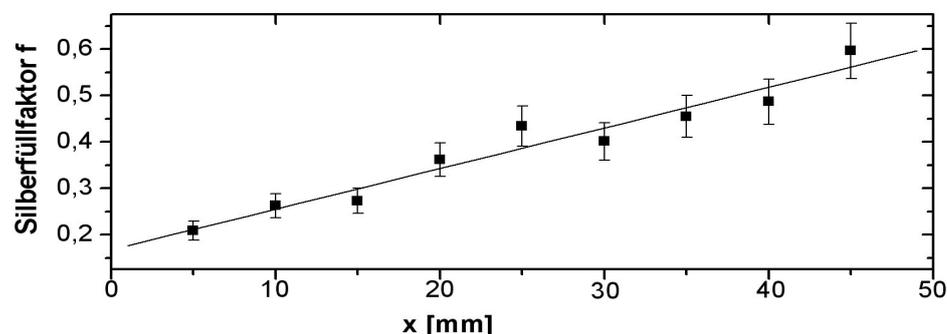


Abbildung 7.5: Verlauf des Füllfaktorgradienten über die Breite des Probenhalters

Durch die Verwendung eines rotierbaren Probenhalters kann man auch homogene Proben präparieren. Abweichungen in der Schichtdicke sind dabei rotationssymmetrisch um das

Probenzentrum verteilt, können aber gerade bei dünnen Schichten bis 500 nm vernachlässigt werden. Erst bei großflächigen Proben wie ganzen Wafern und hohen Schichtdicken im Mikrometerbereich macht sich dieser Effekt bemerkbar. Der Probenhalter und damit das Substrat wurden üblicherweise mit 15 Umdrehungen pro Minute bewegt. Der Silberfüllgrad der Proben wurde normalerweise durch die Leistung des DC-Magnetrons für Silber angepasst, wobei die Leistung des RF-Magnetrons für das Polymer üblicherweise bei 50 W gehalten wurde. Daraus ergibt sich eine praktisch lineare Abhängigkeit des Füllfaktors von der Sputterleistung, die in Abbildung 7.6 gezeigt ist. Durch Änderungen in der Morphologie des Polymertargets kann es nach langen Sputterzeiten zu Änderungen der Abscheideraten kommen. Die hier angegebenen Werte wurden deshalb nur als Richtwerte benutzt und die Abscheideraten bei jedem Experiment durch die Schwingquarze überprüft. Bei sehr hohen Silberabscheideraten kann es weiterhin zur Kontamination des Polymertargets durch Silberatome kommen, was sich durch eine gelblich-bräunliche Verfärbung auf den eigentlich weißen PTFE-Targets bemerkbar macht. Durch Sputtern des Polymertargets bei hohen Leistungen lassen sich die Verunreinigungen aber wieder weitgehend entfernen. Zusätzlich zu Ablagerungen auf dem Target kann sich Silber auch auf weiteren Komponenten im Kammerinneren ablagern, wodurch es bei späteren Sputterprozessen wieder auf die Probe gelangen kann. Deshalb wurden die besonders anfälligen Komponenten wie Blenden und Befestigungen am Magnetron sowie der Probenhalter selbst in regelmäßigen Abständen durch Sandstrahlen gereinigt.

7.3.2 Morphologie

Durch das parallele Abscheiden von Polymeren und Edelmetallen ergibt sich eine Struktur, bei der nanoskopische Cluster in die Polymermatrix eingelagert sind. Diese Cluster lassen sich, bedingt durch den starken Absorptionsunterschied zwischen Metall und Polymer, sehr gut durch die Transmissionselektronenmikroskopie abbilden. Ein Beispiel für eine durch das Cosputtern hergestellte Struktur aus Silberpartikeln in einer Teflonmatrix ist in der Abbildung 7.7 gegeben. Man erkennt deutlich, dass die Cluster eine breite Größenverteilung zeigen (siehe Histogramm in Abb. 7.7). Die größten Cluster haben einen Durchmesser von mehr als

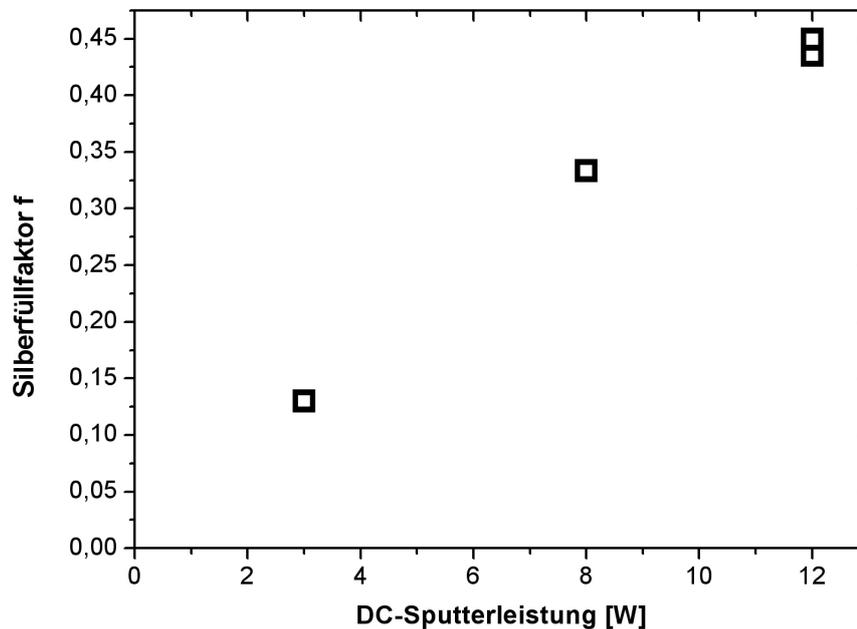


Abbildung 7.6: Abhängigkeit des Silberfüllfaktors von der eingestellten Leistung am Silber-DC-Magnetron bei konstanter Sputterleistung am RF-Magnetron für das Polymer (50 W)

13 nm, während die kleinsten erkennbaren Cluster Durchmesser von weniger als drei Nanometern besitzen. Dieser Durchmesser liegt aber nahe an der Grenze, an der Silbercluster noch mit dem verwendeten Transmissionselektronenmikroskop aufgelöst werden können. Die Cluster zeigen alle eine nahezu kreisrunde Form. Trotz des relativ großen Kontrastes zwischen Silberpartikeln und Polymermatrix ist auch die Verwendung von Computerprogrammen zur Auswertung der TEM-Aufnahmen für eine quantitative Clustergrößenverteilung schwierig. So können die Grenzen zwischen den Materialien nicht exakt genug bestimmt werden und nebeneinanderliegende Cluster vom Programm nicht als mehrere Partikel erkannt werden. Eine Auszählung per Hand ist ungenau, da kleinere Cluster übersehen werden können. Trotzdem wurde über diese Auswertung das Histogramm in Abbildung 7.7 ermittelt. Bei beiden Zählarten ist zudem zu berücksichtigen, dass es sich bei den Aufnahmen um Projektionen handelt. Kleine Cluster können durch größere verdeckt werden. Diese Probleme führen dazu, dass die Transmissionselektronenmikroskopie zwar ein sehr gutes Mittel zur Darstellung kleiner Bereiche der Proben und der Form und Größe einzelner Cluster ist, für die Ermittlung der mittleren Clustergröße einer Probe jedoch eine andere Methode besser geeignet ist. In

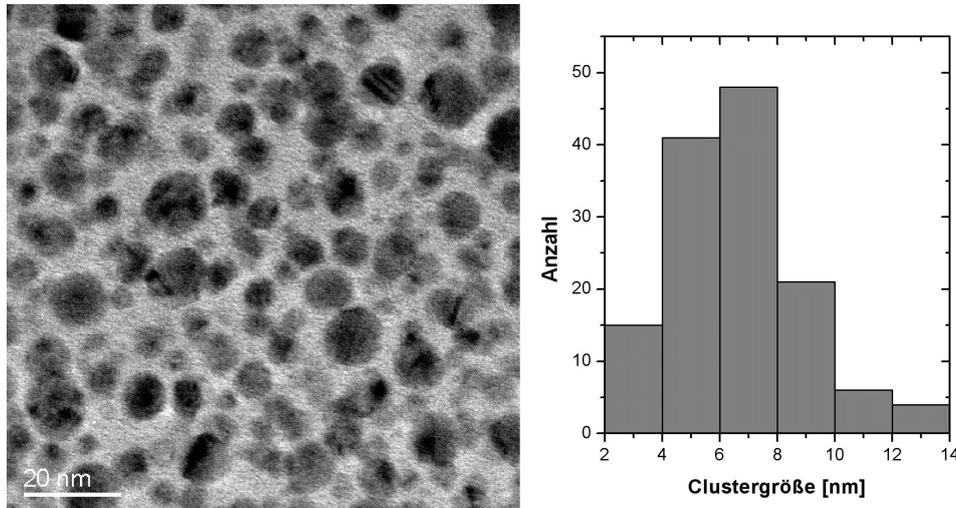


Abbildung 7.7: TEM-Aufnahme und Clustergrößenverteilung eines sputterabgeschiedenen Silber-PTFE-Nanokomposits ($f \approx 0,2$)

Kapitel 5.5 wurde bereits die Methode beschrieben, anhand von Röntgendiffraktogrammen die Kristallitgröße in Proben zu bestimmen. Es werden hierdurch auch sehr kleine Cluster mit einbezogen. Außerdem erhält man einen Mittelwert für eine größere Fläche, wie sie auch in den optischen und den elektrischen Messungen verwendet wird. Die Verbreiterung des Silber(311)-Peaks mit sinkendem Füllfaktor ist in Abbildung 7.8 gezeigt. Aus dieser Verbreiterung kann man ablesen, dass die Clustergrößen von 13,9 nm in der Nähe der Perkolationschwelle bis zu Werten unter 5 nm bei sehr kleinen Füllfaktoren sinken. Der (311)-Peak wurde zur Analyse gewählt, da er der intensivitätsstärkste Peak des Silbers ist. Die Halbwertsbreite und Lage des (311)-Peak wurde durch eine Lorentzianpassung ermittelt. Er liegt normalerweise bei einem Glanzwinkel von $2\vartheta=77,52^\circ$, wandert aber mit zunehmender Teilchenverkleinerung zu kleineren Werten, was bedeutet, dass die Gitterabstände in kleineren Clustern größer werden. In der Literatur findet man für die Änderung der Gitterkonstanten in Nanopartikeln verschiedene Abhängigkeiten. Es wird sowohl über vergrößerte als auch über verkleinerte Gitterabstände berichtet. Dabei hängt dieser Größeneffekt stark von den Abscheidebedingungen und der Nanostrukturentwicklung während des Clusterwachstums ab [Siegel1998, Shyjumon2006]. Die genauen Mechanismen sind aber noch verstanden.

Die ermittelten Werte aus den XRD-Untersuchungen sind in Tabelle 7.2 noch einmal dargestellt.

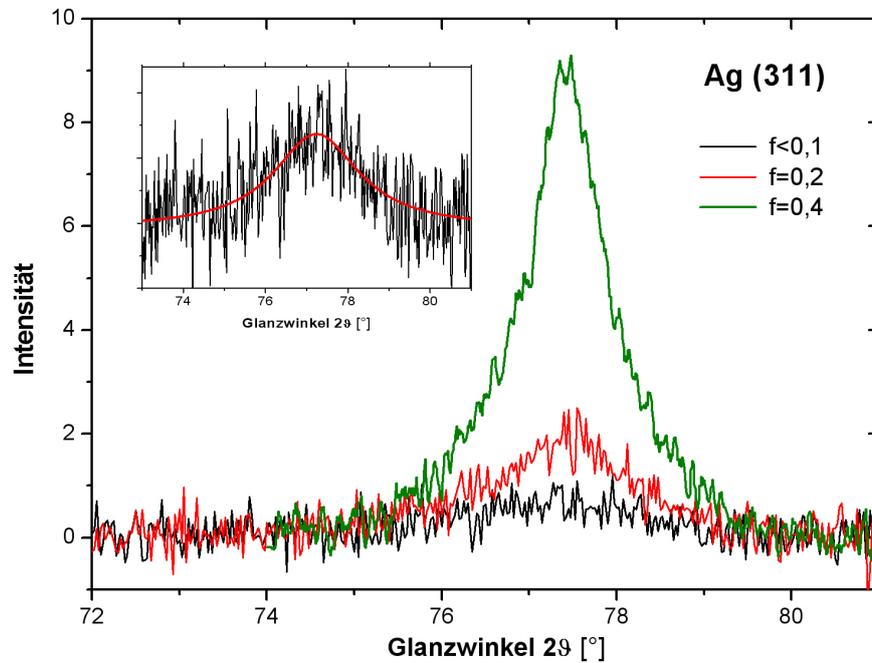


Abbildung 7.8: Vergleich des Silber(311)-Peaks bei verschiedenen Silberfüllfaktoren; im kleinen Bild die Lorentzianpassung des schwächsten Peaks

Tabelle 7.2: Aus XRD-Messungen gewonnene Daten

Probe	Lage des Ag(311)	FWHM	Clustergröße [nm]
Silberfolie	77,52°	0,89°	-
Füllfaktor $f \approx 0,4$	77,42°	1,16°	13,9
Füllfaktor $f \approx 0,2$	77,37°	1,98°	6,6
Füllfaktor $f < 0,1$	77,23°	2,50°	4,9

Dass eine gleiche Morphologie beim Abscheiden auch senkrecht zum Substrat gewährleistet ist, wird im Probenquerschnitt im TEM-Bild 7.9 deutlich. Die Morphologie bleibt über 450 nm unverändert. Strukturänderungen an der Kante sind Artefakte des Schneideprozesses zur Herstellung der TEM-Proben.

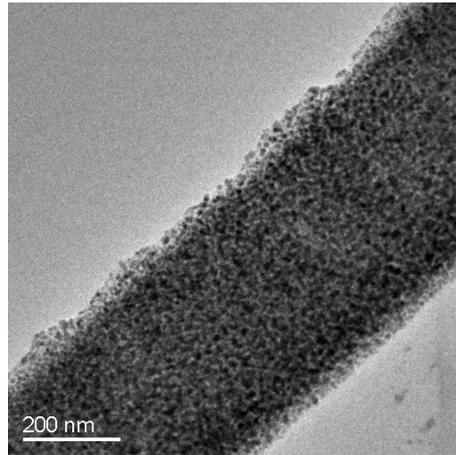


Abbildung 7.9: TEM-Querschnitt durch einen Polymer-Metall-Kompositfilm

7.3.3 Haftungseigenschaften der Kompositfilme

Für viele Anwendungen spielt die Haftung der abgeschiedenen Kompositsschichten auf einem Substrat eine wichtige Rolle beim Einsetzen des Materials in der Praxis. Um diese Haftung zu testen, wurden Kompositfilme (Schichtdicke 100 nm; $f \approx 0,20$) auf verschiedene Substrate aufgebracht. Das Haftungsverhalten auf Aluminiumfolie, Siliziumwafer, Objektträgern aus Glas, sowie Polypropylen- und Polycarbonatfolien wurde mit Hilfe eines sogenannten Tesatestes geprüft. Dazu wird ein Klebestreifen (Verwendetes „Tesaband“: #54108 von INTERTAPE) auf den abgeschiedenen Film aufgeklebt und wieder abgezogen. Anhand des Aussehens des auf dem Substrat verbliebenen Films wird die Haftung beurteilt und in 5 Klassen eingeteilt (1: Metallfilm bleibt komplett auf Polymer, 5: Metallfilm wird komplett abgelöst). Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes (Steuerung von Haftmechanismen in Verbundsystemen durch chemische Oberflächenfunktionalisierung im Atmosphärendruckplasma (Chemfunk)), an dem der Lehrstuhl für Materialverbunde beteiligt war, wurde unter anderem eine Korrelation zwi-

Tabelle 7.3: Vergleich zwischen Peeltest und Tesatest, getestet an Kupferfilmen auf Polystyrol

Abzugskraft Peeltest [N/m]	Haftung Tesatest
<20	5 ⇒ Film wird komplett abgelöst
55	4 ⇒ Filmteile bleiben stellenweise zurück
90	3 ⇒ Film löst sich teilweise in Streifen ab
150	2 ⇒ Film löst sich nur stellenweise ab
>170	1 ⇒ Film bleibt komplett auf Polymer

Tabelle 7.4: Ergebnisse des Tesatestes an PTFE-Silber-Komposit auf verschiedenen Substraten

Substrat	Haftung Tesatest
Aluminiumfolie	4
Siliziumwafer	2
Glas	1
Polypropylen	1
Polycarbonat	1

schen diesen qualitativen Klassen und den quantitativen Ergebnissen eines Peeltests gefunden. Diese Korrelation wurde anhand von Kupferfilmen auf mit Ionenstrahlung behandelten Polystyrolfilmen untersucht, kann aber auch auf andere Materialien übertragen werden. Die Herstellung und Untersuchung der dabei verwendeten Proben ist in einer anderen Doktorarbeit beschrieben [Zekonyte2005]. Die Korrelation zwischen Peeltest und Tesatest, sowie die optische Einschätzung der Schichten nach dem Tesatest sind in Tabelle 7.3 zu finden.

