

# **Behandlung von PP- und PET-Substraten im Argon- und Methan/Argon-Plasma**

Heike Harwardt



# **Behandlung von PP- und PET-Substraten im Argon- und Methan/Argon-Plasma**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des  
akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

Heike Harwardt

aus Bad Homburg v. d. H.

Berichter:           Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Hartwig Höcker  
                          Professorin Dr. rer. nat. Doris Klee

Tag der mündlichen Prüfung: 4. September 2006

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



für meine Familie



---

# Inhalt

<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>III</b>
<b>ABKÜRZUNGEN</b>	<b>VI</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Polypropen</b>	<b>1</b>
1.1.1 Historische Entwicklung	1
1.1.2 Morphologie	2
1.1.3 Herstellung	4
1.1.4 Anwendungen und Eigenschaften	6
<b>1.2 Polyethylenterephthalat</b>	<b>7</b>
1.2.1 Historische Entwicklung	7
1.2.2 Morphologie	8
1.2.3 Herstellung	9
1.2.4 Anwendungen und Eigenschaften	11
<b>1.3 Plasmainduzierte Oberflächenmodifizierung von Polymeren</b>	<b>11</b>
1.3.1 Einführung in die Plasmachemie	11
1.3.2 Natürliche und erzeugte Plasmen	15
1.3.3 Mikrowellen-induzierte Plasmen	17
1.3.4 Oberflächenmodifizierungen von Polymeren im Plasma	17
<b>2 PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>24</b>
<b>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Behandlung von Polypropenfolien im Ar- oder CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma</b>	<b>27</b>
3.1.1 Stabilität der Benetzbarkeit der im Plasma behandelten PP-Oberflächen	28
3.1.2 Charakterisierung der im Plasma behandelten PP-Oberfläche mittels XPS	36
3.1.3 Untersuchungen zur Extinktion der im Plasma behandelten Polypropen-Folien	44
3.1.4 Untersuchung des Restgases während des Ar- bzw. CH <sub>4</sub> /Ar-Plasmaprozesses	52
3.1.5 Plasmaanalytische Untersuchungen mit Hilfe eines Plasmamonitor	66

3.1.6	Quantitative Bestimmung der Wasserstoffabstraktion einer Polypropen-Folie während einer Behandlung im Ar-Plasma	94
<b>3.2</b>	<b>Behandlung von PET-Folien im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma</b>	<b>97</b>
3.2.1	Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung	100
3.2.2	Massenspektroskopische Analyse des Restgases	105
<b>3.3</b>	<b>Behandlung von PET-Geweben im Plasma</b>	<b>109</b>
3.3.1	Benetzungsverhalten von im Plasma behandeltem PET-Gewebe	109
3.3.2	Chemische Zusammensetzung des im Plasma behandelten PET-Gewebes	112
3.3.3	Restgasuntersuchungen während der Behandlung von PET-Geweben	118
3.3.4	Einfluss der eingespeisten MW-Leistung auf die Zusammen-setzung des CH <sub>4</sub> /Ar-Plasmas in Abwesenheit eines Polymers	122
3.3.5	Barrierschicht gegen Natronlauge	125
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>131</b>
4.1	Verwendete Materialien, Gase und Chemikalien	131
4.2	Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage	131
4.3	Plasmamonitor	132
4.4	Restgasuntersuchungen	132
4.5	Kontaktwinkelmessung	133
4.6	Tropfentest	133
4.7	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	134
4.8	UV-Vis-Spektroskopie	135
4.9	Ätzversuch in Natronlauge	135
<b>5</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>136</b>
<b>6</b>	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>LEBENS LAUF</b>	<b>146</b>



## Zusammenfassung

Materialien wie Polypropen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) kommen aufgrund der steigenden Nachfrage nach preisgünstigen Produkten immer häufiger zum Einsatz. Dabei werden Produkte mit speziellen Materialeigenschaften, insbesondere Oberflächeneigenschaften gefordert. Für Oberflächenmodifizierungen von Polymeren eignen sich besonders kalte Plasmen, zu denen die durch Mikrowellen (MW) induzierten Plasmen im Niederdruck gehören, da eine thermische Schädigung des Materials auf ein Minimum reduziert wird. Durch die Behandlung im Plasma wird allein die Oberfläche modifiziert, während die mechanischen Eigenschaften des Polymers weitgehend unverändert bleiben.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Modifizierungen von PP- und PET-Substraten im Ar- und CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit von den Prozessparametern, insbesondere der eingestrahlten MW-Leistung und dem Prozessdruck zu untersuchen. Dabei wurde ein besonderes Interesse auf die Bildung von Radikalen und Vernetzungen in der Substratoberfläche gelegt.

Durch die Behandlung von PP-Folien im Ar- wie auch im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma konnte eine deutliche Hydrophilierung der Oberfläche festgestellt werden, die auch bei Lagerung an der Raumluft über einen Zeitraum von 3 Wochen unverändert stabil blieb. Dies wurde als direkter Beweis für Vernetzungsreaktionen im Plasma gewertet.

Die mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmter Elementzusammensetzung der Plasma-behandelten PP-Oberfläche zeigte ein höheres O/C-Verhältnis im Vergleich zum unbehandelten Material. Im Ar-Plasma stieg das O/C-Verhältnis bei einer MW-Leistung von 120 W im Vergleich zum unbehandelten PP stark an, um dann mit zunehmender MW-Leistung weniger stark anzusteigen. Dabei nahm der Anteil an Hydroxyl-Gruppen mit zunehmender Leistung durchgängig leicht zu, während der Anteil an Carboxyl-Gruppen erst bei hohen MW-Leistungen ab 360 W deutlich stieg.

Die im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Proben zeigten ebenfalls eine deutliche Zunahme des O/C-Verhältnisses gegenüber unbehandeltem PP; das höchste O/C-Verhältnis wurde bei einer MW-Leistung von 240 W gefunden und nahm bei weiterer Zunahme der Leistung leicht ab. Mit steigender MW-Leistung konnte eine geringfügige Zunahme des Anteils an Hydroxyl-Gruppen verzeichnet werden, während der Anteil an Carboxyl-Gruppen bei einer Leistung von 240 W sein Maximum erreichte, um dann mit weiter zunehmender Leistung abzusinken.

Die Transmission der PP-Folien wurde mittels UV-Vis-Spektrometrie bei einer Wellenlänge von 190 nm gemessen. Es zeigte sich eine deutliche Zunahme der Extinktion sowohl bei der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten als auch bei der im Ar-Plasma behandelten PP-Folie, wobei die Extinktion der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Proben in der Regel über der der im Ar-Plasma behandelten lag. In Abhängigkeit von der steigenden MW-Leistung konnte eine deutliche Zunahme der Extinktion festgestellt werden; dies weist ebenso wie die Ergebnisse der XPS auf die Zunahme an Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen neben C-C-Doppelbindungen in der PP-Oberfläche hin.

Im Restgas des Plasmaprozesses konnte während der Behandlung Wasserstoff detektiert werden, dessen Entstehung ein Zeichen für die Radikalbildung ist. Dabei war eine Quantifizierung des Wasserstoffanteils möglich. Während der Behandlung von PP-Folie im Ar-Plasma konnte eine Zunahme des Wasserstoffanteils mit zunehmender MW-Leistung festgestellt werden. Dies beweist vermehrte Radikalbildung durch Wasserstoffabstraktion mit zunehmender MW-Leistung. Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma wurde im Vergleich zum Ar-Plasma wesentlich mehr Wasserstoff durch die zusätzliche Fraktionierung des Methans im Restgas festgestellt, allerdings nur ein geringfügiger Anstieg des Wasserstoffanteils mit Steigerung der MW-Leistung.

Die Untersuchung des Einflusses des Prozessdrucks auf das Behandlungsergebnis zeigte mit zunehmendem Druck keine Veränderung der Extinktion des behandelten Folienmaterials bei beiden Prozessgasen. Im Restgas hingegen konnte eine Abnahme des Wasserstoffanteils mit zunehmendem Druck festgestellt werden. Ebenso wurde im Rezipienten selbst mit einem Plasma-Monitor die Abnahme des Wasserstoffanteils mit zunehmendem Prozessdruck aufgezeigt werden. Damit wurde das Ergebnis der Restgasuntersuchung bestätigt. Bei vermindertem Prozessdruck werden also vermehrt Radikale gebildet, welche zu nicht UV-aktiven Gruppen, also z.B. zu Vernetzungen reagieren.

Die Behandlung von PET-Folie im Ar- und CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma zeigte eine starke Hydrophilierung der Oberfläche im Vergleich zum unbehandelten Material, wobei das O/C-Verhältnis gegenüber dem der unbehandelten Folie im Ar-Plasma leicht und im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma stark abnahm. Während der Anteil an Hydroxyl-Gruppen in der PET-Oberfläche im Vergleich zum unbehandelten Material mit zunehmender MW-Leistung bei beiden Plasmen unverändert

blieb, nahm, der Anteil an Carboxyl-Gruppen bei der im Ar-Plasma behandelten PET-Folie leicht und bei der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten deutlich ab.

Nach einer Behandlung von PET-Gewebe im Ar-Plasma zeigte das Substrat eine Zunahme der Benetzbarkeit, welche über einen Zeitraum von 3 Wochen stabil blieb. Eine Ausnahme bildeten die ab einer MW-Leistung von 360 W behandelten Proben, bei welchen ein Rückgang der Benetzbarkeit mit Wasser nach 1 Woche festgestellt wurde.

Das im Ar-Plasma behandelten Gewebe wies mit zunehmender MW-Leistung eine Abnahme des O/C-Verhältnisses auf, wobei der Anteil an Hydroxyl-Gruppen im Ar-Plasma analog zu den Ergebnissen der PET-Folie konstant blieb, während der Anteil an Carboxyl-Gruppen leicht abnahm. Im Restgas konnte während des Ar-Plasmaprozesses eine deutlich Zunahme des Wasserstoffanteils festgestellt werden.

Die Benetzbarkeit des im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Gewebes blieb bei einer MW-Leistung von 120 W unverändert und nahm bei einer Leistung von 240 W zu. Die Benetzbarkeit dieser Proben blieb über den untersuchten Zeitraum von 3 Wochen unverändert. Bei höheren Leistungen wurde die Gewebeprobe direkt nach der Behandlung hydrophiler, allerdings ließ die Benetzbarkeit des Gewebes nach der Behandlung sehr schnell nach.

Das O/C-Verhältnis der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Probe nahm stark ab und sank mit steigender MW-Leistung weiter. Dabei wurde eine leichte Abnahme des Anteils an Hydroxyl-Gruppen sowie eine deutliche Abnahme der Carboxyl-Gruppen verzeichnet. Im Restgas konnte während des Behandlungsprozesses im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma nur eine leichte Zunahme des Wasserstoffs detektiert werden.

Da erwartet wird, dass das im Plasma behandelte Material durch die erzielte Oberflächenmodifizierung eine Barrierschicht aufgebaut hat, sollte diese sich durch eine verringerte Hydrolyseanfälligkeit des PET-Gewebes in NaOH-Lösung nachweisen lassen. Es konnte festgestellt werden, dass im Ar-Plasma erst bei der maximalen MW-Leistung von 480 W eine leichte Barriere gegen Alkali aufgebaut wird, im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma dagegen eine deutliche Reduzierung der Hydrolyse des PET-Gewebes erreicht wird, die mit niedrigeren MW-Leistungen behandelten Proben zeigten eine deutlichere Barriere gegen Alkali-Lösung als die mit höherer Leistung behandelten..

Dies legt die Vermutung nahe, dass bei geringer MW-Leistung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma eine stärkere Polymerisation der Methanfragmente stattfindet als bei höheren MW-Leistungen.

## Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
CASING	cross-linking by activated species of inert gases
cps	counts per second
E	elektrische Feldstärke in Volt
e	Elementarladung
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante
F	Kraft
$I_A$	Ionenstrom
$I_e$	Elektronenstrom
iPP	isotaktisches Polypropen
IR	Infrarot
L	Ligand
$\lambda_D$	Debye-Länge
$\lambda_{\text{mFW}}$	mittlere frei Weglänge
m	Masse eines Teilchens in u
M	Atommasse
MW	Mikrowelle
m/z	Masse/Ladung
$n_e$	Teilchendichte in $\text{n/m}^3$
O/C-Verhältnis	Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis
$p_A$	Partialdruck in Pa
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropen
r	Radius
VI	

---

$S_A$	differentielle Ionisierung
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute
SEV	Sekundär-Elektronen-Vervielfacher
$\sigma_{\text{Streu}}$	Streumassenquerschnitt
$\sigma_{\text{Streu e}}$	Streumassenquerschnitt eines Elektrons
$\sigma_{\text{Streu H}}$	Streumassenquerschnitt eines Wasserstoffatoms
$T_e$	Elektronenenergie
$\tau$	Stoßfrequenz in n/s
U	Gleichspannung
$U_E$	Beschleunigungsspannung
UV	Ultraviolett
V	Amplitude der Wechselspannung
$\Phi_0$	tatsächliche Spannung
W	Energie
x	Weg
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie



# 1 Einleitung

## 1.1 Polypropen

### 1.1.1 Historische Entwicklung

In ersten Versuchen zur Polymerisation von gasförmigen Olefinen wurde die Reaktion bei hohem Druck und hohen Temperaturen durchgeführt und zeigte nur im Falle von Ethen Erfolg, bei der ein stark verzweigtes Polymer als Feststoff gewonnen wurde. Im Jahr 1953 entwickelte *Ziegler* mittels Übergangskatalysatoren eine Methode zur Polymerisation von Ethen unter Normaldruck und bei geringeren Temperaturen<sup>1</sup>. Das hierbei entstandene Polyethen (PE) war im Vergleich zum stark verzweigten Hochdruckpolymer hochkristallin. Durch diese Entdeckung war der Grundstein für die katalysierte Polymerisation gelegt. *Natta* gelang es zuerst  $\alpha$ -Olefine wie z. B. Styrol mit Hilfe der von Ziegler entwickelten Katalysatoren zu polymerisieren. 1954 stellte er das erste isotaktische Polypropen (PP) her, dessen Kristallstruktur er untersuchte. Er korrelierte die gefundene Taktizität mit den Materialeigenschaften<sup>2</sup>.

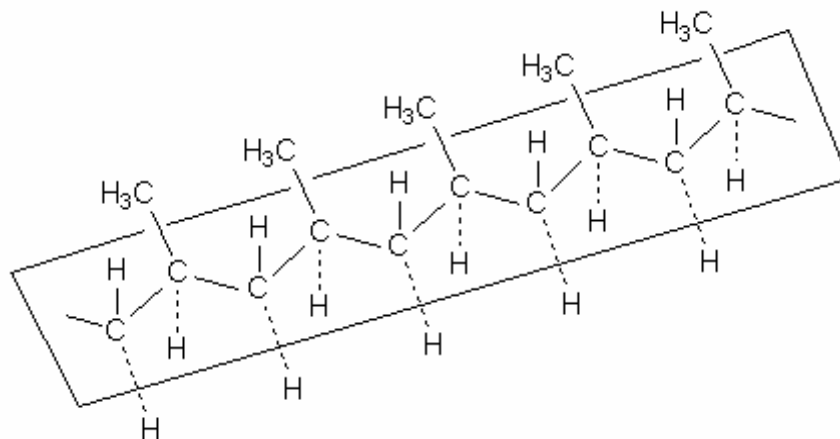


Abb. 1: Isotaktisches Polypropen<sup>4</sup>

Schnell etablierte sich das neue PP auf Grund seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften, und die industrielle Produktion wurde unter dem Markennamen Meraklon<sup>®</sup> des italienischen Unternehmens Montecatini durchgeführt. Allerdings verhinderte die

damalige Patentsituation für das Schmelzspinnen von PP eine weitere Verbreitung des Polymers, so dass erst nach Ablauf dieser Patente in den 70er Jahren die Polymerproduktion stärker ansteigen konnte<sup>2</sup>, bis heute steigt die Produktion um etwa 5 % im Jahr an.

### 1.1.2 Morphologie

Bei der Polymerisation von Propen wird, wie *Ziegler* schon feststellte<sup>2</sup>, die Taktizität der entstehenden Polypropenketten je nach Art der Polymerisation festgelegt. Bei der radikalischen Polymerisation entsteht ausschließlich ataktisches, zähflüssiges oder öliges PP, während dies bei der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation nur als Nebenprodukt in geringen Mengen anfällt und als Hexan löslicher Teil abgetrennt wird. Beim ataktischen PP sind die Kopf-Schwanz-Verbindungen der Monomereinheiten zufällig geknüpft (Abb. 2c), so dass die Methylgruppen des Propens in unregelmäßiger Anordnung an der Kohlenstoffkette stehen, und damit die Kristallisation unmöglich ist<sup>3</sup>.

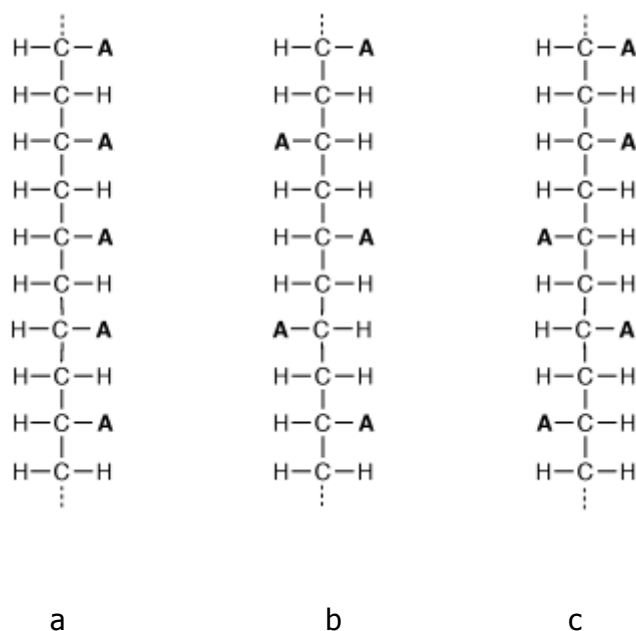


Abb. 2: Fischer-Projektion von isotaktischem a, syndiotaktischem b und ataktischem c PP<sup>4</sup>, A steht für die Methylgruppe von PP

Die an Ziegler-Natta Katalysatoren stattfindende Polymerisation ist eine Polyinsertion, da das neu eintretende Monomer zwischen der wachsenden Polymerkette und dem Übergangsmetallmetall des Katalysators unter Ausbildung einer koordinativen Bindung an das Übergangsmetall insertiert. Bei der Polyinsertion an Ziegler-Natta-Katalysatoren wird je



nach Katalysatorart fast ausschließlich isotaktisches oder syndiotaktisches PP erzeugt; beim syndiotaktischen PP liegt eine alternierende Anordnung der Methylgruppe der Monomereinheit (Abb. 2b) und beim isotaktischen eine gleich bleibende Anordnung (Abb. 2a) vor. Beim isotaktischen PP (iPP) besitzen die pseudo-asymmetrischen Kohlenstoffatome jeweils die gleiche Konfiguration. In allen bisher bekannten Kristallgittern von isotaktischem PP bildet die Polymerkette eine  $3_1$ -Helix, bei der je 3 Monomereinheiten eine Windung bilden, die rechts- oder linksgängig sein kann. Diese Helices bilden die Grundeinheit in den untersuchten Kristallmodifikationen, wobei die  $\alpha$ -Modifikation des industriell hergestellten iPP die thermisch stabilste ist. Hier lagern sich je eine rechts und eine linksgängige Helix aneinander, die sich wiederum parallel an ein weiteres Paar Helices anlegen und so eine Ebene bilden (siehe Abb. 3). Die darauf folgende Ebene baut sich parallel dazu auf.

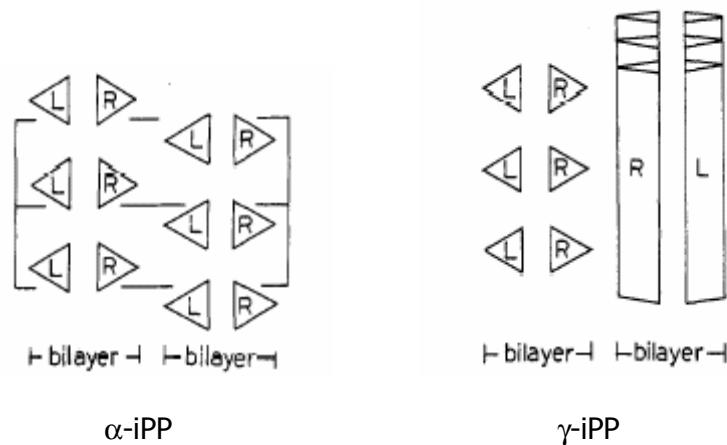


Abb. 3: Kristallstruktur von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -iPP nach Ferro<sup>5</sup>, wobei L bzw. R die Drehrichtung der jeweiligen Helix angibt

Eng verwandt mit der  $\alpha$ -Modifikation ist die trikline  $\gamma$ -Form der PP-Kristallite; wo hiervor eine Ebene entsprechend der  $\alpha$ -Modifikation aufgebaut ist, die darauf folgende steht senkrecht dazu (siehe Abb. 3). Diese Modifikation tritt beim Abkühlen der Polymerschmelze bei höheren Drücken und bei Kettenlängen von unter 50 Monomereinheiten auf. Andersartig ist die pseudohexagonale  $\beta$ -Form, die isochirale Domänen ausbildet<sup>6</sup>. Neben diesen drei kristallinen Formen ist noch eine smektische oder parakristalline Form bekannt. Unabhängig von der Kristallmodifikation ist die Kristallinität des Polymers auf maximal 70 % begrenzt.



Die Weiterentwicklung der Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen führte zu chiralen Metallocenkatalysatoren, die eine homogene Katalyse zulassen. Drei Beispiele für Metallocenkatalysatoren zeigt Abb. 5.

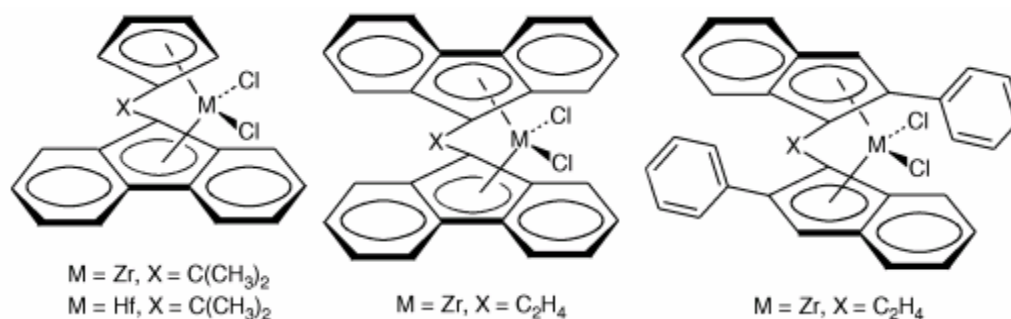


Abb. 5: Beispiele für Metallocen-Katalysatoren<sup>4</sup>

Die hier ebenfalls am Metallzentrum erfolgende Polyinsertion mit definierter Koordinationssphäre macht es möglich, die Stereoregularität zu steuern, sowie auch die Häufigkeit des Einbaus von zugefügten Co-Monomeren zu bestimmen.

Zur Zeit sind drei Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Polypropylen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren gebräuchlich:

1. das Suspensions-(Slurry)-Verfahren
2. das Masse-(Bulk)-Verfahren und
3. das Gasphasenpolymerisations-Verfahren.

Im Slurry-Verfahren wird das Monomer mit einem Lösemittel gemischt und anschließend mit Katalysatoren und Wasserstoff versetzt. Ein Zusatz an Wasserstoff dient zur Regulierung der Polymerkettenlängen bei allen Herstellungsverfahren. Dabei wird durch Hydrierung des wachsenden Kettenendes eine Ablösung der Kette vom Titan bewirkt. Durch Insertion eines weiteren Monomers in die entstandene Wasserstoff-Titan-Bindung wird eine neue Kette gestartet und die Polymerisation fortgesetzt. Nach Abschluss der Polymerisation müssen die Katalysatorreste auf Grund der geringen Mengen nicht entfernt werden. Allerdings ist dieser Prozess den beiden anderen hinsichtlich der Variationsbreite in Bezug auf Kristallinität und

Polymerisationsgrad des Produktes und damit auf die Wirtschaftlichkeit unterlegen und verliert an Bedeutung.

Das Masse- oder Bulk-Verfahren ist eine Sonderform des Suspensionsverfahrens, bei dem das Monomer unter hohem Druck selbst als Lösungsmittel dient. Dies realisiert die höchstmögliche Konzentration an Monomer und damit höchstmögliche Polymerisationsgeschwindigkeiten, was die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses steigert.

Die Gasphasenpolymerisation ist ein Spezialverfahren zur Polymerisation gasförmiger Monomere, insbesondere von Ethen und Propen. Die Gasphasenpolymerisation wird im Wirbelbettverfahren mit feinsten Katalysatorteilchen und Durchmischung durch den Monomergasstrom durchgeführt. Das nicht umgesetzte Monomer wird im Kreislauf rückgeführt und übernimmt den Abtransport der Reaktionswärme. So hergestelltes PP fällt als Pulver mit den rheologischen Eigenschaften einer Flüssigkeit an.

### **1.1.4 Anwendungen und Eigenschaften**

Polypropen zeichnet sich durch ungewöhnlich gute Materialeigenschaften aus. Charakteristisch sind hoher Schmelzpunkt, Schlagfestigkeit bei gleichzeitig geringer Dichte und chemische Beständigkeit. In hochmolekularer Form ist es zudem wegen seiner hohen Schmelzfestigkeit zur Extrusion für die Herstellung von Hohlkörpern wie Röhren und Folien geeignet.

Neben Vorteilen in der Herstellung ist auch die geringe Wasserdampfdurchlässigkeit des PP als weitere Materialeigenschaft zu erwähnen. Daher eignet es sich sehr gut als Verpackungsmaterial für Lebensmittel, da es im Besonderen durch seinen hohen Schmelzpunkt auch Sterilisations- oder Heißabfüllungsbedingungen ausgesetzt werden kann. Bei niedermolekularem PP sorgt ein hoher Schmelzfluss für ein gutes Spinnverhalten. Aus den erhaltenen Filamenten oder Garnen werden technische Gewebe und Seile hergestellt oder sie werden weiter zu Nadel- oder Spinnvliesen verarbeitet, die dann für Filter oder Teppiche oder auch zur Herstellung von Hygiene- und Nassvliesen verwendet werden können. Die hohe Zugfestigkeit und Steifigkeit machen PP zu einem idealen Material für hoch beanspruchte, technische Formteile wie Koffer, Gartenmöbel und elektrische Haushaltsgeräte, wobei das Polymer durch Extrusion auf Grund seiner sehr guten Fließeigenschaften in fast jede beliebige Form gebracht werden kann<sup>7</sup>.

Der Fahrzeugbau ist das zur Zeit größte Anwendungsgebiet von PP, wo z. B. bei Scheinwerfer- und Heckleuchten ein kompliziert gestaltetes Kompakteinbauteil mehrere Funktionen erfüllt. Im Bereich der Fahrzeuginnenverkleidung werden große Werkstücke wie Armaturenbretter oder Hutablagen u. ä. entweder aus einem Stück im Spritzguss gefertigt oder aus Spinnvlies zum endgültigen Werkstück verpresst<sup>7</sup>.

Nachteilig an PP ist der bei etwa 0°C liegende und damit relativ hohe Glasübergangspunkt, der das Polymer in der Kälte verspröden lässt. Durch eine Copolymerisation mit Ethen kann jedoch eine Absenkung der Glasübergangstemperatur auf ca. -40°C erreicht werden. Damit wird dieser Nachteil aufgehoben<sup>7</sup>.

Für eine weitere Verbreitung von PP ist es nötig, die geringe Affinität der Oberfläche von PP für den Färbe- und Lackierprozess dauerhaft zu erhöhen. Dies wird in verschiedenen Verfahren, wie eine Pfropfung mit z. B. Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure erreicht<sup>8</sup>.

Zu dieser Modifizierung wäre es für Gebrauchsgegenstände wie Koffer und andere Haushaltsgeräte vorteilhaft, wenn die Oberfläche von PP härter, widerstandsfähiger und damit kratzfester wäre, um die optische Alterung der Werkstücke im täglichen Gebrauch zu verlangsamen.

## ***1.2 Polyethylenterephthalat***

### **1.2.1 Historische Entwicklung**

Schon 1928 begann *Carothers* mit der Herstellung von Polykondensaten aus aliphatischen Dicarbonsäuren und Dialkoholen, die er zusammen erhitzte, wobei das entstehende Wasser abdestillierte<sup>9</sup>. Der erhaltene Polyester zeichnete sich durch eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln und einen geringen Schmelzpunkt (108°C)<sup>9</sup> aus. Aus diesem Grund war er der Meinung, dass die Anwendungsmöglichkeiten für diese Art von Polymer stark begrenzt sind, und er ließ dieses Thema zu Gunsten der Forschung an Polyamiden, von denen er sich einen höheren wirtschaftlicheren Nutzen versprach, fallen. Elf Jahre später entdeckten *Schlack* und *Ludewig* aufbauend auf den Forschungen von *Carothers*, dass bei der Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren sowohl der Schmelzpunkt als auch die Steifigkeit des entstehenden Polymers wesentlich höher sind<sup>10</sup>. Im Jahr 1942 kondensierte *Schlack* Terephthalsäurehalogenide und Terephthalsäure mit Butylenglycol zu einem primären Polymer, das dann weiter mit Diisocyanaten zu einem stickstoffhaltigen Polymer

mit hohem Schmelzpunkt umgesetzt wurde<sup>11</sup>. Parallel dazu entdeckten Whinfield und Dickson im Jahr 1939 bei der Kondensation von Terephthalsäure und Etylenglykol einen Polyester, dessen Löslichkeit in organischen Lösemitteln stark vermindert war und der zwei Jahre später in England unter dem Namen Terylene® zum Patent angemeldet wurde. Daraufhin wurde ein Verfahren zur Verspinnung dieses Polymers entwickelt, so dass 1953 die Großproduktion inklusive der großtechnischen Herstellung der Terephthalsäure aufgenommen werden konnte. Zur Verbesserung der Fasereigenschaften werden heute verschiedene Säuren wie Adipinsäure als Comonomere verwendet. Dies erleichtert beispielsweise die Anfärbbarkeit der Fasern und reduziert die Anfälligkeit des Gewebes gegen Pilling<sup>12</sup>.

### 1.2.2 Morphologie

Polyethylenterephthalat (PET) liegt als teilkristalliner Feststoff vor. *Daubeny, Dep* und *Brown* fanden 1954 eine triklone Einheitszelle<sup>13</sup>. Allerdings zeigten kalorimetrische Untersuchungen von *Bell* 1968 zwei unterschiedliche Schmelzbereiche, deren Ursache keiner unterschiedlichen kristallinen Morphologie zugeordnet werden konnte<sup>14</sup>. Zuerst wurde angenommen, dass der niedrigere Schmelzpunkt auf kleinere oder gestörte Kristallstrukturen in den Sphärolithen zurückzuführen ist, während die höhere Schmelztemperatur durch das Aufschmelzen gefalteter Kettensegmente hervorgerufen wird. Später wurde von *Holdsworth* und *Tuner-Jones* 1971 ein partiales Aufschmelzen und Rekristallisieren der Kettensegmente angenommen. *Zhou* und *Clough* waren 1988 die ersten, die drei verschiedene Endotherme feststellten. Sie interpretierten, dass den ersten beiden Schmelzpunkten eine Rekristallisation folgt<sup>15</sup>. *Phillips* postulierte 1997 mit Hilfe von DSC-Messungen, Röntgen-Kleinwinkelstreuung und mikroskopischen Aufnahmen mit polarisiertem Licht verschiedene kristalline Strukturen in den Sphärolithen<sup>16</sup>. Demnach schmelzen zuerst die kleinen Kristallite innerhalb der meta-stabilen Bereiche, anschließend die meta-stabilen Bereiche selbst und in der dritten Endotherme die dominanten Bereiche der Sphärolithe. *Hay* untersuchte 2003 das Schmelzverhalten von PET in Abhängigkeit von seiner Kristallisationsgeschichte in der DSC<sup>17</sup>. Durch Variation der Aufheizraten stellte er fest, dass sich die Maxima im Schmelzdiagramm verschieben. Folglich sind je nach Vorgeschichte und Untersuchungsmethode unterschiedliche DSC-Diagramme zu erwarten, die bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigt werden müssen.

Die makroskopischen Eigenschaften des Polymers werden hiervon nicht spürbar negativ berührt, so dass der Bedarf an diesem Polymer auch nach Jahren noch ansteigt, was sich in steigenden Produktionszahlen widerspiegelt<sup>4,18</sup>.

### 1.2.3 Herstellung

Polyester werden im Allgemeinen durch eine Umesterung oder Polykondensation von Dicarbonsäureestern oder Dicarbonsäuren mit Diolen synthetisiert. Für PET werden die Edukte Terephthalsäure und Ethylenglykol verwendet. Das für die Herstellung von PET nötige Ethylenglykol wird durch Erhitzen von Ethylenoxid mit Wasser gewonnen<sup>4</sup>, während die Terephthalsäure kommerziell nach dem Amoco-, Kratzschmann-, Immhausen- oder Witten-Prozess in einer Flüssigphasenoxidation bei 160° C von p-Xylol mit Luft unter Co/Mn-Katalyse hergestellt wird. In diesem Prozess wird die in der ersten Stufe entstehende p-Toluylsäure in einer zusätzlichen Stufe mit Methanol verestert, bevor die weitere Oxidation zur Terephthalsäure stattfinden kann. Die im Amoco-Prozess ohne die Zwischenstufe der Veresterung mit Hilfe von bromhaltigen organischen und anorganischen Co/Mn-Katalysatoren hergestellte Terephthalsäure hat einen höheren Reinheitsgrad, der für die heutige Faserherstellung nötig ist<sup>19</sup>. Eine Möglichkeit der Herstellung von PET im Batch-Verfahren besteht in der Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol im Überschuss, wobei erst eine Vorkondensation stattfindet, bei der Methanol freigesetzt wird. Anschließend erfolgt die Polykondensation unter Katalyse bei Temperaturen von 280 – 290°C, wobei überschüssiges Ethylenglykol freigesetzt wird (Abb. 6).

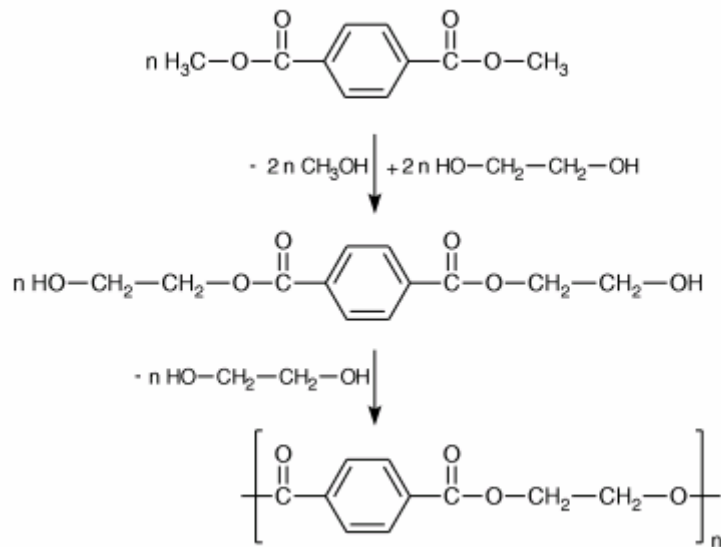


Abb. 6: Technische Herstellung von Polyethylenterephthalat: 1. Umesterung von Methylterephthalat mit Ethylenglykol und 2. Polykondensation unter Freisetzung überschüssigen Ethylenglykols

Die direkte Polykondensation (siehe Abb. 7) aus Terephthalsäure und Ethylenglykol bei Temperaturen von 280 bis 290° unter Einwirkung eines Katalysators ist aus wirtschaftlicher wie auch aus verfahrenstechnischer Sicht vorteilhaft, da hier im kontinuierlichen Verfahren gearbeitet werden kann und eine Rückgewinnung des abgetrennten Methanols entfällt. Das entstandene Polymer weist zudem eine höhere Qualität auf.

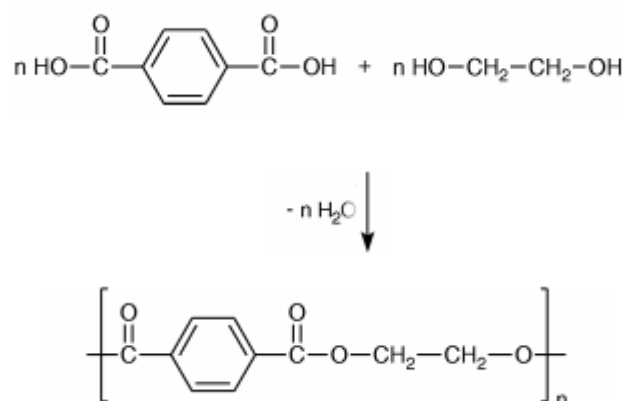


Abb. 7: Polykondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol



Dieses kontinuierliche Verfahren wird hauptsächlich für Standardpolymere eingesetzt, von denen große Mengen (20 bis 40 Tausend Tonnen pro Jahr) produziert werden. Allerdings lassen sich die vorher beschriebenen, diskontinuierlichen Batch-Verfahren durch ihre höhere Flexibilität leichter an die Herstellung von Spezial- oder Copolymeren anpassen.

### **1.2.4 Anwendungen und Eigenschaften**

Als thermoplastischer Kunststoff ist PET in der Hitze formbar und kann in jede beliebige Form gebracht werden. Dabei ist es in teilkristalliner Form opak oder transparent einsetzbar<sup>4</sup>. PET zeichnet sich durch seine hohe Temperaturstabilität in einem Temperaturbereich von 40 bis 100° C aus und eignet sich für die Herstellung von Flaschen, Dosen und Schalen, die im Spritz- oder Blasverfahren hergestellt werden können<sup>2</sup>. Folien für den Verpackungsbereich werden extrudiert. Produkte aus PET als Verpackungsmaterial sind beispielsweise in der Lebensmittelindustrie und bei Kosmetika oder Reinigungsmitteln zu finden. Weiterhin eignen sich die glasklaren PET-Folien für die Herstellung von Fotofilmen, die auch das Hauptvolumen der Folienproduktion ausmachen. Zur Verringerung der Gaspermeabilität und Lichtschutz wird PET-Folie u. a. mit Aluminium bedampft. Neben den positiven Eigenschaften von PET schränkt die chemische Angreifbarkeit des Polyesters seine Verwendbarkeit in vielen Bereichen ein. Dieser Nachteil könnte durch das Aufbringen einer Schutzschicht aus einem chemisch widerstandsfähigerem Material aufgehoben werden, das den darunter befindlichen Bulk vor dem direkten Kontakt mit aggressiven Stoffen schützt.

## ***1.3 Plasmainduzierte Oberflächenmodifizierung von Polymeren***

### **1.3.1 Einführung in die Plasmachemie**

Das Wort Plasma entspricht dem griechischen Wort  $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$  und bedeutet Gebildetes oder Geformtes. Im Jahr 1930 wurde von *Langmuir*<sup>20</sup> dieser Begriff für die von ihm untersuchten ionisierten Gase geprägt. Er regte Quecksilberdampf, Wasserstoff oder Edelgase unter verringertem Druck mit schnellen sogenannten Primärelektronen zum Leuchten an. Dabei werden sekundäre Elektronen aus den Elektronenhüllen der Gasatome oder -moleküle herausgerissen. Auf diese Art entstehen freie Elektronen und Kationen. *Langmuir* untersuchte die Geschwindigkeit der freien Elektronen im Plasma und konnte die primären

von den sekundären Elektronen anhand ihrer stark unterschiedlichen Translationsenergie unterscheiden<sup>21</sup>. Das charakteristische Leuchten des Plasmas resultiert aus der Bremsstrahlung der Elektronen und aus dem gasspezifischen Linienspektrum, welches durch das Zurückfallen der angeregter Elektronen im Molekül oder Atom in energetisch tiefer liegende Orbitale entsteht und den für jede Gasart charakteristischen Farbton des Plasmas hervorruft. Die Intensität dieser Spektrallinien kann bei thermischen Plasmen, bei denen alle Teilchen im Mittel dieselbe Temperatur bzw. Geschwindigkeit besitzen, zur Bestimmung der Plasmatemperatur herangezogen werden.

Neben den thermischen Plasmen gibt es so genannte kalte Plasmen, welche sich durch eine niedrige Temperatur der Gasteilchen auszeichnen, während die freien Elektronen im Plasma Energien um 100 eV erreichen<sup>9</sup>.

Durch die Ionisierung des Gases entstehen im Plasma Ladungsäquivalente positiver und negativer Ladungen. Man spricht daher von der Quasineutralität des Plasmas. Betrachtet man allerdings ein immer kleiner werdendes Volumen, so ist ab einer bestimmten Länge bzw. Radius des betrachteten Volumens die Quasineutralität nicht mehr gegeben. Diese Länge wird Debye-Länge  $\lambda_D$  genannt und ist von der Teilchendichte sowie der Teilchenenergie abhängig und kann nach Gl. 1 errechnet werden, wobei neben der Elementarladung  $e$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  nur die Elektronenenergie  $T_e$  und die Teilchendichte  $n_e$  als Variable in die Gleichung eingehen<sup>23</sup>:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot T_e}{e^2 \cdot n_e}} \quad (1)$$

Im Gegensatz zu den thermisch angeregten Plasmen entspricht die bei einer Plasmaanregung durch Elektronenbeschuss erzielte Elektronentemperatur bzw. -geschwindigkeit nicht der Temperatur der übrigen Plasmabestandteile, die im Vergleich zu den Elektronen gering bleibt. Das gleiche gilt für Plasmen, die durch elektrische Felder angeregt werden, obwohl hier auf alle geladenen Teilchen dieselbe Beschleunigung durch das elektrische Feld herrscht. Die Energie  $W$  der geladenen Teilchen ergibt sich aus der Kraft  $F$  und dem Weg  $x$  entgegen der wirkenden Kraft<sup>22</sup>

$$W = F \cdot x \quad (2)$$

Zusammen mit der Beschleunigung  $a$  eines geladenen Teilchens mit der Ladung  $e$  im elektrischen Feld mit der elektrischen Feldstärke  $E$  (Gl. 3)

$$a = e \frac{E}{m} \quad (3)$$

ergibt sich der Weg  $x$  (Gl. 4)

$$x = \frac{1}{2}(at)^2 = \frac{(eE \cdot t)^2}{2m^2}, \quad (4)$$

dadurch wird dann die Energie  $W$  des Teilchens durch Gl. 5

$$W = F \cdot \frac{(e_0 E \cdot t)^2}{2m^2} \quad (5)$$

beschrieben. Nach Gl. 5 erfahren alle geladenen Teilchen im Plasma, also die Elektronen wie auch die Ionen, diese Beschleunigung<sup>23</sup>. Demnach muss die festgestellte unterschiedliche Translationsenergie der verschiedenen Plasmabestandteile andere Ursachen haben, die in der Größe der Teilchen begründet ist. Der Radius eines Teilchens bestimmt den Streumassenquerschnitt  $\sigma_{\text{Streu}}$ , der die Fläche, die dem Teilchen auf seiner Flugbahn für Stöße zur Verfügung steht, beschreibt (Gl. 6).

$$\sigma_{\text{Streu}} = \pi \cdot r^2 \quad (6)$$

Um das unterschiedliche Verhalten von Atomen und Elektronen im Niedertemperaturplasma zu verstehen, wird an dieser Stelle beispielhaft ein Wasserstoffatom mit einem Elektron verglichen. Für Wasserstoff ergibt sich nach Gl. 6 mit  $r_{\text{H}} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  ein Streumassenquerschnitt von  $\sigma_{\text{Streu H}} = 8,79 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ . Für Elektronen mit einem angenommenen Radius von  $r = 10^{-14} \text{ m}$  ergibt sich eine von  $\sigma_{\text{Streu e}} = 3,14 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ . Mit dem Streumassenquerschnitt

kann die mittlere freie Weglänge berechnet werden, welche die Strecke beschreibt, bei der das Teilchen ohne Stoß durch den Raum fliegt. Die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Plasma (Gl. 7) ist umgekehrt proportional zum Streumassenquerschnitt  $\sigma_{\text{Streu}}$  und zur Teilchendichte  $n = \text{Anzahl/Volumen}$ .

$$\lambda_{mfW} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma} \quad (7)$$

Die mittlere freie Weglänge im Plasma ist für ein Teilchen im Plasma der Weg bis zum nächsten Stoßpartner. Ein angeregtes Teilchen kann bei diesem Stoß seine Energie verlieren und damit deaktiviert werden. Die freie Weglänge zeigt somit den Wirkungsbereich eines angeregten Teilchens und bei gegebener Translationsenergie die Lebensdauer des angeregten Zustands dieses Teilchens. Der Vergleich der mittleren freien Weglänge eines Elektrons mit der eines Wasserstoffatoms errechnet sich aus dem Radius der Teilchen und der Teilchendichte. Die mittlere freie Weglänge eines Elektrons liegt demnach bei gleicher Teilchendichte um fast 7 Größenordnungen über dem eines Wasserstoffatoms (Gl. 8). Das bedeutet, dass ein Elektron im Vergleich zum Wasserstoffatom wesentlich größere Strecken bis zur Deaktivierung zurücklegen und damit auch länger wirksam sein kann.

$$\frac{\lambda_{mfWe}}{\lambda_{mfWH}} = \frac{\left( \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma_e} \right)}{\left( \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma_H} \right)} = 28.000.000 \quad (8)$$

Aus diesem Grund tragen Elektronen wesentlich mehr zur Wirkung des Plasmas bei als schwerere Teilchen. Hinzu kommt, dass die Elektronen bei Zusammenstößen mit Atomen häufig weitere Elektronen aus den Atomen heraus stoßen und diese somit ionisieren, während angeregte Atome häufig z.B. durch Lichtemission deaktiviert werden.

Aus der mittleren freien Weglänge lässt sich außerdem mit der Geschwindigkeit  $v$  der Teilchen die Stoßfrequenz  $\tau$  errechnen (Gl. 9).

$$\tau = \frac{V}{\lambda_{mfW}} = v \cdot \sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma \quad (9)$$

Ein weiterer Grund für die unterschiedliche Temperatur der Teilchenarten ist begründet in dem Energieübertrag  $\Delta E$  zwischen zwei Stoßpartnern in Folge eines elastischen Stoßes nach Gl. 10, der von dem Masseverhältnis der beiden Stoßpartner und der Energie  $E$  des Teilchens vor dem Stoß abhängig ist. Bei zwei stark unterschiedlich schweren Teilchen kann die Energie des schwereren Teilchens vernachlässigt werden<sup>24</sup>.

$$\Delta E = E \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (10)$$

Wenn  $m_1 \gg m_2$  im Falle des Elektronenstoßes ist, ergibt sich  $\Delta E \approx E$ . Im Falle von gleichschweren Teilchen  $m_1 = m_2$  kann die übertragene Energie maximal  $\Delta E = \frac{1}{2} E$  betragen<sup>24</sup>. Im Gegensatz dazu kann ein Elektron bei einem Stoß seine gesamte Energie verlieren und seinen Stoßpartner ionisieren oder auch Moleküle zu Schwingungen und Rotation anregen. Daraus resultiert ein Ungleichgewicht der Translationsenergie zwischen den leichteren Elektronen und den schwereren Ionen, Atomen und Molekülen, das typisch für kalte Plasmen ist<sup>25,26</sup>.

### 1.3.2 Natürliche und erzeugte Plasmen

Entladungen sind im täglichen Leben häufig zu finden. Gasentladungen können in Form von Blitzen beobachtet werden, wobei hohe Ladungsunterschiede zwischen Wolken und der Erde ausgeglichen werden. Bei Bogenentladungen zwischen Kohle-Elektroden wird dieser Umstand ausgenutzt, um Temperaturen zwischen 4700 und 7000 K zu erreichen, die zum Schmelzen von hoch schmelzenden Materialien verwendet werden. Glimmentladungen oder Niederdruckentladungen treten in verdünnten Gasen bei geringen Stromstärken auf. Die Plasmen können anhand ihrer Energie und Elektronendichte unterschieden werden (Abb. 8).

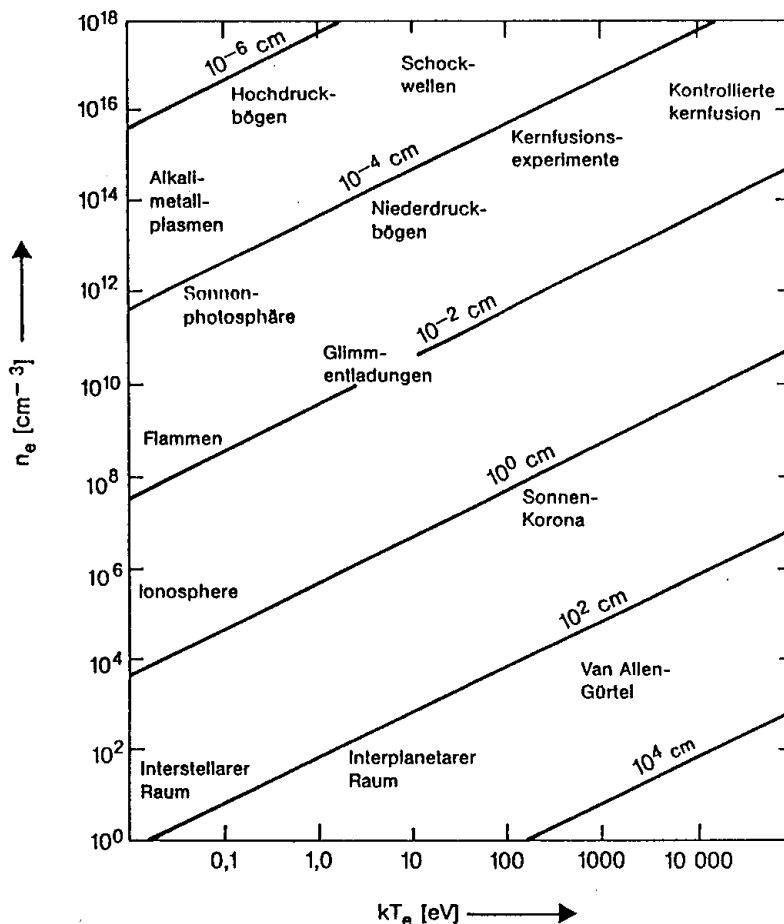


Abb. 8: Natürliche und künstliche Plasmen nach Teilchendichte und -energie eingeteilt mit der jeweiligen errechneten Debye-Länge<sup>27</sup>

Eine Entladungsform des Plasmas ist die Glimmentladung, die in Leuchtstoffröhren Anwendung findet. Hier wird bei vermindertem Druck eine stabile Spannung von etwa 100 V angelegt, die je nach Gasart, Druck und Entladungsparametern unterschiedliche Wellenlängen liefert. Aus Abb. 8 geht hervor, dass in Glimmentladungsplasmen eine höhere Elektronendichte auftritt als sie z. B. in Flammen vorkommt. Allerdings ist gleichzeitig die Elektronenenergie um eine Zehnerpotenz höher und liegt im Bereich von 1 bis 10 eV, was ausreichend ist, um Kohlenstoffbindungen zu spalten<sup>28</sup>. Chemische Reaktionen können durch Glimmentladungen initiiert werden, da ausreichend Energie durch die angeregten Elektronen zur Verfügung steht; gleichzeitig ist die thermische Belastung der Materialien aber gering, da die übrigen Plasmabestandteile eine wesentlich niedrigere kinetische Energie besitzen. Durch die geringe thermische Beanspruchung der Substrate wird ein weites Feld von Anwendungsmöglichkeiten für polymere Oberflächen eröffnet. Die Ionisierung von Gasen erfolgt z. B. durch Photoionisation, Beschuss durch  $\alpha$ -Teilchen, Ionisierung durch angeregte Teilchen oder thermische Ionisierung möglich<sup>21</sup>. Heute werden für technische Prozesse zur

Oberflächenreaktion hauptsächlich elektromagnetisch angeregte Plasmen verwendet, dabei sind die zur Forschung freigegebenen Frequenzen im Mikrowellenbereich auf 2,45 GHz und im Radiofrequenzbereich 13,56 MHz beschränkt, um bestehende Funk- und Telekommunikationssysteme nicht zu stören.

### **1.3.3 Mikrowellen-induzierte Plasmen**

Neben der Glimmentladung ist die Hochfrequenz-Entladung, die wie die Glimmentladung durch hohe elektrische Felder angeregt wird, eine weitere Entladungsform des Plasmas. Mikrowelleninduzierte Plasmen sind eine Sonderform der Hochfrequenz-Plasmen, bei denen der Spannungswechsel durch die Umkehr des elektrischen Feldes in der elektromagnetischen Strahlung hervorgerufen wird. Im mikrowelleninduzierten Plasma sind ebenfalls große Temperaturunterschiede zwischen den Elektronen und anderen Teilchen festzustellen. Da hier die Elektronentemperatur die Neutralgastemperatur um etwa eine Größenordnung übersteigt, ist dieses Plasma zur Radikalerzeugung prädestiniert. Dabei sind hohe Elektronenenergien zur Spaltung von kovalenten Bindungen bei gleichzeitiger niedriger Neutralgastemperatur notwendig, um die thermische Belastung der Substrate zu minimieren<sup>24</sup>. Mikrowelleninduzierte Plasmen werden vor allem für Oberflächenreaktionen bei Feststoffen wie Polymeren wichtig, wo zwar Bindungsbrüche in der Polymeroberfläche das Ziel sind, gleichzeitig aber das Bulk des Polymeren nicht beschädigt werden darf.

### **1.3.4 Oberflächenmodifizierungen von Polymeren im Plasma**

Die im Plasma vorhandenen Ionen, Radikale oder Elektronen können neben der im Plasma auftretenden UV-Strahlung mit fester Materie in Wechselwirkung treten. Die kinetische Energie der Elektronen liegt im Bereich der chemischen Bindungsenergie der C-C- und der C-H-Bindung. Somit sind die Elektronen in der Lage diese Bindungen homolytisch zu spalten. Dies wird bei Oberflächenmodifizierungen von Polymeren im Plasma ausgenutzt, um gewünschte Reaktionen in der Polymeroberfläche zu ermöglichen<sup>29,30</sup>.

Bei der Oberflächenmodifizierung im Plasmaprozess kann nahezu jede beliebige Oberflächeneigenschaft auf einer polymeren Substratoberfläche erreicht werden. Die Möglichkeiten reichen von einer Hydrophobierung mit Fluorcarbonen über eine Härtung der Oberfläche mit HMDSO- oder Kohlenwasserstoff-Plasmen bis zur starken Hydrophilierung mit

Sauerstoffplasmen, dabei können zusätzlich Haftungseigenschaften verbessert werden<sup>31,32,33,34,35</sup>.

Die im Plasma stattfindenden Oberflächenreaktionen, die bei der Einwirkung von Plasma auf Polymere auftreten, sind vielfältig und lassen sich in vier Bereiche oder Wirkungsmöglichkeiten einteilen<sup>36,37</sup>. Selten tritt jedoch nur einer dieser vier Reaktionstypen auf, je nach Behandlungsparametern, wie z. B. eingetragene Energie oder Abstand der Probe zur Plasmaquelle, steht meist eine der Reaktionsarten im Plasma im Vordergrund der Oberflächenmodifizierung<sup>38,39</sup>.

- Plasmapolymerisation führt zu einer Schichtabscheidung eines Plasmapolymers auf einer Oberfläche.
- Plasmaätzen oder Sputterprozesse beinhalten das Abtragen der obersten Molekül- oder Atom-Schichten der Substrate.
- Plasmaaktivierung erzeugt Radikale in der Polymeroberfläche, die im Anschluss an den Plasmaprozess für Folgereaktionen zur Verfügung stehen.
- Plasmafunktionalisieren führt funktionelle Gruppen in die Polymeroberfläche ein.

### 1.3.4.1 Plasmapolymerisation

Zur Schichtabscheidung mittels einer Plasmapolymerisation werden als Prozessgas meist ungesättigte Kohlenwasserstoffe eingesetzt; es sind aber auch Reaktionen mit aliphatischen Prozessgasen bekannt. Diese werden im Plasma zur Polymerisation angeregt. Das Abscheiden polymerer Schichten bei der Verwendung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen wie z.B. Ethen oder Toluol als ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf Oberflächen ist bekannt<sup>27</sup>. Dicke Schichten werden mit diesen Gasen bevorzugt im Niederdruck unter Mikrowellenanregung gebildet. Die Schicht aus Plasmapolymer zeichnet sich durch einen hohen Vernetzungsgrad und eine neue Oberflächentopographie aus, die je nach Prozessführung eine unterschiedliche Rauheit aufweisen kann. Diese Schicht kann als Barriere z. B. gegen chemische Lösemittel dienen und das Polymer schützen.



### 1.3.4.2 Plasmafunktionalisierung

Bei der Funktionalisierung im Plasma werden Atome oder Moleküle aus dem Prozessgas in der Polymeroberfläche verankert. Die Plasmafunktionalisierung wird zur Einführung von reaktiven Gruppen in die Polymeroberfläche verwendet, was auf nasschemischem Weg nur mit hohem Aufwand zu verwirklichen ist<sup>40</sup>. Es können auf diese Weise z. B. mit Sauerstoffplasma Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen in Polyolefin-Oberflächen eingeführt werden, welche die Hydrophilie der Oberfläche erhöht, und eine bessere Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser nach sich zieht. *Gleich* vergleicht 1989 dabei das Niederdruckverfahren mit dem Atmosphärenverfahren und stellt fest, dass die thermische Belastung beim Niederdruckplasma geringer ausfällt<sup>41</sup>. Industriell wird mittlerweile standardmäßig die bei Atmosphärendruck stattfindende Corona-Entladung beim Druckprozess von PP-, PE- oder PET-Folien vorgeschaltet, um die Haftung der Druckfarbe auf solchen Folien zu erhöhen<sup>42</sup>. Bei diesen Prozessen wird Atmosphärenplasma dem Niederdruckplasma vorgezogen, da hier kontinuierlich gearbeitet werden kann, was sich bei Massenwaren, wenn die erhöhte thermische Belastung keine negativen Folgen für das Material nach sich zieht, als kostengünstiger erwiesen hat als das Niederdruckverfahren auf Grund der nicht benötigten Vakuumtechnik<sup>43</sup>.

