

Plasmagestützte Syntheseverfahren zur Erzeugung von Parylene-Metall-Multilayersystemen



Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Mirco Weber

aus Mühlhausen (Thüringen)

Göttingen 2023

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. D. Stalke, Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie

Prof. Dr. W. Viöl, Fakultät für Ingenieurwissenschaften und Gesundheit, HAWK HHG

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. D. Stalke, Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie

Korreferent: Prof. Dr. W. Viöl, Fakultät für Ingenieurwissenschaften und Gesundheit,
HAWK HHG

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

1. Prof. Dr. S. Wieneke, Fakultät für Ingenieurwissenschaften und Gesundheit, HAWK HHG
2. Jun.-Prof. Dr. D. Obenchain, Institut für Physikalische Chemie, Fakultät für Chemie
3. Jun.-Prof. Dr. M. Fischer, Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie
4. Jun.-Prof. Dr. J. Walker, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Fakultät für Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 18.09.2023

„Am Ende wird alles gut. Wenn es nicht gut ist, ist es noch nicht das Ende.“

- Oscar Wilde -

Für Dieter...

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinen Betreuern Prof. Dr. Dietmar Stalke und Prof. Dr. Viöl für ihre Unterstützung und den Rückhalt auf dem langen und steinigen Weg dieser Arbeit, sowie für die Möglichkeit meinen Horizont an der HAWK zu erweitern, bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank Heike Tappe für ihre unermüdliche Organisation des AK Stalke und für die schnelle und unkomplizierte Weiterleitung relevanter Informationen.

Ich danke außerdem Dr. Bernd Schieche, Dr. Andreas Helmke und Dr. Georg Avramidis für die fachliche und organisatorische Unterstützung und die Einbindung in die Prozesse an der HAWK. Ich danke auch an Martin Bellmann, Christian Ochs, Marcus Harms, Timo Schumacher und Henrik Werner für die Hilfe bei den ersten Schritten an der HAWK, die gute Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die stets tolle Stimmung und Unterstützung bei meinen Experimenten.

Meine Dankbarkeit gilt auch meinen ehemaligen Bürokollegen Dr. Ghiath Jnido, Dr. Lena Wallenhorst und Daniel Tasche für die Aufnahme unter ihre Fittiche, Geräteeinweisungen und deren Unterstützung.

Ich danke außerdem den Mitgliedern der Beschichtungsgruppe *Cerberus* Andreas Tümmel und Lars Wendhausen und auch Louis Deppe für die grandiose Hilfe an der Paryleeanlage und die Mithilfe beim Lösen von Pumpenproblemen und die vielen tollen Stunden der Sorgenzerstreuung.

Anna Scheglov, Wiebke Dörries und Robert Köhler danke ich für unkomplizierte schnelle und gute Messergebnisse und dadurch geleistete enorme Unterstützung.

Für die Unterstützung und die tolle Zeit bei der Physikalaboranten-/Chemikantenausbildung bin ich Tobias Ernemann, Laura Haberstock und Kai-Sebastian Kopp sehr dankbar.

Den erfahrenen Veteranen der Laser- und Plasmaphysik Stephan Brückner, Dr. Tanja Finke, Kai Bröking und Dr. Oliver Kappertz danke ich für die gute Projektbegleitung, die fachliche Unterstützung, die tolle Zusammenarbeit und eine Menge Spaß an der HAWK. Ebenso bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Ohms und ihrer Arbeitsgruppe im *götec* insbesondere Frau Dr. Hausmann und Benny Schumacher für die Bereitstellung von Chemikalien und Analytikmöglichkeiten, sowie die fachliche Beratung.

Für die Laborinfrastruktur und Unterstützung beim Korrekturlesen danke ich Frau Dr. Lydia Würzberg. Jakob Linkmann gilt mein Dank für die schnelle und unkomplizierte Bereitstellung der ganzen Prozessgase.

Dr. Ingo Mey und Marianne Wagener bin ich sehr dankbar für die Organisation, die tolle

Zeit und den Rückhalt während Medizinerbetreuung und die Unterstützung für meine Promotionsanliegen.

Ich bedanke mich auch ganz herzlich bei den Mitgliedern des AK Stalke und der AG Viöl für die schöne Zeit und die gute Einbindung.

Mein ganz besonderer Dank gilt Mariya dafür, dass sie mir immer zur Seite stand und steht, ihre Hilfe und die tollen Momente mit ihr. Zu guter Letzt danke ich meinen Freunden, insbesondere Tobi, Patricia, Roman, Andreas und Lars, sowie meinen Eltern, Großeltern, meinem Onkel Mike, meiner Tante Steffi und meinem Geschwisterchen dafür, dass sie es so lange mit mir ausgehalten haben.

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken entnommene Stellen habe ich unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Die Richtlinien zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis an der Universität Göttingen wurden von mir beachtet.

Eine gegebenenfalls eingereichte digitale Version stimmt mit der schriftlichen Fassung überein.

Mir ist bewusst, dass bei Verstoß gegen diese Grundsätze die Prüfung mit nicht bestanden bewertet wird.

Göttingen, den 14.07.2023


Mirco Weber

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	D
Abbildungsverzeichnis.....	H
Tabellenverzeichnis	K
1. Einleitung.....	1
1.1. Problemstellung.....	1
1.2. Problemlösungsansatz	2
1.3. Wissenschaftlicher und technischer Stand des Lösungsansatzes.....	2
2. Theoretische Grundlagen	8
2.1. Historie von Plasmen	8
2.2. Grundlagen Plasma	8
2.3. Mikrowellenplasmen.....	11
2.4. <i>Ramsauer</i> -Effekt	13
2.5. Ligandenfeldtheorie	16
2.6. Chemische Gasphasenabscheidung.....	18
2.7. Vorstellung der verwendeten Materialien	20
2.7.1. Grundlagen Parylene.....	20
2.7.2. Verwendete Metalle – Kupfer.....	28
2.7.3. Verwendete Metalle – Eisen	29
3. Zielsetzung.....	32
3.1. Vorhabenbeschreibung.....	32
3.2. Teilziele.....	33
4. Ergebnisse und Diskussion	35
4.1. Charakterisierung der verwendeten Plasmen	37
4.1.1. Bestimmung der elektronischen Anregungstemperatur.....	37
4.1.2. Bestimmung der Elektronendichte.....	40
4.2. Vorbereitende Plasmatests an Materialproben.....	43
4.2.1. Plasmaoxidation von Metallblechen	45
4.2.2. Plasmareduktion von Patinaschichten	49
4.3. Metallsalzsichten als Multilayerkomponente	56
4.3.1. Plasmamodifikation von Metallsalzkristallen.....	56
4.3.2. Charakterisierung der Metallsalze als Schichtkomponente	63

4.3.3.	Reduktion der Metallsalzdünnschichten	66
4.4.	Multilayersynthese und -charakterisierung	79
4.4.1.	Präparation der Metallsalzdünnschichten	79
4.4.2.	Erzeugung der Paryleneschichten	82
4.4.3.	Synthese und Charakterisierung der Multilayerschichten	88
5.	Fazit und Ausblick	99
5.1.	Fazit	99
5.2.	Ausblick	101
6.	Experimentalteil	103
6.1.	Verwendete Analytik und Geräte	103
6.1.1.	Optische Emissionsspektroskopie	103
6.1.2.	Kontaktwinkelbestimmung	103
6.1.3.	Weißlichtreflektometrie	104
6.1.4.	Parylene-Beschichtungen und Niederdruckplasmen	105
6.1.5.	Atmosphärendruck-Plasmaquelle <i>Disc-Jet</i>	106
6.1.6.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	106
6.1.7.	Digitalmikroskopie	107
6.1.8.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	107
6.1.9.	Abzugtests mit dem <i>Positest AT-A</i>	108
6.1.10.	Infrarotspektroskopie (FTIR)	108
6.1.11.	Ellipsometrie	110
6.2.	Durchgeführte Experimente	111
6.2.1.	OES-Messungen mit dem Echellespektrometer	111
6.2.2.	Plasmaoxidationsexperimente mit Metallblechen	111
6.2.3.	Plasmareduktionsexperimente von künstlichen Patinaschichten	112
6.2.4.	Plasmareduktionsexperimente mit Salzkristallen	112
6.2.5.	Synthese von Dünnschichten aus CuCl_2 , FeCl_3 und FeSO_4	113
6.2.6.	Plasmareduktionsexperimente der CuCl_2 , FeCl_3 und FeSO_4 -Schichten	113
6.2.7.	Synthese von <i>Parylene C</i> -Schichten	114
6.2.8.	Synthese der CuCl_2 -, FeCl_3 - und FeSO_4 -Multilayerproben	115
	Literaturverzeichnis	1
	Anhang	a

Abkürzungsverzeichnis

A	Übergangswahrscheinlichkeit	Fa.	Firma
Abb.	Abbildung	FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie	<i>g</i>	Entartungsfaktor
APP	Anwendungszentrum für Plasma und Photonik	GHz	Gigahertz
arb. U	willkürliche Einheit	°C	Grad Celsius
at.%	Atomprozent	g	Gramm
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	<i>h</i>	Plancksches Wirkungsquantum Stunde
β	Massenkonzentration	HAWK HHG	Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst Hildesheim/Holz- minden/Göttingen
bzw.	beziehungsweise	HMDSO	Hexamethyldisiloxan
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit	HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
c_A	Konzentration des Analyten	<i>I</i>	Intensität
ca.	zirka	IR	Infrarot
cm	Zentimeter	IST	Institut für Schicht- und Oberflächentechnik
CVD	chemische Gasphasenabscheidung	K	Kelvin
<i>d</i>	Dicke des Mediums	k	kilo-
Δ	Aufspaltungsenergie	k_B	Boltzmann-Konstante
Da	Dalton	kJ	Kilojoule
<i>e</i>	Elementarladung	kN	Kilonewton
<i>E</i>	Energie	L	Liter
E°	Standardpotential	λ	Wellenlänge
ε	Permittivität	LMWOM	oxidierte Materialien mit niedrigem Molekulargewicht
ε_λ	dekadischer Extinktionskoeffizient		
<i>et al.</i>	et alii = und andere		
etc.	et cetera = und so weiter		
eV	Elektronenvolt		

Lsg.	Lösung			Gasphasenabscheidung
Luftpl.	Luftplasma			
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital	PLTE		partielles lokales thermodynamisches Gleichgewicht
m	Meter			
M	molar	%		Prozent
m_e	Masse eines Elektrons	PVD		physikalische Gasphasenabscheidung
MEMS	Mikro-Elektro-Mechanische Systeme	pm		Pikometer
min	Minute	R		Rauheit
mL	Milliliter	RF		Radiofrequenz
μL	Mikroliter	ρ		Dichte
μm	Mikrometer	rel.		relativ
mm	Millimeter	Rkt.		Reaktion
mM	millimolar	s		Sekunde
mmol	Millimol	S		Siemens
mN	Millinewton	sccm		Standardkubikzentimeter pro Minute
MPa	Megapascal			
N	Newton	Smp.		Schmelzpunkt
N	Teilchenzahl	sog.		sogenannte
ν	Frequenz	T		Temperatur
n_e	Elektronendichte	T_{gas}		Gastemperatur
NIR	nahes Infrarot	T_e		Elektronentemperatur
nm	Nanometer	T_{ion}		Ionentemperatur
o.Ä.	oder Ähnliches	T_{rot}		Rotationstemperatur
Oberfl.-En.	Oberflächenenergie	T_{trans}		Translationstemperatur
OES	optische Emissionsspektroskopie	T_{vib}		Vibrationstemperatur
OLED	organische Leuchtdiode	Tab.		Tabelle
p	<i>para</i>	U		Spannung
Pa	Pascal	UV		Ultraviolett
PECVD	plasmaunterstützte chemische	V		Volt
		Varigonpl.		Varigonplasma
		VIS		sichtbarer Spektralbereich

W	Watt	z.B.	zum Beispiel
XPS	Röntgenphotoelektronen- spektroskopie		
z	Ladungsfaktor		
ω	Kreisfrequenz		

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Auf Krypton bezogene Stoßwahrscheinlichkeit.....	14
Abbildung 2: Darstellung der Ligandenfeldaufspaltung.....	17
Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung der Reaktion von 1,4-para-Chinodimethan (linkes Edukt) zu Parylene N (rechtes Produkt).	20
Abbildung 4: Vereinfachte schematische Darstellung der Parylenepolymerisation am Beispiel von Parylene N	23
Abbildung 5: Strukturformeln der industriell gebräuchlichsten Parylenesorten.....	25
Abbildung 6: Darstellung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	29
Abbildung 7: Darstellung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	31
Abbildung 8: Darstellung des in dieser Arbeit hergestellten Multilayerschemas	32
Abbildung 9: Skizzierung der Prozessverschlangung	33
Abbildung 10: Prinzipskizze der Abschnitte dieser Arbeit	36
Abbildung 11: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	37
Abbildung 12: OES-Spektren des Niederdruck-Mikrowellenplasmas.....	39
Abbildung 13: Teilspektrum aus der Varigonplasmamessung.....	40
Abbildung 14: Vergleichende Darstellung der H_α -Signale	42
Abbildung 15: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	45
Abbildung 16: Mit Luftplasma im Niederdruck behandelte Kupferblechstreifen	47
Abbildung 17: XPS-Spektren mit Peakzuordnung der Kupferblechstreifen.....	47
Abbildung 18: Stahlblechstreifen vor und direkt nach einer Niederdruck-Luftplasmabehandlung.....	48
Abbildung 19: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	49
Abbildung 20: Gegenüberstellung der verschiedenen Stadien der reduktiven Patinabehandlung.....	50
Abbildung 21: Schema aus dem Patent des Disc-Jets.....	52
Abbildung 22: Gegenüberstellung der verschiedenen Stadien als Mikroskopaufnahme der reduktiven Patinabehandlung mit einem wasserstoffhaltigem Atmosphärendruckplasma ..	52
Abbildung 23: Gegenüberstellung der verschiedenen Stadien als Mikroskopaufnahme der reduktiven Patinabehandlung mit einem wasserstoffhaltigem Atmosphärendruckplasma ..	55
Abbildung 24: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	56
Abbildung 25: Mikroskopaufnahmen von Eisensulfatkristallen.....	57
Abbildung 26: Unbehandeltes CuCl_2 verglichen mit CuCl_2 -Kristallen	60
Abbildung 27: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	63

Abbildung 28: Mikroskopbilderserien der aus einer 19 mM Lösung aufgetragenen CuCl ₂ -Schichten auf einem Glasobjektträger	65
Abbildung 29: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	66
Abbildung 30: Cu-2p ₃ Signale aus der XPS-Analyse von CuCl ₂ -Schichten	71
Abbildung 31: Aus der Detailanalyse der Cu-2p ₃ -Signale von mit Varigonplasma im Niederdruck behandelte CuCl ₂ -Schichten durch Peakzerlegung erhaltene Verhältnisse von Kupfer(I)- zu Kuper(II)-Spezies	72
Abbildung 32: Darstellung der jeweiligen Fe 2p ₃ -Signale von FeCl ₃ -Schichten.....	74
Abbildung 33: Darstellung der jeweiligen Fe 2p ₃ -Signale von FeSO ₄ -Schichten	75
Abbildung 34: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	79
Abbildung 35: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	82
Abbildung 36: Positest AT-A-Gerät mit angeschlossenem Prüfzylinder.....	86
Abbildung 37: Auf mit Parylene C beschichteten Glasobjektträgern aufgebrachte Testdollys zur Zugprüfung	87
Abbildung 38: Ausschnitt aus der Prinzipskizze	88
Abbildung 39: Grafische Darstellung der Auswertung der Rauheitswerte	90
Abbildung 40: AFM-Aufnahmen	92
Abbildung 41: Graphische Darstellung der Ergebnisse der orthogonalen Abzugtests	95
Abbildung 42: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen.....	96
Abbildung 43: Mikroskopbilder der Parylene-Metall-Multilayerproben.....	97
Abbildung A-1: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 11.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen. a	
Abbildung A-2: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 13.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.	a
Abbildung A-3: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 16.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.	b
Abbildung A-4: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 18.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.	b
Abbildung A-5: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 21.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.	
Abbildung A-6: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als	

Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 11.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

Abbildung A-7: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 13.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen. c

Abbildung A-8: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 16.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

Abbildung A- 9: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 18.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

Abbildung A-10: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 21.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen. d

Abbildung A-11: Aus XPS-Messungen erhaltene Cu 2p₃-Detailspektren von einigen Kupfernitratpatinaprobe..... g

Abbildung A-12: CuCl₂-Kristalle nach einer 30-minütigen Varigonplasmabehandlung im Niederdruck. g

Abbildung A-13: Mikroskopbilderserie der aus einer 0.012 M Lösung aufgetragenen FeCl₃-Schichten auf einem Glasobjektträger h

Abbildung A-14: Mikroskopbilderserie der aus einer 0.006 M Lösung aufgetragenen FeSO₄-Schichten auf einem Glasobjektträger i

Abbildung A-15: Darstellungen der ATR-FTIR-Spektren von FeSO₄-Dünnschichten (linkes Bild) und CuCl₂-Dünnschichten (rechtes Bild). j

Abbildung A-16: Cu-2p₃ Signale aus der XPS-Analyse von CuCl₂-Schichten k

Abbildung A-17: Darstellung der jeweiligen Fe 2p₃-Signale von FeCl₃-Schichten l

Abbildung A-18: Darstellung der jeweiligen Fe 2p₃-Signale von FeSO₄-Schichten m

Abbildung A-19: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen auf den Metallsalzsichten q

Abbildung A-20: Darstellung der Änderung der Benetzbarkeit von im Atmosphärendruck Luftplasma-behandelten (1 min) Glasobjektträgern bei verschiedenen Eingangsleistungen. r

Abbildung A-21: Darstellung der Änderung der Benetzbarkeit von im Atmosphärendruck Luftplasma-behandelten (36.59 kW/L) Glasobjektträgern bei verschiedenen Behandlungszeiten. r

Abbildung A-22: Darstellung der Änderung der Benetzbarkeit von im Niederdruck Mikrowellen-luftplasmabehandelten (8.75 W/L) Glasobjektträgern bei verschiedenen Behandlungszeiten. s

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von CVD-Prozessen als Beschichtungsverfahren.....	19
Tabelle 2: Auflistung relevanter mechanischer Eigenschaften der vier industriell gebräuchlichen Parylenesorten	27
Tabelle 3: Zusammenfassung der durch optische Emissionsspektroskopiemessungen erhaltenen Anregungstemperaturen (T_{exc}) und Elektronendichten (n_e)	42
Tabelle 4: Mittels XPS ermittelte prozentuale Atomzusammensetzung der typischen Elemente auf Kupfer- und Stahloberflächen	48
Tabelle 5: Auflistung der Standardpotentiale E°	67
Tabelle 6: Mithilfe der Einwaage berechnete Konzentrationen der Metallsalze.....	80
Tabelle 7: Mittels Ellipsometrie gemessene Schichtdicken.....	81
Tabelle 8: Temperatureinstellungen der Paryleanlage.....	83
Tabelle 9: Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen.....	96
Tabelle A-1: Zusammenfassung der durch optische Emissionsspektroskopiemessungen erhaltenen Anregungstemperaturen (T_{exc}) und Elektronendichten (n_e)	f
Tabelle A-2: Gegenüberstellung des Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Anteils in Atomprozent nach einer Detailanalyse der Kupfersignale	j
Tabelle A-3: Darstellung der ellipsometrisch ermittelten <i>Parylene C</i> -Schichtdicken.....	n
Tabelle A-4: Darstellung der über Weißlichtreflektometrie ermittelten <i>Parylene C</i> -Schichtdicken.....	n
Tabelle A-5: Darstellung der Ergebnisse des Positest-Verfahrens	n
Tabelle A-6: Übersicht der aus den AFM-Messungen ermittelten Rauheitswerte	o
Tabelle A-7: Ergebnisse der Positest-Abzugsversuche	o
Tabelle A-8: Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen an $FeCl_3$ -Schichten.....	p
Tabelle A-9: Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen an $FeSO_4$ -Schichten.....	p
Tabelle A-10: Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen an $CuCl_2$ -Schichten.....	p

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

Multilayersysteme, bestehend aus Polymer- und Metallschichten im Mikro- und Nanometerbereich, sind weit verbreitet mit Anwendungsfeldern in der Elektrotechnik- und Halbleiterindustrie^[1-16], als dünne, robuste elektrische Leitungsschichtmaterialien für mikroelektronische Bauteile, sowie in der Medizin^[17-27] als beispielsweise flexible Implantatbestandteile^[28,29]. Der Vorteil solcher Systeme ist die Möglichkeit einer Kombination von unterschiedlichen Materialeigenschaften innerhalb dünnster Materialanordnungen. Dadurch lassen sich Eigenschaften einer Komponente verstärken, indem zum Beispiel zwei Barrierschichtkomponenten zusammen in ein Multilayersystem gebracht werden und schon bei geringer Schichtstärke eine Barrierewirkung vergleichbar zu einer wesentlich dickeren Schicht einer Einzelkomponente erzeugt wird. Wenn beispielsweise eine dünne Parylenschicht mit einer dünnen SiO_x-Schicht kombiniert wird^[17], ist die Wasseraufnahme signifikant zur reinen vergleichbaren Parylenschicht reduziert. Des Weiteren ist es auch möglich neue Funktionalitäten zu erzeugen. Es kann zum Beispiel eine Barrierschicht, welche durch ihre inerten Eigenschaften^[30] keine Interaktionen mit umgebenden Medien und kontaktierenden Substanzen eingeht, mit einer funktionellen und reaktiven Schicht kombiniert werden, um gewisse Prozesse in der Barrierschicht zu ermöglichen^[2,4,11,14,19,20]. So können beispielsweise elektrisch isolierende Parylenschichten mit dünnen Metallschichten kombiniert werden, damit elektrische Leitungsvorgänge entlang der ansonsten dielektrischen Parylenschicht^[31] möglich sind. Damit erschließen sich neue Möglichkeiten für den Einsatz von Halbleiterelementen hinsichtlich der Verarbeitung von dünneren Mikro-Elektro-Mechanischen Systemen (MEMS)^[17] oder für elektrische Signalweitergaben in Umgebungen mit aggressiven äußeren Einflüssen^[17,18,22-24], welche sich ohne die schützende Barrierekomponente negativ auf die elektrischen Leitungsvorgänge auswirken würden. Mit dieser Art von Multilayersystemen beschäftigt sich diese Arbeit.