Die Ergebnisse des Tesatestes bei den durch Sputtern abgeschiedenen PTFE-Silber-Kompositen auf den verschiedenen Substraten ist in Tabelle 7.4 wiedergegeben. Die Haftung auf den Substraten erweist sich mit Ausnahme der Aluminiumfolie als sehr gut.

Diese Ergebnisse sagen jedoch nichts über eine Kratzfestigkeit der Komposite aus. Wird mit einem scharfen Gegenstand wie z.B. einer Pinzette über die Oberfläche gekratzt, löst sich der Film an dieser Stelle ab, jedoch nicht großflächig.

7.3.4 Optische Eigenschaften

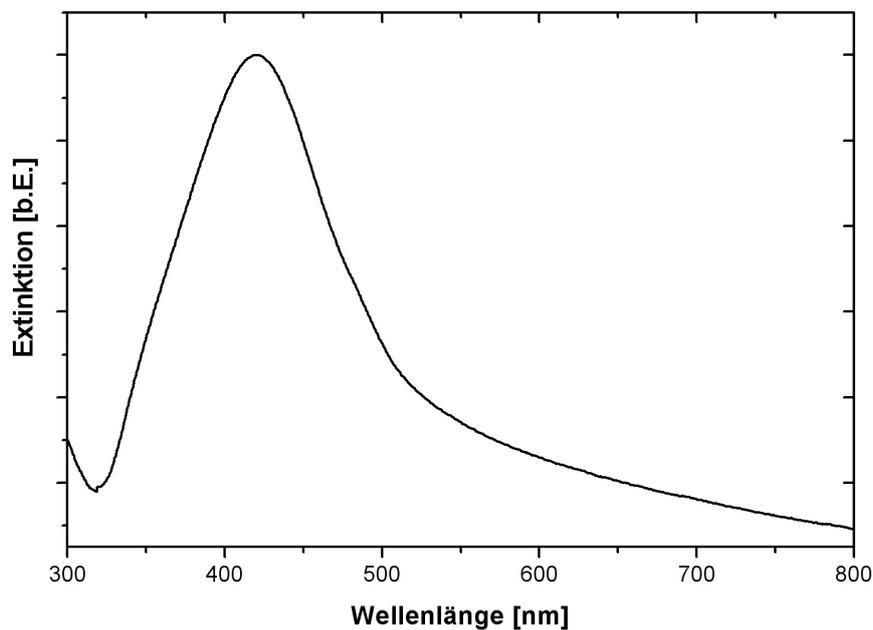


Abbildung 7.10: UV-Vis-Spektrum einer Silber-PTFE-Nanokompositprobe

Bei der Beschreibung der optischen Eigenschaften von in einer Polymermatrix eingebetteten Silbernanopartikeln interessiert zunächst einmal das Absorptionsverhalten dieser Materialien im sichtbaren Licht. Wie bereits vorher beschrieben, führen fein verteilte, nanoskopische Silbercluster aufgrund von Partikelplasmonen zur Lichtabsorption bei einer Resonanzfrequenz im sichtbaren Spektrum. Für einen niedrigen Füllfaktor ist in Abbildung 7.10 ein Beispiel für so eine Absorption wiedergegeben. Man erkennt einen Peak mit einem Maximum bei 405 nm. Die Energien der Resonanzfrequenzen kleiner, durch Vakuum ($\epsilon_{Matrix} = 1$) separierter Silbercluster liegt bei ungefähr 3,5 eV, wobei leichte Änderungen mit der Clustergröße möglich sind. Diese Energie entspricht einer Wellenlänge von ungefähr 350 nm [Kreibig1995]. Sind die Cluster von einer dielektrischen Matrix ($\epsilon_{Matrix} > 1$) umgeben, führt das zu einer Verringe-

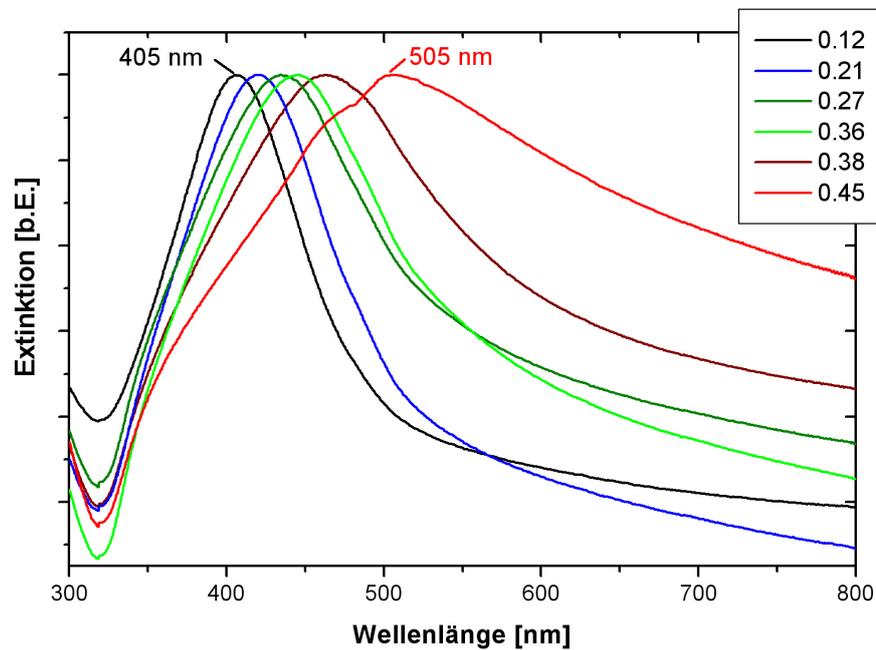


Abbildung 7.11: UV-Vis-Spektren von Nanokompositen mit verschiedenen Füllfaktoren

rung der Oberflächenladung und damit der Polarisierung auf der Clusteroberfläche aufgrund der teilweisen Kompensation durch die Polarisierung, die durch die Matrix verursacht wird. Die Verringerung der Oberflächenladung durch die Polymermatrix führt also zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz zu höheren Wellenlängen. Der Anstieg der Absorption bei 300 nm ist ein Resultat der Absorption der Polymermatrix selbst.

Resultierend aus der Absorption von Licht im blauen Wellenlängenbereich ergibt sich ein Farbeffekt beim Material. Sie haben, schon bei Schichtdicken von unter 50 nm, eine intensive gelbe Farbe.

Plasmonenresonanz in Abhängigkeit vom Füllfaktor

Die Änderung der Lage der Resonanzfrequenz durch Veränderung der Abscheideparameter zum Maßschneiden von Absorptionsbanden z.B. für die Anwendung als optische Filter wäre vorteilhaft. Zu diesem Zweck wurden dünne Kompositfilme mit unterschiedlichem Silbergehalt (von 12 bis annähernd 50 %) präpariert. Die UV-Vis-Spektren von sechs Proben unterschiedlicher Zusammensetzung sind in Abbildung 7.11 gezeigt. Die Intensitäten der Kurven wurden dabei zur besseren Vergleichbarkeit auf die Maxima normiert. Bei den Spek-

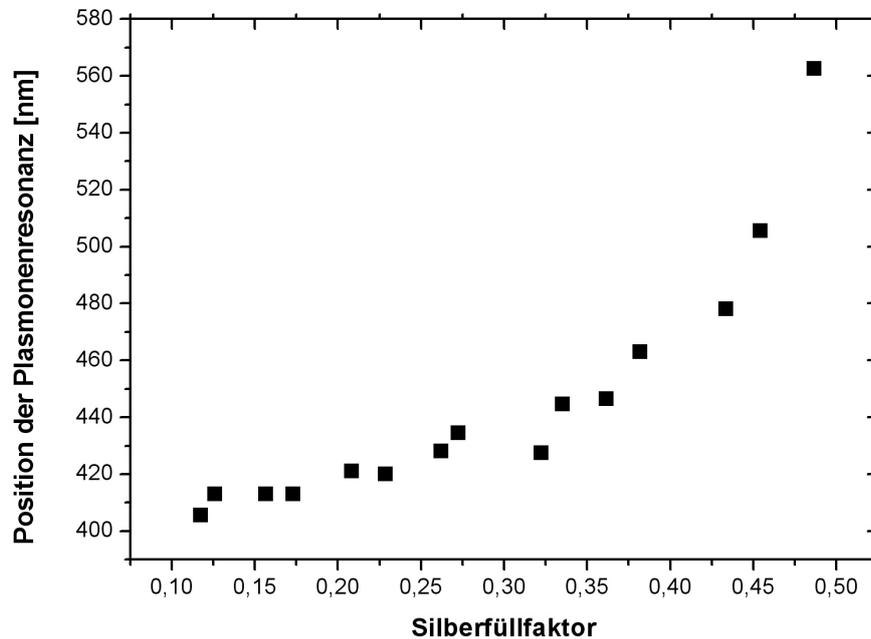


Abbildung 7.12: Verschiebung der Position der Plasmonenresonanzmaxima mit steigendem Silbergehalt

tren ist zum einen zu beobachten, dass die Plasmonenresonanz mit steigendem Füllfaktor einer Rotverschiebung unterliegt. Sie verschiebt sich von 405 nm bei niedrigen Füllfaktoren zu einem Wert von über 500 nm bei $f=0,45$. Diese Verschiebung wird nochmal in Abbildung 7.12 deutlich, in der die Resonanzmaxima gegen den Füllfaktor aufgetragen sind. Es wird ein Wert von 562,5 nm bei einem Füllfaktor von 48,7% erreicht. Der Anstieg der Wellenlänge nimmt dabei mit zunehmendem Füllfaktor zu.

Die andere Eigenschaft, die sich mit steigendem Füllfaktor ändert, ist die Peakbreite. Sie steigt mit dem Füllfaktor stark an. Ist der Plasmonenpeak bei $f=0,12$ noch relativ scharf, so zeigt der Peak für $f=0,45$ auch noch bei einer Wellenlänge von 800 nm eine relativ hohe Absorption.

Da die Polymermatrix in allen Proben dieselbe ist, gehen die Peakverschiebung und -verbreiterung auf die Morphologie der Silbercluster zurück. Zum einen führt eine steigende Partikelgröße (ab einer Clustergröße von ~ 5 nm) zu einer Rotverschiebung der Plasmonenresonanz [Kreibig1995]. Dieser Effekt führt aber nur zu einer Verschiebung der Wellenlänge von höchstens 15 nm, wenn man von einer Teilchenvergrößerung von 5 nm auf 15 nm ausgeht. Ung

beschreibt in seiner Arbeit [Ung2001] den Einfluss der Abstände zwischen Edelmetallpartikeln und findet für Goldpartikel eine Rotverschiebung von fast 150 nm, wenn er die Distanz zwischen den Clustern von 15 auf 0,5 nm verringert. Bei den PTFE-Silber-Kompositen liegt die Perkolation bei Silbergehalten, die den hier abgebildeten hohen Füllfaktoren entspricht (siehe Kapitel 7.3.5). Die Abstände zwischen den Clustern gehen also gegen Null, wenn denn die Cluster überhaupt noch voneinander getrennt sind. Wir erhalten strukturell eher Silbernetzwerke aus aneinandergereihten, sich berührenden Partikeln. Die Rotverschiebung kann also durch die sinkenden Abstände zwischen den Metallpartikeln erklärt werden.

Nach Kreibitz führt die Teilchenvergrößerung nicht nur zu einer Verschiebung der Plasmonenresonanz, sondern auch zur Peakverbreiterung. Diese bezieht sich bei ihm aber auf Partikel, die keine Größenverteilung aufweisen, d.h. für Partikel, die alle die gleiche Größe besitzen. Das trifft aber auf die präparierten PTFE-Silber-Komposite nicht zu, wie man in den TEM-Bildern erkennen kann. Mit zunehmendem Füllfaktor nimmt aber die Größe der Cluster und damit auch die Clustergrößenverteilung zu, so dass bei steigendem Füllfaktor auch das Spektrum an Clustergrößen zunimmt. Durch die Metallnetzwerke, die ab der Perkolationsschwelle entstehen, kommt es resultierend zu multiplen Resonanzen, wodurch der Peak verbreitert wird [Ung2001].

Brechungsindex/Ellipsometrie

An einer Silber-PTFE-Kompositprobe mit Silbergradienten wurden am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf Ellipsometermessungen durchgeführt, und auch die optischen und strukturellen Eigenschaften berechnet. Dabei wurden Reflexionswinkel von 50°, 60° und 70° verwendet. Aus den experimentell ermittelten Werten für ψ und Δ (siehe Kapitel 5.7) wurden der Realteil n des komplexen Brechungsindex \tilde{n} , also der Brechungsindex im klassischen Sinn, und der Imaginärteil κ , also der Absorptionskoeffizient, berechnet. Die berechneten optischen Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich für verschiedene Füllfaktoren sind in den Abbildungen 7.13 und 7.14 gezeigt. Dabei war der Silbergehalt am Messpunkt PTFE1 am höchsten (siehe auch Tabelle 7.5). n erfährt einen scharfen Anstieg bei den Wellenlängen, an denen es zur Plasmonenresonanz im Kompositmaterial kommt. Bei den gleichen Wellenlängen hat auch der Absorptionskoeffizient κ sein Maximum.

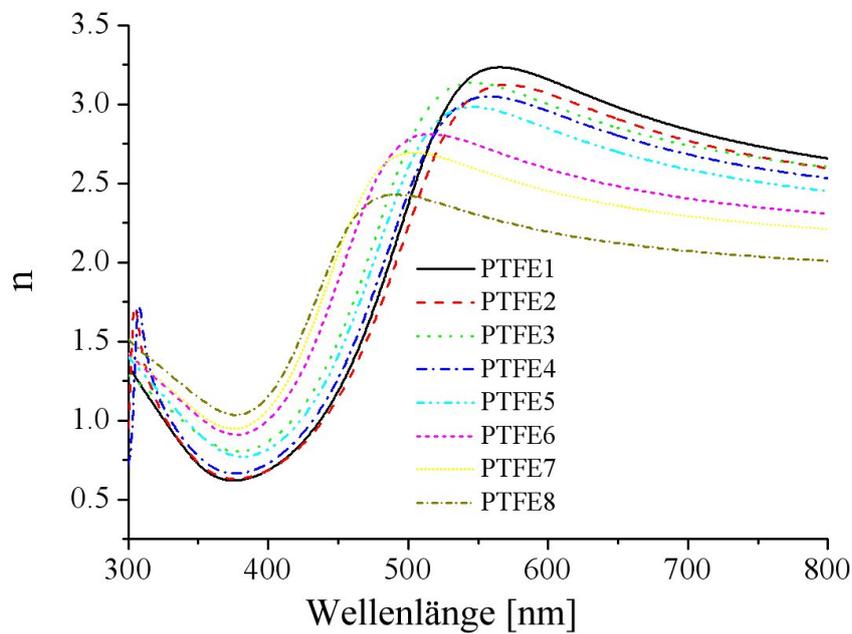


Abbildung 7.13: Der Realteil n des Brechungsindizes für verschiedene Komposite. Dabei hat PTFE1 den höchsten und PTFE8 den niedrigsten Silbergehalt (siehe Tab. 7.5/Messungen vom MPIE Düsseldorf).

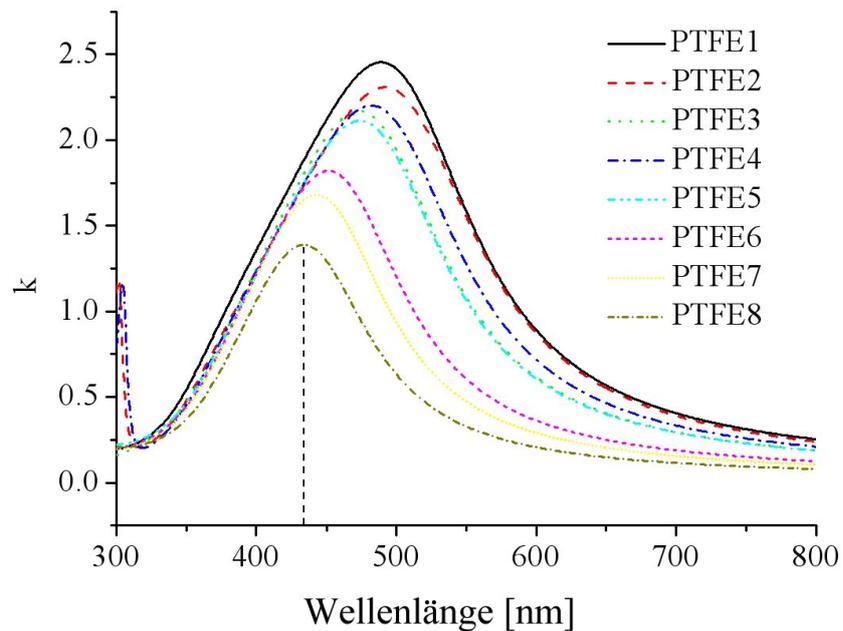


Abbildung 7.14: Der Imaginärteil κ des Brechungsindizes für verschiedene Komposite (Messungen vom MPIE Düsseldorf)

Tabelle 7.5: Vergleich der durch Profilometer- (PM) bzw. EDX-Messungen gewonnenen Probandaten im Vergleich zu den aus Ellipsometermessungen angepassten Werten (fit)

Probe	Dicke _{PM} [nm]	Dicke _{fit} [nm]	f _{EDX} [%]	f _{fit} [%]
PTFE1	130	174,38	40,9	45,2
PTFE2	145	167,98	34,0	43,0
PTFE3	149	170,31	31,4	46,4
PTFE4	154	167,49	28,7	43,6
PTFE5	158	164,88	26,7	40,8
PTFE6	162	172,12	25,2	38,6
PTFE7	166	178,76	23,7	35,8
PTFE8	192	197,50	18,9	28,4

Die Maxima verschieben sich mit steigendem Füllfaktor zu höheren Wellenlängen. Von Wellenlängen um 435 nm bei knapp 20 % Füllfaktor verschiebt sich das Maximum zu knapp 500 nm bei Füllfaktoren um 40 %. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen aus den UV-Vis-Messungen.