### 1.3.4.3 Plasmaätzung

Schon 1965 stellte *Hansen* fest, dass das Einwirken von im Unterdruck ionisierten Sauerstoff auf polymere Oberflächen zu einem Gewichtsverlust und einer Emission von Kohlendioxid führt, die nur auf einen Ätzabtrag aus der Oberfläche zurückzuführen ist<sup>44,45</sup>. Beim Plasmaätzen von PP mit Sauerstoff bemerkte 1979 *Friedrich*, dass sich kristalline Strukturen des Polymers freilegen lassen<sup>46,47,48</sup>. Er führte dies auf die leichtere Abbaubarkeit der amorphen Anteile im Polypropylen zurück und belegte dies mit dem höheren kristallinen Anteil des im Plasma behandelten Polymers<sup>49</sup>. Dabei stellte er fest, dass sich durch die Modifizierung im Plasma die Hafteigenschaften wesentlich verbessern lassen<sup>50</sup>. 1981 stellte er die Plasma-Chemie der Strahlenchemie gegenüber und stellte eine bevorzugte Modifizierung in oberflächennahen Schichten bei der Exposition im Plasma fest<sup>51</sup>. Mit Hilfe der AFM konnten 1993 die veränderten Oberflächenstrukturen von *Vancso* sichtbar gemacht werden<sup>52,53</sup>. Grundlegende Studien zur gezielten Ausbildung von Micro- und Nanostrukturen durch unterschiedliche Prozessführung führten *Cardinaud* 2000<sup>54</sup> und *Coen* 2003 durch<sup>55</sup>.

### 1.3.4.4 Aktivierung im Plasma

Die Plasmaaktivierung stellt eine Sonderform des Plasmaätzen mit Inertgasen dar. Hierbei wird im Idealfall die polymere Oberfläche in ihrer Topografie nicht verändert, sondern durch Abstraktion einzelner Atome oder Moleküle werden Radikale in der Polymeroberfläche erzeugt<sup>56,57</sup> (Abb. 9).

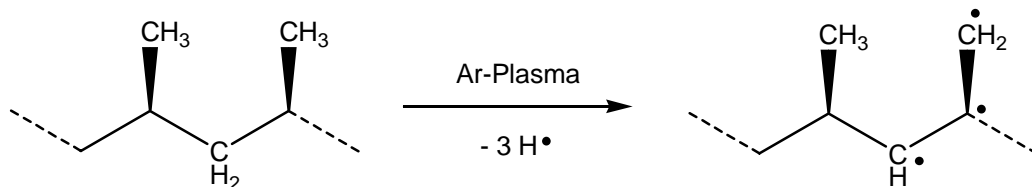


Abb. 9: Schematische Darstellung der Radikalbildung im Ar-Plasma

Die gebildeten Radikale können während oder auch im Anschluss an die Behandlung im Plasma mit weiteren Atomen oder Molekülen wie z. B. Sauerstoff aus der Luft reagieren. Die Reaktion erfolgt wie in Abb. 10 gezeigt mit Sauerstoff zu intermediär gebildeten Peroxiden<sup>58,59,60,61,62</sup>.

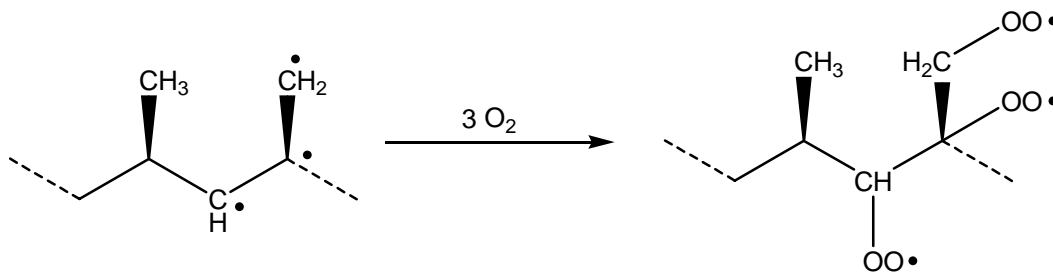


Abb. 10: Schematische Darstellung der Reaktion von Sauerstoff mit im Plasma gebildeten Makroradikalen

Die Peroxid-Gruppen reagieren weiter zu Hydroperoxid- und schließlich Hydroxyl-, Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen<sup>63</sup> (Abb. 11).



Abb. 11: Schematische Darstellung der Bildung von Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen

*Yasuda* untersuchte 2002 die im Argon- oder Sauerstoff-Plasma entstehenden Radikalstellen in PE-Oberflächen mit dem Radikalfänger 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl und Peroxid-Gruppen mit der Jodid-Methode, um festzustellen, welche reaktiven Gruppen für Folgereaktionen zur Verfügung stehen. Im Vergleich zum unbehandelten Material konnte er in den Oberflächen nach der Behandlung im Plasma nur geringe Mengen an Radikalen, aber wesentlich höhere Konzentrationen an Peroxid-Gruppen feststellen. Daraus schloss er, dass die entstehenden Radikale bei der Exposition mit der Atmosphäre sofort mit Sauerstoff zu Peroxid-Gruppen reagieren, die dann ihrerseits für Folgereaktionen zur Verfügung stehen.

1981 stellte *Meichsner* seine Ergebnisse der Pfropfpolymerisation von im Edelgas-Plasma aktivierten PET-Folienoberflächen, welche im Anschluss an den Plasmaprozess gasförmiger Acrylsäure ausgesetzt wurde, vor<sup>64,65,66,67,68</sup>. Dabei zeigte sich eine starke Massezunahme bei den im Plasma behandelten Polymeren, die nur durch eine Pfropfpolymerisation des gasförmigen Monomers auf die aktivierte PET-Oberfläche zu erklären ist.

*Weidner* untersuchte 1995 mit Corona- und mikrowelleninduziertem Plasma behandelte PET-Proben auf ihre Molekularmasse nach der Behandlung und konnte im Vergleich zum Ausgangsmaterial bei der im Atmosphärenplasma behandelten Probe eine Fragmentierung des Polymers durch Maldi-ToF-Untersuchungen feststellen, während er im He-Plasma eine Zunahme des Molekulargewichtes mit Hilfe der Thermal-Field-Flow-Fraktionierung fand, die er auf eine Vernetzung zurückführte<sup>69</sup>. *Guan* stellt 2001 ebenfalls eine höhere Temperaturstabilität von mit UV-Strahlen, welche ebenfalls im Plasma wirksam sind, vernetzten PP-Substraten fest<sup>70</sup>.

1996 untersuchte *Poncin-Epaillard* im Ar-Plasma behandelte PP-Proben und stellte mittels Ellipsometrie einen höheren Brechungsindex der Oberfläche im Vergleich zum Bulkmaterial fest; sie führte dies auf eine Vernetzung der Oberfläche zurück<sup>71</sup>. In weiterführenden Studien

1999 wurde festgestellt, dass auch im  $N_2$ -Plasma eine Aktivierung der Oberfläche möglich ist, die für Folgereaktionen wie auch für Vernetzungen zur Verfügung steht<sup>72,73</sup>.

*Friedrich* postulierte beim Plasmaätzen mit Argon ebenfalls eine Vernetzung der Polymerketten als Nebenreaktion auf Grund der Rekombination der im Plasma gebildeten Makroradikale<sup>46,74</sup>. Dieser Prozess wird von *Hansen* und *Schonhorn* 1965 als CASING-Prozess (cross-linking by activated species of inert gases) bezeichnet<sup>44</sup> (Abb. 12).

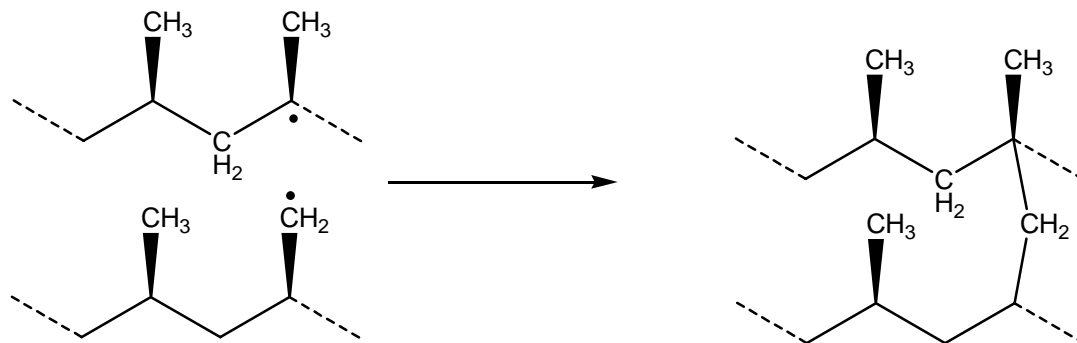


Abb. 12: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion unter Sauerstoffausschluss durch Rekombination zweier Makroradikale<sup>44</sup>

Befinden sich zwei Radikale in unmittelbarer Nachbarschaft in einem Makromolekül, kann eine Doppelbindung entstehen<sup>75,76,77</sup> (Abb. 13).

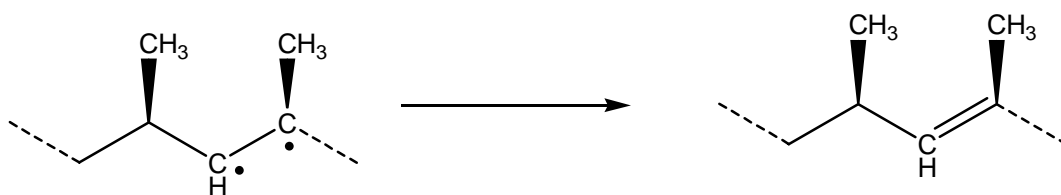


Abb. 13: Schematische Darstellung der Ausbildung von Doppelbindung unter Abwesenheit von Sauerstoff

PP als gesättigter Kohlenwasserstoff hat im Plasma nur die beschriebenen Möglichkeiten zur Reaktion durch Wechselwirkung mit dem Plasma. PET hingegen hat durch den aromatischen Ring und die Ester-Gruppe weitere Möglichkeiten zur Reaktion: Es können Decarboxylierungen an der aktivierten Ketten stattfinden. Dies wies *Gerenser* anhand von *in*

*situ* XPS-Untersuchungen nach, bei denen eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes nachgewiesen werden konnte<sup>78,79</sup>.

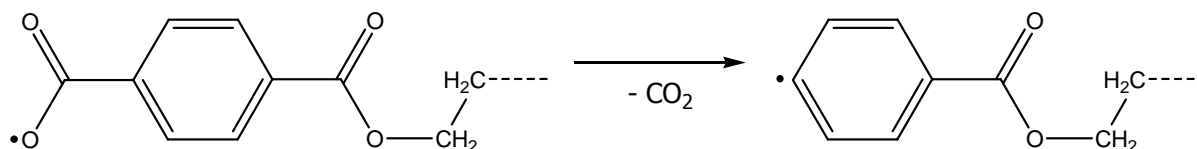


Abb. 14: Schematische Darstellung der Decarboxylierung von aktiviertem PET

### Modifizierung im CH<sub>4</sub>- und CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma

Das CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma stellt eine Sonderform der Plasmen dar; denn es sind alle Arten der vorher beschriebenen Reaktionen möglich, wobei die Prozessbedingungen für das Modifizierungsergebnis ausschlaggebend sind<sup>80,81,82,83</sup>. *Van Keudell* postuliert dabei einen Reaktionsweg von einer Wasserstoffabstraktion über Doppelbindungen zur Addition von Methyl-Einheiten. *Hassouni* untersucht mit Plasma Modelling die Langlebigkeit des Methyl-Fragments und errechnet eine optimale Pulsphase in der Mikrowellenanregung von mindestens 3 ms<sup>84,85</sup>. Der Nachweis und die Quantifizierung von im CH<sub>4</sub>-Plasma generierten CH<sub>3</sub>-Radikalen wird 2003 von *Röpke* erbracht<sup>86</sup>, nachdem theoretische Studien von *Yang* 2002 die Existenz diverser Kohlenwasserstoffspezies vorher sagen<sup>87</sup>. *Upadhyay* zeigt die Polymerisation im Plasma von chloriertem Methan durch den steigenden Chlorgehalt in einer PP-Oberfläche<sup>88</sup>.

Diamantähnliche Oberflächen sind von Vorteil, allerdings ist dies allein durch eine Aktivierung im Ar-Plasma nur schwer zu realisieren. In der letzten Zeit werden diamantähnliche Schichten im Plasma mit Methan, welches zusätzlich mit Argon als Prozessgas eingesetzt wird, generiert, dabei werden Schichtdicken von 5 bis 10 nm erreicht<sup>89</sup>. *Yang* erreicht einen Schichtaufbau von 40 bis zu 70 nm bei der Barrierentladung im Niederdruck mit einer außerordentlich hohen Härte von 20 GPa<sup>90,91</sup>.

Das Ausbilden von diamantähnlichen Strukturen ist im Interesse der Forschung, es wird z.B. versucht durch die Zugabe von Wasserstoff oder Argon die Netzwerkdicke des entstehenden Polymers zu beeinflussen und dabei die Bildung von Partikeln und Staub während des Prozesses zu reduzieren<sup>92,93,94,95</sup>.

## 2 Problemstellung und Zielsetzung

Polymere aus PP und PET können auf Grund ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften wie geringe Dichte und gute Chemikalienbeständigkeit von PP sowie Formstabilität auch bei hohen Temperaturen und die Möglichkeit der Sterilisation von PET jährlich steigende Marktanteile und in der Herstellung Wachstum verzeichnen. Aufgrund der positiven Eigenschaften ist es vorteilhaft, den Einsatz von PP und PET auszudehnen. Um dies zu erreichen, ist es notwendig unter Beibehaltung der positiven Bulkigenschaften die Oberfläche der Polymeren zu modifizieren.

Eine höhere Temperaturstabilität der Oberfläche von PP-Fasermaterial könnte bei thermischen Fügeprozessen zur Herstellung von großen Formteilen wie Automobilinnenverkleidung die Faserstruktur erhalten, welche die mechanische Stabilität des entstehenden Werkstückes steigert. Bei PET besteht das Problem der geringen Alkalistabilität. Eine schützende Polymerschicht würde die optischen Materialeigenschaften zu stark beeinträchtigen, so dass nach Möglichkeiten gesucht wird, die Oberfläche in Bezug auf Härte und Widerstandsfähigkeit zu verbessern und die optische Transparenz zu erhalten.

Für diese Oberflächenmodifizierung bietet sich ein Niederdruckplasma an, in welchem die Makromoleküle in der Oberfläche vernetzt werden, um die gewünschte Widerstandsfähigkeit zu erreichen. Zum Einen eignet sich dafür ein Inertgasplasma, das die polymere Oberfläche durch Radikalbildung aktiviert, so dass sich unter Saustoffausschluss Vernetzungen ausbilden können. Zum Anderen können durch die Kombination von einem schwach polymerisierenden Plasma wie dem Methan-Plasma in Verbindung mit der Aktivierung durch Argon als Prozessgas verstärkt Vernetzungen aufgebaut werden.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Möglichkeiten mit einem  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma im Vergleich zu einem Ar-Plasma zu untersuchen, Vernetzungen in der polymeren Oberfläche zu generieren oder vernetzte Schichten auf die Oberfläche von PP- und PET-Substraten aufzubauen.

Da aber Vernetzungen nicht direkt nachzuweisen sind, sollen die durch Wechselwirkung des Plasmas mit den polymeren Substraten stattfindenden Reaktionen erfasst und im Vergleich betrachtet werden, um so indirekt auf Vernetzungen in der Oberfläche schließen zu können. Zu diesem Zweck sollen die im Plasma möglichen Reaktionen zusammengefasst und deren Reaktionsprodukte untersucht werden. Dabei soll die Möglichkeit für Vernetzungsreaktionen

in der Polymerketten in der Oberfläche diskutiert und Vernetzungen durch Kombination von Nachweismethoden bewiesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Wirkung eines  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ - im Vergleich zum  $\text{Ar}$ -Plasma auf PP- sowie PET-Folien neben PET-Geweben untersucht werden. Dabei soll ein Schwerpunkt auf der Bildung von Radikalen im Plasma gelegt werden.

Bei der Behandlung im Plasma entstehen Radikale in der polymeren Oberfläche, von denen ein Teil bis nach der Exposition im Plasma stabil ist. Diese Radikale reagieren mit Atmosphärensauerstoff zu hydrophilen Gruppen, welche die Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser ansteigen lassen. Bei einer Lagerung an Luft verringert sich diese Benetzbarkeit durch Rotation der Polymerketten aus thermodynamischen Gründen. Durch die im Plasma gebildeten Vernetzungen sollte die Beweglichkeit der Polymerketten so stark eingeschränkt sein, dass sich die Benetzbarkeit mit Wasser langsamer verringert. Dies soll in Langzeituntersuchungen beobachtet und interpretiert werden.

Die Zunahme der Benetzbarkeit der Substratoberfläche soll durch die Änderung der Elementzusammensetzung der Oberfläche, welche mittels XPS untersucht wird, erklärt werden, wobei besonders der Bindungszustand und damit die Art der sauerstoffhaltigen Gruppe betrachtet werden soll.

Die intermediär in der Oberfläche gebildeten Radikale können während der Behandlung im Plasma unter Sauerstoffausschluss zu C-C-Doppelbindungen reagieren. Diese sind neben den gebildeten und durch XPS nachgewiesenen Sauerstoffgruppen bei einer Wellenlänge von 190 nm UV-aktiv. Eine Analyse der Extinktion bei dieser Wellenlänge soll eine quantitative Beurteilung der Plasma induzierten Reaktionen erlauben.

Bei der Radikalbildung im  $\text{Ar}$ -Plasma wird aus der PP- oder PET-Oberfläche Wasserstoff abstrahiert. Im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma wird zusätzlich Wasserstoff bei der Fragmentierung von Methan frei. Diese Radikalbildung bzw. Fragmentierung soll durch den Anteil an Wasserstoff im Abgas des Plasmaprozesses quantifiziert werden.

Das Plasma soll zusätzlich mittels eines Plasmamonitors auf Wasserstoffbildung untersucht werden, der eine genauere Analyse der Gaszusammensetzung ermöglicht. Dabei muss allerdings aus geometrischen Gründen die Prozessführung geändert werden, da ein wiederholtes Vorbeiführen eines Substrates an der Plasmaquelle mit Plasmamonitor im Rezipienten nicht mehr möglich ist. Aus diesem Grund können die erzielten Ergebnisse nur tendenziell verglichen werden. Für eine Quantifizierung der Wasserstoffanteile ist es

zunächst notwendig, die optimalen Messbedingungen im Plasmamonitor zu ermitteln und eine Kalibrierung mittels Prüfgasen vorzunehmen.

Die im Plasma gebildete Schicht an Plasmapolymer bzw. die ausgebildeten Vernetzungen in der Oberfläche sollten eine Barriere darstellen und die Hydrolysebeständigkeit von PET verbessern. Der durch Hydrolyse in Natronlauge auftretende Gewichtsverlust der im Plasma behandelten PET-Gewebe soll quantifiziert werden.



### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### *3.1 Behandlung von Polypropenfolien im Ar- oder CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma*

Die Eigenschaften von Polypropen sollen im Plasma dahingehend verändert werden, dass die Oberfläche eine höhere Temperaturbeständigkeit aufweist als das Bulk. Dies soll durch eine Vernetzung oder Rekombination von plasmainduzierten Radikalen der oberflächennahen Makromoleküle erreicht werden unter der Voraussetzung, das Bulkmaterial nicht durch intensive UV-Strahlung zu schädigen. Dadurch wird die polymere Oberfläche gehärtet und die Temperaturstabilität der Oberfläche erhöht. Z. B. Heißwasserrohre könnten mit einer derart ausgerüsteten Oberfläche über eine längere Lebensdauer verwendet werden<sup>96,97</sup>. Diese Modifizierung verbessert ebenfalls die Fasereigenschaften von PP dahingehend, dass z.B. bei thermischen Fügeprozessen von PP-Fasern zu Werkstücken wie z. B. bei der Herstellung von Teilen der Autoinnenverkleidung die Faserstruktur erhalten bleibt und somit die mechanische Stabilität des Werkstückes erhöht<sup>98</sup>.

Eine Erhöhung des Molekulargewichtes kann bei Behandlungen im Plasma durch Vernetzung von Radikalen mit Inertgasen wie z.B. Ar erreicht werden und ist als CASING-Prozess bekannt. Beim CASING-Prozess werden Radikale in der Substratoberfläche unter Wasserstoffabspaltung generiert, welche noch während des Plasmaprozesses mit weiteren Makroradikalen im Substrat rekombinieren und Vernetzungen ausbilden.

Eine weitere Möglichkeit, Vernetzungen in einer aktivierten polymeren Oberfläche auszubilden, ist eine Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma, bei der durch Fragmentierung des Methans neben den Radikalen CH<sub>3</sub>· und CH· auch Carben CH<sub>2</sub>: gebildet wird, welches Vernetzungen zwischen zwei Makroradikalen aufbauen kann<sup>24</sup>. Im Gegensatz zu im Ar-Plasma generierten Vernetzungen, bei denen die rekombinierenden Radikalstellen in enger Nachbarschaft sein müssen, können mit Hilfe von Carbenen auch Bindungen zwischen Makroradikalen geknüpft werden, die nicht unmittelbar nebeneinander liegen (Abb. 15). Mit der Verwendung von Argon und Methan als Prozessgasgemisch sollen synergetische Effekte genutzt werden: Als Prozessgas soll Argon die Bildung von Radikalen in der polymeren Oberfläche sicherstellen und zum Anderen soll Methan, durch die Anregung im Plasma zu Carbenen fragmentiert und auf der Substratoberfläche polymerisieren. Dabei sind die dort

gebildeten Radikale die Initiatoren der Polymerisation und stellen so eine kovalente Anbindung des Plasmapolymers an die Substratoberfläche sicher.

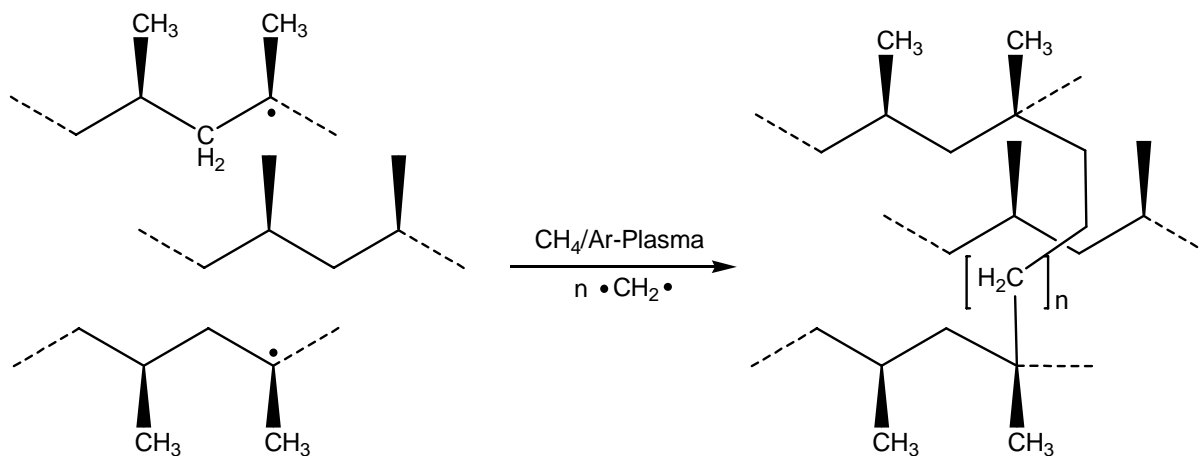


Abb. 15: Schematische Darstellung der Vernetzung zwischen zwei Makroradikalen mit Carbenen aus dem CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma

Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit Methan nur im Gemisch mit Argon eingesetzt, damit durch das Inertgas Argon wie im reinen Ar-Plasma vermehrt Radikale in der Oberfläche generiert werden, welche dann durch Carbene vernetzt werden können.

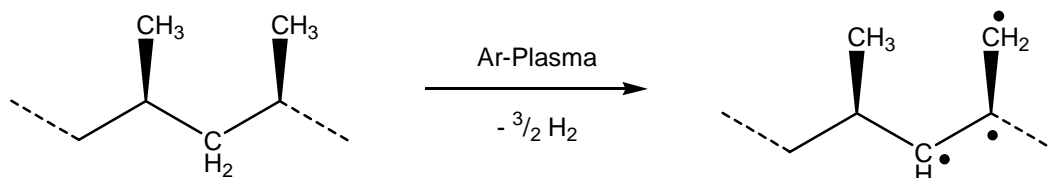
Bei der folgenden Untersuchung werden die erzielten Modifizierungen im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma immer mit denen im Ar-Plasma verglichen, um Rückschlüsse auf die stattgefundenen Reaktionen ziehen zu können.

### 3.1.1 Stabilität der Benetzbarkeit der im Plasma behandelten PP-Oberflächen

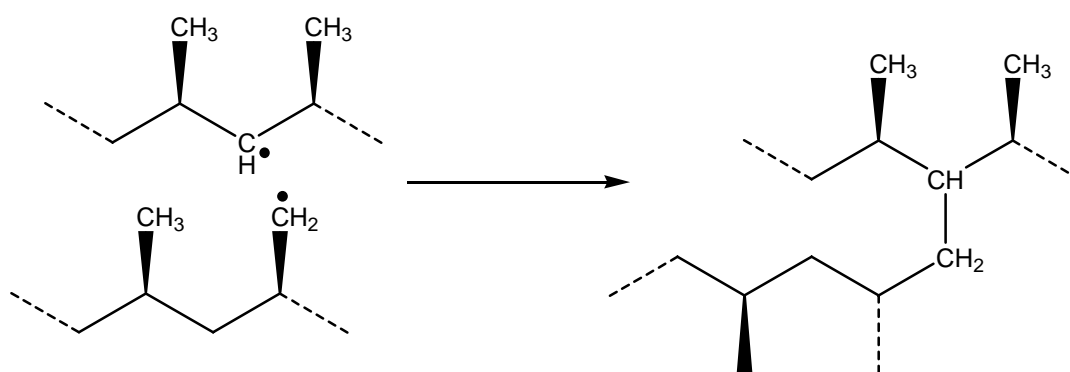
Im Falle einer Oberflächenbehandlung im Ar-Plasma oder CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma werden in der Substratoberfläche primäre und sekundäre Radikale generiert, welche Vernetzungen oder C-C-Doppelbindungen während der Behandlung im Plasma ausbilden können. Stabile Radikale wie z. B. tertiäre Radikale sind im Vergleich zu primären deutlich reaktionsträger und reagieren nicht während der Plasmabehandlung. Diese Radikale reagieren erst im Anschluss an die Exposition im Plasma bei der Belüftung des Rezipienten mit Sauerstoff aus der Atmosphäre. Da im Folgenden die möglichen Reaktionen im Ar-Plasma und deren

Reaktionsprodukte diskutiert werden, sind in Abb. 16 die möglichen Reaktionen im Ar-Plasma zusammengefasst:

A: Radikalbildung im Ar-Plasma:



B: Ausbildung von Vernetzungen zwischen 2 Makroradikalen:



C: Bildung von Doppelbindungen:

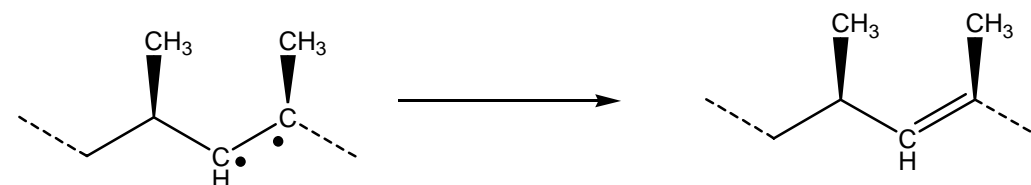


Abb. 16: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen im Ar-Plasma in PP-Oberfläche unter Sauerstoffausschluss

Die möglichen Reaktionen im Ar-Plasma unter Sauerstoffausschluss nach der Generierung von Radikalen (A) ist die Vernetzung (B); daneben ist es möglich, dass Doppelbindungen (C) entstehen. Da die Bindungsenergien zwischen primären, sekundären und tertiären C-H-Bindungen gleich sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Wasserstoffabstraktion in statistischer Verteilung erfolgt<sup>99</sup>. Einige der gebildeten Radikale bleiben bis zur Belüftung des Rezipienten mit Luft stabil und reagieren im Anschluss an die Behandlung im Plasma mit Sauerstoff. Die Reaktionen sind in Abb. 17 aufgetragen.

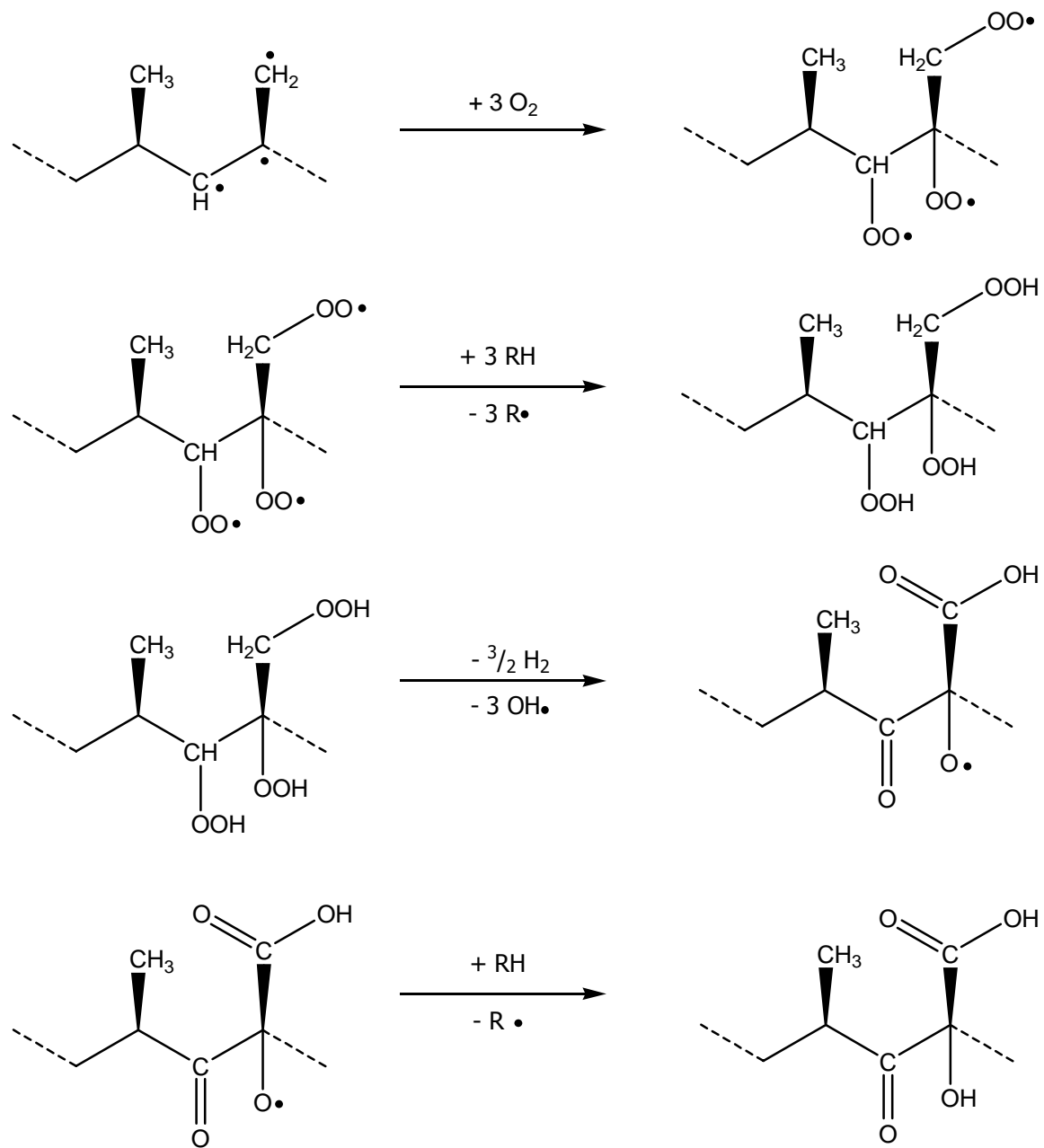


Abb. 17: Schematische Darstellung der im Ar-Plasma generierten Radikale mit Sauerstoff aus der Atmosphäre

Bei der Reaktion der bis nach der Exposition im Plasma stabilen Radikale mit Sauerstoff entstehen sauerstoffhaltige Gruppen (Abb. 17), welche die Hydrophilie und damit die Benetzbarkeit der polymeren Oberfläche mit Wasser im Vergleich zum unbehandelten Material stark erhöhen. Dies kann durch Kontaktwinkelmessungen mit Wasser durch eine Abnahme des Kontaktwinkels nachgewiesen werden<sup>100,101,102,103</sup>.

Die gesteigerte Hydrophilie lässt bei nicht oder nur schwach vernetzenden Plasmen wie z.B. Sauerstoff-Plasmen mit zunehmender Lagerzeit stark nach, da sich die hydrophilen Gruppen, welche für die bessere Benetzbarkeit mit Wasser verantwortlich sind, im Kontakt mit unpolarer Umgebungsluft aus thermodynamischen Gründen in das Bulk des Polymers migrieren. Hierdurch vermindert sich die Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser stark<sup>104,105,106</sup>.

Durch eine Vernetzung der Makromoleküle in der Polymeroberfläche wird die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt. Infolge dessen sollte sich die Hydrophilie und damit die Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser bei fortschreitender Lagerzeit nur geringfügig ändern.

Aus diesem Grund wird in den folgenden Untersuchungen die Änderung der Benetzbarkeit mit Wasser der im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PP-Folien über einen Zeitraum von drei Wochen verfolgt, um anhand der lagerbedingten Veränderung der Benetzbarkeit bzw. der Stabilität auf die während der Behandlung im Plasma erfolgte Vernetzung schließen zu können. Nach *Yasuda* sinkt die Benetzbarkeit einer im Atmosphärenplasma behandelten PP-Oberfläche, bei der fast ausschließlich eine Funktionalisierung der Oberfläche mit Sauerstoff- und Stickstoff-Gruppen erfolgt, aber keine Radikalstellen gebildet werden, so dass eine Vernetzung der Polymerketten nahezu ausgeschlossen werden kann, innerhalb der ersten 20 Tage nach der Exposition auf die einer unbehandelten Probe ab<sup>107,108</sup>.

Ausgehend von einem zentralen Parametersatz für die Behandlung im Plasma (Druck: 15 Pa; MW-Leistung: 240 W; Verhältnis von Puls/Periode: 100/500; Abstand: der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer: 60 s, Flussrate: 15 sccm Ar beim Ar-Plasma bzw. 5 sccm CH<sub>4</sub> und 10 sccm Ar beim CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma) wurden PP-Folien im Ar- und im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelt. Der Einfluss der eingespeisten MW-Leistung auf die Benetzbarkeit mit Wasser wurde untersucht, da bei der Variation von diesem Parameter die größten Unterschiede erwartet wurden.

In Abb. 18 sind die Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen mit Wasser nach einer Exposition im Ar-Plasma in Abhängigkeit von der eingetragenen MW-Leistung und der Lagerzeit an Luft aufgetragen.

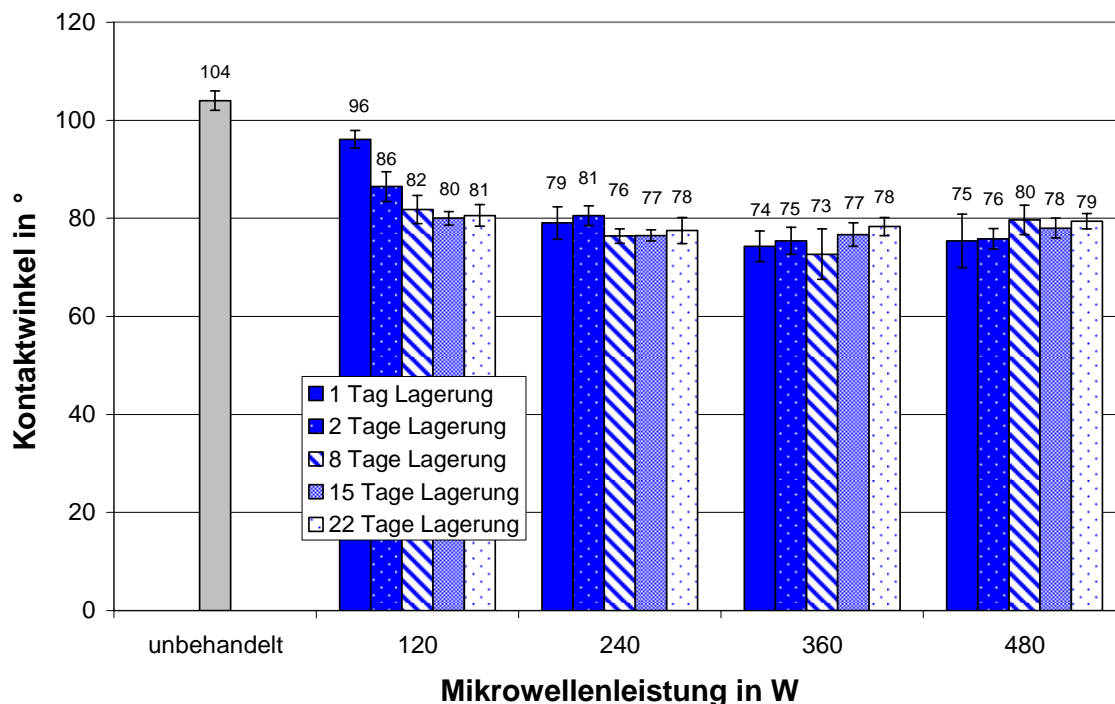


Abb. 18: Kontaktwinkel mit Wasser von PP-Folien nach Behandlung im Ar-Plasma (Druck 15 Pa, Flussrate 15 sccm, Abstand der Proben von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer: 60 s) in Abhängigkeit von der eingestrahlt MW-Leistung und der Lagerzeit an Luft in Anschluss an die Exposition im Plasma im Vergleich zum unbehandelten Material mit einem Kontaktwinkel von 104°

Es ist zu erkennen, dass die Kontaktwinkel mit Wasser der im Plasma behandelten PP-Oberflächen bei jeder der untersuchten MW-Leistungen im Vergleich zum unbehandelten Material deutlich abnehmen. Die Kontaktwinkel der Folienoberflächen nach Behandlung im Ar-Plasma bei MW-Leistungen zwischen 240 und 480 W besitzen ein gleich bleibendes Niveau mit Werten zwischen 73° und 81°. Bei der Lagerung ändert sich der Kontaktwinkel dieser Probenoberflächen im Rahmen der Streuung der Messwerte nicht. Bei der PP-Probe, die mit einer eingespeisten MW-Leistung von 120 W behandelt wurde, ist am ersten Tag nach der Behandlung ein deutlich höherer Kontaktwinkelwert mit Wasser von 96° festzustellen als bei den bei höheren Leistungen behandelten Proben. Allerdings sinkt bei dieser Probe der Kontaktwinkel nach einer Lagerung von acht Tagen nach der Behandlung im Plasma auf einen Wert von 82° ab und erreicht damit annähernd das Niveau der Proben, die mit höherer MW-Leistung behandelt wurden. Bei dieser Leistung bleibt der Kontaktwinkel mit Wasser dann auch bei weiterer fortschreitender Lagerzeit innerhalb der Fehlergrenzen und des untersuchten Zeitraumes konstant.

Dieser Effekt kann darauf zurück geführt werden, dass sich stabile, langlebige Radikale wie z.B. tertiäre Radikale bilden, die erst im Laufe der ersten zwei Tage nach der Exposition im Plasma zu sauerstoffhaltigen und damit zu hydrophilen Gruppen reagieren. Es könnten neben stabilen, tertiären Radikalen auch Radikale in tieferen Atomlagen der Oberfläche gebildet worden sein, welche erst zur Oberfläche migrieren müssen, damit sie mit Sauerstoff reagieren können und die Benetzbarkeit mit Wasser innerhalb der zweitägiger Lagerzeit ansteigen kann. Allerdings konnten Untersuchungen mittels ERS (Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie) keine Hinweise auf die Existenz von freien Radikalen liefern. Vermutlich verfügt diese Methode nicht über eine ausreichende Empfindlichkeit, um diese Radikale zu detektieren.

Die geringen Abweichungen der Kontaktwinkel bei zunehmender Lagerzeit bei höheren MW-Leistungen zeigt, dass die Beweglichkeit der Makromoleküle in der im Plasma behandelten PP-Oberfläche sehr stark eingeschränkt ist und sich die hydrophilen Gruppen nicht, wie es aus thermodynamischen Gründen günstiger wäre, in das Bulk migrieren können. Dies spricht für einen hohen Vernetzungsgrad innerhalb der Oberfläche durch die Behandlung im Plasma. Bei Einspeisung einer höheren MW-Leistung als 480 W zeigt das verwendete Probenmaterial thermische Schädigungen, so dass keine weiteren Untersuchungen erfolgten.

Entsprechende Behandlungen von PP-Folien wurden im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma durchgeführt. Bei dieser Behandlung im Plasma ist eine stärkere Vernetzung der Oberfläche zu erwarten, da die Vernetzung über Methylen-Brücken sterisch weniger anspruchsvoll als die von benachbarten Makroradikalen und somit effektiver sein sollte. Hinzu kommt noch die steigende Mobilität des radikalischen Kettenendes mit zunehmender Kettenlänge. Dies ist in Abb. 19 schematisch dargestellt.

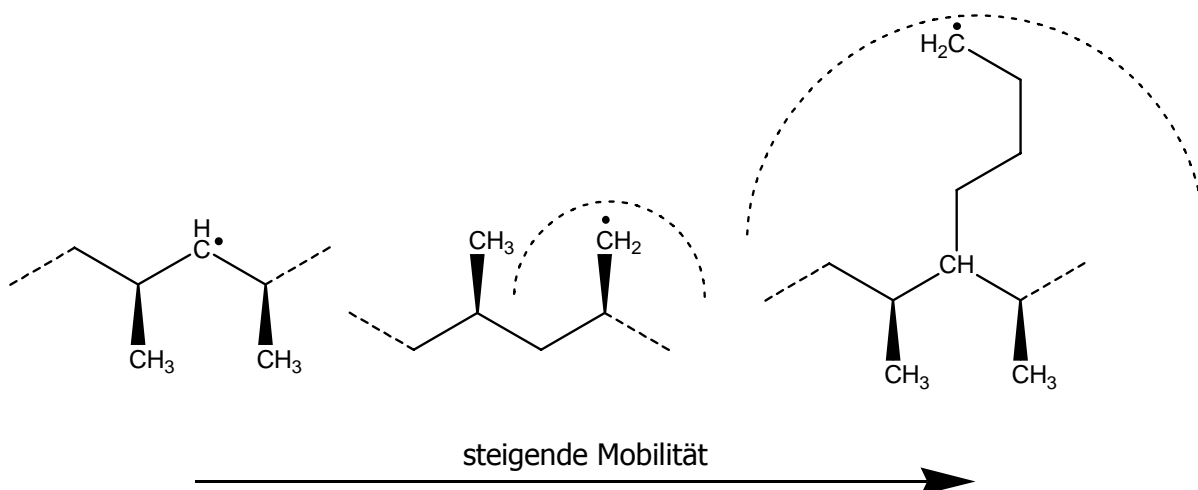


Abb. 19: Schematische Darstellung der steigenden Mobilität eines Methylen-Radikals mit zunehmender Kettenlänge

Da bereits im Ar-Plasma keine Änderung des Kontaktwinkels mit Wasser mit der Lagerzeit an Luft festzustellen ist, sollte bei den im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Proben erst recht keine Änderung stattfinden.

In Bezug auf das Ausmaß der Hydrophilierung soll untersucht werden, ob bei im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Oberflächen mehr stabile Radikale generiert werden, welche bis nach der Behandlung im Plasma stabil bleiben und im Anschluss an die Behandlung mit Sauerstoff aus der Atmosphäre zu hydrophilen Gruppen reagieren können und somit die Benetzbarkeit mit Wasser fördern, als bei in reinem Ar-Plasma behandelten Proben. Bei Behandlungen im Plasma mit der Zielsetzung der Vernetzung ist diese Reaktion nicht erwünscht, da diese Radikale nicht während der Behandlung zu Vernetzungen reagieren.

In Abb. 20 sind die gemessenen Kontaktwinkel der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PP-Folien in Abhängigkeit von der eingestrahlt MW-Leistung bei verschiedenen Lagerzeiten im Vergleich zum unbehandelten Material dargestellt.



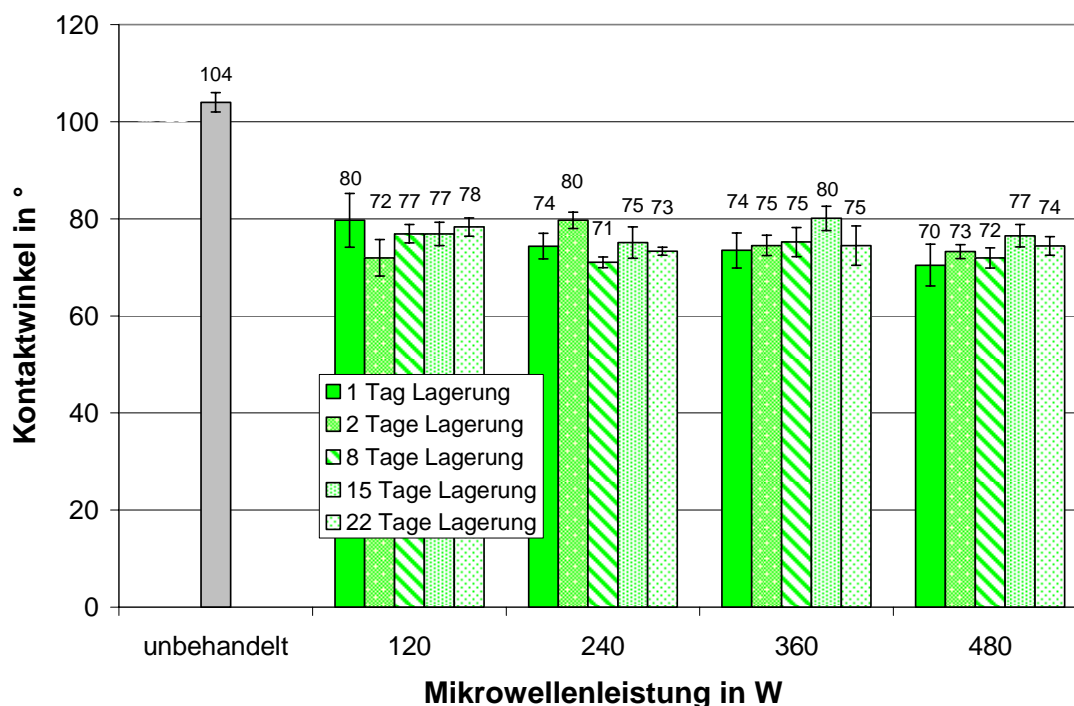


Abb. 20: Kontaktwinkel mit Wasser von im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma behandelten PP-Folien (Druck: 15 Pa, Flussrate: 5/10 sccm  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6cm, Behandlungsdauer: 60 s) in Abhängigkeit von der MW-Leistung und der Lagerzeit an Luft im Anschluss an die Exposition im Vergleich zum unbehandelten Material

Aus Abb. 20 geht hervor, dass die Kontaktwinkel mit Wasser der im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  behandelten PP-Folienoberflächen mit Werten zwischen  $70^\circ$  und  $80^\circ$  eine höhere Hydrophilie aufweisen als das unbehandelte Material mit einem Wert von  $104^\circ$ . Weiter sind keine signifikanten Unterschiede bei den gemessenen Kontaktwinkeln weder in Abhängigkeit von der eingestrahlten MW-Leistung noch mit zunehmender Lagerzeit an Luft zu erkennen.

Dies zeigt, dass nach einer Behandlung im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma die beobachtete Hydrophilierung der Folienoberfläche ebenso stark ausgeprägt ist wie im Ar-Plasma. Dabei kann ebenso wie bei im Ar-Plasma behandelten Proben keine Abhängigkeit von der eingebrachten Leistung beobachtet werden. Das heißt, dass zum Einen die Radikalreaktionen mit denen im Ar-Plasma vergleichbar sind und zum Anderen die Vernetzungen der Polymerketten bzw. Doppelbindungen in der Oberfläche wie auch bei den im Ar-Plasma behandelten Proben die Kettenbeweglichkeit der Makromoleküle stark einschränken. Dies kann als direkter Beweis für Vernetzungen der Moleküle in der Oberfläche gewertet werden.

Zusammenfassend kann aus den Untersuchungen zur Benetzbarkeit festgehalten werden, dass eine Exposition im Ar- wie auch im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma die Hydrophilie der PP-Oberfläche steigert und diese bei einer Lagerung an Luft über einen Zeitraum von 3 Wochen stabil bleibt. Eine Ausnahme ist die Behandlung im Ar-Plasma bei der geringsten untersuchten Leistung von 120 W, wo zunächst eine geringere Hydrophilie festgestellt wurde, die aber innerhalb der ersten 3 Tage bis auf das Niveau der übrigen Proben zunimmt. Erst nach einer Lagerung von 2 Tagen wird eine stabile Hydrophilierung erreicht, welche sich dann über einen Zeitraum von 3 Wochen nicht mehr verändert. Diese von der Lagerzeit unabhängige Hydrophilierung der PP-Oberfläche bei allen Proben ist ein Indiz für eine starke Vernetzung der Polymerketten in der Substrat-Oberfläche. Da aber keine Abhängigkeit von der eingestrahlten MW-Leistung festzustellen ist, ist diese Methode zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf das Behandlungsergebnis nicht ausreichend empfindlich, so dass im Folgenden Untersuchungen mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) durchgeführt wurden, um die Behandlungsergebnisse bei Variation der Prozessparameter differenzieren zu können. Daneben sollte mit der mittels XPS bestimmten Elementzusammensetzung der Oberfläche Sauerstoff als Folgeprodukt der stabilen Radikale mit Sauerstoff nachgewiesen werden.

### **3.1.2 Charakterisierung der im Plasma behandelten PP-Oberfläche mittels XPS**

Die durch die Messung des Kontaktwinkels mit Wasser festgestellte gesteigerte Hydrophilierung der im Ar- oder CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PP-Folienoberfläche sollte, wie im voran gegangenen Kapitel beschrieben, auf eine Änderung der chemischen Zusammensetzung in der Oberfläche zurückzuführen sein. Durch die Reaktion der im Plasma gebildeten stabilen Radikale mit Sauerstoff aus der Atmosphäre nach der Behandlung sollte sich auch der Sauerstoffgehalt in der PP-Oberfläche erhöhen. Der Sauerstoffgehalt wird mit Hilfe der XPS ermittelt. Allerdings können mit dieser Methode nicht die Kohlenstoffbindungen mit Wasserstoff (C-H) von den Bindungen mit Kohlenstoff (C-C) unterschieden werden, so dass ein direkter Nachweis der Vernetzungen nicht möglich ist.

In Abb. 21 sind die Ergebnisse der XPS-Untersuchung als Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis (O/C-Verhältnis) der im Ar-Plasma und im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PP-Folien in Abhängigkeit von der eingespeisten MW-Leistung gegenübergestellt.

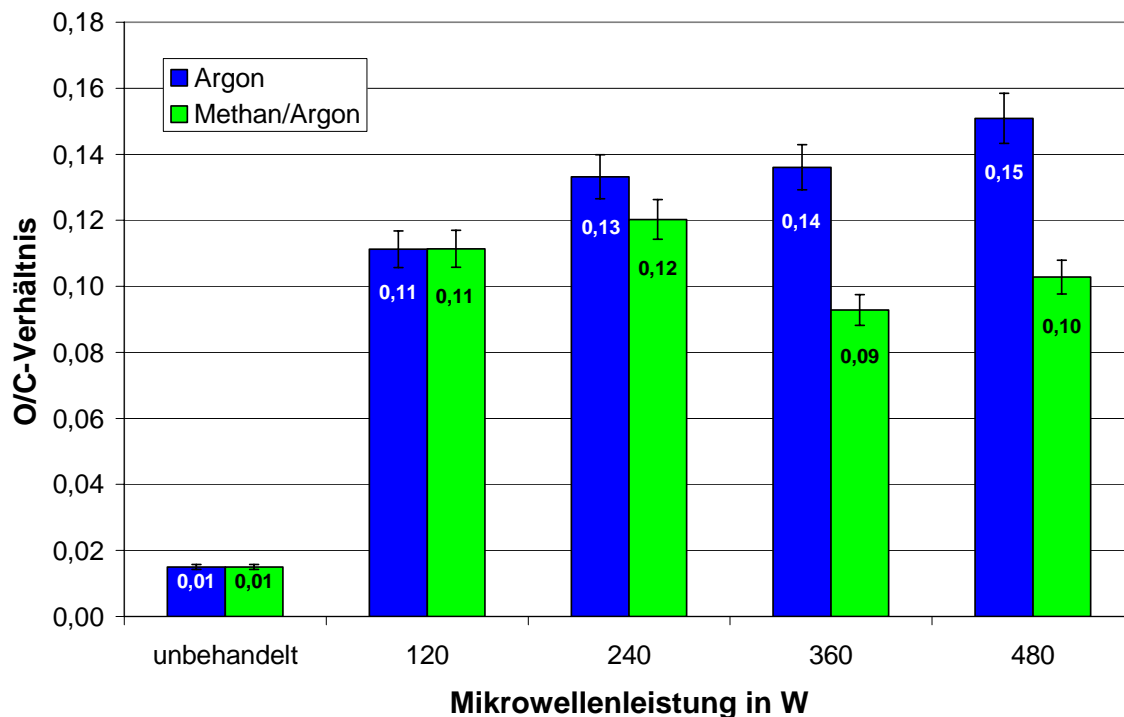


Abb. 21: Einfluss der MW-Leistung bei der Behandlung von PP-Folien im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma bei einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm bzw. 10/5 sccm Ar/CH<sub>4</sub>, einem Abstand von der Plasmaquelle von 6 cm und einer Behandlungsdauer von 60 s auf das mittels XPS ermittelte O/C-Verhältnis der PP-Oberfläche

Aus den in Abb. 21 gezeigten Ergebnissen der XPS ist zu entnehmen, dass die Behandlung der PP-Folienoberfläche im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma zu einem gegenüber dem unbehandelten Material (O/C-Verhältnis von 0,01) erhöhten O/C-Verhältnis führt. Im Falle einer Behandlung im Ar-Plasma nimmt das O/C-Verhältnis mit steigender MW-Leistung bis zu einem Wert von 0,15 zu; ein Effekt, der auf die bei zunehmender Leistung vermehrte Bildung von Radikalen, die nach der Exposition im Plasma mit Sauerstoff aus der Atmosphäre zu Hydroxyl-Gruppen reagieren, zurückgeführt werden kann. Anders verhält es sich mit der Behandlung der PP-Folie im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma. Das O/C-Verhältnis nimmt auch hier gegenüber dem der unbehandelten Materialoberfläche zu. Im Gegensatz zur Behandlung im Ar-Plasma, bei welcher das O/C-Verhältnis der Probenoberfläche mit zunehmender Behandlungsleistung steigt, erreicht bei der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Probe das O/C-Verhältnis bei einer Leistung von 240 W sein Maximum mit einem Wert von 0,12. Bei einer Zunahme der Leistung auf 360 W und höher nimmt hingegen das O/C-Verhältnis in der Oberfläche wieder auf einen Wert von 0,09 bzw. 0,10 ab.

Diese Abnahme des O/C -Verhältnisses ist dadurch zu erklären, dass nach einer Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma bei höheren Leistungen im Vergleich zur entsprechenden Behandlung im reinen Ar-Plasma weniger Radikale zur Verfügung stehen, die im Anschluss an den Plasmaprozess mit Luftsauerstoff reagieren können. Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass bei der Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma weniger Radikale erzeugt werden, da sich die generierten Radikale während der Behandlung schon zu sauerstofffreien Reaktionsprodukten umgesetzt haben können. Hierbei können Vernetzungen oder Doppelbindungen gebildet werden.

Im Gegensatz zum Ar-Plasma stehen im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma daneben wesentlich mehr Wasserstoffradikale durch die Fragmentierung des Methans zur Absättigung mit den im Plasma generierten Radikalen in der Substratoberfläche schon während des Prozesses im Unterdruck und unter Sauerstoffausschluss zur Verfügung. Alle bereits abreagierten Radikale können im Anschluss an die Behandlung im Plasma nicht mehr mit Sauerstoff aus der Atmosphäre reagieren und das O/C-Verhältnis anheben.

Trotz des geringen O/C-Verhältnis nimmt die Benetzbarkeit der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Probe ebenso zu wie bei den im Ar-Plasma behandelten Proben (Abb. 20). Diese scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse sind möglicherweise auf die höhere Informationstiefe der XPS von etwa 10 nm zurückzuführen. Dagegen ist für die Benetzbarkeit des Materials nur die oberste Molekülschicht verantwortlich. Dies bedeutet, dass bei der Kontaktwinkelmessung nur die oberste Atomlage, welche am stärksten dem Plasma ausgesetzt ist, ausschlaggebend ist, während mit der XPS über ein größeres Volumen bis zu einer Schichtdicke von 10 nm gemittelt wird und damit nicht oder nur geringfügig modifizierte tiefere Schichten das gemessene O/C-Verhältnis verringern. Deshalb ist es möglich, dass der Sauerstoffgehalt in den oberen Atomlagen der PP-Oberfläche wesentlich höher ist als in den tiefer gelegenen Schichten.

Der Anstieg des O/C-Verhältnisses im Ar-Plasma mit zunehmender Leistung bei gleich bleibenden Kontaktwinkeln mit Wasser ist also durch die stärkere Bildung von Radikalen in der PP-Oberfläche in tieferen Moleküllagen zu begründen, die im Anschluss an die Behandlung mit Sauerstoff reagieren, aber die Benetzbarkeit nicht beeinflussen.

Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma werden vermutlich weniger Radikale in den unteren Atomlagen gebildet, während in der obersten Atomlage ebenso viele Radikale erzeugt werden wie bei der Behandlung im Ar-Plasma, welche nach der Reaktion mit Sauerstoff aus der Atmosphäre somit eine vergleichbare Benetzbarkeit der Oberfläche verursachen.

Die hoch aufgelösten C 1s XP-Spektren machen ebenfalls die Oxidation der im Plasma modifizierte PP-Oberfläche deutlich. Dabei kann eine Aufspaltung des Kohlenstoffsignals in 3 Signale festgestellt werden, die eine Zuordnung zu C-C-Bindungen, C-O-C (oder C-OH) und O-C=O erlauben<sup>109</sup>. Das Spektrum der unbehandelten PP-Folie zeigt lediglich ein Signal, welches auf C-C oder C-H-Bindungen hindeutet. Eine analoge Untersuchung des Sauerstoff-Signals ist auf Grund der geringeren Intensität des Sauerstoffsignals nicht mit ausreichender Empfindlichkeit möglich.

Ziel der folgenden Untersuchung ist es, die in der Substratoberfläche gebildeten primären, sekundären und tertiären Radikale zu unterscheiden. Primäre Radikale sind aus elektronischer Sicht die reaktivsten und weisen zusätzlich die geringste sterische Hinderung für Vernetzungsreaktionen auf, während tertiäre Radikale durch den induktiven (+I)-Effekt der aliphatischen Ketten wesentlich stabiler und zusätzlich noch sterisch gehindert sind, so dass diese Radikale nicht so stark an Vernetzungsreaktionen beteiligt sein dürften wie primäre Radikale. Demnach sollten Vernetzungen in erster Linie durch primäre Radikale gebildet werden.

Für Behandlungen bei MW-Leistungen von 120 bis 480 W ist in Abb. 22 die Auswertung der Anteile der C-O- bzw. der O-C=O-Gruppen am Gesamtkohlenstoffgehalt der im Ar-Plasma behandelten PP-Folie dargestellt.

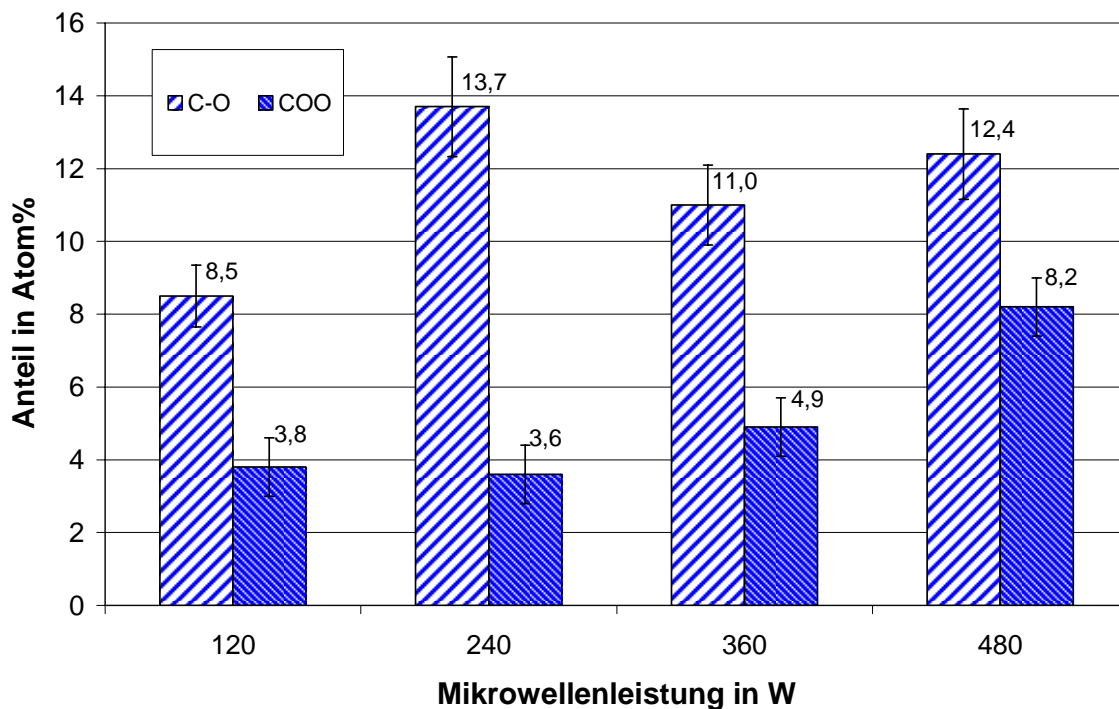


Abb. 22: Anteil von C-OH- (Hydroxyl-) und O=C-O-Gruppen (Carboxyl) am Gesamtkohlenstoffgehalt der PP-Folienoberfläche in Abhängigkeit von der MW-Leistung (Ar-Plasma: Prozessdruck: 15 Pa, Flussrate: 15 sccm Ar, Abstand von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer: 60 s)

Bei Steigerung der MW-Leistung von 120 W auf 240 W ist eine Zunahme des Anteils der hydroxylich gebundenen Kohlenstoff am Gesamtkohlenstoffgehalt von 8,5 auf 13,7 Atom% zu erkennen. Bei weiterer Erhöhung der Leistung ist keine weitere Zunahme des Anteils an hydroxylich gebundenen Kohlenstoff erkennbar. Bis zu einer Leistung von 480 W bleibt der Anteil des hydroxylich gebundenen Kohlenstoffs in der PP-Oberfläche innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Bei der Untersuchung des carboxylich gebundenen Kohlenstoffs findet man bei einer Leistung von 120 W und 240 W Anteile von 3,8 bzw. 3,6 Atom%. Bei zunehmender Leistung steigt der Anteil auf 4,9 bzw. 8,2 Atom% an. Mit zunehmender Leistung ist hier ein Anstieg des carboxylich gebundenen Kohlenstoffs im Material zu verzeichnen. Carbonylisch gebundener Kohlenstoff wird nicht detektiert.

Geringe MW-Leistungen führen demnach bevorzugt zur Bildung von niedrig oxidierten Spezies, höhere Leistungen demgegenüber zu Bildung von hoch oxidierten Carboxyl-Gruppen. Diese entstehen innerhalb der Lagerzeit an Luft von 3 Wochen nach dem in Abb. 17 beschriebenen Schema.

Es ist festzustellen, dass trotz des relativ geringen Anstiegs des Sauerstoffgehaltes mit zunehmender Leistung (Abb. 21) die Oxidation der PP-Oberfläche mit zunehmender MW-Leistung stärker wird. Bis zu geringen Leistungen werden in der PP-Oberfläche bevorzugt Hydroxyl-Gruppen generiert. Bei höheren Leistungen nimmt auch der Anteil an Carboxyl-Gruppen zu. Da kein carbonylisch gebundener Kohlenstoff gefunden wurde, wird davon ausgegangen, dass sekundäre Radikale, wie tertiäre Radikale auch, zu Hydroxyl-Gruppen reagieren. Daraus kann geschlossen werden, dass im Plasma bei geringen MW-Leistungen bevorzugt sekundäre und tertiäre Radikale gebildet werden, die zu Hydroxyl-Gruppen in der Atmosphäre reagieren und erst bei höheren MW-Leistungen vermehrt auch primäre Radikale bis nach der Behandlung stabil bleiben, die mit Sauerstoff zu Carboxyl-Gruppen reagieren.

Primäre Radikale sind auf Grund der elektronischen Umgebung sehr instabil und reagieren schnell weiter. Werden im Plasma primäre Radikale gebildet, kann davon ausgegangen werden, dass diese schnell z.B. Vernetzungen ausbilden oder zu Doppelbindungen reagieren oder aber durch Wasserstofftransfer ihre Reaktivität an ein anderes Atom im Makromolekül weiter geben (Abb. 23), welches die Möglichkeit der Radikal-Stabilisierung über die Bildung tertiärer Radikale hat. Durch den induktiven (+I)-Effekt der aliphatischen Ketten bzw. der Methyl-Gruppen sind tertiäre Radikale wesentlich stabiler und reagieren im Anschluss an die Plasmabehandlung bevorzugt zu Hydroxyl-Gruppen (Abb. 17).

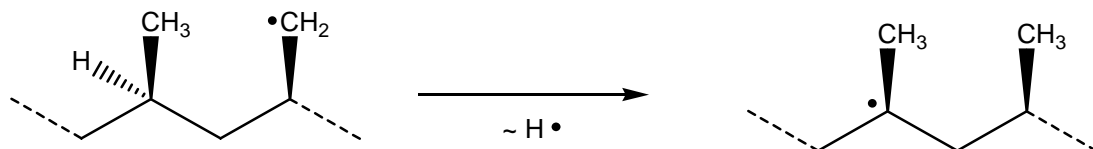


Abb. 23: Schematische Darstellung der Stabilisierung von primären Radikalen unter Sauerstoffausschluss

Diese Einschätzung wird durch den wesentlich höheren Anteil an Hydroxyl-Gruppen in der im Ar-Plasma behandelten Oberfläche gestützt. Erst bei wesentlich höheren Leistungen nimmt auch der Anteil an Carboxyl-Gruppen zu. Bei dieser hohen Leistung können durch eine starke Fragmentierung der Makromoleküle in der Oberfläche so viele primäre Radikale in der Oberfläche generiert worden sein, dass trotz ihrer hohen Reaktivität mehr primäre Radikale am Ende der Behandlung bestehen bleiben, die dann zu Carboxyl-Gruppen reagieren, als bei niedrigeren MW-Leistungen.

Für die Vernetzung der Makromoleküle in der PP-Oberfläche im Ar-Plasma bedeutet das, dass reaktive primäre Radikale durch die höhere Reaktivität schneller Vernetzungen ausbilden, während tertiäre Radikale durch die geringere Reaktivität, aber auch durch die sterische Abschirmung des Radikals nicht so stark an Vernetzungsreaktionen beteiligt sind.

Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma sind neben der Radikalbildung verschiedene Reaktionen möglich: wie z. B. die Polymerisation von Carbenen an Radikalen in der PP-Oberfläche. Bei dieser Polymerisation sollten in erster Linie primäre Radikale entstehen, welche bevorzugt während der Behandlung im Plasma reagieren, da deren große Reaktivität als primäres Radikal durch die große Mobilität der Radikalstelle durch die Methylenkette verstärkt wird.

In Abb. 24 sind die prozentualen Anteile an CO- und OCO-Anteile am Gesamtkohlenstoffgehalt gegen die eingestrahlte MW-Leistung aufgetragen.

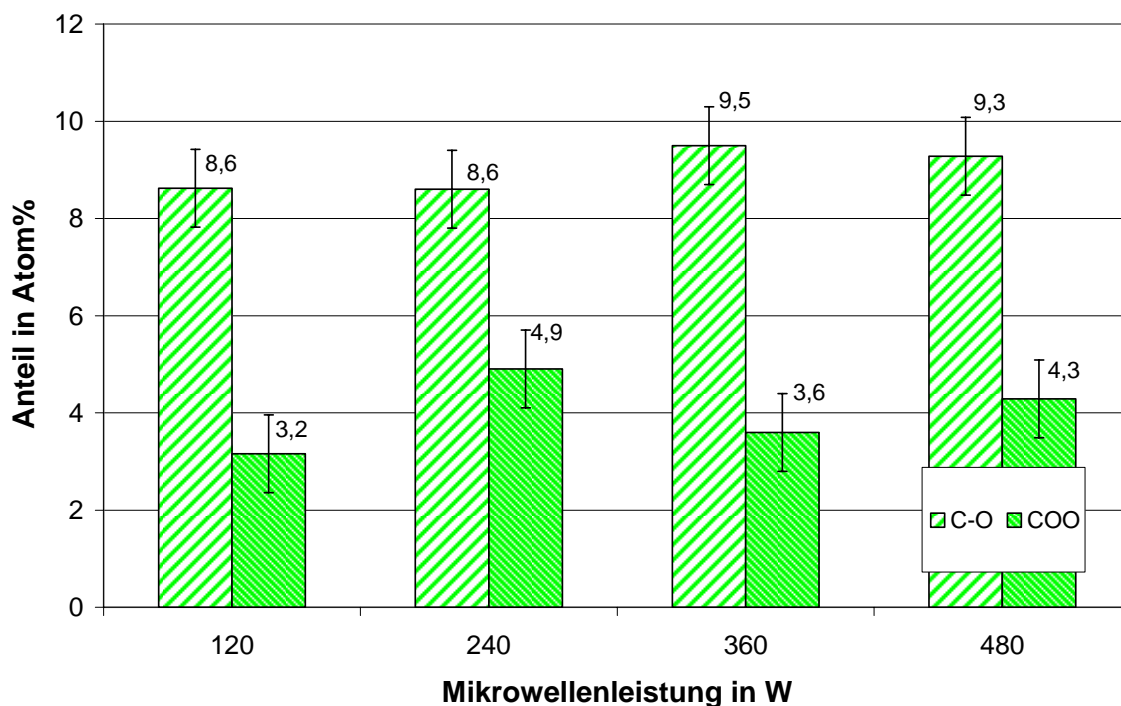


Abb. 24: Mit Hilfe von hoch aufgelösten XPS-Spektren ermittelte prozentuale Anteile der Kohlenstoffspezies an C-OH- und O=C-O-Gruppen einer PP-Folienoberfläche nach Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit von der eingetragenen MW-Leistung, Behandlungsparameter: Druck: 15 Pa, Flussrate: 10/5 sccm Ar/CH<sub>4</sub>, Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer: 60 s



Die in Abb. 24 dargestellten Ergebnisse zeigen bei den Leistungen von 120 und 240 W einen unveränderten Anteil an Hydroxyl-Gruppen am Gesamtkohlenstoffgehalt von 8,6 Atom%,. Bei einer Steigerung der Leistung auf 360 und 480 W ist ein tendenzieller Anstieg auf 9,5 bzw. 9,3 Atom% zu beobachten. Der Anteil an Carboxyl-Gruppen schwankt zwischen 3,2 bis 4,9 Atom%. Die gefunden Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenzen, so dass keine Abhängigkeit oder Tendenz bei der Variation der MW-Leistung festgestellt werden kann. Wie auch bei den im Ar-Plasma behandelten PP-Proben können keine Carbonyl-Gruppen detektiert werden.

Die hoch aufgelösten XP-Spektren der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PP-Oberflächen zeigen, dass entsprechend den Ergebnissen mit den Untersuchungen nach einer Behandlung im Ar-Plasma hauptsächlich Hydroxyl-Gruppen erzeugt werden, deren Anteil mit zunehmender Leistung tendenziell ansteigt. Die Werte für Hydroxyl-Gruppen mit 8,6 bis 9,5 Atom% liegen unter denen der im Ar-Plasma behandelten Proben mit bis zu 13,7 Atom%. Im Falle der Carboxyl-Gruppen wird der im Ar-Plasma erreichte Maximalwert von 8,2 Atom% im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma nicht erreicht, und es ist keine Abhängigkeit von der eingespeisten MW-Leistung zu erkennen, während im Ar-Plasma eine eindeutige Zunahme festzustellen ist.

Dies ist ein Hinweis darauf, dass im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma auch bei hoher Leistung keine verstärkte Bildung von primären Radikalen festzustellen ist, die bis zur Reaktion mit Luftsauerstoff erhalten bleiben.

Im Gegensatz zu einer Behandlung im Ar-Plasma kann dies mit einer verstärkten Absättigung der primären Radikale durch Wasserstoff aus der Fragmentierung von Methan erklärt werden. Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma ist es daneben möglich, dass primäre Radikale bevorzugt an Polymerisationsreaktionen mit fragmentierten Methan-Molekülen wie z. B. Carbenen beteiligt sind, welche am wachsenden Kettenende über die höhere Beweglichkeit des Radikals und dessen geringe sterische Abschirmung leichter Vernetzungen mit anderen Makroradikalen ausbilden können (Abb. 15). Die Menge der gebildeten sekundären und tertiären Radikalen ist gegenüber der Bildung von primären Radikalen nicht so stark von der MW-Leistung abhängig, da der Anstieg an Hydroxyl-Gruppen mit zunehmender Leistung wie auch im Ar-Plasma bei MW-Leistungen über 240 W nur gering ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im Ar-Plasma mit zunehmender Leistung die Oxidation der PP-Oberfläche zunimmt, wobei bevorzugt Hydroxyl-Gruppen gebildet werden und erst bei höheren Leistungen der Anteil von Carboxyl-Gruppen zunimmt. Beim CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma entstehen ebenfalls bevorzugt Hydroxyl-Gruppen und in geringerem Maße

Carboxyl-Gruppen, allerdings ist beim CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma keine Abhängigkeit der Anteile von der MW-Leistung zu erkennen. Die verstärkte Bildung von Hydroxyl-Gruppen kann durch die vermehrte Bildung tertiärer Radikale erklärt werden, die nach dem Plasma-Prozess zur Reaktion mit Sauerstoff aus der Atmosphäre zur Verfügung stehen und bevorzugt zu Hydroxyl-Gruppen reagieren. Sekundäre Radikale könnten theoretisch zu Carbonyl-Gruppen reagieren, welche aber nicht mittels XPS detektiert werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass diese wie die tertiären Radikale auch zu Hydroxyl-Gruppen reagieren. Die reaktiven primären Radikale können dagegen bis zur Carboxyl-Gruppe oxidiert werden oder Vernetzungen ausbilden.

Für die Vernetzung kann daraus geschlossen werden, dass die bevorzugte Bildung von primären Radikalen im Ar-Plasma für eine verstärkte Vernetzung spricht, da sich die Radikalstellen an den Methyl-Gruppen befinden, welche eine höhere Beweglichkeit als sekundäre oder tertiäre Radikale in der PP-Kette haben und leichter Vernetzungen zu benachbarten Makroradikalen ausbilden können. Eine Übertragung der Radikalstellen vom primären zum tertiären Kohlenstoffatom, wie in Abb. 23 beschrieben, zur Stabilisierung der Radikalstelle und ist demnach eine Konkurrenzreaktion zur Vernetzungsreaktion. Das gleich bleibende Verhältnis von Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma ist ein Indiz für eine weitere Reaktionsmöglichkeit der entstandenen Radikale in der PP-Oberfläche. Dies kann eine Polymerisation an den Radikalstellen von Methanfragmenten wie Carbenen sein. Durch diese Polymerisation mit radikalischem Kettenende können leicht Vernetzungen ausgebildet werden. Eine Abhängigkeit von dem Prozessparameter MW-Leistung konnte dabei nicht festgestellt werden. Da sich das durch die Polymerisation der Methanfragmente entstandene Plasmapolymer chemisch nicht ausreichend vom PP unterscheidet, kann es nicht mit Hilfe der XPS detektiert und die Menge an gebildetem Plasmapolymer nicht bestimmt werden.

### **3.1.3 Untersuchungen zur Extinktion der im Plasma behandelten Polypropen-Folien**

Von den im Plasma stattfindenden Reaktionen wurden im Absatz 3.1.1 die Auswirkung der Reaktionsprodukte der stabilen Radikale auf die Benetzbarkeit der PP-Oberfläche mit Wasser untersucht. Außerdem wurden in Absatz 3.1.2 die nach der Behandlung im Plasma entstehenden sauerstoffhaltigen Kohlenstoff-Spezies mittels XPS untersucht. Im folgenden Kapitel sollen die durch Eliminierungsreaktionen während der Behandlung im Plasma

entstehenden Doppelbindungen (siehe Abb. 17 auf Seite 30) im Polymer mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden. Aufgenommen wurden jeweils Transmissionsspektren.

Mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie können im Wellenzahlenbereich zwischen 190 bis 800 nm die Elektronenübergänge ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$ ) quantitativ bestimmt werden. Bei einer quantitativen Untersuchung muss beachtet werden, dass die im Plasma behandelten Folien in Transmission gemessen werden und somit keine Kalibrierung mittels Maßlösungen möglich ist, um Konzentrationen anzugeben. Eine vergleichende Analyse hingegen ist dagegen möglich.

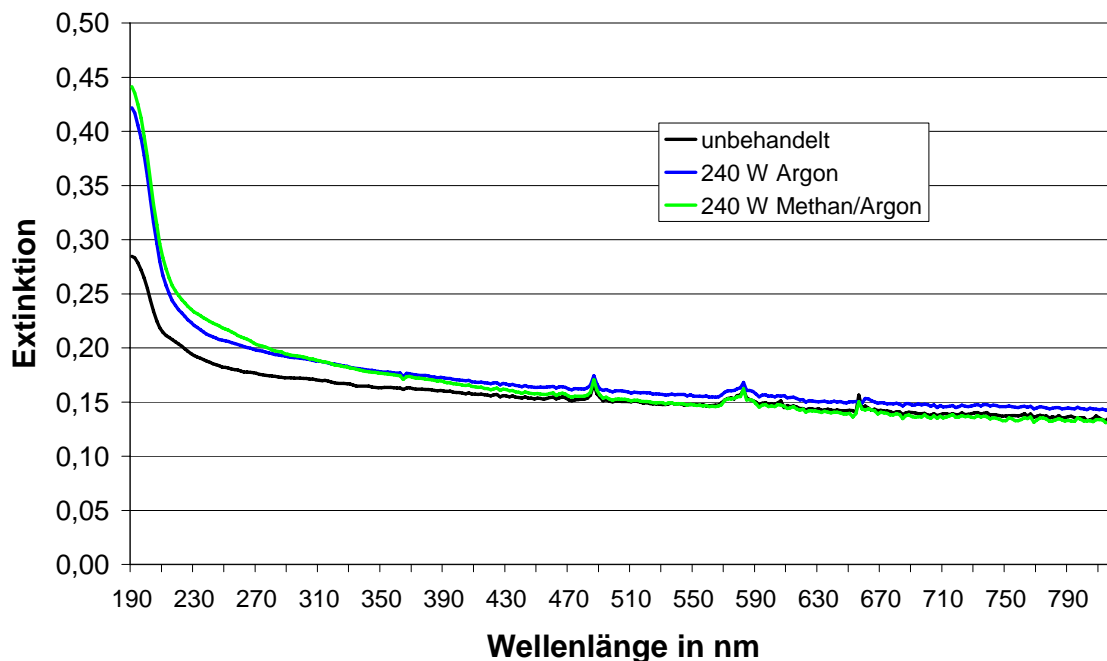


Abb. 25: UV-Vis-Spektren von im Ar- und CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma mit dem zentralen Parametersatz behandelten PP-Folien im Vergleich zum unbehandelten Material bei einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm Ar bzw. 5 sccm CH<sub>4</sub> und 10 sccm Ar bei einem Abstand von 6 cm von Plasmquelle und einer Behandlungsdauer von 60 s

Abb. 25 zeigt UV-Vis Spektren von PP-Folien vor und nach der Behandlung im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma. Es ist erkennbar, dass mit Ausnahme des Bereichs bei einer Wellenlänge zwischen 190 bis 230 nm nahezu keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Spektren ersichtlich sind.

Im Folgenden werden Mittelwerte aus 15 Messungen bei einer Wellenlänge von 190 nm angegeben. Abb. 26 gibt die Extinktionswerte der im Ar- bzw. im CH<sub>4</sub>-Ar-Plasma behandelten PP-Folie in Abhängigkeit von der eingestrahlichten MW-Leistung wieder.

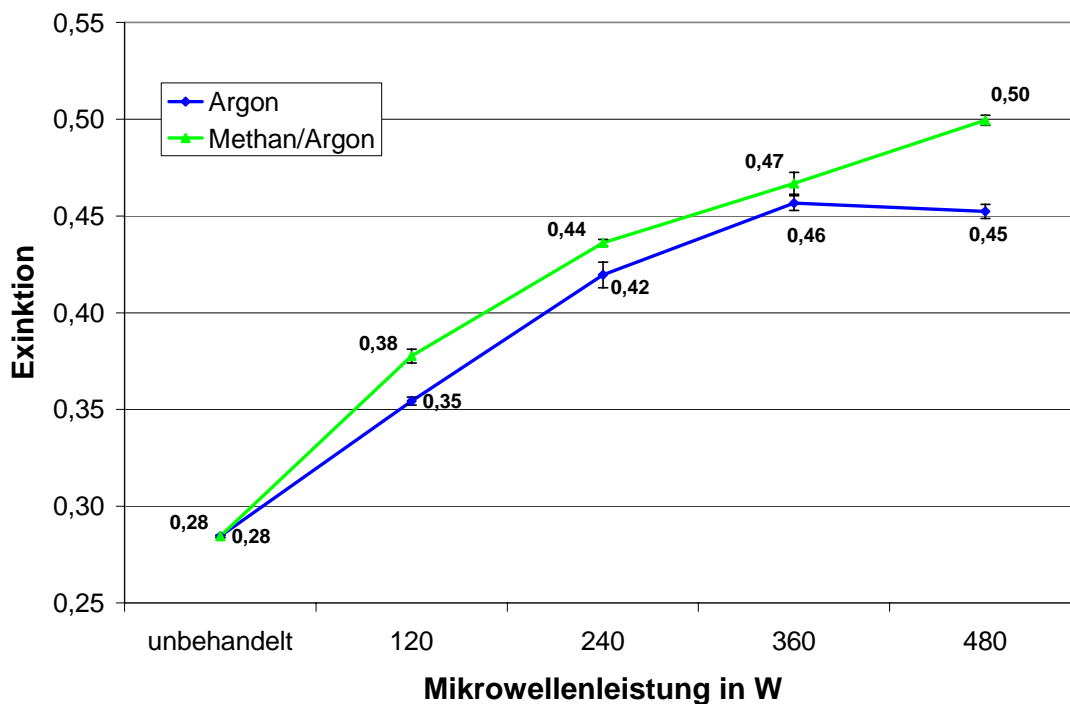


Abb. 26: Extinktionswerte der PP-Folie bei einer Wellenlänge von 190 nm vor und nach der Behandlung im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit von der eingekoppelten MW-Leistung bei einem Druck von 15 Pa, einem Abstand von der Plasmaquelle von 6 cm, einer Flussrate von 15 sccm Ar bzw. 5 sccm CH<sub>4</sub> und 10 sccm Ar und einer Behandlungsdauer von 60 s

Aus den in Abb. 26 dargestellten Ergebnissen ist nach der Behandlung im Ar- wie auch im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma gegenüber dem Ausgangsmaterial mit einem Wert von 0,28 ein Anstieg der Extinktionswerte bei einer Wellenlänge von 190 nm zu verzeichnen. Dabei nimmt die Extinktion des Materials mit der in das Plasma eingekoppelten MW-Leistung zu. Beim Vergleich mit der für die im Ar-Plasma behandelten Proben mit einem Maximalwert von bis zu 0,46 bei einer MW-Leistung von 360 W und der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Proben mit einem Wert von bis zu 0,50 bei einer MW-Leistung von 480 W wird deutlich, dass die Extinktionswerte des Folienmaterials nach Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma generell über denen der Behandlung im reinen Ar-Plasma liegen. Somit werden in der PP-Oberfläche während der Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma mehr Gruppen gebildet, die bei einer Wellenlänge von 190 nm absorbieren, als im reinen Ar-Plasma.

Da höhere Extinktionswerte speziell auch für ein Leistungsniveau oberhalb von 240 W zutreffen, bei dem für die CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten mit XPS ein geringeres O/C -Verhältnis (Abb. 21) als bei einer Behandlung im reinen Ar-Plasma in der PP-Oberfläche nachgewiesen wurde, ist zu schließen, dass bei einer Behandlung von PP im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma mehr Doppelbindungen gebildet werden als bei entsprechender Behandlung im Ar-Plasma. Da bei der Behandlung im Ar-Plasma bei der maximalen untersuchten Leistung von 480 W die Extinktion abnimmt, ist vermutlich die maximal mögliche Modifizierung schon bei einer MW-Leistung von 360 W erreicht.

Da der Sauerstoffgehalt der im Ar-Plasma behandelten PP-Folie nur leicht mit zunehmender Leistung ansteigt (Abb. 21) und bei der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Probe nur bis zu einer Leistung von 240 W ansteigt und dann sogar wieder abnimmt, ist dies nur dadurch zu begründen, dass mit zunehmender Leistung vermehrt sauerstofffreie Gruppen wie Doppelbindungen gebildet werden, die bei einer Wellenlänge von 190 nm absorbieren.

Neben dem Einfluss der MW-Leistung ist ebenfalls der Einfluss des Prozessdruckes auf die Modifizierung der Oberfläche von Bedeutung, da wie in der Einleitung beschrieben (Absatz 1.3.1), der Druck die mittlere freie Weglänge der reaktive Teilchen im Plasma und somit das Modifizierungsergebnis stark beeinflussen sollte. In Abb. 27 sind die ermittelten Extinktionsergebnisse in Abhängigkeit vom Prozessdruck zusammengefasst.

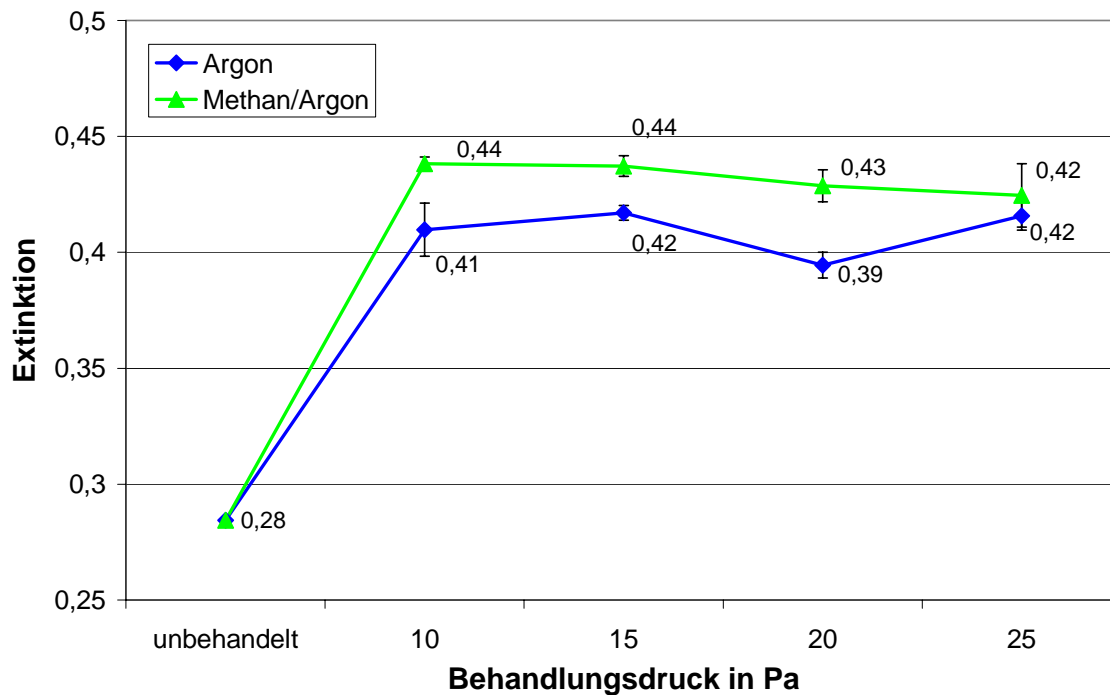


Abb. 27: Einfluss des Prozessdrucks auf die Extinktion bei 190 nm von im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelte PP-Folie bei einem Abstand von der Plasmaquelle von 6 cm, einer Flussrate von 15 sccm Ar bzw 10/5 sccm Ar/CH<sub>4</sub>, einer MW-Leistung von 240 W und einer Behandlungsdauer von 60 s

Aus den in Abb. 27 dargestellten Ergebnissen ist zu entnehmen, dass, wie auch zuvor bei der Untersuchung der MW-Leistung beschrieben, die Extinktionen für das im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelte Material über den für eine entsprechende Behandlung im Ar-Plasma ermittelten Werten liegen. Dies kann auf eine höhere Konzentration an Doppelbindungen und Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Material zurückzuführen sein. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Variation der MW-Leistung nimmt der Prozessdruck innerhalb des untersuchten Intervalls keinen signifikanten Einfluss auf die Extinktionen des im Plasma behandelten Materials.

Im Folgenden soll der Einfluss des Probenabstands zur Plasmaquelle, einem Quarz-Fenster, durch das die Mikrowellenstrahlen in den Rezipienten der Plasmaanlage eingespeist werden, auf das Behandlungsergebnis der behandelten Folie untersucht werden. Nach theoretischen Betrachtungen zum Verhalten des Plasmas gibt es innerhalb des Rezipienten einen Bereich, in dem das Prozessgas angeregt wird, und einen so genannten Remote-Bereich, in dem die Plasmabestandteile wieder rekombinieren und ihre Energie verlieren. Abb. 28 zeigt die

Ergebnisse zum Einfluss des Probenabstandes zur Plasmaquelle auf die Extinktion der behandelten PP-Folie bei einer Wellenlänge von 190 nm.

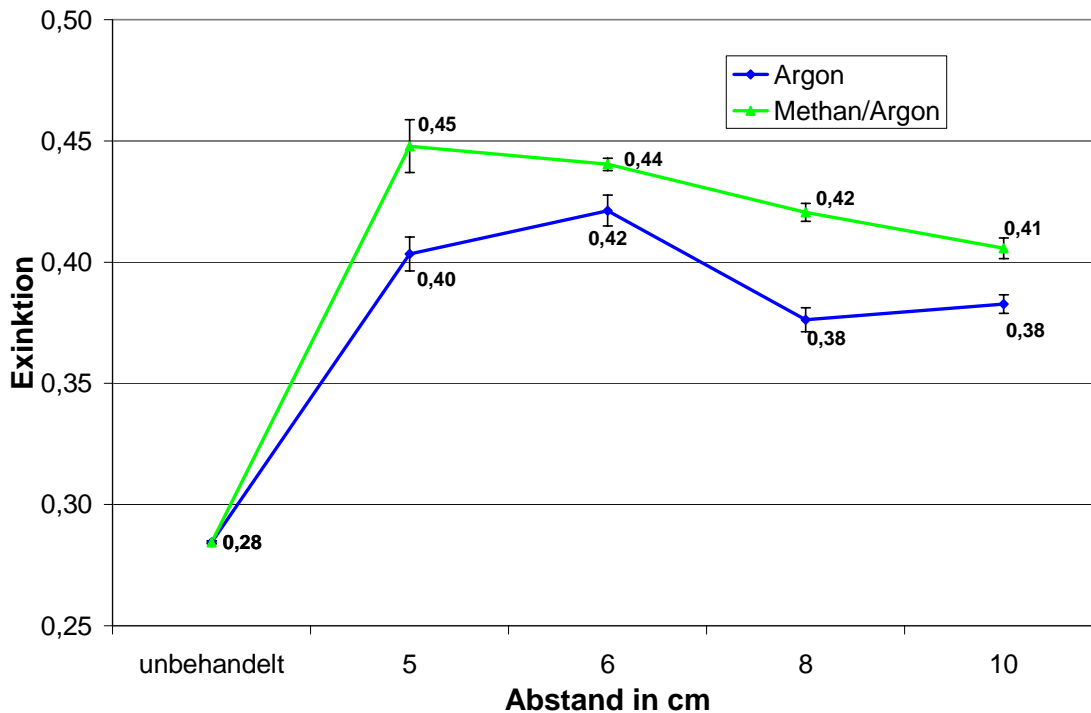


Abb. 28: Extinktion bei einer Wellenlänge von 190 nm der bei unterschiedlichen Abständen von der Plasmaquelle behandelten PP-Folien bei einer MW-Leistung von 240 W, einer Flussrate von 15 sccm Ar bzw. 10 sccm Ar und 5 sccm CH<sub>4</sub>, einem Prozessdruck von 15 Pa und einer Behandlungsdauer von 60 s

Aus den in Abb. 28 dargestellten Ergebnissen wird der Einfluss des Abstands der Probe zur Mikrowellenquelle auf die Extinktion und damit auf das Ausrüstungsergebnis deutlich. Wie auch bei den vorherigen Messungen liegen bei verschiedenen Abständen zur Plasmaquelle die Extinktionswerte der im Ar-Plasma behandelten PP-Folien unter denen der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Proben. Die größten Änderungen in der Extinktion werden bei Abständen des Substrats zur Plasmaquelle zwischen 5 und 6 cm festgestellt. Bei weiter zunehmendem Abstand sinkt die Extinktion von einem Maximalwert von 0,45 bzw. 0,42 bis auf 0,41 bzw. 0,38 ab. Dies bedeutet, dass der Abstand der Proben von der Plasmaquelle bei beiden Plasmen einen ähnlich starken Einfluss auf die Extinktion hat wie die MW-Leistung. Bei einem Abstand bis zu 6 cm werden folglich die meisten Doppelbindungen und sauerstoffhaltigen Gruppen generiert, und die Radikalbildung nimmt mit zunehmendem Abstand unabhängig vom Prozessgas ab.

In Abb. 29 sind die Ergebnisse zum Einfluss der Behandlungszeit im Ar- und CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma auf die Extinktion der im Plasma behandelten Folien bei einer Wellenlänge von 190 nm zusammengefasst.

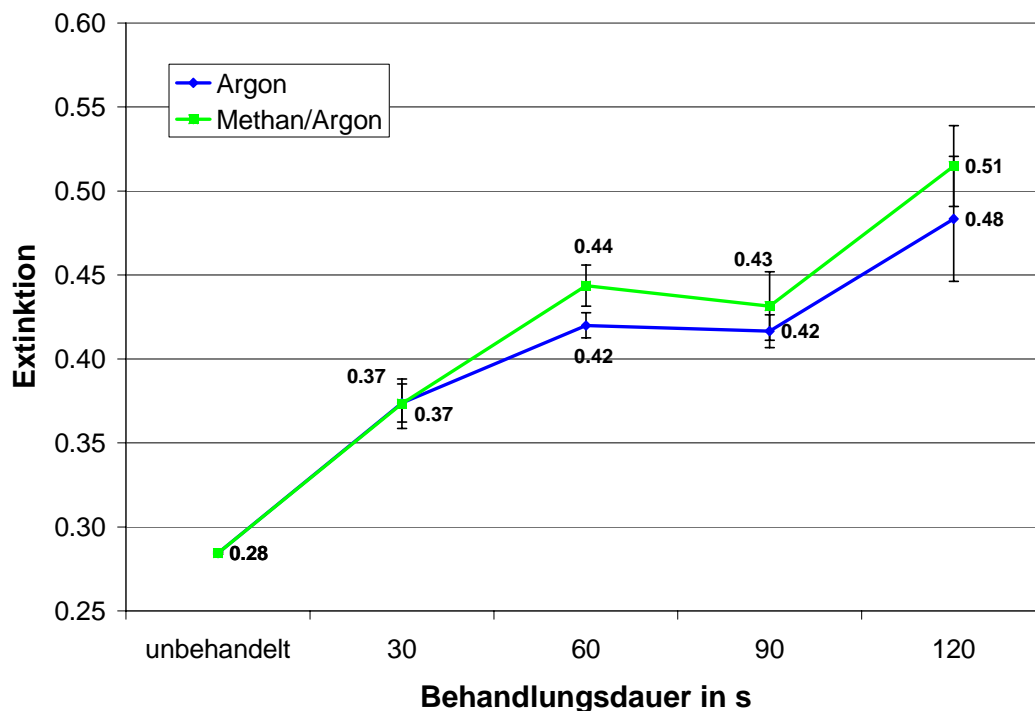


Abb. 29: Einfluss der Behandlungszeit im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma auf die Extinktion der im Plasma behandelten PP-Folie bei 190 nm bei einer Leistung von 240 W, einem Behandlungsdruck von 15 Pa und einer Flussrate von 15 sccm Ar bzw. 10/5 sccm CH<sub>4</sub>/Ar

Aus den in Abb. 29 dargestellten Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Extinktion der Proben nach einer Behandlung im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma mit der Behandlungsdauer ansteigt, was auf den mit der Behandlungszeit zunehmenden Gehalt an UV-aktiven Gruppen, wie Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen neben Doppelbindungen, zurückzuführen ist. Nach einer Behandlungszeit von 30 s steigt die Extinktion bei den im Plasma behandelten Proben auf 0,37 an, bei einer Behandlungsdauer von 60 s steigt die Extinktion weiter auf 0,42 im Ar-Plasma und 0,44 im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma an. Bei einer weiteren Verlängerung der Behandlungsdauer auf 90 s erfolgt keine weitere Zunahme der Extinktion, die Werte bleiben mit 0,42 bzw. 0,43 innerhalb der Fehlerbereiche konstant. Bei einem weiteren Anstieg der Behandlungsdauer auf 120 s zeigt sich eine höhere Extinktion.



Diese Ergebnisse zeigen, dass bei einer Behandlungszeit von 30 s das Material weniger stark modifiziert wird als bei längerer Behandlungsdauer, was durch eine geringere Extinktion gegenüber dem länger behandelten Material belegt wird. Bei einer Behandlungszeit von 60 bzw. 90 s ist das Behandlungsergebnis stabil und gleich bleibend. Bei Überschreiten dieser Behandlungsdauer treten vermutlich andere Effekte wie z.B. thermische Schädigung wie Schmelzen auf, die sich in einem weiteren Anstieg der Extinktion und einer höheren Varianz der Messwerte widerspiegeln. Bei einer weiteren Erhöhung der Behandlungszeit über 120 s wird das PP visuell erkennbar thermisch geschädigt, so dass eine Analyse nicht mehr sinnvoll ist. Von diesen Ergebnissen ausgehend kann gesagt werden, dass sich eine längere Behandlungsdauer bis zu einem bestimmten Niveau positiv auf das Behandlungsergebnis auswirkt, da während der Behandlung im Plasma mehr Radikale gebildet werden, die zu den gewünschten Vernetzungen reagieren.

Zusammenfassend kann in Bezug auf die Untersuchung der mit der UV-Vis-Spektroskopie analysierten im Plasma behandelten Proben festgestellt werden, dass durch eine Behandlung im Plasma ein Anstieg der Extinktion bei einer Wellenlänge von 190 nm zu verzeichnen ist. Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelte Proben haben bei gleichen Bedingungen meist höhere Extinktionswerte als die im Ar-Plasma behandelten Proben. Bei ansteigender MW-Leistung, längerer Behandlungsdauer und abnehmendem Abstand zur Plasmaquelle steigen die Extinktionswerte unabhängig vom Reaktionsgas an. Obwohl dies nicht zwingend einer reaktiven Gruppe wie Doppelbindungen oder Hydroxyl- bzw. Carboxyl-Gruppen im Polymer zugeordnet werden kann, kann hiermit auf die Radikalbildung während des Plasmaprozesses über die Summe der dadurch entstehenden Funktionalitäten geschlossen werden. Im Vergleich mit den durch XP-Spektren ermittelten O/C-Verhältnissen, kann festgestellt werden, dass die Menge der sauerstoffhaltigen Gruppen mit zunehmender MW-Leistung nicht in dem Maße zunimmt, wie die Extinktion der PP-Folien. Aus diesem Sachverhalt kann geschlossen werden, dass weitere UV-aktive Gruppen wie Doppelbindungen gebildet werden. Da bei den im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Proben der Sauerstoffanteil noch geringer ist als bei den im Ar-Plasma behandelten Proben, die Extinktion mit zunehmender MW-Leistung (Abb. 21) dagegen stärker zunimmt, ist dies ein Beweis für die verstärkte Bildung von Doppelbindungen im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma. Doppelbindungen sind dabei ein Reaktionsprodukt von primären Radikalen, so dass dies zusätzlich ein Nachweis für primäre Radikale ist, die demnach verstärkt in der PP-Oberfläche im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma gebildet werden.

### **3.1.4 Untersuchung des Restgases während des Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmaprozesses**

In den voran gegangenen Untersuchungen sind die Modifizierungen in der Oberfläche des Substrates Gegenstand der Untersuchung gewesen. Es wurden die Abhängigkeiten des Behandlungsergebnis von der MW-Leistung, dem Prozessdruck und dem Abstand der Probe zur Plasmaquelle betrachtet, wobei eine stärkere Modifizierung besonders mit Zunahme der MW-Leistung und der Behandlungsdauer festgestellt werden kann. Die Änderung des Abstands zur Plasmaquelle und der Prozessdruck zeigen dagegen nur geringen Einfluss auf das Behandlungsergebnis.

Während des Plasmaprozesses werden Gase frei, die aus dem Rezipienten abgepumpt werden, um den Druck in der Reaktionskammer auch bei Zufuhr des Prozessgases während des Prozesses konstant zu halten. Das abgepumpte Gas wird als Restgas bezeichnet.

Im Folgenden soll die Untersuchung des Restgases mittels Restgas-Massenspektrometer Aufschluss über die entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte einer Behandlung im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma liefern. Das Restgas-Massenspektrometer detektiert alle Gase, welche zur Analyse ionisiert, in einem Quadrupolfeld nach dem Masse/Ladungsverhältnis getrennt und anschließend detektiert werden. Da das Restgas durch eine Vakuumgasleitung in das Restgas-Massenspektrometer geleitet und im Abstand von mehr als 1 m von der Plasmaquelle untersucht wird, kann davon ausgegangen werden, dass alle reaktiven Teilchen durch Folgereaktionen deaktiviert sind und ausschließlich Neutralgasteilchen im detektierten Restgas vorhanden sind.

Das Restgas-Massenspektrum einer Behandlung im Ar-Plasma wird 10 s nach Beginn des Plasmaprozesses aufgenommen, um sicherzustellen, dass der Prozessdruck und die Gaszusammensetzung stabil sind. Das entsprechende Spektrum ist in Abb. 30 aufgetragen.

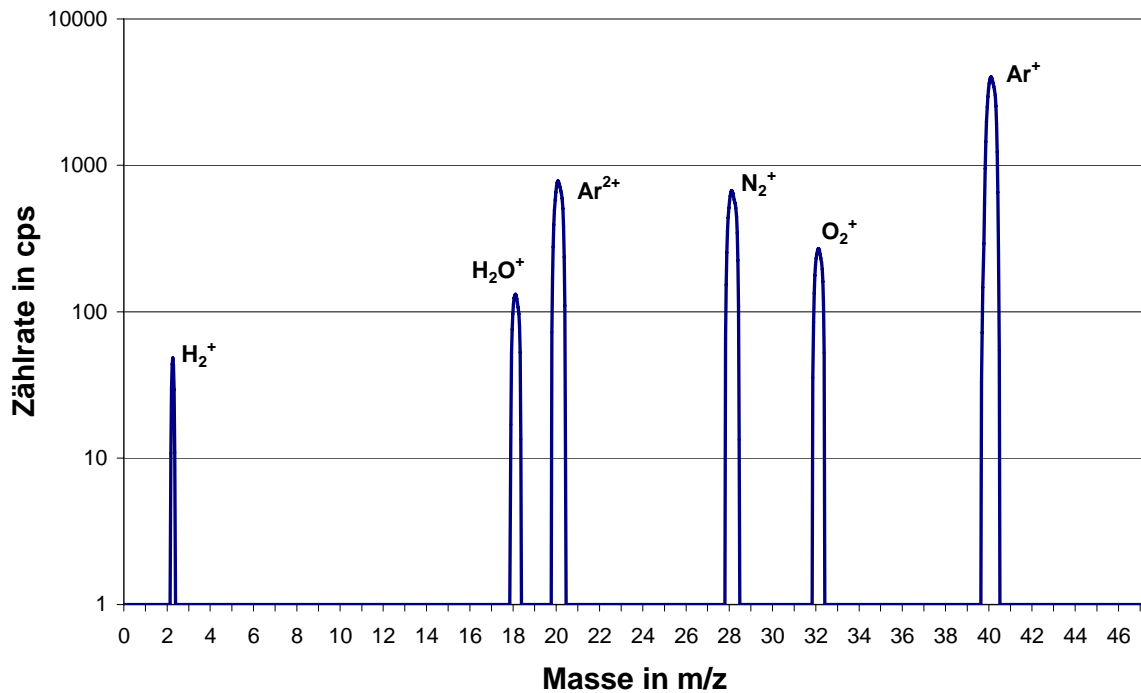


Abb. 30: Restgasmassenspektrum des Plasmaprozesses bei einer Behandlung im Ar-Plasma von PP, bei einer MW-Leistung von 240 W, einer Flussrate von 15 sccm Ar und einem Prozessdruck von 15 Pa

In Abb. 30 sind die Signale für das eingesetzte Prozessgas Argon mit der Masse 20 m/z und 40 m/z als Ar<sup>2+</sup> und Ar<sup>+</sup> mit den höchsten Zählraten zu erkennen. Daneben werden die im Niederdruck nicht vermeidbaren Verunreinigungen durch Atmosphäre N<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup> und H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> mit den Massen 28 m/z, 32 m/z und 18 m/z gefunden. Diese Bestandteile werden ebenfalls ohne das Zünden von Plasma gefunden. Als Unterschied zum reinen Prozessgas ohne Zündung von Plasma wird während des Plasmaprozesses Wasserstoff H<sub>2</sub><sup>+</sup> mit der Masse 2 m/z detektiert.

Um zu beweisen, dass der im Ar-Plasma detektierte Wasserstoff ausschließlich durch Wasserstoffabstraktion aus der PP-Oberfläche stammt, ist in Abb. 31 ein Spektrum des Restgases eines Ar-Plasmas ohne Substrat im Rezipienten dargestellt.

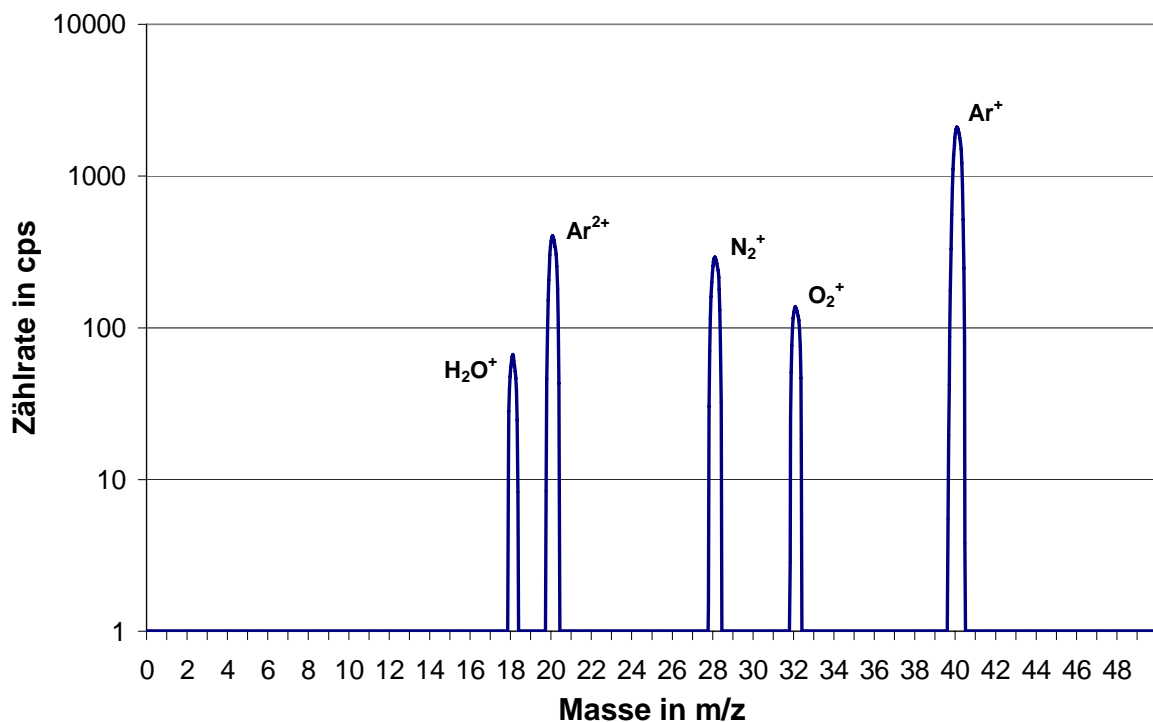


Abb. 31: Massenspektrum des Ar-Plasma bei 240 W MW-Leistung, einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm Ar ohne Substrat im Rezipienten

Es ist deutlich Argon aus dem Prozessgas neben den schon vorher festgestellten Verunreinigungen Sauerstoff, Stickstoff und Wasser zu sehen. Bei einer Masse von 2 m/z ist eindeutig kein Wasserstoff zu detektieren, woraus geschlossen werden kann, dass der in Abb. 30 festgestellte Wasserstoff ausschließlich aus dem Substrat stammt. Dies belegt den Abb. 16 auf Seite 29 aufgestellten Reaktionsmechanismus zur Aktivierung der polymeren Oberfläche durch Radikalbildung.

Um bei verschiedenen Prozessparametern die Radikalbildung und damit das Ausmaß der Aktivierung in der Oberfläche zu untersuchen, ist eine Quantifizierung des Wasserstoffanteils wünschenswert. Hierzu wird zunächst untersucht, ob die Probenfläche einen Einfluss auf die gemessene Wasserstoffkonzentration hat (Abb. 32). Denn eine linear zunehmende Probenfläche im Kontakt mit Ar-Plasma sollte den Wasserstoffgehalt im Restgas linear ansteigen lassen.

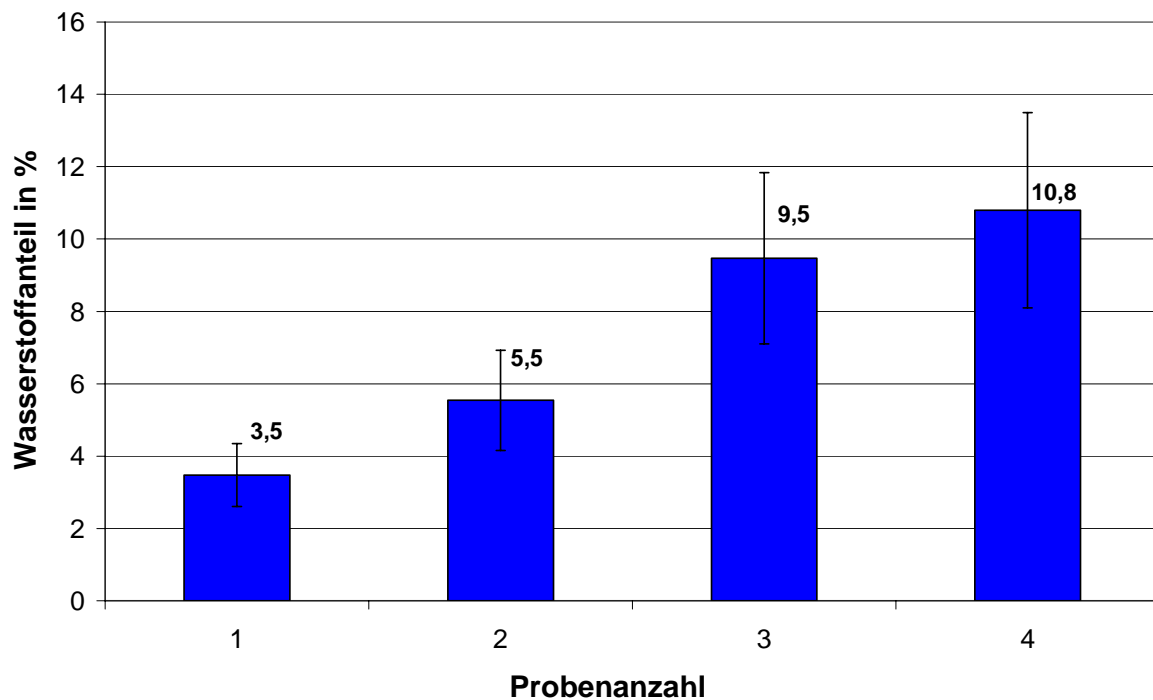


Abb. 32: Mittels Restgas-Massenspektrometrie bestimmter Wasserstoffanteil im Restgas in Abhängigkeit von der Probenanzahl mit einer Fläche von 11,5 cm x 11,5 cm, bei einer MW-Leistung von 240 W, einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm Ar und einem Abstand der Proben von der Plasmaquelle von 6 cm

Die Untersuchung des Wasserstoffgehaltes bei einer Probenanzahl von 1 bis 4 gleich großer Folienstücke zeigt, dass die Wasserstoffkonzentration von 3,5 bis 10,8 % stetig zunimmt. Allerdings ist ebenfalls festzustellen, dass die Standardabweichung aus drei Messungen sehr groß ist, was für diese Untersuchungsmethode bedeutet, dass nur tendenziell Unterschiede festzustellen sind. Für eine tendenziellen Bewertung der Wasserstoffentwicklung bei unterschiedlichen Prozessparametern während des Plasmaprozesses ist diese Methode aber geeignet.

Da bei der Untersuchung der Elementzusammensetzung der Substrate wie auch bei der Untersuchung mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie eine starke Abhängigkeit von der eingestrahlten MW-Leistung festgestellt wurde, soll hier untersucht werden, ob die Steigerung der MW-Leistung bei der Radikalbildung Unterschiede in der Wasserstoffentwicklung während des Plasmaprozesses bewirkt. In Abb. 33 ist der Wasserstoffanteil des Restgases in Abhängigkeit von der eingestrahlten MW-Leistung aufgetragen.