Solche Systeme werden im Allgemeinen hergestellt, indem auf ein Substratmaterial eine Metallschicht in definierter Schichtstärke abgeschieden und anschließend mit einer Parylenschicht beschichtet wird. Die Abscheidung der Metallschicht erfolgt üblicherweise über eine physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, vom englischen Begriff *physical*

vapour deposition) im Niederdruck^[4,11-14,19-21]. Anschließend wird in einem zweiten Verfahrensschritt eine Paryleneschicht mit Hilfe eines Precursors auf Paracyclophanbasis aufgebracht, welcher in einer chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, vom englischen Begriff *chemical vapour deposition*) im Niederdruck zu Monomerverbindungen umgewandelt wird und auf der Substratoberfläche polymerisiert^[32].

1.2. Problemlösungsansatz

Insgesamt waren bisher für die Erzeugung von Schichtverbunden aus Metall und Parylene zwei Verfahren notwendig, die im Niederdruck arbeiten. Dies erfordert eine kostenintensive Geräteausstattung, da für jedes Verfahren jeweils ein einzelnes Gerät vonnöten ist. Des Weiteren sind diese Prozesse sehr zeitintensiv aufgrund des Ablaufs im Niederdruck. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Verfahren, das die Herstellung der Multilayer in nur einer Anlage ermöglicht. Dazu wird eine Metallsalzlösung auf einen Glasobjektträger als Substrat aufgebracht, mit einem zweiten Objektträger bedeckt, um eine gleichmäßige Verteilung der Lösung zu gewährleisten und nachdem sie wieder getrennt wurden, in die Beschichtungskammer eingebracht. In der Kammer wird im Niederdruck das Lösungsmittel der Metallsalzlösungen entfernt und die getrockneten Metallsalzsichten mittels eines kammerinternen Mikrowellenplasmas reduziert. Abgeschlossen wird die Multilayersynthese durch die Aufbringung einer Paryleneschicht innerhalb der Beschichtungskammer.

1.3. Wissenschaftlicher und technischer Stand des Lösungsansatzes

Im Allgemeinen werden Parylenebeschichtungen aufgrund ihrer Biokompatibilität unter anderem für medizinische Implantate als Barrierschicht zur Steigerung der Korrosionsbeständigkeit und als Dielektrikum für elektronische Implantate wie zum Beispiel Herzschrittmacher eingesetzt^[33]. Allerdings können sie auch selbst Bestandteil des Implantates^[17-24] sein, indem sie als flexibles dielektrisches Substratträgermaterial und nicht nur als zusätzliche Außenbeschichtung eingesetzt werden. Problematisch hierbei ist der Aspekt, dass durch die dielektrischen Eigenschaften des Parylenepolymermaterials keine elektrische Signalweiterleitung stattfinden kann. Um diesem Problem zu begegnen, gibt es

die Möglichkeit, Multilayersysteme zu synthetisieren, in welchen Metaldünnschichten innerhalb einer Parylenematrix eingearbeitet werden. Die Verwendung als Substratmatrix erschließt Implantatmöglichkeiten mit den Barriereigenschaften, der Transparenz, Dehnbarkeit und Flexibilität der verwendeten Paryleneart kombiniert mit den elektrischen Eigenschaften der jeweiligen Metallart. Dadurch können elektrisch leitfähige biomedizinische Implantate generiert werden, welche auch in komplizierten Geometrien gut einsetzbar sind.

Metzen et al.^[13] erforschten dazu die Effekte des Ausheizens auf Parylene-Platin-Multilayer. Dabei wurden 10 µm dicke Schichten aus *Parylene C* mit 300 nm starken Platinleiterbahnenstrukturen durch Sputterabscheidung versehen. Es konnte gezeigt werden, dass ein mehrstündiges Ausheizen oberhalb von 290 °C das Parylenematerial weicher und flexibler macht. Diese Multilayer wurden erforscht, um zukünftig in der Implantattechnologie angewandt zu werden. Des Weiteren gab es Bemühungen, die Barriereigenschaften von Parylene durch eine Multilayerstruktur zu verbessern, um die versiegelnden Eigenschaften bei wesentlich geringeren Schichtdicken zu erreichen. *Hogg et al.*^[17] entwickelten dazu ein Verfahren, mit dem in einer Beschichtungskammer Parylene- und SiO_x-Schichten abgeschieden werden können. Es wurden 1 µm starke Schichten aus *Parylene C* synthetisiert und anschließend HMDSO (Hexadimethylsiloxan) und Sauerstoff in den Gasraum der Beschichtungskammer eingebracht. Um die SiO_x-Schichten abzuscheiden, wurde in diesem Gasraum ein Radiofrequenzplasma (RF-Plasma) gezündet, bis sich eine ca. 240 nm dicke Siliciumoxidschicht auf dem Parylenematerial gebildet hatte. Dieser Prozess wird plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (*plasma-enhanced chemical vapor deposition* = PECVD) genannt. Die Ergebnisse zeigten, dass drei SiO_x-Schichten innerhalb des Parylenematerials zu einer deutlich verringerten Wasserdurchdringung führten und somit für den Einsatz von Parylene als Beschichtungsmaterial von medizinischen Implantaten deutlich verbessern würden, da weniger Schichtdicke für versiegelnde Eigenschaften notwendig ist.

Mit der Implementierung von nicht nur SiO_x-, sondern auch SiN_x-Schichten, in Parylene zur Verbesserung der Barrierewirkung beschäftigten sich auch *Kuo et al.*^[18] Hierzu wurde eine alternierende Schichtstruktur entworfen, welche aus jeweils abwechselnd 50 nm SiO_x- und SiN_x-Schichten auf einer ca. 9 µm dicken Parylenschicht bestehen, was eine signifikante Verringerung der Wasserdampfdurchlässigkeit um mehr als 50% zur Folge hatte. Dadurch ist eine Verbesserung des Barrierematerials für dauerhafte Implantate

möglich. Als Anwendungsgebiet im Körper würde unter anderem auch das Gehirn in Frage kommen, um beispielsweise die Auswirkungen neurologischer Krankheiten wie des Parkinson-Syndroms durch gezielte elektrische Impulse abzumildern. Bei dem Gehirn handelt es sich um eine geometrisch komplexe Struktur, in welcher die Anwendung flexibler Trägermaterialien wie Parylene für benötigte Implantate unausweichlich ist. Dafür entwarfen *Kwon et al.*^[19] ein Multilayerimplantatbestandteil, welches die Funktion einer Elektrodenanordnung übernimmt. Hierfür wurde eine Schicht aus *Parylene C* mit einer Stärke von 5 µm mit 300 nm dicken Kupferleiterbahnen überzogen und mit 100 nm starken Goldkontakten versehen. Doch auch abseits der Anwendung als eigenständiges Implantat können Parylene-Metall-Multilayerkonstrukte auch andere Implantate unterstützen. *Sun et al.*^[14] zeigten zu diesem Zweck eine faltbare Spulenanordnung, welche aus Kupferspulen um magnetische Ni₈₀Fe₂₀-Kerne und einer Parylenematrix bestand. Auf 10 µm Parylene wurden 10 µm Kupfer und die Ni₈₀Fe₂₀-Kerne mit ebenfalls 10 µm Schichtdicke galvanisch abgeschieden. Dieses Design dient als drahtlose Stromübertragungseinheit für elektrische Implantate.

Doch nicht nur im medizinischen Sektor finden Parylene-Metall-Multilayerdesigns ein breites Forschungsinteresse, sondern auch als Bestandteil elektrotechnischer Geräte. Zum Beispiel erforschten *Yang et al.*^[16] den Einsatz solcher Multilayer als Membrankomponente in Hochfrequenz-Ultraschallwandlern. Hierbei wurde eine Schichtstruktur von Parylene-Gold-Parylene mit Schichtstärken von 0,8, 0,5 und 4,7 µm und teilweise mit einer zusätzlichen 4 µm dicken Silberepoxidschicht als Wandlermembrankomponente angefertigt. Dieses Beispiel zeigt eine effektive Dünnschichtisolatoroption in Miniaturgeräten.

Im Allgemeinen kann konstatiert werden, dass auch in Forschungsvorhaben Parylene als flexible, dehnbare und lichtdurchlässige Matrizen und als Schutz, Isolationsmaterial und Dielektrikum für OLED-Design^[5,6], organische Solarzellen^[10], mikroelektronische Geräte^[1,4,9,11,12,20], Prothesen^[20], Implantate^[7] und koplanare Wellenleiter^[8] ein breites Interesse besitzen. Außerdem können sie zum Beispiel die Bruchfestigkeit in zahnärztlichen Keramiken und Kompositmaterialien erhöhen^[21]. Insgesamt werden durch die geringen Schichtdicken neue Anwendungsgebiete bei elektrischen Geräten oder komplexen und schwer zugänglichen Geometrien erschlossen.

Bei der Abscheidung von Parylenefilmen auf Übergangsmetalle und ihren Salzen kann eine Ein-Elektronenreduktion zwischen den radikalen Polymerketten und den

Übergangsmetallen passieren, was den Beschichtungsprozess hemmt. Daraus ergeben sich mögliche neue Anwendungen, wie zum Beispiel ein selektiver Kettenwachstumsprozess innerhalb der Paryleneabscheidung durch die Verwendung verschiedener Übergangsmetallverbindungen^[34]. Hierbei fand die Inhibierung direkt an den Nukleationsstellen statt. Eine andere Anwendung dieses Phänomens ist die Generierung von unterschiedlich strukturierten Polymeroberflächen in Kombination mit organischen Thiolen^[35].

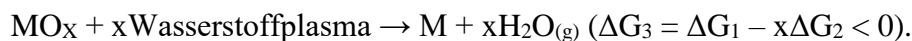
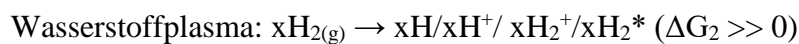
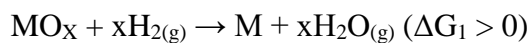
In vielen Multilayersystemen, welche in diesem Kapitel vorgestellt wurden, und noch darüber hinaus werden Metallstrukturen oder -schichten im Nanometerbereich durch Sputter- oder Elektronenstrahlabscheidung erzeugt. Dies macht einen enormen Geräte- und Zeitaufwand erforderlich. Zum einen wird eine Vorrichtung zur Metallabscheidung, im Konkreten eine Sputteranlage oder eine Elektronenstrahlverdampfereinheit^[36], benötigt. Zum anderen wird durch die stoffspezifischen Gegebenheiten von Paryleneprecursormaterialien eine weitere Niederdruckbeschichtungsanlage notwendig. Dadurch müssen durch den Umstand, dass diese Prozesse üblicherweise im Niederdruck durchgeführt werden, die Geräte evakuiert und belüftet werden, was einen erhöhten Zeitaufwand und somit auch eine komplizierte Prozessführung zur Folge hat.

Durch die Einkopplung von Plasmen ist dann eine Modifikation dieser Metallsalzverbindungen zu einem Oxidationszustand, welcher der jeweiligen Anwendung zuträglich ist, möglich. Diese Modifikationsmöglichkeiten waren und sind immer noch Gegenstand innerhalb der Plasmaforschung.

Zum Beispiel wird Plasma häufig zur Nanopartikelsynthese eingesetzt. Dabei können die Nanopartikel aus Verbundmaterialien bestehen, wie *Myochi et al.*^[37] zeigten. Hierbei wurden Tantalcarbid (TaC)-Nanopartikel innerhalb einer Bogenentladung aus elementarem Tantal und Methan erzeugt. Die Synthese von Cobaltoxid (Co₃O₄)-Nanopartikeln gelang *Ni et al.*^[38] durch die Verwendung von Mikroplasmen an Cobaltfolien als Anodenmaterial. Diese beiden Beispiele zeigen, dass mit Hilfe von Plasmen die Umwandlung von Metallen in ihrer elementaren Form zu oxidierten Zuständen als Oxidationsreaktion mühelos gelingt. Doch auch die Konversion von bereits oxidierten Metallen aus Salzverbindungen in ihre elementare Form lässt sich mit der Plasmatechnologie gut realisieren. So gelang es *Tasche et al.*^[39] über einer wässrigen Silbernitratlösung ein Jetplasma zu zünden und dadurch Silbernanopartikel als Resultat einer Reduktionsreaktion zu erzeugen. Während der Plasmabehandlungen von wässrigen Salzlösungen fanden *Chandana et al.*^[40] heraus, dass

das Plasma reaktive Protagonisten im wässrigen Medium bildet. Diese reaktiven Teilchen sind H_2O_2 , OH-Radikale und „hydratisierte Elektronen“. Die Elektronen sind dabei nicht im klassischen Sinn hydratisiert, sondern lagern sich an Chlorradikale an, sodass diese zu Chloridionen werden.

Ein weiterer Gegenstand der Forschung war die Frage, wie das Plasma dabei auf die Materialien einwirkt. *Sabat et al.*^[41] konnten zeigen, dass bei dem Einsatz von reduzierenden Wasserstoffplasmen ein entscheidender Faktor die Wasserstoffdissoziation ist. Während zum Beispiel die Reduktion von Eisenoxid (Fe_2O_3) mit molekularem Wasserstoff in einem Mikrowellenplasma bei einer Temperatur von 310 °C erfolgreich ist, gelingt diese Reaktion mit atomarem Wasserstoff bereits bei 40 °C. Begründet wurde dieser Umstand durch die Beobachtung, dass mit abnehmender Temperatur auch der Partialdruck des atomaren Wasserstoffs sinkt, was die Anwendung nicht-thermischer Plasmen begünstigt. Die Elektronentemperatur lag bei etwas mehr als einem Elektronenvolt. Diese Tatsache belegt, dass ein Plasma umso erfolgreicher reduzieren kann, je besser die Wasserstoffdissoziation stattfindet:



Des Weiteren erforschten *Shin et al.*^[42] den Einfluss verschiedener Prozessgaszusammenstellungen bei der Plasmabehandlung auf Aluminiumoberflächen. Dabei wurde reines Argongas, eine Mischung aus Argon und Sauerstoff (98.5 zu 1.5) und eine Mischung aus Argon und Wasserstoff (98.5 zu 1.5) verwendet. Die Kontaktwinkelmessungen zeigten, dass das Ar/H₂-Gemisch die stärksten Veränderungen auf den Aluminiumoberflächen hervorrief. Auch in Bezug auf die Plasmareduktion von Metallsalzsichten haben *Crowther et al.*^[43] mit einer Wasserstoffglimmentladung eine erfolgreiche Reduktion auf Silbernitrat- und Palladiumacetatschichten durchgeführt. Bei diesen Experimenten konnte bewiesen werden, dass die Reduktion umso erfolgreicher abläuft, je besser der im Plasma erzeugte atomare Wasserstoff durch das behandelte Substratmaterial diffundieren kann. Diese Erkenntnis ergänzt die Ergebnisse von *Sabat et al.* und führt zu einem besseren Verständnis der plasmagestützten Modifikation von metallischen Materialien. Die Kombination von Metallsalzen und Polymermaterial wurde durch *Cui et al.*^[44] realisiert, indem Silbernitrat in eine Polyimidmatrix eingearbeitet und

anschließend im Niederdruck mit einer Glimmentladung behandelt wurde. Das Resultat war ein mit Silbernanopartikeln versetztes Polyimid. Auch *Römermann et al.*^[45] beschäftigen sich mit der Reduktion von Metallsalzen innerhalb einer polymeren Matrix. Zu diesem Zweck wurde eine flüssige Latexdispersion mit wässrigen Metallsalzlösungen, bestehend aus Silbernitrat, bzw. Tetrachlorogoldsäure, versetzt und mit einer Jet-induzierten Gleitentladung mit einem Argon-Wasserstoff-Gemisch (Varigon) behandelt. Während der Behandlung härtete die Latexdispersion aus und die Metallionen wurden zu Gold- und Silbernanopartikeln reduziert.

Die Thematik der plasmainduzierten Metallsalzreduktion weist auch eine technologische Relevanz auf. 2007 veröffentlichten *Wang et al.*^[46] eine Prozessbeschreibung als Patent, welche ein Niedrigtemperaturplasma nutzt, um Metallnanopartikel aus Platin-, Palladium-, Gold-, Silber-, Ruthenium-, Rhodium-, Osmium- und Iridiumsalzen zu synthetisieren. Hierbei wurde eine Glimmentladung sowohl mit einer Gleich- als auch einer Wechselstromquelle bei einer Spannung im Bereich von 200 bis 5000 V im Niederdruck zwischen 30 und 200 Pa angewandt, was eine einfachere Gerätetechnik und Handhabung bei der Nanopartikelsynthese ermöglicht. Das Prozessgas war in diesem Fall Argon. Ein weiteres Patent zu der Problematik der Metallsalzreduktion wurde im Jahr 2015 von *Yamato et al.*^[47] eingereicht. Es beschreibt einen Prozess zur Herstellung poröser Metalldrähte, welche als leitfähiges Material für beispielsweise Touchscreen-Displays dienen^[48]. Dieses Verfahren beinhaltet die Reduktion von organometallischen Salzfasern unter anderem mittels Plasmatechnologie. Dabei bildeten sich auch Metallnanopartikel an der Oberfläche der Drähte. Auch *Xuefeng et al.*^[49] stellten 2022 ein Verfahren in Form eines Patents vor, in welchem ein Zeolithmaterial mit einer wässrigen Palladiumsalzlösung getränkt wird und mittels einer Plasmaglimmentladung bei 40-120 Pa und 300-600 W für 20-80 Minuten behandelt. Über die Prozessgase Stickstoff oder Argon wurde das Palladiumsalz auf der Zeolithe zu Metallnanopartikeln reduziert, um Nanokatalysatoren zu erzeugen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Historie von Plasmen

Seitdem Plasma Mitte des 19. Jahrhunderts im technischen Maßstab beispielhaft durch den Ozonisator genutzt werden kann, hat sich die Plasmatechnologie enorm weiterentwickelt. Der Ozonisator oder auch Ozongenerator, welcher 1857 von *Werner von Siemens* entwickelt wurde^[50], nutzt hierbei eine dielektrisch behinderte Entladung, die von einer mit einem Glaszylinder umschlossenen Aluminiumelektrode erzeugt wurde, um mit eingeströmter Atmosphärenluft Ozon herzustellen. Allerdings entstanden dabei auch Stickoxide als Nebenprodukte, sodass später reiner Sauerstoff zur Ozonerzeugung eingesetzt wurde. Das Verfahren wurde schon Ende des 19. Jahrhunderts industriell eingesetzt. Jedoch war dies nebst anderen früheren und späteren Forschungsmeilensteinen, wie zum Beispiel die *Lichtenberg-Figuren* von *Georg Christoph Lichtenberg*^[51], *Michael Faradays* Stromflusseexperimente in niedrig konzentrierten Gasen^[52] oder *Nikola Teslas* Transformatorforschung^[53], nur der Startschuss für die sich rasant entwickelnde Forschung mit dem sogenannten vierten Aggregatzustand der Materie. Neben der Anwendung als Generierungsmedium für Ozon kam in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts auch noch die Verwendung als Lichtquelle in Leuchtstofflampen hinzu, welche im Jahr 1938 kommerziell erhältlich wurden^[54].