Gerade bei hohen Wellenlängen ist der Brechungsindex zum Teil sehr viel höher als der Brechungsindex des reinen Polymers.

Aus den gemessenen Werten und den ermittelten optischen Daten wurden mit Hilfe der Maxwell-Garnett-Theorie die Schichtdicke und der Füllfaktor berechnet. Die Ergebnisse aus diesen Berechnungen sind in Tabelle 7.5 zusammen mit den experimentell ermittelten Daten aus Profilometer- und EDX-Messungen dargestellt. Hierbei erkennt man eine deutliche Diskrepanz sowohl zwischen den ermittelten Daten für die Füllfaktoren als auch für die Schichtdicken besonders bei hohen Füllfaktoren. Gerade die nicht kontinuierlich sinkenden Füllfaktoren lassen auf die Probleme bei der Anpassung der Werte aus den Ellipsometerdaten schließen. Die Probleme resultieren aus der Verwendung der Maxwell-Garnett-Theorie zur Anpassung der Ergebnisse. Dieser Ansatz ist besonders gut für sehr geringe Metallanteile, versagt aber bei höheren Füllfaktoren, wie sie in den gemessenen Proben vorliegen.

Tabelle 7.6: Parameter der Multischichtenproben

Probe	Schichtdicke des PTFE [nm]	Schichtdicke des Komposits [nm]	Maximum λ_0 [nm]	Reflektorfarbe	n des Komposits
Refl1	140,8	135,2	820	rot	~1,6
Refl2	124,8	89,2	758	rot	~2,3
Refl3	88,8	87,2	572	grün	~1,9

Braggreflektor

Zur Realisierung von Braggreflektoren wurden Multischichtstrukturen abgeschieden. Dabei wurden abwechselnd Polymerschichten und Kompositschichten abgeschieden. Der Brechungsindex des gesputterten Polymers beträgt 1,374, wie in Kapitel 6.1.2 bereits erwähnt wurde. Der Brechungsindex des Komposits ist, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, abhängig vom Füllfaktor. Dieser kann aufgrund der hohen Gesamtschichtdicken und der Multilagenstruktur allerdings nicht direkt bestimmt werden, sondern muss über die Präparationsparameter und die am Schwingquarz gemessenen Abscheideraten bestimmt werden. Für den Reflektor *Refl2* (siehe Tab.7.6) wurden hohe Leistungen zum Sputtern des Silbers verwendet. Der Füllfaktor liegt hier deshalb im Bereich von 35 %. Bei den anderen beiden Proben liegt der Füllfaktor der Kompositschichten bei ca. 20 %. Die Parameter müssen bei der Präparation von Braggreflektoren über eine lange Zeit konstant und von einer Schicht zur nächsten reproduzierbar gehalten werden, da schon kleine Abweichungen in der Schichtdicke und Schwankungen im Brechungsindex einen Einfluss auf die in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Braggbedingungen haben.

Als erstes Experiment zum Testen der prinzipiellen Funktionsweise wurde ein Film mit vier Kompositschichten und vier Polymerschichten, also vier Doppelschichten, auf transparenter Polymerfolie präpariert. Das Substrat bzw. der Probenhalter wurden dabei nicht rotiert, so dass die Probe einen Schichtdicken- sowie einen Füllfaktorgradienten aufwies. Durch die Abscheidung auf Polymer konnte ein Querschnitt durch die Probe angefertigt werden. Ein TEM-Bild dieses Querschnitts ist in Abbildung 7.15 dargestellt. Durch schmale Blenden

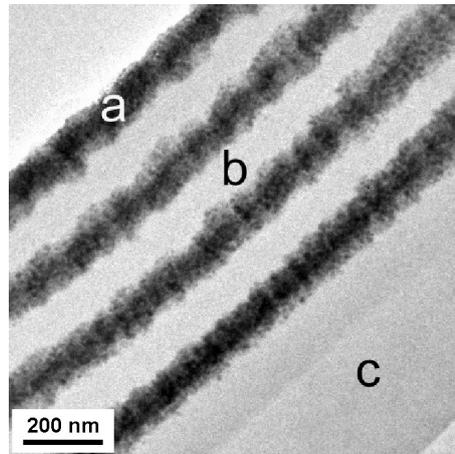


Abbildung 7.15: Querschnitt durch einen Bragg-Reflektor mit vier Doppelschichten (a: Kompositschicht, b: reines Polymer, c: Polymersubstrat)

wurden bei den UV-Vis-Messungen dann einzelne Streifen mit nahezu gleichen Braggbedingungen in Reflexionsstellung untersucht. Es ist im Spektrum in Abbildung 7.16 erkennbar, dass man für zwei ausgewählte Probenpositionen Reflexionsmaxima an verschiedenen Wellenlängen und mit unterschiedlichen Reflexionsvermögen erhält. An einer Position erhalten wir also schon durch vier Doppelschichten und trotz der durch den Gradienten und das flexible Substrat relativ ungenau eingestellten Parameter eine Reflexion von über 35%. Durch definierte, großflächige Schichten sollte eine Verbesserung dieses Reflexionsvermögens erreicht werden. Daher wurden Schichten bei rotierendem Probenhalter auf Glassubstrate abgeschieden. Zwei Spektren sind in Abbildung 7.17 abgebildet, die Parameter von drei Schichten sind in Tabelle 7.6 wiedergegeben. Da die Brechungsindizes der Kompositproben nicht genau bekannt waren, wurde zur Herstellung erst einmal ein Wert von $n=2$ angenommen. Dieser Wert ist bei Wellenlängen im sichtbaren Bereich ein guter Mittelwert, wie aus den Ellipsometermessungen am MPIE hervorgeht. Da die genauen Schichtdicken bekannt sind, kann über Formel 3.21 und die Position des Maximums λ_0 ein Brechungsindex für die Kompositproben berechnet werden.

Man erhält bereits bei nur fünf bzw. sechs Doppelschichten mit gut definierten Strukturen Braggreflektoren mit Reflektivitäten über achtzig Prozent. Je nach strukturellem Aufbau können die Reflexionsmaxima zu verschiedenen Wellenlängen verschoben werden.

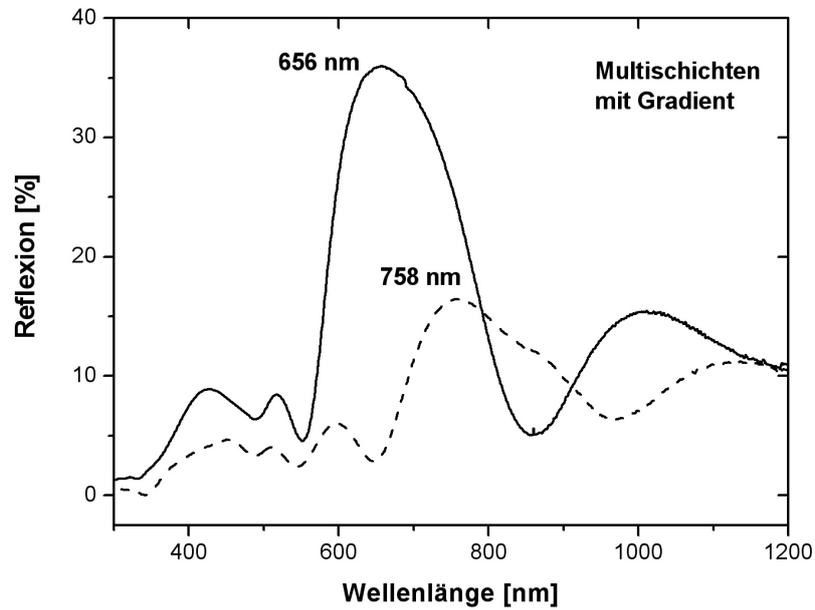


Abbildung 7.16: Reflexionsspektren an zwei Positionen einer Multischichtenprobe mit Dicken- und Füllfaktorgradient

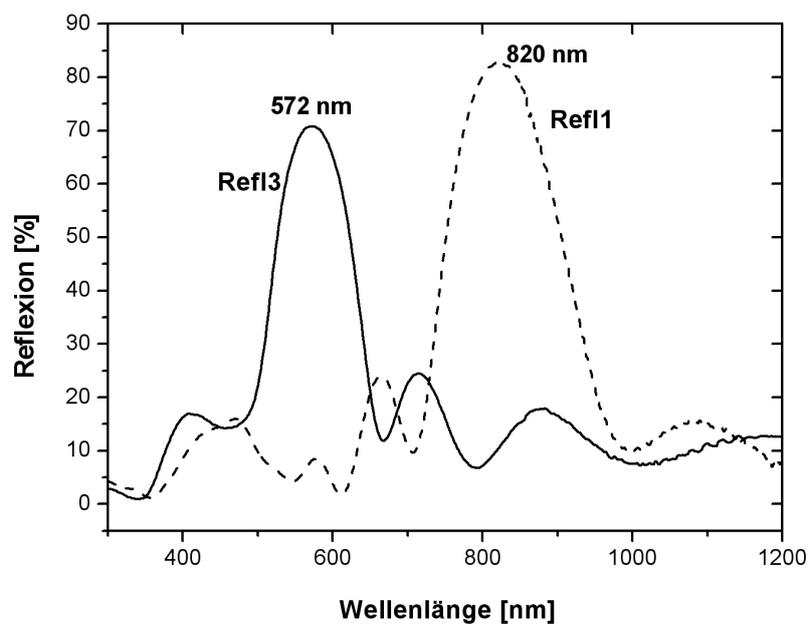


Abbildung 7.17: Reflexionsspektren von Braggreflektoren mit unterschiedlichem Aufbau (siehe Text)

7.3.5 Elektrische Eigenschaften

Die Lokalisierung der Perkolationschwelle und die elektrischen Eigenschaften des Materials in dieser Region wurden durch Messung des spezifischen Widerstandes untersucht. Diese Messungen sowie Untersuchungen des elektrischen Durchschlagverhaltens und der dielektrischen Konstanten bei steigendem Füllfaktor wurden mit relativ einfachen Mitteln durchgeführt, bereiten dadurch aber weitere Arbeiten an Kompositen am Lehrstuhl für Materialverbunde vor. So sollen in weiterführenden Arbeiten die elektrischen Eigenschaften an der Perkolationschwelle bei Änderungen der Matrix z.B. durch Einfluss von Lösungsmitteln untersucht werden.

Spezifischer Widerstand

Bei der Abscheidung aus zwei unabhängigen Sputterquellen erhält man bei einem fixierten Substrat einen Kompositfilm mit einem Schichtdicken- aber vor allen Dingen auch Füllfaktorgradienten. So lässt sich durch einen Abscheidvorgang eine Probe mit sich kontinuierlich änderndem Füllgrad präparieren. So konnte die Änderung des Widerstandes R und, nach Einbeziehung der Schichtdicke des Kompositfilms über die Gleichung

$$\rho = R \frac{A}{d}, \quad (7.1)$$

der spezifische Widerstand ρ bestimmt werden. A ist dabei die Querschnittsfläche durch die Probe, durch die der Strom fließt, zusammengesetzt aus der Probendicke und der Elektroden- bzw. Kontaktlänge. d ist der Abstand der Kontakte. Gemessen wird ein Strom, der über das Ohmsche Gesetz in einen Widerstand umgerechnet wurde. Durch diese Messung erhält man den Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit vom Füllfaktor, wiedergegeben in Abbildung 7.18.

Man erkennt deutlich bei niedrigen Füllfaktoren einen Bereich mit sehr hohen Widerständen im Bereich von $10 \text{ M}\Omega\text{cm}$. Diesem Bereich folgt ab $f \approx 0,33$ ein Übergangsbereich, in dem der Widerstand um mehrere Größenordnungen abfällt. Bei $f \approx 0,37$ erreicht er einen Wert bei $100 \text{ m}\Omega\text{cm}$ und fällt zu größeren Füllfaktoren weiter bis unter einen Wert von $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ ab. Der Übergangsbereich ist also klar als Perkolationsbereich einzuordnen. Diese Messungen wurden bei einer Spannung von 9 V durchgeführt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass

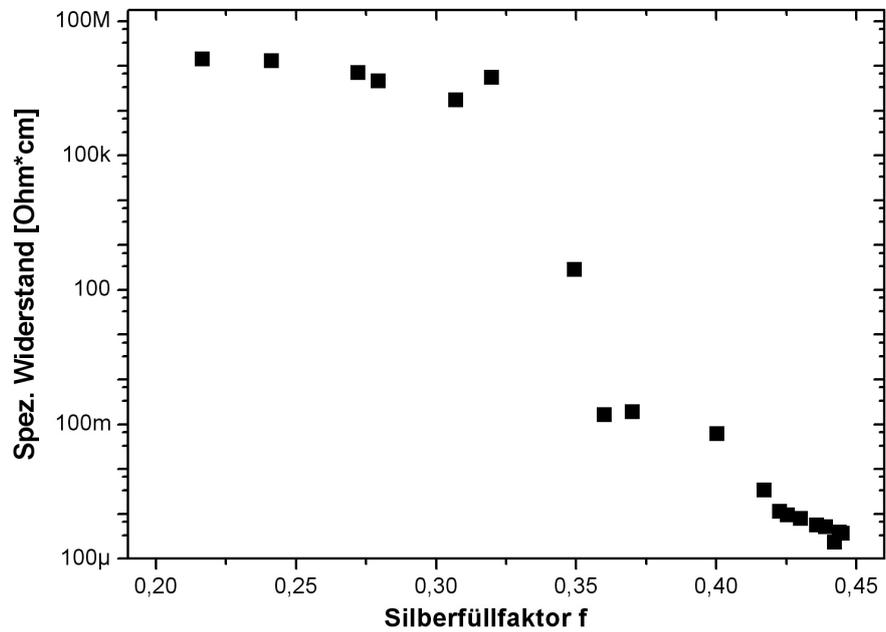


Abbildung 7.18: Änderung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit vom Füllfaktor

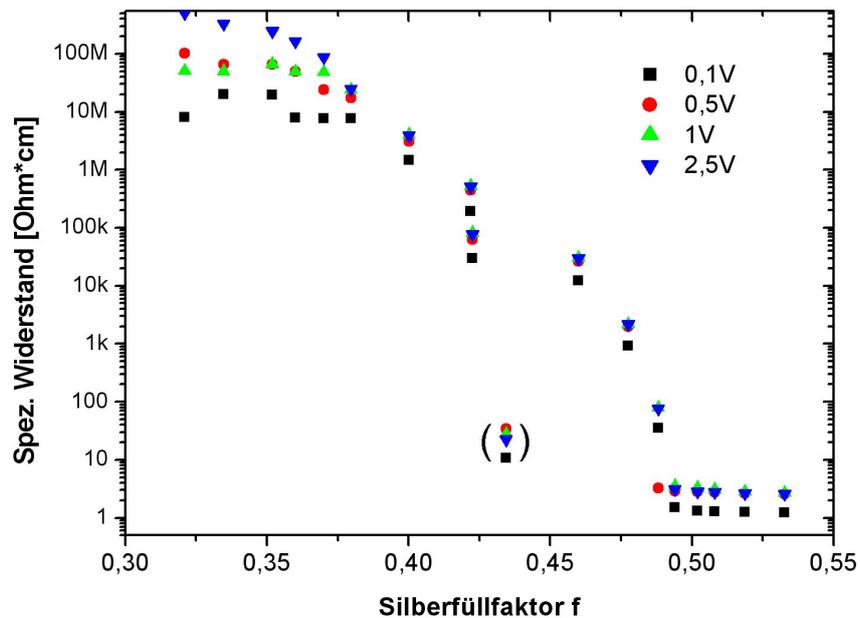


Abbildung 7.19: Änderung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit vom Füllfaktor bei verschiedenen Spannungen

die relativ hohe Spannung einen Einfluss auf den Widerstandsabfall hat, in dem Durchschläge oder Leitungspfade im Kompositmaterial induziert werden. Es wurden deshalb Messungen mit neuen Proben bei verschiedenen Spannungen (0,1 - 2,5 V) durchgeführt, angefangen mit der kleinsten, um etwaige Schädigungen auszuschließen. Es wurde jetzt der in Abbildung 5.4b gezeigte Probenaufbau verwendet. Auch hier ist ein Abfall des spezifischen Widerstandes zu erkennen, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen den angelegten Spannungen zu erkennen sind. Der Abfall von einem Wert $10 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ beginnt allerdings im Gegensatz zur 9 V-Spannung erst bei $f \approx 0,37$. Werte um $1 \Omega/\text{cm}$ werden erst ab $f \approx 0,47$ erreicht. Die Konstanz bei höheren Füllfaktorwerten ist ebenso wie die Unterschiede zwischen den verschiedenen Spannungen bei niedrigen Füllfaktorwerten auf den begrenzten Messbereich bei diesem Aufbau zurückzuführen. Der niedrige Wert des Widerstandes bei $f \approx 0,43$ ist offensichtlich auf einen strukturellen Fehler zurückzuführen, da er für alle Spannungen vom Verhalten der übrigen Probe abweicht. Dadurch wird aber auch die gute Reproduzierbarkeit der Messungen deutlich.