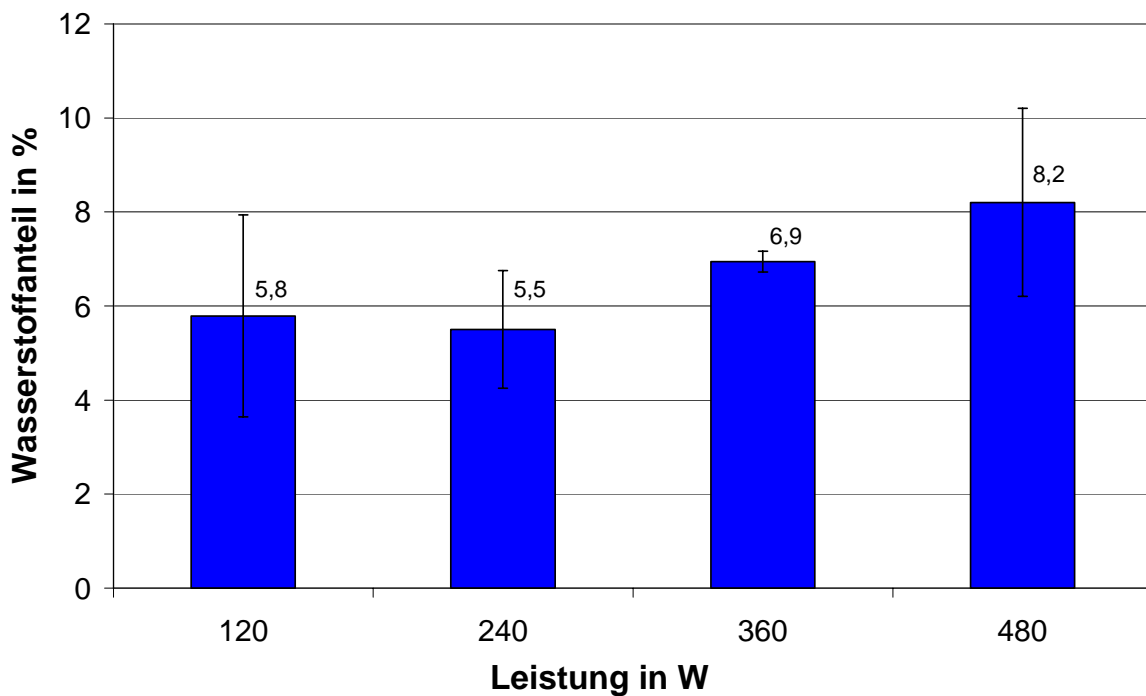


Abb. 33: Mittels Restgas-Massenspektroskopie bestimmter Wasserstoffanteil im Restgas während einer Behandlung von zwei PP-Proben im Ar-Plasma in Abhängigkeit von der eingestrahlten MW-Leistung bei einem Prozessdruck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm Ar und einem Abstand von 6 cm der Proben von der Plasmaquelle

Aus Abb. 33 geht hervor, dass der Wasserstoffanteil im Restgas bei den eingestrahlten MW-Leistungen von 120 und 240 W innerhalb der Standardabweichung mit 5,8 und 5,5 % konstant bleibt. Bei einer Leistung von 360 und 480 W steigt die Wasserstoffkonzentration auf 6,9 und 8,2 % an. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Leistungssteigerung von 120 auf 240 W keine messbare Steigerung der Wasserstoffabstraktion aus der PP-Oberfläche bewirkt, während bei höherer Leistung mehr Wasserstoff abstrahiert wird. Allerdings ist hier nur ein tendenzielles Verhalten nachzuweisen, da die Standardabweichung aus 3 Messreihen sehr groß ist. Die steigende Tendenz ab einer Leistung von 240 W ist aber deutlich zu erkennen.

Die Untersuchungen zur Elementzusammensetzung bei zunehmender MW-Leistung (Abb. 21), bei der eine Zunahme an Sauerstoff in der PP-Oberfläche zu verzeichnen ist, und die steigende Extinktion bei einer Wellenlänge von 190 nm dieser PP-Proben (Abb. 26), was auf die Reaktionen der Radikale mit Sauerstoff nach oder die Bildung von Doppelbindung während der Behandlung im Plasma zurückzuführen ist, zeigen eine stärkere Modifizierung

der PP-Oberfläche mit zunehmender MW-Leistung. Dies kann nun ursächlich auf eine vermehrte Radikalbildung im Plasmaprozess durch die nachgewiesene verstärkte Wasserstoffentwicklung mit zunehmender MW-Leistung zurück geführt werden, wobei mehr Radikale generiert werden, die im Anschluss an die Behandlung mit Sauerstoff aus der Luft zu Hydroxy- und Carboxyl-Gruppen oder schon während der Behandlung im Ar-Plasma zu Vernetzungen oder Doppelbindungen reagieren.

Die analoge Messreihe wurde auch mit im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma behandelten PP-Folien durchgeführt, wobei bei einem  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma neben dem abstrahierten Wasserstoff aus der Substratoberfläche der Wasserstoff durch die Fragmentierung des Methan hinzu kommt und somit nur die Summe des aus beiden Reaktionen stammenden Wasserstoff gemessen werden kann.

Um sicherzustellen, dass der detektierte Wasserstoff nicht aus dem Methan stammt, ist in Abb. 34 ist das Spektrum des Prozessgases des  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma ohne Plasmazündung oder Substrat dargestellt.

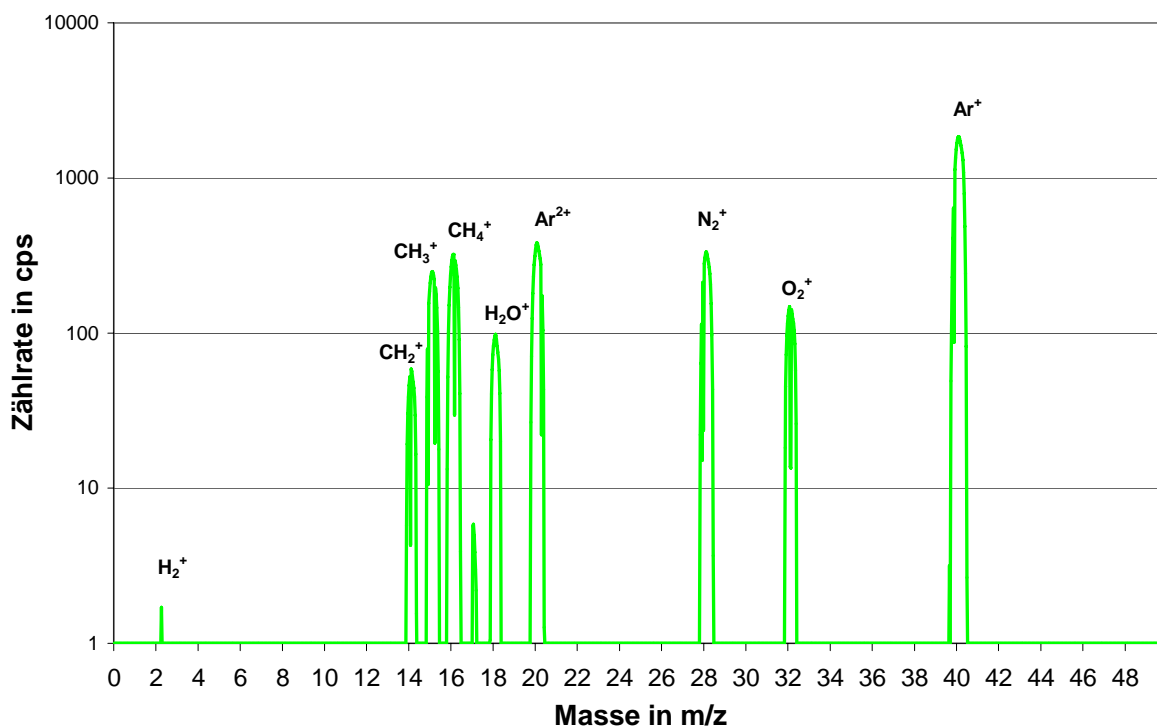


Abb. 34: Massenspektrum des Restgases vom  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Gemisches ohne Plasmazündung mit einer Flussrate von 5 sccm  $\text{CH}_4$  und 10 sccm Ar und einem Druck im Rezipienten von 15 Pa

Im Restgas-Massenspektrum in Abb. 34 sind neben den Signalen des Argons bei 20 und 40 m/z und den Signalen durch unvermeidbare Verunreinigungen durch Atmosphärgase mit Sauerstoff (32 m/z), Stickstoff (28 m/z) und Wasser (18 m/z) die Signale des Methans mit der Masse von 14, 15 und 16 m/z zu sehen, wobei bei der Masse 14 m/z ebenfalls doppelt geladener Stickstoff ( $N_2^{2+}$  bzw.  $N^+$ ) zu finden ist. Die unterschiedlichen Methan-Signale stammen aus der unterschiedlich starken Fragmentierung des Methans bei der Ionisierung im Restgas-Massenspektrometer. Allerdings entsteht bei dieser Fragmentierung kein positiv geladener Wasserstoff, der detektiert werden könnte.

Zum Vergleich des Prozessgas ohne Plasmazündung in Abb. 34 mit den unterschiedlichen im Plasma entstehenden Spezies ist in Abb. 35 ein Spektrum des  $CH_4/Ar$ -Plasmas ohne Substrat aufgetragen.

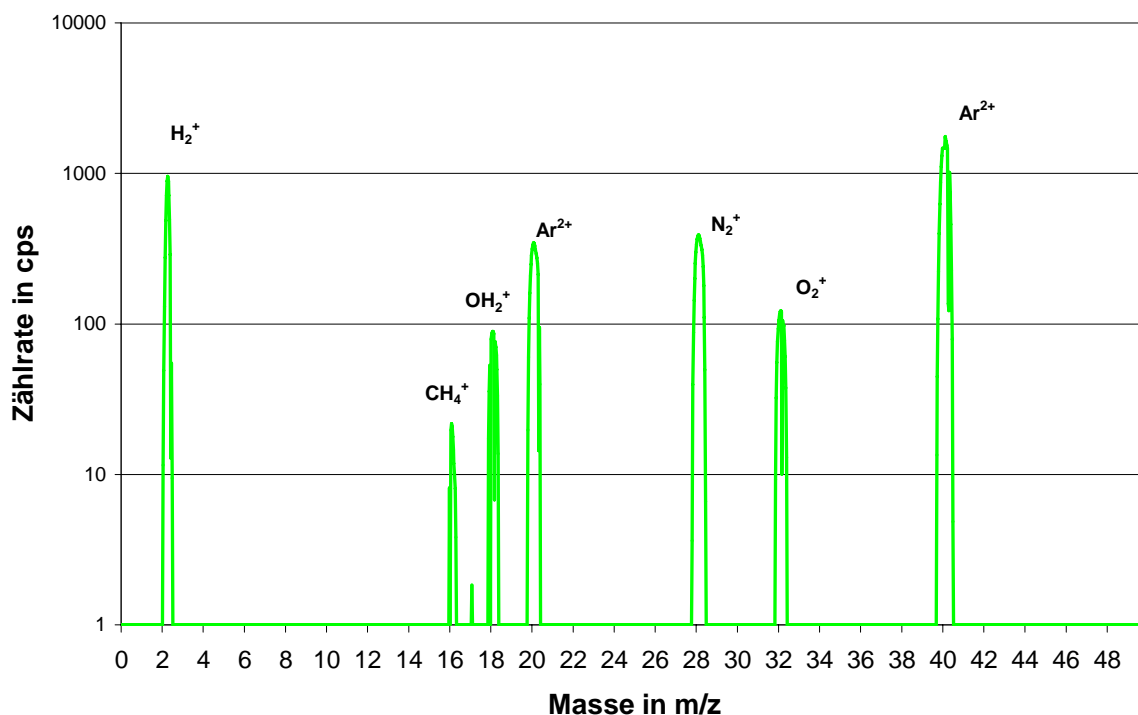


Abb. 35: Restgas-Massenspektrum des  $CH_4/Ar$ -Plasmas ohne Substrat im Rezipienten bei einer MW-Leistung von 240 W, Prozessdruck von 15 Pa, einer Flussrate von 5 sccm  $CH_4$  und 10 sccm Ar

Das Restgas-Massenspektrum in Abb. 35 zeigt das Restgas eines  $CH_4/Ar$ -Plasmas ohne Substrat im Rezipienten. Dabei ist deutlich ein Wasserstoffsignal mit  $m/z = 2$  zu erkennen. Von den Methan-Signalen in Abb. 34 ohne Plasmazündung ist lediglich ein Signal mit der Masse 16 m/z übrig geblieben.



Dieses Ergebnis zeigt, dass im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma Wasserstoffemission durch die Fragmentierung des Methans entsteht. Weiter wird durch dieses Ergebnis deutlich, dass das Methan-Signal wesentlich geringer wird und somit davon ausgegangen werden kann, dass das Methan im Rezipienten reagiert. Da keine Fragmente von polymerisiertem Methan also Spezies, die auf größere Kohlenwasserstofffragmente als Methan hindeuten, gefunden werden, liegt die Erklärung nahe, dass sich das Plasmapolymer an den Wänden des Reaktionsraumes niederschlägt.

In Abb. 36 ist der mit der Restgas-Massenspektrometrie gefundene Wasserstoffanteil bei der Plasmabehandlung von PP gegen die eingebrachte MW-Leistung aufgetragen.

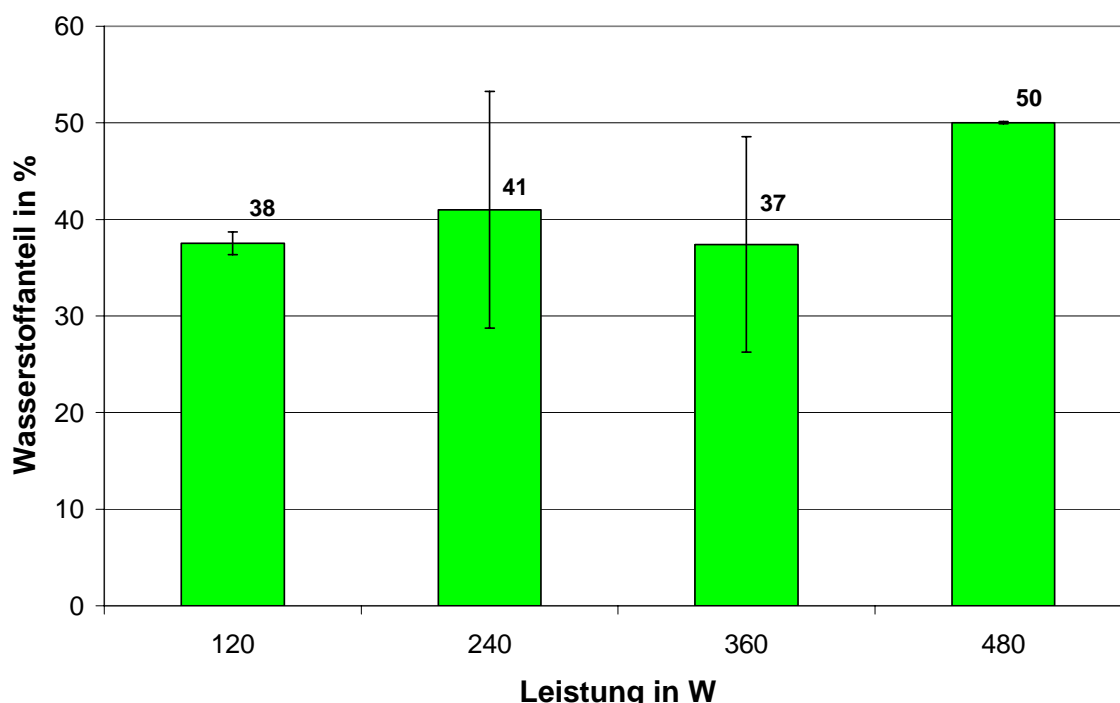


Abb. 36: Mittels Restgas-Massenspektrometrie bestimmter Wasserstoffanteil eines CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma während der Behandlung von 2 Proben PP-Folie (11,5 x 11,5 cm) in Abhängigkeit von der eingespeisten MW-Leistung bei einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 5 sccm CH<sub>4</sub> und 10 sccm Ar und einem Abstand von 6 cm der Proben von der Plasmaquelle

Die dargestellten Ergebnisse zeigen mit Werten zwischen 37 und 50 % für den Wasserstoffanteil im Restgas wesentlich höhere Wasserstoffanteile im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma als im Ar-Plasma. Der höhere Wasserstoffanteil ist auf die Fragmentierung des Methans

zurückzuführen. Bei den dargestellten Ergebnissen kann kein Unterschied bei den MW-Leistungen von 120 bis 360 W festgestellt werden.

Die Werte variieren hier zwischen 37 und 41 % ohne erkennbare Tendenz. Allein bei einer Leistung von 480 W kann mit einem Wasserstoffanteil von 50 % im Restgas von einer tendenziellen Steigerung des Wasserstoffanteils gesprochen werden, der auf eine verstärkte Fragmentierung des eingesetzten Methangases oder auf eine verstärkten Wasserstoffabstraktion aus der Polymeroberfläche zurückzuführen ist. Da bei den MW-Leistungen zwischen 120 und 360 W die Standardabweichungen aus 3 Messungen sehr hoch sind, ist hier keine Aussage zum Einfluss der MW-Leistung auf den Wasserstoffanteil im Restgas möglich.

Die Untersuchungen zur Elementzusammensetzung (Abb. 21) zeigen bei der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PP-Probe gleich bleibendes bzw. ein geringeres O/C-Verhältnis bei steigender MW-Leistung, allerdings im Vergleich zum unbehandelten Material einen Anstieg des O/C-Verhältnisses. Bei der UV-Vis-Spektroskopie konnte dagegen bei der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PP-Folie mit zunehmender Leistung ein Anstieg der Extinktion festgestellt werden. Aus diesem Sachverhalt kann geschlossen werden, dass für den Anstieg der Extinktion der PP-Folie Doppelbindungen verantwortlich sind.

Da man ebenfalls einen Anstieg des Wasserstoffanteils im Restgas mit zunehmender MW-Leistung feststellt, kann man nicht direkt auf verstärkte Wasserstoffabstraktion aus der PP-Oberfläche schließen, da zusätzlich Wasserstoff bei der Fragmentierung des Methans entsteht. Da aber ebenfalls ein Anstieg des Wasserstoffanteils im Ar-Plasma bei der Behandlung von PP-Folien gefunden wird, kann davon ausgegangen werden, dass zwar mehr Wasserstoff aus der Fragmentierung des Methans, aber auch aus der Radikalbildung an der Oberfläche stammt. Die gebildeten Radikale stehen für Folgereaktionen wie Vernetzungen oder der Erzeugung von Doppelbindungen zur Verfügung. Die Frage, ob die stärkere Fragmentierung des Methans die Polymerisation der Carben-Fragmente begünstigt, kann an dieser Stelle nicht eindeutig beantwortet werden.

Da der Prozessparameter Druck keinen Einfluss auf die Extinktion gezeigt hat, wird im Folgenden zum tieferen Verständnis dieses Prozessparameters der Wasserstoffgehalt des Restgases in Abhängigkeit vom Prozessdruck untersucht. In Abb. 37 ist der Wasserstoffanteil im Restgas gegen den Prozessdruck aufgetragen.

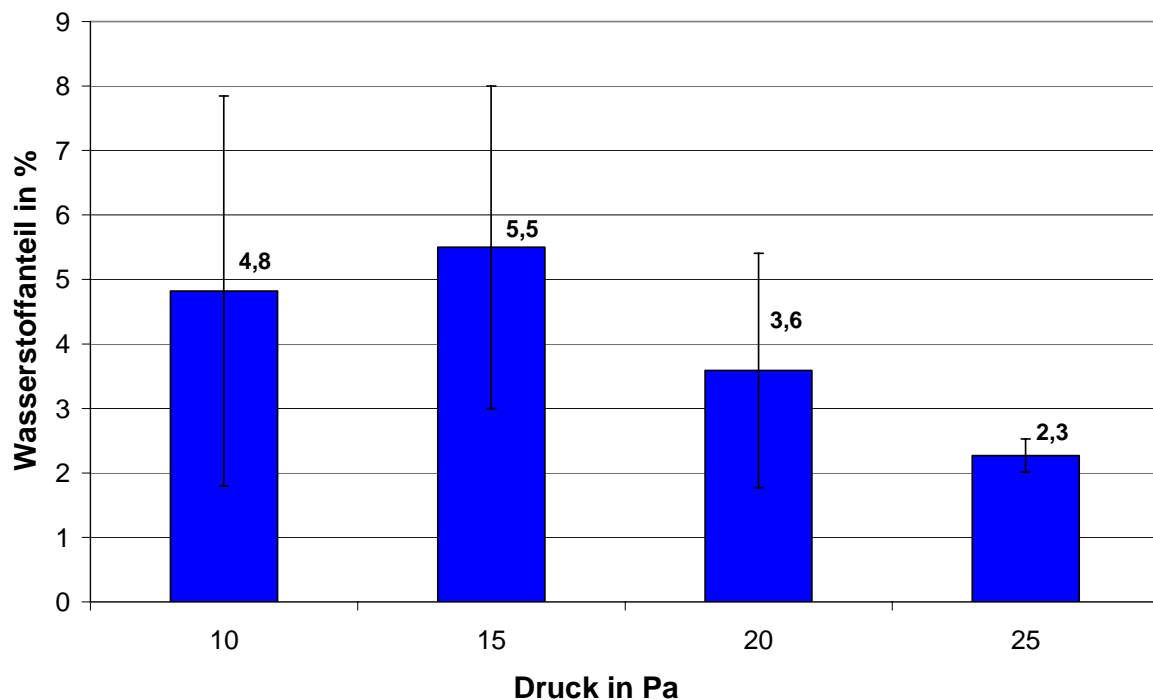


Abb. 37: Mittels Restgas-Massenspektrometrie bestimmter Wasserstoffgehalt einer Behandlung von 2 PP-Proben im Ar-Plasma in Abhängigkeit vom Prozessdruck bei einer MW-Leistung von 240 W, einer Flussrate von 15 sccm Ar und einem Abstand der Proben von der Plasmaquelle von 6 cm

Der Einfluss des Prozessdrucks auf die Wasserstoffabstraktion im Ar-Plasma ist in Abb. 37 dargestellt. Es ist festzustellen, dass der Wasserstoffanteil bei einem Prozessdruck von 10 bis 15 Pa mit 4,8 und 5,5 % nahezu konstant ist, während er bei Zunahme des Druckes auf 20 oder 25 Pa auf 3,6 bzw. 2,3 % abfällt.

Damit kann gezeigt werden, dass bei geringem Druck mehr Radikale in der PP-Oberfläche gebildet werden. Da aber der Prozessdruck keine Auswirkung auf die Extinktion der im Plasma behandelten PP-Folie (Abb. 27) hat, müssen die bei geringen Drücken vermehrt gebildeten Radikale zu **UV-inaktiven** Folgeprodukten reagieren. Von den möglichen Reaktionsprodukten sind allein Vernetzungen UV-inaktiv, so dass davon ausgegangen werden muss, dass bei geringem Druck vermehrt Vernetzungen gebildet werden.

Aus diesem Untersuchungsergebnis kann geschlossen werden, dass für die Ausbildung von Vernetzungen in der PP-Oberfläche bei einer Behandlung im Ar-Plasma geringe Prozessdrücke günstiger sind.

Im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma sind die Gegebenheiten in Bezug auf die Wasserstoffentwicklung während des Plasmaprozesses anders, da hier durch die Fragmentierung des Methans ebenfalls Wasserstoff freigesetzt wird. Bei den Untersuchungen der im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma behandelten PP-Folien konnten mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie wie auch im Ar-Plasma in Abhängigkeit vom Druck keine Unterschiede festgestellt werden. Um die Auswirkung des Prozessdruckes auf des Behandlungsergebnis genauer zu untersuchen, sind in Abb. 38 die Wasserstoffanteile des Restgases bei der Behandlung von PP-Folien im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma aufgetragen.

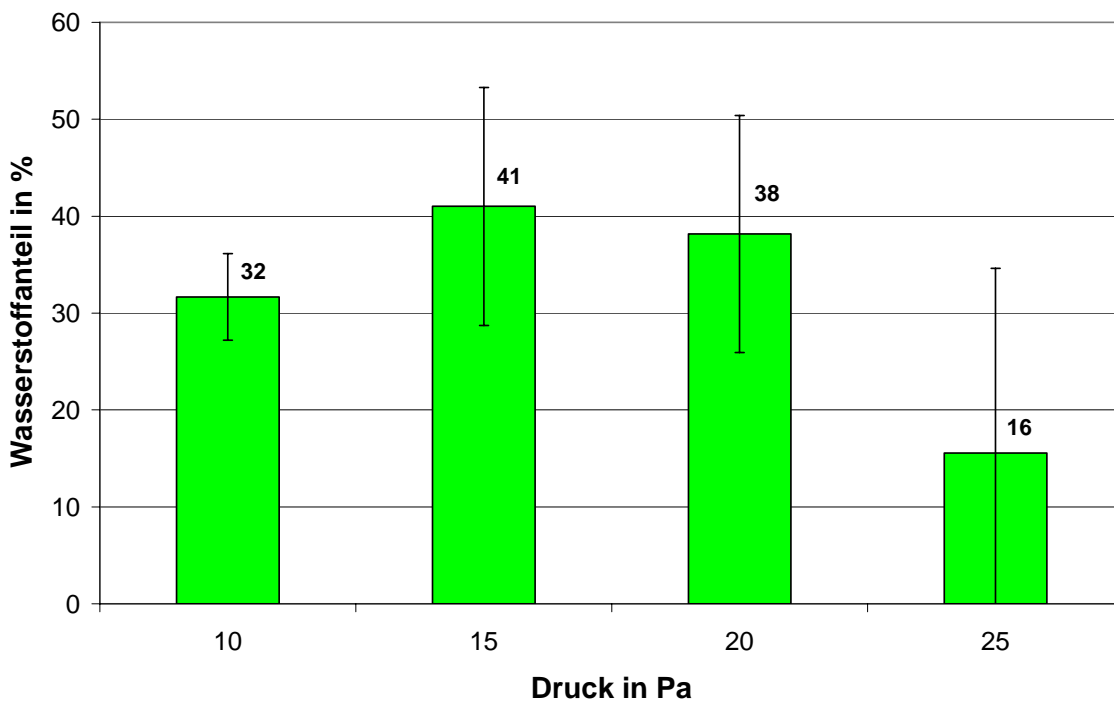


Abb. 38: Einfluss des Prozessdrucks auf den Wasserstoffgehalt im Restgas bei einer Behandlung von zwei PP-Proben im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma bei einer Flussrate von 5 sccm  $\text{CH}_4$  und 5 sccm Ar, einer MW-Leistung von 240 W und einem Abstand der Probe von der Plasmaquelle von 6 cm

Während der Behandlung von PP-Folien im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma steigt der Wasserstoffanteil im Restgas bei einer Zunahme der Prozessdrucks von 10 auf 15 Pa tendenziell an (Abb. 38). Bei weiterer Steigerung des Prozessdrucks auf 20 Pa bleibt der Wasserstoffanteil mit 38 % innerhalb der Standardabweichung konstant. Erst bei weiterer Erhöhung des Drucks auf 25 Pa kann ein Abfall des Wasserstoffanteils auf 16 % festgestellt werden. Wobei wieder nur tendenzielle Unterschiede auf Grund der hohen Standardabweichungen aus 3 Messungen

festgestellt werden können. Die Ergebnisse zeigen einen gleich bleibenden Wasserstoffanteil bei Drücken zwischen 10 und 20 Pa und erst bei 25 Pa eine Abnahme des Wasserstoffanteils. Die Abnahme des Wasserstoffanteils von 38 auf 16 % bei einer Erhöhung des Drucks von 20 auf 25 Pa kann auf die geringere freie Weglänge bei höheren Prozessdrücken zurückgeführt werden. Dabei kommt es vermehrt zu Abbruchreaktionen. Dadurch ist die Fragmentierung des Methans so stark vom Prozessdruck abhängig, dass die Wasserstoffabstraktion aus der PP-Oberfläche verschwindend gering ist und somit nicht diskutiert werden kann.

In Abb. 39 ist der Einfluss des Abstands der PP-Probe von der Plasmaquelle in einem Ar-Plasma auf den Wasserstoffgehalt des Restgases dargestellt, um zu untersuchen, welchen Einfluss dieser auf die Wasserstoffabstraktion in der polymeren Oberfläche hat; mit der UV-Vis-Spektroskopie wurden keine Unterschiede im Behandlungsergebnis festgestellt.

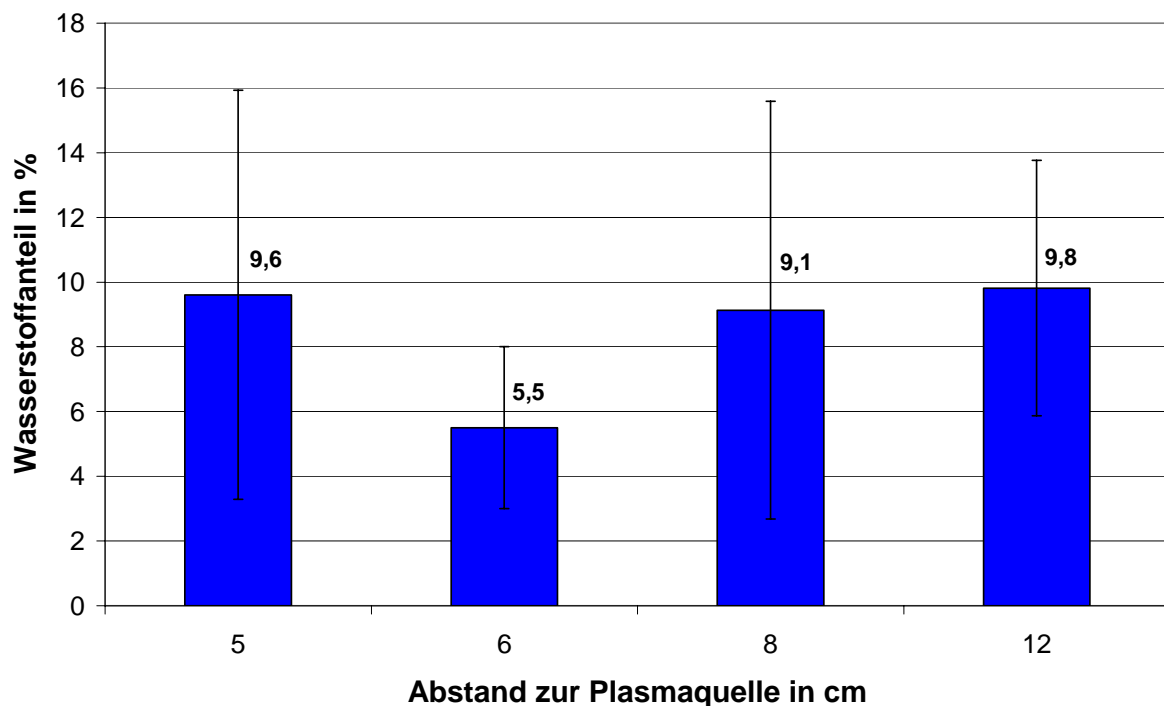


Abb. 39: Mittels Massenspektrometrie bestimmter Wasserstoffanteil des Restgases während einer Behandlung von 2 PP-Proben im Ar-Plasma in Abhängigkeit vom Abstands der Proben zur Plasmaquelle auf den Wasserstoffgehalt des Restgases von 2 PP-Folienproben (MW-Leistung: 240 W, Flussrate: 15 sccm, Druck: 15 Pa)

Bei der Untersuchung des Einflusses des Probenabstands zur Plasmaquelle auf den Wasserstoffanteil im Restgas zeigen sich mit Anteilen zwischen 5,5 und 9,8 % bei Abständen zwischen 5 und 12 cm keine signifikanten Unterschiede.

Da ebenfalls kein Einfluss der Extinktion der PP-Folie bei unterschiedlichen Abständen gefunden werden konnte (Abb. 28), kann geschlossen werden, dass der Abstand keinen Einfluss auf die Radikalbildung und damit auch keinen Einfluss auf das Behandlungsergebnis bei den hier gewählten Prozessparametern hat.

Zur Vervollständigung der Untersuchung wird in Abb. 40 der Wasserstoffanteil im Restgas bei der Behandlung von zwei PP-Proben im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma bestimmt, um mögliche Unterschiede zwischen Ar-Plasma und CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma festzustellen.

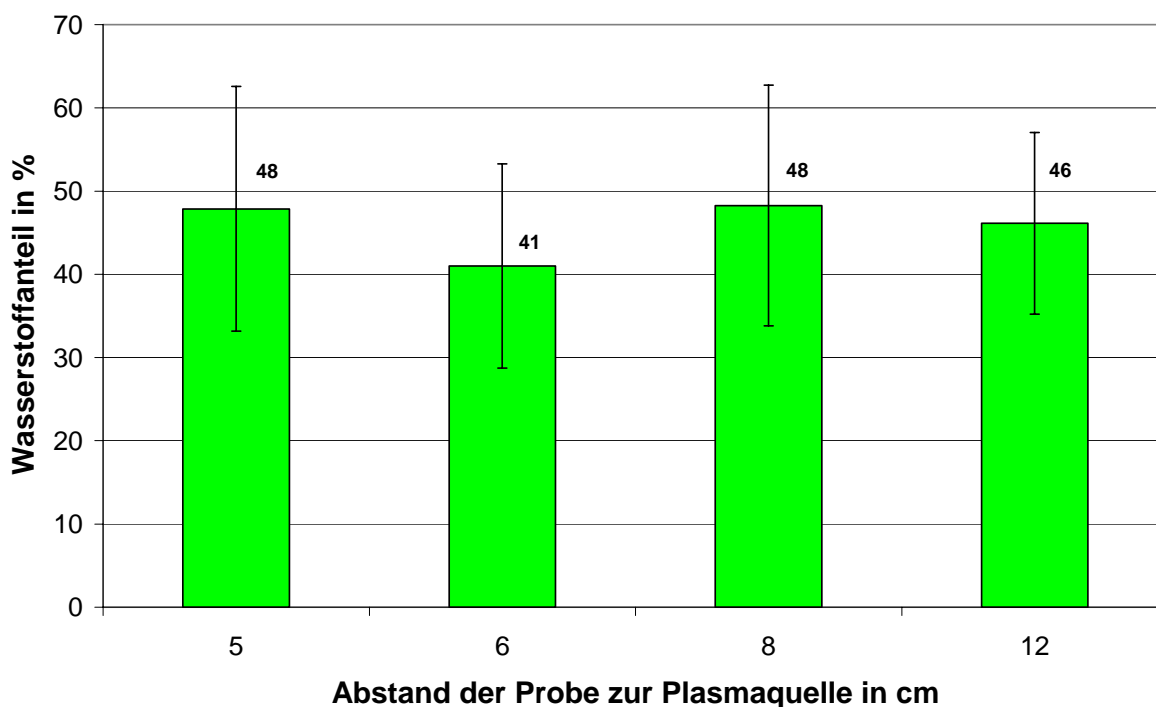


Abb. 40: Mittels Massenspektrometrie bestimmter Wasserstoffanteil im Restgas während der Behandlung von 2 PP-Proben im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit vom Abstands der Proben von der Plasmaquelle bei einer MW-Leistung von 240 W, einem Druck von 15 Pa und einer Flussrate von 5 sccm CH<sub>4</sub> und 5 sccm Ar

Der in Abb. 40 dargestellte Wasserstoffgehalt des Restgases bei der Behandlung von 2 PP-Proben im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma zeigt Anteile zwischen 41 und 48 %, welche keine Veränderung mit zunehmendem Abstand der Probe zur Plasmaquelle haben. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen der zuvor beschriebenen Behandlung im Ar-Plasma.

Da der Probenabstand bei der Untersuchung der Extinktion der PP-Probe ebenfalls keine Unterschiede im Behandlungsergebnis aufwies (Abb. 28), ist festzustellen, dass die hier untersuchten Probenabstände keinen Einfluss auf das Behandlungsergebnis haben.

Die Untersuchung des Einflusses der MW-Leistung zeigt übereinstimmend mit der UV-Vis-Untersuchungen und der XPS-Untersuchung, dass bei einer Zunahme der MW-Leistung mehr Wasserstoff aus der Polymeroberfläche abstrahiert wird, also mehr Radikale in der Oberfläche generiert werden, die für Folgereaktionen zur Verfügung stehen.

Die Auswirkung des Prozessdrucks bei den im Ar-Plasma behandelten Proben scheint zunächst im Widerspruch zu den Untersuchungsergebnissen mit der UV-Vis-Spektroskopie zu stehen, da bei zunehmendem Prozessdruck der Wasserstoffanteil im Restgas sinkt, während der Anteil von UV-Vis-aktiven Gruppen konstant bleibt. Da in der UV-Vis-Spektroskopie ein konstanter Anteil UV-aktiver Gruppen detektiert wird, welcher sich bei diesem Plasmaprozess aus Hydroxyl-, Carboxyl-Gruppen und Doppelbindungen zusammensetzt, kann davon ausgegangen werden, dass bei niedrigeren Drücken mehr UV-inaktive Gruppen also Vernetzungen ausgebildet werden. Das heißt, dass bei einer Zunahme des Wasserstoffanteils im Restgas bei gleich bleibender Extinktion im UV-Vis-Spektrum bei 190 nm davon ausgegangen werden kann, dass mehr Vernetzungen im Substrat gebildet werden.

Der Abstand der Probe zur Plasmaquelle zeigte weder in der Extinktion noch bei der Wasserstoffemission im untersuchten Bereich Auswirkung auf das Behandlungsergebnis.

Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma kann ebenfalls eine starke Abnahme der Wasserstoffentwicklung bei zunehmendem Prozessdruck festgestellt werden, welche auf die bei höheren Drücken geringere Fragmentierung des Methans zurück geführt werden muss. Die Wasserstoffentwicklung aus der Abstraktion aus der PP-Oberfläche ist im Vergleich zur Wasserstoffentwicklung durch die Fraktionierung des Methans zu gering, um Abhängigkeiten feststellen zu können. Aus diesem Grund ist beim CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma keine Aussage über die Menge des abstrahierten Wasserstoffs aus der PP-Oberfläche möglich.

Weitere Untersuchungen zur Wasserstoffabstraktion sollen mit Hilfe des Plasmamonitor durchgeführt werden. Da mit dem Plasmamonitor die Gaszusammensetzung direkt im Prozessraum gemessen wird, ist bei dieser Methode die Messgenauigkeit wesentlich höher.

### **3.1.5 Plasmaanalytische Untersuchungen mit Hilfe eines Plasmamonitor**

Mit der zur Verfügung stehenden Analytik konnte festgestellt werden, dass man im Ar-Plasma eine stabile Hydrophilierung durch Vernetzung der PP-Ketten erreicht. Bei einigen Parametern wie z. B. dem Einfluss des Prozessdruckes und der MW-Leistung auf das Behandlungsergebnis wurden Fragen aufgeworfen, die mit Hilfe des Plasmamonitor weiter untersucht werden sollen. Der Schwerpunkt wird auf der Untersuchung des Einflusses des Druckes auf das Behandlungsergebnis während der Behandlung von PP im Ar-Plasma liegen.

Im Folgenden wird Aufbau und Arbeitsweise des Plasmamonitor erläutert und eine Kalibrierung für quantitative Wasserstoffbestimmung mittels Prüfgasen durchgeführt.

#### **3.1.5.1 Aufbau und Arbeitsweise des Plasmamonitor**

Die Plasmatechnologie hat in den letzten Jahren auch für industrielle Anwendungen weite Verbreitung erfahren und wird für die unterschiedlichsten Oberflächenmodifizierungen eingesetzt. So wächst das Interesse der Forscher und auch der Industrie an der Wirkungsweise und den Reaktionsmechanismen im Plasma, um bestehende Prozesse zu überwachen oder kontrollieren und optimieren zu können<sup>110</sup>. Daneben ist es möglich, neue Prozesse zu entwickeln. Aus diesem Grund werden verschiedene Analysegeräte entwickelt. Mögliche Methoden zur Untersuchung von Plasmen sind z. B. optische Geräte, welche die Strahlung des Plasmas untersuchen. Andere wie die Langmuir-Sonden untersuchen die Energie der Elektronen im Plasma. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Plasma mit Hilfe eines Plasmamonitor untersucht, dessen Kernstück ein Quadrupolmassenspektrometer ist<sup>111,112</sup>.

Der Plasmamonitor bietet die Möglichkeit ein Massenspektrum zu erstellen und Plasmabestandteile wie Ionen, Atome und Moleküle qualitativ zu detektieren. Aus den Massenspektren kann die Zusammensetzung des Plasmagases mit Edukten, Produkten und intermediär gebildeten Reaktionsstufen erhalten werden, wenn diese Bestandteile ausreichend stabil und in ausreichend hohen Konzentrationen vorhanden sind.

Zum besseren Verständnis der erhaltenen Ergebnisse wird hier zunächst der Aufbau und die Funktionsweise des Plasmamonitor beschrieben, der in Abb. 41 schematisch dargestellt ist; anschließend werden die damit erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.



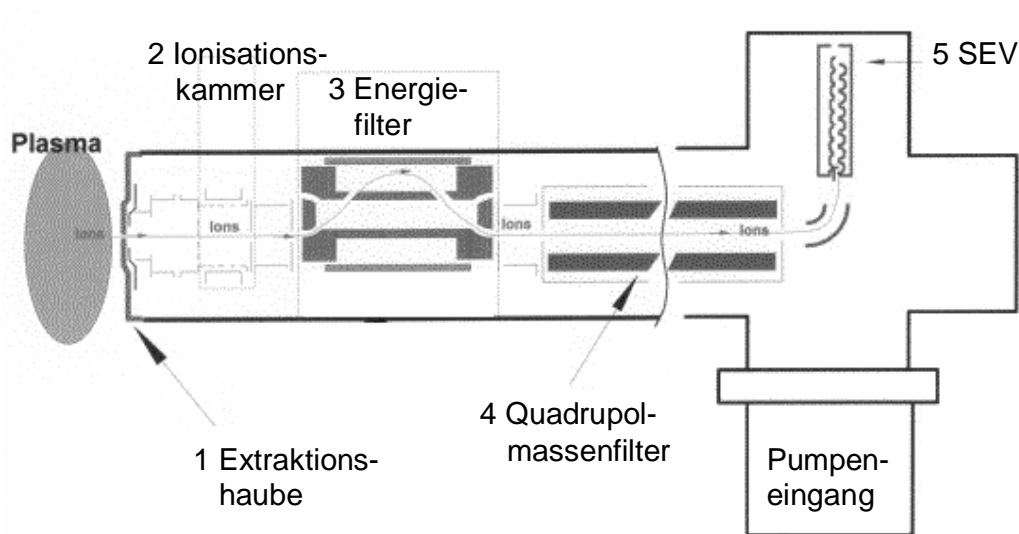


Abb. 41: Schematischer Aufbau eines Plasmamonitorators

Während des Betriebs des Plasmamonitorators passieren die zu analysierenden Plasmabestandteile verschiedene Bereiche, welche von der links in Abb. 41 dargestellten Öffnung in der Extraktionshaube 1 nach rechts bis zum Detektor oder Analysator im SEV 5 mehrere Stationen durchlaufen werden. Die Wirkungsweise der verschiedenen Bereiche im Monitor wird hier in der Reihenfolge, in der sie von den Teilchen passiert werden, beschrieben:

- Extraktionshaube
- Ionisationskammer
- Energiefilter
- Quadrupolmassenfilter
- Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)

#### Extraktionshaube und Ionenoptik

Zuerst passieren die Gasbestandteile durch eine Druckuntersetzung im Innenraum des Monitorators angesogen eine 100  $\mu\text{m}$  große Öffnung in der Extraktionshaube und gelangen in die Ionisationskammer (Abb. 42). Bei der Messung von geladenen Teilchen wird durch das

Anlegen einer Spannung an die Extraktionshaube ein elektrisches Feld erzeugt, welches die Anionen oder Kationen, je nach der Polung der Extraktionshaube, aus dem Plasma heraus zieht. Die dahinter liegende Eintrittslinse fokussiert, hier am Beispiel der Kationen gezeigt, die Ionen vor dem Durchfliegen der Ionisationskammer.

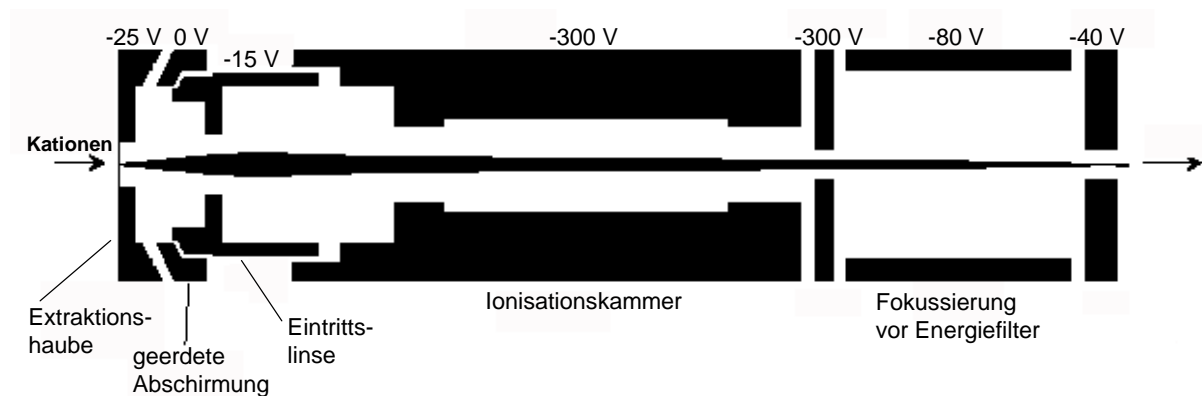


Abb. 42: Darstellung der elektrischen Spannungen im Plasmamonitor mit einer dazu errechneten Flugbahn von positiv geladenen Teilchen<sup>115</sup>

Da schon geringfügige Änderungen in der Anordnung der elektrischen Felder die Messung beeinflussen können, wird vor jeder Messung die Ionenoptik durch eine Optimierung der zur Variation freigegebenen Parameter auf das stärkste Signal justiert.

### Ionisationskammer

In der Ionisationskammer (Abb. 43) werden je nach Nachweismodus die Neutralteilchen ionisiert oder Kationen bzw. Anionen durchgelassen. Beim Ionisierungsprozess der Neutralteilchen werden diese in der Ionisationskammer mit niederenergetischen Elektronen (100 eV) beschossen und zum Teil in den ionisierten Zustand überführt.

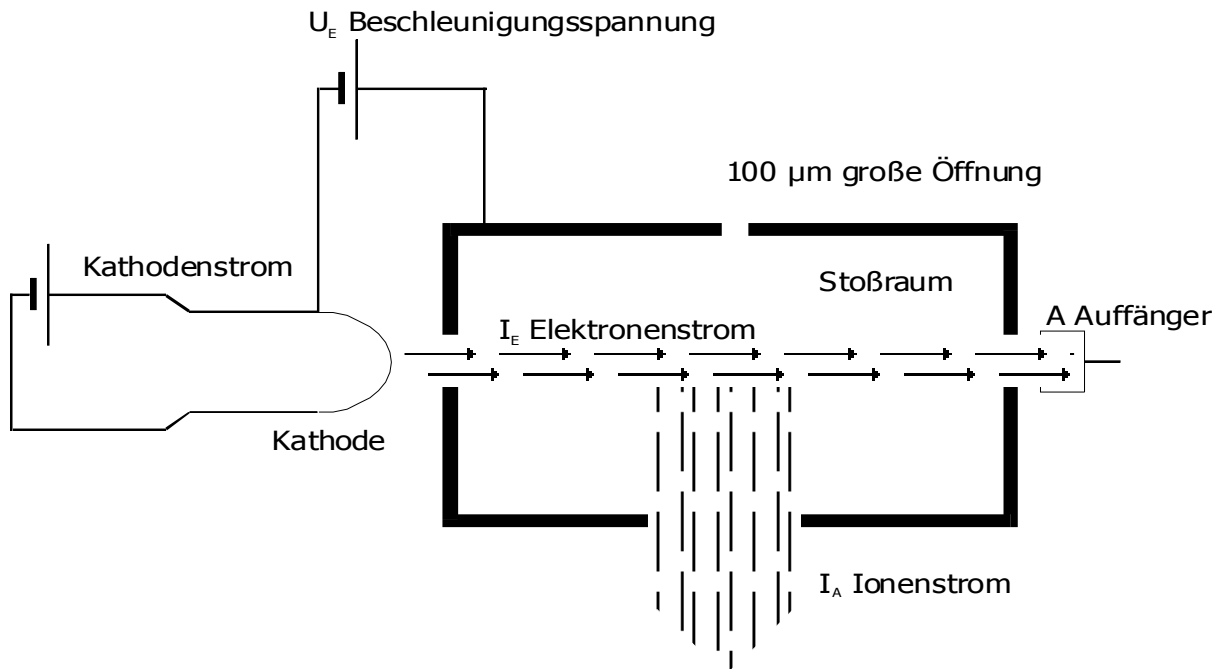


Abb. 43: Schematische Darstellung der Ionisationskammer einer Elektronenstoß-Ionierungsquelle

Die Elektronen werden durch den Kathodenstrom in der Kathode erzeugt und erfahren durch die angelegte Spannung eine definierte Beschleunigung. Der Teilchenstrom  $I_A$  der einfach ionisierten Teilchen der Art A hängt, wie in Gl. 11 beschrieben, von der mittleren freien Weglänge  $\lambda_{mfW_e}$  der Elektronen und deren Strom  $I_e$ , dem Partialdruck  $p_A$  und der differentiellen Ionisierung  $s_A$  des betreffenden Gases ab. Die differentielle Ionisierung beschreibt, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, ein Teilchen dieser Art in den ionisierten Zustand zu überführen, sie ist von der Teilchenart abhängig:

$$I_A = I_e \cdot \lambda_{mfW_e} \cdot s_A \cdot p_A \quad (11)$$

Bei Messungen zur Partialdruckbestimmung wird mit konstantem Druck im Ionisierungsraum die mittlere freie Weglänge der Elektronen und der Elektronenstrom nahezu konstant gehalten, so dass der Strom der ionisierten Teilchen ausschließlich vom Partialdruck und der differentiellen Ionisierung abhängt, welche die gasartabhängige Wahrscheinlichkeit der Ionisierung darstellt. Zum Vergleich wird die Ionisierungswahrscheinlichkeit bei Stickstoff auf 1,00 normiert und für alle weiteren Gasarten relativ dazu angegeben (Tab. 1).

Tab. 1: Relative Ionisierungswahrscheinlichkeit von verschiedenen Gasen<sup>113</sup>

Gas	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>
M/z	2	16	18	28	28	32	40	44
Relative Ionisierungswahrscheinlichkeit	0,70	1,08	1,17	1,09	1,00	0,62	1,16	0,90

Es zeigt sich, dass nach der hier verwendeten Ionisierungsmethode z. B. Wasserstoff nicht so leicht zu ionisieren ist wie z. B. Wasser oder Argon und demnach auch für Wasserstoff nicht so hohe Intensitäten erhalten werden können. Diese Tatsache muss bei der quantitativen Auswertung der Intensität innerhalb eines Massenspektrums durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden.

### Energiefilter

Damit die spätere Massenanalyse im Quadrupolfeld exakt erfolgen kann, müssen die Ionen mit einer diskreten Energie und Richtung in das Stabsystem des Quadrupolmassenspektrometers gelangen. Dies wird durch einen Energiefilter erreicht, den die Ionen vor dem Massenfilter durchlaufen müssen. Für die in der Ionisationskammer ionisierten Neutralteilchen ist die Translationsenergie normalerweise im Energiebereich der Elektronen, die zur Ionisierung eingesetzt werden. Bei der Detektion von Ionen direkt aus dem Plasma ist deren Translationsenergie von der Art der eingesetzten Plasmagase, der eingekoppelten Energie und dem Druck abhängig und kann daher stark variieren. Aus diesem Grund muss vor der Aufnahme eines Massenspektrums die Energie der Ionen ermittelt und die Fokussierung des Ionenstrahls durch die Ionenoptik vorgenommen werden. Dies erfolgt durch das Messen eines Energiespektrums bei einer diskreten Massenzahl. In einem Ar-Plasma empfiehlt sich die Messung bei der Masse 40 g/mol. Im erhaltenen Spektrum wird die Energie gegen die Zählrate der Ionen aufgetragen. In diesem Spektrum wird die Energie des Maximum der Ionen bestimmt und der Massenfilter auf diese Energie eingestellt. Werden dann Massenspektren aufgenommen, wird vorausgesetzt, dass alle Ionen dieselbe Translationsenergie besitzen.

### Quadrupolmassenfilter

Der Quadrupolmassenfilter bildet mit seinen vier Stabelektroden das Kernstück des Plasmamonitorators. Die Trennung der Ionen nach dem Masse/Ladungs-Verhältnis findet im Quadrupolfeld zwischen den Stabelektroden statt (Abb. 44). Sein Messprinzip wurde von Wolfgang Paul entwickelt, der für diese Entdeckung 1989 den Nobelpreis für Physik erhielt.

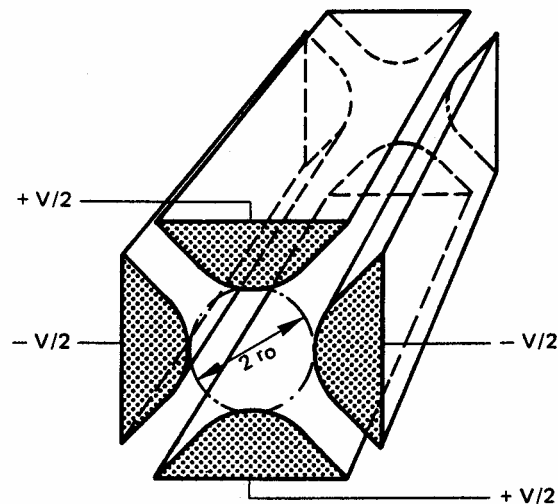


Abb. 44: Stabelektroden des Quadrupolmassenfilters mit felderzeugenden Potentialen

Die Spannung zwischen den Elektroden mit dem Abstand  $2r_0$  setzt sich aus einer hochfrequenten Wechselspannung ( $V \cdot \cos \omega t$ ) und einer überlagerten Gleichspannung ( $U$ ) zu einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld<sup>114</sup> zusammen. Die tatsächliche Spannung  $\Phi_0$  addiert sich aus beiden Termen (Gl. 12):

$$\Phi_0 = U + V \cdot \cos \omega t \quad (12)$$

Die dazu gehörenden Bewegungsgleichungen für Ionen, die in das Feld zwischen den Stabelektroden hinein fliegen, setzen sich, wie aus den Gl. 13 und 14 zu ersehen ist, mit dem Weg  $x$  und der Beschleunigung  $\ddot{x}$  in x-Richtung bzw.  $z$  und  $\ddot{z}$  in z-Richtung, sowie der Masse  $m$  der Ionen mit dem Radius  $r_0$ , der den halben Abstand zwischen den Stabelektroden angibt, zusammen.

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + \frac{e}{m \cdot r^2} (U + V \cdot \cos \omega t) x = 0 \quad (13)$$

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} - \frac{e}{m \cdot r^2} (U + V \cdot \cos \omega t) z = 0 \quad (14)$$

Für diese Bewegungsgleichungen gibt es, wenn man sie mit den Mathieu-Differentialgleichungen (Gl. 15 und 16) vergleicht, ein Gleichungssystem, das wie folgt aussieht:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cdot \cos 2\tau)x = 0 \quad (15)$$

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} - (a_z + 2q_z \cdot \cos 2\tau)z = 0 \quad (16)$$

$$\text{mit } a = \frac{4eU}{mr^2\omega^2} \quad q = \frac{2eV}{mr^2\omega^2} \quad \tau = \frac{\omega \cdot t}{2}$$

Für die Mathieu-Gleichungen gibt es zwei Lösungen:

1. Stabile Bewegung: die Teilchen schwingen in x- und z- Richtung mit begrenzter Amplitude und durchqueren das Quadrupolfeld ohne die Stabelektroden zu berühren
2. Instabile Bewegung: die Schwingungsamplitude der Ionen steigt exponentiell in x- und/oder z-Richtung, die Ionen treffen auf die Elektroden und werden nicht mehr detektiert.

Die Stabilität der Ionenflugbahn hängt nur von den Parametern a und q ab. Für konstante Werte von r,  $\omega$ , U und V haben alle Ionen mit dem selben Masse/Ladungs-Verhältnis m/z eine stabile Flugbahn. Wenn man U und V gleichzeitig ändert, so dass der Quotient a/q konstant bleibt, bringt man Ionen unterschiedlicher Masse nacheinander in den stabilen Bereich und durchläuft dabei das Massenspektrum<sup>116</sup>.

Die in das Quadrupolfeld eintretende Ionen schwingen angeregt durch die wechselnden elektrischen Felder im Stabsystem senkrecht zur Bewegungsrichtung (Abb. 45). Nur wenn bei gegebener Wechselspannungsfrequenz ein bestimmtes Verhältnis zwischen Ladung und Masse eines Ions eingehalten wird, bleibt die Amplitude der Schwingung dieses Ions stabil,

und es passiert den Massenfilter. Andernfalls trifft das Ion auf das Stabsystem, wird neutralisiert und durch das Pumpensystem abgeführt. Beim Durchfahren eines Massenscans wird die Frequenz  $\omega$  variiert und nur Teilchen, deren Masse/Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) der gegebenen Frequenz entspricht, durchdringen den Massenfilter und erreichen den Detektor. Während des Betriebs des Plasmamonitors wird der gewählte Bereich des Massenspektrums periodisch durchfahren und gibt die gemessenen Zählraten (cps: *counts per second*) für die Masseneinheit pro Ladung ( $m/z$ ) an<sup>115</sup>.

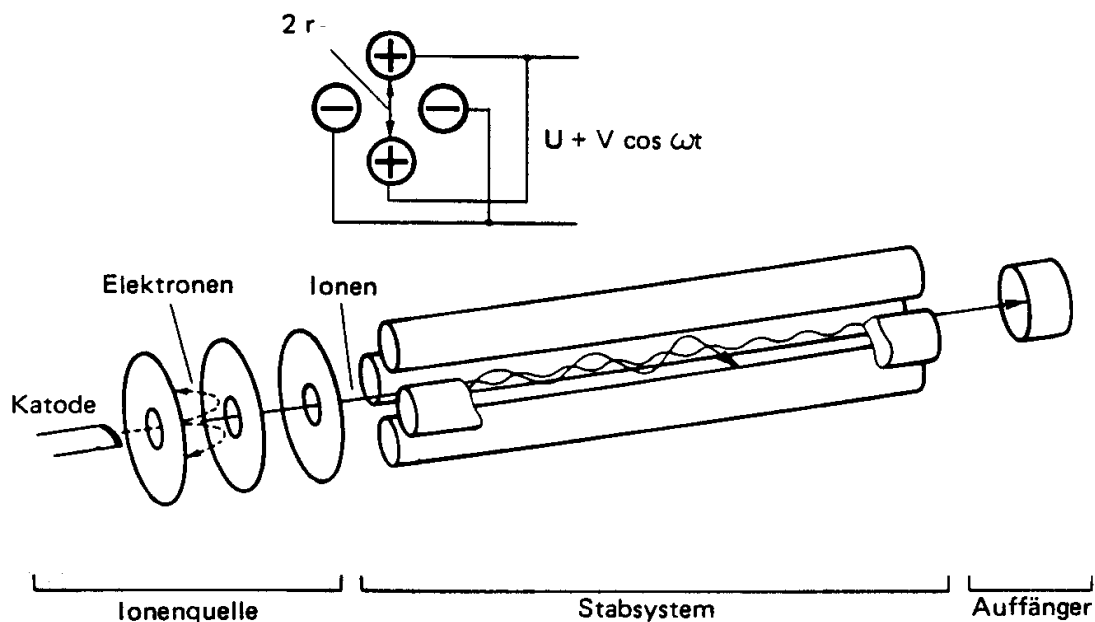


Abb. 45: Schematischer Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers<sup>116</sup>

#### Sekundärionenvervielfacher

Da im Plasmamonitor nach Durchfliegen der Ionen durch den Energie- und Massenfilters nur geringe Ionenströme resultieren, die mit hoher zeitlicher Auflösung gemessen werden sollen, ist zur Detektierung der Einsatz eines Sekundärionenvervielfacher notwendig, der die elektrische Signale verstärkt. Die Ionen treffen auf eine sogenannte Konversionsdynode und lösen dort einige Elektronen heraus. Diese Elektronen werden durch das Anlegen einer hohen elektrischen Spannung beschleunigt und treffen auf die nächste Konversionsdynode, wo jedes Elektron wieder einige Elektronen herauslöst, die ihrerseits in der nächsten Stufe weitere Elektronen lösen. Auf diese Weise wird die Anzahl an Elektronen durch eine Vielzahl von Stufen kaskadenartig vermehrt (Abb. 46). Dabei lassen sich Stromverstärkungen von  $10^4$

bis  $10^7$  verwirklichen, die dann als Zählrate umgerechnet und als Signal ausgewertet werden können.