2.2. Grundlagen Plasma

Als Plasma wird im Allgemeinen der vierte Aggregatzustand der Materie bezeichnet. Obwohl Plasma auf der Erde eher selten ist, bestehen 99% des sichtbaren Universums aus Plasma^[55-61]. Plasma bezeichnet den Aggregatzustand eines Gases, bei welchem durch erhöhte Energiezufuhr eine Ladungsträgerseparation der Atome/Moleküle eintritt. Dieser Zustand wird dadurch erreicht, dass einzelne Elektronen aus der Elektronenhülle herausgelöst werden und somit eine zumindest teilweise ionisierte Gaswolke ausbilden, in welcher freie Elektronen und Kationen überwiegend vorliegen^[56]. Hierdurch bildet sich ein intrinsisches elektrisches Feld aus, welches dem äußeren elektrischen Feld zur Plasmazündung entgegenwirkt. Prinzipiell wird bei Plasmen zwischen heißen und kalten Plasmen unterschieden. Heiße Plasmen befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht

und werden deshalb thermische Gleichgewichtsplasmen genannt. Dies bedeutet, da die thermische Wirkung durch Teilchenbewegung verursacht wird, dass die relevanten Temperaturen des Plasmas, die Gastemperatur T_g , auch Translationstemperatur genannt, die Rotationstemperatur T_{rot} , die elektronische Anregungstemperatur T_{exc} und die Elektronentemperatur T_e gleich groß sind. Da in den meisten Plasmen die Elektronentemperatur oberhalb von 0.4 eV liegt, was einer Temperatur von > 4000 K entspricht, sind bei heißen Plasmen alle anderen Temperaturen genauso hoch, auch die Gastemperatur^[62-64]. Solche Plasmen werden vor allem in der Schrottschmelze^[65], aber auch in Kernfusionsreaktorprototypen^[66] eingesetzt. Nachteile dieses Plasmotypus sind die hohe Energie, welche zum Aufrechterhalten der Plasmaentladung benötigt wird, und die komplexe und schwierige Handhabung solch hoher Temperaturen. Ein weiterer Plasmotypus sind die weitverbreiteten kalten Plasmen^[63,64,67], welche auch nichtthermische Plasmen oder nicht-Gleichgewichtsplasmen genannt werden. Die Mikrowellenplasmen, die in dieser Arbeit genutzt werden, fallen auch unter diese Kategorie. Hierbei ist die Elektronentemperatur um ein Vielfaches höher als die anderen Temperaturen. Da Elektronen aber auch nur ein Bruchteil der Masse von Ionen aufweisen, führt die hohe Elektronentemperatur nicht zu einem Erhitzen des Plasmagases, welches im Normalfall eine Temperatur von 300 bis 400 K aufweist und somit auch für thermisch empfindlichere Materialien eingesetzt werden kann^[68,69].

Plasmen erscheinen nach außen hin neutral, obwohl sie aus einer Mischung von Elektronen, Ionen und Neutralteilchen bestehen, welche innerhalb des Plasmas mit den auftretenden Photonen wechselwirken. Hierbei ist jedoch die Dichte der geladenen Spezies wesentlich geringer als die der Neutralteilchen. In Niederdruckplasmen besitzen die Elektronen und Ionen eine höhere Geschwindigkeit als die Neutralteilchen, wobei die kinetische Energie der Elektronen am größten ist, was sie als nichtthermische Plasmen charakterisiert. Wenn sich der Druck des Plasmagases unterhalb von 1 kPa befindet, liegt ein optisch dünnes Plasma vor. Das bedeutet, dass kaum bis keine Selbstabsorptionserscheinungen auftreten. Wenn die Verteilungen der Bindungszustände, Ionisationsstufen und Geschwindigkeiten der Atome und Ionen wie in einem System ausfallen, welches sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird von einem Plasma im lokalen thermischen Gleichgewicht gesprochen. Als Konsequenz dessen kann das Plasma nur als Summe der Bestandteile (Elektronen, Ionen und Neutralteilchen) betrachtet werden. Diese Bestandteile sind für sich

jeweils aber nicht miteinander im Gleichgewicht. Die Gründe liegen hierfür einerseits bei der Energiezufuhr durch äußere Felder^[70]. Dadurch ist das Plasma anisotrop und nicht isotherm. Dies induziert einen stationären Zustand, in welchem Transportgradienten durch Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen hervorgerufen werden^[64].

Die Charakterisierung von Plasmen geschieht über die Betrachtung der relevanten Temperaturen, der Elektronentemperatur (T_e), Iontemperatur (T_{ion}), elektronischen Anregungstemperatur (T_{exc}), Rotationstemperatur (T_{rot}), Vibrationstemperatur (T_{vib}) und der Gastemperatur (T_{gas}). Bei den nichtthermischen Plasmen stehen üblicherweise die Temperaturen in folgender Beziehung zueinander: $T_e > T_{exc} \gg T_{vib} > T_{rot} > T_{ion} \sim T_{gas}$.^[63]

Normalerweise werden kalte Plasmen industriell für Beschichtungen, Oberflächenmodifikationen und Ätzprozesse angewandt und können sowohl im Niederdruck als auch im Atmosphärendruck erzeugt und betrieben werden^[71,72].

Da in dieser Arbeit für die Reduktionsexperimente Varigongas, ein Gemisch aus Argon und Wasserstoff bei Plasmaleistungsdichten zwischen ca. 9 und 22 W/L im Mikrowellenplasma und ca. 37 und 89 kW/L im Atmosphärendruckplasma, verwendet wird, können primär zwei plasmainduzierte Prozesse stattfinden:

- A) Aufrauung der Oberfläche durch Argonionen^[72] und
- B) Plasmareduktion durch den Wasserstoffanteil^[73].

Prozess A kann hauptsächlich durch das Argon induziert werden. Dieser beschreibt einen Vorgang, bei welchem eine Oberflächenaufrauung und teilweise Strukturierung im Nano- bis Mikrometermaßstab auf dem Substrat induziert wird. Dabei werden die Ionen im elektrischen Feld beschleunigt und schlagen auf der Substratoberfläche ein. Durch die hohe Ionengeschwindigkeit liegt eine hohe kinetische Energie vor, sodass durch einen Aufprall der Plasmagasspezies auf der Oberfläche ein Herausschlagen von Molekülen und Molekülgruppen induziert wird.

Im vorliegenden Plasma liegt Argon sowohl in ionisierter als auch in neutraler Form vor. Die Argonionen existieren hierbei vorwiegend als einfach ionisierte Spezies. Diese Ionen werden durch das externe elektrische Feld beschleunigt und prallen aus diesem Grund auch auf der Substratoberfläche auf. Durch das hohe Atomgewicht von ca. 40 Da^[74] haben die Argonionen eine große kinetische Energie. Aufgrund der Kollisionen mit den Argonionen findet eine Aufrauung der Oberfläche statt. Dadurch ist es je nach Aufrauungsprofil und -maßstab möglich, mechanische Verankerungspunkte zu schaffen, wodurch sich

Beschichtungselemente mikromechanisch verklammern können^[75].

In Prozess B ist die Bombardierung durch im elektrischen Feld beschleunigte Ionen von nachrangiger Bedeutung, da ein Wasserstoffion lediglich 1/40 der Masse von Argon^[76] besitzt. Plasmachemisches Ätzen kann dadurch allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden. Andererseits ist ausführlich dokumentiert, dass Plasmen mit reaktivem Wasserstoffanteil primär keine Ätzfunktion aufweisen, sondern als plasmareduktives Agens fungieren^[77].

2.3. Mikrowellenplasmen

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich zwischen 0.3 und 300 GHz^[78]. Unter Zuhilfenahme der Mikrowellenstrahlung ist es möglich, ein Plasma zu zünden. In dem Wellenlängenbereich von Mikrowellen (30 cm – 1 mm) werden Dipol- und Multipolschwingungen polarer Teilchen angeregt^[79]. Dadurch werden Oszillationsbewegungen bei kleiner Amplitude (welche den Gefäßdimensionen entspricht) der Elektronen durch ein hochfrequentes Wechselfeld ausgelöst. Dies induziert eine fortwährende Energieaufnahme und löst Ionisationsprozesse aus, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Verlust- und Ionisationsrate gebildet hat. Das elektrische Feld in Form einer elektromagnetischen Welle dringt hierbei gut in das Plasma ein, wenn die Frequenz der Wellen höher als die Plasmafrequenz ist. Die Plasmafrequenz (ω_P) kann über Formel (1) über die Elektronendichte n_e , die Elementarladung e , die elektrische Feldkonstante ϵ_0 und der Masse eines Elektrons m_e dargestellt werden:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (1)$$

Der optimale Druckbereich bei dieser Plasmaform liegt bei ca. 100 Pa, da die Maximalabsorption ν bei der Plasmafrequenz ω_P auftritt. Ein weiteres Charakteristikum dieser Plasmaart ist die im Vergleich zur Ionenplasmafrequenz (ω_{IP}) höhere Wellenfrequenz ($\omega_{MW} \gg \omega_{IP}$). Dies führt dazu, dass ein Randpotential vermieden wird, was zu einem moderaten Ionenbombardement von 10-20 eV auf die Oberflächen führt. Dadurch sind Mikrowellenplasmen gut für plasmachemische Zwecke geeignet^[80].

Eine standardmäßige Anordnung für einen Mikrowellenplasmaaufbau besteht aus einem an

eine Unterdruckkammer in Form eines Metallgefäßes angeschlossenem Generator (üblicherweise ein Magnetron). Durch den Unterdruck herrscht eine geringe Teilchendichte, was zu einer größeren mittleren freien Weglänge und daraus resultierend einer höheren kinetischen Energie der Teilchen führt. Die Bedingung für ein Mikrowellenplasma lautet, dass die Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung ($\lambda_{\text{MW}} \approx 1 \text{ mm} - 1 \text{ m}$) deutlich größer als die Ausdehnungen der Plasmaunterdruckkammer ($\lambda_{\text{MW}} \gg L_{\text{Kammer}}$) ist. Dadurch entsteht ein Hohlraumresonator, in welchem das Plasma die Aufgabe des Absorbers übernimmt. Mikrowellenplasmen besitzen eine Elektronendichte von $> 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und können Gastemperaturen von über 1000 K erreichen. Im Plasma kollidieren freie Elektronen mit den Gasmolekülen und übertragen dabei Energie. Wenn diese Energie größer als die Dissoziationsenergie der Gasmoleküle ist, können auch starke kovalente Bindungen gebrochen werden und es setzen sich neue Verbindungen zusammen^[81], welche ohne Plasma erst bei extremeren Bedingungen synthetisiert werden können. Da bei Mikrowellenplasmen die Elektroden nicht direkt am oder im Entladungsraum sind, wird der Aufbau einer Mikrowellenplasmakammer auch als elektrodenfreies Design bezeichnet. Dieses Design bietet den Vorteil, dass auch Katalysatoren in den Entladungsraum eingebaut werden können, was einen erheblichen Vorteil gegenüber anderen Plasmen darstellt^[82].

In dieser Arbeit wird ein Niederdruck-Mikrowellenplasma verwendet, um den Oxidationszustand von Metallen und Metallverbindungen in einem Schichtverbund mit Parylene zu beeinflussen. Dieses Mikrowellenplasma wurde hierbei in der Beschichtungskammer der für diese Arbeit verwendeten Paryleneanlage gezündet und angewandt. Diese Paryleneanlage vom Typ *Labcoater 300 LV35* der Fa. *plasma parylene systems GmbH* ist ab Werk mit einem Mikrowellengenerator ausgestattet und durch die Prozessführung der Beschichtung im Niederdruck kann leicht ein Mikrowellenplasma appliziert werden^[83]. Üblicherweise werden solche Plasmen bei Beschichtungsvorhaben eingesetzt, um die Substrate vorzubereiten. So kann das Substrat mittels Plasmafeinstreinigung von kleineren Verschmutzungen befreit werden^[84], damit die Schichthaftung durch diese nicht negativ beeinträchtigt wird. Diese Feinstreinigung basiert einerseits auf dem Effekt der Bindungsspaltung bei den Verschmutzungssubstanzen. Dadurch werden größere Moleküle, wie zum Beispiel Öle oder Fette in kleinere Moleküle zerlegt^[81]. Andererseits können durch die Wahl des Prozessgases auch die kleineren Verschmutzungsmolekülfragmente mit gewissen funktionellen Gruppen ausgestattet werden, um diese leichter entfernbar zu gestalten. Im angeführten Beispiel von Öl- und

Fettrückständen auf den Substratoberflächen würde eine solche Behandlung dazu führen, dass die großen Kohlenwasserstoffmoleküle zu kleineren oxidierten Molekülen, den sogenannten LMWOMs (LMWOM = *low molecular weight oxidized material*) und im besten Fall bei einer vollständigen Oxidation zu CO₂ und H₂O umgewandelt werden^[85]. Ein weiterer Vorteil einer vorgeschalteten Plasmabehandlung ist die Oberflächenaktivierung^[86]. Die Vorteile dieser Effekte bei einer Niederdruckbeschichtung in Bezug auf die Schichtadhäsion hat dazu geführt, dass ein Mikrowellengenerator bei vielen Beschichtungsanlagen eingebaut wird, da ein Mikrowellenplasma recht leicht in der Beschichtungskammer appliziert werden kann. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Nutzung der Plasmamöglichkeit in einem Beschichtungssystem als Reaktionsmedium, um bei der Erstellung von Multilayersystemen Metallschichten aus Metallsalzen durch Plasmareduktion zu synthetisieren. Hierbei ist kein zusätzliches Beschichtungsmodul für die Metallschichterzeugung notwendig und alle Multilayer-Syntheseschritte können in nur einer Niederdruckbeschichtungsanlage durchgeführt werden.

2.4. Ramsauer-Effekt

Zurückgehend auf den Namensgeber *Carl Ramsauer*, welcher diesen Effekt im Jahr 1920 beschrieb^[87], stellt dieser Effekt ein Phänomen dar, bei welchem Elektronen mit niedriger Geschwindigkeit eine sehr geringe Stoßwahrscheinlichkeit bezüglich gewisser Gasteilchen aufweisen. Da auch der 1901 von Sir *John Sealy Townsend* entdeckte Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und mittlerer freien Weglänge^[88,89] für die Erklärung des *Ramsauer*-Effektes relevant ist, wird dieser Effekt auch als *Ramsauer-Townsend*-Effekt bezeichnet. Für diesen Effekt muss betrachtet werden, dass Elektronen, welche einen Gasraum durchqueren, mit den Gasatomen/-molekülen wechselwirken. Ausschlaggebend hierfür ist der effektive Wirkungsquerschnitt zwischen Gasteilchen und Elektronen. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes von Elektronen und Gasteilchen nimmt mit ansteigendem Wirkungsquerschnitt zu. Somit durchqueren bei einem großen effektiven Wirkungsquerschnitt weniger Elektronen den Gasraum. Experimentell konnte nachgewiesen, dass bei einer kinetischen Energie der Elektronen von ungefähr einem Elektronenvolt eine minimale Stoßwahrscheinlichkeit auftrat (siehe Abbildung 1). Werden die Elektronen jedoch auf über ein Elektronenvolt beschleunigt, so steigen die effektiven

Stoßquerschnitte wieder an, bis sie nach zwanzig Elektronenvolt wieder sinken. In dieser Arbeit wird ein auf Argon basiertes Varigongas mit einer in Kapitel 4.1.1. gemessenen elektronischen Anregungstemperatur von ca. 0.8 eV eingesetzt, was laut Abb. 1 ungefähr bei dem *Ramsauer-Minimum* liegt. Deswegen eine stark verringerte Stoßwahrscheinlichkeit zwischen den Elektronen und Argonteilchen des Plasmas durch den *Ramsauer-Effekt* erwartbar.

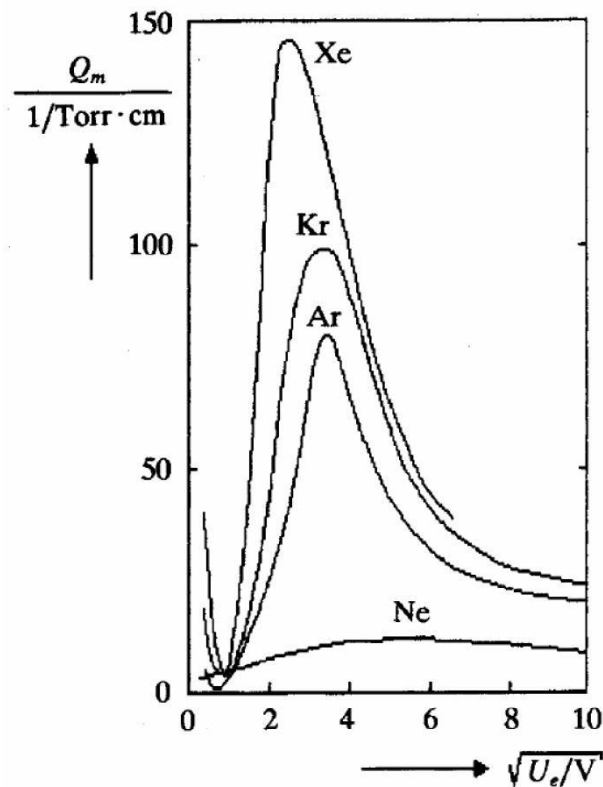


Abbildung 1: Auf Krypton bezogene Stoßwahrscheinlichkeit von Elektronen mit Gasteilchen der Gase Neon, Argon, Krypton und Xenon in Abhängigkeit von der Plasmaquellenspannung aus dem Vorlesungsskript „Laser- und Plasma-Wechselwirkung“^[68,90] von Prof. Dr. W. Viöl an der Fakultät für Ingenieurwissenschaften und Gesundheit der HAWK HHG SoSe 2019. Das Ramsauerminimum bei unter 1 eV zeigt an, dass die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen den Elektronen und Edelgasteilchen minimal ist.

Diese Beobachtungen lassen sich nicht mit Effekten der klassischen Mechanik erklären, weswegen im weiteren Verlauf die Quantenmechanik herangezogen werden muss. Durch die Theorie des *Welle-Teilchen-Dualismus* von *Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie* konnten erste Erklärungsversuche unternommen werden^[91,92]. Hierbei ist die kinetische Energie der bestimmende Faktor für die resultierende *De-Broglie-Wellenlänge*. Die Elektronen können den Gasraum am besten durchqueren, wenn die De-Broglie-Wellenlänge die gleiche Größenordnung wie die Gasteilchen aufweist. Dieser Umstand ermöglicht ein Durchqueren der Elektronen durch diese Gasteilchen im Sinne des *Tunneleffektes*. Um den

Theoretische Grundlagen - Ramsauer-Effekt

Ramsauer-Effekt jedoch komplett erklären zu können, wird außerdem die *Streutheorie* benötigt. Diese besagt, dass die Welleneigenschaften der Elektronen Interferenzmuster hinter den Gasteilchen nach der Transmission durch diese induziert^[93].