Der ermittelte Bereich für die Perkolation liegt etwas über dem theoretischen Wert von 29 %, der durch geometrische Betrachtungen in anderen Arbeiten ermittelt wurde. Die Änderung zu höheren Werten kann durch die vom idealen, geometrischen Fall abweichende Morphologie, genauer gesagt durch die Clustergrößenverteilung, begründet werden. Die gefundenen Werte reihen sich aber gut ein in die Ergebnisse anderer experimenteller Arbeiten. In Arbeiten mit Gold in einer Teflon AF- bzw. Poly- α -Methylstyrol-Matrix wurde z.B. eine Perkolationsschwelle von $f \approx 0,43$ bzw. $f \approx 0,20$ gefunden. Diese Nanokomposite wurden durch Co-Verdampfungsprozesse abgeschieden [Takele2005].

Die Werte für den spezifischen Widerstand liegen mit $10 \text{ M}\Omega\text{cm}$ bei niedrigen Füllfaktoren $f \approx 0,2 - 0,3$ immer noch einige Größenordnungen unter den Werten, die reine Polymere (PTFE: $10^{18} \Omega\text{cm}$) oder auch reine Plasmapolymere ($2 \cdot 10^{16} \Omega\text{cm}$ [Biederman1981]) haben, so dass ein weiterer kontinuierlicher aber nicht so scharfer Anstieg zum reinen Polymer zu erwarten ist.

Das Verhalten der Komposite bei niedrigen Füllfaktoren im Bezug auf die elektrischen Eigenschaften kann noch dadurch verdeutlicht werden, dass man die Proben einer Temperaturänderung aussetzt. Bei niedrigen Silbergehalten, also mit isolierten Clustern, erwartet man

bei einer Temperaturerhöhung eine Steigerung der Leitfähigkeit aufgrund thermisch aktivierter Tunnelprozesse. Dazu wurde eine Probe mit Kompositmaterial zwischen parallelen Kontakten auf annähernd $100\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt, während der Widerstand gemessen wurde. Der Verlauf der Messung ist in Abbildung 7.20 gezeigt. Man erkennt bei sehr hohen Widerständen einen kontinuierlichen Abfall von über $600\text{ G}\Omega$ auf fast $400\text{ G}\Omega$. Beim Abkühlen nimmt der Widerstand wieder zu, und zwar mit über $800\text{ G}\Omega$ zu höheren Werten als den Ausgangswerten bei Raumtemperatur. Das irreversible Verhalten beim Abkühlen lässt sich auf Strukturbeschädigungen, z.B. Risse im Material und in den Kontakten zurückführen, die insgesamt zu einer verminderten Leitfähigkeit, also zu einem Steigen des Widerstandes führen. Trägt man die Aufheizkurve in einer Arrheniusauftragung logarithmisch gegen die reziproke Temperatur auf, so kann man nach Gleichung 3.5 die Aktivierungsenergie der Tunnelprozesse aus der Steigung der sich ergebenden Geraden ermitteln. Man erhält dann für die Aktivierungsenergie einen Wert von $\delta E = 0,0229\text{ eV}$. Partikel mit Größen von $R > 5\text{ nm}$ haben den Gleichungen 3.3 und 3.4 zu Folge Aktivierungsenergien von $\delta E < 0,1\text{ eV}$, wobei die Aktivierungsenergien mit steigender Partikelgröße oder sinkendem Abstand kleiner werden [Heilmann2003]. In der hier untersuchten Probe mit sehr hohen Widerständen liegt ein geringer Füllfaktor von ca. 12% vor. Die Cluster sind also größer als 5 nm (vergleiche XRD-Messungen Tab. 7.2), was zu der ermittelten Aktivierungsenergie passt.

Verwendet man als Substrat Polymer anstelle von Glas so erhält man einen anderen Verlauf des Widerstandes bei einer Temperaturänderung, dargestellt in Abbildung 7.21. Die Widerstände steigen mit zunehmender Temperatur, bei der dargestellten Probe von $0,5$ auf $11\text{ G}\Omega$. Bei diesem Probenaufbau dehnt sich das Substrat mit der Temperatur aus (linearer Ausdehnungskoeffizient für Polypropylen $100\text{-}180 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$). Wenn man davon ausgeht, dass man die Substratausdehnung beim Glas vernachlässigen kann, ergibt sich dadurch ein starker Unterschied in der Behandlung der Proben. Bei der Ausdehnung des Substrates wird auch das Komposit gedehnt, was bedeutet, dass sich die Abstände zwischen den Silberclustern vergrößern. Dadurch wird die Möglichkeit für Tunnelprozesse zwischen den Clustern behindert und die Leitfähigkeit sinkt. Natürlich vergrößert sich bei dieser Behandlung der Probe auch der Abstand der Kontakte zueinander. Der daraus resultierende Anstieg des Wi-

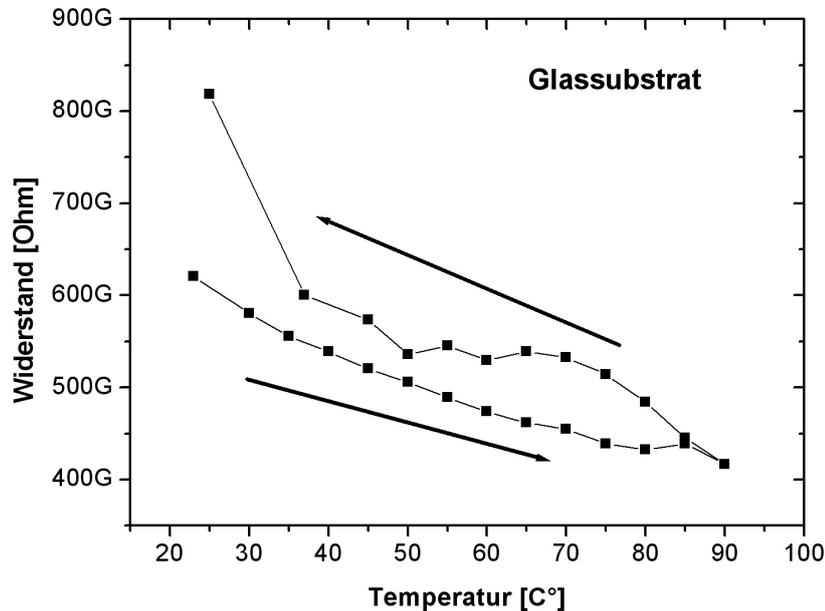


Abbildung 7.20: Verhalten des Widerstandes eines Polymer-Metall-Nanokomposites auf Glassubstrat bei Temperaturänderung (Die Pfeile zeigen die Richtung beim Aufheiz- und Abkühlprozess.)

derstandes kann aber nicht für einen Anstieg um das Zwanzigfache verantwortlich sein. Auch im Fall des Polymersubstrates kehrt der Widerstand nach dem Abkühlen nicht wieder auf den Ursprungswert zurück. Auch hier können strukturelle Änderungen dafür verantwortlich gemacht werden.

Das elektrische Verhalten der durch Sputterabscheidung präparierten Silber-PTFE-Komposite entspricht also dem erwarteten und in anderen Artikeln für andere Materialien beschriebenen Verhalten [Biederman2000a, Perrin1986, Kalyon2002]. Es können die unterschiedlichen Regionen elektrischen Verhaltens bei Silber-PTFE-Kompositen wiedergefunden werden. Dabei läßt sich eine Perkolationschwelle abhängig von der angelegten Spannung bei $f \approx 0,35$ bzw. $f \approx 0,40$ lokalisieren.

Dielektrische Konstante

Zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten wurden dünne Schichten (Dicke ~ 500 nm) mit einem Silbergradienten abgeschieden und ein Probenaufbau mit einer großen Anzahl von

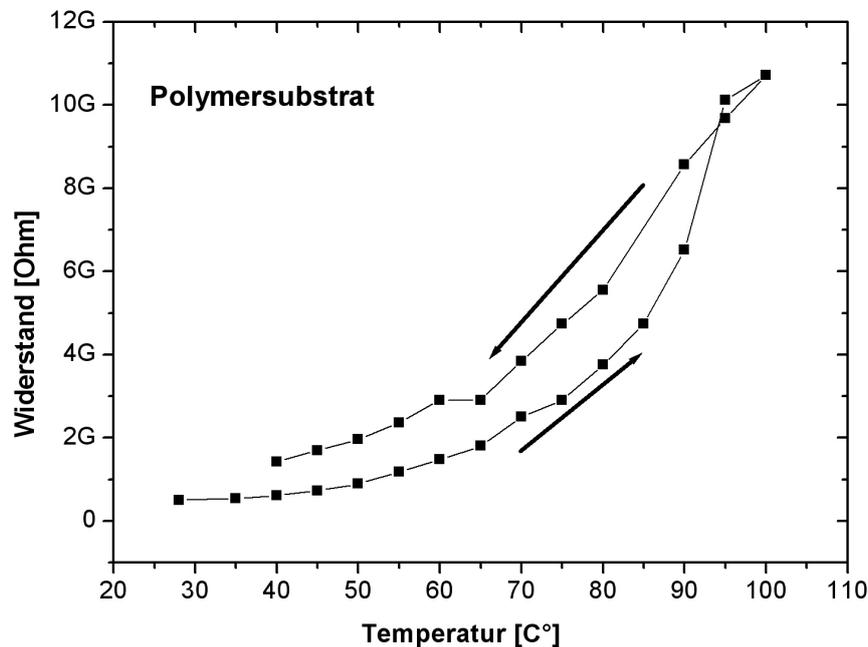


Abbildung 7.21: Verhalten des Widerstandes eines Polymer-Metall-Nanokomposites auf Polymersubstrat bei Temperaturänderung (Die Pfeile zeigen die Richtung beim Aufheiz- und Abkühlprozess.)

Silberkontakten wie in Abbildung 5.3 beschrieben verwendet. So erhielt man jeweils zehn Kontakte pro Füllgrad. Die Anzahl der beschädigten Kontakte (beschrieben in Kapitel 5.8) nahm dabei mit steigendem Füllfaktor zu, bis ab etwa $f \approx 0,25$ nur noch relativ kleine, ohmsche Widerstände anstatt hoher Kapazitäten gemessen werden konnten. Natürlich soll sich dieses Verhalten ab der Perkolation einstellen, wenn Leitungspfade aus Silber durch das Material vorhanden sind. Theoretisch soll die dielektrische Konstante zur Perkolationsschwelle hin ansteigen und bei $p = p_c$ einen unendlichen Wert annehmen. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist die Perkolationsschwelle aber noch nicht bei $f = 0,25$ erreicht. Da auch beim reinen Polymer diese Kurzschlüsse bei einer großen Anzahl der Kontakte auftraten, wird der Prozess, der zur Möglichkeit des Stromdurchflusses führt, durch höhere Füllgrade unterstützt. Die gemessenen Kapazitäten lagen im Bereich von 50 pF. Die Messungen wurden bei einer Frequenz von $\omega = 100$ kHz durchgeführt.

Bis zum Füllgrad $f = 0,25$ steigt der gemessene Wert an, wie in der Theorie vorhergesagt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.22 inklusive des ermittelten Wertes für reines PTFE dar-

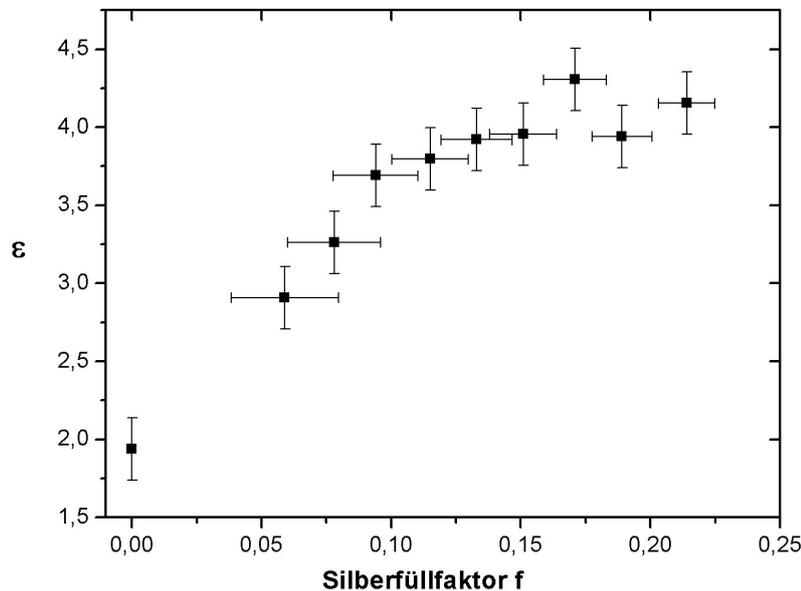


Abbildung 7.22: Änderung der dielektrischen Konstanten in Abhängigkeit vom Füllfaktor

gestellt. Die Dielektrizitätskonstante steigt von 1,88 für reines PTFE auf Werte von fast 4,5 an bei Füllfaktoren um zwanzig Prozent. Hier kommt es jedoch zu einer Sättigung, obwohl man annehmen muss, dass die Werte zu höheren Füllfaktoren sogar noch schneller ansteigen. Die Phasenverschiebung lag für niedrige Füllfaktoren bei Winkeln nahe 90° ($\varphi < -88^\circ$), so dass der Verlustfaktor bei $\tan\delta < 0,04$ lag. In diesem Bereich kann also ein praktisch idealer Kondensator vorausgesetzt werden. Bei höheren Füllfaktoren steigt die Phasenverschiebung langsam an bis sie einen Wert von fast $\varphi = -70^\circ$ bei den höchsten gemessenen Füllfaktoren erreicht. Durch die erhöhte Anzahl von Clustern im Material ergeben sich Leckströme, die zu einem geringeren Ohmschen Widerstand durch die Schicht führen. Das äußert sich in einer Dielektrizitätskonstanten, die gegenüber den theoretisch zu erwartenden Werten niedrigere Werte aufweist. Bei noch höheren Werten für die dielektrische Konstante kam es zu Kurzschlüssen.

Um das Durchschlagsverhalten der Nanokomposite näher zu untersuchen, wurden an die selben Proben, die auch zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten benutzt wurden, steigende Spannungen angelegt. Dazu wurden nur einige Kontakte ausgewählt, um nicht alle dieser

Proben zu zerstören. Aus den Werten bei gleichen Füllfaktoren wurden die Mittelwerte der Spannungen genommen, bei denen keine konstante Kapazität mehr gemessen werden konnte, und der Winkel φ der Phasenverschiebung von 90° auf 0° wechselte, also nur noch relativ kleine, ohmsche Widerstände gemessen wurden. Bezogen auf die unterschiedliche Dicke des Dünnsfilms bei verschiedenen Füllfaktoren wurde die Durchschlagfeldstärke in kV/mm berechnet. Der Verlauf ist in Abbildung 7.23 dargestellt. Die Feldstärke sinkt mit zunehmendem Silbergehalt von 5,8 kV/mm auf 2,6 kV/mm bei $f > 0,2$. Dieses Verhalten passt sehr gut zu den theoretischen Vorhersagen, wodurch die Cluster die lokale Feldstärke verstärken und so zu Perkolationspfaden schon vor der eigentlichen Perkolationsschwelle führen [Gusev2003]. Auch bei diesen Proben konnten keine höheren Füllgrade untersucht werden, da ab diesen Werten schon ohne Anlegen einer Vorspannung ohmsche Widerstände gemessen wurden. Dasselbe Verfahren wurde auch beim reinen, gesputterten PTFE angewandt. Hier reichten aber angelegte Spannungen von 10 V nicht aus, einen Durchschlag herbeizuführen. Die Durchschlagfeldstärke für dieses Material liegt deshalb mindestens bei 17 kV/mm, der wirklich Wert liegt vermutlich aber wesentlich höher. Biederman erhielt für gesputtertes PTFE ähnliche Werte (170 kV/mm [Biederman1981]) wie für das Ausgangsmaterial (50-170 kV/mm nach Angaben der Lieferfirma Goodfellow).