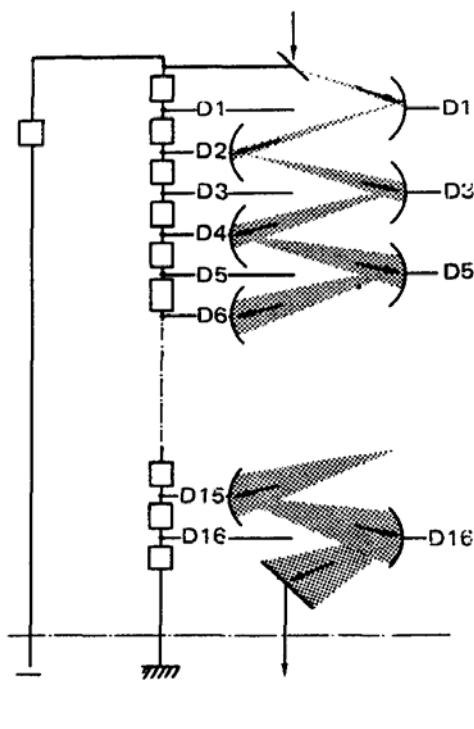


Abb. 46: Prinzip eines Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)<sup>115</sup>

### 3.1.5.2 Massenspektren des CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmas

In Massenspektren, die mit dem Plasmamonitor gewonnen werden, ist das Masse/Ladungsverhältnis gegen die Intensität des Signals als Zählrate aufgetragen. Diesen Signalen lässt sich in den meisten Fällen eindeutig eine Spezies aus der Gasphase zuordnen, wenn man die Prozessgase kennt. Aus den gewonnenen Massenspektren soll die Gaszusammensetzung in der Reaktionskammer qualitativ und quantitativ bestimmt werden, um eine Korrelation zwischen der Zusammensetzung des Plasmagases und die Oberflächenmodifizierung zu erhalten.

Vor den Messungen der Prozessgaszusammensetzung soll zunächst die Messgenauigkeit der Methode anhand einer Beispielmessung für Neutralteilchen beschrieben werden. Hierbei soll allein die Zusammensetzung des Gasgemisches ohne Zündung eines Plasmas von Methan und Argon, die mit 5 bzw. 10 sccm in den Rezipienten einströmen, bei einem Druck von 10 Pa im Rezipienten untersucht werden. Mit den erhaltenen Standardabweichungen der



Messwerte soll die Genauigkeit dieser Messergebnisse überprüft werden. Weiter soll an dieser Stelle untersucht werden, ob quantitative Messungen mit dem Plasmamonitor möglich sind.

Für Messungen mit dem Plasmamonitor muss, wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, zunächst die Energie der zu detektierenden Ionen bestimmt werden, um anschließend die Massenscans durchfahren zu können. Für die Energiemessung wird in diesem Fall der Massenscans auf die Masse 40 m/z (Atommasse von Argon) eingestellt, da das Gasgemisch in der Reaktionskammer hauptsächlich Argon enthält. Zur Vereinfachung wird das CH<sub>4</sub>/Ar-Gemisch zunächst ohne Zünden des Plasmas gemessen. Im erhaltenen Energiespektrum (Abb. 47), in dem die Energie der Ionen gegen deren Häufigkeit aufgetragen ist, ist zu erkennen, dass die höchste Zählrate bei einer Energie von etwa 95,5 eV liegt.

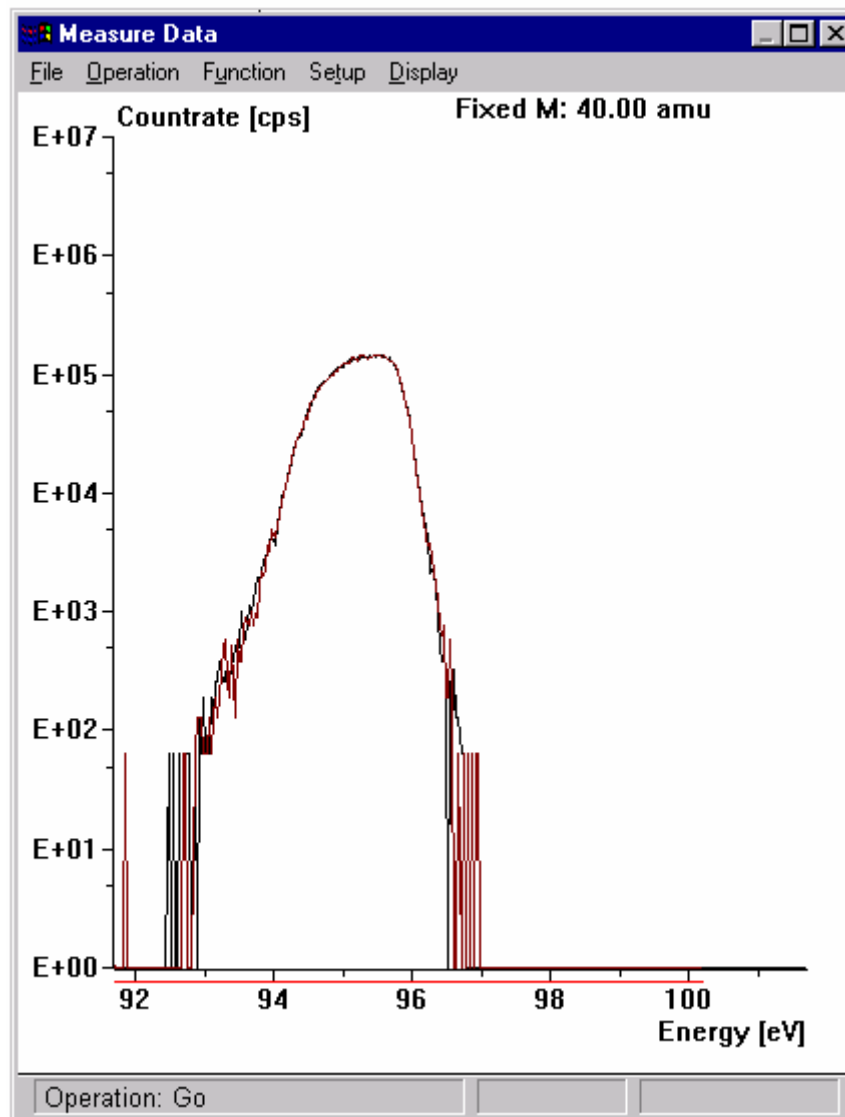


Abb. 47: Energie in eV der Ionen mit der Masse 40 m/z (hier Argon) gegen die Zählrate aufgetragen zur Bestimmung der Ionenenergie mit der höchsten Zählrate zur Justierung des Energiefilters bei einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 10 sccm Ar und 5 sccm CH<sub>4</sub> ohne MW-Einstrahlung, also ohne Plasmazündung

Im nächsten Schritt wird der Messmodus auf Massen-Messungen umgestellt und die vorher ermittelte Energie im Energiefilter fixiert. Da die kinetische Energie der verschiedenen neutralen Teilchenarten ähnlich hoch ist, können sie bei der selben Einstellung im Energiefilter gemessen werden. Bei der Messung einer CH<sub>4</sub>/Ar-Gasmischung bei einem Gasfluss von 5 sccm Ar und 10 sccm Methan und einem Druck von 15 Pa wird das in Abb. 48 gezeigte Spektrum erhalten:

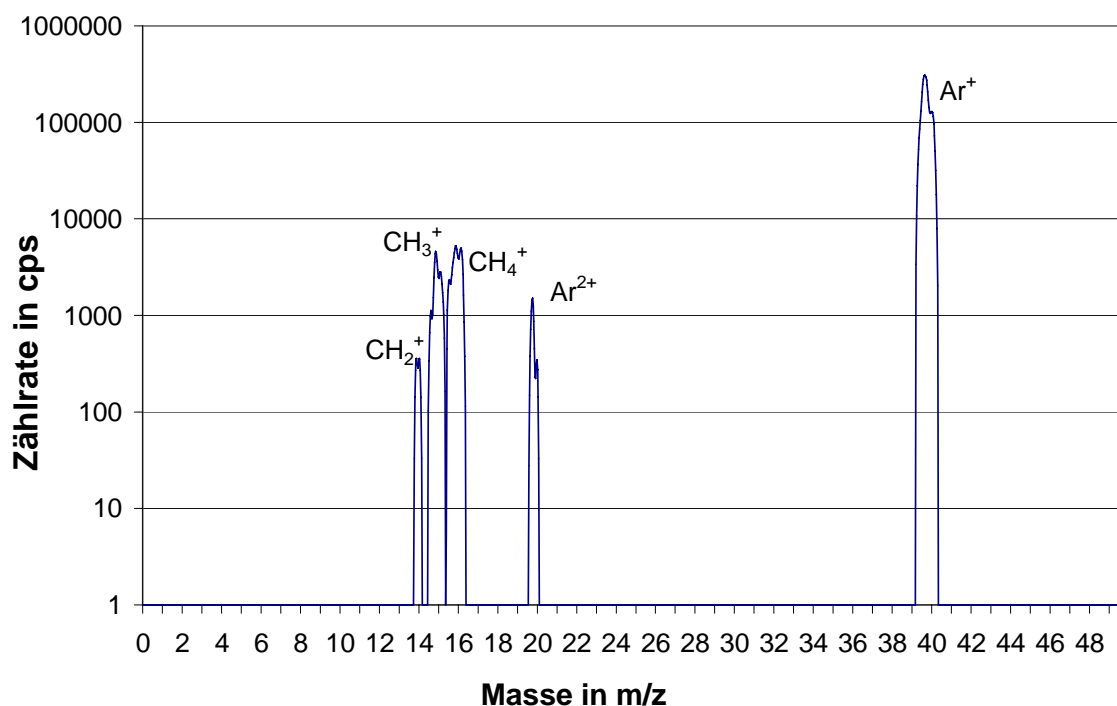


Abb. 48: Neutralgas-Massenspektrum einer Gasmischung ohne Plasmazündung von CH<sub>4</sub> (5 sccm) und Ar (10 sccm) bei einem Druck von 15 Pa und einer Messzeit von 0,2 s pro Masseneinheit

In Abb. 48 ist das mit dem Plasmamonitor gewonnene Massenspektrum einer CH<sub>4</sub>/Ar-Gasmischung bei einem Druck von 15 Pa in der Reaktionskammer aufgetragen. Das höchste Signal ist bei einer Masse von 40 m/z zu finden, und zeigt den hohen Anteil an Argon im Rezipienten. Bei einem Masse/Ladungs-Verhältnis von 20 m/z werden zweifach geladene Ar-Ionen detektiert. Durch den Elektronenbeschuss bei der Ionisierung in der Ionisationskammer werden vom Methan unterschiedlich viele Wasserstoffatome abstrahiert. Die entsprechenden Ionen haben das m/z-Verhältnis 13 bis 16 m/z.

Beim Durchfahren des Massenspektrums kann die Dauer, während der die Frequenz im Quadrupolfeld für eine Masseneinheit konstant bleibt, zwischen 0,2 und 5 s gewählt werden. Zur Bestimmung, welche Messzeit pro Masseneinheit für eine quantitative Bestimmung von Argon, Methan und Wasserstoffgemisches am besten ist, werden im Folgenden die Massenspektren bei unterschiedlichen Messzeiten durchfahren und eine Fehleranalyse über 20 gemessene Massenspektren mit quantitativer Auswertung durchgeführt. Für diese Fehleranalyse wird das Maximum der einzelnen Signale ermittelt und in einem weiteren Spektrum in Balkenform und in Abb. 49 aufgetragen.

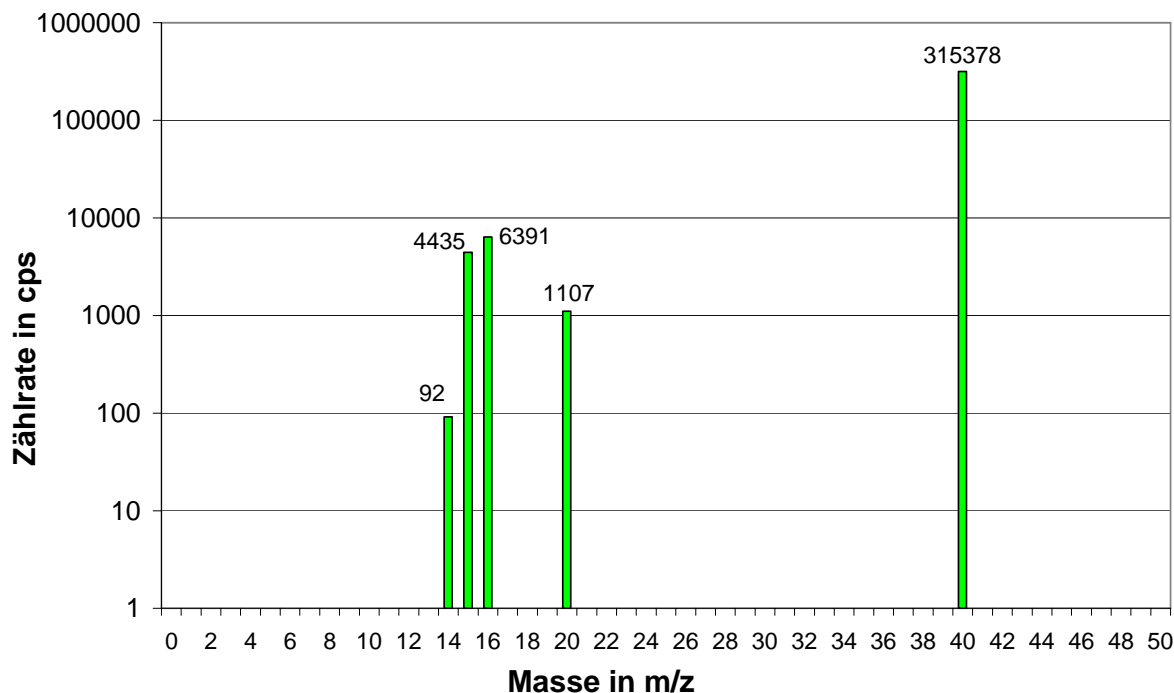


Abb. 49: Neutralgas-Massenspektrum eines CH<sub>4</sub>/Ar-Gemisches mit den Zählraten in den Maxima der Signale bei einer Messzeit von 20 ms, einem Druck von 15 Pa im Rezipienten und einer Flussrate von 10 sccm Ar und 5 sccm CH<sub>4</sub>

In Abb. 49 ist ein vereinfachtes Massenspektrum aufgetragen, wo die Zählraten für die einzelnen Spezies im Gasgemisch angegeben sind. Es zeigt wie auch in den vorangegangenen Spektrum den höchsten Peak mit einer Zählrate von über 315 000 cps bei einer Masse von 40 m/z. Dieses Spektrum wurde beim ersten Durchfahren des Massenspektrums des CH<sub>4</sub>/Ar-Gasgemisches im Rezipienten gewonnen. Für die weitere Auswertung mit Fehlerbetrachtung wurden 20 solcher Spektren aufgenommen und aus den Maxima der Zählraten für die jeweilige Art der Ionen die Mittelwerte gebildet. Die ermittelten Werte sind mit ihren Standardabweichungen in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Die bei einem CH<sub>4</sub>/Ar-Gemisch (5 sccm/10 sccm) errechneten Mittelwerte der Zählraten mit Standardabweichung für die einzelnen Spezies bei einem Druck in der Reaktionskammer von 20 Pa und einer Messdauer pro Masseneinheit von 0,02 s

Gas	Ionen	Masse in m/z	Mittelwert in cps	Standard- abweichung absolut in cps	Standard- abweichung in %
CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	92	139	152
	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	4435	967	22
	CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	16	6391	1247	20
Ar	Ar <sup>2+</sup>	20	1107	418	38
	Ar <sup>+</sup>	40	315378	10003	3

Aus Tab. 2 ist abzulesen, dass die höchste Zählrate mit über 315 378 cps, wie erwartet, bei Ar<sup>+</sup>-Ionen gefunden wird. Die Standardabweichung bei den 10 untersuchten Messcyclen beträgt 10 003 cps, was einer Abweichung von 3 % entspricht. Ar<sup>2+</sup>-Ionen werden in wesentlich geringerem Maße mit 1 107 cps detektiert, wobei die Standardabweichung bei 428 cps und die Abweichung bei 38 % liegt. Die aus dem Methan stammenden CH<sub>4</sub><sup>+</sup>- und CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen werden mit einer Zählrate von 6 391 bzw. 4 435 cps und einer Standardabweichung von 1 247 bzw. 967 cps detektiert. Dies entspricht einem Fehler von 20 bzw. 22 %. Mit der geringsten mittleren Zählrate von 92 cps wird das CH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion detektiert, welches aber eine Standardabweichung von 139 cps unterliegt, was einer Abweichung von 152 % entspricht.

Die Mittelwerte der Messwerte der verschiedenen im Reaktionsgas detektierten Spezies zeigen Standardabweichungen von 3 bis 152 %. Dabei ist zu erkennen, dass, je kleiner der Messwert ist, desto größer ist der prozentuale Fehler. Beim geringsten Mittelwert von 92 cps übersteigt der Fehler sogar den Mittelwert. Dies macht eine quantitative Auswertung dieser Spezies unmöglich. Allerdings ist die hier gewählte Messzeit von 0,02 s pro Masseneinheit die geringst mögliche. Bei längerer Messdauer pro Masseneinheit könnte der prozentuale Fehler geringer werden, da die Zählrate über einen größeren Zeitraum gemittelt wird.

### 3.1.5.3 Ermittlung der optimalen Messdauer

Für die quantitative Analyse von Wasserstoff werden möglichst geringe Messfehler angestrebt. Im Folgenden wird eine Messzeit, bei der das Quadrupol-Massenspektrometer für eine Masseneinheit konstant bleibt und bei der die prozentuale Standardabweichung am geringsten ist, gesucht.

Im Vorangegangenen konnte festgestellt werden, dass die Standardabweichung bei den ermittelten Gasanteilen bei der geringsten Messdauer von 0,02 s starke Unterschiede für die verschiedenen stark ausgeprägten Signale zeigt. Im Folgenden wird die Standardabweichung bei Messzeiten von 0,02 bis zu 5 s pro Masseneinheit untersucht. Da die Standardabweichung, wie oben beschrieben, auch von der Intensität der Signale abhängig ist, wird exemplarisch eine Fehleranalyse für drei verschieden starke Signale durchgeführt. Für die Fehlerbetrachtung werden die Signale der  $\text{Ar}^+$ -Ionen ( $M = 40$ ) als stärkstes Signal,  $\text{CH}_4^+$ -Ionen ( $M = 16$ ) als mittleres Signal und  $\text{CH}_2^+$ -Ionen ( $M = 14$ ) als schwaches Signal ausgewählt.

Beginnend mit Signalen hoher Intensität ist in Abb. 50 das Signal als Zählrate in cps für Argon ( $M = 40$ ) mit den entsprechend gefundenen Standardabweichung gegen die jeweilige Messdauer pro Masseneinheit aufgetragen.

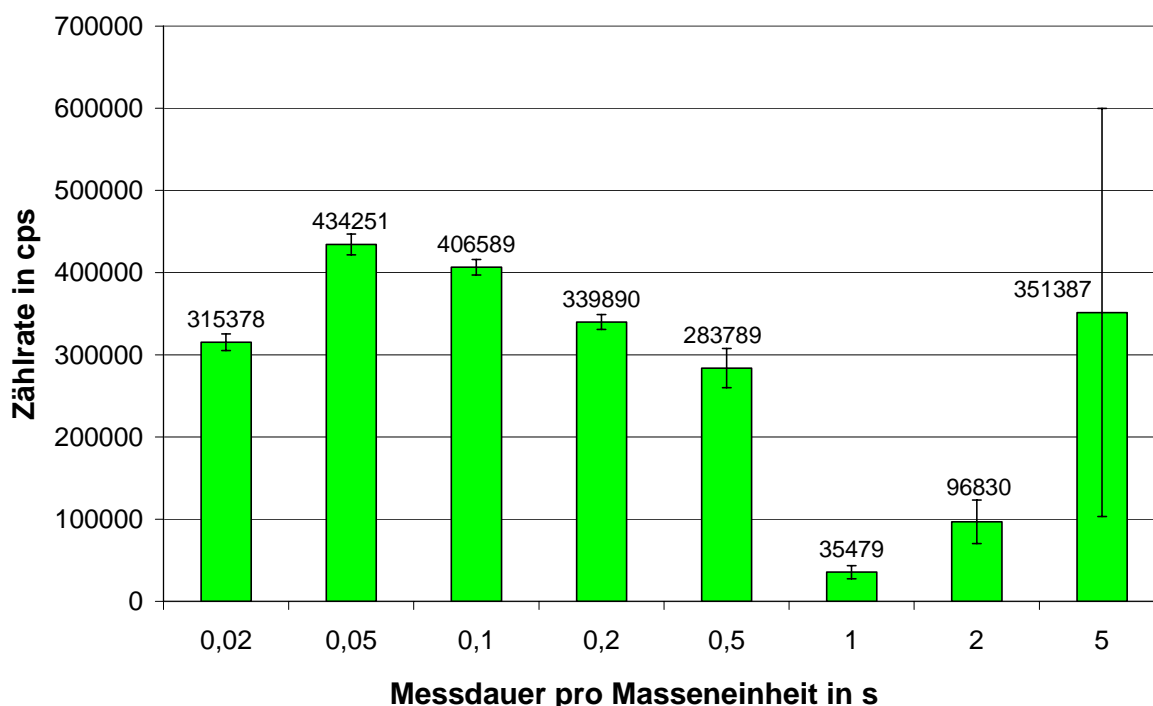


Abb. 50: Zählraten für Argon ( $M = 40$ ) in Abhängigkeit von der Messzeit pro Masseneinheit bei einem Druck von 20 Pa in der Reaktionskammer, einer Flussrate von 5 sccm  $\text{CH}_4$  und 10 sccm Ar

Aus den Zählraten mit den ermittelten Fehlern (Abb. 50) ist zu erkennen, dass die Zählrate für ein Masse/Ladungs-Verhältnis stark von der Messdauer pro Masseneinheit abhängig ist, obwohl sie in der Einheit *counts per second* angegeben wird und somit formal unabhängig von der gewählten Messdauer ist. Die Zählrate ist für eine Messdauer von 0,05 s mit 432 000 cps am höchsten bei gleichzeitig geringer Standardabweichung. Bei zunehmender Messdauer bis 0,5 s fällt die Zählrate ab. Bei einer Messdauer von 1 s werden mit einer Zählrate von 35 000 cps am wenigsten Ar-Ionen detektiert. Bei einer Messdauer bis 2 oder 5 s pro Masseneinheit nimmt die Intensität des Ar-Signals wieder zu, allerdings mit sehr starker Standardabweichung. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass eine Messdauer von über 0,2 s für hohe Signalintensitäten nicht vorteilhaft ist, da der Messfehler gegenüber der Signalintensität überproportional steigt. Die Ursachen hierfür sind im Detektor und im SEV zu suchen und sind systembedingt.

Da im Weiteren allerdings auch Ionen mit unterschiedlicher Signalintensität untersucht werden sollen, ist es wichtig zu überprüfen, ob diese Abhängigkeiten ebenfalls auf Signale geringer und mittlerer Intensität zutreffen. Aus diesem Grund ist in Abb. 51 die Zählrate von CH<sub>4</sub> (M = 16), das mit über 5 000 cps eine Zählrate mittlerer Intensität erreicht, mit den dazu gehörenden Standardabweichungen gegen die Messdauer pro Masseneinheit aufgetragen.

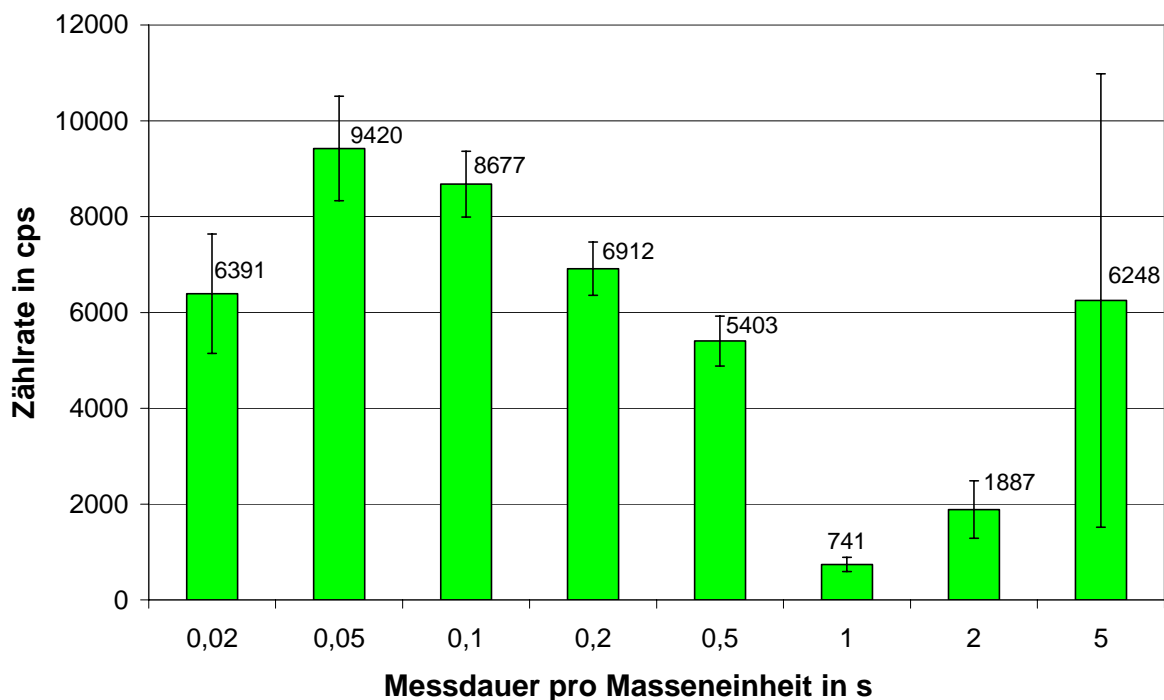


Abb. 51: Abhängigkeit der Zählrate im Massenspektrometer von  $\text{CH}_4$  ( $M = 16$ ) von der Messzeit pro Masseneinheit in einem  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Gasgemisch mit einem Druck in der Reaktionskammer von 15 Pa und einer Zählrate von 10 sccm Ar und 5 sccm  $\text{CH}_4$

Die Ergebnisse der Zählraten von Methan-Ionen in Abb. 51 bei einer Masse von 16 zeigt unabhängig von der Messdauer geringere Zählraten als die Messungen des Ar-Signals. Wie auch bei der Messung von Argon-Ionen fällt auch bei Methan-Ionen bei zunehmender Messdauer bis zu einer Sekunde die Zählrate ab. Eine Messdauer von einer Sekunde führt zu den geringsten Signalintensitäten, eine Messdauer von 0,5 s pro Masseneinheit führt zur höchsten Zählrate. Bei einer Zunahme der Messdauer von 1 auf 2 oder 5 s steigt die Zählrate wieder an, allerdings gleichzeitig mit einer überproportional hohen Standardabweichung. Auch hier wird die Ursache im SEV gesucht, der vermutlich über die längere Messdauer bei so hohen Zählraten die Spannung nicht gleichmäßig aufrecht erhalten kann.

Nach der Untersuchung von Signalen mit hoher und mittlerer Intensität ist es notwendig, auch ein Signal mit geringer Intensität zu untersuchen, da im Weiteren ebenfalls Ionen unterschiedlicher Signalintensität gemessen und verglichen werden sollen. Für Zählraten mit geringer Intensität soll als Beispiel das Signal von  $\text{CH}_2^+$ -Ionen gemessen werden. Diese Ionen entstehen bei der Ionisierung von Methan und Abstraktion von Wasserstoff im Plasmamonitor und sind aus diesem Grund mit nur sehr geringen Intensitäten im Spektrum



vertreten. Die Zählraten sind in Abb. 52 gegen die Messdauer pro Masseneinheit aufgetragen.

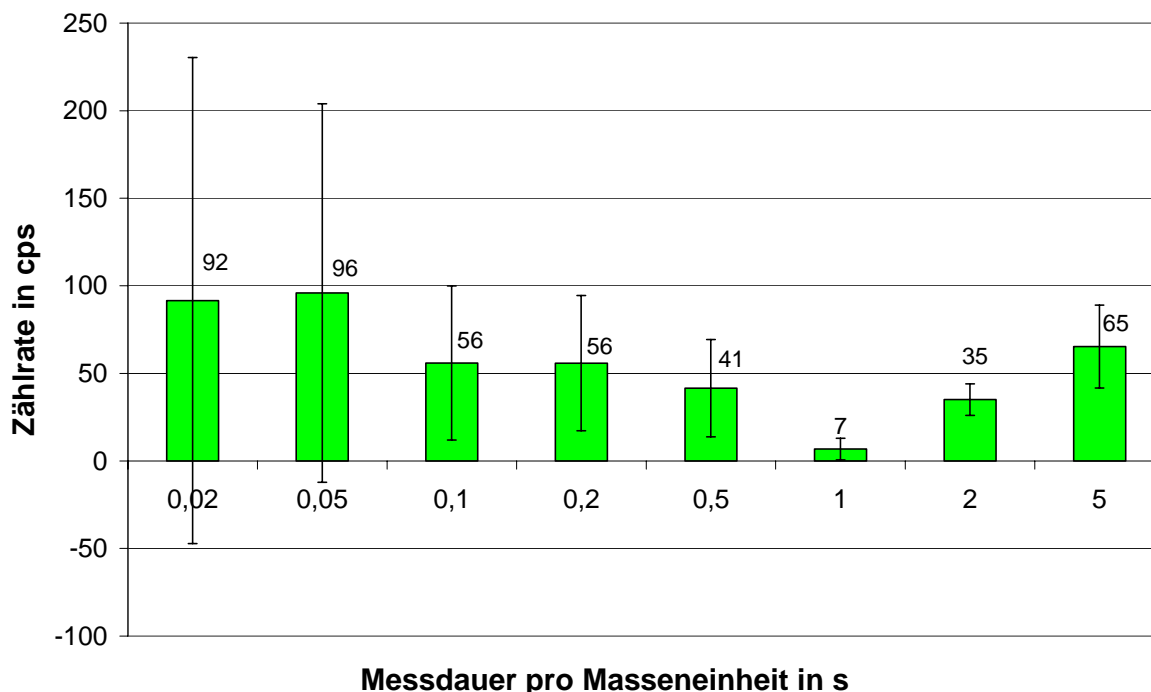


Abb. 52: Intensitäten von  $\text{CH}_2^+$ -Ionen im Plasmamonitor bei unterschiedlich langer Messdauer pro Masseneinheit bei einem Druck in der Reaktionskammer von 10 Pa bei einer Flussrate von 10 sccm Ar und 5 sccm  $\text{CH}_4$

Aus den in Abb. 52 gezeigten Zählraten für Signale geringer Intensität in Abhängigkeit von der Messdauer pro Masseneinheit ist zu entnehmen, dass die Zählraten bei einer Messzeit von einer Sekunde pro Masseneinheit ein Minimum aufweisen, während bei einer kürzeren Messdauer von 0,02 oder 0,05 s pro Masseneinheit die höchsten Intensitäten bei allerdings gleichzeitig sehr hohen Standardabweichungen erzielt werden. Bei einer Messdauer zwischen 0,1 und 0,5 s ist die Zählrate innerhalb der Standardabweichungen konstant. Dasselbe gilt für eine Messdauer von 2 und 5 s, wobei hier die Standardabweichung der gemittelten Zählraten im Vergleich zu den absoluten Messwerten geringer ist.

Da bei einer kurzen Messdauer von 0,02 bis 0,5 s pro Masseneinheit hohe Standardabweichungen gefunden werden und bei einer längeren Messdauer von 2 bis 5 s geringere Fehler auftreten, scheint bei diesen geringen Signal-Intensitäten eine längere Messdauer pro Masseneinheit einen positiven Einfluss auf die ermittelten Standardabweichungen zu haben. Dies steht im Gegensatz zu den Standardabweichungen

der Signale mit hohen Intensitäten. Da allerdings bei der Berechnung der Gaszusammensetzung starke und schwache Signale ausgewertet werden sollen, müssen die Standardabweichungen für starke und schwache Signale gegenübergestellt werden.

Um die Abhängigkeit der relativen Standardabweichung von der Messdauer überprüfen zu können, werden in Abb. 53 die prozentualen Fehler bei den Signalen von Argon ( $M = 40$ ), Methan ( $M = 16$ ) und  $\text{CH}_2$  ( $M = 14$ ) gegen die Messzeit pro Masseneinheit aufgetragen.

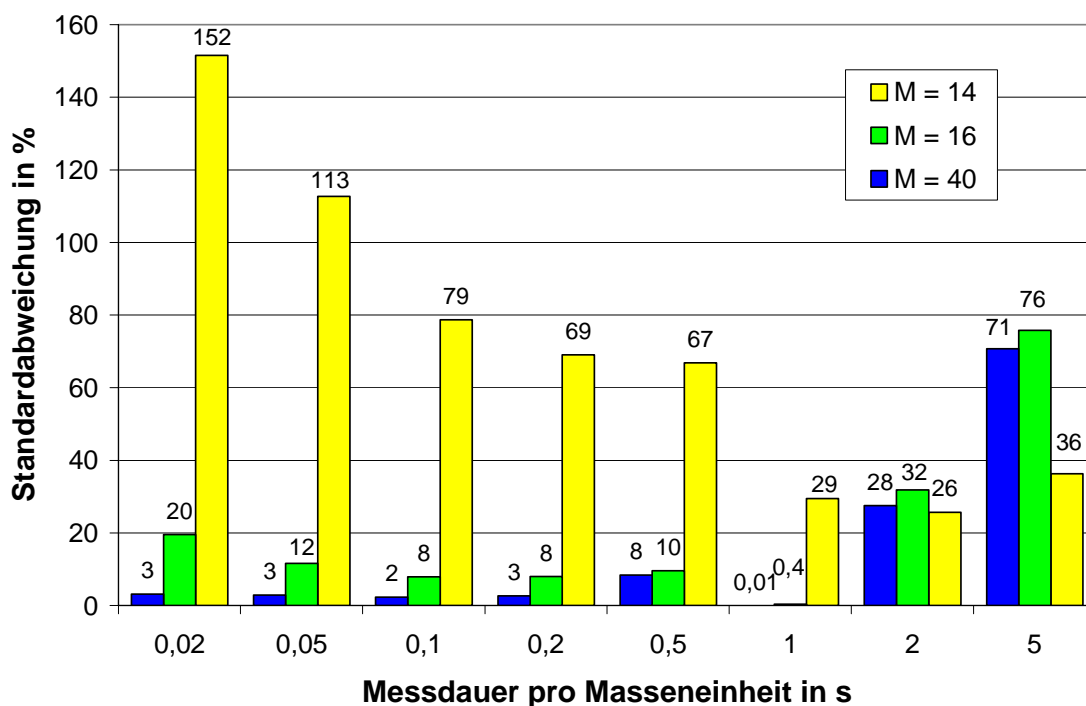


Abb. 53: Prozentuale Standardabweichung der Zählraten für Ar-,  $\text{CH}_4$ - und  $\text{CH}_2$ -Ionen, die in geringer mittlerer und hoher Intensität im ionisierten Gas im Plasmamonitor auftreten, in Abhängigkeit von der Messdauer pro Masseneinheit

In Abb. 53 zeigt sich, dass die Standardabweichung für schwache Signale mit zunehmender Messdauer pro Masseneinheit von 0,02 bis hin zu 2 s pro Masseneinheit abnimmt und dort einen minimalen Wert von 26 % erreicht, der dann bei einem Massenscan mit einer Messdauer von 5 s pro Masseneinheit auf 36 % ansteigt. Für Signale mittlerer Intensität ergibt sich ein Minimum der Standardabweichung bei einer Messdauer von einer Sekunde, wobei die Standardabweichung bei einer Verringerung der Messzeit leicht und bei zunehmender Messdauer stark ansteigt. Signale mit hoher Intensität werden am Besten mit geringer Messdauer von 0,02 bis 0,2 s bei einer Standardabweichung von 2 bis 3 % gemessen. Bei zunehmender Messdauer steigt die Standardabweichung bis zu einer

maximalen Standardabweichung von 71 % bei der größten Messdauer von 5 s pro Masseneinheit an.

Um verschieden starke Signalen mit dem geringsten Fehler zu detektieren, sollte anhand dieser Ergebnisse bei einer Messdauer von einer Sekunde gearbeitet werden, obwohl dann der prozentuale Fehler für Signale geringerer Intensität etwas höher ist als bei einer Messdauer von 2 s. In der Regel sollten die zur Quantifizierung verwendeten Signale höhere Intensitäten besitzen, so dass die Messgenauigkeit bei einer Messdauer von einer Sekunde pro Masseneinheit für Plasmaprozesse geeignet erscheint, obwohl die Signalintensität deutlich niedriger ist. Da aber mit einer prozentualen Standardabweichung von unter 0,5 % gerechnet werden kann und hierbei die Standardabweichung für Signale von hoher oder mittlerer Intensität am geringsten ist, wird in den folgenden Untersuchungen eine Messdauer von 1 s verwendet.

Der Grund für die geringere Signalintensität bei einer Messdauer von einer Sekunde ist nicht bekannt, könnte aber in der Leistungsfähigkeit des SEV liegen, der bei einer zu hohen einfallenden Ionendichte nicht ausreichend schnell die Spannung wieder aufbauen kann. Dadurch könnte ebenfalls die höhere Standardabweichung erklärt werden. Dann wäre bei einer Messzeit von einer Sekunde das Verhältnis der einfallenden Ionen und der Spannung des SEV sehr gleichmäßig bzw. würde bei hohen Zählraten nicht zu lange und bei geringen Zählraten gerade ausreichend lange messen.

#### **3.1.5.4 Berechnung des Wasserstoffgehaltes mit Hilfe von Prüfgasen**

Von Plasmaprozessen wie z.B. Ar-Plasmaprozessen, die eine Aktivierung einer Polymeroberfläche wie PP bewirken, können mit herkömmlichen Methoden keine Aussagen über die Menge der im Plasma gebildeten Radikale, also die Effektivität der Behandlung im Plasma getroffen werden, da die gebildeten Radikale zum Teil schon während der Behandlung zu Doppelbindungen oder anderen Gruppen reagieren und sich so den nachfolgenden Nachweisen entziehen. Ziel dieser Untersuchung ist es deshalb, die Radikalbildung während der Behandlung mittels der Wasserstoffabstraktion aus der Polymeroberfläche nachzuweisen und zu quantifizieren. Aus diesem Grund werden im Folgenden Prüfgase mit bekanntem Wasserstoff- und Argongehalt eingesetzt und die Anteile an Wasserstoff im Rezipienten über die Berechnung der Wasserstoff-Anteile im Gasgemisch mittels Massenspektrometrie bestimmt.

Während der Messung mit dem Plasmamonitor werden durch eine Druckuntersetzung im Innenraum des Monitors die Teilchen aus dem Plasma angesogen. Daher ist es möglich, dass der Druck in der Reaktionskammer den Teilchenstrom in den Monitor und sogar die Ionisierung der Teilchen beeinflussen kann. Da bei der Optimierung von Plasmabehandlungen der Druck des Plasmaprozesses variiert werden muss, ist es für die Untersuchung der Plasma-Zusammensetzung sinnvoll, die Druckabhängigkeit der Zählraten zu untersuchen. Aus diesem Grund soll beim Einsatz von Prüfgasen zur Erstellung einer Kalibrierkurve der Druck im Rezipienten variiert werden. Dabei sollen die Anteile am Gasgemisch errechnet und mit den tatsächlichen Werten verglichen werden, ohne dass in der Prozesskammer ein Plasma gezündet wird. Dadurch wird ebenfalls kontrolliert, ob der Faktor der Ionisierungswahrscheinlichkeit, der in Tab. 1 angegeben ist, ausreicht, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Beim Vergleich der Zählraten von Methan und Argon fallen die Ionisierungswahrscheinlichkeiten nicht ins Gewicht; da der Ionisierungsfaktor bei Methan 1,08 und bei Argon 1,18 beträgt, werden nur geringfügige Änderungen bewirkt. Bei Wasserstoff beträgt der Ionisierungsfaktor 0,70 und muss berücksichtigt werden. Bei den folgenden Messungen werden die erhaltenen Zählraten mit dem Kehrwert des Faktors multipliziert und anschließend die prozentualen Anteile der Spezies im Gasgemisch bestimmt. Der Anteil von Spezies mit mehreren Signalen z. B. durch Fragmentierung oder Mehrfachionisierung, wird anhand des Signals mit der höchsten Intensität berechnet.

In Abb. 54 ist das Spektrum des Prüfgases mit einem gegebenen Anteil von 20 % Wasserstoff und 80 % Argon gezeigt, das bei einem Druck im Rezipienten von 50 Pa aufgenommen wurde.

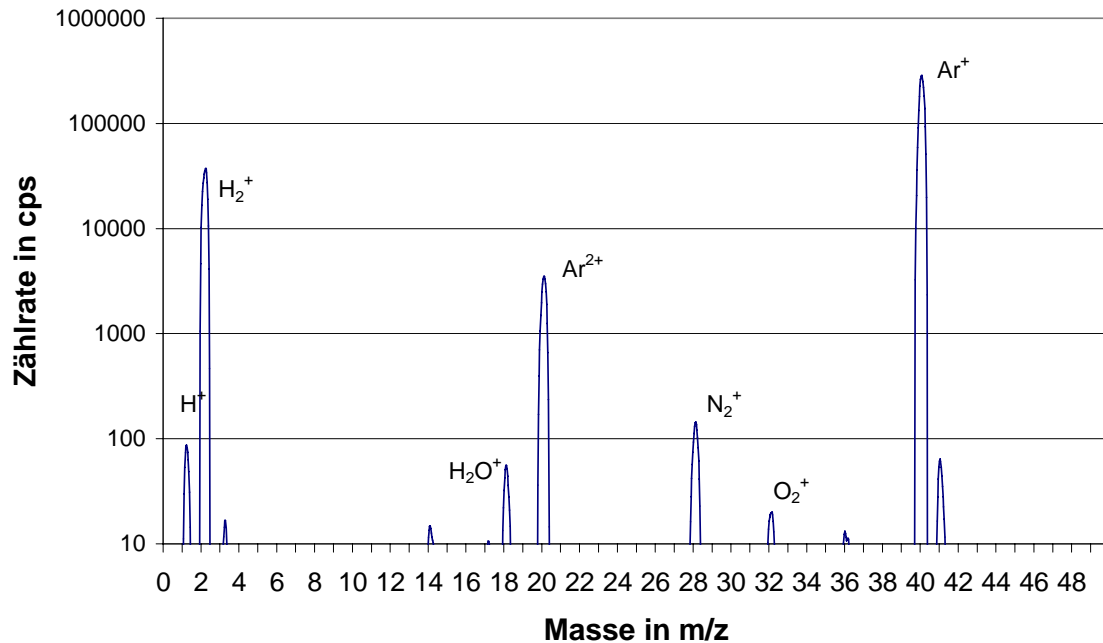


Abb. 54: Massenspektrum von einem Prüfgas mit einem  $H_2$ -Anteil von 20 % und einem Ar-Anteil von 80 % bei einem Druck von 50 Pa, einer Flussrate von 15 sccm und einer Messzeit im Plasmamonitor von 1 s pro Masseneinheit

In Abb. 54 sind die erwarteten Signale von Wasserstoff und Argon neben den durch Verunreinigungen durch Luft in Form von Sauerstoff ( $M = 32$ ), Stickstoff ( $M = 28$ ) und Wasser ( $M = 18$ ) zu sehen. Zur Auswertung werden die Zählraten von Argon und Wasserstoff mit dem Faktor der Ionisationswahrscheinlichkeit multipliziert. Das so erhaltene Spektrum ist in Abb. 55 abgebildet. Es zeigt das korrigierte Spektrum, das als Grundlage zur Berechnung der Gasanteile im Rezipienten dient.

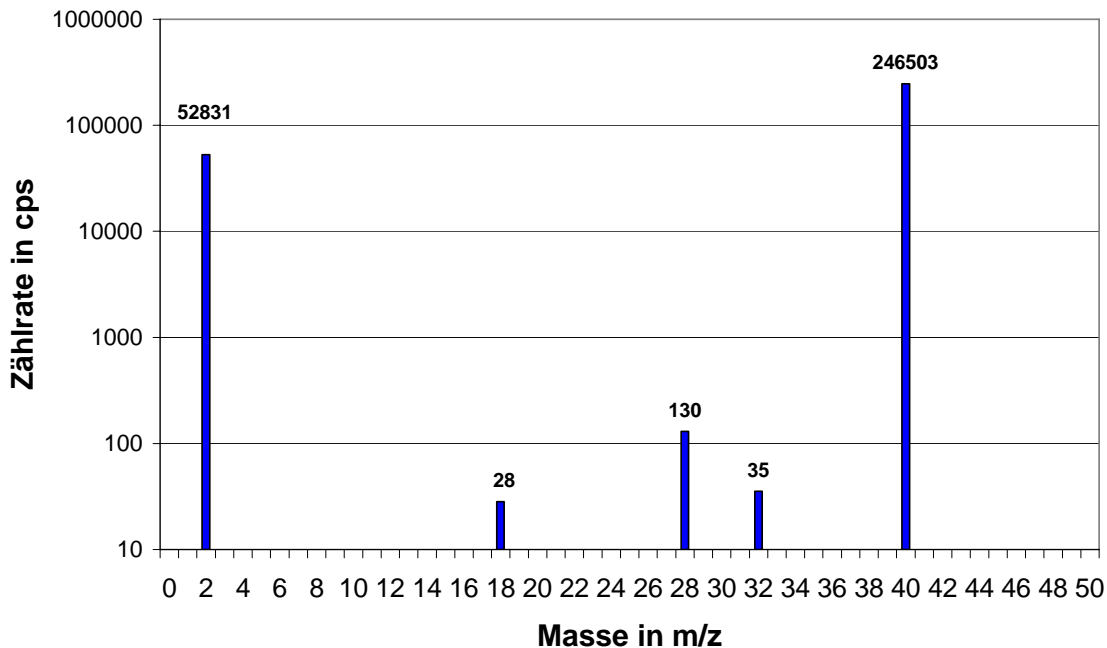


Abb. 55: Mit den jeweiligen Ionisierungsfaktoren korrigiertes Massenspektrum eines Prüfgases mit einem Wasserstoffanteil von 20 % und einem Argonanteil von 80 % bei einem Druck von 50 Pa in der Prozesskammer bei einer Messzeit im Plasmamonitor von 1 s und einer Flussrate des Prüfgases von 15 sccm

Die in Abb. 55 aufgetragenen Zählraten zeigen ein vereinfachtes Massenspektrum, da hier die Signale, die durch eine Mehrfachionisierung hervorgerufen werden, wegfallen, da diese bereits in der Ionisierungswahrscheinlichkeit beinhaltet sind. Die erhaltenen Daten sind die Grundlage für die Errechnung der Gaszusammensetzung. Die daraus folgenden prozentualen Anteile sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Prozentuale Gaszusammensetzung im Rezipienten bei der Messung eines Prüfgases mit einem H<sub>2</sub>-Anteil von 20 % und einem Ar-Anteil von 80 % bei einem Druck von 50 Pa

Wasserstoff	Wasser	Stickstoff	Sauerstoff	Argon
18 %	unter 0,1 %	unter 0,1 %	unter 0,1 %	82 %

Aus Tab. 3 kann entnommen werden, dass Argon mit einem Anteil von 82 % am Gasgemisch mit einem um 2 % höheren Anteil am Gasgemisch errechnet wird, als es tatsächlich im

Prüfgas vorhanden ist. Wasserstoff wird mit einem Gehalt von 18 % errechnet, das hier mit einem um 2 % geringeren Anteil gemessen wird, als es im Prüfgas vorgegeben ist. Die weiteren Verunreinigungen machen in Summe weniger als 0,1 % aus, was für ein sehr reines Gasgemisch spricht. Die Abweichungen der ermittelten prozentualen Angaben von den vorgegebenen Anteilen für Wasserstoff und Argon müssen allerdings genauer untersucht werden. Eine Möglichkeit für diese Abweichung der gemessenen von den tatsächlichen Gasanteilen ist die Druckabhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit. Der Druck im Plasmamonitor könnte durch die Öffnung in der Extraktionshaube vom Druck im Rezipienten beeinflusst werden und somit die Ionisierungswahrscheinlichkeit beeinflussen. Dieser kann aber mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht gemessen werden. Aus diesem Grund wird nun für das Prüfgas mit einem Wasserstoffanteil von 20 % die Druckabhängigkeit der Zählraten bzw. der korrigierten Gasanteile bestimmt. Die prozentualen Werte für Argon und Wasserstoff gegen den Druck sind in Abb. 56 aufgetragen.

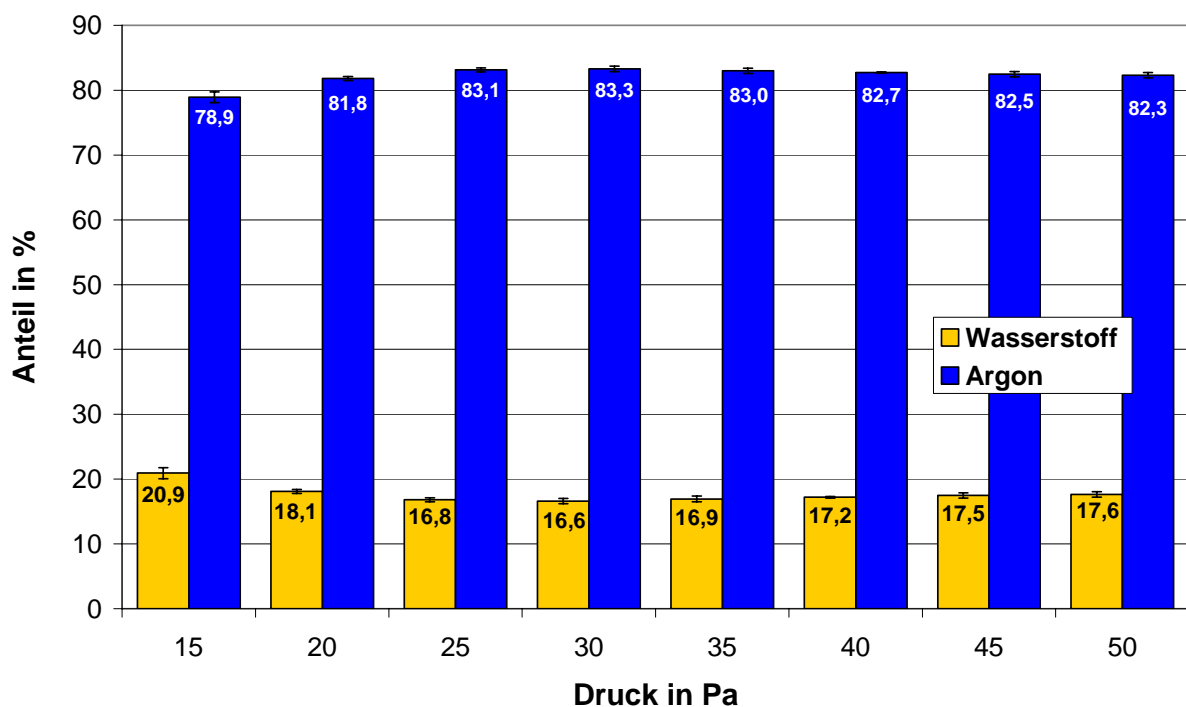


Abb. 56: Korrigierte Werte der prozentualen Anteile von  $H_2$  und Ar von einem Prüfgas mit einem  $H_2$ -Anteil von 20 % und 80 % Argon bei variiertem Druck bei einer Flussrate von 15 sccm Prüfgas und einer Messzeit im Plasmamonitor von 1 s pro Masseneinheit

Bei der Auftragung der prozentualen Gas-Anteile der bei unterschiedlichen Drücken aufgenommenen Massenspektren (Abb. 56) zeigt sich, dass bei einem Druck von 15 Pa ein Wasserstoffanteil von 20,9 % detektiert werden kann, was innerhalb der Standardabweichung der Gaszusammensetzung des Prüfgases entspricht. Bei zunehmendem Druck sinkt der gemessene Wasserstoffanteil, und oberhalb von 25 Pa ist keine Veränderung des Wasserstoffanteils mit zunehmendem Druck zu detektieren.

Eine möglich Erklärung für die abweichenden Werte bei Drücken über 25 Pa zeigt, dass der Druck im Plasmamonitor tatsächlich variiert und somit eine Änderung des Druckes eine unterschiedliche Ionisierungswahrscheinlichkeit mit sich bringt. Bei einem Druck von 15 Pa reicht der Ionisationsfaktor aus, um die gemessenen Werte zu korrigieren, bei höheren Werten müssen aber noch zusätzliche Faktoren berücksichtigt werden. Um diese Faktoren zu ermitteln, werden im Folgenden die Messergebnisse von verschiedenen Prüfgasen miteinander verglichen.

Die gemessenen Wasserstoffanteile von 4 verschiedenen Prüfgasen mit einem Wasserstoffanteil von 2, 6, 10 und 20 % sind in Abb. 57 gegen den Druck aufgetragen.

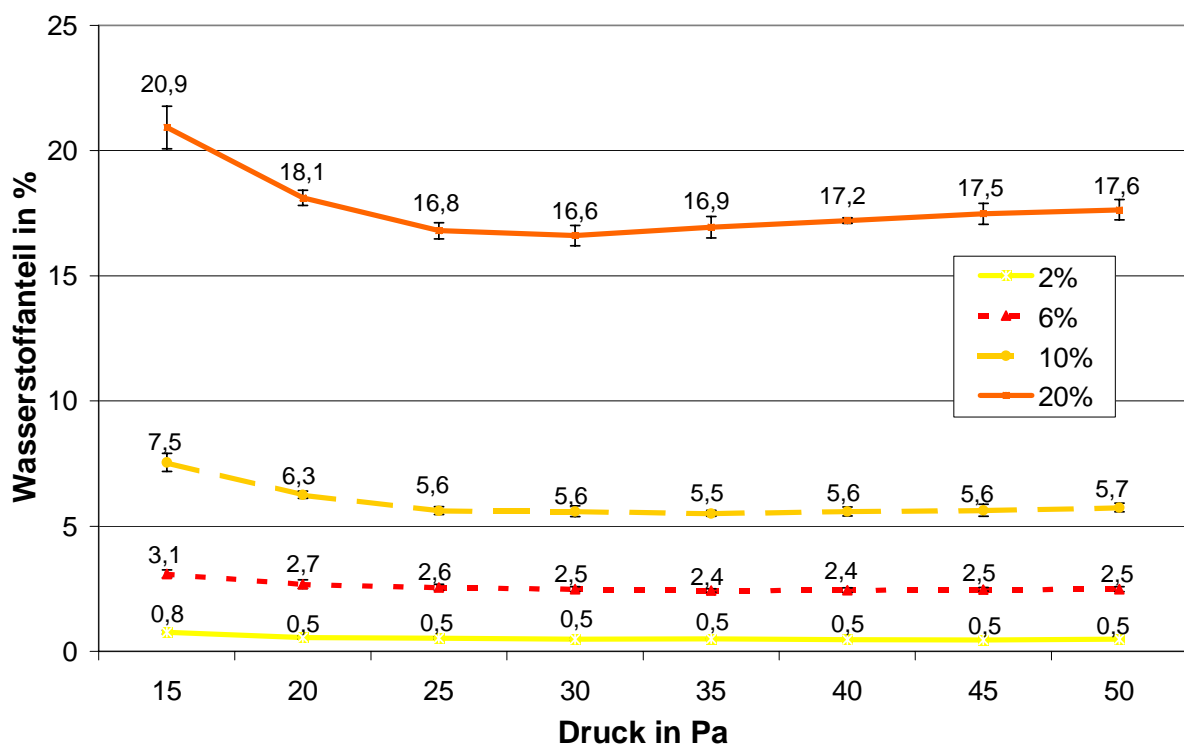


Abb. 57: Gemessene H<sub>2</sub>-Anteile von Prüfgasen mit 2, 6, 10 und 20 % gegen den Druck aufgetragen als weitere Gasbestandteile nur Argon bei einer Flussrate von 15 sccm Prüfgas und einer Messzeit pro Masseneinheit von 1 s im Plasmamonitor



In Abb. 57 ist der gemessene Wasserstoffanteil in Abhängigkeit vom Druck im Rezipienten aufgetragen. Bei allen Messreihen wird bei einem Druck von 15 Pa ein höherer Wasserstoffanteil gemessen als bei höheren Drücken. Bei dem Prüfgas mit einem Wasserstoffanteil von 20 % wird hierbei sogar der theoretische Wert erreicht. Der gemessene Wasserstoffanteil sinkt bei dieser Messreihe mit zunehmendem Druck auf einen Wert von 16,6 % bei 30 Pa ab, um dann mit weiter zunehmendem Druck auf 17,6 % bei 50 Pa anzusteigen. Dieses Verhalten ist auch bei den geringer konzentrierten Prüfgasen zu erkennen, allerdings ist hier die Tendenz geringer ausgeprägt.