2.5. Ligandenfeldtheorie

Um einige Charakteristika von Übergangsmetallen und deren Interaktion innerhalb von Komplexverbindungen zu verstehen, wird an dieser Stelle die Ligandenfeldtheorie^[94,95] kurz dargestellt. Hierbei wird von einer Wechselwirkung zwischen Liganden und zumeist metallischen Zentralteilchen (-atom oder -ion) bzw. deren Elektronen ausgegangen. Die beteiligten Elektronen befinden sich bei dem Zentralteilchen in den äußeren d-Orbitalen und bei den Liganden in den freien Elektronenpaaren der Valenzorbitale. Generell dient die Ligandenfeldtheorie als Erklärung für die Färbung von Übergangsmetallkomplexen. Auch das charakteristische Verhalten in Magnetfeldern kann mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie begründet werden. Der Ausgangspunkt dieser Theorie ist die Entartung der fünf d-Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} . Da die 3d-Orbitale energetisch sehr nah an dem 4s-Orbital liegen, ist ein Austausch der Elektronen energetisch sinnvoll und günstig, weil dadurch voll besetzte, halb besetzte oder leere Orbitale geschaffen werden können. Diese Orbitalbesetzungen erfahren hierbei eine besonders hohe Stabilität, also ein lokales energetisches Minimum. Dieser Umstand entsteht durch die Annäherung einer Kugelsymmetrie in diesen Konstellationen. Der zu erreichende Zustand hat in solchen Konstellationen eine geringst mögliche Anzahl an Knotenpunkten, was ein energetisch günstiger Zustand ist^[96,97].

Befindet sich das Zentralteilchen allerdings in einer Bindungssituation mit einem oder mehreren Liganden, so werden die d-Orbitale, je nach geometrischer Stellung der Liganden, energetisch abgesenkt oder angehoben. Bei der Verschiebung der Energieniveaus der einzelnen Orbitale ist zu beachten, dass die gesamte Energie des Orbitalystems konstant bleibt. Bei einem oktaedrisch koordinierten Komplex sind sechs Liganden jeweils in einem Winkel von 90° um das Zentralteilchen angeordnet. Zur Vereinfachung der Anschaulichkeit dieses Beispiels wird von sechs identischen Liganden ausgegangen (siehe Abbildung 2).

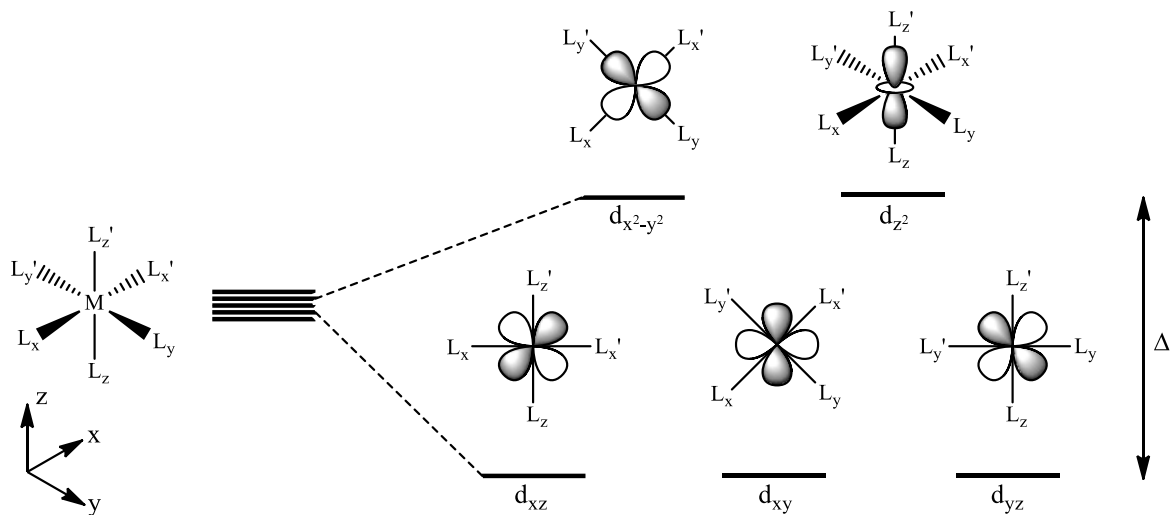


Abbildung 2: Darstellung der Ligandenfeldaufspaltung am Beispiel eines Metallkomplexes im Oktaedrischen Ligandenfeld mit der Aufspaltungsenergie Δ .

Davon liegen zwei Liganden auf einer axialen Linie (L_z und L_z') senkrecht zu einer quadratisch planar aufgespannten äquatorialen Ebene, welche von den restlichen vier Liganden (L_x , L_x' , L_y und L_y') aufgespannt wird. Da sowohl das d_{z^2} - als auch das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital direkt auf den xyz -Raumachsen liegen, an welchen auch die Liganden koordiniert sind, kommt es hierbei zu einer energetischen Anhebung der beiden Orbitale. Der Grund hierfür ist, dass es energetisch ungünstiger ist, diese Orbitale mit Elektronen zu besetzen, da es in diesem Fall zu repulsiven Wechselwirkungen mit dem koordinierenden freien Elektronenpaar der jeweiligen Liganden kommt. Da die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale zwischen den Koordinatenachsen liegen, ist es folglich energetisch günstiger, diese zuerst mit Elektronen zu besetzen, weil hierbei wenig bis keine Wechselwirkungen mit dem freien Elektronenpaar der Liganden zu erwarten ist. Somit werden diese drei Orbitale energetisch abgesenkt. Diese energetische Aufspaltung wird als Aufspaltungsenergie Δ bezeichnet und ist von der Art der Liganden abhängig. Hierbei erhalten die beiden energetischen angehobenen Orbitale die Symmetriebezeichnung e_g und die drei abgesenkten t_{2g} .

Die Aufspaltungsenergie beeinflusst die Färbung des Komplexes bei Lichteinstrahlung. So wird ein Teil der Lichtenergie absorbiert, um einen Elektronenübergang vom HOMO (*highest occupied molecular orbital*) zum LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) zu ermöglichen. Im Fall von farbigen Übergangsmetallverbindungen stellt eines der t_{2g} -Orbitale das HOMO dar und eines der e_g -Orbitale das LUMO. Der Betrag dieser Energie ist abhängig vom energetischen Abstand der beteiligten Orbitale und befindet sich im Fall von

Übergangsmetallkomplexen in einem Wellenlängenbereich von ca. $2 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$ nm ($1 < \Delta < 6$ eV)^[98].

2.6. Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung beschreibt Prozesse, in welchen Feststoffe zunächst in die Gasphase überführt werden, um anschließend auf einer Substratoberfläche zu einer Beschichtung zu reagieren. Dabei ist in konventionellen CVD-Verfahren die Oberfläche des Substrates beheizt, um auf dieser oder in dessen Nähe Gasphasenreaktionen zu ermöglichen und aus den Reaktanten eine feste Schicht in Form eines pulverartigen Überzugs oder eines Films zu erzeugen. Die restlichen Reaktionsprodukte sollten dann in der Gasphase aus dem Reaktionsraum evakuiert werden. Aus diesen Gründen werden konventionelle CVD-Prozesse zumeist bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen durchgeführt. Dabei wird in sogenannten aktivierten Umgebungen (Hitze, Licht oder Plasma) gearbeitet, um ein stabiles Produkt zu erhalten. Durch die oberflächennahe Bildung von festen Beschichtungsbestandteilen können auch komplexere geometrische Formen mit Vertiefungen o.ä. spaltengängig beschichtet werden^[99].

Die Vor- und Nachteile dieses Verfahrens sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt^[100].

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von CVD-Prozessen als Beschichtungsverfahren.

Vorteile des CVD-Verfahrens	Nachteile des CVD-Verfahrens
hohe Dichte und Reinheit der Schichten	teilweise hohes gesundheitliches und sicherheitstechnisches Gefährdungspotential der Precursorverbindungen
einheitliche und leicht reproduzierbare Beschichtungen mit hohen Abscheidungs-raten	wenig stöchiometrische Kontrolle
gute Streufähigkeit und damit konforme Bedeckung komplex geformter Substrate (Vorteil gegenüber PVD)	durch Verwendung komplexer Reaktorsysteme im Niederdruck hohe maschinelle Kosten
gute Kontrolle der Kristallstruktur, Oberflächenmorphologie und -orientierung	
leichte Anpassung der Abscheidungs-raten bis zu $>10 \mu\text{m/h}$	
akzeptable Prozesskosten für konventionelle Abscheidungen	
breite Auswahl an möglichen Precursor-materialien und dadurch breites Spektrum an Beschichtungen	
Auftragung von Materialien unterhalb ihrer Schmelztemperatur, deswegen relativ geringe Verarbeitungstemperaturen (z.B. Bildung von SiC mit Smp. von $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$)	

Dabei wird aus der Tabelle deutlich, dass die Vorteile der CVD in vielen Punkten die Nachteile überwiegen. Im folgenden Abschnitt wird auf ein spezielles CVD-Verfahren, der Parylenebeschichtung, eingegangen.

2.7. Vorstellung der verwendeten Materialien

2.7.1. Grundlagen Parylene

Parylene dienen in dieser Arbeit als Barrierschichtkomponente gegenüber chemischen Verbindungen und aggressiven äußeren Umwelteinflüssen des im weiteren Verlauf vorgestellten Multilayersystems. Als Parylene werden organische Polymere auf Basis des Poly-*para*-Chinodimethans (dargestellt in Abbildung 3) bezeichnet. Generell werden Parylene in Form von transparenten Schichten im Niederdruck abgeschieden und dienen dem Schutz von empfindlichen Materialien vor schädigenden äußeren Einflüssen. Sie wurden von dem Polymerchemiker *Michael M. Szwarc* während einer Studie zur thermischen Zersetzung von *para*-Xylol im Jahr 1947 entdeckt^[101].

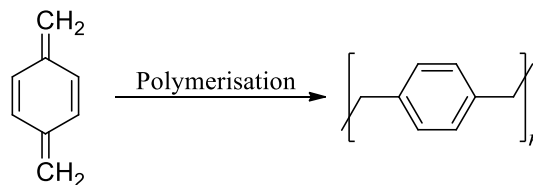


Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung der Reaktion von 1,4-*para*-Chinodimethan (Edukt) zu Parylene N (Produkt).

Allerdings war der Syntheseweg von Parylene über die thermische Zersetzung von *para*-Xylol nicht mit einer hohen Ausbeute möglich. Deswegen wurde 1965 von *William F. Gorham* eine weniger thermisch beanspruchende Syntheseroute bei der Firma *Union Carbide* entwickelt^[102]. Der Grundgedanke dieser Weiterentwicklung beruht auf der Herabsetzung von Schmelz- und Siedepunkten durch Verringerung des Druckes im Reaktionsraum. *Gorham* führte die Synthese bei einer Reaktionstemperatur von 550 °C durch, während *Szwarc* bei etwas mehr als 1000 °C gearbeitet hat. Hierzu war ein Druck von 133 Pa in einem Vakuumsystem nötig. Dadurch wurde ein Prozess entwickelt, welcher ohne Lösungsmittel auskommt und Beschichtungen ohne Pinholes liefert. Das ganze Beschichtungssystem wurde im selben Jahr von *Union Carbide* zur verkaufsfertigen Marktreife gebracht^[103].

Üblicherweise sind Vakuumbeschichtungen für die industrielle Anwendung bei Vorhandensein von anderen Beschichtungsmöglichkeiten unter Atmosphärendruck wenig attraktiv, da Vakuumprozesse viel Vorbereitung und Zeit zum Ein- und Ausschleusen der Margen, sowie für die Beschichtung benötigen. So wird die beschichtete Stückzahl pro Zeiteinheit drastisch reduziert, da durch die Beschaffenheit des Prozesses ein lückenloses

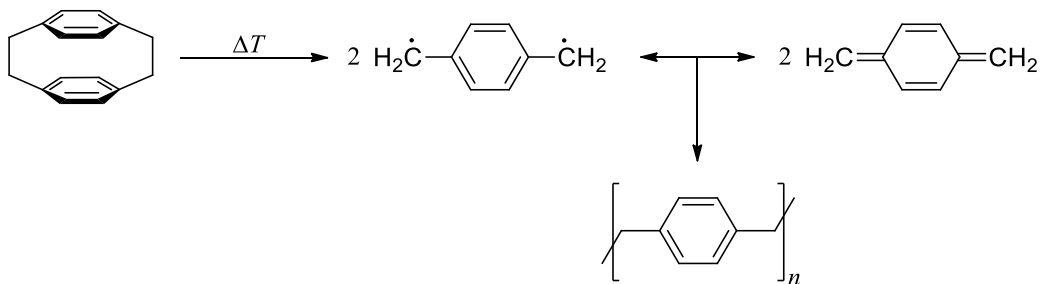
Fließbandverfahren nicht möglich ist. Dass Parylenebeschichtungen dennoch so verbreitet sind, liegt zum einen an der Beschaffenheit dieses Kunststoffes. In seiner Monomereinheit besteht dieses Polymer aus einem Benzolring, welcher mit zwei *para*-ständigen CH₂-Gruppen verbunden ist. Durch die geringe Reaktivität dieser Bestandteile ergibt sich ein inerner, flüssigkeitsabweisender und größtenteils gasdichter Charakter, welcher das herausragendste Merkmal dieser Polymersorte abbildet. Zum anderen weisen Parylene im visuellen Spektralbereich einen weitgehend transparenten Charakter auf^[104], welcher Paryleneschichten auch für optoelektronische Geräte einsetzbar macht. Allerdings lassen sich transparente Barrierschichten wesentlich schneller und auch günstiger mittels Lackierungen applizieren. Für eine Barrierewirkung benötigen Lackierungen jedoch ca. 100 µm an Schichtdicke^[105,106], während bei Parylenen je nach Verarbeitung zwischen 5 und 15 µm Schichtdicke zur Ausbildung ihrer Barrierewirkung ausreichen^[107,108]. Durch die Schichtdickenreduktion können beispielsweise beschichtete Bauteile passgenauer in für diese vorgesehenen Fassungen eingearbeitet werden, ohne Probleme mit zu dick lackierten Bauteilen zu bekommen. Des Weiteren ist durch das thermische CVD-Verfahren ein von Lösungsmitteln freier Prozess^[109] anwendbar, während bei Lackierungen nicht auf Lösungsmittel verzichtet werden kann^[110]. Dabei besteht das Problem, dass diese Lösungsmittel bei empfindlicheren Substraten Materialschädigungen hervorrufen können und somit auch eine Einschränkung der Funktionalität resultiert. Bei einigen Anwendungsgebieten wie den Einsatz von Parylenebeschichtungen für medizinische Implantate wie zum Beispiel Herzschrittmacher^[33] ist es absolut undenkbar auf Lösungsmittel basierende Lackierungen zu verwenden, da die meisten Lösungsmittel reizend und gesundheitsschädlich sind^[111–113]. Dadurch stellen Paryleneschichten einen idealen Kandidaten für medizinische Beschichtungen dar, denn nach dem Niederdruckprozess „gasen“ diese nicht mehr aus und geben auch keine Lösungsmittel nach außen ab.

Wie bereits erwähnt, ist für eine Parylenepolymerisation das Monomermaterial, bestehend aus *para*-Chinodimethan viel zu instabil^[114], um es zu verarbeiten, da es unkontrolliert polymerisieren würde und folglich schwer bis gar nicht verarbeitbar wäre. Durch diesen Umstand werden zur Parylenepolymerisation die Dimere des *para*-Chinodimethans, die sogenannten *para*-Cyclophane, eingesetzt. Diese können unter Temperatureinwirkung im Niederdruck zu ihrer Monomerform pyrolysiert werden und anschließend durch

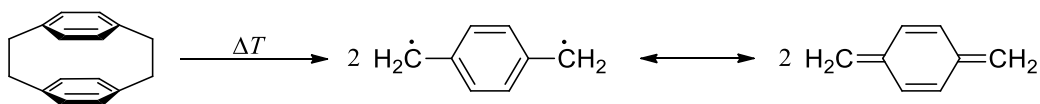
Temperaturabsenkung als Kondensat polymerisieren. Dieser Prozess untergliedert sich im Detail in folgende Schritte^[83]:

- 1) Sublimation des festen Dimerpulvers im Niederdruck ($100\text{ °C} < T < 160\text{ °C}$)
- 2) Einbringung des gasförmigen Dimers in eine Pyrolyseeinheit zur Erzeugung der Monomere ($700\text{ °C} < T < 750\text{ °C}$)
- 3) Abkühlen des Monomergases und Abscheidung durch Kondensationsprozesse auf die Substratmaterialien ($T \approx 20\text{ °C}$)

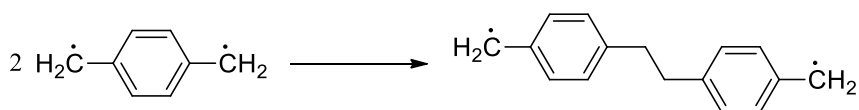
Durch diese Form der thermischen Gasphasenabscheidung (CVD für *chemical vapor deposition*) ist es im Gegensatz zu den meisten herkömmlichen Abscheidungsmethoden möglich, auch kleinste Materiallücken zu erreichen und passgenau zu versiegeln. Somit ist die Beschichtung sehr spaltgänglich und versiegelt die zu schützenden Substrate konturgenau. Die Polymerisationsreaktionen lassen sich stark vereinfacht in Abbildung 4 darstellen^[115,116].



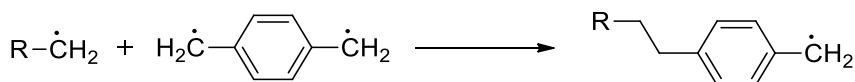
Initiation:



Kettenstart:



Kettenwachstum:



Abbruch:

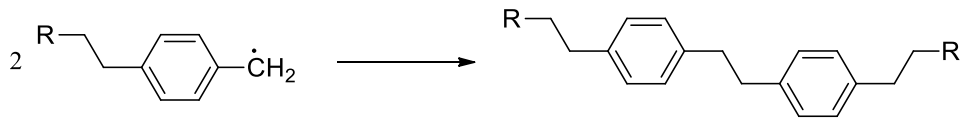


Abbildung 4: Vereinfachte schematische Darstellung der Parylenepolymerisation am Beispiel von *Parylene N* anhand einer radikalischen Polymerisation mit den Schritten: Initiation zu Bildung von reaktiven Radikalen, Kettenstart zur anfänglichen Bildung polymerer Ketten, Kettenwachstum und Abbruch zur Beendigung des Kettenwachstums.

Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass die Initiation bei der Pyrolyse eine homolytische Bindungsspaltung zur Folge hat, bei der überwiegend eine diradikalische Monomerspezies entsteht. Es ist natürlich denkbar, dass nach dieser Bindungsspaltung das entstandene Diradikalmonomer sich durch eine interne Elektronenverschiebung umwandelt und eine nichtradikalische Form des Chinodimethans ausbildet.

Diese mehr oder weniger diradikalische *p*-Chinodimethan-Monomerspezies gelangen über den Gasstrom zur Beschichtungskammer, in welcher die Temperaturen niedrig genug sind, dass die Siedetemperatur/Sublimationstemperatur unterschritten wird und somit durch die beginnende Kondensation die Monomermoleküle verstärkt Kontakt zueinander haben, was eine Polymerisation zur Folge hat. In Abb. 4 ist eine sehr stark vereinfachte Version der auftretenden Polymerisationsreaktionen dargestellt. Jedoch ist der Reaktionsmechanismus noch nicht vollständig ergründet, weswegen ein wahrscheinliches Reaktionsschema, bestehend aus gemischten Reaktionspfaden mit radikalischen und ionischen Komponenten, darstellt.