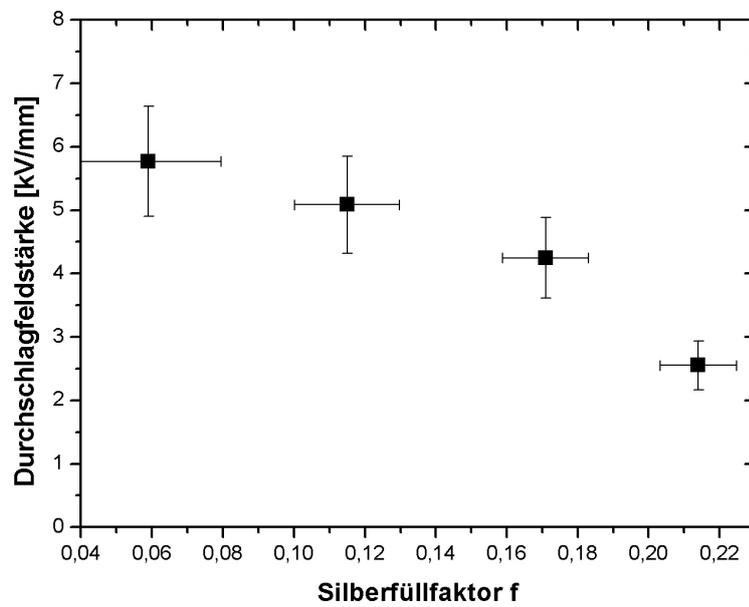


Abbildung 7.23: Änderung der Durchschlagfeldstärke in Abhängigkeit vom Füllfaktor

Kapitel 8

Anwendungen der gesputterten Polymer-/Kompositfilme

In Kooperation mit anderen Instituten bzw. Universitäten entstanden Projekte, die die Vielseitigkeit der gesputterten Polymere und Komposite verdeutlichen. Die anwendungsorientierten Arbeiten, zu denen auch Artikel veröffentlicht wurden, sollen in diesem Kapitel beschrieben werden [Zaporojtchenko2006, Hassel2006, Pannemann2005].

8.1 Antibakterielle Eigenschaften

Silber ist schon seit langem für seine antibakteriellen Eigenschaften in der Medizin bekannt. Auch infolge der vermehrten Immunität von Bakterienstämmen gegen Antibiotika besteht Bedarf an weiteren Möglichkeiten zur Desinfektion z.B. in Krankenhäusern, aber auch zur Vermeidung des Wachstums von Krankheitserregern an Nahrungsmitteln. Silber kann deswegen auch in der Nahrungsmittelverpackung Verwendung finden. Es wird u.a. schon im Inneren von Kühlschränken und bei Heftplastern angewendet. Dabei wirkt Silber nicht nur gegen Bakterien sondern auch gegen Pilze und Viren, in dem es auf verschiedene Weise auf die Zelle einwirkt. So hemmt es den Elektronentransport in den Zellen der Keime oder verhindert die Replikation der DNA [Morrison2006]. Bereits entwickelte Beschichtungen, die Silbersalze oder durch Ionenstrahlimplantation metallisches Silber enthalten, zeigen Komplikationen. So zeigen die Materialien widersprüchliche oder sogar enttäuschende Resultate,

oder die Silberverbindungen sind schnell inaktiv.

Die durch das in dieser Arbeit beschriebene Co-Sputter-Verfahren präparierten Proben wurden am Institut für Infektionsmedizin der CAU Kiel bei Prof. Podschun auf ihre antibakteriellen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden zwei Verfahren angewandt, die in der Literatur beschrieben sind. Zum einen wurden Proben (8 mm x 8 mm, auf Polycarbonat oder Silizium) mit der beschichteten Seite nach unten auf einer Agarplatte platziert, die vorher mit einem Stamm der Bakterien *Staphylococcus aureus* geimpft worden war (*Serial plate transfer test (SPTT)*) [Furno2004]. Silberionen, die aus dem Komposit freigesetzt wurden, konnten dann in das Agar eindiffundieren. Nach einer Inkubation über Nacht bei 37°C war dann eine Zone um die Probe erkennbar, wo das Wachstum der Bakterien unterdrückt wurde, der sogenannte Hemmhof. Der Durchmesser dieses Hemmhofes ist abhängig von der Menge der freigesetzten Silberionen. Ein Beispiel für so einen Hemmhof ist in Abbildung 8.1 gezeigt. Die zweite angewendete Methode untersucht das Keimwachstum auf einer beschichteten Oberfläche [Bechert2006]. Dazu wurden Proben verwendet, die beidseitig mit Silber-PTFE-Nanokomposit beschichtet wurde, so dass die Bakterien nur die Möglichkeit hatten, auf diesem Material zu wachsen und nicht etwa auf dem Substrat. Die Polycarbonatsubstrate wurden dazu an Metallwinkel geklebt und senkrecht zur Probenhalterebene gehängt. Durch Rotation des Probenhalters wurde gewährleistet, dass sogar die Substratkanten beschichtet wurden. Diese Proben wurden den Bakterien *S. aureus* ausgesetzt, die dann für eine Stunde auf der Oberfläche wachsen konnten. Nur unzureichend oder gar nicht an die Probenoberfläche angelagerte Bakterien wurden nach Ablauf dieser Zeit in mehreren Schritten von der Probe abgewaschen. Auch diese Proben werden einer Inkubation über Nacht bei 37°C unterzogen, und danach in verschiedenen zeitlichen Abständen die Bakterienkonzentration bestimmt. Der Versuchsaufbau geht dabei davon aus, dass auf einer Probe ohne antibakterieller Wirkung mehr Tochterzellen entstehen als auf den silberhaltigen Proben.

Gleichzeitig zu den am Institut für Infektionsmedizin angewandten Methoden wurde die Freisetzung von Silber aus den Kompositproben mit Hilfe von XPS-Messungen untersucht. Die Proben wurden dazu für eine bestimmte Zeit in 2 ml deionisiertem Wasser eingetaucht. Dieser Vorgang wurde mehrere Male wiederholt. 0,1 ml der Wasserlösungen, die der Probe ausgesetzt waren, wurden auf saubere Aluminiumfolie verbracht, wo die Flüssigkeit bei

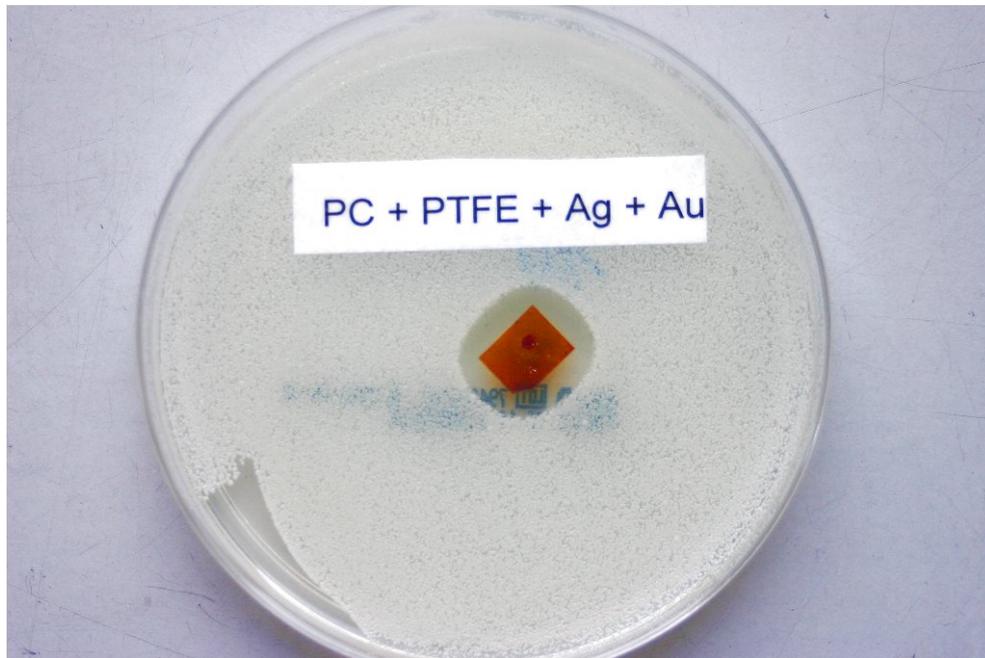


Abbildung 8.1: Beispiel eines durch freigesetztes Silber gehemmtes Wachstum erkennbar an einem Hemmhof rund um die Probe (Polycarbonatsubstrat beschichtet mit Silber-PTFE-Komposit und Gold)

100 °C verdampft wurde. Die verbleibende Silberkonzentration auf der Aluminiumfolie wurde in der XPS gemessen. Zur Kalibrierung dienten Silbernitratlösungen verschiedener Molarität.

Diese Untersuchungsmethoden wurden auf Komposite mit verschiedenen Füllfaktoren angewendet. Zusätzlich dazu wurden Kompositproben präpariert, die zu dem Silber in der Polymermatrix noch Gold auf der Oberfläche aufwiesen. Dieses Gold wurde nachträglich mittels Funkenerosion auf die Kompositoberflächen aufgebracht, um mit dem Silber ein galvanisches Element zu bilden und so eine verbesserte Freisetzung des Silbers zu gewährleisten. Tatsächlich steigt die Freisetzung des Silbers durch das zusätzliche Gold an der Oberfläche, sodass man eine Konzentrationssteigerung mit der XPS messen kann.

Die Ergebnisse aus den Hemmhofuntersuchungen sind in Abbildung 8.2 gezeigt. Dabei wird deutlich, dass die Größe des Hemmhof bei einem Füllfaktor zwischen 15 und 30% nicht vom Füllfaktor abhängt. Dagegen ist bei Füllgraden oberhalb der Perkolation die Größe des Hemmhofes reduziert, was mit den Beobachtungen der verminderten Ag-Freisetzung

Tabelle 8.1: Silberfreisetzung aus 100 nm-Kompositschichten mit verschiedenen Füllfaktoren

Probenzusammensetzung	Silberfreisetzung [$10^{12}/\text{cm}^2\text{day}$]
Ag(15%)	3
Ag(45%)	2
Ag(15%) + Au(1%)	25

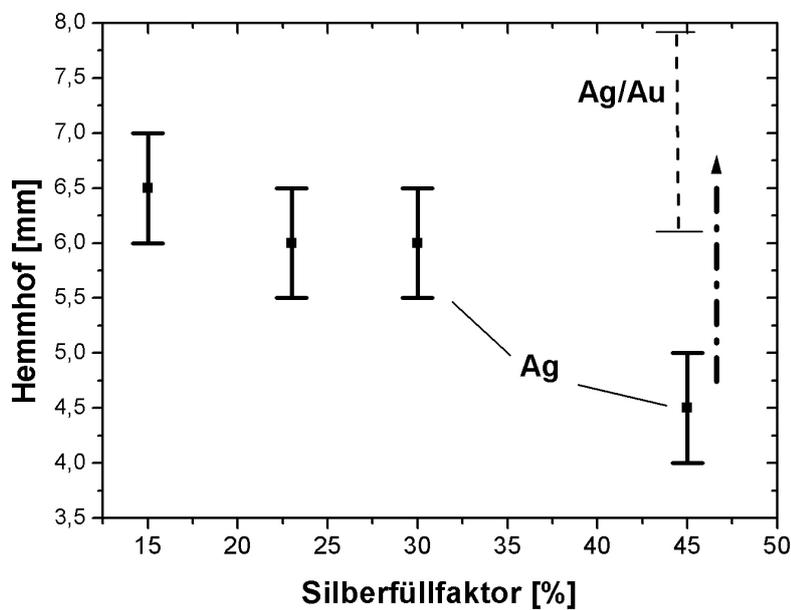


Abbildung 8.2: Abhängigkeit der Größe des Hemmhofs vom Silberfüllfaktor und Anstieg durch Verwendung von zusätzlichem Gold auf der Kompositoberfläche

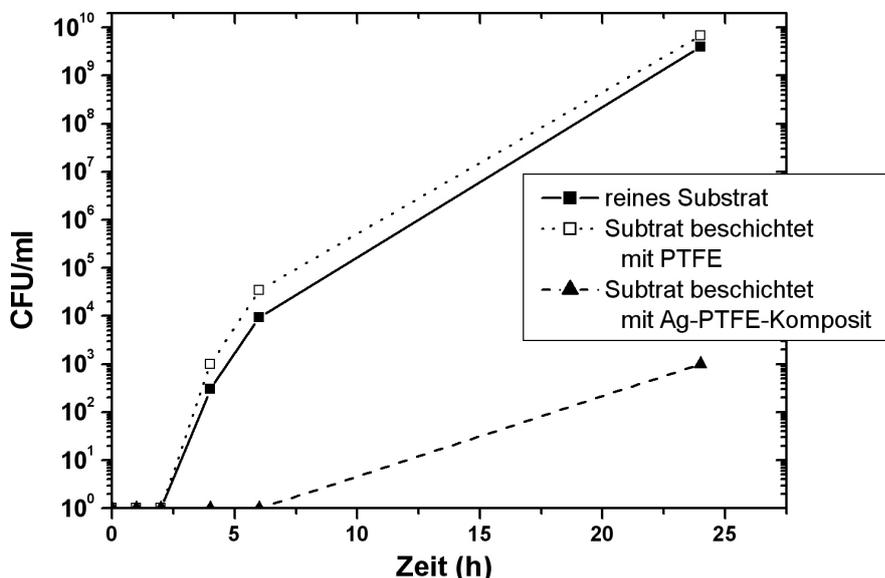


Abbildung 8.3: Anzahl der Bakterienkolonien bei Wachstum auf verschiedenen Oberflächen

durch die XPS-Messungen übereinstimmt. Es scheint, dass die Ag-Freisetzung durch eine verringerte Gesamtoberfläche der perkolierten Partikel behindert wird. Beim Zusatz von Gold an der Oberfläche vergrößert sich der Hemmhof signifikant, was mit der vergrößerten Silberfreisetzung korreliert.

Das Wachstum der Bakterien auf der Oberfläche mit der Zeit untersucht mit Hilfe der Methode von Bechert ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Die Einheit CFU/ml verweist dabei auf die ausgezählten Bakterienkolonien (*Colony forming units*). Hier ist eine deutliche Verringerung des Bakterienwachstums bei der Verwendung eines Silberkomposits ($f \approx 0,3$) im Vergleich zum reinen Substrat und der reinen PTFE-Oberfläche erkennbar. Zwar steigt die Konzentration der Bakterien mit der Zeit auch auf den Kompositproben an, sie ist aber im Vergleich mit dem reinen Substrat deutlich reduziert. Im Experiment ist das Silber auch nach mehreren Stunden aktiv. Eine Wirksamkeit über eine sehr lange Zeit wie Monate oder sogar Jahre kann möglich sein, wenn das Silber über Perkulationswege ständig weiter an die Oberfläche des Materials nachgeführt wird.

Diese einfachen Untersuchungen zur Wirksamkeit von Edelmetall-Polymer-Nanokompositen als antibakterielles Material zeigen, dass solche Komposite, gerade auch durch die Möglich-

keit durch Sputtern komplexe Oberflächenstrukturen zu beschichten, eine Einsatzmöglichkeit in den anfangs beschriebenen Bereichen haben können.

8.2 Superhydrophobe Eigenschaften von Teflonschichten auf Nanostrukturen

Eine hervorstechende Eigenschaft von Fluoropolymeren ist ihre Hydrophobizität. Oberflächen von Fluoropolymeren und im speziellen von Teflon haben Kontaktwinkel zwischen 108° [Zhang2002] und 120° [Yamada1996]. Doch nicht nur die chemischen Eigenschaften der Oberflächen sind entscheidend für die Benetzungsfähigkeit von Oberflächen mit Wasser. Auch die Rauigkeit spielt eine entscheidende Rolle und wurde in den letzten Jahren nach dem Vorbild von mikro- und nanostrukturierten Oberflächen von Pflanzen (Lotus-Effekt) zu imitieren versucht.

In der vorliegenden Arbeit wurde in einer Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) in Düsseldorf versucht, diese beiden für die hydrophoben Eigenschaften von Oberflächen verantwortlichen Effekte miteinander zu verbinden und dadurch superhydrophobe Oberflächen (Kontaktwinkel $\Theta > 150^\circ$) zu erreichen. Solche Materialien könnten bei sich-selbst-reinigenden Oberflächen Verwendung finden. Dabei läuft ein Wassertropfen über die funktionalisierte Oberfläche und nimmt dabei Staub- und Schmutzpartikel auf, die dadurch mit dem Tropfen vom Material entfernt werden, wodurch die Oberfläche gereinigt wird.