Beim Vergleich der gemessenen Wasserstoffanteile mit dem tatsächlich eingesetzten H<sub>2</sub>/Ar-Verhältnis bei Variation des Druckes kann festgestellt werden, dass in fast allen Fällen weniger Wasserstoff detektiert wird, als im Prüfgas enthalten ist. Besonders hoch ist die Abweichung bei geringen Wasserstoffanteilen wie bei dem Prüfgas mit einem Wasserstoffgehalt von 2 %. Bei dieser Messreihe wird mit 0,5 % bei Drücken oberhalb von 15 Pa weniger als ein Viertel des tatsächlich vorhandenen Wasserstoffs ermittelt, während bei einem Druck von 15 Pa der höchste Wert von 0,8 % Wasserstoffanteil gemessen wird. Bei einem tatsächlichen Wasserstoffanteil von 6 % wird mit 2,4 bis 3,1 % bei allen Drücken nur etwa die Hälfte des durch das Prüfgas zugeführte Wasserstoffanteil detektiert. Auch bei dieser Messreihe kann festgestellt werden, dass bei einem Druck von 15 Pa der höchste Wasserstoffanteil detektiert wird. Wird das Prüfgas mit einem Wasserstoffanteil von 10 % bei einem Druck über 15 Pa gemessen, wird ein Wasserstoffanteil oberhalb von 5 % gemessen, bei einem Druck von 15 Pa sogar ein Anteil von 7,5 %, was etwa Dreiviertel des zugeführten Wasserstoffgehaltes entspricht. Die Messreihe mit einem Wasserstoffanteil von 20 % zeigt bei einem Druck von 15 Pa kaum Abweichung vom tatsächlichen Anteil aber mit zunehmendem Druck ist auch hier der Wasserstoffanteil geringer als im Prüfgas zugeführt, wengleich hier der relative Fehler am geringsten ist. Diese Ergebnisse zeigen, dass die quantitative Auswertung der Massenspektren für Massenanteile von etwa 20 % genauer sind als geringer konzentrierte Spezies.

Eine Absorption von Wasserstoff durch die verwendeten Metalloberflächen des Rezipienten kann als Erklärung für den geringeren Messwert für Wasserstoff ausgeschlossen werden, da die Gaszusammensetzung erst nach 10 Minuten der Druckeinstellung im Rezipienten gemessen worden ist und mit einer Flussrate von 15 sccm Prüfgas zugeführt wird. Der Druck wird durch die Steuerung eines Ventils vor der Vakuum-Pumpe konstant gehalten. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Metalloberfläche an Wasserstoff gesättigt ist und die Gaszusammensetzung nicht mehr beeinflussen sollte. Die hohen

Abweichungen der Anteile des tatsächlich zugeführten Gasgemisches zeigen, dass der bisher verwendete Ionisierungsfaktor nicht ausreicht. Eine Druckabhängigkeit kann nur in den Druckbereichen zwischen 15 und 25 Pa festgestellt werden, da bei weiter zunehmendem Druck der gemessene Wasserstoffanteil konstant ist.

Im Druckbereich von 20 bis 50 Pa ist die Abweichung des gemessenen Wertes vom tatsächlich zugeführten Wasserstoffanteil innerhalb der ermittelten Fehler konstant. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, neben des Faktors der Ionisierungswahrscheinlichkeit einen weiteren Proportionalitätsfaktor einzuführen, der den gemessenen in den tatsächlichen Wert überführt. Im folgenden Diagramm (Abb. 58) sind die Proportionalitätsfaktoren aufgetragen.

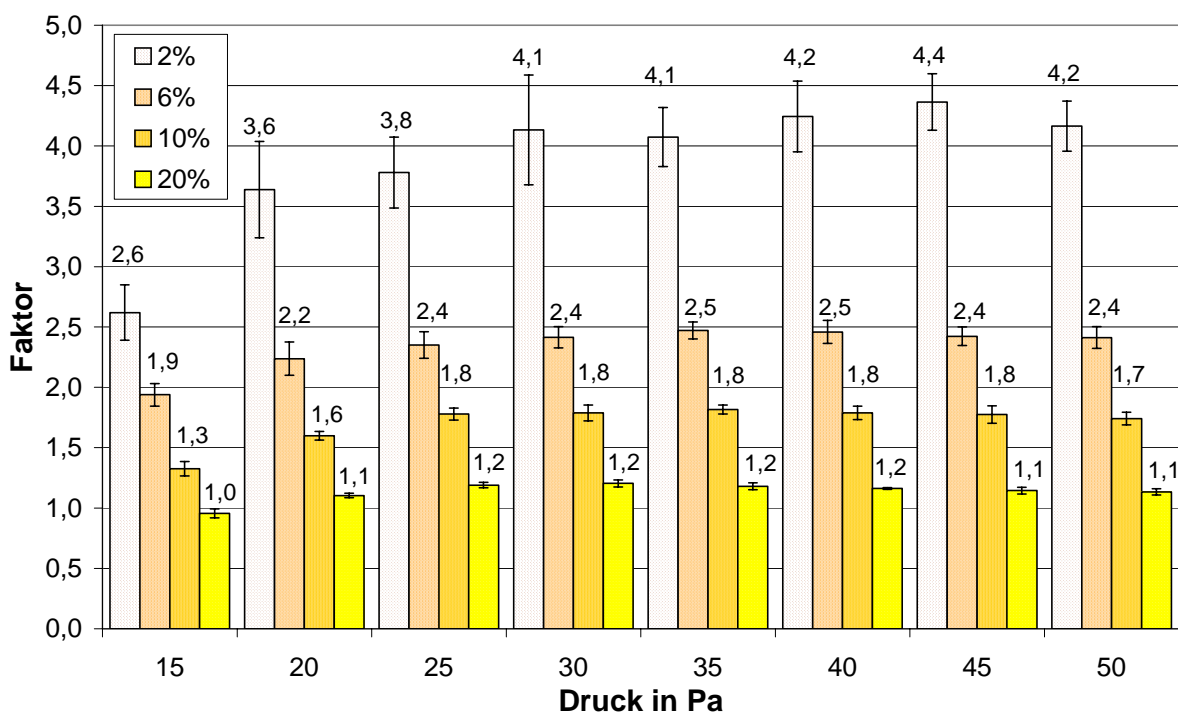


Abb. 58: Faktoren zur Umrechnung der gemessenen Wasserstoffanteile in die tatsächlichen in den Prüfgasen vorliegenden Anteile bei einer Flussrate von 15 sccm und einer Messzeit im Plasmamonitor von 1 s pro Masseneinheit

Der Vergleich in Abb. 58 zeigt, dass die Faktoren für die unterschiedlichen Wasserstoffanteile zwischen 1,0 und 4,4 variieren. Für die Messreihe mit dem Prüfgas mit 2 % Wasserstoff liegt der Faktor bei einem Druck von 15 Pa und bei Drücken oberhalb von 20 Pa zwischen 3,6 und 4,4. Für die Prüfgase mit höherem Wasserstoffanteil fallen die Faktoren geringer aus. Auffallend ist, dass der beim geringsten Druck von 15 Pa ermittelte Faktor bei allen

Prüfgasen näher an 1 liegt als bei höheren Drücken. Beim Prüfgas mit einem Wasserstoffanteil von 20 % ist der Korrekturfaktor 1.

Aus diesen Ergebnissen ist abzulesen, dass kein von der Konzentration unabhängiger Proportionalitätsfaktor für die Umrechnung der gemessenen Anteile in die in den Rezipienten eingeführte Anteile ermittelt werden kann. Aus diesem Grund wird versucht, einen über die Drücke von 20 bis 50 Pa konstanten Faktor zu ermitteln, der allein vom Wasserstoffgehalt abhängig ist. Dieser Faktor ist in Abb. 59 gegen den realen Wasserstoffanteil aufgetragen. Da der Faktor für den Druck von 15 Pa für alle Prüfgase weit unter dem Bereich der übrigen Faktoren liegt, wird er in diesem Diagramm nicht berücksichtigt.

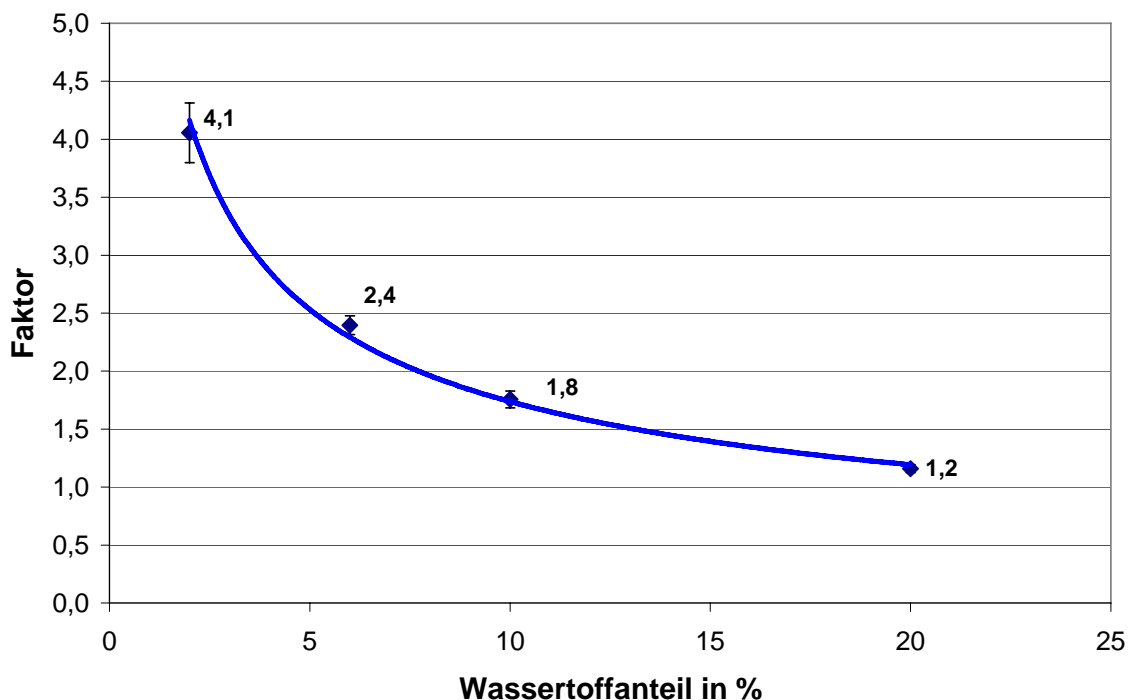


Abb. 59: Faktoren in Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil, um die gemessenen Wasserstoffanteile in die tatsächlich in den Prüfgasen vorhandenen Anteile umzurechnen, vom Druck unabhängig in einem Bereich zwischen 20 und 50 Pa

Beim Vergleich der Proportionalitätsfaktoren, die in Abb. 59 zu sehen sind, ist ein exponentieller Abfall des Faktors mit zunehmendem Wasserstoffanteil festzustellen. Bei einem Wasserstoffanteil von 2 % ist er mit 4,1 am höchsten und fällt bei einem Wasserstoffanteil von 6 auf 2,4 % ab. Bei einem weiteren Anstieg des Wasserstoffanteils auf 10 bzw. auf 20 % fällt der Faktor bis zu einem Wert von 1,2. Dies bedeutet, dass die

Genauigkeit dieser Messmethode bei höheren Anteilen steigt, da der Kurvenverlauf sich dem Wert 1 annähert.

Mit dieser Untersuchungsmethode ist es jetzt möglich, die Menge des im Ar-Plasma entwickelten Wasserstoffs festzustellen. Da die Wasserstoffmenge im Rezipienten ein Maß für die induzierte Radikalbildung in der PP-Oberfläche im Ar-Plasma ist, kann über die Wasserstoffmenge die Effektivität der Plasmabehandlung in Bezug auf die Radikalbildung beurteilt werden.

### **3.1.6 Quantitative Bestimmung der Wasserstoffabstraktion einer Polypropylen-Folie während einer Behandlung im Ar-Plasma**

Da bei einer Behandlung von polymeren Substraten im Ar-Plasma Radikalstellen in der Oberfläche generiert werden sollen, ist es zur Optimierung des Prozesses hilfreich, die Wasserstoffabstraktion durch die Wasserstoffkonzentration im Rezipienten während der Plasma-Exposition zu bestimmen, um so direkt auf die Menge der generierten Radikalstellen schließen zu können. Bei dieser Untersuchung werden die Radikale, die durch Spaltung von C-C-Bindungen generiert werden nicht detektiert, da bei der Kettenspaltung kein Wasserstoff frei wird.

Da bei der Untersuchung des Einflusses des Prozessdruckes die Auswertung der UV-Vis-Spektren keine Unterschiede in der Modifizierung mit zunehmendem Prozessdruck festgestellt werden konnten, aber im Restgas mit zunehmendem Druck weniger Wasserstoff detektiert wurde, kann jetzt der Wasserstoffanteil im Rezipienten in Abhängigkeit vom Druck untersucht werden. Bei Untersuchungen mit dem Plasmamonitor können Diffusionsprozesse von Wasserstoff in die Wand der Gasleitungen ausgeschlossen werden.

Der im vorherigen Abschnitt bestimmte und von der Höhe des Wasserstoffanteils abhängige Korrekturfaktor wird verwendet, wobei darauf geachtet wird, die dem Plasma ausgesetzte Fläche an PP-Folie mit 11,5 x 11,5 cm konstant zu halten, um eine quantitative Bestimmung der Wasserstoffabstraktion aus der Oberfläche zu ermöglichen und verschiedene Prozessdrücke auf ihre Wirksamkeit in Bezug auf die Wasserstoffabstraktion zu vergleichen.

In Abb. 60 sind die gemessenen und korrigierten Wasserstoffanteile im Gasgemisch bei einer MW-Leistung von 240 W, einem Gasfluss von 15 sccm Ar und einem Abstand der PP-Probe vom Quarzfenster von 6 cm gegen den Prozessdruck aufgetragen.

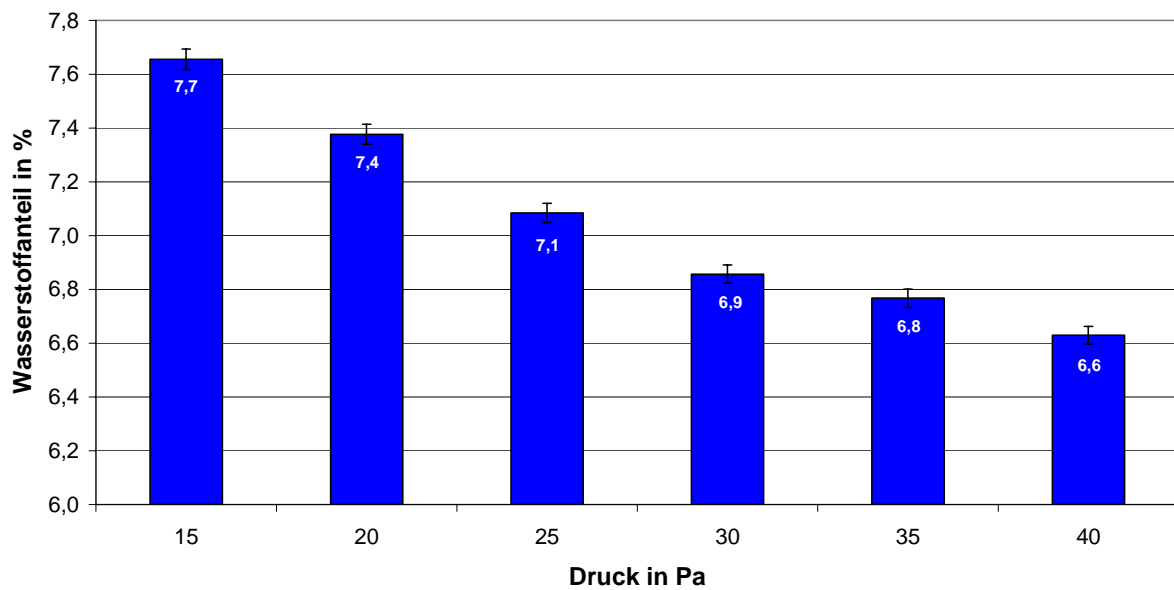


Abb. 60: Unter Berücksichtigung des jeweiligen Korrekturfaktor ermittelter Wasserstoffanteil im Rezipienten während der Behandlung im Ar-Plasma mit einer MW-Leistung von 240 W, einer Flussrate von 15 sccm Ar von PP in Abhängigkeit vom Prozessdruck bei gleicher Probengröße (11,5 x 11,5 cm) und einem Abstand der Probe von der Plasmaquelle von 6 cm

In Abb. 60 ist zu erkennen, dass der korrigierte Wasserstoffanteil im Prozessgas bei einem Druck von 15 Pa mit 7,7 % den höchsten Wasserstoffanteil erreicht; mit zunehmendem Druck sinkt der Wasserstoffanteil bei 40 Pa auf einen Wert von 6,6 % ab.

Da dem Prozess mit der eingestellten Flussrate kontinuierlich Argon zugeführt wird und durch die Druckregulierung ebenfalls kontinuierlich Prozessgas abgepumpt wird, also ein ständiger Gastrom innerhalb des Rezipienten herrscht, kann davon ausgegangen werden, dass ein höherer gemessener Wasserstoffanteil tatsächlich eine stärkere Wasserstoffabstraktion aus der Oberfläche bedeutet, der dann im Plasmamonitor als ionisierter Wasserstoffanteil nachgewiesen werden kann.

Für die Prozessoptimierung bedeutet dieses Ergebnis, dass bei geringerem Prozessdruck die polymere Oberfläche stärker aktiviert wird als bei höherem Druck. Die unter Wasserstoffabstraktion gebildeten Radikale können dann während des Plasmaprozesses unter Rekombination zu Vernetzungen in der polymeren Oberfläche führen oder nach der Behandlung mit Luftsauerstoff zu hydrophilen Gruppen reagieren.

Die bei der Untersuchung mit dem Plasmamonitor im Vergleich zur Restgasuntersuchung festgestellten geringen Wasserstoffanteile (Abb. 37) sind evtl. auf eine Diffusion des

Wasserstoffs in die Verbindungsstücke zwischen Restgas-Massenspektrometer und Rezipienten zurückzuführen, können aber auch durch die unterschiedliche Prozessführung zustande kommen. Denn bei Untersuchungen mit dem Plasmamonitor können die Proben nicht senkrecht auf einem Drehteller fixiert werden, der die Proben an der Plasmaquelle, welche sich an der Seitenwand des Rezipienten befindet, periodisch vorbei führt, damit eine gleichmäßige Oberflächenmodifizierung innerhalb einer Probe gegeben ist. Diese Anordnung ist bei Messungen mit dem Plasmamonitor aus geometrischen Gründen nicht möglich, deshalb werden die Proben bei dieser Untersuchung statisch vor der Plasmaquelle fixiert. Trotzdem bestätigt die Untersuchung des Wasserstoffanteils mit dem Plasmamonitor die mit der Restgasuntersuchung gewonnenen Ergebnisse, bei der ebenfalls mit zunehmendem Prozessdruck ein geringerer Anteil Wasserstoff detektiert wird.

Da bei der Untersuchung der Prozessgaszusammensetzung mittels Plasmamonitor mit zunehmendem Prozessdruck ein geringerer Wasserstoffanteil im Prozessgas festgestellt wird, obwohl bei der Untersuchung des Substrats mittels UV-Vis-Spektroskopie keine Unterschiede mit zunehmendem Druck festgestellt werden können (Abb. 27), muss davon ausgegangen werden, dass die durch verstärkte Radikalbildung gebildeten Gruppen keine UV-aktiven Gruppen wie Hydroxyl-, Carboxyl-Gruppen oder Doppelbindungen sind, sondern Vernetzungen in der Substratoberfläche.

### **3.2 Behandlung von PET-Folien im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma**

Die Behandlung von PET-Folien im Plasma soll zu einer Härtung und einer Erhöhung der Temperaturstabilität in der polymeren Oberfläche durch Vernetzungen führen. Eine höhere Härte steigert die Kratzfestigkeit der Oberfläche und reduziert die optische Alterung von Verpackungen wie z. B. bei PET-Mehrwegflaschen<sup>4</sup> und anderen Lebensmittelverpackungen, wo PET in großem Umfang eingesetzt wird. Bei PET soll insbesondere zur verbesserten Kratzfestigkeit eine höhere chemische Resistenz gegen Laugen durch Ausbildung einer Barriere erreicht werden, welche die möglichen Einsatzbereiche von PET im Bereich der Verpackungs- und Folienindustrie stark vergrößern würde<sup>117</sup>.

Im folgenden wird zunächst für die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus der Behandlung von PP-Folie auch PET-Folie untersucht, um anschließend auch PET-Gewebe zu untersuchen.

Im Plasma werden in der PET-Oberfläche wie auch bei der Behandlung von PP-Folie unter Wasserstoffabstraktion Radikale generiert. Im PET können aber aufgrund der chemischen Struktur des PET in erster Linie sekundäre Radikale oder Phenyl-Radikale gebildet werden (Abb. 61), welche für Vernetzungs- oder Eliminierungsreaktionen während der Behandlung oder der Reaktion mit Sauerstoff aus der Atmosphäre im Anschluss an die Behandlung im Plasma zur Verfügung stehen.

Dabei können Vernetzungen zwischen den Makromolekülen, Doppelbindungen oder Hydroxyl-Gruppen ausgebildet werden. Durch Vernetzungsreaktionen steigt das Molekulargewicht, während durch Eliminierungsreaktionen Doppelbindungen ausgebildet werden<sup>118</sup>.

Im PET sind durch die Aktivierung der Estergruppe Decarboxylierungen unter Kettenbrüchen möglich, wodurch Radikalstellen am Kettenende entstehen, welche ebenfalls mit anderen Makroradikalen rekombinieren können. Durch die Decarboxylierung werden die Estergruppen in der PET-Oberfläche reduziert; dadurch könnte die chemische Resistenz gegenüber Laugen steigen.

Daneben sind im PET Abspaltungen von Polymerfragmenten möglich, die massenspektrometrisch von *Hong* 2001 nachgewiesen wurden<sup>112</sup>. Das Reaktionsprodukt dieser Abspaltungsreaktion sind Phenyl-Radikale, welche wie oben beschrieben weiter reagieren können. In Abb. 61 sind die daraus folgenden möglichen Reaktionen graphisch dargestellt und zusammengefasst.

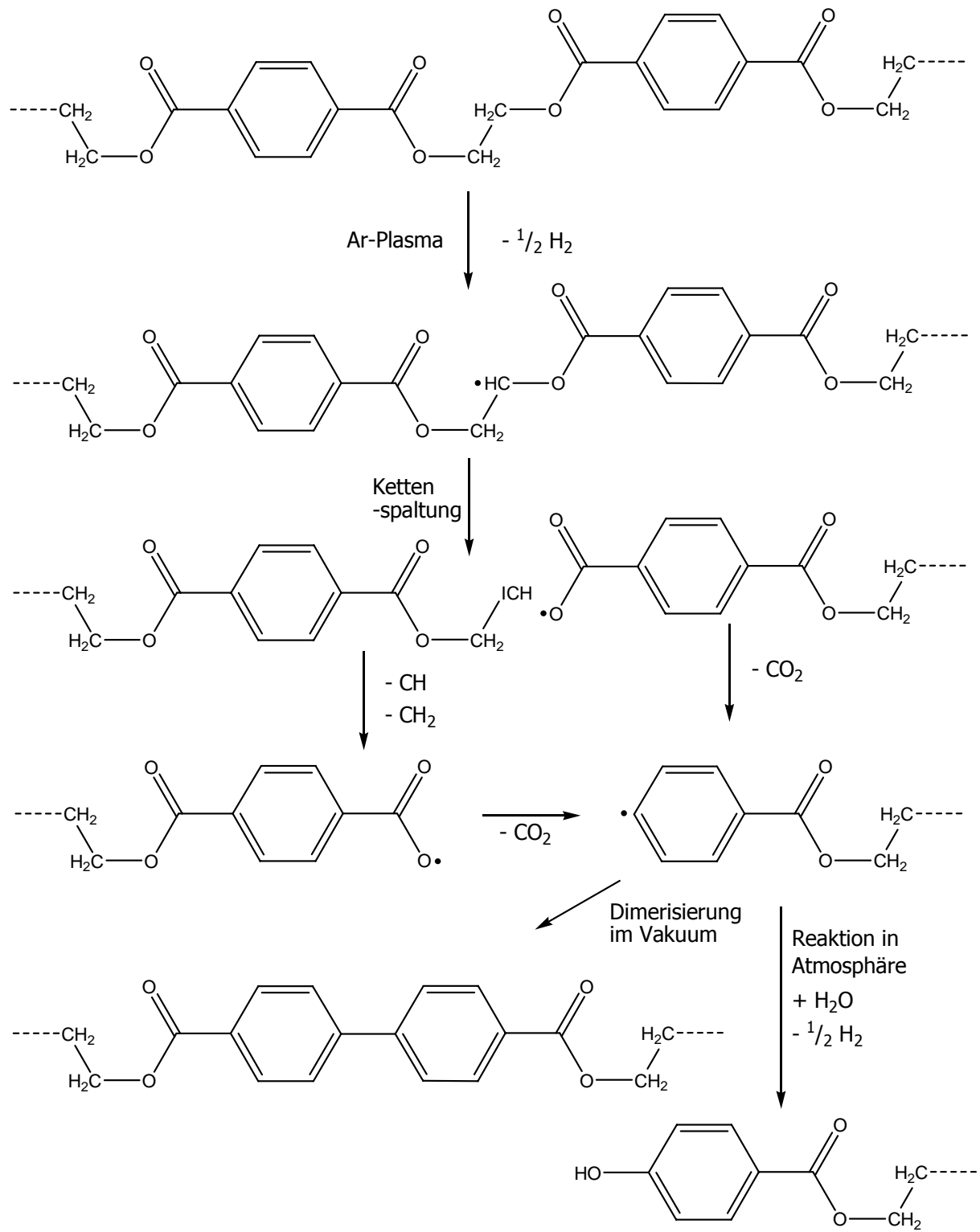


Abb. 61: Schematische Darstellung der Reaktionen von PET im Ar-Plasma<sup>119</sup>



Im Vergleich zur Oberflächenmodifizierung von PP als ein Beispiel für ein aliphatisches Polymer sind bei der Behandlung von PET auch Reaktionen mit der Ester- und Aromatengruppe im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma möglich. Die erreichten Modifizierungen werden im Folgenden zunächst mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen untersucht.

Die Kontaktwinkelmessungen von den im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Folien in Abhängigkeit von der eingestrahnten MW-Leistung sind in Abb. 62 zusammengefasst.

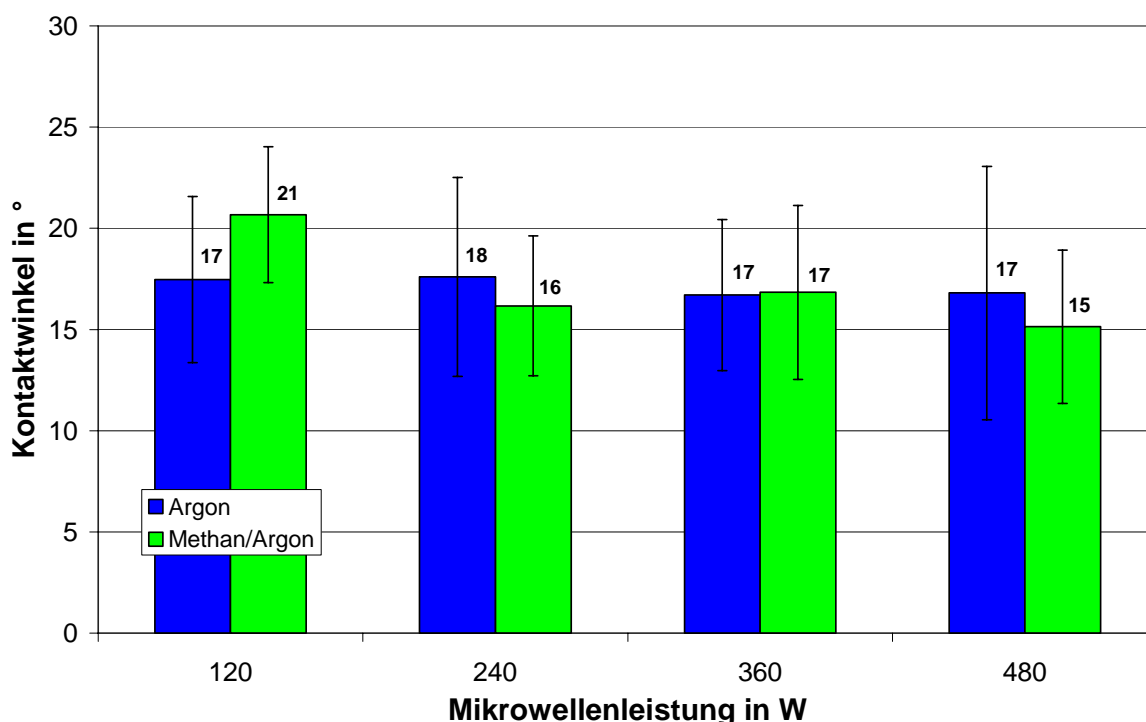


Abb. 62: Kontaktwinkel mit Wasser der im Plasma behandelten PET-Folien (unbehandeltes PET: 63° +/- 3°) in Abhängigkeit von der eingestrahnten MW-Leistung (Prozessparameter: Druck: 15 Pa, Flussrate: 15 sccm Ar bzw. 10 sccm Ar und 5 sccm CH<sub>4</sub>, Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm)

Wie aus Abb. 62 hervorgeht, zeigen die Kontaktwinkel mit Wasser der im Plasma behandelten PET-Folie unabhängig von den eingestrahnten MW-Leistung Kontaktwinkel zwischen 15 und 21°.

Die zur Verfügung stehenden Mittel erlauben keine ausreichende Differenzierung zwischen den Messergebnissen, da methodenbedingt in dem Bereich um einen Kontaktwinkel von 17° die Standardabweichung der Messwerte größer ist als die Unterschiede der Messwerte der im Plasma behandelten Proben. Aus diesem Grund wird von weiteren Kontaktwinkelbestimmungen abgesehen.

### 3.2.1 Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung

Um Unterschiede bei den Prozessparametern zu erkennen, konzentrieren sich die Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter auf die Bildung stabiler Radikale, die im Anschluss an die Behandlung im Plasma mit Sauerstoff aus der Atmosphäre reagieren, und damit auf die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der im Plasma behandelten PET-Oberfläche mittels XPS.

Die Ergebnisse der Elementzusammensetzung aus der XPS-Untersuchung sind als O/C-Verhältnis in Abb. 63 zusammengestellt.

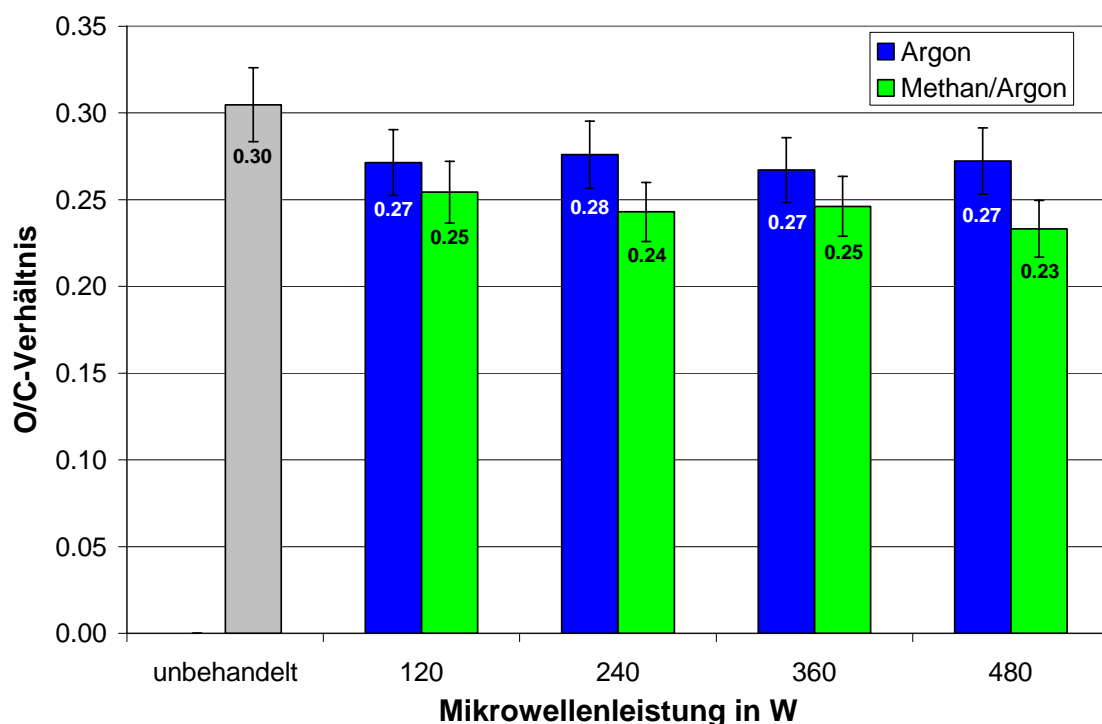


Abb. 63 Mittels XPS ermitteltes O/C-Verhältnis der im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Folien in Abhängigkeit von der eingestrahnten MW-Leistung (Behandlungsdruck: 15 Pa, Flussrate: 15 sccm Ar bzw. 10/5 sccm Ar/CH<sub>4</sub> und Abstand von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer 60 s)

Den in Abb. 63 dargestellten Ergebnissen der XPS-Analyse ist zu entnehmen, dass der Sauerstoffgehalt der Materialoberfläche unabhängig von der in das Plasma eingekoppelten Leistung und vom verwendeten Reaktionsgas durch die Behandlung im Plasma reduziert wird. Das Ausmaß dieser Reduzierung ist dabei für das im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelte Material größer als für die im Ar-Plasma behandelten PET-Folien. Im Ar-Plasma werden mehr sauerstoffhaltige Gruppen aus der PET-Oberfläche entfernt als durch Rekombination von im

Plasma erzeugten Radikalen mit Luftsauerstoff neu gebildet werden. Im Falle der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Proben ist die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes in der Probenoberfläche möglicherweise neben einer Abspaltung sauerstoffhaltiger Gruppen auf die Abscheidung von Plasmapolymer zurückzuführen.

Da mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen belegt werden kann, dass die Hydrophilie der im Plasma behandelten PET-Oberflächen unabhängig von den verwendeten Prozessparametern ansteigt, liegt die Vermutung nahe, dass die neu gebildeten freien Hydroxyl-Gruppen wesentlich mehr zur Hydrophilie beitragen als die im PET enthaltenen Ester-Gruppen (Abb. 61).

Das unbehandelte Material hat ein errechnetes Verhältnis von 10 Kohlenstoffatomen zu 4 Sauerstoffatome, das entspricht einem Gesamtsauerstoffanteil von 28,5 %, der sich mit einem gemessenen Wert von 30 Atom% innerhalb des analytischen Fehlers bewegt. Der Sauerstoffanteil verteilt sich innerhalb der Estergruppe in einem Verhältnis 1:1 auf die hydroxylich und die carboxylich gebundenen Sauerstoff. Diese Verteilung wird mit Hilfe der hoch aufgelösten O 1s-Spektren untersucht.

Die Auswertung der hoch aufgelösten O 1s-Spektren in Abb. 64 zeigen hydroxylich (C-OH) bzw. carboxylich (O-C=O) gebundenen Sauerstoff in unterschiedlichen Anteilen in der PET-Oberfläche nach der Behandlung im Plasma im Vergleich zum unbehandelten Material.

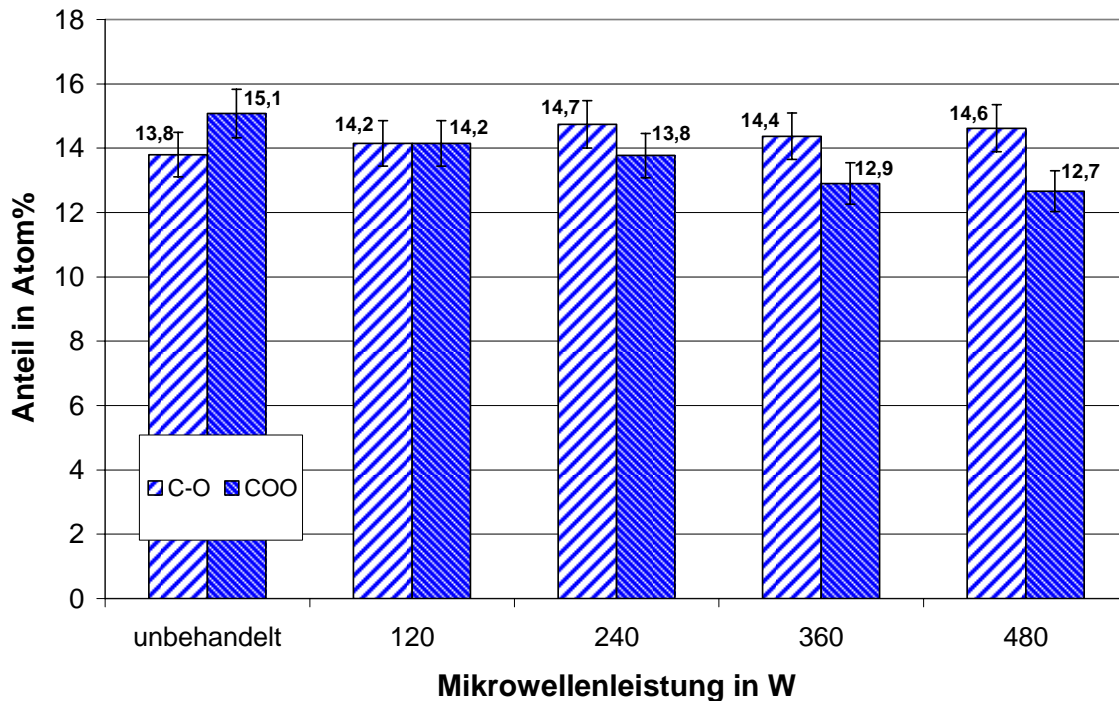


Abb. 64: Mittels hoch aufgelösten O 1s Spektrum ermittelte Anteile des in Hydroxyl- (C-OH) bzw. Carboxyl-Gruppen (O-C=O) gebundenen Sauerstoff in Abhängigkeit von der eingestrahlt MW-Leistung bei einem Prozessdruck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm Ar, einem Abstand der PET-Folienprobe von der Plasmaquelle von 6 cm und einer Behandlungsdauer von 60 s

Abb. 64 ist zu entnehmen, dass bei mit geringen Leistungen von 120 und 240 W behandelten PET-Folien innerhalb der Fehlergrenzen keine Veränderung der Verteilung der unterschiedlichen Sauerstoffanteile auch im Vergleich zum unbehandelten Material detektiert werden kann. Erst bei MW-Leistungen von 360 und 480 W nimmt der Anteil an carboxylisch gebundene Sauerstoffatomen bis zu einem Wert von 12,7 Atom% tendenziell ab. Der Anteil an hydroxylisch gebundenen Sauerstoff bleibt dagegen auch bei höheren Leistungen mit einem Wert von 14,2 bis 14,7 Atom% konstant.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass in Folge einer Wasserstoffabspaltung in der aliphatischen Kette die Ester-Gruppe unter Kohlendioxid-Abstraktion im Ar-Plasma reagiert und radikalische Kettenenden zurück lässt, die für Folgereaktionen zur Verfügung stehen und wie in der PP-Oberfläche auch nach der Exposition im Plasma mit Sauerstoff aus der Atmosphäre reagieren können. Hierbei entstehen in erster Linie Hydroxyl-Gruppen.

Für die Verteilung der Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen bedeutet dies, dass sowohl die carboxylischen als auch die hydroxylich gebundenen Sauerstoffatome gleichmäßig aus der PET-Oberfläche durch Decarboxylierung entfernt werden, aber auch, dass durch die Reaktion der verbleibenden Radikale mit Sauerstoff aus der Atmosphäre im Anschluss an die Behandlung Hydroxyl-Gruppen gebildet werden, die den beobachteten Effekt des unverändert hohen Anteil an hydroxylich gebundenen Sauerstoff in der Oberfläche der im Ar-Plasma behandelten PET-Folienoberfläche erklären und den in Abb. 61 dargestellten Reaktionsverlauf belegen. Die hohe Benetzbarkeit mit Wassers (Abb. 62) ist ebenfalls auf die hohe Konzentration an freien Hydroxyl-Gruppen zurückzuführen.

Die Ergebnisse der hoch aufgelösten XP-Spektren des O 1s-Signals der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Folien sind in Abb. 65 aufgetragen.

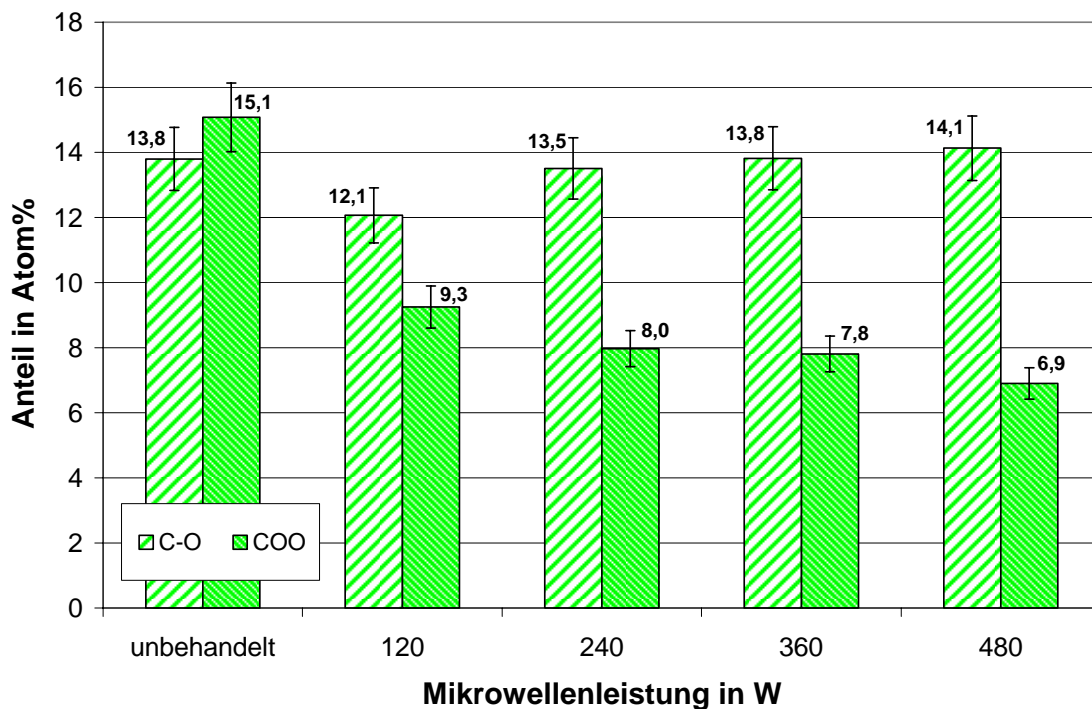


Abb. 65: Ermittelte Bindung des Sauerstoff der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Folie mit Hilfe der O 1s Spektren (Druck: 15 Pa, Flussrate: 10/5 sccm Ar/CH<sub>4</sub>, Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm)

Der Gesamtsauerstoffgehalt nimmt gegenüber dem Ausgangsmaterial ab. Dabei wird der Anteil des carboxylisch gebundenen Sauerstoff wesentlich stärker bis zu einem Wert von 6,9 Atom% abgebaut, während der hydroxylich gebundene mit Werten zwischen 13,5 und

14,1 Atom% bei den dargestellten Leistungen nur geringfügige Veränderungen aufweist und nahezu konstant bleibt.

Mit zunehmender MW-Leistung nehmen Ätzprozesse zu, und somit finden mehr Decarboxylierungen statt, die den Sauerstoffgehalt der Oberfläche reduzieren. Dabei werden Radikale gebildet, die im Anschluss an die Behandlung mit Sauerstoff zu Hydroxyl-Gruppen reagieren können, wodurch der Anteil an Hydroxyl-Gruppen wieder ansteigt.

Bei der Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma sind daneben Polymerisationsreaktionen des fragmentierten Methans möglich, so dass sich eine Schicht aus hoch vernetztem Plasmapolymer abscheiden kann, welche das PET und somit die Ester-Gruppen abdeckt, die folglich nicht mehr detektiert werden können. Dabei werden im Plasmapolymer ebenfalls stabile Radikale gebildet, welche im Anschluss an die Behandlung im Plasma mit Atmosphärensauerstoff bevorzugt zu Hydroxyl-Gruppen reagieren. Dies kann den verringerten Carboxyl-Gehalt unabhängig von der Leistung erklären.

Im Fall des CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmas kann aber nicht unterschieden werden, ob der Rückgang des carboxylisch gebundenen Sauerstoffanteils durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung und anschließende Radikalabsättigung mit Luftsauerstoff oder aber durch eine verstärkte Beschichtung und Abdeckung des PET durch eine Schicht von Plasmapolymer begründet ist.

Im Vergleich allerdings mit den Ergebnissen aus der nur im Ar-Plasma behandelten PET-Proben (Abb. 64) kann festgestellt werden, dass dort der Anteil an Carboxyl-Gruppen bei der höchsten MW-Leistung von 480 W nur auf einen Wert von 12,7 Atom% sinkt, wobei hier eindeutig nur Ätzreaktionen und keine Polymerisationsreaktionen stattfinden können. Dies legt die Vermutung nahe, dass im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma tatsächlich Plasmapolymerisation stattfindet und sich das Plasmapolymer auf der PET-Oberfläche abscheidet.

Zusätzlich kann festgestellt werden, dass der Carboxyl-Gehalt mit zunehmender Leistung sinkt, so dass mit zunehmender Leistung die Menge an fragmentiertem Methan ansteigt und damit die Plasmapolymerisation verstärkt wird oder aber verstärkt Decarboxylierung stattfindet.

Insgesamt kann durch die Untersuchungen mit Hilfe der XPS festgestellt werden, dass durch die Behandlung im Ar- wie auch im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma der Sauerstoffanteil in der Oberfläche reduziert wird, wobei dies auf einen Abbau der Estergruppen durch Decarboxylierung bei hohen MW-Leistungen zurückzuführen ist. Im Falle des CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmas ist daneben eine

starke Reduzierung der Carboxyl-Gruppen bei gleich bleibendem Anteil an Hydroxyl-Gruppen festzustellen, der auf den Aufbau einer Schicht Plasmapolymer schließen lässt.

Dabei nimmt die Hydrophilie der PET-Oberflächen stark zu, woraus geschlossen werden kann, dass nach der Exposition im Plasma gebildeten Hydroxyl- bzw. Carboxyl-Gruppen mehr zur Hydrophilie beitragen als die ursprünglich im PET vorhandenen Estergruppen.

### **3.2.2 Massenspektroskopische Analyse des Restgases**

Analog zu den Untersuchungen an PP-Folie wurden die PET-Folien im UV-Vis-Spektrometer untersucht. Allerdings kann durch die hohe Eigenabsorption des unbehandelten Materials weder bei einer Wellenlänge von 190 nm noch bei anderen im Spektrum vorhandenen Signalen eine Differenzierung zwischen unbehandeltem und im Plasma modifizierten PET festgestellt werden. Eine systematische Untersuchung der im Plasma behandelten PET-Folien ist demnach mit dieser Methode nicht möglich.

Um die gasförmigen Reaktionsprodukte und damit die Wirkungsweise einer Behandlung im Plasma von PET auch quantitativ näher zu untersuchen, wird analog zu den Untersuchungen an PP-Folien eine massenspektrometrische Analyse des Restgases vorgenommen. Dabei wird Wasserstoff aus der Radikalbildung in der PET-Oberfläche analog zu den Untersuchungen der PP-Oberfläche erwartet, aber auch das Vorhandensein von Kohlendioxid und Kohlenwasserstoff-Fragmenten aus der Decarboxylierung und Fragmentierung der PET-Oberfläche sind möglicherweise zu detektieren.

Abb. 66 gibt das während der Behandlung von PET im Ar-Plasma bei einer MW-Leistung von 240 W aufgenommenen Restgasspektren wieder.

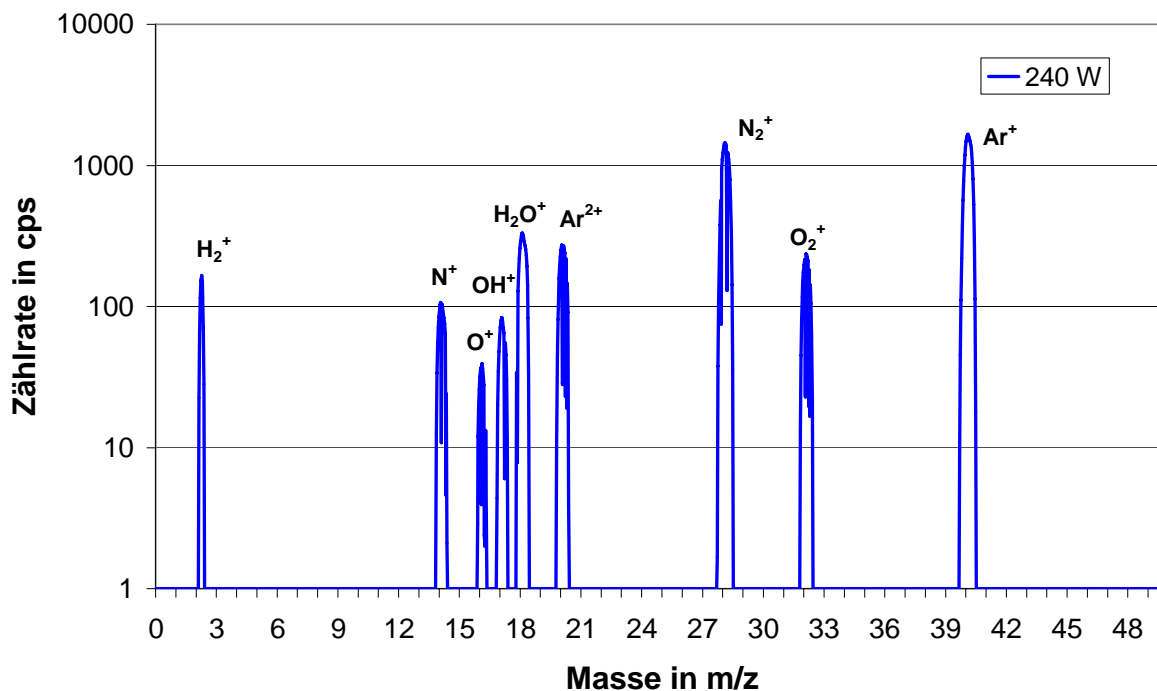


Abb. 66: Restgas-Massenspektrum des Restgases einer Behandlung von PET im Ar-Plasma mit einer MW-Leistung von 240 W bei einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm Ar und einem Abstand der Probe von der Plasmaquelle von 6 cm

Die für die Behandlung von PET im Ar-Plasma aufgenommenen Restgasspektren zeigen nur geringfügige Unterschiede zu den für eine entsprechende Behandlung von PP aufgenommenen Spektren. Einzige Ausnahme bildet das Signal bei einem Masse/Ladungsverhältnis von 17 m/z, welches auf OH<sup>+</sup>-Ionen hindeutet. Diese können entweder durch die Ionisierung von Wasser entstehen oder aus der Oberfläche der PET-Folie stammen, wo sauerstoffhaltige Moleküle aus der Estergruppe entfernt werden<sup>120</sup>.

Letzteres wird durch die Ergebnisse der XPS-Analyse (Abb. 63) gestützt, nach der bei der im Plasma exponierten Probe gegenüber dem Ausgangsmaterial ein verminderter Sauerstoffgehalt der Materialoberfläche nachgewiesen werden kann. Da jedoch die Intensität des H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Signals stärker ist als die des OH<sup>+</sup>-Signals wurde das Wasserstoffsignal für eine weitere quantitative Auswertung der Massenspektren bevorzugt. Kohlendioxid, welches durch die Decarboxylierung frei werden sollte, kann nicht detektiert werden, da die Empfindlichkeit der Methode anscheinend nicht ausreichend ist. Ebenso fehlen die in Abb. 61 beschriebenen Kohlenwasserstofffragment CH und CH<sub>2</sub>.



Abb. 67 zeigt den Wasserstoffanteil des Restgases bei der Behandlung von PET im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit von der eingekoppelten Leistung.

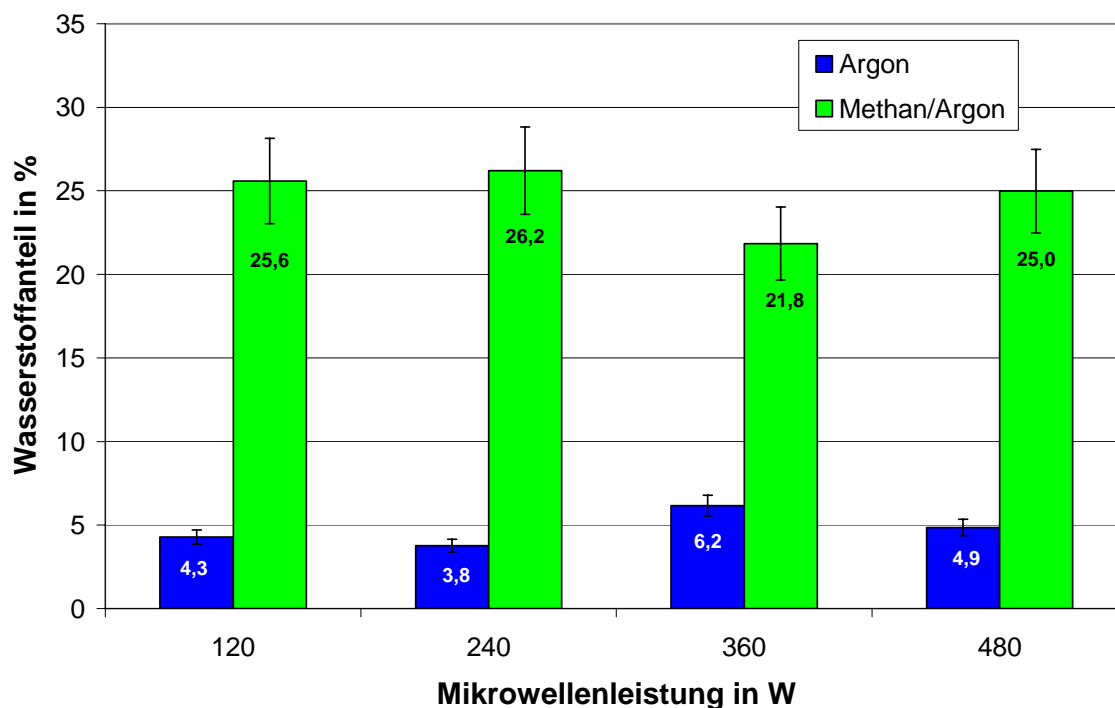


Abb. 67: Mittels Restgas-Massenspektrometrie bestimmter Wasserstoffanteil des Restgases bei der Behandlung von 2 PET-Folienproben im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit von der eingekoppelten MW-Leistung (Druck: 15 Pa, Flussrate: 15 sccm Ar bzw 10/5 sccm Ar/CH<sub>4</sub>, Abstand der Proben: 6 cm)

Aus den in Abb. 67 dargestellten Ergebnissen der Restgasanalyse ist zu entnehmen, dass der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma freigesetzte Wasserstoffanteil unabhängig von der MW-Leistung den für eine entsprechende Behandlung im Ar-Plasma ermittelten Wert um ein vielfaches übersteigt. Wie bereits für die entsprechende Untersuchung bei der Behandlung von PP-Folien beschrieben, ist dies auf die zusätzliche Wasserstoffabstraktion aus dem Reaktionsgas zurückzuführen. Im Ar-Plasma ist ein Anstieg des Wasserstoffs mit zunehmender Leistung festzustellen. Der höchste Anteil wird mit 6,2 % bei einer MW-Leistung von 360 W gemessen. Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma werden Werte für den Wasserstoffanteil zwischen 21,8 und 26,2 % festgestellt, wobei keine Abhängigkeit von der eingestrahlenen MW-Leistung beobachtet wird.

Die geringfügige Steigerung der Wasserstofffreisetzung mit zunehmender MW-Leistung im Ar-Plasma lässt auf eine verstärkte Plasma gestützte Generierung von Radikalen in der PET-

Oberfläche bei höherem Leistungseintrag schließen. Im Vergleich mit der Wasserstoffentwicklung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma, welche gleich bleibende Konzentration mit zunehmender Leistung zeigt, könnte vermutet werden, dass bei hohen MW-Leistungen nicht mehr Wasserstoff aus der PET-Oberfläche oder aus der Fragmentierung des Methan entsteht. Es kann allerdings im Vergleich mit der Wasserstoffentwicklung bei der Behandlung von PP-Folie (5,5 bis 8,2 % im Ar-Plasma und 38 bis 50 % im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma) (Abb. 33, Abb. 36) festgestellt werden, dass bei der Behandlung von PET trotz hoher Standardabweichungen wesentlich geringere Wasserstoffanteile gemessen werden.

Dieser Unterschied kann nur durch Reaktionen im PET begründet werden, die in der PP-Oberfläche nicht möglich sind: Im PET finden vermutlich wesentlich mehr Kettenbrüche, ohne dass Wasserstoff abgespalten wird, statt (Abb. 61) als im PP (Abb. 16). Die dabei entstehenden Radikale können mit Wasserstoff abgesättigt werden und verringern dadurch den Wasserstoffgehalt im Rezipienten.

Bei der Behandlung von PET-Folien kann zusammenfassend festgestellt werden, dass neben der Wasserstoffabstraktion Decarboxylierungen statt finden. Dies hat eine Absenkung des O/C-Verhältnisses und auch des Anteils an Carboxyl-Gruppen im Vergleich zum unbehandelten Material zur Folge. Die Benetzbarkeit des Materials nimmt trotz Abnahme des O/C-Verhältnisses stark zu. Dies wird mit der Bildung von Hydroxyl-Gruppen begründet, welche stärker zur Hydrophilie der Oberfläche beitragen als Estergruppen.