Ein besonderes Augenmerk muss bei der Parylenebeschichtung auf die Substratvorbereitung gelegt werden. Wenn die Substrate unvorbereitet beschichtet werden, dann kann es nach der Beschichtung zu lokalen Schichtablösungen kommen, wenn sich beispielsweise noch Walzöl-, Seifen-, Schmiermittel- und Flussmittelrückstände auf der Substratoberfläche befinden. Dies liegt daran, dass an den Stellen mit Verunreinigungen eine Trennschicht existiert, an welcher sich die Parylenschichten nicht direkt durch zum Beispiel mikromechanische Verklammerungen anbinden können. Dadurch können sich durch beispielsweise Druckveränderungen in der Umgebung Defektstellen mit intrinsischer Schichtablösung bilden und ausbreiten, ähnlich wie Rostfraß^[117] unter lackierten Metallbauteilen. Somit wird durch solche Defektstellen die Barrierewirkung der Schicht zerstört und dadurch der angedachte Zweck einer Parylenebeschichtung. Eine geläufige Möglichkeit diese Defektstellenausbildung^[118–120] zu verhindern, ist die chemische Reinigung. Hierdurch können zum Beispiel durch leicht verdampfbare organische

Lösungsmittel, Öl- und Fettrückstände von Oberflächen gewaschen werden und im Anschluss die Lösungsmittel bestenfalls rückstandslos verdampft werden. Allerdings kann nicht jedes Substratmaterial mit jeder beliebigen Substanz gereinigt werden, da eventuelle Materialschäden resultieren können^[121]. Außerdem ist die rückstandslose Entfernung der Reinigungssubstanzen maßgeblich von ihrer Reinheit abhängig. Eine höhere Reinheit bedeutet jedoch zusätzliche Mehrkosten, welche die Wirtschaftlichkeit des Parylenebeschichtungsprozesses stark mindern. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist die sogenannte Plasmavorbehandlung. Hierbei wird das Substrat mit einem kalten Plasma behandelt. Dieser Prozess führt einerseits zur Spaltung größerer organische Moleküle in kleinere Reste, welche durch ihren geringeren Siedepunkt leichter verdampfbar sind^[122-124]. Wenn diese größeren Moleküle durch ein oxidierendes Plasma gespalten werden, findet außerdem noch eine Oxidation der Reste statt, wobei hochoxidierte niedermolekulare Produkte gebildet werden. Andererseits bewirkt das oxidierende Plasma bei vielen Substraten eine Oberflächenaktivierung^[125]. Bei diesem Prozess werden durch physikalische Ioneneinwirkung ionische und radikalische Stellen, sowie neue funktionelle Gruppen (z.B. -COOH) geschaffen, welche zur chemischen Anbindung eines Beschichtungsmaterials genutzt werden können. Somit erhöht sich die Schichtanhaftung und die Ausbildung der Defektstellen wird vermieden. Unter Einsatz der passenden Parameter, wie beispielsweise des Prozessgases oder die Wahl der Anregungsart, kann auch eine Materialabtragung an der Oberfläche eintreten, was als Plasmaätzen^[126-128] bezeichnet wird. Dieser Vorgang kann durch den Einsatz von Wasserstoff (Wasserstoffplasmaätzung) oder Sauerstoff (Sauerstoffplasmaätzung) als Prozessgas, sowie durch die Verwendung von Radio- oder Mikrowellen^[129,130] im Plasma realisiert werden. Mit Plasmaätzen wird ein Vorgang bezeichnet, bei welchem plasmachemisch gröbere Verschmutzungsstrukturen abgetragen werden und im nanoskaligen Maßstab kleinere Rauheiten geschaffen. Diese begünstigen mikromechanische Verklammerungen zur Haftungsverstärkung der Beschichtung. Der Vorgang des Plasmaätzens hat noch einen weiteren Vorteil: er verzichtet größtenteils auf gefährliche Chemikalien, denn diese bergen für Arbeitskräfte im Bereich des chemischen Ätzens enorme Gefahren und stellen bei ihrer Entsorgung auch ein großes Schädigungspotential für die Umwelt dar.

Obwohl über 20 verschiedene Parylenederivate bekannt sind, werden lediglich fünf Derivate industriell verwendet. Diese fünf Arten von Parylene werden *Parylene N*, *Parylene C*, *Parylene D*, *Parylene F-VT4* und *Parylene F-AF4* genannt^[83,131-133] (siehe Abbildung 5).

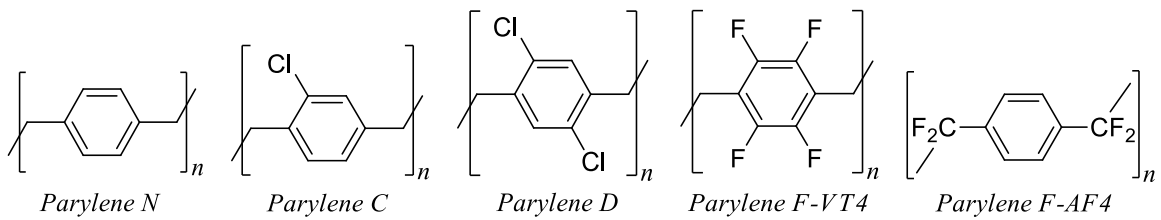


Abbildung 5: Strukturformeln der industriell gebräuchlichsten Parylenesorten *Parylene N*, das monochlorierte *Parylene C*, das dichlorierte *Parylene D* und die beiden fluorierten Varianten *Parylene F-VT4* und *F-AF4*.

Parylene N ist der einfachste, nicht substituierte Vertreter aus dieser Stoffklassenfamilie. In Abb. 5 ist erkennbar, dass in der Monomereinheit lediglich ein Benzolring mit zwei *para*-ständigen CH_2 -Gruppen vorhanden ist. Somit stellt *Parylene N* ein Polymer aus dem unsubstituierten *para*-Chinodimethan dar. Genauso wie die anderen Vertreter der Polymerfamilie der Parylene ist auch *Parylene N* ein teilkristalliner Thermoplast^[134], was bedeutet, dass in dem Polymermaterial sowohl amorphe als auch kristalline Bereiche vorhanden sind. Die amorphen Bereiche bestehen aus ungeordnet vorliegenden Kettensegmenten, während die kristallinen Bereiche eine spezifische Anordnung vorweisen. Zwischen den einzelnen Polymerketten gibt es keine Möglichkeit der chemischen Vernetzung, weswegen auch kein duroplastischer oder elastomerer Charakter abgeleitet werden kann. Parylenepolymere sind nicht komplett steif und weisen eine kleine reversible Dehnbarkeit auf^[83,135]. Das liegt daran, dass die amorphen Kettensegmente innerhalb des reversiblen Dehnungsbereiches gestreckt werden können, ohne dass Bindungsbrüche und somit auch Materialschädigungen auftreten. Der kristalline Charakter wird überwiegend durch die aromatischen Segmente hervorgerufen. Da in einem Benzolring durch das π -System eine delokalisierte ringförmige Elektronendichte unter- und oberhalb der Kohlenstoffatome des Ringes über die miteinander wechselwirkenden π -Orbitale ausgebildet wird, entsteht durch den sogenannten *Ringstromeffekt*^[136] eine leichte Polarisierung^[137] innerhalb des Ringes, da sich die überwiegende Elektronendichte auf den Kohlenstoffring konzentriert und diesen durch den Elektronendichteüberschuss negativ polarisiert, während die äußeren Wasserstoffatome durch resultierenden Elektronendichtemangel positiv polarisiert werden. Somit können sich unter gewissen Anordnungen mehrere Benzolringe auf der Basis von polaren Wechselwirkungen stapeln^[138,139] und geben somit der Kettenstruktur in diesen Bereichen eine gewisse Ordnung.

Parylene N zeichnen sich durch ihre enormen elektrischen Isolationseigenschaften aus. Diese sind auch noch wesentlich stärker ausgeprägt als bei den anderen Vertretern der in

Abb. 5 dargestellten Parylenesorten^[83,135]. Somit ist es sehr leicht verständlich, dass *Parylene N* vorwiegend in extremeren Umweltbedingungen als Isolationsmaterial für elektrische Leiter eingesetzt werden^[140]. Dies wird durch den chemisch inerten Charakter des Parylenematerials gewährleistet. Dadurch kommt es nicht zu Interaktionen mit anderen Stoffen, was das beschichtete Substrat vor aggressiven Substanzen schützt. Leider sind den Anwendungsbereichen von *Parylene N* auch Grenzen gesetzt. Der größte Nachteil dieser Paryleneart ist seine geringe thermische Belastbarkeit. Seine maximale Dauereinsatztemperatur beträgt, je nach Hersteller, im besten Fall 90 °C^[83,135]. Somit scheiden Anwendungen an Oberflächen mit hohen Temperaturen aus.

Eine bessere thermische Beständigkeit bietet *Parylene C*. Dieser enge Verwandte von *Parylene N* unterscheidet sich lediglich durch die Substitution des Wasserstoffatoms an Position 2 durch ein Chloratom. Dieser Austausch erhöht die maximale Dauereinsatztemperatur von 90 °C auf bis zu 125 °C^[83,135]. Durch diesen Umstand erweitert sich das Anwendungsgebiet der Barrierebeschichtungsmöglichkeit mittels Parylene enorm. So können auch thermisch stärker belastete Oberflächen bis mindestens 100 °C geschützt werden, ohne dass eine Zersetzung des Beschichtungsmaterials und damit einhergehend der Verlust der schützenden Barrierewirkung befürchtet werden muss. Ein weiterer Vorteil von *Parylene C* ist ebenfalls die gute gasversiegelnde Wirkung. Kombiniert mit der hohen Materialdichte nach der Polymerisation stellt *Parylene C* einen besser versiegelnden Werkstoff als *Parylene N* dar. Durch die geringe preisliche Abweichung zu *Parylene N* ist diese Verbesserung sehr attraktiv für den praktischen Einsatz, wie zum Beispiel im medizinischen Sektor^[141,142]. Allerdings weist *Parylene C* eine geringere dielektrische Wirkung auf, womit *Parylene N* für sehr stark isolierende Anwendungen den besseren Kandidaten darstellt.

Der nächste konventionell erhältliche Vertreter aus der Parylenefamilie ist *Parylene D*. Ähnlich wie bei *Parylene C* ist auch dieser Typ ein chlosubstituiertes Derivat von *Parylene N*. Allerdings handelt es sich um eine zweifach mit Chlor substituierte Verbindung, bei welchem sich die Chloratome in der Monomereinheit in *para*-Stellung befinden. Hierdurch ergibt sich eine maximale Dauereinsatztemperatur von bestenfalls 160 °C, also 35 °C höher als in Fall von *Parylene C*. Außerdem ist die mechanische Belastbarkeit mit einer Zugfestigkeit von 76 MPa und einer Fließgrenze von 62 MPa größer als bei den anderen hier vorgestellten Parylenebeispielen^[83,135] (Tabelle 2). Diese Eigenschaft lässt sich durch die Chlosubstituenten erklären, welche Verklammerungspunkte schaffen, an welche

sich andere Ketten und Kettensegmente festhängen können, was die Materialsteifigkeit und -belastbarkeit erhöht^[143]. Doch diese Vorteile gehen auch mit einigen Nachteilen einher. So erhöht sich im Vergleich zu *Parylene C* die Gasdurchlässigkeit. Die Steifigkeit macht *Parylene D* zu einem sehr passablen und dünnen Beschichtungsstoff für sich bewegende mechanische Teile, da bei diesen ohne Schmiermittel hohe Reibungskräfte auftreten, welche zu einer enormen Temperaturerhöhung und Materialabnutzung führen. Jedoch kann nicht überall ein viskoses Schmiermittel eingesetzt werden, wenn zum Beispiel durch das viskose Schmiermittel der Werkstoff geschädigt wird, weswegen auf Trockenschmiermittel zurückgegriffen werden muss. Parylene erfüllen durch ihren geringen Oberflächenreibungswert^[83,135] (siehe Tab. 2 für die Reibungskoeffizienten der Materialpaarung Parylene auf Stahl) und geringe bis keine Ausgasungen aus dem Polymer die Charakteristika eines Trockenschmiermittels. Da *Parylene D* eine hohe mechanische Belastbarkeit aufweist, ist dieser Typ der ideale Kandidat für den Einsatz als Trockenschmiermittel für sich bewegende Komponenten.

Tabelle 2: Auflistung relevanter mechanischer Eigenschaften der vier industriell gebräuchlichen Parylenesorten^[83,135]. Die Reibungskoeffizienten sind aus einer Materialpaarung mit Stahl ermittelt worden.

	<i>Parylene N</i>	<i>Parylene C</i>	<i>Parylene D</i>	<i>Parylene F (VT4)</i>	<i>Parylene F (AF4)</i>
Reibungskoeffizient (statisch)	0.25	0.29	0.33	0.39	0.15
Reibungskoeffizient (dynamisch)	0.25	0.29	0.31	0.35	0.13
Zugfestigkeit [MPa]	45	70	75	52	55
Fließgrenze [MPa]	42	55	60	35	52

Die letzten beiden Vertreter der konventionell genutzten Parylenearten sind allgemein hin unter dem Oberbegriff *Parylene F* eingeordnet. Diese Bezeichnung ist im chemischen Sinne am zutreffendsten, da hier eine Fluorsubstitution entweder am aromatischen Ring (*Parylene F-VT4*) oder an den aliphatischen Segmenten (*Parylene F-AF4*) vorliegt (siehe Abb. 5). Dadurch wird der inerte Charakter noch verstärkt, da eine C-F-Bindung wesentlich schwieriger anzugreifen ist, als eine C-H-Bindung. Dies liegt an den unterschiedlichen

Bindungsenergien. Während eine C-H-Bindung eine Bindungsenthalpie von 413 kJ/mol aufweist, beträgt sie bei der C-F-Bindung schon 489 kJ/mol^[144]. Ähnlich wie das einfachste perfluorierte Polymer, das Polytetrafluorethylen, besitzen auch *Parylene F-VT4* und *Parylene F-AF4* eine für *Parylene* hohe thermische Belastbarkeit. Die maximale Dauerbelastungstemperatur liegt für diese Parylenetypen bei 200 °C (*VT4*) und 350 °C (*AF4*), also für *Parylene F-AF4* leicht höher als der Schmelzpunkt von Teflon^[145]. Die Gasdurchlässigkeit wurde noch nicht belastbar erforscht und kann deswegen nicht angegeben werden. Jedoch rechtfertigen die hohen Herstellungs- und somit auch die hohen Precursorkosten lediglich einen Einsatz in Hochtemperaturbereichen, in welchen andere Parylenesorten sich thermisch zersetzen würden.

Untersuchungen an der in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsanlage haben ergeben, dass die Bildung von *Parylene C* mit der höchsten Abscheiderate von ca. 2.5 µm pro Stunde synthetisiert werden kann. Deswegen wurde sich für die Verwendung von *Parylene C* in den vorgestellten Multilayersystemen entschieden.

2.7.2. Verwendete Metalle – Kupfer

Ein in dieser Arbeit verwendetes Metall für die Erzeugung der Metallschichten ist Kupfer. Wie in Kapitel 1.4. dargestellt, ist Kupfer für viele mikroelektronische Systeme ein wichtiger Bestandteil für leitende Komponenten in einem *Parylene*-Multilayerverbund. Kupfer besitzt die Ordnungszahl 29 und befindet sich im Periodensystem der Elemente in der vierten Periode und gehört zu der Gruppe der 3d-Metalle. Es steht in dieser Reihe vor Zink an vorletzter Stelle. Die Elektronenkonfiguration beträgt $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ^[146]. Die atomare Masse von Kupfer beträgt 63.5 g/mol^[147], der Atomradius 128 pm^[148] und der Van-der-Waals-Radius 140 pm^[149]. Es besitzt eine Dichte von 8.9 g/cm³ bei Raumtemperatur^[150], einen Schmelzpunkt von ca. 1358 K, einen Siedepunkt von 2868 K und mit einer Mohshärte von 2.5-3.0 eine hohe Duktilität^[146,151]. Die Ionisierungsenergien sind 7.7 eV (1. Ionisierungsenergie), 20.3 eV (2. Ionisierungsenergie), 36.8 eV (3. Ionisierungsenergie), 57.4 eV (4. Ionisierungsenergie), 79.8 eV (5. Ionisierungsenergie)^[152], womit die Oxidationsstufen +I und +II am besten zugänglich sind und auch am weitesten verbreitet auftreten, auch wenn +II im wässrigen Milieu bevorzugt auftritt^[146]. Kupfer besitzt eine Leitfähigkeit von $58 \cdot 10^6$ S/m^[153,154] ist ein diamagnetisches Material mit einer

magnetischen Suszeptibilität von $X_m = -9.6 \cdot 10^{-6}$ ^[155]. Eine bekannte Anwendung von Kupfer ist die antimikrobielle Verkleidung von (Tür-)Griffen und Schaltern mit beispielsweise Kupferband^[156]. Die größte Anwendung für Kupfer liegt in der Verwendung als Leitermaterial in der Elektroindustrie. Da Kupfer eine Leitfähigkeit von $58 \cdot 10^6$ S/m besitzt, ist es nach Silber eines der leitfähigsten Metalle^[157] und vom Materialpreis auch wesentlich attraktiver in der Anwendung als Silber^[158,159].

Zum einen wird Kupfer in dieser Arbeit in seiner elementaren Form (siehe Kapitel 3.2.1.) verwendet, aber zum anderen auch in oxidiert Form als Kupfer(II)-chlorid Dihydrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, siehe Kapitel 4.3.1.-4.4.1., sowie 4.4.3.). Im Festkörper von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden untereinander vernetzte, zwischen Kupfer(II)-Ionen und Chlorid-Ionen alternierende, polymere Ketten ausgebildet. So liegt beispielsweise zwischen zwei Reihen Chlorid-Ionen eine Reihe Kupfer(II)-Ionen. Dadurch liegen die Kupferionen quadratisch planar von jeweils vier Chlorid-Ionen umgeben vor^[160]. Das bedeutet, dass in dieser Verbindung ein oktaedrisches Ligandenfeld mit zwei verschiedenen Ligandenarten vorliegt

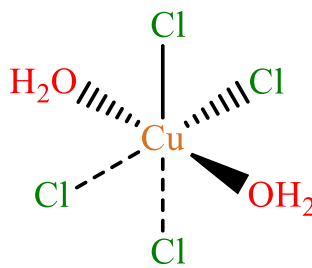


Abbildung 6: Darstellung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit der Anordnung der Atome in der Einheitszelle nach kristallografischer Analyse^[160].

Die in Abbildung 6 gezeigte Struktur sind ebenfalls in den Salzsichten auf Basis von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ab Kapitel 3.3.2. erwartbar.

2.7.3. Verwendete Metalle – Eisen

Neben Kupferverbindungen wurden in dieser Arbeit Eisenverbindungen untersucht, um ihre Eignung als Bestandteil von Multilayerschichten zu evaluieren. In mikroelektronischen Verbundwerkstoffen findet das Element nicht so häufig wie Kupfer Anwendung, da seine leitenden Eigenschaften mit $10 \cdot 10^6$ S/m^[161] schlechter sind. Außerdem ist Eisen in reiner elementarer Form wesentlich korrosionsanfälliger^[162,163], aufgrund seiner

Standardpotentiale^[164–166] in der elektrochemischen Spannungsreihe. Obwohl es nicht so häufig wie Kupfer in Multilayersystemen mit Parylene eingesetzt wird, sind Eisenverbindungen Gegenstand dieser Arbeit. Bisher lag das Hauptinteresse der Plasmaforschung auf edlen Metallen mit positiven Standardpotentialen^[37,39,43,45,167–169]. Aufgrund ihrer größeren Elektronenaffinität^[170–173] können edle Metalle leichter Elektronen aufnehmen, die durch eine Plasmareduktion zur Verfügung gestellt werden. Da ein Teilziel dieser Arbeit die Entwicklung einer universellen Reduktionsstrategie ist (siehe Kapitel 2), dient Eisen als Vertreter unedler Metalle, welche weitaus schwieriger zu reduzieren sind als edle Metalle.

Eisen ist ein d^8 -Metall mit formal 6 Elektronen verteilt in den 3d-Orbitalen und zwei Elektronen im 4s-Orbital. Durch sein geringes Standardpotential von -0.44 V ^[164,166] von Fe zu Fe^{2+} und -0.04 V ^[165] von Fe zu Fe^{3+} oxidiert elementares Eisen relativ schnell an Luft in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit. Dieser Korrosionsvorgang führt letztlich zu Eisen(III)- und Eisen(II)-Oxidverbindungen.

Viele Eisen(II)-Verbindungen sind zumeist relativ metastabil, bzw. instabil. Dieser Umstand liegt zuletzt darin begründet, dass bei einer Ionisation von Fe^0 zu Fe^{2+} sich die Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^64s^2$ ^[174] auf $[\text{Ar}]3d^6$ ändert. Mit der vorgestellten Elektronenkonstellation am Eisenion für Eisen(II) ist jedoch keine dieser stabilen Elektronenkonfigurationen (siehe Kapitel 1.2.5.) erreicht, was diese Metastabilität erklärt.

Bereits bei der Abgabe eines weiteren Elektrons wird Fe^{3+} erreicht, welches die Elektronenkonstellation $[\text{Ar}]3d^5$ aufweist. In diesem Fall ist eine halbe Besetzung des 3d-Orbitals verwirklicht und ein stabilerer Zustand erreicht. Somit ist die bevorzugte Oxidationsstufe des Eisens +III. Auch anhand der Ionisationsenergien mit 7.9 eV (1. Ionisierungsenergie), 16.2 eV (2. Ionisierungsenergie), 30.7 eV (3. Ionisierungsenergie)^[152] kann abgeleitet werden, dass für die Erzeugung von Fe^{2+} eine Energie von 24.1 eV notwendig ist, während der Oxidationszustand +III für Eisen insgesamt 54.8 eV erfordert. Allerdings überwiegt hier der Aspekt der Orbitalstabilisierung, sodass der Eisen(III)-Zustand bevorzugt wird.