Am MPIE wurden nadelförmige Nanostrukturen, die auf dem eutektischen, metallischen System NiAl-Re basieren, präpariert. Beim Schmelzen und Abkühlen bilden sich bei diesem eutektischen System mit signifikant asymmetrischer Zusammensetzung durch den Versuch des Systems, die Oberflächenenergie zu minimieren, Fasern aus der Minoritätsphase in der Majoritätsphase. Es entstehen bei kontrollierten Bedingungen in einen Einkristall eingebettete Kristallfasern, die alle die gleiche Orientierung besitzen. Die die orientierten Kristallfasern umgebende Kristallmatrix wird mit Hilfe einer Ätzlösung ($\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) entfernt. Auf diese Weise ist es möglich kontrollierte Nanostrukturen mit unterschiedlichen Längen-

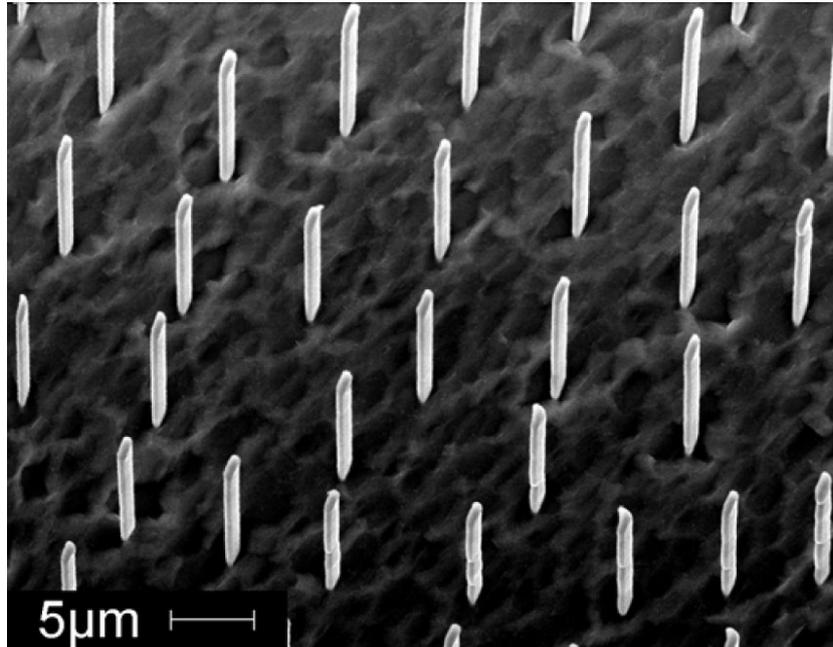


Abbildung 8.4: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Oberfläche mit Strukturen nach dem Ätzprozess [Hassel2006]

verhältnissen auf einer Oberfläche zu präparieren und die Parameter wie Abstand und Höhe der Strukturen systematisch zu verändern [Hassel2005]. Ein Beispiel für solch eine Oberfläche ist in Abbildung 8.4 gezeigt. Auf diese Oberflächen wurde dann eine dünne PTFE-Schicht (~ 120 nm) mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren aufgesputtert. Um das hydrophobe Verhalten der Schichten zu dokumentieren, wurden Kontaktwinkelmessungen anhand von Wassertropfen ($\sim 1 \mu\text{l}$) auf den Oberflächen durchgeführt. Dazu wurde ein Dataphysics Kontaktwinkelsystem benutzt. Die Bilder wurden mit einer Teli CCD-Kamera aufgenommen. In Abbildung 8.5 sind die Fotos der Tropfen gezeigt, die während der Kontaktwinkelmessungen entstanden. Sie zeigen eine deutlich Zunahme des Kontaktwinkels von der einfachen eutektischen Oberfläche mit $70,9^\circ$ (*flat NiAl-Re eutectic surface, FES*) über die geätzte Oberfläche mit $2 \mu\text{m}$ langen Re-Nadeln (*etched surface, ES*) und die eutektische Oberfläche mit aufgesputterter PTFE-Schicht mit 120° (*FES + PTFE*) bis hin zur geätzten Schicht mit zusätzlicher PTFE-Schicht (*ES + PTFE*). Die eutektische Oberfläche mit aufgesputterter PTFE-Schicht steht dabei für eine reine PTFE-Oberfläche und ihr Kontaktwinkel ist denen von normalen Teflonoberflächen vergleichbar (Abb. 8.6). Der Kontaktwinkel bei der Kombination aus Nadel und PTFE-Schicht (*ES + PTFE*) ist größer als 165° , wobei eine genauere

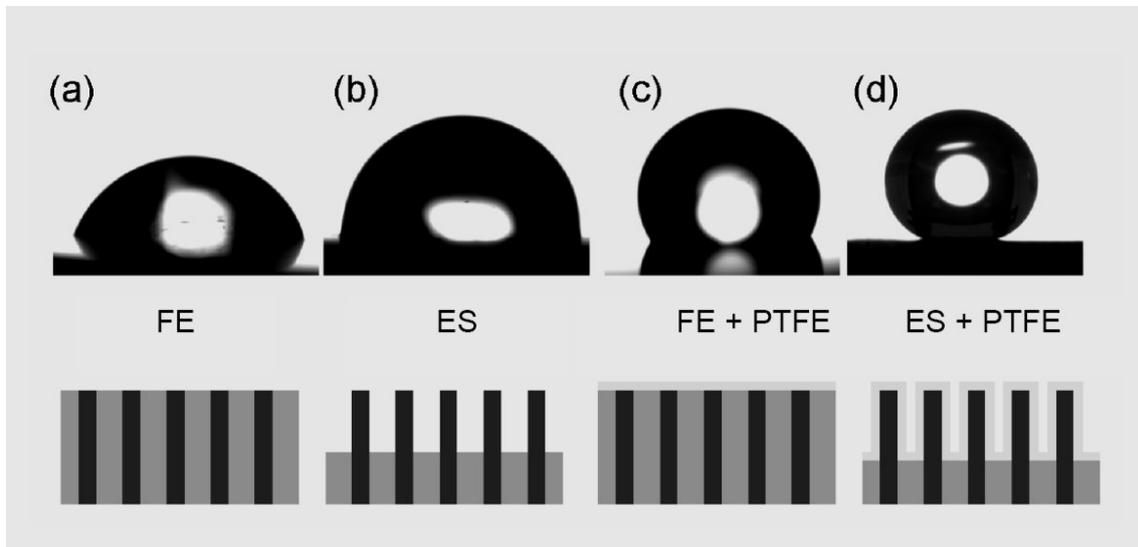


Abbildung 8.5: Form von Wassertropfen auf verschiedenen Oberflächen und schematischer Aufbau dieser Oberflächen (Erklärungen der Abkürzungen im Text)[Hassel2006]

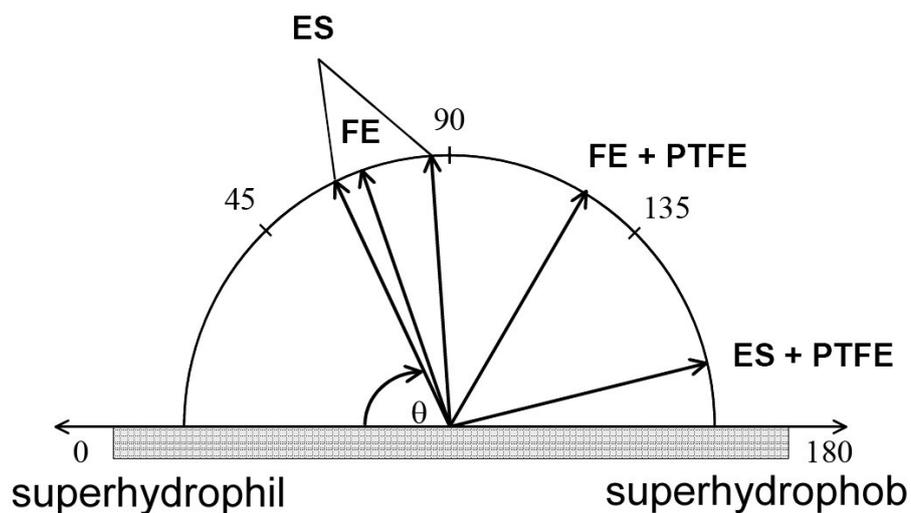


Abbildung 8.6: Schematische Darstellung der Änderung des Kontaktwinkels auf verschiedenen Oberflächen (Erklärungen der Abkürzungen im Text) [Hassel2006]

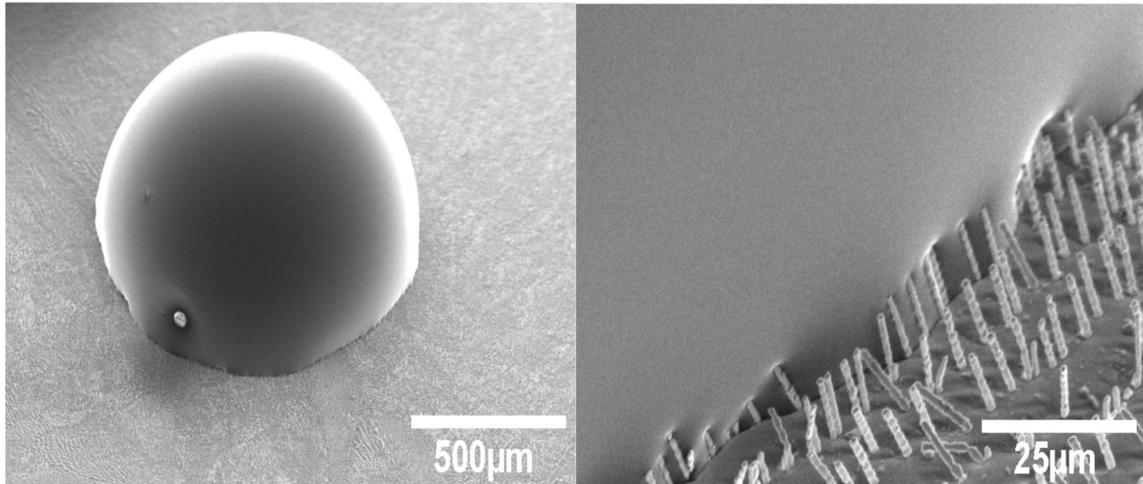


Abbildung 8.7: Verhalten eines Epoxyd-Tropfens auf einer Oberfläche mit PTFE-beschichteten Nadeln (REM-Aufnahmen von R. Adeling)

Messung durch den typischen Anstieg des Winkels zur Grenzschicht hin erschwert wird. Zur Ermittlung des Kontaktwinkels wurden verschiedene Ansätze (*tangent searching, circle fitting, ellipse fitting*) angewendet. Bei sehr langen Nadeln kann dieses Verfahren allerdings nicht angewendet werden.

Um das Verhalten eines Tropfens auf einer dieser Oberflächen zu verdeutlichen, wurde die Grenzfläche zwischen einem Tropfen und den beschichteten Nadeln im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Dazu wurde als Flüssigkeit niedrig viskoses Epoxyd verwendet, da ein Wassertropfen im Vakuum des REM nicht verwendet werden konnte. Es ist zu erkennen, dass sich die Oberfläche des Tropfens um die Nadeln herum wölbt und sie fast umschließt (Abb. 8.7). Durch die hydrophobe Oberfläche der Nadeln wird die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Oberfläche extrem klein. In Abbildung 8.8 ist gezeigt, wie sich ein Tropfen gleicher Stoffmenge auf den unbeschichteten Nadeln verhält. Durch die Kombination von sehr rauen, aber wohl definierten Oberflächen mit den hydrophoben Eigenschaften von Fluoropolymeren ist es also möglich Oberflächen zu generieren, die Kontaktwinkel mit Werten über 165° aufweisen. Eine technische Anwendung wäre denkbar, sollte es möglich sein, die sehr teuren Legierungen des eutektischen Systems durch billigere zu ersetzen.

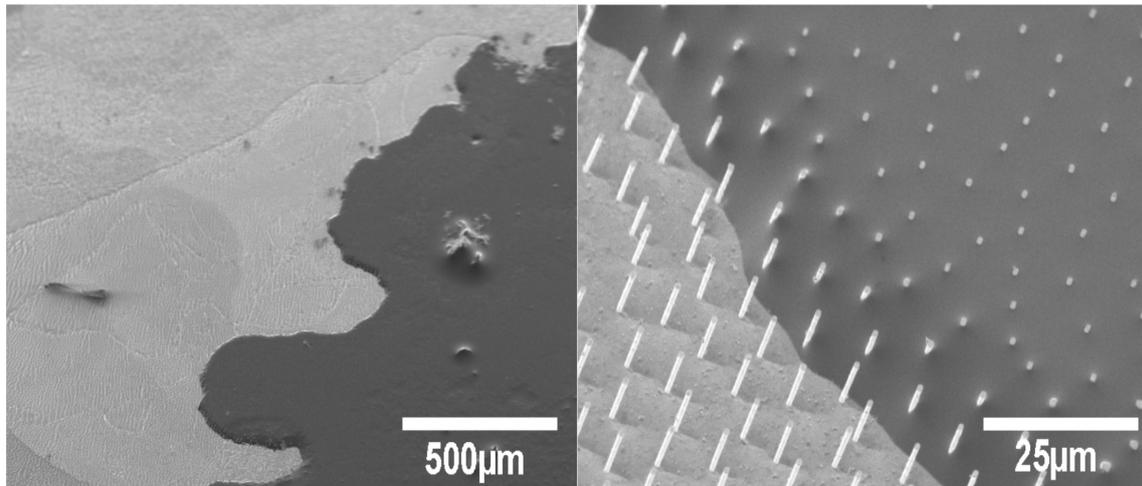


Abbildung 8.8: Verhalten eines Epoxyd-Tropfens auf einer unbeschichteten Oberfläche mit Nadeln (REM-Aufnahmen von R. Adellung)

8.3 Schutzschichten für Organische Dünnschichttransistoren

Die Hydrophobizität von Teflon in der Verbindung mit der geringen Permeabilität für Wasser wurde bei der Verwendung der gesputterten PTFE-Schichten als Schutzschichten für Organische Dünnschichttransistoren (OTFT) eingesetzt und in einer Kooperation bei Prof. Hilleringmann von der Universität Paderborn getestet. Die am dortigen Institut hergestellten Dünnschichttransistoren, deren schematischer Aufbau in Abbildung 8.9 gezeigt ist, enthalten als organischen Halbleiter Pentacen, ein aromatisches, aus fünf linear angeordneten Kohlenstoffringen bestehendes Molekül. Organische Halbleiter könnten in der Zukunft bei elektronischen Bauteilen eine große Rolle spielen, da sie preiswert und bei niedrigen Temperaturen verarbeitbar sind, sowie zusammen mit flexiblen Substraten eingesetzt werden können. Dagegen ist die Zersetzung dieser Materialien mit der Zeit durch Sauerstoff, Feuchtigkeit und UV-Licht allerdings ein Problem. Im Fall von Pentacen dringt Wasser aus der Umgebungsluft in den Transistor ein und dissoziiert bedingt durch das elektrische Feld des OTFTs. Nach der Anlagerung an die Korngrenzen in der Pentacenschicht bilden sich dort Haftstellen und Störpotentiale, wodurch die Ladungsträgermobilität gesenkt wird. Außerdem kommt es zu einer Verschiebung der Schwellspannung V_{TH} zu kleineren bzw. negativen Spannungen. Bei ungeschützten Dünnschichttransistoren wurde in einem Langzeitversuch über neun Monate eine Absenkung des Drainstrom I_{DS} um eine Größenordnung pro Vierteljahr

festgestellt [Pannemann2004]. Währenddessen sank der Wert der Schwellspannung von 4,8 V auf -8 V. Um zu verhindern, dass die Pentacenkristalle im Dünnfilmtransistor von Feuchtigkeit angegriffen werden, wurde eine 1,5 μm dicke Schicht PTFE bei 75 W und einer Rate von ~ 21 nm/min auf einen Wafer mit den Transistorstrukturen aufgesputtert. Hierbei war deutlich ein rotationssymmetrischer Schichtdickengradient zu erkennen, der durch eine ca. 10-prozentige Abweichung der Abscheideraten zu Stande kommt. Dieser Gradient ist aber für die weiteren Langzeitversuche vernachlässigbar. Nach dem diese Schutzschicht auf den Dünnfilmtransistor aufgebracht wurde, wurden die elektrischen Parameter an der Universität Paderborn vermessen ($I_{DS} = -6,2$ mA, $V_{TH} = 13,2$ V). Nach mehreren Monaten ist ein Absinken des Drainstrom bei einer Spannung von -40 V_{DS} und -40 V_{GS} zu beobachten (1 Monat: -4,7 mA; 2 Monate: -1,9 mA; 3 Monate: -1,7 mA; 4 Monate: -1,1 mA) (s. Abb. 8.10). Das Absinken ist im Vergleich zu den vorherigen Langzeitmessungen durch den Einsatz der PTFE-Schutzschicht deutlich reduziert. Eine durch Sauerstoff bedingte Verschiebung der Schwellspannung von 13,2 V auf 23,3 V nach vier Monaten wird durch die Schicht allerdings nicht verhindert, da PTFE eine hohe Sauerstoffpermeabilität besitzt. Durch diese Arbeit wurde gezeigt, dass eine Schutzschicht aus gesputtertem PTFE eine Zersetzung organischer Schichten durch Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft verhindern oder zumindest deutlich verlangsamen kann, und so die Lebenszeit Organischer Dünnfilmtransistoren verlängert wird.