Ebenfalls kann bei der Restgasuntersuchung festgestellt werden, dass ein geringerer Anteil an Wasserstoff im Restgas detektiert werden kann, als bei der Modifizierung von PP-Substraten. Daneben kann keine Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration von der MW-Leistung beim CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma gefunden werden, während im Ar-Plasma nur eine geringfügige Steigerung des Wasserstoffgehaltes mit zunehmender MW-Leistung zu verzeichnen ist.

### ***3.3 Behandlung von PET-Geweben im Plasma***

Aufbauend auf den Ergebnissen der Untersuchungen von PET am Folienmaterial wurden Untersuchungen am textilen Flächengebilde durchgeführt. Die Aufmachung des Substrates sollte keine grundlegenden Änderungen an den im Plasma stattfindenden Reaktionen bewirken. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass bei einem textilen Flächengebilde durch die Garn- und Gewebestruktur wesentlich mehr Oberfläche für Reaktionen im Plasma zur Verfügung steht als bei einer Folie.

Die Vorgehensweise der Untersuchung entspricht dabei im Wesentlichen der am Folienmaterial. Allerdings ergeben sich Unterschiede der Analytik durch die unterschiedliche Aufmachung des Substrates. So sind Kontaktwinkelmessungen an Gewebeproben nicht möglich. Aus diesem Grund werden Benetzungstest mit Testflüssigkeiten durchgeführt.

#### **3.3.1 Benetzungsverhalten von im Plasma behandeltem PET-Gewebe**

Für die Untersuchung der Benetzbarkeit wurde der am DWI weiterentwickelte 3M-Wasser-/Alkohol-Test herangezogen<sup>121</sup>. Untersucht wurde der Einfluss der Behandlungsleistung des Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmas. Abb. 68 stellt die für die Behandlung von PET-Geweben im Ar-Plasma ermittelten Tropfeneinsinknoten in Abhängigkeit von der MW-Leistung und der Lagerzeit des Probenmaterials nach der Behandlung im Plasma gegenüber. Auch bei der Untersuchung des PET-Gewebes wird bei der Variation der Behandlungsparameter von dem vorher verwendeten zentralen Parametersatz ausgegangen, und nur der untersuchte Parameter wird verändert. So ist ein direkter Vergleich der Parameter wie auch des Behandlungsergebnisses zwischen den unterschiedlichen Materialien möglich.

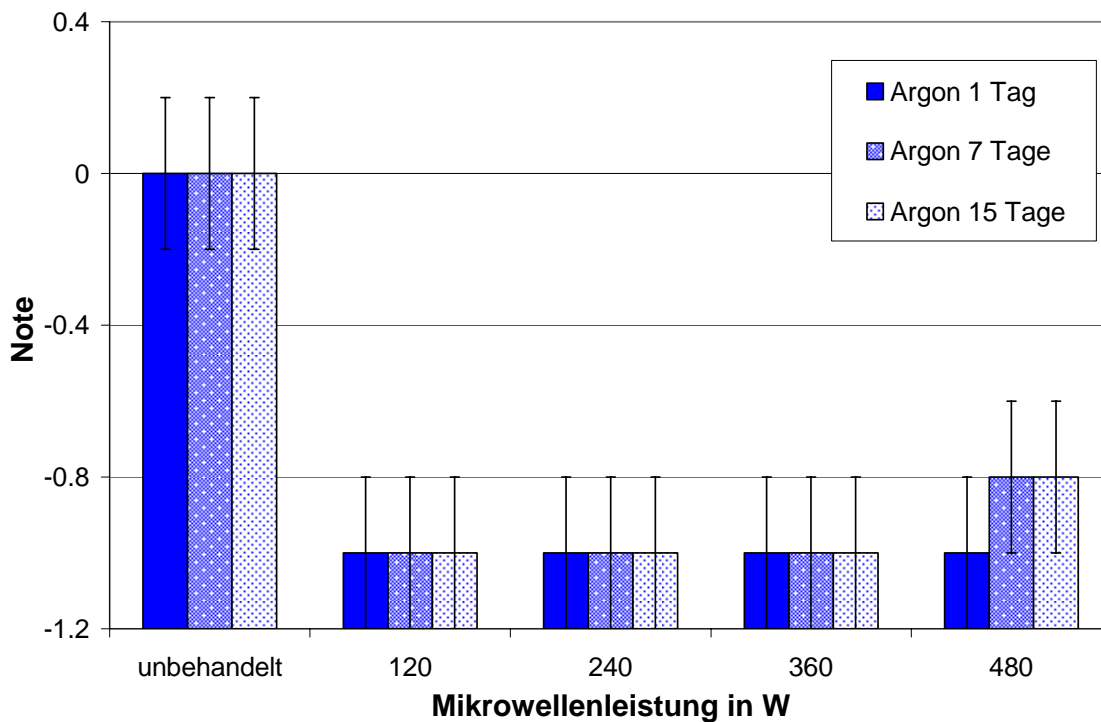


Abb. 68: Benetzungsverhalten von PET-Gewebe nach modifizierten 3M Wasser-/Alkohol-Test vor und nach Behandlung im Ar-Plasma in Abhängigkeit von der Lagerzeit und der Behandlungsleistung bei einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm Ar, einem Abstand der Probe von der Plasmaquelle von 6 cm und einer Behandlungsdauer von 60 s

Aus Abb. 68 ist zu entnehmen, dass die Exposition im Ar-Plasma zu einer gegenüber dem Ausgangsmaterial deutlich gesteigerten Hydrophilie des PET-Gewebes führt, die innerhalb des untersuchten Lagerzeitraums keiner nachweisbaren Alterung unterliegt. Lediglich das bei einer Leistung von 480 W behandelte Material zeigt während der Lagerung eine leichte Veränderung, die sich jedoch im Bereich des analytischen Fehlers bewegt.

Allerdings ist es möglich, dass bei höheren eingetragenen Leistungen zwar Vernetzungen in der Oberfläche gebildet werden, dabei aber mehr Polymerketten nach dem in Abb. 61 postulierten Reaktionsmechanismus aufgebrochen werden, so dass in der Oberfläche die Molmasse reduziert und die Molekülketten beweglicher werden und so eine schnellere Alterung der Hydrophilierung begünstigen. Die festgestellte geringe Alterung der PET-Oberfläche bei geringeren MW-Leistungen kann dagegen mit einer stärkeren Vernetzung der Ketten durch Rekombination von Makroradikalen und geringeren Kettenspaltung begründet werden. Dadurch überwiegen bei geringen Leistung die Vernetzungsreaktionen, während bei höheren Leistungen die Fragmentierung der Ketten im Vordergrund der Reaktion steht.

Die entsprechenden Untersuchungsergebnisse zum Benetzungsverhalten mit dem modifizierten 3M Wasser/Alkohol-Test der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Gewebe sind in Abb. 69 aufgetragen.

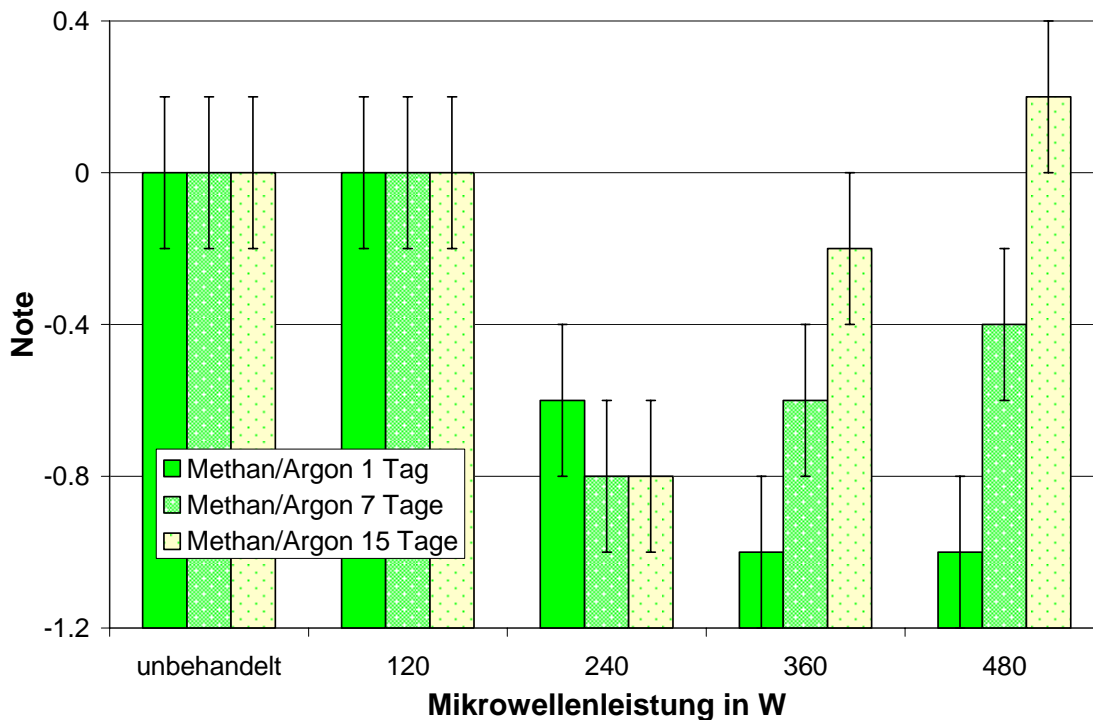


Abb. 69: Benetzungsverhalten eines PET-Gewebes vor und nach Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit von der Behandlungsleistung und Lagerzeit (Prozessparameter: Druck 15 Pa, Flussrate: 5 sccm Ar, 10 sccm CH<sub>4</sub>, Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer: 60 s)

Daraus ist zu entnehmen, dass das Fasermaterial erst ab einer MW-Leistung von 240 W eine messbar höhere Hydrophilie als das Ausgangsmaterial aufweist. Die geringere Behandlungsleistung von 120 W führt zu keiner Veränderung des Benetzungsverhaltens, was darauf hin deutet, dass unter diesen Bedingungen keine Radikale entstehen, die im Anschluss an die Behandlung mit Sauerstoff aus der Luft reagieren können. Erst ab einer Leistung von 240 W können demnach Radikale gebildet werden, die bis nach der Behandlung im Plasma beständig sind und anschließend mit Sauerstoff aus der Luft zu hydrophilen Gruppen reagieren.

Die Hydrophilierung bleibt bei einer Leistung von 240 W innerhalb des untersuchten Zeitraums von 15 Tagen konstant, wohingegen die bei höheren Leistungen erzielte Hydrophilierung einer deutlichen Alterung unterliegt. Da die Alterungsbeständigkeit darüber

hinaus mit steigender MW-Leistung abnimmt, ist anzunehmen, dass dies auf eine mit der Behandlungsleistung steigende Fragmentierung der Polymerketten zurückzuführen ist, die eine erhöhte Kettenbeweglichkeit in der polymeren Oberfläche zur Folge hat. Besonders deutlich wird dies bei der höchsten untersuchten Leistung von 480 W.

In Bezug auf die Untersuchungen zur Benetzbarkeit nach einer Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma kann geschlossen werden, dass bei einer geringen Leistung von 120 W die Abscheidung von Plasmapolymer im Vordergrund steht, da keine Änderung zum unbehandelten Material festgestellt werden kann. Aufklärung hierzu kann die mittel XPS bestimmte Elementzusammensetzung der Oberfläche geben.

Es ist eine starke Hydrophilierung des im Ar-Plasma behandelten PET-Gewebes festzustellen, die auch über 15 Tage konstant bleibt. Eine Ausnahme bildet die bei einer MW-Leistung von 480 W behandelte Gewebeprobe, welche mit einer leichten Abnahme der Hydrophilie einen Alterungseffekt zeigt. Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma hingegen kann bei einer Leistung von 120 W keine Veränderung der Benetzung festgestellt werden, erst ab einer Leistung von 240 W ist eine Hydrophilierung erkennbar. Bei einer Leistung von 240 W ist diese über die Lagerzeit konstant, während die Hydrophilie, die bei höheren Leistungen erzielt wurde, nach 7 Tagen abnimmt, was auf eine höhere Kettenbeweglichkeit der Makromoleküle in der Oberfläche des im Plasma modifizierten Materials hindeutet.

### **3.3.2 Chemische Zusammensetzung des im Plasma behandelten PET-Gewebes**

Nachdem festgestellt werden konnte, dass große Unterschiede bei der Benetzbarkeit zwischen den im Ar- und den im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Gewebeproben bestehen, soll nun die Untersuchung der Materialoberfläche mittels XPS Aufschluss über die Elementzusammensetzung geben.

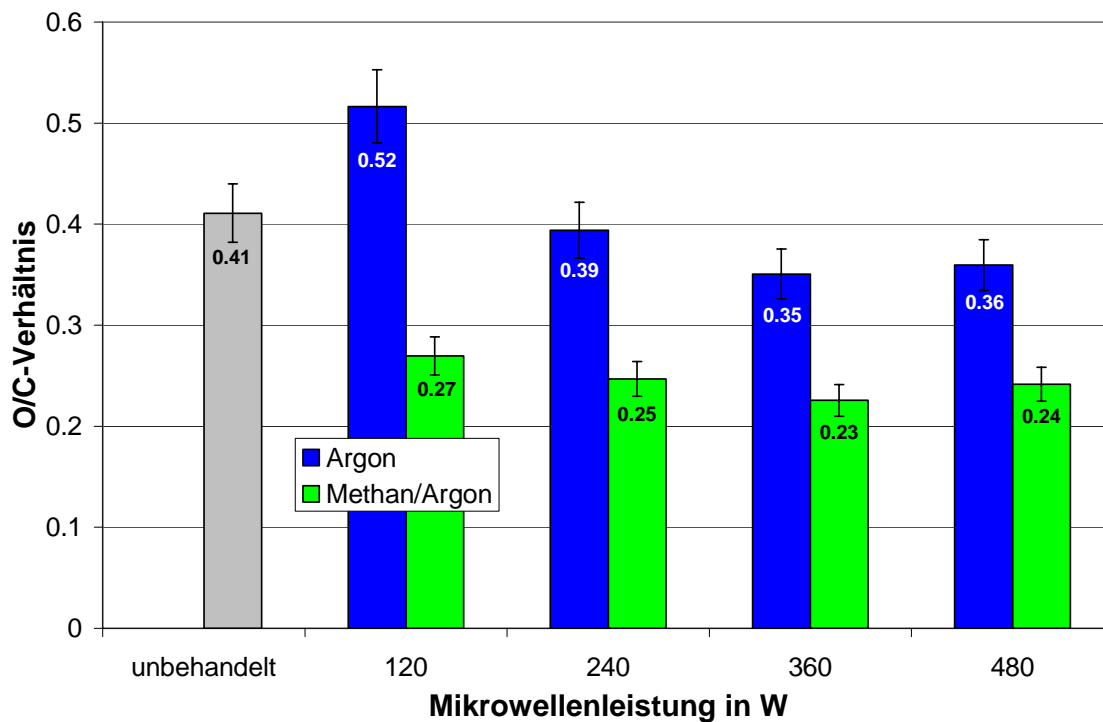


Abb. 70: Mittels XPS ermittelte O/C-Verhältnis im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Gewebebeobungen in Abhängigkeit von der MW-Leistung (Druck: 15 Pa, Flussrate 15 sccm Ar bzw. 10/5 sccm Ar/CH<sub>4</sub>, Abstand der Probe zur Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer 60 s)

Das mittels XPS ermittelte O/C-Verhältnis (Abb. 70) nimmt nach Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma unabhängig vom Leistungseintrag auf Werte zwischen 0,23 und 0,25 gegenüber dem unbehandelten Material mit einem Wert von 0,41 drastisch ab. Demgegenüber steigt im Falle der entsprechenden Behandlung im Ar-Plasma das O/C-Verhältnis bei einer Behandlungsleistung von 120 W auf einen Wert von 0,52 an und fällt bei Leistungssteigerung auf 360 und 480 W unter den für die unbehandelte Probenoberfläche ermittelten Wert von 0,23 und 0,24 ab.

Dieses Ergebnis lässt sich dadurch erklären, dass unabhängig vom Prozessgas, wie bereits in Kap. 4.1.2 für die entsprechenden Untersuchungen am Folienmaterial beschrieben, mit zunehmender Behandlungsleistung mehr sauerstoffhaltige Gruppen aus der PET-Oberfläche des Gewebes entfernt als neue z.B. durch Reaktion von Radikalen mit Luftsauerstoff gebildet werden. Eine Ausnahme bildet das Behandlungsergebnis bei einer verwendeten MW-Leistung von 120 W im Ar-Plasma bei welcher das O/C-Verhältnis gegenüber dem unbehandelten Material deutlich ansteigt. Bei dieser geringen MW-Leistung ist es möglich, dass die Decarboxylierung noch nicht in großem Ausmaß stattfinden kann. Bei Behandlungen mit höheren MW-Leistungen tritt die Decarboxylierung dagegen in stärkerem Ausmaß auf.

Bei MW-Leistungen über 240 W steht dann die Decarboxylierung im Vordergrund, und es werden mehr sauerstoffhaltige Gruppen abgebaut als neue durch Rekombination nach der Behandlung im Plasma mit Sauerstoff aus der Atmosphäre gebildet werden. Dadurch sinkt das gemessene O/C-Verhältnis.

Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma ist schon bei der geringsten MW-Leistung von 120 W ein deutlicher Abfall des O/C-Verhältnisses zu verzeichnen, der vermutlich auf die Bildung von Plasmapolymer wie auch bei der Behandlung des PET-Folienmaterials zurückgeführt werden kann (Abb. 63). Dabei verdeckt gebildetes Plasmapolymer das PET und damit die Estergruppen. Im Anschluss an die Exposition im Plasma reagieren Radikale im Plasmapolymer mit Luftsauerstoff und ergeben ein messbares O/C-Verhältnis. Daneben ist es ebenfalls möglich, dass gebildete Radikale mit Wasserstoff abgesättigt werden und so ebenfalls das O/C-Verhältnis senken.

Weiteren Aufschluss auf die Art der sauerstoffhaltigen Gruppen können die hoch aufgelösten O 1s Sauerstoffspektren der XPS liefern, die in Abb. 71 und Abb. 72 als Anteil hydroxylich bzw. carboxylich gebundenen Sauerstoffs an der Oberfläche zu sehen sind.

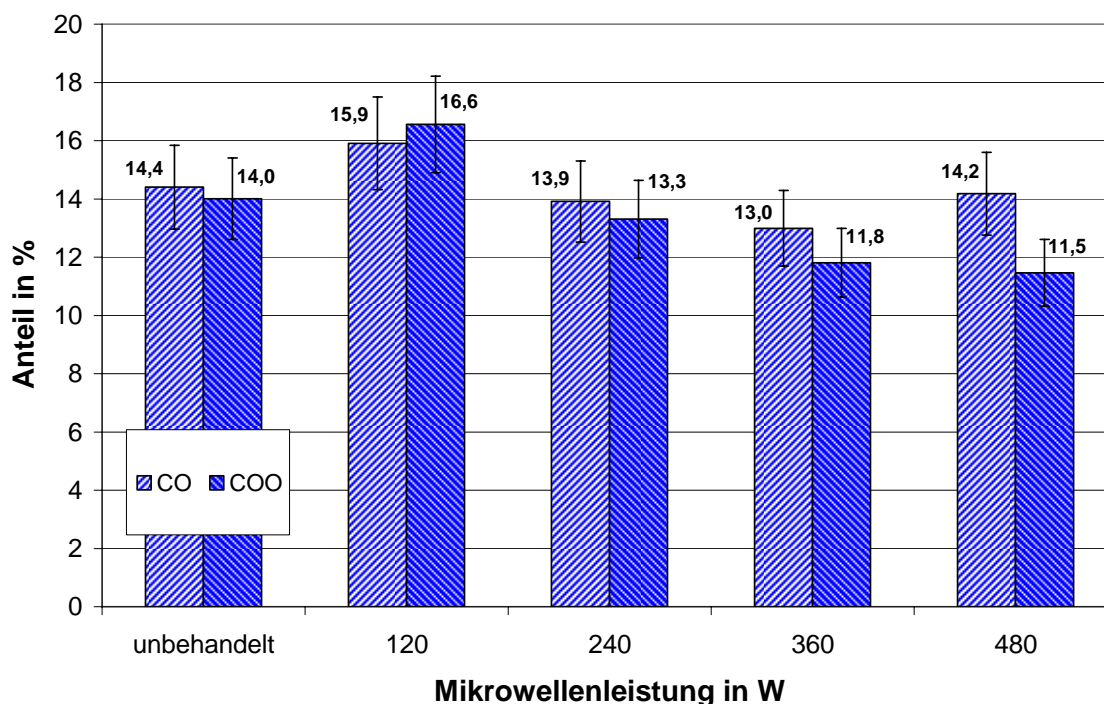


Abb. 71: Anteil der Hydroxyl- (C-OH) und der Carboxyl-(O-C=O)-Gruppen in der Oberfläche am Gesamt-Sauerstoffgehalt von im Ar-Plasma behandelten PET-Geweben in Abhängigkeit von der eingetragenen Leistung (Druck: 15 Pa, Flussrate: 15 sccm Ar, Abstand der Proben von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer: 60 s)



In Abb. 71 ist zu erkennen, dass in einem MW-Leistungsbereich von 120 bis 360 W wie auch beim unbehandelten Material gleiche Anteile an hydroxylich- und carboxylisch gebundenen Sauerstoff vorliegen. Das unbehandelte Material kommt mit einem Anteil von 14,4 und 14,0 % dem theoretischen Wert von 12,25 % nahe.

Erst bei einer MW-Leistung von 480 W sinkt der Anteil an carboxylisch gebundenen Sauerstoff mit 11,5 % deutlich unter den des hydroxylich gebundenen Anteils von 14,2 %. Bei einer MW-Leistung von 240 bzw. 360 W liegen die Anteile der Sauerstoffspezies mit 11,8 bis 13,9 % im Bereich der Anteile im Ausgangsmaterial. Bei der geringsten untersuchten Leistung von 120 W ist ein geringfügiger Anstieg beider Sauerstoffspezies auf einen Anteil von 15,9 und 16,6 % zu erkennen.

Dieser Anstieg des Sauerstoffanteils bei einer MW-Leistung von 120 W beider Sauerstoffspezies ist auf eine Absättigung der Radikalstellen im Anschluss an die Behandlung im Plasma mit Sauerstoff aus der Atmosphäre zurückzuführen, ohne dass Decarboxylierung einsetzt. Wird die Leistung auf 240 und 360 W erhöht, sinkt der Gehalt an Carboxyl-Gruppen stärker als der Anteil an Hydroxyl-Gruppen. Bei der höchsten, untersuchten MW-Leistung von 480 W kann deutlicher mehr hydroxylich gebundener Sauerstoff detektiert werden als carboxylisch gebundener. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höheren MW-Leistungen Decarboxylierung einsetzt, welche den Anteil von Hydroxyl- und auch Carboxyl-Gruppen im gleichem Maße herabsetzt. Durch die zuvor beschriebene Absättigung von Radikalen mit Sauerstoff steigt der Anteil an Hydroxyl-Gruppen gegenüber dem Anteil an Carboxyl-Gruppen an.

Bei geringeren Leistungen können dagegen Rekombinationsreaktionen mit Makromolekülen im Vordergrund stehen, die Vernetzungen ausbilden und für eine größere Lagerstabilität der Hydrophilierung verantwortlich sind. Dieser Sachverhalt wird durch den Anstieg der Benetzbarkeit durch die Behandlung im Plasma unterstützt, da auch bei der Behandlung von PET-Folien die Benetzbarkeit des Materials stark zunimmt, obwohl das O/C-Verhältnis der behandelten Proben geringer ist als im Ausgangsmaterial. Dies wird durch den höheren Einfluss der Hydroxyl-Gruppe auf die Benetzbarkeit mit Wasser als den der Estergruppe interpretiert.

In Abb. 72 sind die entsprechenden Ergebnisse der hoch aufgelösten O 1s Spektren der XPS-Analyse für die im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Gewebeprouben zusammengefasst.

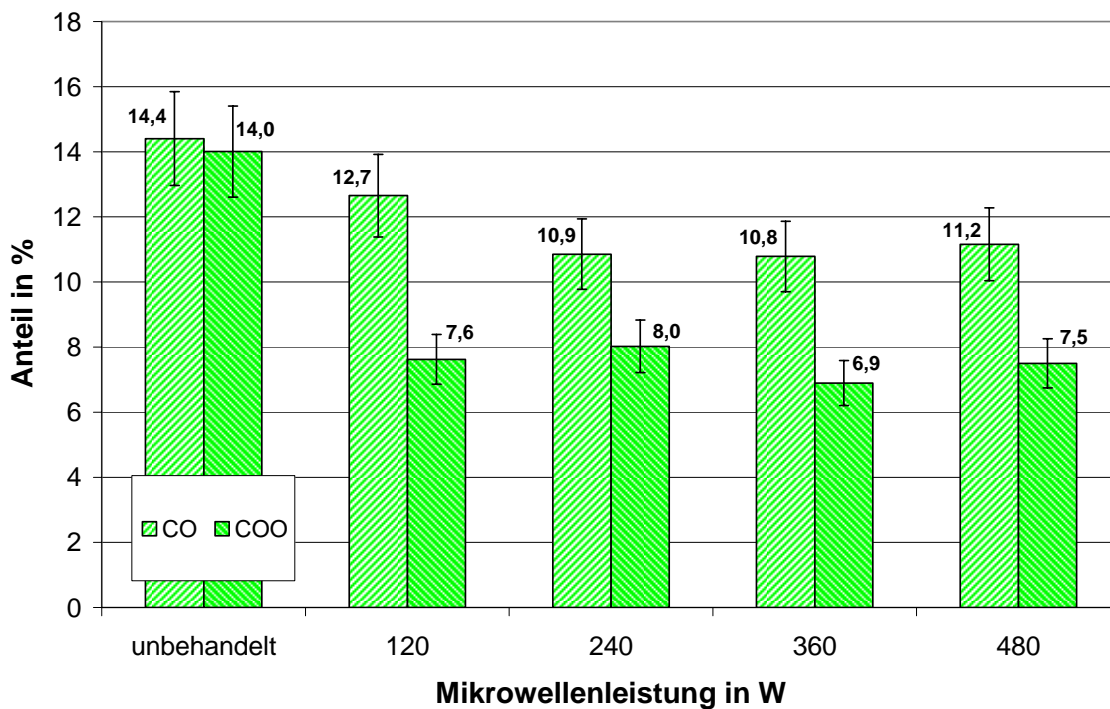


Abb. 72: Mittels O 1s-Spektren ermittelten Anteile an Hydroxyl- (C-OH) und Carboxyl-Gruppen (O-C=O) von im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten PET-Geweben in Abhängigkeit von der MW-Leistung bei einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 10 sccm Ar und 5 sccm CH<sub>4</sub>, einem Abstand von der Plasmaquelle von 6 cm und einer Behandlungsdauer von 60 s

Es ist zu erkennen, dass, wie auch schon bei der Untersuchung des O/C-Verhältnis der Proben festgestellt werden konnte, der Gesamtsauerstoffgehalt sinkt. Dabei sinkt der Anteil des carboxylisch gebundenen Sauerstoffs wesentlich stärker als der des hydroxylich gebundenen. Die Werte für den Anteil an Carboxyl-Gruppen liegen unabhängig von der MW-Leistung bei Werten zwischen 6,9 und 8,0 Atom%. Der Anteil der Hydroxyl-Gruppen sinkt bei einer Leistung von 120 W leicht auf einen Wert von 12,7 Atom% ab, um dann bei Leistungen ab 240 W zwischen einem Wert von 10,8 und 11,2 Atom% zu schwanken.

Die Reduzierung insbesondere der Carboxyl-Gruppen könnte mit einer Decarboxylierung und anschließenden Absättigung der Radikale durch Luftsauerstoff erklärt werden. Allerdings würde das im Widerspruch zu den Untersuchungen der im Ar-Plasma behandelten PET-Gewebe stehen, die einen wesentlich höheren Anteil von 11,5 bis 16,6 Atom% an Carboxyl-Gruppen (Abb. 71) und damit eine geringere Decarboxylierung im Plasma zeigen. Da Ätzprozesse bei beiden Prozessgasen vergleichbar sein, oder sogar im Ar-Plasma

verstärkt auftreten sollten, liegt die Vermutung nahe, dass der starke Rückgang an Carboxyl-Gruppen im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma nicht durch Decarboxylierung verursacht wird.

Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma eine Schicht Plasmapolymer abgeschieden wird, welches die Estergruppen abdeckt, so dass diese nicht mehr im ursprünglichen Verhältnis detektiert werden können. Die Carboxyl- und insbesondere die Hydroxyl-Gruppen können demnach auch zum Teil aus Radikalen im Plasmapolymer stammen, welche im Anschluss an die Behandlung im Plasma mit Sauerstoff aus der Atmosphäre reagieren.

Die unveränderte Benetzbarkeit des bei einer MW-Leistung von 120 und 240 W behandelten PET-Gewebes lässt ebenfalls den Schluss zu, dass sich bei dieser Leistung bevorzugt Plasmapolymer abscheidet.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Elementzusammensetzung mit XPS der im Plasma behandelten Gewebeoberfläche zeigt, dass die im Plasma stattfindenden Reaktionen je nach Leistungseintrag einen unterschiedlich hohen Anteil an den verschiedenen Sauerstoffspezies bewirken. Im Ar-Plasma überwiegt nach diesen Untersuchungen bei geringen Leistungen von 120 W die Aktivierung der Oberfläche unter Generierung von zusätzlichen Hydroxy-Gruppen. Wird die MW-Leistung erhöht, liegt der Schwerpunkt der Wechselwirkungen im Plasma auf Ätzprozessen, die sich in einer vermehrten Abnahme der Carboxyl-Gruppen äußern.

Die Ergebnisse machen es wahrscheinlich, dass im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma Polymerisationsprozesse überwiegen und das Plasmapolymer die PET-Oberfläche überdeckt, so dass der Gesamt-Sauerstoffgehalt der Oberfläche absinkt. Der Anteil des hydroxylisch gebundenen Sauerstoffs steigt gegenüber dem carboxylisch gebundenen durch Reaktion von Radikalen im Anschluss an die Plasmabehandlung mit Sauerstoff aus der Atmosphäre an. Im Vergleich zu den analogen Untersuchungen an PET-Folien wird deutlich, dass trotz vergleichbarer Tendenzen auf Grund der größeren Oberfläche der Gewebeproben die ermittelten Effekte viel stärker ausgeprägt sind.

Im Folgenden wird untersucht, ob sich auch die gasförmigen Reaktionsprodukte bei der Behandlung von Geweben im Vergleich zur Behandlung von Folien in höheren Konzentrationen nachweisen lassen.

### 3.3.3 Restgasuntersuchungen während der Behandlung von PET-Geweben

Neben den Untersuchungen der Substrate ist die Auswertung der Restgas-Massenspektren notwendig, um die abstrahierten Atome oder Moleküle nachzuweisen. Die Restgasspektren werden analog zu den Untersuchungen zur PP- und PET-Folie während der Behandlung des PET-Gewebes im Plasma aufgenommen.

Das in Abb. 73 dargestellte Restgas-Massenspektrum zeigt das Restgas einer Behandlung im Ar-Plasma unter Verwendung des zentralen Parametersatzes (MW-Leistung: 240 W, Druck: 15 Pa, Flusstrate: 15 sccm Ar, Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm)

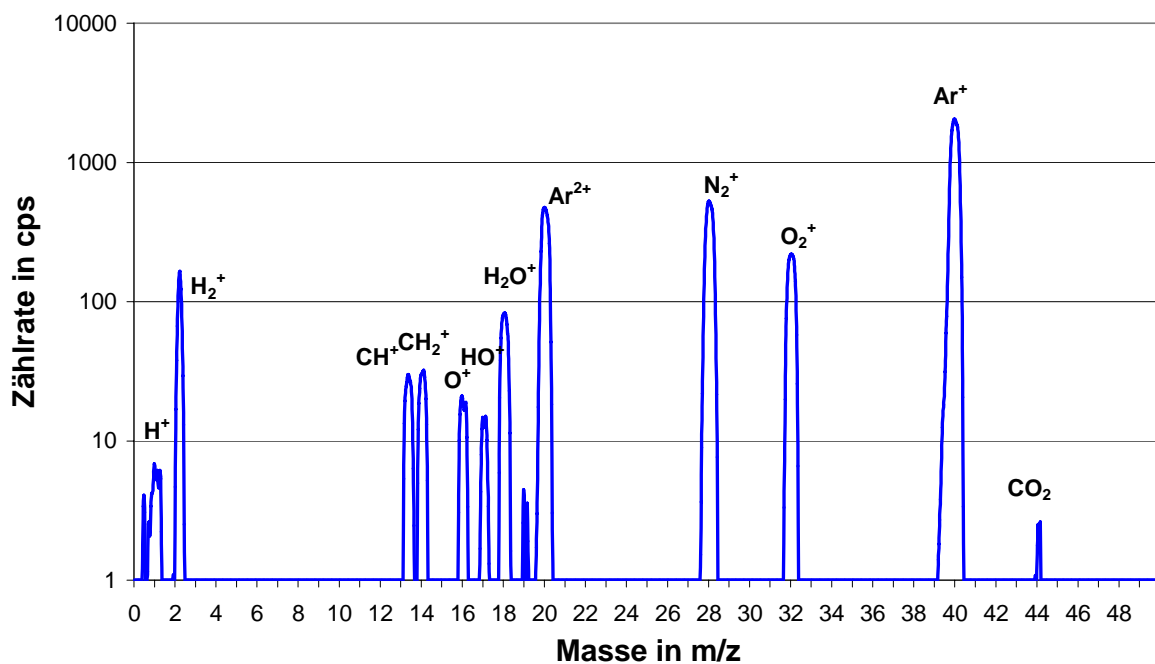


Abb. 73: Restgasmassenspektrum während der Behandlung von PET-Geweben im Ar-Plasma bei einer Leistung von 240 W, einem Druck von 15 Pa, einer Flussrate von 15 sccm Ar und einem Abstand der Probe von der Plasmaquelle von 6 cm

Neben den Signalen von Umgebungsluft (N<sub>2</sub>: 28 m/z; O<sub>2</sub>: 16 m/z; 32 m/z) und Wasser liegen die verschiedenen Ar-Spezies, aus der Substratoberfläche abstrahierte Wasserstoff und ein zusätzliches Signal mit m/z = 17, das OH<sup>+</sup>-Ionen zuzuordnen ist und entweder aus der PET-Oberfläche oder der Wasserverunreinigung stammt, vor. Als Kohlenstoffspezies wird CH<sup>+</sup> mit einem Masse/Ladungsverhältnis von 13 m/z detektiert, zudem ist ein CH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion mit einem

Masse/Ladungsverhältnis von 14 m/z möglich, welches aber nicht von  $N_2^{2+}$  bzw.  $N^+$  unterschieden werden kann. Diese Spezies können durch die weitere Fragmentierung der Ethyl-Gruppe entstehen (Abb. 61). Zusätzlich wird  $CO_2$  mit einem Masse/Ladungsverhältnis von 44 m/z nachgewiesen.

Die Anwesenheit von  $CO_2$  neben Wasserstoff im Restgas der Behandlung von PET-Gewebe im Ar-Plasma beweist den in Abb. 61 postulierten Reaktionsmechanismus der Decarboxylierung. Daneben sind Kohlenwasserstoff-Fragmente zu erkennen, welche ebenfalls den postulierten Reaktionsmechanismus wahrscheinlich machen.

Diese Fragmente konnten während der Behandlung der PET-Folie vermutlich wegen ihrer geringen Intensität nicht detektiert werden. Bei der Behandlung von Gewebeproben ist im Vergleich zur Folie mehr Oberfläche mit dem Plasma in Kontakt, so dass die Reaktionsprodukte in höheren Konzentrationen vorkommen und im Restgas-Massenspektrometer nachweisbar werden.

Zur quantitativen Auswertung der gasförmigen Reaktionsprodukte wird, da das  $CO_2$ -Signal für eine quantitative Auswertung zu gering ist, das Wasserstoffsignal heran gezogen, da hier die größten Unterschiede in Bezug auf die Zählrate feststellbar sind und die Vergleichbarkeit mit den vorangegangenen Untersuchungen gegeben ist. Aus den Zählraten wird der Anteil an Wasserstoff im Restgas errechnet und in Abb. 74 gegen die eingekoppelten MW-Leistung aufgetragen.

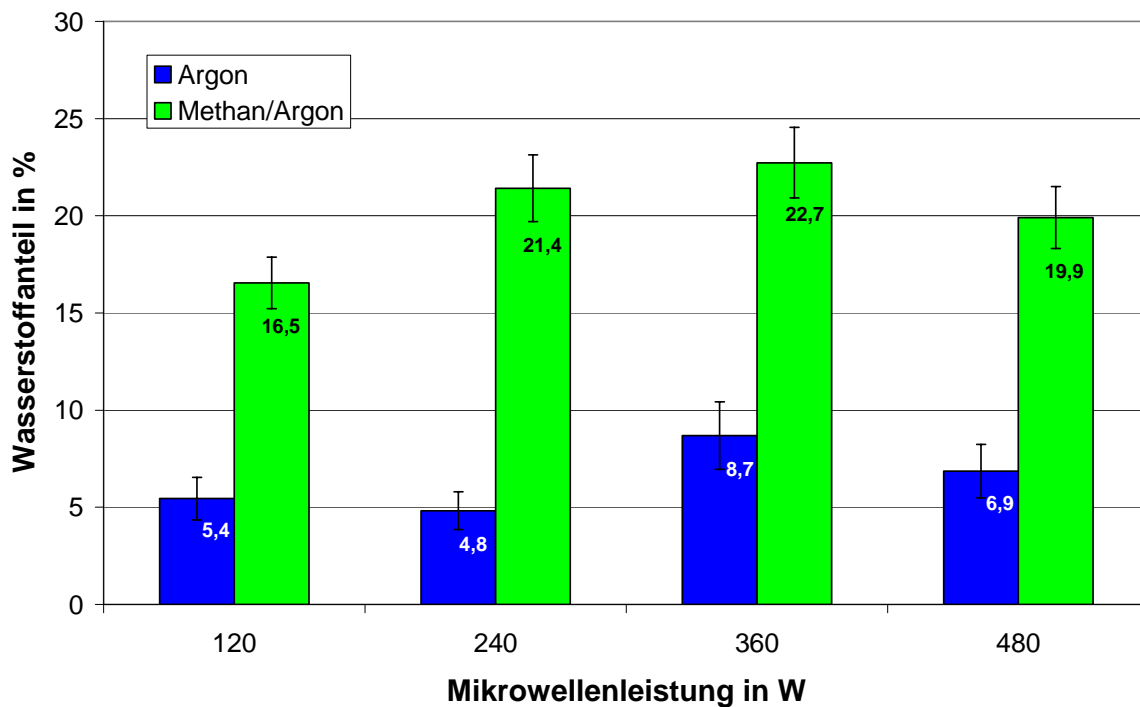


Abb. 74: Mittels Restgas-Massenspektrometrie ermittelter Wasserstoffanteil des Restgases während der Behandlung von PET-Gewebe im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit von der eingekoppelten MW-Leistung (Druck: 15 Pa, Flussrate: 15 sccm Ar bzw. 10 sccm Ar und 5 sccm CH<sub>4</sub>, Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm)

Abb. 74 zeigt den Wasserstoffanteil des Restgases bei der Behandlung von PET-Gewebe im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma in Abhängigkeit von der eingekoppelten Leistung. Durch die Fragmentierung des Methans im Plasma ist der Wasserstoffgehalt des Restgases bei der Behandlung im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma wesentlich höher als der bei entsprechender Behandlung im Ar-Plasma. Im Ar-Plasma kann bei der Behandlung von PET-Geweben mit zunehmender Leistung mehr Wasserstoff aus der PET-Oberfläche abstrahiert werden als bei geringeren. Der höchste Wasserstoffanteil wird mit 8,7 und 6,9 % bei einer MW-Leistung von 360 bzw. 480 W festgestellt, während bei einer Leistung von 120 bzw. 240 W nur 5,4 bzw. 4,8 % Wasserstoffanteil im Restgas detektiert werden kann.

Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma steigt der Wasserstoffgehalt von einem Wert von 16,5 % bei einer Leistung von 120 W bis zu einer Leistung von 360 W auf einen Anteil von 22,7 % an, der auch bei weiterer Steigerung der MW-Leistung auf 480 W nicht weiter ansteigt, sondern mit einem Anteil von 19,9 % innerhalb des Fehlers konstant bleibt.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Untersuchungen an PET-Folien (Abb. 67) wird für beide Prozessgase im Plasma ein mit dem Leistungseintrag steigender Wasserstoffgehalt des Restgases festgestellt, der bei der Behandlung im Ar-Plasma besonders deutlich zu erkennen ist. Daraus ist eine verstärkte Wasserstoffabstraktion aus der PET-Gewebeoberfläche mit zunehmender MW-Leistung zu schließen. Dass dieser Effekt bei der Gewebeprobe stärker ausgeprägt ist als bei der Folienprobe, kann darauf zurückgeführt werden, dass eine Gewebeprobe mehr Oberfläche aufweist als eine Folienprobe, so dass Effekte, die auf Wechselwirkungen der Oberfläche mit dem Plasma zurückzuführen sind, deutlicher hervortreten.

Bei der Behandlung der PET-Gewebe kann mit steigender MW-Leistung ein Anstieg des Wasserstoffanteils im Restgas festgestellt werden. Aus diesem Grund kann mit zunehmender MW-Leistung im Ar-Plasma ein Anstieg der Wasserstoffabstraktion aus der PET-Oberfläche des Gewebes und damit eine Zunahme der Radikalbildung im Ar-Plasma angenommen werden. Im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma kann eine Zunahme des Wasserstoffanteils ebenfalls auf eine verstärkte der Fragmentierung des Methans zurückgeführt werden, so dass keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Bei einer MW-Leistung von 480 W nimmt sowohl im Ar- als auch im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma der Wasserstoffanteil im Restgas wieder ab. Diese Abnahme kann durch eine Absättigung der im PET entstandenen Radikale, welche durch Kettenspaltung entstehen können, durch Wasserstoff hervorgerufen werden.

Das PET-Gewebe zeigt ebenso wie die PET-Folie eine höhere Hydrophilie als das unbehandelten Material trotz Rückgang des O/C-Verhältnisses. Dies kann auf eine Radikalbildung unter Wasserstoff-Abstraktion und eine Decarboxilierung der Estergruppe zurückgeführt werden, wodurch neben aliphatischen Radikalen auch Phenyl-Radikale für Folgereaktionen zur Verfügung stehen. Diese können mit im Prozess entstehenden Wasserstoff abgesättigt werden, oder nach der Behandlung im Plasma mit Sauerstoff aus der Atmosphäre zu Hydroxyl-Gruppen reagieren.

Die Analyse des Restgases ist eine Möglichkeit, Plasmaprozesse zu untersuchen ohne diese durch Veränderung z. B. der Geometrie der Reaktionskammer zu stören, da die Gase durch eine Leitung in das Restgas-Massenspektrometer überführt werden. Dies ist gerade bei der Analytik von Gasen, welche in Feststoffe diffundieren können, wie Wasserstoff, mit großem analytischen Fehler behaftet. Neben der massenspektrometrischen Analyse des Restgases ist

es möglich, ein Massenspektrometer wie den Plasmamonitor in den Reaktionsraum einzuführen und damit direkt aus dem Plasma Moleküle und Atome zu detektieren. Dabei wird zwar die Geometrie der Prozesskammer verändert, aber die Gase im Plasma können direkt detektiert werden. Da aber die Versuchsführung mit Substrat in der Reaktionskammer anders gestaltet werden muss, bieten sich Untersuchungen des Plasmas ohne Wechselwirkungen mit einem Substrat an.

### **3.3.4 Einfluss der eingespeisten MW-Leistung auf die Zusammensetzung des CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmas in Abwesenheit eines Polymers**

Nachdem Effekte am Substrat und die Wasserstoffentwicklung während einer Behandlung im Ar- wie auch im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma untersucht wurde, soll nun am Beispiel der Variation der eingestrahlten MW-Leistung die Wasserstoffentwicklung bzw. die Gaszusammensetzung bei einem CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma ohne Substrat im Rezipienten untersucht werden.

Da aus den vorangegangenen Ergebnissen davon ausgegangen werden kann, dass geringe MW-Leistungen die Polymerisation von Methanfragmenten forcieren, wird in diesem Abschnitt die MW-Leistung in einem Bereich zwischen 12 und 168 W in Hinblick auf die Fragmentierung des Methans untersucht.

Die eingebrachte MW-Leistung ist für die Reaktionen im Plasmaprozess sehr entscheidend, da durch sie die Gasmoleküle des Methans unterschiedlich stark fraktioniert werden. Da diese Untersuchung ohne Substrat im Rezipienten durchgeführt wurde, können Emissionen von gasförmigen Reaktionsprodukten des Substrates ausgeschlossen werden, so dass alle Gasbestandteile im Plasma aus dem eingebrachten Prozessgasgemisch aus Methan und Argon stammen.

In Abb. 75 ist das mittels Plasmamonitor erhaltene Massenspektrum des Prozessgasgemischs aufgetragen.



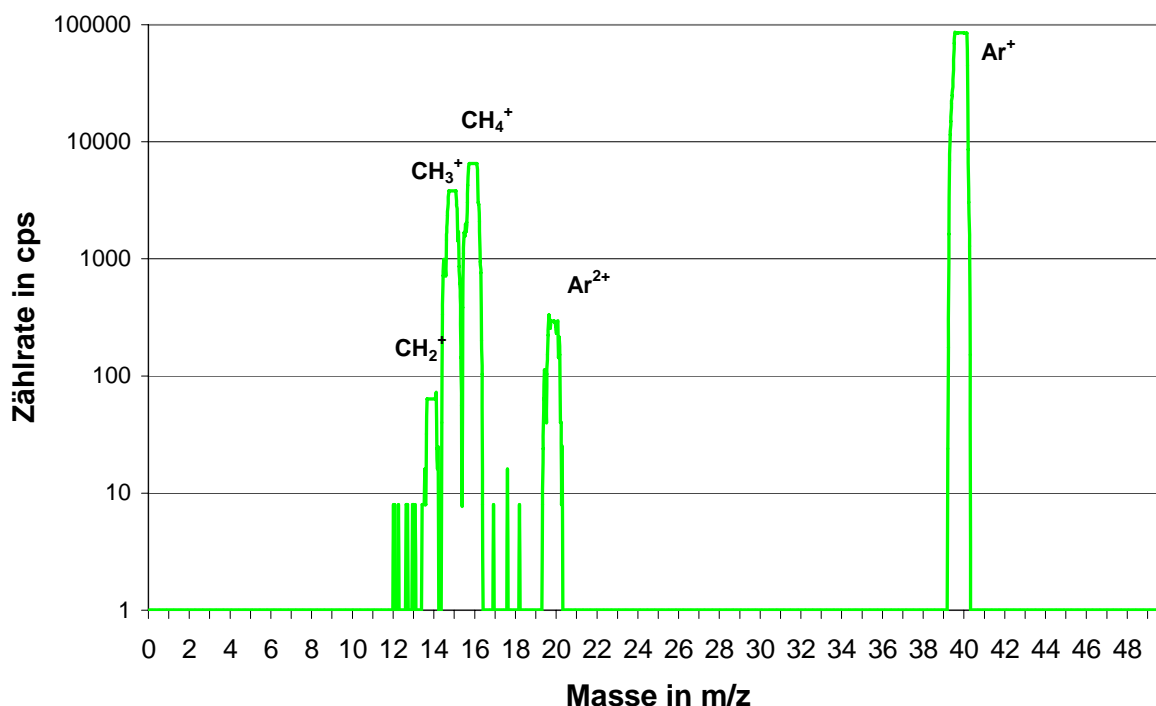


Abb. 75: Mittels Plasmamonitor erhaltenes Neutralgas-Massenspektrum des Prozessgasgemisches des CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmas, bei einem Druck von 15 Pa und einer Flussrate von 10 sccm Ar und 5 sccm CH<sub>4</sub>

Im Massenspektrum sind die ionisierten Moleküle und Atome des Prozessgasgemisches aus Methan und Argon zu sehen. Argon ist wie in den Restgasspektren als einfach und doppelt geladenes Ionen zu sehen. Verunreinigungen durch Atmosphärgase sind hier nicht zu erkennen. Dies kann durch die wesentlich geringeren Wege, welche die Gase zurück legen müssen, um detektiert zu werden, begründet werden. Methan wird als weiteres Gas mit drei Signalen mit 14, 15 und 16 m/z detektiert.

Da Methan bei der Ionisierung im Plasmamonitor wie auch im Plasma fragmentiert wird, kann nicht festgestellt werden, wo die Fragmentierung stattgefunden kann. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur das Signal des Methans mit 16 m/z quantitativ untersucht und aus der Reduzierung dieses Signals auf die Fragmentierung des Methans im Plasma geschlossen.

Es wird die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung des CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmas im Rezipienten von der eingebrachten MW-Leistung untersucht, da bei der Untersuchung des Substrates nicht entschieden werden kann, ob bei geringer Leistung (120 W) mehr fragmentiertes Methan polymerisiert und aus diesem Grund in der Elementzusammensetzung der Oberfläche das

O/C-Verhältnis reduziert wird, oder aber durch Decarboxylierung der Sauerstoffanteil in der PET-Oberfläche geringer wird (Abb. 63).

Die im Plasma gemessenen Gasanteile von Wasserstoff und Methan sind in Abb. 76 in Abhängigkeit von der eingestrahlenen MW-Leistung gegen den Gasanteil aufgetragen und mit dem eingesetzten Prozessgas verglichen, das mit einer Leistung von 0 W angegeben ist.

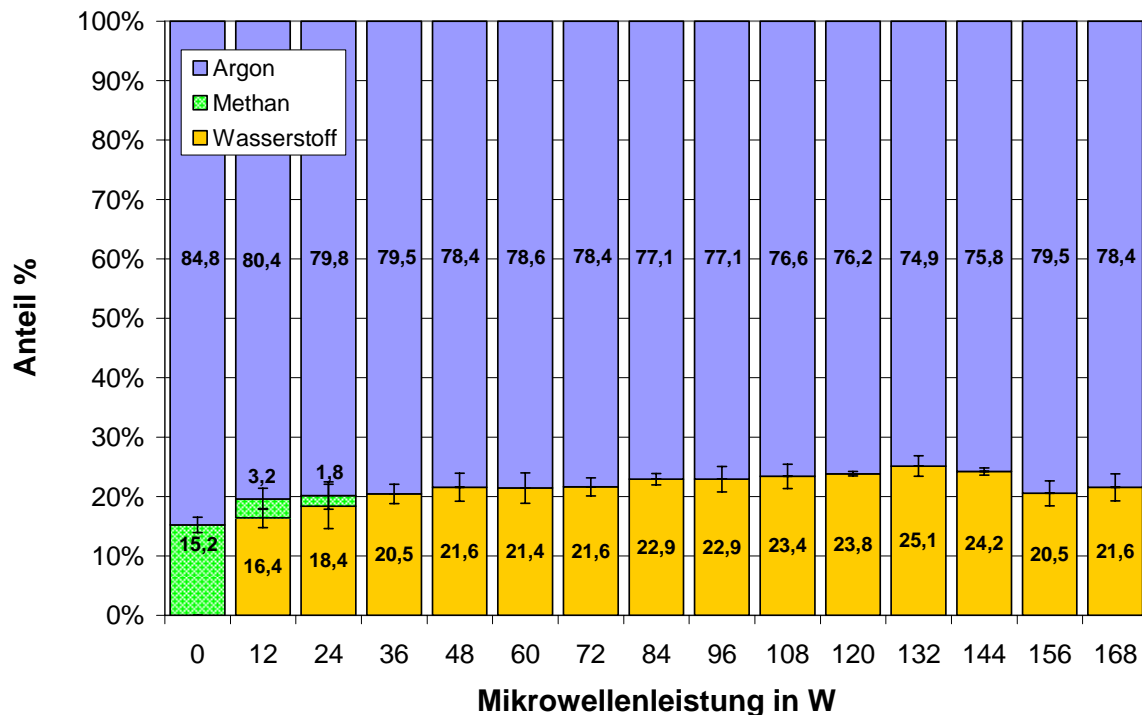


Abb. 76: Korrigierter, prozentualer Anteil des Neutralgas des CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma von H<sub>2</sub> (m/z = 2) und CH<sub>4</sub> (m/z = 16), Anteil Ar bis 100 % bei unterschiedlichen MW-Leistungen ohne Substrat, im Vergleich zur Gasmischung ohne Plasmazündung (0 W) (Prozessdruck: 15 Pa; Flussrate: 5 sccm CH<sub>4</sub>, 10 sccm Ar)

Abb. 76 zeigt die prozentuale Gaszusammensetzung eines CH<sub>4</sub>/Ar-Plasmas bei unterschiedlich hohen eingestrahlenen MW-Leistungen im Vergleich zum nicht angeregtem Prozessgas. Beim reinen Prozessgas kann im Gegensatz zu den weiteren Messungen kein Wasserstoff detektiert werden. Stattdessen wird Methan mit der Masse 16 mit einem Anteil von 13,4 % neben Ar (M = 40) mit einem Anteil von 84,8 % gefunden. Bei der geringsten möglichen MW-Leistung von 12 Watt, bei der das Plasma gezündet werden konnte, sinkt der Anteil an Methan im Rezipienten auf 3,2 % und der Anteil von Wasserstoff steigt auf 16,4 %. Bei zunehmender Leistung steigt der Anteil an Wasserstoff bis zu einer Leistung von 132 W auf 25,1 % an und sinkt bei weiter zunehmender Leistung wieder ab und zeigt bei einer

Leistung von 156 W die geringste Wasserstoffkonzentration von 20,5 %, und bleibt dann innerhalb der Standardabweichung konstant.

Bei allen untersuchten MW-Leistungen über 24 W ist außer Argon und Wasserstoff keine weitere neutrale Spezies im Rezipienten zu finden. Daraus kann geschlossen werden, dass das eingesetzte Methan in den ionisierten Zustand überführt und damit nicht mehr detektiert werden kann. Aus dem Anstieg des Wasserstoffanteils kann geschlossen werden, dass das eingesetzte Methan bis zu einer Leistung von 132 W immer weiter fragmentiert wird. Steigt die Leistung weiter, kann es sein, dass der Wasserstoff schon im Plasma ionisiert wird und wie auch das Methan nicht mehr detektiert werden kann, da bei der Messung von Neutralteilchen geladene Spezies die Ionenoptik des Plasmamonitor nicht passieren können (Kapitel 3.1.5.1). Es kann vermutet werden, dass mit steigender Leistung das CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma mehr ionisierte Wasserstoffatome generiert und somit eher die Eigenschaften eines H<sub>2</sub>-Plasmas erreicht, welches einen Ätzabtrag bewirkt. Dies kann aber nur an einem Substrat festgestellt werden.

Im Folgenden soll eine Methode entwickelt werden, mit der das Plasmapolymer direkt nachgewiesen werden kann. Dabei kann die Hydrolyse-Empfindlichkeit des PET in Alkalilauge ausnutzt werden, um Barrierschichten aus Plasmapolymer auf der Oberfläche des PET nachzuweisen.

### **3.3.5 Barrierschicht gegen Natronlauge**

Die Ergebnisse der Untersuchung der Elementzusammensetzung zeigen eine deutliche Veränderung der chemischen Zusammensetzung der polymeren Oberfläche, die bei der Exposition von PET-Geweben im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma nur mit der Bildung eines Plasmapolymers erklärt werden kann. Dieses Plasmapolymer zeigt einen hohen Vernetzungsgrad und ist chemisch sehr inert. Bei der Behandlung im Ar-Plasma kann eine Vernetzung der Polymerketten bewirkt werden, die ebenfalls zu einer höheren Stabilität führt, wobei ein Teil der Estergruppen, welche durch Alkali angegriffen werden können, durch Decarboxylierung entfernt wurden. Im Folgenden soll untersucht werden, ob diese Schichten auf den Oberflächen eine Barrierschicht ausbilden, die einen nachweisbaren Schutz gegen Natronlauge zeigen. Das Ziel ist es, über gravimetrische Bestimmung des Masseverlustes bei

alkalischer Exposition Hinweise auf eine chemische Stabilisierung des PET-Gewebes zu erhalten.

Durch systematische Variation der Konzentration an Natronlauge und Behandlungsdauer in wässriger NaOH wird die Hydrolysebedingung zunächst am Beispiel einer Probe ermittelt, die im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma (Prozessparameter: MW-Leistung: 240 W, Druck: 15 Pa, Flussrate: 10 sccm Ar, 5 sccm CH<sub>4</sub>, Abstand von der Plasmaquelle: 6 cm) behandelt wurde. Es wird diese Probe gewählt, da hierbei davon ausgegangen werden kann, dass eine Barriere bildende Plasmapolymerschicht auf der Oberfläche ausgebildet wird. Die Hydrolysebedingungen sollen so gewählt werden, dass eine hinreichende Differenzierung zwischen dem unbehandelten und dem im Plasma behandelten PET-Gewebe möglich ist.

In Abb. 77 ist der Masseverlust der hydrolysierten PET-Gewebeproben gegen die Expositionsdauer in 25 %iger Alkali aufgetragen.