In dieser Arbeit werden mehrere Eisenverbindungen für die Plasmaoxidations- und Reduktionsversuche eingesetzt. Die Plasmaoxidationsversuche geschehen hierbei an Stahlblechstreifen und die Reduktionsversuche an den Salzen Eisen(III)-chlorid Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$) und Eisen(II)-sulfat Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$). Die Eisenionen sind in diesen Salzen oktaedrisch von sechs Liganden umgeben. Bei $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ befinden sich

vier Wassermoleküle in äquatorialer Bindungsposition und zwei Chlorionen in axialer. Deswegen kann $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im Festkörper auch als $\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bezeichnet werden, was die Bindungssituation besser darstellt^[175,176] (siehe Abbildung 7). In der Festkörperstruktur von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ist das Eisenzentralteilchen oktaedrisch von sechs Wassermolekülen koordiniert und dieser Hexaaquakomplex bildet ein Kontaktionenpaar mit den Sulfationen^[177].

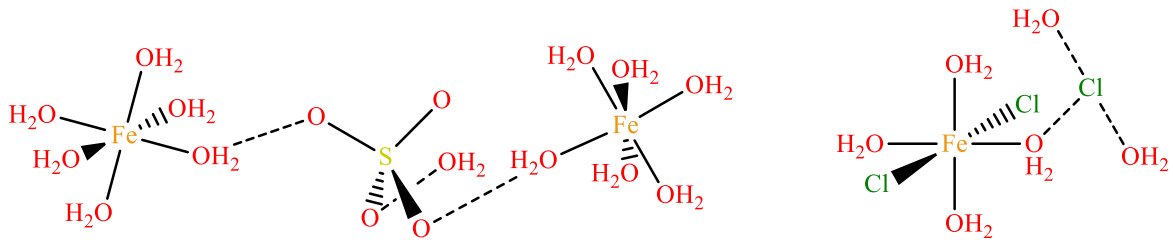


Abbildung 7: Darstellung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ^[177] (linke Struktur) und $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ^[175,176] (rechte Struktur) mit der Anordnung der Atome in der Einheitszelle nach kristallografischer Analyse.

3. Zielsetzung

3.1. Vorhabenbeschreibung

Ziel dieser Arbeit ist es, eine verbesserte Synthesemöglichkeit für Mehrschichtsysteme bestehend aus Parylenematerial und metallischen Zwischenschichten zu entwickeln. Der Aufbau des Schichtsystems ist in Abbildung 8 gezeigt.

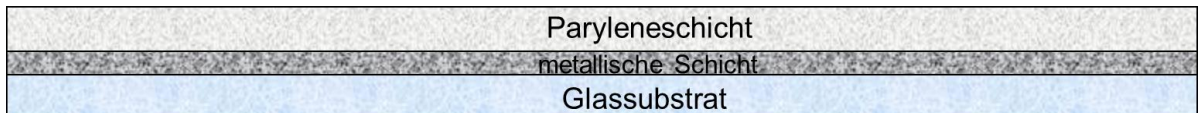


Abbildung 8: Darstellung des in dieser Arbeit hergestellten Multilayerschemas mit einer oberen Parylenschicht, einer mittleren metallischen Schicht auf einem Glasobjektträger als Beschichtungssubstrat.

Das Glassubstrat, realisiert durch einen Glasobjektträger als formgebende Komponente, wird von einer metallischen Schicht überzogen. Diese Schicht ist in dieser Arbeit eine plasmabehandelte Metallsalzsicht, welche aus der Lösung aufgebracht wurde. Als äußerste Schicht dient eine Barriereversiegelung aus *Parylene C*. Bisher war es üblich, hierfür zwei verschiedene Niederdruckbeschichtungsanlagen zu verwenden. Nach der Erzeugung der ersten Schicht war eine Belüftung der ersten Anlage und das Überführen der Probe in die zweite Anlage nötig. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung solcher Schichtstrukturen in nur einer Beschichtungsanlage, wodurch Ressourcen und Zeit gespart werden.

Die alternative Erzeugung von Mehrschichtsystemen soll mit folgendem Verfahren realisiert werden:

- 1.) Herstellung einer methanolischen Lösung eines geeigneten Metallsalzes
- 2.) Auftragen der Lösung auf ein Glassubstrat
- 3.) Überführen der Probe in die Parylenebeschichtungskammer und Trocknung des Substrates mit der Metallsalzlösung
- 4.) Behandlung der Metallsalzsicht mit einem Niederdruckplasma zur Variation des metallischen Oxidationszustandes
- 5.) Beschichtung des Metallsalzsichtsubstrates mit Parylene

Abbildung 9 zeigt in einem Diagramm den Ablauf des bisher üblichen Prozesses zur Herstellung der Multilayerschichten im Vergleich zum Prozess, der in dieser Arbeit angewendet wird.

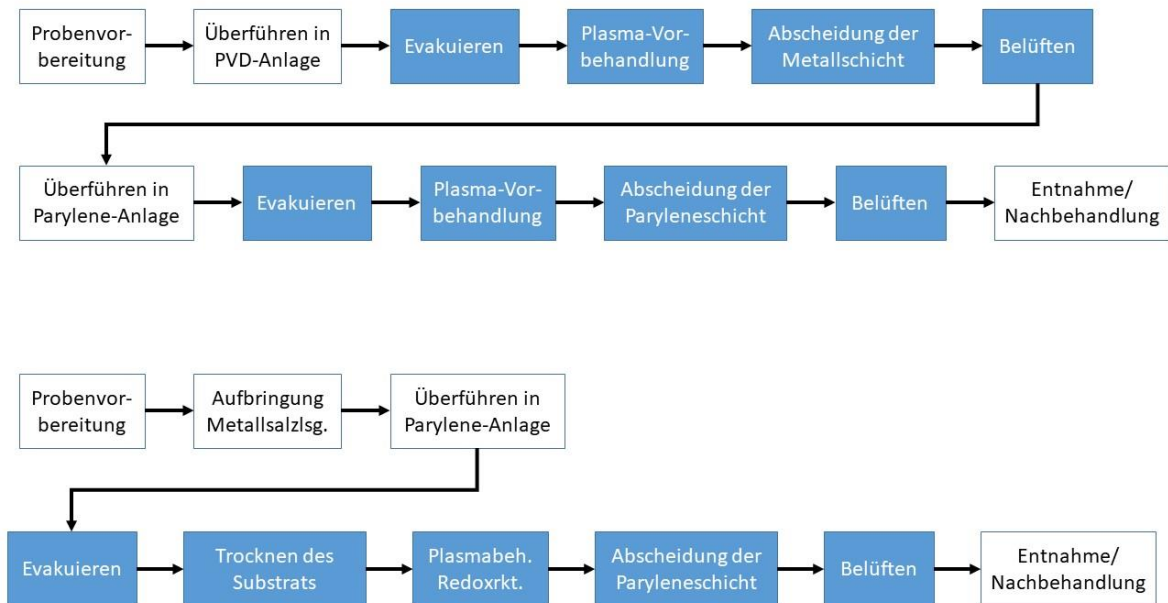


Abbildung 9: Skizzierung der Prozessverschlanung einer bislang üblichen Prozessführung zur Multilayerherstellung aus Metall- und Parylenschichten (oben). Der Wegfall der PVD-Abscheidung ermöglicht eine Multilayer-Synthese in einer einzelnen Beschichtungsanlage (unten). Die blau hervorgehobenen Segmente symbolisieren die Prozesse im Niederdruck.

Während der Recherche für diese Arbeit wurde erkannt, dass die Erzeugung von Parylene-Metall-Multilayer über anorganische Metallsalzlösungen innerhalb einer kommerziell erhältlichen Parylene-Beschichtungsanlage ein neuartiges Verfahren darstellt.

3.2. Teilziele

Hierbei soll im Detail zunächst das Plasma als wichtigstes Arbeitsmittel auf charakteristische Parameter untersucht werden. Das Hauptaugenmerk bei der Plasmacharakterisierung liegt auf der elektronischen Anregungstemperatur (T_{exc}) und der Elektronendichte (n_e). Im Anschluss muss der Plasmaeinfluss auf metallhaltige Verbindungen untersucht werden, um die plasmachemische Wirksamkeit einschätzen zu können.

Zur Einordnung der Plasmawirkung ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit der Vergleich der

plasmainduzierten Veränderungen mit einer Atmosphärendruckplasmaquelle. Zu diesem Zweck soll dabei der in einer Kooperation zwischen *HAWK HHG* und *Fraunhofer IST* entwickelte *Disc-Jet*^[178] zum Einsatz kommen, da mit dieser Quelle auch bereits die Redoxzustandsänderung von Metallsalzen erfolgreich durchgeführt werden konnte^[39].

Die Wirkung des Plasmas soll in Bezug auf Oberflächenaktivierung, Oberflächenbenetzbarkeit, Feinstreinigungswirkung, sowie die oxidative als auch die reduktive Wirkung auf metallische Materialien getestet werden. Hierzu wird sich allmählich an Metallsalzsichten angenähert, indem zunächst die elementaren Metalle auf ihre Veränderungen im Plasma untersucht werden sollen. Danach werden die Salze im kristallinen Zustand auf plasmainduzierte Redox-Reaktionen getestet, was schlussendlich auch bei den Metallsalzsichten angewandt werden soll. Zusätzlich soll außer den bisher eingesetzten edlen Metallen die Einsatzmöglichkeit eines unedlen Metalls geprüft werden. Somit wird ein universell auf unedle sowie edle Metallverbindungen anwendbarer Reduktionsprozess geschaffen.

Nach diesen vorbereitenden Untersuchungen soll eine Auftragsprozedur für Metallsalzsichten auf Glassubstrate erarbeitet und anschließend das Reaktionsverhalten dieser Schichten in einem Niederdruck-Mikrowellen-Varigonplasma in Hinblick auf die Einbringungsmöglichkeiten in parylenebasierte Multilayersysteme untersucht werden. Im letzten Teil dieser Arbeit sollen mit der Entwicklung optimaler Prozessparameter und Abscheideraten in einer kommerziell erhältlichen Parylenebeschichtungsanlage reproduzierbare Parylenschichten mit *Parylene C* synthetisiert werden. Die erzeugten Parylenschichten werden im weiteren Verlauf der Arbeit auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht. Durch die Möglichkeit der Plasmaeinbindung in Form eines Niederdruck-Mikrowellenplasmas sollen auch die veränderten Eigenschaften bei der Schichtanbindung analysiert werden. Abschließend können dann die Multilayersysteme im Verbund auf Schichttopografie, Rauheiten, Abzugsfestigkeit und Benetzbarkeit charakterisiert werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Um das in Kapitel 2 vorgestellte Multilayersystem detailliert und nachvollziehbar darzustellen und zu analysieren, wurde in mehreren Etappen vorgegangen. Zuerst musste das in der Beschichtungskammer verwendete Mikrowellenplasma charakterisiert werden (siehe obere Zeile von Abbildung 10). Dieser Schritt soll dazu dienen, das reaktive Arbeitsmedium besser zu verstehen und einzuordnen. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Prozessgase bei den Plasmen angewandt. Zur Metallblechoxidation wurde Umgebungsluft aufgrund des hohen Sauerstoffanteils verwendet, während Varigongas (bestehend aus 95% Argon und 5% Wasserstoff) als Prozessgas für die Reduktionsexperimente zur Anwendung kam. Bei der Plasmacharakterisierung lag der Fokus auf der Elektronendichte und auf der elektronischen Anregungstemperatur. Diese Größen geben sowohl die Ionisations- und Dissoziationsfähigkeit des Plasmas als auch das energetische Regime, in welchem das Plasma arbeitet, an.

Der nächste Schritt war der Test auf die plasmachemische Modifikationsleistung des Plasmas auf Metallmaterialien (siehe 2. Zeile in Abb. 10). Hierzu wurden Metallblechstreifen aus Kupfer und Stahl als Vertreter der Metalle Kupfer und Eisen mit einem Umgebungsluftplasma oxidativ behandelt. Zusätzlich wurde die Reduktionsfähigkeit des Mikrowellenplasmas innerhalb der Beschichtungsanlage untersucht. Zu diesem Zweck wurden künstliche Patinaschichten auf den Metallblechstreifen erzeugt. Für die Kupferstreifen entstand mittels halbkonzentrierter Salpetersäure eine Kupfernitratpatina ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)^[179] und für die Stahlstreifen mittels verdünnter Essigsäure eine Eisenacetatpatina ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)^[180] an der Oberfläche. Somit lagen die Elemente Eisen und Kupfer in ihrer oxidierten Form vor und konnten reduziert werden. Üblicherweise werden für Reduktionsvorhaben für Plasmen wasserstoffhaltige Plasmen (siehe Kapitel 1.3.) eingesetzt, weswegen in dieser Arbeit Varigongas als Prozessgas zur reduktiven Behandlung eingesetzt wurde.

Der nächste Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Modifikation von Metallsalzsichten (3. Zeile in Abbildung 10). Hierfür wurden die Metalle in ihrer oxidierten Form als Metallsalze verwendet, um eine Precursormetallschicht als Einzelkomponente des Multilayersystems darzustellen. Als Vertreter für diese oxidierten Spezies wurden Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), Eisen(III)-chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und Kupfer(II)-chlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ausgewählt. Dadurch sind die zwei bevorzugten

Oxidationszustände des Eisens, nämlich Eisen(II) durch FeSO_4 und Eisen(III) durch FeCl_3 , vertreten und einer für Kupfer mit Kupfer(II) in CuCl_2 . Die ersten Versuche wurden mit den Kristallen dieser Salze durchgeführt, um die Plasmamodifikationsmöglichkeiten an Metallsalzen zu testen. Anschließend wurden dünne Metallsalzsichten hergestellt, indem Lösungen der Salze in Methanol hergestellt und auf Glasobjektträger aufgetragen wurden. Diese Schichten wurden auf ihre Eigenschaften als Teil des Multilayersystems eingehend untersucht und im weiteren Verlauf Plasmareduktionsversuchen zur Veränderung des Oxidationszustandes und damit der Materialeigenschaften unterworfen.

Die letzte Phase dieser Arbeit wird in der unteren Zeile in Abb. 10 dargestellt. Sie beinhaltet die gezielte Metallsalzsichtaufbringung und die anschließende Paryleneschichtabscheidung zur Multilayersystems synthese. Im Anschluss daran wurden die Multilayerproben auf ihre Schichteigenschaften analysiert.

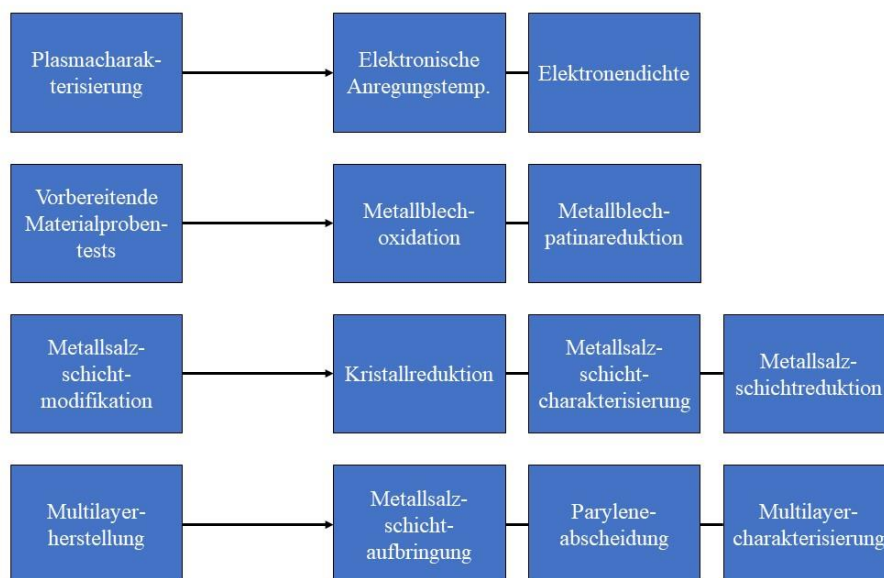


Abbildung 10: Prinzipskizze der Abschnitte dieser Arbeit mit den einzelnen Arbeitsschritten als Übersichtsschema. Die linken Blöcke vor den Pfeilen stehen hierbei für die Abschnitte und die rechten Blöcke hinter den Pfeilen für die Arbeitsschritte.

4.1. Charakterisierung der verwendeten Plasmen

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten Niederdruck-Mikrowellenplasmen über optische Emissionsspektroskopie (OES) die charakteristische elektronische Anregungstemperatur (4.1.1.) und die Elektronendichte (4.1.2.) untersucht werden. Zur besseren Orientierung ist in Abbildung 11 der dieses Segment betreffende Ausschnitt aus der Prinzipskizze dargestellt.

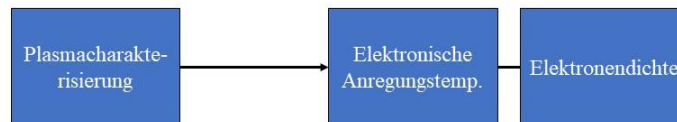


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abb. 10) der im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitte.

4.1.1. Bestimmung der elektronischen Anregungstemperatur

Die Bestimmung der Elektronentemperatur ist ein wichtiger Schritt zur Charakterisierung von Plasmen. Eine Elektronentemperatur beschreibt nicht direkt eine thermische Energie des Systems, sondern gibt den kinetischen Zustand der Elektronen an^[181]. Dieser kinetische Zustand beschreibt, in welchem Ausmaß Prozesse mit dem jeweiligen Plasma durchführbar sind. So benötigen zum Beispiel Ionisationsprozesse Elektronentemperaturen von ca. 15 eV und Anregungsprozesse ungefähr 12 eV. Bindungsdissoziationen erfolgen im Mittel bei einer Elektronentemperatur von 2 eV^[68]. Wie bereits in Kapitel 1.3. vorgestellt berichteten *Sabat et al.* von der Wichtigkeit der Wasserstoffdissoziation bei der Reduktion von Metallverbindungen. Die wichtigste Kernaussage ihrer Arbeit war, dass eine plasmainduzierte Reduktion von Fe₂O₃ mit molekularem Wasserstoff erst bei 310 °C im Mikrowellenplasma stattfindet, wogegen mit atomarem Wasserstoff 40 °C ausreichen. Ein Plasma ist demnach am besten für Reduktionen geeignet, wenn dessen Elektronentemperatur so hoch ist, dass Wasserstoff (Bindungsenergie bei 436 kJ/mol^[144] = 4.52 eV/Atom) effektiv dissoziiert wird.

Zur Bestimmung der Elektronentemperatur innerhalb des Varigonplasmas wurden die spektralen Emissionslinien von Ar ausgewertet. Hierzu wurden über einen Boltzmann-Plot die Anregungsenergien E_k der einzelnen Argonzustände gegen den Logarithmus des Verhältnisses der Signalintensität $I_{\lambda_{ki}}$ zum Produkt aus Übergangswahrscheinlichkeit A_{ki} und

Entartungsfaktor des höheren Zustandes g_k aufgetragen. Eine Boltzmannverteilung kann jedoch üblicherweise nur unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes angewandt werden. Dies bedeutet, dass alle Temperaturen im Gleichgewicht sind. In einem Plasma heißt das, dass die Elektronentemperatur T_e genauso hoch ist wie die Ionentemperatur T_{ion} , die Vibrationstemperatur T_{vib} , die Rotationstemperatur T_{rot} und die Translationstemperatur T_{trans} , also $T_e = T_{\text{ion}} = T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}} = T_{\text{trans}}$ gilt. Obwohl kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, kann eine Boltzmannverteilung für gewisse angeregte Argonzustände angenommen werden, deren Übergangswahrscheinlichkeiten literaturbekannt sind^[182]. Unter der Annahme, dass sich diese Zustände in einem partiellen lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (PLTE = *partial local thermodynamic equilibrium*)^[183] befinden und somit die Argonteilchen der Maxwell-Boltzmann-Verteilung unterliegen, ist eine Auswertung über einen Boltzmann-Plot zulässig. Die Bestimmung der Elektronentemperatur mit Hilfe der Argon-Emissionslinien ist über OES ein möglicher Weg zur Charakterisierung des Plasmas, da die Argonlinien in den Spektren sehr dominant sind. Für den Vergleich zweier unterschiedlicher Spektrallinien dient folgender Term:

$$\frac{I\lambda_{ki}}{A_{ki}g_k} = \frac{hcN_0}{4\pi U(T)} e^{-\frac{E_k}{k_B T_{\text{exc}}}} \quad (2)$$

Für eine Boltzmann-Plot-Auswertung wird dieser Term logarithmiert, um gut zugänglich aus dem Anstieg die Anregungstemperatur zu erhalten. Dabei entsteht folgender Ausdruck:

$$\ln\left(\frac{I\lambda_{ki}}{A_{ki}g_k}\right) = \ln\left(\frac{hcN_0}{4\pi U(T)}\right) - \frac{E_k}{k_B T_{\text{exc}}}, \quad (3)$$

wobei I die Intensität, A_{ki} die Übergangswahrscheinlichkeit, g_k die Entartung des oberen Energiezustandes, λ_{ki} die Wellenlänge, E_k die Anregungsenergie und k_B die Boltzmannkonstante darstellen.