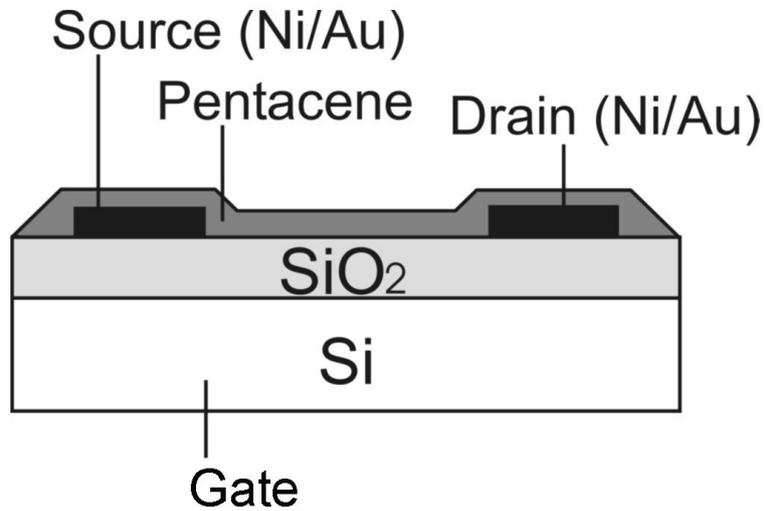


Abbildung 8.9: Aufbau eines Organischen Dünnschichttransistors (OTFT) [Pannemann2005]

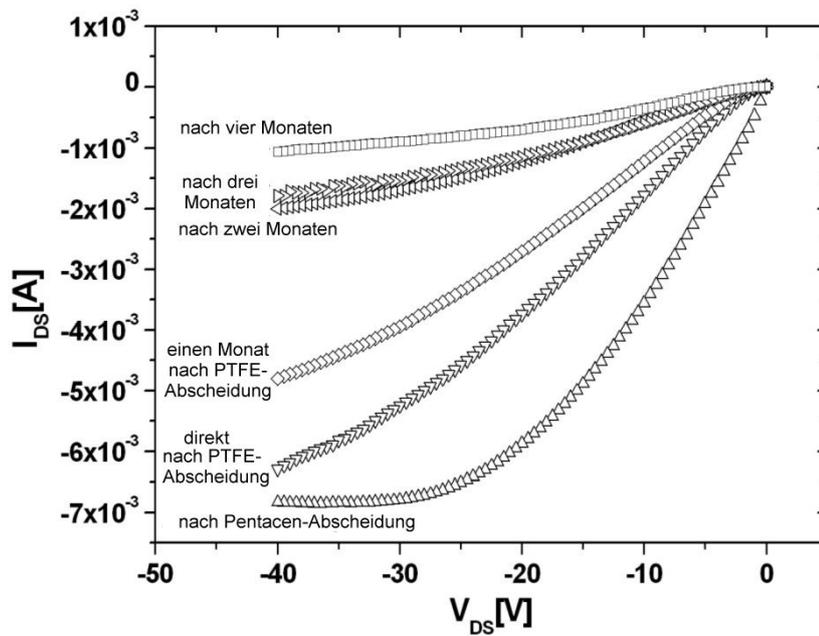


Abbildung 8.10: Abnahme des Drainstroms I_{DS} im Verlauf mehrerer Monate [Pannemann2005]

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Das Sputtern von Metallen und Keramiken ist eine weitverbreitete Technik zur Abscheidung dünner Filme. Auch die Abscheidung von Polymerdünnfilmen durch Sputtertechniken findet in der letzten Zeit immer häufiger Erwähnung in der Literatur, obwohl immer noch Spin-Coating- und Plasmapolymersationstechniken die Hauptrolle bei den verschiedensten Anwendungen spielen. Bei der Herstellung von Polymer-Metall-Kompositen lassen sich die verschiedenen Techniken kombinieren, es sind dabei aber auch die Herstellung von Nanokompositen aus chemischen Lösungen, z.B. Reduktionsverfahren metallischer Salze zu erwähnen. In dieser Arbeit wurden Polymer-Metall-Nanokomposite durch gleichzeitiges Sputtern von Silber und Polymeren hergestellt. Um die Eignung von gesputterten Polymeren als Matrix für Komposite für optische und elektrische Anwendungen zu untersuchen, wurden zuerst reine Polymere getestet. Dabei lag, nachdem die praktische Durchführung der Sputterabscheidung verifiziert worden war, der Schwerpunkt auf der Untersuchung der chemischen Struktur sowie der dielektrischen Eigenschaften der gesputterten Polymere. Kapton zeigte bei dem verwendeten Aufbau sehr niedrige Abscheideraten. Nylon 6, das in dieser Arbeit zum erstenmal als Sputtermaterial getestet wurde, zeigte sehr hohe Abscheideraten, die aber für die gleichzeitige Abscheidung mit Metallen nicht stabil genug sein dürften.

Polytetrafluorethylen wies die besten Sputtereigenschaften auf. Hohe Abscheideraten sind hierbei verbunden mit einem stabilen Plasma und einer guten Kontrolle der Abscheideparameter. Die Struktur des gesputterten PTFE wurde mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie, Infrarotspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Es zeigte sich,

dass die abgeschiedenen Filme vollständig amorph sind. Bei den chemische Bindungen erhält man neben der $-CF_2$ -Gruppe eine Vielzahl weiterer Molekülgruppen, die daraufhin deuten, dass das entstandene Polymer sehr stark vernetzt ist. Die dielektrischen Eigenschaften ähneln sehr dem Ausgangsmaterial, wobei eine leichte optische Absorption im sichtbaren Spektralbereich zum UV-Bereich hin auftritt, die sehr dicken Filme ab einem Mikrometer Schichtdicke eine gelbliche Färbung verleihen. Die Änderungen in der Struktur sind kein Nachteil für die Verwendung als Matrixmaterial in Polymer-Metall-Nanokompositen. Wichtig hierbei ist die niedrige Dielektrizitätskonstante, die der des unbehandelten PTFE entspricht, so dass Silbercluster im Komposit durch das gesputterte PTFE voneinander isoliert werden.

Zwei Techniken wurden zum Co-Sputtern von PTFE und Silber verwendet. Beim Sputtern von Komposittargets wurden verschiedene Targetgeometrien evaluiert. Ein Aufbau, bei dem Metallstifte in ein Polymertarget implantiert wurden, zeigte die beste Reproduzierbarkeit und Homogenität der entstandenen Filme. Die Silbermenge im Kompositmaterial kann dabei durch die Anzahl der Metallstifte und durch die Änderung des Sputterdruckes variiert werden. Jedoch schon nach relativ kurzen Sputterzeiten kommt es zur Ablagerung von Silber auf den Polymerteilen des Targets, die die Oberflächengeometrie und damit den Metallfüllfaktor verändern. Eine Anwendung für das Sputtern von Komposittargets wäre daher z.B. das Abscheiden bei Systemen mit mehr als zwei Materialkomponenten.

Durch das gleichzeitige Sputtern aus zwei unabhängigen Magnetronquellen vermeidet man Kontaminationsprobleme auf dem Polymertarget. Durch feststehende oder rotierende Probenhalter und Substrate erhält man Kompositfilme mit Konzentrationsgradienten oder aber mit homogenem Aufbau. Die Prozessparameter zur Kontrolle der Schichtdicke und Zusammensetzung der Kompositdünnfilme müssen gerade bei dickeren Schichten während des Abscheidenvorgangs geprüft werden. Diese Kontrolle kann aber über eine automatische Regelung nach Messung der Abscheiderate erfolgen, so dass das Verfahren auch zur Herstellung größerer Probenmengen reproduzierbar eingesetzt werden kann.

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung der Komposite wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die Anteile der chemischen Elemente durch EDX-Messungen ermittelt wurden, und die Ergebnisse durch reine Metaldünnfilme als Standards und durch zusätzliche gravimetrische Messungen verifiziert wurden.

Die Größe der Nanopartikel wurde mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie gemessen. Es zeigte sich eine Abhängigkeit der Clustergröße vom Füllfaktor. Dabei waren die mittleren Partikelgrößen bei kleinen Füllfaktoren kleiner als fünf Nanometer, wogegen sie in der Nähe der Perkolation über 13 Nanometer betragen.

Zum ersten Mal wurden die optischen und elektrischen Eigenschaften von Polymer-Metall-Nanokompositen untersucht, die durch Co-Sputtern aus zwei unabhängigen Magnetronquellen hergestellt wurden. Dabei zeigte sich der schlagartige Übergang der Eigenschaften vom polymer- zum metallähnlichen Verhalten an der Perkolationsschwelle besonders deutlich bei der Messung des spezifischen Widerstands, der um mindestens neun Größenordnungen abfällt. Durch den sich verringernden Abstand der Cluster zueinander steigt die Wahrscheinlichkeit für Tunnelprozesse zwischen den Clustern, wodurch der Widerstand sinkt. Direkt an der Perkolationsschwelle bilden sich zum ersten Mal Leitungspfade durch die perkolierenden Silbercluster. Das geschieht bei den hier untersuchten Nanokompositen in einem Bereich zwischen 35 und 40%. Dieser Bereich liegt bedingt durch die breite Clustergrößenverteilung in der Matrix etwas über dem theoretischen Wert von 29%, den man über geometrische Betrachtungen erhält.

In der Nähe dieser Perkolationsschwelle, also bei niedrigen Clusterabständen, führt eine Erwärmung der Proben auf einem Polymersubstrat zu einem Anstieg des Probenwiderstandes. Durch die Ausdehnung der Matrix und des Polymersubstrates wird der Abstand der Cluster zueinander vergrößert, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen abnimmt. Bei einem Glassubstrat, das sich mit der Temperatur nur unwesentlich ausdehnt, führt ein Temperaturanstieg jedoch zur Absenkung des Widerstandes, da die Tunnelprozesse thermisch aktiviert werden.

Auch die optischen Eigenschaften ändern sich mit dem Metallgehalt. Die durch Plasmonenresonanz verursachte Absorption, die bei kleinen Füllgraden bei ca. 400 nm ihr Maximum hat und eine intensive gelbe Farbe des Kompositmaterials zur Folge hat, verschiebt sich mit zunehmendem Silbergehalt zu längeren Wellenlängen. Dieser Effekt ist begründet durch die kleiner werdenden Abstände und den dadurch induzierten elektrodynamischen Wechselwirkungen zwischen den Clustern bei höheren Füllfaktoren. Dieser Peakshift macht sich besonders stark ab Erreichen der Perkolationsschwelle bemerkbar. Zusätzlich bewirken die

Teilchenvergrößerung und der geringere Abstand eine Peakverbreiterung.

Die Unterschiede im optischen Verhalten der Nanokomposite und der reinen Polymere lässt sich bei der Herstellung von Bragg-Reflektoren ausnutzen. Hierbei werden alternierend dünne Schichten Polymer und Komposit aufeinander abgeschieden. Diese Schichtstrukturen reflektieren bedingt durch Interferenz bei bestimmten Wellenlängen auftreffendes Licht fast vollständig. Die Wellenlänge, bei der die Reflexion auftritt, kann durch die Schichtdicken und den Brechungsindex der Kompositschicht gesteuert werden. Es wurden durch nur sechs Doppelschichten Braggreflektoren mit einer Reflektivität von über 80 % realisiert, deren Reflexionmaxima im roten bzw. grünen Lichtbereich lagen.

Leichte Änderungen im Metallgehalt können bei diesen Nanokompositen im Bereich der Perkolationschwelle also eine drastische Änderung in den Eigenschaften bewirken. Kann so eine Änderung von außen induziert werden, z.B. durch die Elongation des Materials, wodurch sich die Clusterabstände ändern, ließen sich Sensoren für bestimmte Anwendungen entwickeln. Polymere reagieren durch Quellen auf einige Lösungsmittel, so dass auch dadurch eine Veränderung in der Polymermatrix zu einer Änderung der Wechselwirkungen der Metallcluster untereinander führt. Diese Untersuchungen werden in einer weiteren Doktorarbeit am Lehrstuhl an Polymer-Metall-Nanokompositen weitergeführt.

Die antibakteriellen Eigenschaften von Silber lassen sich durch gemeinsames Sputtern dieses Metalls mit Polymeren zur Herstellung keimfreier Oberflächen kombinieren. Unter anderem müssen hier allerdings noch nähere Untersuchungen über die genaue Wirkung z.B. durch Langzeitversuche getätigt werden. Weitere Einsatzmöglichkeiten des reinen gesputterten PTFE ergeben sich durch die Hydrophobizität dieses Materials. So können Schichten abgeschieden werden, die dafür sorgen, dass darunterliegende Strukturen nicht den Einflüssen von Umgebungfeuchtigkeit ausgesetzt sind. Zusammen mit Strukturen, die zu einer starken Rauigkeit führen, lassen sich superhydrophobe Oberflächen schaffen. An solchen Anwendungen wird innerhalb des Lehrstuhls für Materialverbunde weiter gearbeitet.

In dieser Arbeit wurde die Vielseitigkeit gezeigt, die durch Co-Sputter-Verfahren hergestellte Polymer-Metall-Nanokomposite aufweisen. Die Vorteile dieser Technik liegen in den relativ hohen Abscheideraten und vor allem in der Homogenität auch über komplexe Topographien. Zudem erhält man lösungsmittelfreie Schichten.

Als Parameter, der bisher nicht untersucht wurde, der aber auch zu Strukturänderungen im Material führen wird, ist die Substrattemperatur während des Abscheidvorgangs zu nennen. Durch Vergleich mit anderen Abscheidverfahren kann man vermuten, dass sich z.B. eine schmalere Clustergrößenverteilung erreichen lässt.

Neben den bereits erwähnten Anwendungen mit Silber sind am Lehrstuhl für Materialverbunde bereits auch schon vielversprechende Untersuchungen mit magnetischen Nanopartikeln in einer PTFE-Matrix durchgeführt worden. Außerdem können Komposite mit verschiedenen Edelmetallen in einer Struktur für optische Filter mit mehreren Absorptionsregionen im sichtbaren Licht entwickelt werden. Ebenso können Legierungen interessante Eigenschaften aufweisen.

Dünne Polymerschichten, die durch Verdampfungsprozesse abgeschieden wurden, wurden bereits als Elektretschichten getestet. Hier ist auch der Einsatz der Sputtertechnik geplant. Eine weitere Kooperation mit der Universität Marburg wurde begonnen, um dünne mit Elektrospinning hergestellte Polymerfäden mit Teflon zu beschichten.