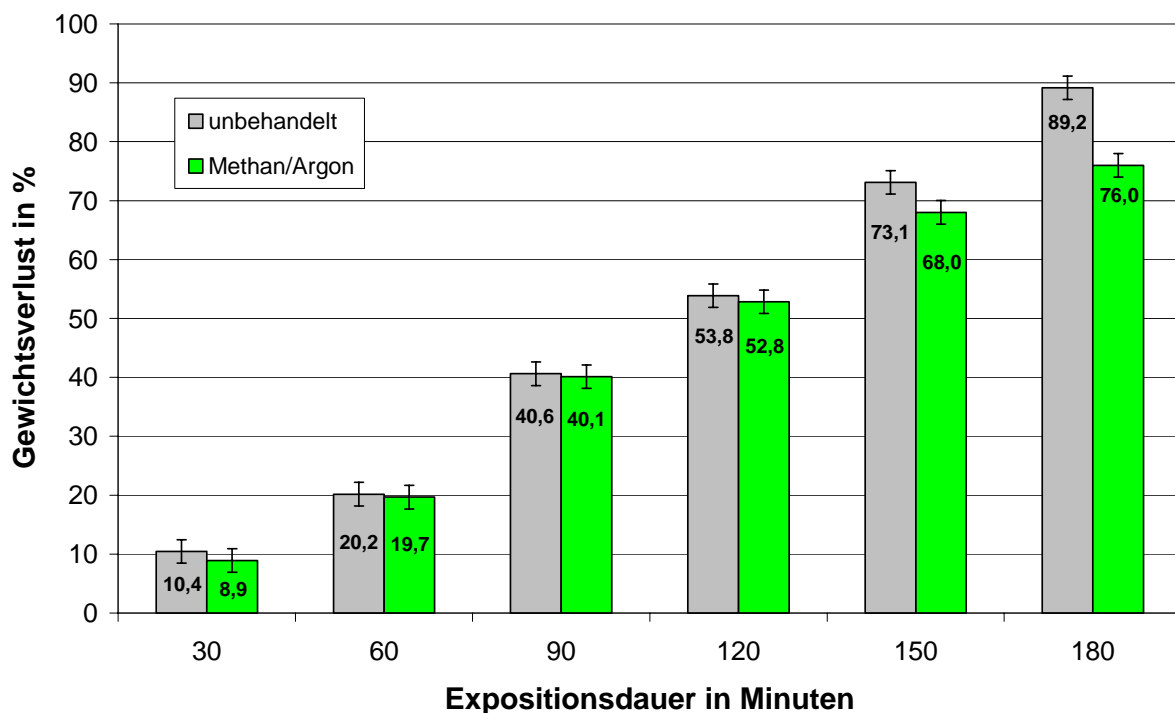


Abb. 77: Prozentualer Gewichtsverlust der im CH<sub>4</sub>-Plasma (MW-Leistung: 240 W, Druck: 15 Pa, Flussrate: 5 sccm CH<sub>4</sub> und 10 sccm Ar, Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer: 60 s) behandelten Gewebeproben im Vergleich zum unbehandelten Material bei einer NaOH-Konzentration von 25 % bei 60°C in Abhängigkeit von der Expositionsdauer

Die in Abb. 77 dargestellten Ergebnissen zeigen, dass der Gewichtsverlust bei beiden Proben mit zunehmender Exposition gegenüber Natronlauge zunimmt. Bis zu einer Ätzdauer von 120 Minuten ist kein signifikanter Unterschied zwischen unbehandeltem und im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma behandelten Material festzustellen. Erst ab einer Expositionszeit von 150 Minuten zeigt sich mit 73,1 bzw. 68,0 % ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Proben. Die Differenz wird mit weiterer Exposition größer. Allerdings wird ab einem Gewichtsverlust von etwa 50 % das Gewebe so spröde, dass es beim Auswaschen der Natronlauge leicht zerfällt und die anschließende gravimetrische Bestimmung ungenau ist.

Der generell geringe Unterschied zwischen dem unbehandelten und dem im Plasma behandelten Material könnte daran liegen, dass die Laugenkonzentration mit 25 % zu hoch ist, so dass das Plasmpolymer von der Lösung durchdrungen wird und eine Hydrolyse unabhängig vom Vorhandensein einer Barrierschicht eintritt.

Aus diesem Grund wird eine weitere Versuchsreihe mit 20 %iger Natronlauge durchgeführt, welche evtl. eine differenziertere Auswertung zulässt. Die ermittelten Ergebnisse sind in Abb. 78 analog zu denen mit 25 %iger Natronlauge aufgetragen.

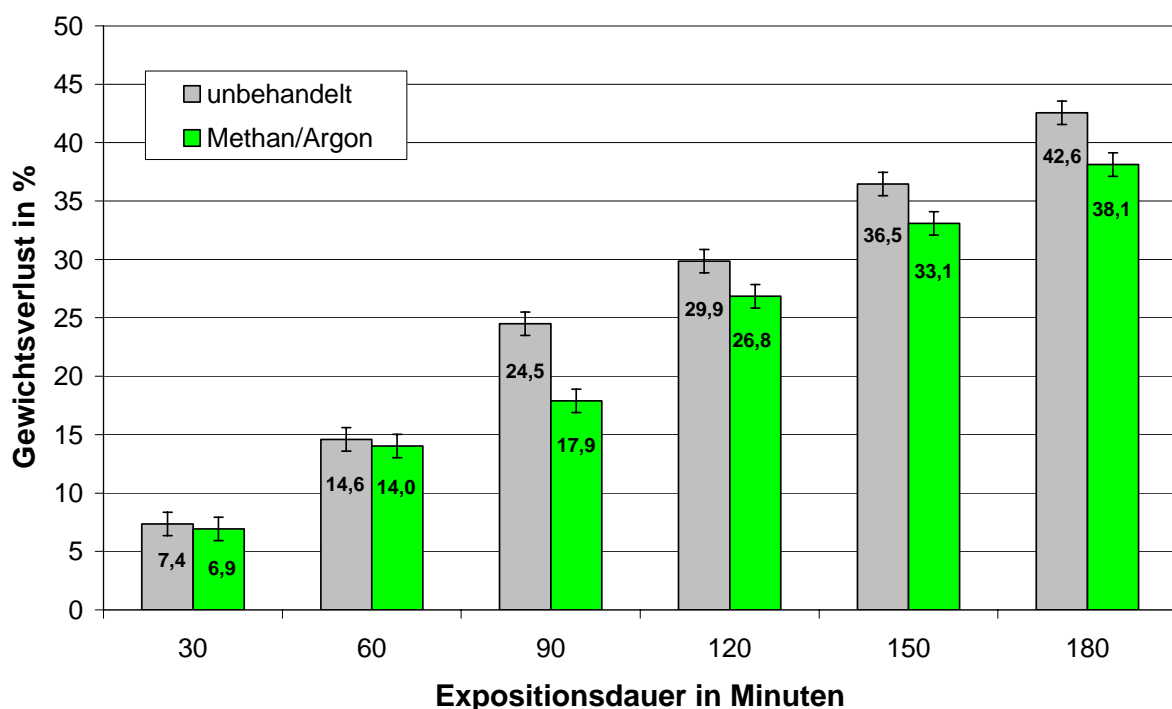


Abb. 78: Gewichtsverlust des unbehandelten und im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma mit dem zentralen Parametersatz behandelten PET-Gewebes bei Exposition in 20 %iger NaOH bei  $60^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Expositionsdauer

Abb. 78 zeigt den Gewichtsverlust der in 20 %iger Natronlauge hydrolysierten Gewebeproben. Hierbei ist zu erkennen, dass der Gewichtsverlust bis zu einer Dauer von 60 Minuten beim unbehandelten und beim im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Plasma behandelten Material etwa gleich stark ist. Bei einer Ätzdauer von 90 Minuten ergeben sich die größten Unterschiede von 6,6 % Gewichtsverlust. Bei weiterer Ätzdauer nimmt der Gewichtsverlust beider Proben weiter zu, allerdings wird der Unterschied zwischen dem unbehandelten und dem im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  behandelten Material mit 3,1 bis 4,5 % wieder etwas geringer.

Aus den in Abb. 77 und Abb. 78 dargestellten Ergebnissen wird deutlich, dass bei einer Ätzung mit 20 %iger NaOH-Lösung im Vergleich zu der entsprechenden Behandlung in 25 %iger Lösung der Gewichtsverlust insgesamt erwartungsgemäß geringer ist. Im Gegensatz zur Hydrolyse mit 25 %iger NaOH sind bei einer Hydrolyse mit 20 %iger NaOH die Unterschiede zwischen den beiden hydrolysierten Proben bereits bei kürzeren Expositionszeiten deutlicher ausgeprägt. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass das Gewebe weniger als 50 % seines Gewichtes verliert und damit seine Festigkeit behält und somit auch problemlos nach Exposition in Alkali ohne Verluste gewaschen werden kann. Die weiterführenden Untersuchungen werden bei einer Behandlungszeit von 90 min durchgeführt, da bei dieser Expositionsdauer die Gewichtsunterschiede am deutlichsten ausfallen, um eine Untersuchung so differenziert wie möglich feststellen zu können.

Abb. 79 zeigt den entsprechend ermittelten Gewichtsverlust nach Behandlung im  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ - bzw. Ar-Plasma in Abhängigkeit von der Behandlungsleistung.

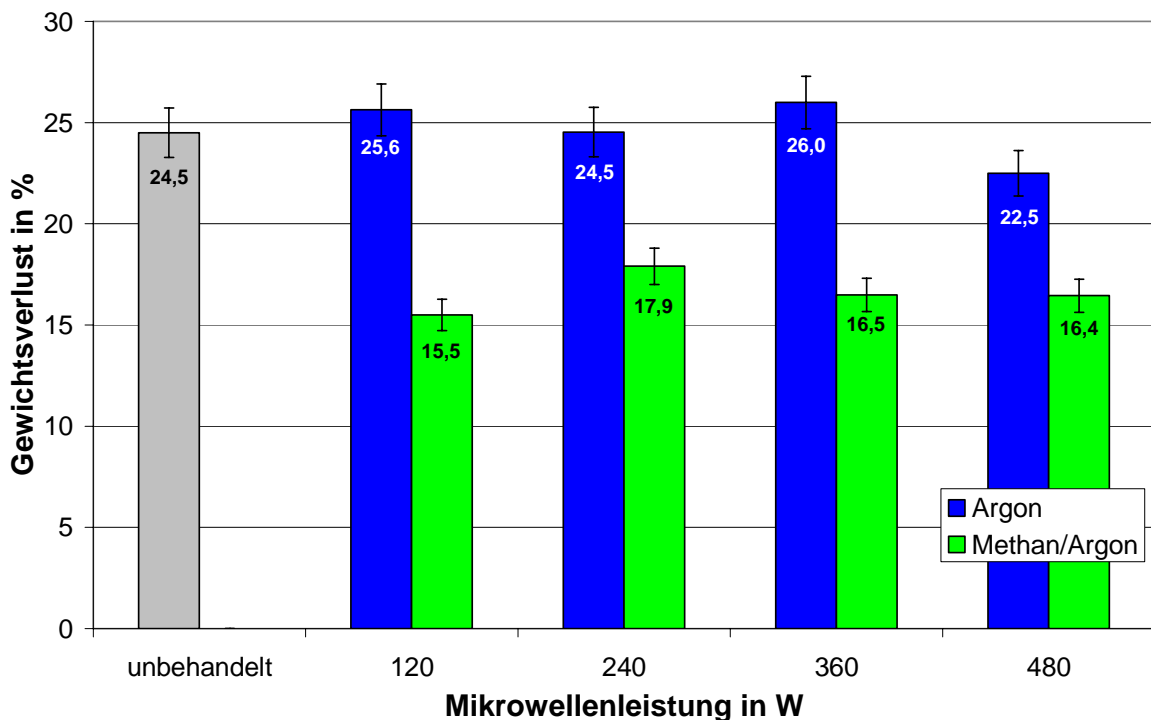


Abb. 79: Gewichtsverlust der bei verschiedenen MW-Leistungen im Ar- bzw. CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma (Druck: 15 Pa, Flussrate: 15 sccm Ar bzw. 10 sccm Ar und 5 sccm CH<sub>4</sub>, Abstand der Probe von der Plasmaquelle: 6 cm, Behandlungsdauer: 60 s) behandelten PET-Gewebe bei Exposition in 20%iger NaOH über einen Zeitraum von 90 min bei 60°C

Der für die im Ar-Plasma behandelten Proben ermittelte Gewichtsverlust bei MW-Leistungen bis 360 W liegt mit Werten zwischen 24,5 und 26,0 % in der Größenordnung des für das Referenzmaterial bestimmten Wertes von 24,5 %. Die mit einer Leistung von 480 W im Ar-Plasma behandelte Probe zeigt eine geringfügige Verringerung des Gewichtverlustes mit einem Wert von 22,5 %. Im Gegensatz dazu werden bei den im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Proben unabhängig von der MW-Leistung nur geringfügige Gewichtsverluste zwischen 15,5 und 17,9 % bestimmt, wobei bei einer Leistung von 120 W der geringste Gewichtsverlust mit 15,5 % festgestellt wird.

Demnach führt die Behandlung im Ar-Plasma bei MW-Leistungen zwischen 120 und 360 W zu keiner verbesserten chemischen Stabilität des PET gegenüber alkalischer Hydrolyse. Außer bei der mit 480 W behandelten Probe bei der eine geringfügige Resistenz festzustellen ist. Dies lässt auf eine schwache Diffusionsbarriere auf der Oberfläche der PET-Fasern im Gewebe schließen, die nach dem Reaktionsmechanismus (Abb. 61) auf eine verstärkte Decarboxylierung bei hohen MW-Leistungen vermuten lässt, welche die

hydrolyseempfindliche Estergruppe aus der PET-Oberfläche entfernt und somit das Polymer im Bulk gegen Hydrolyse schützt.

Die im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Proben zeigen eine wesentlich größere Resistenz gegen Alkali als die im Ar-Plasma behandelten. Dies kann auf das Abscheiden von Plasmapolymers zurückgeführt werden. Bei der im Ar-Plasma behandelten Probe, welche nur durch Decarboxylierung einen Hydrolyseschutz aufbauen kann, ist der Gewichtsverlust bei der im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma behandelten Probe um 10 % wesentlich geringer. Dieser stark erhöhte Schutz kann nur durch eine andersartige Barriere wie ein Plasmapolymers aufgebaut werden. Dabei scheint die effektivste Barriere bei einer Leistung von 120 W aufgebaut zu werden. Man kann aus diesem Grund davon ausgehen, dass bei dieser Leistung die Fragmentierung des Methans ausreichend für eine Plasmapolymersation ist und die Ätzprozesse am geringsten ausgeprägt sind. Bei Leistungen ab 240 W scheint der Polymerisations- dem Ätzprozess überlegen, allerdings nicht in dem Maße wie bei einer MW-Leistung von 120 W.

Die im Ar-Plasma bei 480 W behandelte Probe, welche die beste Barriere gegen Alkali zeigt, zeigt bei der Untersuchung der Benetzbarkeit, zwar eine bessere Benetzbarkeit, aber einen starken Rückgang der Hydrophilierung innerhalb der ersten 15 Tage nach der Behandlung, was für eine starke Fragmentierung der Ketten spricht (Abb. 68). Eine Vernetzung der Kettenfragmente findet demnach nicht statt. Da aber die Oberfläche eine gute Barriere gegen Alkali ist, scheint die Fragmentierung mit der postulierten Decarboxylierung einherzugehen, die durch den Rückgang des O/C-Verhältnisses bewiesen werden kann (Abb. 70).

Die im CH<sub>4</sub>/Ar-Plasma generierte Barrierschicht scheint unabhängig von der MW-Leistung zu sein. Bei einer Leistung von 120 W ist die beste Barrierewirkung zu beobachten. Im Vergleich mit der Bestimmung der Benetzbarkeit ist dabei festzustellen, dass sich die Benetzbarkeit des bei einer Leistung von 120 W behandelten Materials nicht von der des unbehandelten unterscheidet (Abb. 69). Dagegen nimmt das O/C-Verhältnis stark ab, was für einen verstärkten Aufbau einer Plasmapolymersschicht spricht (Abb. 70). Bei den mit höheren Leistungen behandelten PET-Gewebeproben ist ebenfalls eine deutliche Barrierewirkung gegen Alkali festzustellen, dabei ist mit zunehmender Leistung ebenfalls eine zunehmende Fragmentierung festzustellen, die sich in einer Reduzierung der Benetzbarkeit des Gewebes innerhalb von 15 Tagen insbesondere nach der Behandlung mit 480 W äußert.



## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 *Verwendete Materialien, Gase und Chemikalien*

Die verwendeten PP-Folien der Fa. Hackbart mit einer Stärke von 10 bis 12  $\mu\text{m}$  und das PET-Gewebe der Fa. Verseidag mit einem Flächengewicht von 80  $\text{g/m}^2$  wurden vor der Behandlung im Plasma 4 h in einem Soxhlet-Extraktor mit einem Ethanol/Hexan-Gemisch 20/80 Vol-% extrahiert und anschließend an der Luft getrocknet.

Argon mit der Reinheit 6.0 und Methan mit der Reinheit 5.3 wurde von der Fa. Linde bezogen.

Die Lösemittel Ethanol und Hexan sowie Natriumhydroxid wurden von der Fa. Riedel-de-Haën bzw. Fluka bezogen.

### 4.2 *Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage*

Die plasmagestützte Oberflächenmodifizierung von PP und PET wurde in einer am DWI entwickelten Plasmaanlage (Abb. 80)<sup>122</sup> (Anregungsfrequenz: 2,45 GHz; MW-Leistung maximal: 1200 W; Energieeintrag im Pulsbetrieb) durchgeführt. Ein Quarzfenster, durch das die MW-Leistung eingekoppelt wird, befindet sich in der Seitenwand des Rezipienten, so dass die an einem Drehteller senkrecht befestigten Proben wiederholt an der Mikrowellenquelle vorbeigeführt werden. Der verwendete Standardparametersatz setzt sich für den Fall, dass keine weiteren Angaben gemacht werden, aus folgenden Einzelparametern zusammen: Behandlungsdruck von 15 Pa, Flussrate von 15 sccm für Argon (bzw. 10 sccm Argon und 5 sccm Methan), Abstand der Probe zur Plasmaquelle von 6 cm und MW-Leistung von 240 W. Die MW-Leistung wurde durch ein Puls/Pause-Verhältnis bei einer Periode von 500  $\mu\text{s}$  zwischen 120 W und 480 W variiert: Für eine Leistung von 120 W wurde ein Puls von 50  $\mu\text{s}$  mit der Leistung von 1200 W und eine Pause von 450  $\mu\text{s}$  verwendet, für 240 W ein Puls von 100  $\mu\text{s}$  und eine Pause von 400  $\mu\text{s}$  usw. Für die Untersuchungen mittels UV-Vis-Spektroskopie wurde bei der Behandlung der Substrate der Druck zwischen 15 Pa und 30 Pa, der Abstand zur Plasmaquelle zwischen 5 cm und 12 cm und die Flussrate für Argon zwischen 10 sccm und 15 sccm variiert.

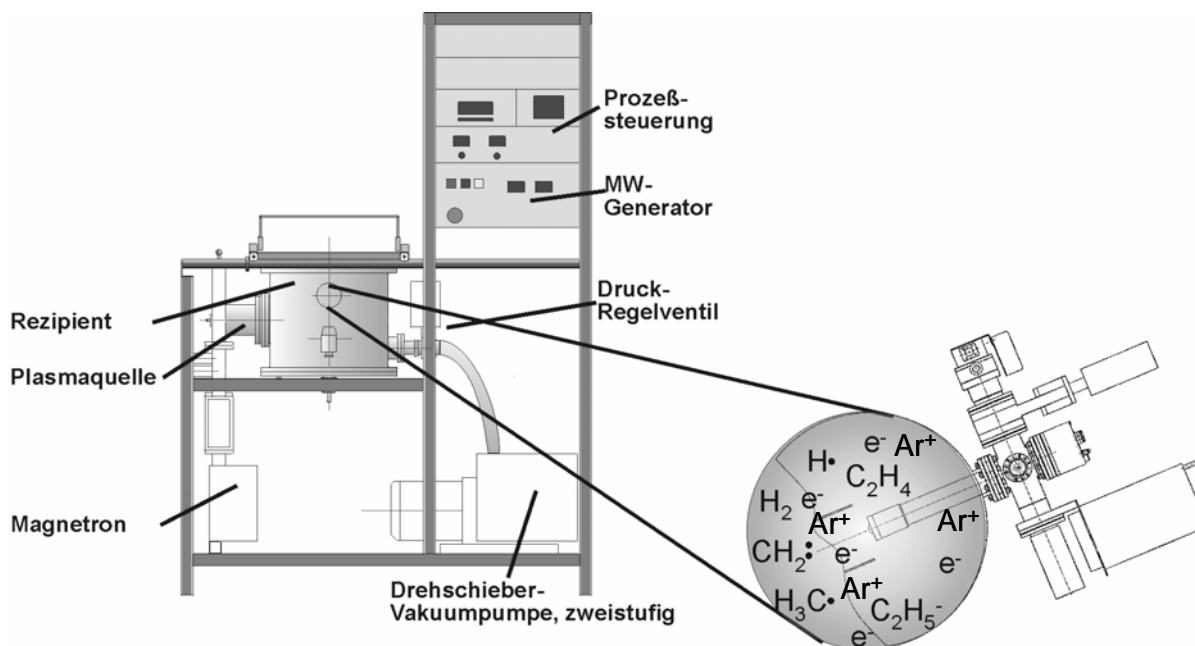


Abb. 80: Schematische Darstellung der Plasmabehandlungsanlage mit Plasmamonitor

### 4.3 Plasmamonitor

Die plasmadiagnostischen Untersuchungen wurden mit einem Plasma Prozess Monitor PPM 422 der Fa. Balzers Instruments, Liechtenstein, unter Verwendung des Hochfrequenzgenerators 400-5 (Massenbereich 0,5 bis 512 m/z) und des Quadrupol Massenspektrometer Systems QMG 422 durchgeführt. Die Einlassöffnung des Monitors mit 100 µm Durchmesser wurde mit einem Abstand von 6 cm vor der Plasmaquelle positioniert. Die Auswertung der erhaltenen Massenspektren erfolgte mit der zugehörigen Software Quadstar 422 PPM (V.6.0). Zur quantitativen Auswertung wurden mindestens 4 Messzyklen herangezogen, deren Werte korrigiert und gemittelt werden und aus denen die Standardabweichung errechnet wurde.

### 4.4 Restgasuntersuchungen

Die Restgasuntersuchungen wurden mit Hilfe des Quadrupol-Massenspektrometers QMS 200 der Fa. Balzers, Liechtenstein, durchgeführt (Massenbereich 1 bis 200 m/z). Die zu behandelnden Folien wurden für die quantitative Auswertung der Restgasspektren auf Glasplatten der Fläche 11,5 cm x 11,5 cm geklebt, um eine einseitige Behandlung der

Substrate sicherzustellen. Wenn keine weiteren Angaben gemacht wurden, sind 2 Proben der genannten Fläche behandelt worden. Die Aufnahme der Restgasspektren wurde 10 s nach Beginn der Behandlung im Plasma gestartet und mit einer Messzeit von 0,5 s pro 1 m/z durchgeführt.

#### ***4.5 Kontaktwinkelmessung***

Das Benetzungsverhalten der Folien wurde mit dem Kontaktwinkelmesssystem G2 der Fa. Krüss bestimmt. Hierbei wurden mit einer Pipette 20 Wassertropfen aufgelegt und mit Hilfe einer Digitalkamera aufgenommen. Aus den so erfassten Daten wurden mittels der Auswertesoftware DSA II (Drop Shape Analysis) der Fa. Krüss ein Kontaktwinkel errechnet. Die Tropfenkontur wurde durch Anpassung der Gleichung von Young-Laplace für gekrümmte Grenzflächen beschrieben. Hierbei wird der ganze Tropfen vermessen und die theoretische Tropfenkontur berechnet. Der Kontaktwinkel wird als Steigung der Konturlinie im Dreiphasenkontakt ermittelt. Aus jeweils 20 Werten wurde ein Mittelwert gebildet, und die Standardabweichung wurde errechnet.

#### ***4.6 Tropfentest***

Die Untersuchung der Benetzbarkeit des PET-Gewebes wurde mit Hilfe eines am DWI entwickelten modifizierten 3 M-Wasser/Alkohol Tests durchgeführt.

Der ursprüngliche Test vergibt eine Note nach dem Einsinkverhalten Lösungen verschiedener Zusammensetzung von Isopropanol in Wasser. Die Oberflächenspannung ist geringer, je mehr Isopropanol in der Lösung enthalten ist, die mit bestandenem Test vergebene Tropfeneinsinknote ist dagegen höher. Ein Test gilt als bestanden, wenn alle aufgelegten Tropfen auf dem Gewebe 30 s stehen bleiben. Nachfolgend wird die nächste Testlösung mit höherem Wasseranteil aufgelegt. Sinkt hier mindestens ein Tropfen ein, so gilt dieser Test als nicht bestanden und die nächst niedrigere Note wird vergeben.

Die Weiterentwicklung des Testes erlaubt eine feinere Abstufung des Beurteilungsergebnisses durch die Vergabe von gebrochenen Noten (Abb. 81). Hier wird über die Anzahl der aufgelegten Tropfen von der nächst höheren Note ein Bruchteil, je nachdem wie viele Tropfen aufgelegt werden, abgezogen. Sinken alle Tropfen ein, verbleibt

die beim vorherigen Test erzielte Note bestehen. Die Note -1 wird erreicht, wenn alle Wassertropfen einsinken.

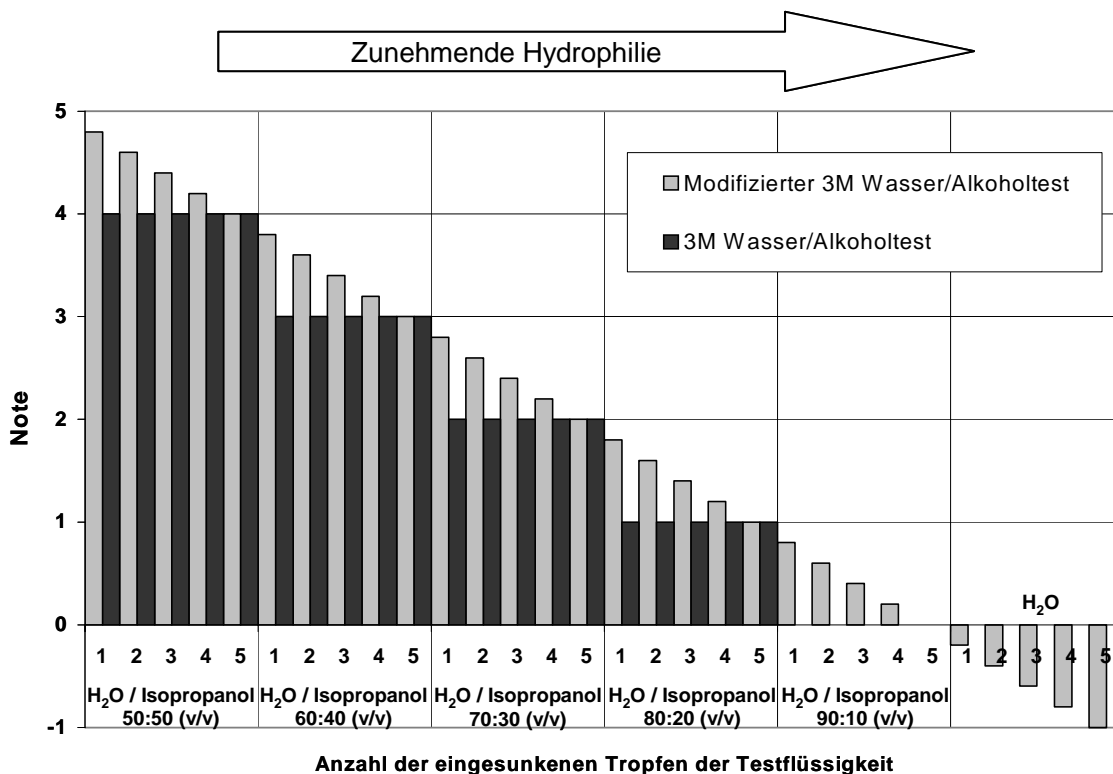


Abb. 81: Modifizierter 3M-Wasser/Alkoholtest zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden auf die unbehandelten bzw. modifizierten Proben je 5 Tropfen der entsprechenden Testflüssigkeit mit einem Tropfenvolumen von 15 µl an fünf verschiedenen Stellen der Substratoberfläche aufgelegt und das Einsinkverhalten der Tropfen beurteilt. Anhand der in Abb. 81 gezeigten Skala von -1 bis 5 wurden Noten vergeben, wobei je eingesunkenem Tropfen ein Wert von 0,2 der zu erreichenden Note abgezogen wurde. Der so erhaltene Wert diente als Maß für die Benetzbarkeit der untersuchten Proben.

#### 4.7 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*) Messungen wurden an einem Ultra Axis™-Spektrometer (Fa. Kratos Analytical, Manchester, UK) durchgeführt. Hierbei wurden die Proben mit monoenergetischer Al  $K_{\alpha 1,2}$  Strahlung (1486.6 eV) mit einer Gesamtleistung von 150 W angeregt. Die spektrale Auflösung, d.h. die an einer

Probe bestimmte Halbwertsbreite der Esterkohlenstoff 1s-Linie, betrug bei den hochaufgelösten Elementspektren  $< 0,68$  eV. Die Konzentrationen der Elemente werden durchgehend in Atom-% angegeben, wobei zu berücksichtigen ist, dass diese Methode alle Elemente mit der Ordnungszahl  $Z > 2$  nachweist. Wasserstoff und Helium können somit nicht nachgewiesen werden und bleiben bei der Bestimmung der Zusammensetzung unberücksichtigt. Die Informationstiefe beträgt ca. 10 nm.

#### ***4.8 UV-Vis-Spektroskopie***

Die Absorptionseigenschaften der unbehandelten und modifizierten Polymerfolien im sichtbaren und im UV-Bereich wurden mit einem Diode Array Spektralphotometer der Fa. HP 8452 A gemessen. Die Folien wurden zwischen zwei plan geschliffenen Quarzgläsern QS der Fa. Hellma fixiert und im UV-Vis-Spektrometer in einem Wellenlängenbereich von 190 nm bis 800 nm vermessen. Für die quantitativen Auswertungen wurde die Extinktion der jeweiligen Probe bei einer Wellenlänge von 190 nm verwendet.

#### ***4.9 Ätzversuch in Natronlauge***

Für die Ätzversuche in Natronlauge wurden eine 20 %ige und eine 25 %ige NaOH-Lösung in Wasser verwendet. Die Natronlauge wurde im Inkubator auf 60 °C erwärmt. Die PET-Gewebeprouben wurden in je 50 ml Lösung gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass das gesamte Gewebe benetzt war. Anschließend wurde 90 Minuten in einem geschlossenen Gefäß bei 60 °C temperiert. Nach dieser Zeit wurde die überstehende Lösung dekantiert und das verbleibende Gewebe drei Minuten lang unter fließendem Wasser gespült und auf einen neutralen pH-Wert überprüft. Das Gewicht der gründlich getrockneten Proben wurde mit dem Einwaagegewicht verglichen und die prozentuale Abweichung bestimmt.

## 5 Literatur

- <sup>1</sup> Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.; „Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen“, *Angew. Chem.* **67**, 1955, 426.
- <sup>2</sup> Koch, P. A.; „Faserstofftabellen, Polypropylenfasern“, *Melliand Textilberichte* **81** (7-8), 2000, 601 – 618.
- <sup>3</sup> Saechtlin, H.-J.; „Kunststofftaschenbuch“, 25. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien 1992.
- <sup>4</sup> Römp-online „Chemie-Lexikon“, Version 2.2, 2004 Georg Thieme Verlag Stuttgart 2004.
- <sup>5</sup> Ferro, D. R. Brückner, S.; Meille, S. V.; Ragazzi, M.; „Energy calculations for isotactic polypropylene: a comparison between models of the  $\alpha$  and  $\gamma$  structures“, *Macromol.* **25**, 1992, 5231 – 5235.
- <sup>6</sup> Meille, St. V.; Ferro, D. R.; Brückner, S.; Lovinger, A. J.; Padden, F. J.; „Structure of  $\beta$ -isotactic polypropylene: a long-standing structural puzzle“, *Macromol.* **27**, 1994, 2615 – 2622.
- <sup>7</sup> Saechtling, H.; „Kunststoff Taschenbuch“; 25. überarb. Und aktual. Aufl. / von Woebcken, W.; Carl Hanser Verlag, München/Wien 1992.
- <sup>8</sup> Even, M.; Peter, K.; Höcker, H.; Reichelt, N.; Rätsch, M.; „The migration of polar additives in polyolefines“, *Chem. Fibers Intern.* **48**, 1998, 383 – 384.
- <sup>9</sup> Carothers, W. H.; Arvin, J. A.; „Studies on polymerisation and ring formation. II Polyesters“; *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1929, 2560 – 2570.
- <sup>10</sup> Ludewig, H.; „Mischpolyamidfasern der Trelon-Gruppe im Vergleich zu Polyamid und Polyesterfasern“, *Text. Tech.* **6**, 1955, 277 – 286.
- <sup>11</sup> Schlack, P.; „Über die Entwicklung, Eigenschaften und den gegenwärtigen Stand der synthetischen Fasern“, *Text.-Prax.* **8**, 1953, 1055 – 1062.
- <sup>12</sup> Elisa, H.G.; „Makromoleküle“, 4. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 1981.
- <sup>13</sup> Daubeny, R. D.; Brunn, C. W.; Brown, C. J.; „The crystall structure of polyethylene terephthalate“, *Proc. Roy. Soc. A* **226**, 1954, 531 – 543.
- <sup>14</sup> Bell, J. P.; Dumbleton, J. H.; „Relations between melting behavior and physical structure in polymers“, *J. Polym. Sci. A-2: Polym. Chem.* **7** (6), 1968, 1033 – 1057.
- <sup>15</sup> Zhou, Ch.; Clough, S. B.; „Multiple melting endotherms of poly(ethylene terephthalate)“, *Polym. Eng. Sci.* **28** (2), 1988, 65 – 68.

- <sup>16</sup> Medellin-Rodriguez, F. J.; Phillips, P. J.; Lin, J. S.; Campos, R.; „The triple melting behavior of poly(ethylene terephthalate): molecular weight effects“, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **35**, 1997, 1757 – 1774.
- <sup>17</sup> Hay, J. N.; Kong, Y.; „Multiple melting behavior of poly(ethylene terephthalate)“, *Polymer* **44**, 2003, 623 – 633.
- <sup>18</sup> Yu, Y.; Yu, Y.; Jin, M.; Bu, H.; „The influence of aliphatic low molar mass polyesters on crystallization of poly(ethylene terephthalate)“, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 2001, 139 – 144.
- <sup>19</sup> Koch, P.-A.; „Faserstoff-Tabellen Polyesterfasern“, *Chem. Fasern/Textilindustrie* **43** (95), 1993, 508 – 522.
- <sup>20</sup> Langmuir, I.; „Scattering of electrons in ionized gases“, *Rev. Modn. Phys.* **2** (2), 1930, 123 – 242.
- <sup>21</sup> Langmuir, I.; „Scattering of electrons in ionized gases“, *Phys. Rev.* **26**, 1925, 585 – 613.
- <sup>22</sup> Gerhard, F.; „Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen“, 2. Auflage, 1994 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- <sup>23</sup> Goldston, R. J.; Rutherford, P. H.; „Plasmaphysik“, 1998 Vieweg-Verlag Braunschweig Wiesbaden.
- <sup>24</sup> Drost, H.; „Plasmachemie“, 1978 Akademie-Verlag Berlin.
- <sup>25</sup> Dove, H. W.; „V. Eine Bemerkung über Gase und Dämpfe“, *Ann. Phys.* **99**, 1831, 290 – 293.
- <sup>26</sup> Ampère, A. M.; „VII. Ideen des Hrn. Ampère über Wärme und Licht“, *Ann. Phys.* **102**, 1832, 161 – 170.
- <sup>27</sup> Hollahan, J. R.; Bell, A. T.; „Techniques and applications of plasma chemistry“, 1974 John Wiley & Sons Inc. New York London Sydney Toronto.
- <sup>28</sup> Allen, H. W.; „Electron temperatures and mobilities in the rare gases“, *Phys. Rev.* **52**, 1937, 707 – 710.
- <sup>29</sup> Thomas, H.; Denda, B.; Hedler, M.; Käsemann, M.; Klein, C.; Merten, T.; Höcker, H.; „Textilveredlung mit Niedertemperaturplasmen“, *Melliand Textilberichte* **79** (5), 1998, 350 – 352.
- <sup>30</sup> Moosheimer, U.; „Plasmavorbehandlung und Beschichtung von Kunststoffolien, Teil 3“, *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.* **29**, 1998, 389 – 396.
- <sup>31</sup> Kruse, A.; Vissing, K. D.; Baalman, A.; Hennecke, M.; „Niederdruckplasmen – eine Technologie und ihre Anwendungen“, *Kunststoffe* **83** (7), 1993, 522 – 526.

- <sup>32</sup> Kröpke, S.; Holländer, A.; „Plasmaprozesse für funktionelle Polymeroberflächen“, *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.* **32**, 2001, 781 – 784.
- <sup>33</sup> Chan, C.-M.; Ko, T.-M.; Hiraoka, H.; „Polymer surface modification by plasmas and photons“, *Surf. Sci. Reports* **24**, 1996, 1 – 54.
- <sup>34</sup> D’Agostino, R.; Favia, P.; Oehr, Ch.; Wertheimer, M. R.; „Low-temperature plasma processing of materials: past, present and future“, *Plasma Process. Polym.* **2**, 2005, 7 – 15.
- <sup>35</sup> Hopkins, J.; Boyd, R.D.; Badyal, J.P.S.; „Plasma Fluorination versus Oxygenation of Polypropylene“ *J. Phys. Chem.* **100**, 1996, 6755 – 6759.
- <sup>36</sup> Vissing, K. D.; Ellinghorst, G.; Müller-Reich, C.; „Oberflächenfunktionalisierung durch industriell einsetzbare Plasmaverfahren“, *Textilveredlung* (9/10), 2001, 22 – 24.
- <sup>37</sup> Poll, H.U.; Meichsner, J.; „Plasmodifizierung von Oberflächen: 1. Plasma-Polymer-Wechselwirkung“, *Acta polym.* **31** (12), 1980, 757 – 766.
- <sup>38</sup> Chan, C.-M.; „Polymer surface modification and characterisation“, 1994 Hanser-Verlag München.
- <sup>39</sup> Rose, P. W.; Liston, E. M.; „Treating plastic surfaces with cold gas plasma“, *Plastics Eng.* (10), 1985, 41 – 45.
- <sup>40</sup> Hänsel, R.; Koi, P.; Fischer, S.; Möller, B.; „Einsatz der Gasphasenfluorierung zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren mit dehesiven Eigenschaften“, *Coating* **38** (6), 2005, 227 – 230.
- <sup>41</sup> Gleich, H.; „Verbesserung der Benetzungsfähigkeit durch Plasmabehandlung“, *Adhäsion* **3**, 1989, 9 – 15.
- <sup>42</sup> Klein, C.; „Plasmagestützte Oberflächenmodifizierung von Polypropen“, Dissertation, 2002, RWTH Aachen.
- <sup>43</sup> Strobel, M.; Jones, V.; Lyons, Ch. S.; Ulsh, M.; Kushner, M. J.; Dorai, R.; Branch, M. C.; „A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films“, *Plasmas and Polymers* **8** (1), 2003, 61 – 95.
- <sup>44</sup> Hansen, R. H.; Pascale, J. V.; Benedictis, T. de; Rentzepis, P. M.; „Effect of atomic oxygen on polymers“, *J. Polym. Sci. A* **3**, 1965, 2205 – 2214.
- <sup>45</sup> Garton, A.; Sturgeon, P. Z.; Carlsson, D. J.; Wiles, D. M.; „Plasma etching of polypropylene films and fibres“, *J. Mater. Sci.* **13**, 1978, 2205 – 2210.
- <sup>46</sup> Friedrich, J.; Kühn, G.; Gähde, J.; „Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren I“, *Acta Polym.* **30** (8), 1979, 470 – 477.
- <sup>47</sup> Friedrich, J.; Gähde, J.; Pohl, M.; „Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren IV“, *Acta Polym.* **31** (5), 1980, 310 – 315.



- <sup>48</sup> Friedrich, J.; Pohl, M.; Gähde, J.; „Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren V“, *Acta Polym.* **32** (1), 1981, 48 – 55.
- <sup>49</sup> Friedrich, J.; Gähde, J.; „Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren II“, *Acta Polym.* **31** (1), 1980, 52 – 58.
- <sup>50</sup> Friedrich, J.; Wittrich, H.; Gähde, J.; „Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren III“, *Acta Polym.* **31** (1), 1980, 59 – 62.
- <sup>51</sup> Stiller, W.; Friedrich, J.; „Vergleich der Wirkprinzipien von Strahlen- und Plasmachemie“, *Z. Chem.* **21** (3), 1981, 91 – 100.
- <sup>52</sup> Snétivy, D.; Guillet, J. E.; Vancso, G. J.; „Atomic force microscopy of polymer crystals: 4. Imaging of oriented isotactic polypropylene with molecular resolution“, *Polymer* **34** (2), 1993, 429 – 431.
- <sup>53</sup> Leijala, A.; Hautojärvi, J.; „Characterizing Spin Finish Layers on Polypropylene Fiber Surfaces by Means of Scanning Force Microscopy Techniques“ *Textile Res.* **68** (3) 1998, 193 – 202.
- <sup>54</sup> Cardinaud, Ch.; Peignon, M.-C.; Tessier, P.-Y.; „Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies“, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 2000, 72 – 83.
- <sup>55</sup> Coen, M. C.; Lehmann, R.; Groening, P.; Schlapbach, L.; „Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments“, *Appl. Surf. Sci.* **207**, 2003, 276 – 286.
- <sup>56</sup> Poll, H.U.; Kleemann, R.; Meichsner, J.; „Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen: 2. Entstehung freier Radikale durch Einwirkung von Glimmentladung“, *Acta Polym.* **32** (3), 1981, 139 – 143.
- <sup>57</sup> Wilken, R.; Holländer, A.; Behnisch, J.; „Quantitative Comparison Between Vacuum-Ultraviolet Irradiation and Remote Hydrogen Plasma Treatment of Hydrocarbon Polymers“, *Plasmas Polym.* **3** (3), 165 – 175.
- <sup>58</sup> Teng, R.; Yasuda, H. K.; „Ex situ chemical determination of free radicals and peroxides on plasma treated surfaces“, *Plasma and Polymers* **7** (1), 2002, 57 – 69.
- <sup>59</sup> Geschewski, A.; „Plasmagestützte permanente Hydrophilierung von Polypropen“, Diplomarbeit 1999 RWTH Aachen.
- <sup>60</sup> Harwardt, H.; „Plasmagestützte radikalische Vernetzung von Polymeroberflächen“, Diplomarbeit 2000 RWTH Aachen.
- <sup>61</sup> Marchant, R. E.; Chou, C. J.; Khoo, C.; „Effect of nitrogen rf plasma on the properties of polypropylene“, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **42**, 1988, 125 – 138.

- <sup>62</sup> Foerch, R.; Kill, G.; Walzak, M. J.; „Plasma surface modification of polyethylene: short-term vs. Long-term plasma treatment“, *J. Adhesion Sci. Technol.* **7** (10), 1993, 1077 – 1089.
- <sup>63</sup> Mitchenko, Y. I.; Fenin, V. A.; Chegolya, A. S.; „Physical and chemical aspects of glow discharge reaction on synthetic fibers“, *J. Appl. Polym. Sci.* **41**, 1990, 2561 – 2567.
- <sup>64</sup> Meichsner, J.; Poll, H.-U.; „Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen, I. Plasma-Polymer-Wechselwirkung“, *Acta Polym.* **31** (12), 1980, 757 – 766.
- <sup>65</sup> Meichsner, J.; Kleemann, R.; Poll, H.-U.; „Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen, II. Entstehung freier Radikale durch Einwirkung einer Glimmentladung“, *Acta Polym.* **32** (3), 1981, 139 – 143.
- <sup>66</sup> Meichsner, J.; Poll, H.-U.; „Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen, III. Gasphasenpfpfung von Acrylsäure auf Polyethylenterephthalat“, *Acta Polym.* **32** (4), 1981, 203 – 208.
- <sup>67</sup> Teng, R.; Yasuda, H. K.; „Ex situ chemical determination of free radicals and peroxides on plasma treated surfaces“, *Plasma and Polymers* **7** (1), 2002, 57 – 69.
- <sup>68</sup> Bhattacharya, A.; Misra, B.N.; “Grafting: a versatile means to modify polymers Technics, factors and application“, *Prog. Polym. Sci.* **29**, 2004, 767 – 814.
- <sup>69</sup> Weidner, S.; Kühn, G.; Decker, R.; Roessner, D.; Friedrich, J.; „Influence of plasma treatment on the molar mass of poly(ethylene terephthalate) investigated by different chromatographic and spectroscopic methods“, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **36**, 1998, 1639 – 1648.
- <sup>70</sup> Guan, R.; Xu, X.; „Structure and properties of isotactic polypropylene functionalized by ultraviolet irradiation“, *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 2001, 1456 – 1466.
- <sup>71</sup> Vallon, S.; Drévillon, B.; Poncin-Epaillard, F.; „In situ spectroellipsometry study of the crosslinking of polypropylene by an argon plasma“, *Appl. Surf. Sci.* **108**, 1997, 177 – 185.
- <sup>72</sup> Poncin-Epaillard, F.; Brosse, J.-C.; Falher, T.; “Reactivity of surface groups formed onto a plasma treated poly(propylene)film“, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1999, 989 – 996.
- <sup>73</sup> Poncin-Epaillard, F.; Vallon, S.; Drévillon, B.; „Illustration of surface crosslinking of different polymers treated in argon plasma“, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1997, 2439 – 2456.
- <sup>74</sup> Friedrich, J.; Loeschcke, I.; Gähde, J.; Richter, K.; „Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren VI“, *Acta Polym.* **32** (6), 1981, 337 – 343.

- <sup>75</sup> Wilken, R.; Holländer, A.; Behnisch, J.; „Vacuum Ultraviolet Photolysis of Polyethylene, and Propylene“, *Plasmas Polym.* **7** (1), 2002, 19 – 39.
- <sup>76</sup> Fozza, A.C.; Klemberg-Saieha, J.E.; Wertheimer, M.R.; “Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers“, *Plasmas Polym.* **4** (2/3), 1999, 183 – 206.
- <sup>77</sup> Ciuprina, F.; Teissèdre, G.; Filippini, J.C.; “Polyethylene crosslinking and water treeing“ *Polym.* **42**, 2001, 7841 – 7846.
- <sup>78</sup> Gerenser, L. J.; “XPS-studies of in situ plasma-modified polymer surfaces“ *plas. surf. mod. polym.* 1994, 43 – 64.
- <sup>79</sup> Grant, J. L.; Dunn, D. S.; McClure, D. J.; „Argon and oxygen sputter etching of polystyrene, polypropylene, and poly(ethylene terephthalate) thin films“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (4), 1988, 2213 – 2220.
- <sup>80</sup> Amaratunga, G.; Putnis, A.; Clay, K.; Milne, W.; *Appl. Pys. Lett.* **55**, 1989, 645 - 651.
- <sup>81</sup> Keudell, A. v.; Meier, M.; Schwarz-Selinger, T.; „Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films, as investigated with optical in situ diagnostics“, *Appl. Phys. A* **72**, 2001, 551 – 556.
- <sup>82</sup> Oldfield, E.F.; Cowan, D.L.; Yasuda, H.K.; „ESR Study of the Plasma Polymerizations of Trimethylsilane and Methane“, *Plasmas Polym.* **5** (3/4), 2000, 235 – 253.
- <sup>83</sup> Shimizu, T.; Iizuka, S.; Kato, K.; Sato, N.; „High quality diamond formation by electron temperature control in methane-hydrogen plasma“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 2003, S21 – S25.
- <sup>84</sup> Hassouni, K.; Duten, X.; Rousseau, A.; Gicquel, A.; „Investigation of chemical kinetics and energy transfer in a pulsed microwave H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> plasma“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 2001, 61 – 75.
- <sup>85</sup> Herrebout, D.; Bogaerts, A.; Yan, M.; Gijbels, R.; Goedheer, W.; Dekempeneer, E.; „One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers“, *J. Appl. Phys.* **90** (2), 2001, 570 – 579.
- <sup>86</sup> Lombardi, G.; Stancu, G. D.; Hempel, F.; Gicquel, A.; Röpcke, J.; „Quantitative detection of methyl radicals in non-equilibrium plasmas: a comparative study“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **13**, 2004, 27 – 38.
- <sup>87</sup> Yang, Y.; „Direct non-oxidative methane conversion by non-thermal plasma: modeling study“, *Plasma Chem. Plasma Process.* **23** (2), 2003, 327 – 345.
- <sup>88</sup> Upadhyay, D. J.; Bhat, N. V.; „Surface modification and characterization of dichloromethane plasma treated polypropylene film“, *Plasmas and Polymers* **8** (4), 2003, 237 – 257.

- <sup>89</sup> Jiao, S.; Sumant, A.; Kirk, M. A.; Gruen, D. M.; Krauss, A. R.; Auciello, O.; „Microstructure of ultrananocrystalline diamond films grown by microwave Ar-CH<sub>4</sub> plasma chemical vapour deposition with or without added H<sub>2</sub>“, *J. Appl. Phys.* **90** (1), 2001, 118 – 122.
- <sup>90</sup> Liu, D.; Ma, T.; Yu, S.; Xu, Y.; Yang, X.; „Plasma-assisted CVD of hydrogenated diamond-like carbon films by low-pressure dielectric barrier discharges“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2001, 1651 – 1656.
- <sup>91</sup> Patra, S. K.; Rao, G. M.; „Electrical properties of diamond-like carbon films grown using ECR plasma decomposition of methane“, *Vacuum* **74**, 2004, 93 – 97.
- <sup>92</sup> Berndt, J.; Hong, S.; Kovacevic, E.; Stefanovic, I.; Winter, J.; „Dust particle formation in low pressure Ar/CH<sub>4</sub> and Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> discharges used for thin film deposition“, *Vacuum* **71**, 2003, 377 – 390.
- <sup>93</sup> Gordillo, F. J.; Albella, J. M.; „Influence of the pressure and power on the non-equilibrium plasma chemistry of C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> affecting the synthesis of nanodiamond thin films from C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(1%)/H<sub>2</sub>/Ar-rich plasmas“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **13**, 2004, 50 – 57.
- <sup>94</sup> Mutsukura, N.; Handa, Y.; „Deposition of diamond-like carbon film in a closed-space CH<sub>4</sub> rf plasma“, *Plasma Chem. Plasma Process.* **22** (4), 2002, 607 – 617.
- <sup>95</sup> Vandentop, G. J.; Kawasaki, M.; Nix, R. M.; Brown, I. G.; Salmeron, M.; Somorjai, G. A.; „Formation of hydrogenated amorphous carbon films of controlled hardness from a methane plasma“, *Phys. Rev. B* **41** (5), 1990, 3200 – 3210.
- <sup>96</sup> Kujirai, C.; Hashiya, S.; Furuno, H.; Terada, N.; „Photochemical crosslinking of polypropylene“, *J. Polym. Sci. A-1* **6**, 1968, 589 – 593.
- <sup>97</sup> Andersson, L. H. U.; Gustafsson, B.; Hjertberg, T.; „Crosslinking of bimodal polyethylene“, *Polymer* **45**, 2004, 2577 – 2585.
- <sup>98</sup> Staudigl, G.; Benien, H.; Suchentrunk, R.; „Transparente Kratzschutzbeschichtungen für Kunststoff“, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **31**, 2000, 360 – 364.
- <sup>99</sup> Meyer-Plath, A.; „Radikalidentifizierung auf Polymeren nach Plasmabehandlung“, *Vakuum in Forsch. u. Praxis* **16** (3), 2004, 118 – 125.
- <sup>100</sup> Möhl, W.; „Kunststoffoberflächen im Niederdruckplasma vorbehandeln“, *Metalloberfläche* **45** (5), 1991, 205 – 207.
- <sup>101</sup> Geoghegan, M.; Krausch, G.; „Wetting at polymer surfaces and interfaces“, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 2003, 261 – 302.
- <sup>102</sup> Johnson, R.E. jr.; Dettre, R.H.; „Wettability and Contact Angles“, *Surf. Colloid Sci.* **2**, 85 – 153.

- <sup>103</sup> Reiss, H.; „Warum gibt es Benetzung“, *Physik in unserer Zeit* **23** (5), 2003, 204 – 212.
- <sup>104</sup> Øiseth, S. K.; Krozer, A.; Kasemo, B.; Lausmaa, J.; „Surface modification of spin-coated high-density polyethylene films by argon and oxygen glow discharge plasma treatments“, *Appl. Surf. Sci.* **202**, 2002, 92 – 103.
- <sup>105</sup> Süzer, S.; Argun, A.; Vatansever, O.; Aral, O.; „XPS and water contact angle measurements on aged and corona-treated PP“, *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 1999, 1846 – 1850.
- <sup>106</sup> Morra, M.; Occhiello, E.; Garbassi, F.; „Molecular dynamic phenomena at polymer surfaces and relevance to polymer adhesion behaviour“, Metal. Plast. Plenum Press, New York 1991, 363 – 371.
- <sup>107</sup> Yasuda, H.; Sharma, A.K.; „Effect of Orientation and Mobility of Polymer Molecules at Surfaces an Contact Angle and its Hysteresis“, *J. Pol.Sci.* **19**, 1981, , 1285 – 1291.
- <sup>108</sup> Strobel, J. M.; Strobel, M.; Lyons, Ch. S.; Dunatov, Ch.; Perron, S.; „Aging of air-corona-treated polypropylene film“, *J. Adhes. Sci. Technol.* **5**, 1991, 119 – 130.
- <sup>109</sup> Beamson G.; Briggs, D.; 1992 „High Resolution XPS of Organic Polymers“ Wiley & Sons Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- <sup>110</sup> Rousseau, A.; Cartry, G.; Duten, X.; „Surface recombination of hydrogen atoms studied by a pulsed plasma excitaion technique“, *J. Appl. Phys.* **89** (4), 2001, 2074 – 2078.
- <sup>111</sup> Davies, P. B.; Martineau, Ph. M.; „Diagonstics and modeling of silane and methane plasma CVD process“, *Adv. Mater.* **4** (11), 1992, 729 – 736.
- <sup>112</sup> Hong, J.; Truica-Marasescu, F.; Martinu, L.; Wertheimer, M. R.; „An investigation of plasma-polymer interactions by mass spectrometry“, *Plasmas and Polymers* **7** (3), 2002, 245 – 260.
- <sup>113</sup> Craig, R. D.; Harden, E.H.; „Interpretation of mass spectra in vacuum measurement“, *Vacuum* **17**, 1966, 67.
- <sup>114</sup> Paul, W.; „Elektromagnetische Käfige für geladenen und neutrale Teilchen“ *Angew. Chem.* **102**, 1990, 780-789.
- <sup>115</sup> Balzers Instruments „Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik“.
- <sup>116</sup> Paul, W.; „Electromagnetic traps for charged and neutral Particles“ *Nobel Lecture Physics*, 1989. 601-622.
- <sup>117</sup> Koulik, P.; Begounov, S.; Goloviatinskii, S.; „Atmospheric plasma sterilization and deodorization of dielectric surfaces“, *Plasma Chem. Plasma Process.* **19** (2), 1999, 311 – 326.

- <sup>118</sup> Zhu, Z.; Kelley, M. J.; „IR spectroscopic investigation of the effect of deep UV irradiation on PET films“, *Polymer* **46**, 2005, 8883 – 8891.
- <sup>119</sup> Placinta, G.; Arefi-Khonsari, F.; Gheorghiu, M.; Amouroux, J.; Popa, G.; „Surface Properties and the Stability of Poly(ethylene terephthalate) Films Treated in Plasmas of Helium-Oxygen Mixtures“, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 1997, 1367 – 1375.
- <sup>120</sup> Shi, M. K.; Graff, G. L.; Gross, M. E.; Martin, P. M.; „In situ and real-time monitoring of plasma-induced etching of PET and acrylic films“, *Plasmas and Polymers* **4** (4), 1999, 247 – 257.
- <sup>121</sup> Geschewski, Andrea; „Untersuchung der Tiefenwirkung von Normal- und Niederdruck-Plasmabehandlung zur Hydrophilierung von Vliesstoffen aus Polypropylen und Polyethylenterephthalat“ Dissertation 2005; RWTH Aachen.
- <sup>122</sup> Käsemann, M.; „Einfluss einer mikrowelleninduzierten Plasmapolymerisation auf die Funktionseigenschaften technischer Textilien aus Polyethylenterephthalat“, Dissertation 1999, RWTH Aachen.

## 6 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Höcker für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit am Deutschen Wollforschungsinstitut Aachen durchführen zu können, sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich Frau Professorin Dr. Doris Klee herzlich danken.

Frau Dr. Helga Thomas danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und die Diskussionsbereitschaft während der Durchführung der Arbeit.

Besonders danke ich der meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Helga Thomas, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben. Insbesondere Frau Dr. Andrea Geschewski und Herrn Dr. Claus Klein, Herrn Dipl.-Chem. Michael Hedler, Herrn Dipl.-Chem. Dieter Labruier und Herrn Leb.-Chem Jan Waerder, die mit vielen Diskussionen und Humor zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ebenfalls danke ich Frau Dr. Eva Schuh, Frau Renate Jansen, Frau Birgit Mohr und Frau Brigitte Nellessen für die stete Hilfsbereitschaft und Zusammenarbeit.

Bei allen Kollegen aus dem ehemaligen Wolllabor bedanke ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. Robert Kaufmann und Frau Silke Ortmann danke ich für die Durchführung der XPS-Untersuchungen.

Frau Michaela Salin danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren, Frau Lisa Delahaye für die AFM-Aufnahmen und DSC-Spektren.

Meinem Ehemann Dipl. Chem. Marc M. Harwardt danke ich besonders für die zuverlässige Unterstützung insbesondere während der letzten Arbeitsphase der Promotion und die Toleranz, die dafür aufzubringen war. Meiner Tochter Anna danke ich für die Geduld zu warten, bis die Mama wieder etwas mehr für sie da sein kann.

## 7 Lebenslauf

Name: Heike Harwardt  
Geburtsdatum: 11.12.1968  
Geburtsort: Bad Homburg v. d. H.  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

### Schulbildung:

1975-1980: Grundschule Hogenkamp, Oldenburg i. O.  
1980-1982: Orientierungsstufe Marschweg, Oldenburg i. O.  
1982-1989: Neues Gymnasium Oldenburg, Oldenburg i. O.  
1989: Allgemeine Hochschulreife

### Hochschulstudium:

1989-2000: Studium der Chemie an der RWTH Aachen  
Abschluss: Diplom  
Thema der Diplomarbeit:  
„Plasmagestützte radikalische Vernetzung von Polymeroberflächen“

01/2001 Beginn der Promotion  
am Deutschen Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen e.V.  
(DWI)

### Berufstätigkeit:

06/2000-12/2000 Studentische Hilfskraft am DWI  
01/2001-08/2004 Wissenschaftliche Angestellte am DWI  
seit 09/2004 Angestellte der B. Laufenberg GmbH in Krefeld