Diese Art der Auswertung benötigt zwingend mehrere Spektrallinien, welche gegenübergestellt werden können. Hierbei wird $\ln\left(\frac{I\lambda_{ki}}{A_{ki}g_k}\right)$ als Funktion von E_k aufgetragen und ein linearer Fit angewandt, aus dessen Anstieg die Anregungstemperatur T_{exc} abgelesen werden kann. Ein besonderes Augenmerk muss jedoch daraufgelegt werden, dass die ausgewerteten Spektrallinien in die Bestimmungen für ein partielles thermodynamisches Gleichgewicht passen^[184]. Innerhalb eines PLTE verhalten sich die Teilchen so, als wären sie in ihren Bindungszuständen, Ionisationsstufen und Geschwindigkeitsverteilungen in einem thermodynamischen Gleichgewichtssystem gleicher chemischer Zusammensetzung,

Temperatur und Massendichte.

Deswegen wurde für ein elektronenstoßbestimmtes Plasma ein Kriterium, das sogenannte *Griem-Kriterium*^[185], erarbeitet, welches eine Untergrenze für die Elektronendichte eines Plasmas im PLTE definiert. Dieses Kriterium ist abhängig von einem Ladungsfaktor z (1 für Neutralteilchen und 2 für einfach geladene Ionen), der Quantenzahl n vom Energieniveau des angeregten Zustands, der Boltzmann-Konstante k_B , der Elektronentemperatur T_e und der Ionisationsenergie für Wasserstoff E_{Hz} und in Formel (4) visualisiert.

$$n_e \geq 7.4 \cdot 10^{18} \frac{z^7}{n^{17/2}} \left(\frac{k_B T_e}{E_{Hz}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Um die elektronische Anregungstemperatur (T_{exc}) zu bestimmen, wurden über ein Echelle-Spektrometer die Emissionssignale des Niederdruckplasmas bei Leistungsdichten zwischen 8.75 und 21.25 W/L und mit den Prozessgasen Varigon und Luft in der Paryleneanlage aufgenommen. In Abbildung 12 sind beispielhaft jeweils ein Gesamtspektrum für ein Mikrowellen-Varigonplasma und ein Mikrowellen-Luftplasma bei 8.75 W/L dargestellt. Bei den Argonlinien im Spektrum des Varigonplasmas wurden nur die Signale ausgewählt, welche Übergänge aus dem gleichen Grundzustand darstellen und ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen (siehe Abbildung 13). In den Spektren wurden nur Argonlinien mit niedriger Anregungsenergie gefunden, was den energetischen Auswahlbereich stark einschränkt. Dieser Umstand wirkt sich auch auf die Genauigkeit der Messungen aus, die mit der Größe des energetischen Auswahlbereichs ansteigt.

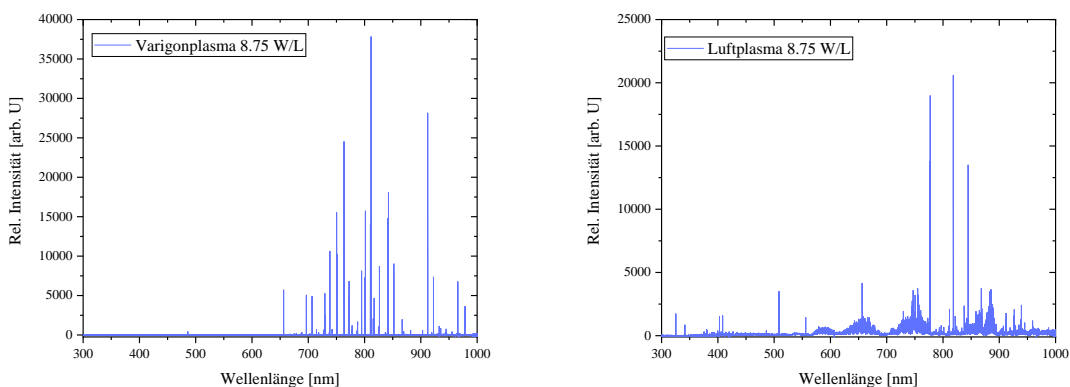


Abbildung 12: OES-Spektren des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon (linkes Spektrum) und Umgebungsluft (rechtes Spektrum) als Prozessgas. Beide Spektren wurden bei einer Leistungsdichte von 8.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen. Alle weiteren Spektren befinden sich im Anhang (Abbildungen A-1 - A-10)

Durch die Auswertung der Boltzmann-Plots wurden die in Tabelle 4 und Tabelle A-1 (im Anhang) dargestellten Werte für die elektronische Anregungstemperatur erhalten.

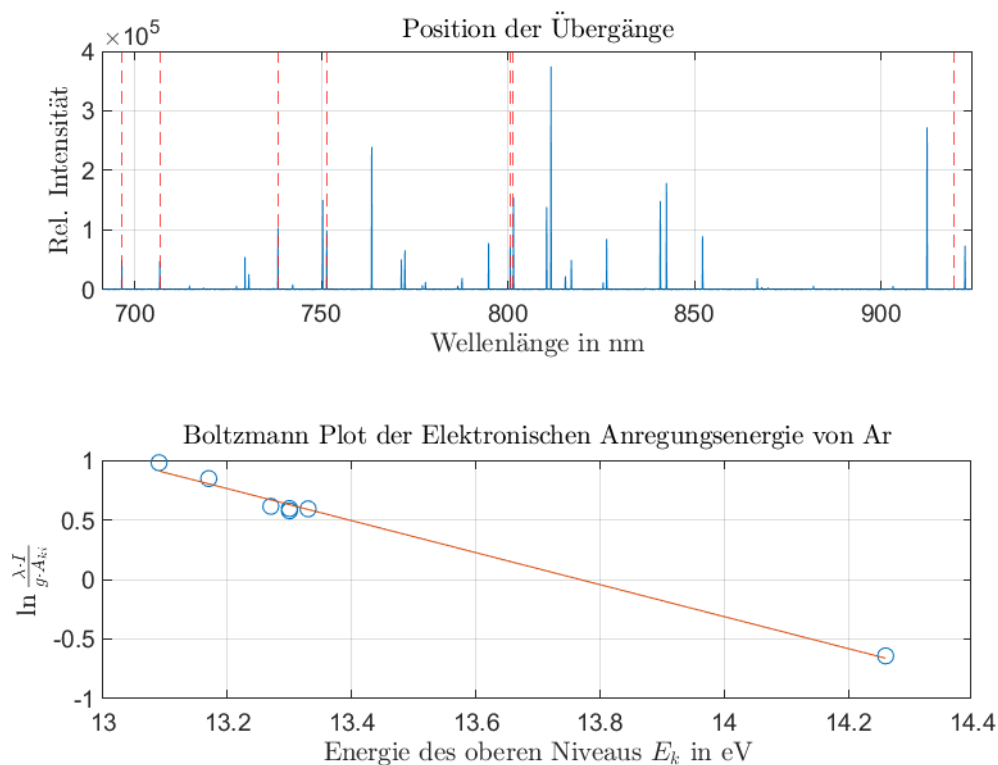


Abbildung 13: Teilspektrum aus der Varignonplasmamessung bei einer Leistungsdichte von 8.75 W/L von 690 bis 925 nm (blaue Linien, oberes Bild) mit den ausgewählten Argonlinien aus dem Grundzustand $3s^23p^5(2P^{\circ}_{3/2})4s$ (gestrichelte rote Linien), sowie der dazugehörige Boltzmann-Plot (unteres Bild) mit der Auftragung $\ln\left(\frac{\lambda_{ki}}{A_{ki}g_k}\right)$ gegen E_k .

4.1.2. Bestimmung der Elektronendichte

Die Elektronendichte eines Plasmas beschreibt, wie viele Elektronen pro Volumeneinheit innerhalb der Plasmaentladung existieren. Da üblicherweise bei Plasmen von einer größtenteils einfachen Ionisation ausgegangen wird, kann die Elektronendichte allgemeiner auch als Ladungsträger pro Volumeneinheit ausgedrückt werden, weil bei einer einfachen Ionisation ein Neutralteilchen in ein Elektron und ein Kation umgewandelt wird und somit die unterschiedlichen Ladungsträger in äquivalenter Menge vorliegen. Durch die Bestimmung der Elektronendichte kann die Effektivität des Plasmas in Hinblick auf das Ionisationspotential eingeschätzt werden.

Für die Bestimmung der Elektronendichte n_e ist im Idealfall nur eine Spektrallinie des Wasserstoffs, H_α (656.3 nm) oder H_β (486.1 nm), notwendig. Die Elektronendichte kann über die Starkverbreiterung bestimmt werden. Auch bei der *Stark*-Verbreiterung wird die Halbwertsbreite genutzt, um die Linienverbreiterung zu charakterisieren. Aus den Verbreiterungsmechanismen der Wasserstoff-Spektrallinien können über die Stark-Verbreiterung Rückschlüsse auf die Elektronendichte gezogen werden. Dieser Ansatz ist in der Plasmacharakterisierung die am weitesten verbreitete Methode, um die Elektronendichte zu bestimmen. Allerdings können auch andere Verbreiterungsmechanismen das Linienprofil der Spektrallinie beeinflussen. Zur Bestimmung der *Stark*-Verbreiterung müssen die anderen Mechanismen von der Linienbreite abgezogen werden. Zum einen existiert die natürliche Linienbreite, welcher aber üblicherweise vernachlässigbar ist, zum anderen noch die Dopplerverbreiterung und die Druckverbreiterung^[186]. Die Beziehung der Stark-Verbreiterung zur Elektronendichte n_e wird durch folgenden Term deutlich:

$$\Delta\lambda_S = 2 \cdot 10^{-11} \text{ nm } [n_e/\text{cm}^{-3}]^{\frac{2}{3}}. \quad (5)$$

Allerdings bietet eine Betrachtung sowohl über H_α als auch über H_β eine belastbarere Aussage über die Elektronendichten. Des Weiteren muss auch die Art des Plasmas berücksichtigt werden. Ein Niederdruck-Mikrowellenplasma weist üblicherweise eine Elektronendichte $> 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ auf und deswegen wurde die Auswertung nach *Gigosos et al.*^[187] für H_α und *Wiese et al.*^[188] für H_β wurde unter Verwendung der Formeln (6) und (7) durchgeführt, da die angegebenen Grenzen nah an den Dichten für Mikrowellenplasmen liegen:

$$H_\alpha: n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot (\Delta\lambda_S^A/1.098 \text{ nm})^{1.47135} \text{ (für } n_e > 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}\text{)} \quad (6)$$

$$H_\beta: n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot (\Delta\lambda_S/0.94666 \text{ nm})^{1.49} \text{ (für } n_e > 1.5 \cdot 10^{14} - 30 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}\text{)} \quad (7)$$

Nach den Messungen der Luftplasmaspektren in der Beschichtungskammer der Paryleeanlage wurde festgestellt, dass sich die Stickstoff- und Wasserstoffsignale überlagern (siehe Abbildung 14). Auch ein Fit der Einzelspektren kann aufgrund des

geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht durchgeführt werden. Somit ist die Elektronendichte des Niederdruck-Luftplasmas nicht zu ermitteln.

Anders ist die Situation beim Varigonplasma. Hier waren die Wasserstofflinien H_α und H_β der Balmer-Serie^[189] gut in den Spektren erkennbar (siehe rechter Teil der Abb. 14).

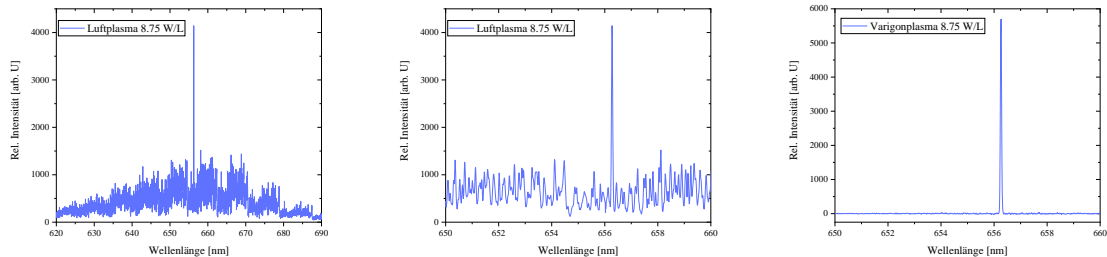


Abbildung 14: Vergleichende Darstellung der H_α -Signale aus dem Luftplasma (linkes und mittleres Bild) und dem Varigonplasma (rechtes Bild) am Beispiel der Messung bei einer Leistungsdichte von 8.75 W/L. Es ist erkennbar, dass bei dem Luftplasma das Signal-Rausch-Verhältnis für das H_α -Signal wesentlich schlechter ist als beim Varigonplasma. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass in den Spektren des Luftplasmas der H_α -Peak mit einem Stickstoffsignal zusammenfällt, was im linken Bild zu erkennen ist.

Für die beiden Wasserstoffsignale wurden dann mit Hilfe der Stark-Verbreiterung eine Elektronendichte von ungefähr $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (Tabelle 4) ermittelt. Die Ergebnisse der beiden Methoden sind konsistent, liegen jedoch leicht unterhalb der Auswertungsgrenzen von $5 \cdot 10^{14}$ bzw. $1.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Tabelle 3: Zusammenfassung der durch optische Emissionsspektroskopiemessungen erhaltenen Anregungstemperaturen (T_{exc}) und Elektronendichten (n_e) aus dem Varigonplasma.

Leistungsdichte	T_{exc}	n_e
8.75 W/L (Varigonpl.)	$0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$	$1.4 \pm 0.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
11.25 W/L (Varigonpl.)	$0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$	$1.1 \pm 0.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
13.75 W/L (Varigonpl.)	$0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$	$8.9 \pm 0.9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
16.25 W/L (Varigonpl.)	$0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$	$8.6 \pm 0.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
18.75 W/L (Varigonpl.)	$0.8 \pm 0.2 \text{ eV}$	$1.2 \pm 0.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
21.25 W/L (Varigonpl.)	$0.8 \pm 0.2 \text{ eV}$	$1.1 \pm 0.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Zusammenfassend verlief die Plasmacharakterisierung bei Varigon als Prozessgas erfolgreich, während bei der Verwendung von Raumluft Signalüberlagerungen die Auswertung verhinderten. Somit ist zumindest für die im weiteren Verlauf der Arbeit

vorgestellten Reduktionsexperimente eine Aussage über die elektronische Anregungstemperatur und die Elektronendichte möglich. Da die elektronische Anregungstemperatur im Mittel bei 0.8 eV also fast einem Elektronenvolt liegt, weisen die Elektronen des Mikrowellenplasmas nach dem in Kapitel 1.2.4. beschriebenen Ramsauer-Effekt eine sehr geringe Stoßwahrscheinlichkeit mit den Argonteilchen im Plasma auf. Dies bedeutet, dass es häufiger zu Kollisionen zwischen Elektronen und Wasserstoffmolekülen kommt. Da Varigon als Prozessgas für Plasmareduktionsversuche in dieser Arbeit dient, sind Kollisionen zwischen den Elektronen und Wasserstoffmolekülen wünschenswert. Diese Kollisionen können Dissoziationsprozesse innerhalb der Wasserstoffmoleküle anregen, was zu einer effektiveren Plasmareduktionsleistung bei geringen Temperaturen (siehe Kapitel 2.4.) durch den atomaren Wasserstoff führt.

Die Elektronendichte wurde durch Auswertung der H_{α} - und H_{β} -Signale gemessen und liegt mit ca. $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ leicht unterhalb der Auswertungsgrenze. Es ist allerdings kein Trend der Elektronendichte mit ansteigender Leistungsdichte erkannt werden. Ein Grund hierfür könnte bei dem H_{α} -Signal liegen. Dieses Signal befindet sich in einem Übergangsbereich des *Echelle*-Spektrometers mit schlechter Auflösung. Jedoch konnten für das in der Paryleanlage verwendete Mikrowellenplasma mit Varigon als Prozessgas Elektronendichten erhalten werden, welche für ein Mikrowellenplasma realistisch sind (siehe Kapitel 2.3.).

4.2. Vorbereitende Plasmatests an Materialproben

In dieser Arbeit werden die beiden Metalle Eisen und Kupfer auf ihre Anwendbarkeit in einer plasmagestützten Multilayersynthese untersucht. Diese vorbereitenden Untersuchungen sollen einen Einblick in die Möglichkeiten zur Materialmodifikation des verwendeten Niederdruckmikrowellenplasmas geben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden dann Eisen- und Kupfermaterialien unterschiedlicher Oxidationsstufen auf ihre Eigenschaften als metallische Schicht und ihre Veränderungen durch oxidative und reduktive Plasmaeinwirkung untersucht. Dazu werden zuerst große, dann kleine Materialproben geprüft, zum Schluss Dünnschichten. Durch diese Vorgehensweise soll ein stufenweises Verständnis zum Aufbau und zu den Eigenschaften der einzelnen Schichtbestandteile mit und ohne Plasmabehandlung geschaffen werden, um die

Verbundeigenschaften identifizieren zu können. Hierzu wurden sowohl chemische als auch physikalische und mechanische Eigenschaften untersucht, damit ein möglichst umfangreicher Überblick über die Multilayerschichtsysteme erhalten wird. Zur chemischen Charakterisierung gehören die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, kurz XPS) in den Kapiteln 4.2.1. und 4.3.3. und die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, kurz FTIR) im Kapitel 4.3.3., wobei vorwiegend mit abgeschwächte-Total-Reflexions FTIR (*attenuated total reflectance FTIR*, kurz ATR-FTIR) gearbeitet wurde. Diese Verfahren sollen einen Einblick in die chemische Zusammensetzung und Bindungsumgebung des Oberflächenmaterials geben. Als physikalische Verfahren wurden die Messungen und Analyse der Kontaktwinkel im Kapitel 4.4.3., resultierend aus dem Benetzungsverhalten der zu untersuchenden Oberflächen mittels Flüssigkeiten verschiedener Polaritäten, sowie die optische Analytik und Vermessung durch Ellipsometrie und Lichtmikroskopie in den Kapiteln 4.2.1. - 4.3.3. und 4.4.2., sowie 4.4.3. genutzt. Außerdem wurden die Proben noch bezüglich ihrer Oberflächencharakteristika mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, kurz AFM) im Kapitel 4.4.3. und einem automatischen Adhäsionstestsystem, genannt *PosiTest AT-A* in den Kapiteln 4.4.2. und 4.4.3. zur Messung der orthogonalen Abzugskraft, untersucht. Die Analyse mittels ATR-FTIR und XPS soll hierbei einen Einblick in die chemische Zusammensetzung und Bindungsumgebung des Oberflächenschichtmaterials geben, während die Bestimmung der Oberflächenkontaktwinkel auf das Verständnis der Beschaffenheit der einzelnen Schichten, respektive Zusammensetzung und Topographie, abzielt. Unterstützt wird diese Charakterisierung durch die topographische Abbildung über das AFM-Verfahren, über welches auch die Oberflächenrauheit errechnet werden kann und durch die Bestimmung der einzelnen Schichtdicken mit der Technologie der ellipsometrischen Untersuchung.