Literaturverzeichnis

- [Ajayan2003] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun: *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH Weinheim (2003)
- [Atkins1990] P.W. Atkins: *Physikalische Chemie*, VCH Verlag Berlin (1990)
- [Beamson1992] G. Beamson, D. Biggs: *High Resolution XPS of Organic Polymers*, John Wiley and Sons (1992)
- [Bechert2006] T. Bechert, P. Steinrücke, J.-P. Guggenbichler; *Nature Medicine* **6**, 1053 (2000)
- [Behnke2000] K. Behnke, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel; *Proc. 3rd Int. Conf. MicroMat.* 1052 (2000)
- [Biederman1977] H. Biederman, S.M. Ojha, L. Holland; *Thin Solid Films* **41**, 329 (1977)
- [Biederman1978] H. Biederman; *Thin Solid Films* **55**, L11-L13 (1978)
- [Biederman1981] H. Biederman; *Vacuum* **31**, 285 (1990)
- [Biederman1990] H. Biederman, L. Martinu in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Ed: R. d'Agostino, Academic Press (1990)
- [Biederman1997] H. Biederman, J. Jezek, P. Bilkova, P. Hlidek, D. Slavinska, J. Zemek; *Intern.Symp.Plasm.Chem.* **13**, 1264 (1997)
- [Biederman1998] H. Biederman, J. Jezek, P. Bilkova, P. Hlidek, D. Slavinska in *Third Conference Proceedings Physics and Chemistry of Molecular Systems*, Ed: F. Schauer, 35(1998)
- [Biederman2000a] H. Biederman, D. Slavinska; *Surf.Coat.Technol.A* **125**, 371 (2000)

- [Biederman2000b] H. Biederman; *J.Vac.Sci.Technol.A* **18**, 1642 (2000)
- [Biederman2000c] H. Biederman; *Vacuum* **59**, 594 (2000)
- [Biederman2001] H. Biederman, M. Zeuner, J. Zalman, P. Bilkova, D. Slavinska, V. Stelmasuk, A. Boldyreva; *Thin Solid Films* **392**, 208 (2001)
- [Biswas2003] A. Biswas, Z. Mårton, J. Kruse, J. Kanzow, V. Zaporajtchenko, F. Faupel, T. Strunskus; *Nano Lett.* **3**, 69 (2003)
- [Biswas2004] A. Biswas, O.C. Aktas, U. Schürmann, U. Saeed, V. Zaporajtchenko, F. Faupel, T. Strunskus; *Appl.Phys.Lett.* **84**, 2655 (2004)
- [Caseri2000] W. Caseri; *Macromol. Rapid Comm.* **21**, 705 (2000)
- [Convertino2002] A. Convertino, A. Valentini, A. Bassi, N. Cioffi, L. Torsi, E.N.M. Cirillo; *Appl.Phys.Lett.* **80**, 1565 (2002)
- [Flegler1993] S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomprens: *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg (1993)
- [Fukushima2001] K. Fukushima, Y. Ikeda, T. Hayashi, N. Kikuchi, E. Kusano, A. Kinbara; *Thin Solid Films* **392**, 254 (2001)
- [Furno2004] F. Furno, K.S. Morley, B. Wong, B.L. Sharp, P.L. Arnold, S.M. Howdle, R. Bayston, P.D. Brown, P.D. Winship, H.J. Reid; *Journ.Antimicrob.Chemother.* **54**, 1019 (2004)
- [Garboczi1995] E.J. Garboczi, K.A. Snyder, J.F. Douglas, M.F. Thorpe; *Phys.Rev.E* **52**, 819 (1995)
- [Gusev2003] A.A. Gusev, O.A. Guseva; *Adv.Engin.Mat.* **5**, 713 (2003)
- [Greve2005] H. Greve, A. Biswas, U. Schürmann, V. Zaporajtchenko, F. Faupel; accepted *Appl.Phys.Lett.*
- [Goldstein1992] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig, C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press New York, London, sec. edition (1992)

- [Golub1998] M.A. Golub, T. Wydeven, A.L. Johnson; *Langmuir* **14**, 2217 (1998)
- [Hartung2004] W.A. Hartung: *Properties of Co-Sputtered Polymer-Metal Nanocomposites near the Percolation Threshold*, Master Thesis, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2004)
- [Hassel2005] A.W. Hassel, B. Bello Rodriguez, S. Milenkovic, A. Schneider; *Electrochimica Acta* **51**, 795 (2005)
- [Hassel2006] A.W. Hassel, S. Milenkovic, U. Schürmann, H. Greve, V. Zaporozhchenko, R. Adelung, F. Faupel; submitted
- [Heilmann2003] A. Heilmann: *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer Verlag Berlin (2003)
- [Hishmeh1996] G.A. Hishmeh, T.L. Barr, A. Sklyarov, S. Hardcastle; *J.Vac.Sci.Technol.A* **14**, 1330 (1996)
- [Holland1977] L. Holland; *J.Vac.Sci.Techn.* **14**, 5 (1977)
- [Holleman1985] A.F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag Berlin (1985)
- [Isichenko1992] M.B. Isichenko; *Rev.Mod.Phys.* **64**, 961 (1992)
- [Kanzow2004] J. Kanzow: *Struktur, Vernetzung und Metallisierung duroplastischer Polymere*, Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2004)
- [Kalyon2002] D.M. Kalyon, E. Birinci, R. Yazici, B. Karuv, S. Walsh; *Polymer Eng. Sci.* **42(7)**, 1609 (2002)
- [Kleber1998] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm: *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik Berlin (1998)
- [Kreibig1995] U. Kreibig, M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag Berlin (1995)
- [Krevelen1990] D.W. Krevelen: *Properties of Polymers*, 3rd Edition, Elsevier Amsterdam (1990)

- [Krischner1994] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg Verlag, 5.Auflage (1994)
- [Luff1969] P.P. Luff, M. White; *Vacuum* **18**, 437 (1969)
- [Marechal1992] N. Marechal, Y. Pauleau; *J.Vac.Sci.Techn.A* **10(3)**, 477 (1992)
- [Menges1990] G. Menges: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag München (1990)
- [Mie1908] G. Mie; *Ann.Phys.* **25**, 377 (1908)
- [Morrison2006] M.L. Morrison, R.A. Buchanan, P.K. Liaw, C.J. Berry, R.L. Briggmon, L. Riester, H. Abernathy, C. Jin, R.J. Narayan; *Diam. Relat.Mater.* **15**, 138 (2006)
- [Neugebauer1962] C.A. Neugebauer, M.B. Webb; *J.Appl.Phys.* **33**, 74 (1962)
- [Ouyang2004] G. Ouyang, C-W. Chu, C.R. Szmanda, L. Ma, Y. Yang; *Nat.Mater.* **3**, 918 (2004)
- [Ohring1992] M. Ohring: *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press San Diego (1992)
- [Ortelli2000] E.E. Ortelli, F. Geiger, T. Lippert, J. Wei, A. Wokaun; *Macromolecules* **33**, 5090 (2000)
- [Pannemann2004] C. Pannemann, T. Diekmann, U. Hilleringmann; *Journal of Materials Research* **19**, 1999 (2004).
- [Pannemann2005] C. Pannemann, T. Diekmann, U. Hilleringmann, U. Schürmann, M. Scharnberg, V. Zaporojtchenko, R. Adlung, F. Faupel; *Proc. of the IEEE Polytronic 2005 conference*, IEEE Catalog No. 05TH8855C, **63** (2005).
- [Perrin1986] J. Perrin, B. Despax, V. Hanchett, E. Kay; *J.Vac.Sci.Techn.A* **4(1)**, 46 (1986)
- [Pochstein2005] C. Pochstein: *Hochvakuumabscheidung und Charakterisierung von Metall-Polymer-Nanokompositen für magnetische Hoch-*

- frequenzanwendungen*, Diplomarbeit, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2005)
- [Roy1983] R.A. Roy, R. Messier, S.V. Krishnaswamy; *Thin Solid Films* **109**, 27 (1983)
- [Sawyer2003] W.G. Sawyer, K.D. Freudenberg, P. Bhimaraj, L.S. Schadler; *Wear* **254**, 573 (2003)
- [Schmidt1994] W. Schmidt: *Optische Spektroskopie*, VCH Verlag Weinheim (1994)
- [Schürmann2005] U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporojtchenko, F. Faupel; *Nanotechnology* **16**, 1078 (2005)
- [Sheng1980] P. Sheng; *Phys.Rev.Lett.* **45**, 60 (1980)
- [Shyjumon2006] I. Shyjumon, M. Gopinadhan, O. Ivanova, M. Quaas, H. Wulff, C.A. Helm, R. Hippler; *Europ.Phys.Journal D* **37**, 409 (2006)
- [Siegel1998] R.W. Siegel in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Ed: A.S. Edelstein und R.C. Cammarata (1998)
- [Smith1995] D.L. Smith: *Thin Film Deposition - Principles and Practice*, McGraw-Hill (1995)
- [Solymar1988] L. Solymar, D. Walsh: *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, Oxford University Press, 4.Aufl. (1988)
- [Stauffer1995] D. Stauffer, A. Aharony: *Perkolationstheorie - Eine Einführung*, VCH Verlag Weinheim (1995)
- [Sugimoto1988] I. Sugimoto, S. Miyake; *Thin Solid Films* **158**, 51 (1988)
- [Swanson1967] J.G. Swanson, D.S. Campbell, J.C. Anderson; *Thin Solid Films* **1**, 325 (1967)
- [Takele2003] H. Takele: *Preparation and Characterization of Metal Polymer Nanocomposites by RF Co-Sputtering from Multicomponent Targets*, Master Thesis, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2003)

- [Takele2005] H. Takele, U. Schürmann, H. Greve, D. Paretkar, V. Zaporojtchenko, F. Faupel; accepted for publication in EPJAP, 07/2005
- [Takele2006] H. Takele, H. Greve, C. Pochstein, V. Zaporojtchenko, F. Faupel; accepted by Nanotechnology
- [Tibbitt1975] J.M. Tibbitt, M. Shen, A.T. Bell; Thin Solid Films **29**, L43 (1975)
- [Ung2001] T. Ung, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney; J.Phys.Chem.B **105**, 3441 (2001)
- [White1973] M. White; Thin Solid Films **18**, 157 (1973)
- [Wolf1999] S.W. Wolf, R.N. Tauber: *Silicon Processing for VLSI Era, Vol.1 Process Technology*, Lattice Press (1999)
- [Yamada1996] Y. Yamada, T. Yamada, E.T. Kang, K.G. Neoh; J.Phys.Chem.B **107**, 2780 (2003)
- [Yang2003] G.H. Yang, Y. Zhang, S. Tasaka, N. Inagaki; Macromolecules **29**, 4331 (1996)
- [Zaporojtchenko2006] V. Zaporojtchenko, R. Podschun, U.Schürmann, A. Kulkarni, F. Faupel; submitted to Nanotechnology
- [Zekonyte2005] J. Zekonyte: *Sputtering and Surface Modifikation of Thermoplastic Polymers with Low Energy Ion Beams*, Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2005)
- [Zhang2002] Y. Zhang, G.H. Yang, E.T. Kang, K.G. Neoh, W. Huang, A.C.H. Huan, S.Y. Wu; Langmuir **18**, 6373 (2002)

Liste der eigenen Publikationen

1. Controlled syntheses of Ag-PTFE nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources; **U. Schürmann**, W.A. Hartung, H. Takele, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel *Nanotechnology* **16**, 1078 (2005)
2. Optical and electrical properties of polymer metal nanocomposites prepared by magnetron co-sputtering; **U. Schürmann**, H. Takele, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel
Accepted by *Thin Solid Films*
3. Arrays of wirelike microstructures of Ag with visible wavelength transparent plasmonic response at near-ultraviolet and midinfrared regions; A. Biswas, R. Kunz, O. C. Aktas, M. Elbahri, R. Adelung, H. Takele, U. Saeed, **U. Schürmann**, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, *Appl. Phys. Letters*, **85** (11), 1952 (2004)
4. Tunable multiple plasmon resonance wavelengths response from multicomponent polymer-metal nanocomposite systems; A. Biswas, O. C. Aktas, **U. Schürmann**, U. Saeed, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus and F. Faupel, *Appl. Phys. Letters*, **84**, 2655 (2004)
5. 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)
6. Strain controlled growth of nanowires within thin film cracks; R. Adelung, O.C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, J. Kanzow, **U. Schürmann**, and F. Faupel,

- Nature Materials, in press, published online 9 May 2004; doi: 10.1038/natmat1128.
Nature-Materials **3(6)**, 375 (2004)
7. 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)
 8. Tailoring of the PS surface with low energy ions: relevance to growth and adhesion of noble metals; V. Zaporojtchenko, J. Zekonyte, S. Wille, **U. Schürmann**, and F. Faupel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, accepted 10/2004
 9. Nanoparticle architectures in carbonaceous matrix upon swift heavy ion irradiation of polymer-metal nanocomposites; A. Biswas, D.K. Avasthi, D. Fink, J. Kanzow, **U. Schürmann**, S.J. Ding, O.C. Aktas, U. Saeed, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, R. Gupta, N. Kumar, Nucl. Instr. and Meth. B, accepted for publication
 10. Controlled growth of Au nanoparticles in co-evaporated metal/polymer composite films and their optical and electrical properties; H. Takele, **U. Schürmann**, H. Greve, D. Paretkar, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, accepted for publication in EPJAP, 07/2005
 11. Model systems with tuneable geometry and surface functionality for a quantitative investigation of the Lotus effect; A.W. Hassel, S. Milenkovic, **U. Schürmann**, H. Greve, V. Zaporojtchenko, R. Adelung, F. Faupel; submitted
 12. Physico-chemical and antimicrobial properties of co-sputtered Ag-Au/PTFE nanocomposite coatings; V. Zaporojtchenko, R. Podschun, **U. Schürmann**, A. Kulkarni, F. Faupel; submitted to Nanotechnology
 13. Encapsulating the active Layer of organic Thin-Film Transistors; C. Pannemann, T. Diekmann, U. Hilleringmann, **U. Schürmann**, M. Scharnberg, V. Zaporojtchenko, R. Adelung, F. Faupel; Proc. of the IEEE Polytronic 2005 conference, IEEE Catalog No. 05TH8855C, **63** (2005)

Danksagung

Als erstes möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Franz Faupel für die Möglichkeit bedanken, in seiner Arbeitsgruppe an diesem sehr vielseitigen Thema arbeiten zu können. Als Mineralogen wurde mir die Möglichkeit gegeben, in einem eher fachfremden Gebiet Forschung durchführen zu können.

Besonderer Dank gilt auch Dr. Vladimir Zaporojtchenko für seine intensive fachliche und praktische Betreuung. Er hat mir immer mit Rat und nützlichen Hinweisen weitergeholfen. Ich danke Dipl.-Ing. Stefan Rehders, ohne dessen Hilfe in technische Bereichen diese Arbeit nicht zu Stande gekommen wäre. Ebenso danke ich Dipl.-Ing. Rainer Kloth und Dipl.-Geol. Beate Minten für ihre Hilfe bei Computer- bzw. Bürokratiefragen.

M.Sc. Haile Takele hat viele EDX-Untersuchungen für diese Arbeit durchgeführt und auch mit Messungen im Rahmen seiner Masterarbeit zu dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso danke ich M.Sc. Whitney Ann Hartung, Dipl.-Ing. Susanne Kreitz, M.Sc. C.V.S. Kiran und Amit Kulkarni für diverse Messungen und Probenpräparationen im Rahmen von Master- und Hiwi-Arbeiten.

Privatdozent Dr. Rainer Adelung danke ich für die immer neuen Ideen, mit denen er an mich und meine Sputteranlage herantrat.

Ein Dankeschön gilt auch Privatdozent Dr. Klaus Rätzke, dessen Tür für Fragen jeder Art immer offen stand.

Dr. Jurgita Zekonyte, Dr. Jörn Kanzow, Dr. Jörn Erichsen, M.Sc. Michael Scharnberg, Dipl.-Ing. Christian Pochstein, Dipl.-Ing. Henry Greve, Dipl.-Ing. Alexander Bartsch, Dipl.-Ing. Jan Kruse, Dipl.-Ing. Sebastian Wille, Dr. Rainer Kunz, M.Sc. Mady Elbahri, Dr. Angela Büttner, Dipl.-Chem. Kai Dolgner und den schon vorher genannten Mitarbeiter des Lehrstuhls danke ich herzlichst für die einzigartig freundschaftliche und familiäre Atmosphäre.

Ich danke auch Prof. Dr. Wolfgang Jäger und seinen Mitarbeitern, im Besonderen Dr. Dietrich Häußler, Dipl.-Ing. Christel Dieker und Dipl.-Ing. Stefan Hollensteiner, die mir bei Problemen mit dem Transmissionselektronenmikroskop immer hilfreich zur Seite standen.

Prof. Dr. Mohammed Es-Souni und seinen Mitarbeitern am Institut für Werkstoff- und Oberflächentechnologie der Fachhochschule Kiel danke ich für die Möglichkeit bei ihnen erste elektrische und ellipsometrische Untersuchungen durchführen zu können.

Ein besondere Dank gilt auch Dr. Guido Grundmeier und Xuemei Wang am MPIE in Düsseldorf für die Zusammenarbeit bei der ellipsometrischen Charakterisierung der Kompositproben.

Eine große Hilfe waren auch die Mitarbeiter der Bibliothek und der Werkstatt der Technischen Fakultät z.B. bei der Beschaffung schwer zugänglicher Literatur bzw. der Herstellung von Sputtertargets und Abscheidemasken.

Auch möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern bedanken, die mich während meines Studiums und meiner Promotion in vielfältiger Weise unterstützt haben.

Lebenslauf

Name: Ulrich Schürmann
Wohnort: Im Brauereiviertel 11, 24118 Kiel
geboren: 22. Februar 1975 in Lübeck
Eltern: Christa Anna Marie Schürmann geb. Lohse
Dirk Schürmann

Schulbildung

1981 - 1985 Klosterhof-Grundschule in Lübeck
1985 - 1994 Thomas-Mann-Gymnasium in Lübeck
6/94 Abitur am Thomas-Mann-Gymnasium

Hochschulausbildung

10/94 - 03/95 Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität Kiel
04/95 - 10/01 Mineralogiestudium an der Christian-Albrechts-Universität Kiel
10/01 Diplom Mineralogie: „Untersuchung des Redox-Verhaltens von Hedenbergit mittels EMK-Messungen“

Berufliche Tätigkeit

12/01 - 12/05 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel am Lehrstuhl für Materialverbunde von Prof. Dr. F. Faupel