Da die Plasmaeinwirkung auf verschiedene Materialien maßgeblich von Faktoren, wie der chemischen Zusammensetzung, Plasmamparameter, Begleitstoffen und Art der Plasmaquelle abhängig ist, wird die Notwendigkeit der stufenweisen Materialanalyse deutlich. Aus diesem Grund wurde zunächst der Fokus auf Reinstoffmaterialien gesetzt. Dieses Vorgehen dient dazu, den Plasmaeinfluss und seine Wirkungskraft einzuschätzen. Im weiteren Verlauf werden metallhaltige Proben aus festen Salzkristallen unterschiedlicher Oxidationsstufe in Hinblick auf Plasmamodifizierbarkeit geprüft. Durch die Verwendung der Metallsalzkristalle wird die Möglichkeit eröffnet, eine reduktive Wirkung von dem

verwendeten mikrowelleninduzierten Plasma auf eine generelle Reduktionswirkung und auch auf dessen Reduktionskraft untersuchen zu können. Da in dieser Arbeit neue Zugänge zu Funktionsmaterialien erforscht werden sollen, sind Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen von Interesse. Hierbei kann durch die Wahl geeigneter Plasmaparameter mit relativ wenig Aufwand im Niederdruck entweder ein oxidatives oder auch ein reduktives Plasma erzeugt und auch zwischen diesen Plasmen leicht gewechselt werden, sodass von mittleren Oxidationsstufen auf einfache Weise eine Erhöhung oder Verringerung des Oxidationszustandes der Metallteilchen induziert werden kann. Bei der Verwendung der Reinstoffmaterialien wird das Verhalten der Metalle ohne potentiell störende Einflüsse durch Gegenionen oder Liganden untersucht, während die Einflüsse anderer Stoffe, speziell der Gegenionen, durch Einsatz der Metallsalze beobachtet werden. Diese Vorgehensweise soll Einsicht in die plasmabasierte Modifizierbarkeit der Materialien in einem zukünftigen Schichtsystem geben. Basierend auf diesen Überlegungen wurde in der ersten Phase das Augenmerk auf die Verwendung der Metalle Eisen und Kupfer, sowie deren Verbindungen gelegt, als Beispiele für relativ häufig in industriell hergestellten Produkten verwendete Metallverbindungen.

4.2.1. Plasmaoxidation von Metallblechen

Um die Wirkung von mikrowelleninduzierten Niederdruckplasmen auf metallische Verbindungen zu erforschen, wurde zunächst an Kupferblechen die oxidierende Wirkung untersucht.

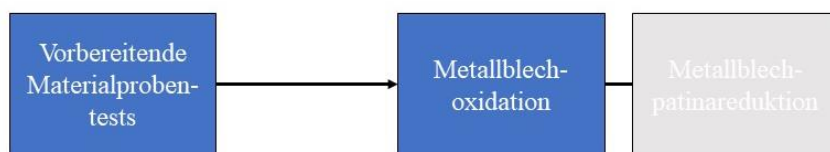


Abbildung 15: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abbildung 10) des im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitts.

Wie in Kapitel 1.2.4. aufgeführt sind Mikrowellenplasmen durch das fehlende Randpotential nur zu einem moderaten Ionenbombardement fähig^[80]. Das bedeutet, dass die physikalische Wirkung dieser Plasmaform gering ist, während plasmachemische Prozesse intensiv angeregt werden. Aus diesem Grund bietet sich die Verwendung eines Mikrowellenplasmas als reaktives Medium für redoxchemische Anwendungen besonders an.

Für die Tests zur oxidierenden Wirkung wurden Kupfer- und Stahlblechstreifen zunächst mit Aceton und *iso*-Propanol gereinigt und anschließend mit einem Schleifvlies von ihrer Passivierungsschicht befreit. Ein weiterer Effekt dieser Behandlung ist die Aufräuhung und somit Vergrößerung der Oberfläche. Nach der Vorbehandlung wurden die Metallstreifen in die Beschichtungskammer der Parylene-Beschichtungsanlage gelegt und die Kammer anschließend auf einen Druck von ca. 5 Pa evakuiert. Danach wurde über das Prozessgasventil Umgebungsluft als Prozessgas für ein oxidierendes Plasma mit einem Durchfluss von 300 sccm eingeleitet. Nachdem sich der Druck in der Behandlungskammer stabilisiert hatte, wurde der Mikrowellengenerator mit einer Leistung von 350 Watt in einem Kammervolumen von 40 L gestartet. Daraus ergibt sich eine Leistungsdichte von 8.75 W/L. Nach einer definierten Behandlungszeit von 60 Minuten wurden die Proben wieder entnommen. Direkt nach der oxidierenden Behandlung wurde eine Rotfärbung beobachtet. Allerdings bildeten sich nach einer Wartezeit von 72 Stunden farbliche Schichten auf den geschliffenen Kupferoberflächen (Abbildung 16). Diese Färbungen der Oberflächen lässt sich auf dünnste Kupferoxidschichten im Nanometerbereich zurückführen^[190]. Hierbei kann aus der Färbung auf den Schichtdickenbereich der Oxidschichten geschlossen werden. Bei den Proben 1-6 konnten keine Kupferoxidsignale oder generell Signale, welche nicht von metallischem Kupfer stammten über die XPS-Analyse erkannt werden. Lediglich das Aufkommen der Signale von Cu₂O, Cu(OH)₂ und CuO zwischen 915 und 940 eV bei den Proben 7 und 8 weist auf eine Kupferoxidbildung hin. In Abbildung 17 ist eine Peakzuordnung im XPS-Spektrum dargestellt. Somit konnte die oxidierende Wirkung für Kupfermaterialien teilweise bestätigt werden. Obwohl alle Proben die gleiche Vorbereitung und Plasmabehandlung erfuhren, so war anscheinend die Oxidation, welche nach der Plasmabehandlung mutmaßlich durch das Einwirken von Umgebungsluft in Form von Folgereaktionen während der Lagerung die farblichen Interferenzschichten hervorrief, lediglich bei zwei Proben (7 und 8) stark genug ausgeprägt, um erkennbare Signale im XPS-Spektrum auszubilden. Hierbei handelte es sich um zwei verschiedene Kupferoxide (Cu₂O und CuO), wobei auch metallisches Kupfer in diesen Proben erkennbar war.

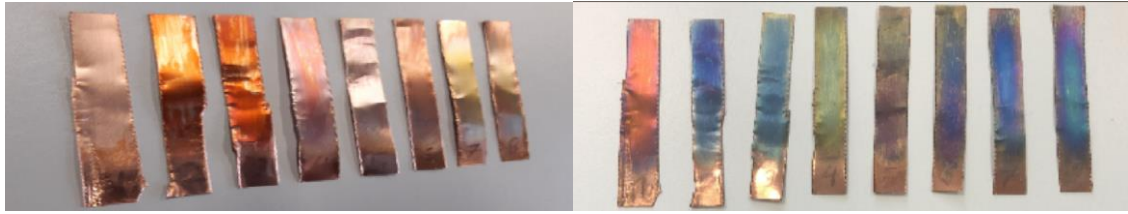


Abbildung 16: Mit Luftplasma im Niederdruck behandelte Kupferblechstreifen direkt nach der Behandlung (links) und drei Tage später (rechts). Es ist auf dem linken Bild erkennbar, dass die Luftplasmabehandlung eine rötliche Färbung auf den Streifen hervorrief, welche sich nach 72 h in schichtdickenabhängige gefärbte Interferenzschichten umwandelten (rechtes Bild).

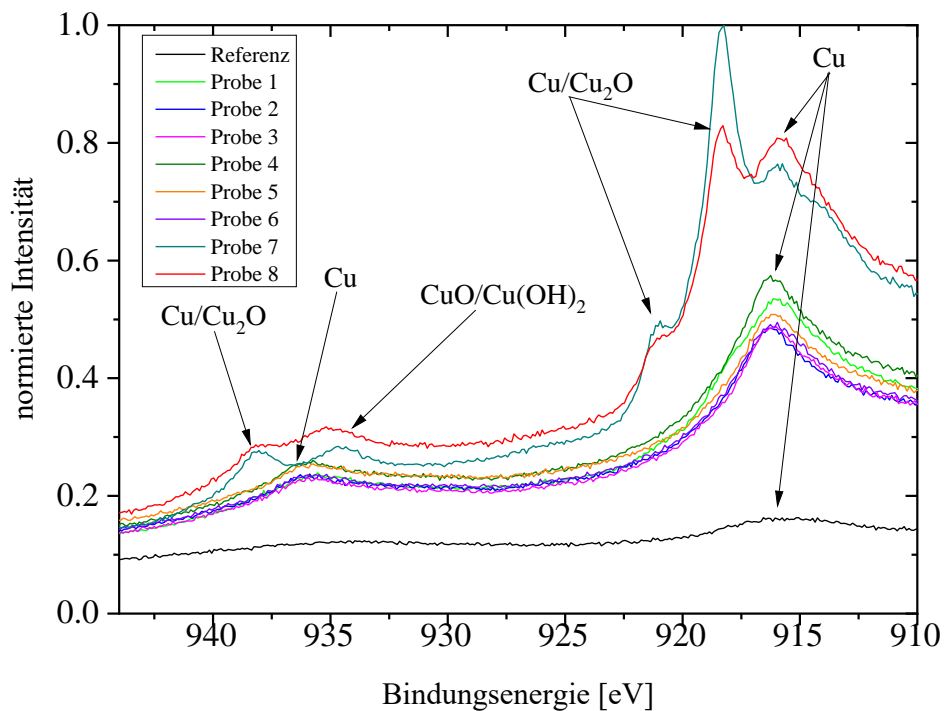


Abbildung 17: XPS-Spektren mit Peakzuordnung^[191–194] der Kupferblechstreifen nach 72 Stunden verglichen mit einer unbehandelten Probe als Referenz.

Im direkten Vergleich war optisch kein Unterschied zwischen den Stahlblechstreifen vor und nach der Luftplasmabehandlung zu erkennen (Abbildung 18). Um zu prüfen, ob die Plasmabehandlung einen signifikanten Effekt auf die Metallblechstreifen ausübt, wurden auch diese Proben via XPS ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammen mit denen von Kupfer zu sehen.

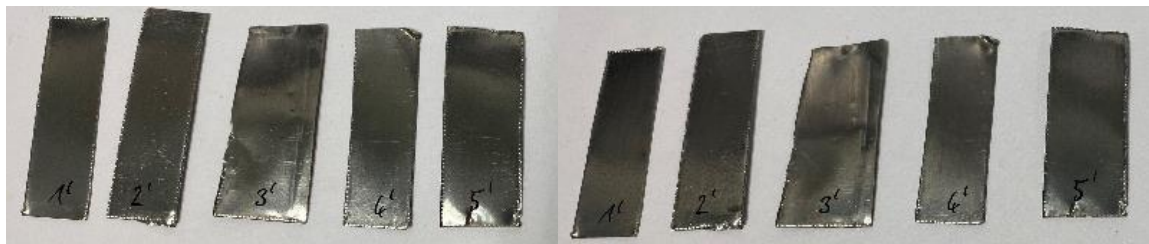


Abbildung 18: Stahlblechstreifen vor (links) und direkt nach einer Niederdruck-Luftplasmabehandlung (rechts). Zwischen den beiden Bildern ist kein Unterschied auf der Oberfläche der Stahlblechstreifen erkennbar.

Tabelle 4: Mittels XPS ermittelte prozentuale Atomzusammensetzung der typischen Elemente auf Kupfer- und Stahloberflächen vor und nach einer Luftplasmabehandlung im Niederdruck.

Probe	Cu 2p ₃ [at.%]	Fe 2p ₃ [at.%]	O 1s [at.%]	C 1s [at.%]
Cu (Referenz)	4.12 ± 0.55	-	15.79 ± 2.01	80.09 ± 2.10
Cu (Luftplasma)	61.80 ± 17.80	-	20.99 ± 10.27	17.21 ± 8.38
Fe (Referenz)	-	0.23 ± 0.27	13.62 ± 2.66	83.90 ± 3.34
Fe (Luftplasma)	-	10.35 ± 1.21	65.56 ± 3.23	14.68 ± 1.95

Aus Tab. 5 wird ersichtlich, dass der größte Einfluss des Plasmas in der Feinstreinigung der Metallblechproben liegt. Vor der Plasmabehandlung war ein sehr großer Anteil von über 80 at.% an Kohlenstoff auf den gemessenen Oberflächen vorhanden. Eine Begründung dafür könnten noch Rückstände von Walzölen aus der Metallblechherstellung sein^[195]. Nach der Plasmabehandlung ging der Kohlenstoffanteil enorm zurück und die Metall- und Sauerstoffsignale wurden intensiver. Auffällig ist auch, dass bei den Kupferblechproben trotz farblicher Interferenzschichten der Kupferanteil ca. dem dreifachen des Sauerstoffanteils nach der Plasmabehandlung entspricht, während bei den Stahlproben der Eisenanteil weniger als ein Sechstel des Sauerstoffanteils beträgt. Das bedeutet, dass über die XPS-Analyse die stärksten Veränderungen einem Plasmareinigungseffekt und dem Abtragen der Walzölrückstände zuzuordnen sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Luftplasma auf beide Metallblechtypen einen signifikanten Effekt hatte. Bei den Kupferblechen gab es bereits kurze Zeit nach der Plasmaeinwirkung sichtbare Oberflächenveränderungen, hervorgerufen durch Oxidationseffekte und damit verbunden Dünnschichtausbildungen. Im Gegensatz dazu blieben die Stahlproben optisch unverändert, aber auch in der XPS-Auswertung offenbarten, dass auf deren Oberflächen ein großer Sauerstoffanteil eingearbeitet wurde, wie aus dem

Kohlenstoff-Sauerstoffverhältnis nach der Behandlung abgelesen werden kann. Diese Beeinflussung konnte aber nur als Dünnschichteffekt an der Materialoberfläche nachgewiesen werden, aufgrund der geringen Eindringtiefe der Röntgenphotonen im XPS^[196].

4.2.2. Plasmareduktion von Patinaschichten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der plasmainduzierten Reduktion von oxidierten Metalloberflächen. Dieser erste Reduktionsversuch soll das Reduktionspotential einer wasserstoffhaltigen Niederdruck-Plasmabehandlung evaluierbar machen. Um die in der Zielsetzung (Kapitel 2) vorgestellte Einsparung von Sputterprozessen o. Ä. in dieser Arbeit zu realisieren, werden die Metallschichten erzeugt, indem Metallsalze gelöst und auf die Substrate aufgebracht werden. Vorteilhaft bei dieser Alternative sind die gute Löslichkeit vieler Salze in polaren Lösungsmitteln^[197] und die gute Verarbeitbarkeit im gelösten Zustand. Da aber Metallsalze als oxidierte Form der Metalle andere Eigenschaften, wie zum Beispiel elektrische oder thermische Leitfähigkeit, besitzen, müssen sie durch Reduktion, näher an den metallischen Zustand herangeführt oder in diesen teilweise überführt werden. Hier soll zunächst die Reduktion von künstlich oxidierten Metalloberflächen untersucht werden (siehe Abbildung 19).

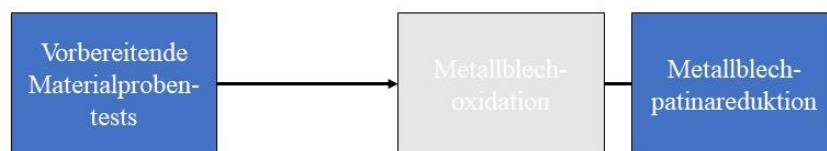


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abbildung 10) des im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitts.

Für eine erste Einschätzung der teilweise kurzfristigen Plasmaeinwirkung sind Farbumschläge der behandelten Materialien ein guter Indikator. Aus diesem Grund wurde die Oberfläche der Kupferbleche mit halbkonzentrierter Salpetersäure beträufelt, sodass sich lokal ausgeprägte Patinaschichten aus Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) bildeten. Nach einer Trocknungszeit von 24 Stunden wurden die oxidierten Kupferproben in die Niederdruckbeschichtungskammer der Parylenebeschichtungsanlage vorgelegt und die Evakuierung dieser Kammer eingeleitet. Nachdem auch hierbei ein Druck von ca. 5 Pa

erreicht wurde, konnte über das Ventil der Prozessgaszufuhr *Varigongas*, bestehend aus 95% Argon und 5% Wasserstoff, eingeleitet werden. Die Durchflussmenge wurde hierbei auf 1000 sccm eingestellt, da reduzierende Plasmen besser funktionieren, wenn eine größere Menge Wasserstoff im System ist. Somit wurde ein Druck von ca. 175-180 Pa nach der Stabilisierung erreicht. Um eine hohe Behandlungseffizienz zu erreichen, wurde eine lange Behandlungszeit von 60 Minuten angewandt. Ebenfalls hoch eingestellt wurde auch die Mikrowellengeneratorleistung mit 850 Watt, was in einer Leistungsdichte von 21.25 W/L resultierte. Bei dieser Leistung zündet nicht nur das Argongas, sondern ebenfalls der Wasserstoffanteil, sodass eine bessere Reduktionswirkung eintreten kann^[198]. Nach dieser langen Behandlungszeit konnten jedoch ohne Hilfsmittel keine signifikanten Veränderungen an der Kupfernitrat-Patina festgestellt werden, weswegen mit Hilfe eines Digitalmikroskops die Patinaschichten bei 500-facher Vergrößerung betrachtet wurden. Unter dem Mikroskop (Abbildung 20) wurden leichte Dunkelfärbungen an den Patinaoberflächen als Resultat der Plasmabehandlung erkannt. Ein tiefenwirksamer Effekt blieb jedoch aus. Dies liegt zum einen daran, dass wahrscheinlich die Patina zu dick für die Plasmaeinwirkung ist. Da die Plasmaentladung bei dichten Materialien nur die oberen Nanometer^[86] direkt beeinflusst, konnte wahrscheinlich die nötige Wirtiefe zur vollständigen Reduktion nicht erreicht werden.

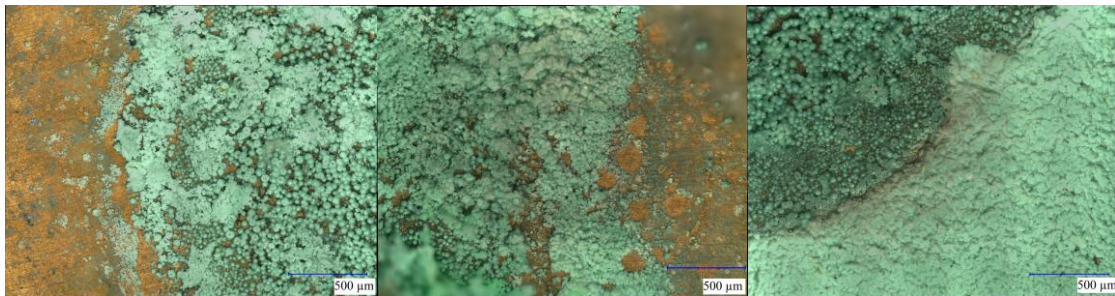


Abbildung 20: Gegenüberstellung der verschiedenen Stadien der reduktiven Patinabehandlung als Mikroskopaufnahme mit einem wasserstoffhaltigem Niederdruckplasma in der Parylenebeschichtungsanlage. Im linken Bild ist die Grenze der Patinaschicht zum Kupferblech als unbehandelte Referenz dargestellt. Das mittlere Bild zeigt die Patina nach einer halbstündigen Plasmabehandlung, wobei eine leichte Dunkelfärbung der Patina zu erkennen ist. Im rechten Bild ist das Resultat nach einer Stunde Varigonplasmabehandlung im Niederdruck dargestellt. Die Patina ist hierbei ebenfalls dunkel verfärbt, was auf die oberflächliche Bildung von Kupferoxidspezies schließen lässt.

Eine XPS-Analyse der im Niederdruck behandelten Kupfernitratproben ergab lediglich Signale der Kupferoxidverbindungen CuO und Cu_2O ^[191–193]. Da jedoch die Signale von Kupfernitrat^[199] ungefähr an den gleichen Positionen wie die Signale der Kupferoxide liegen, konnte in der Referenzprobe zwischen diesen beiden Verbindungen nicht unterschieden werden. Die Vergleichsspektren der Analyse sind im Anhang in der

Abbildung A-11 zu sehen.

Somit kann gefolgert werden, dass im besten Fall nur die äußersten Oberflächenatomlagen reduziert wurden, aber das Kupfernitratmaterial darunter unbehandelt blieb. Durch diesen Umstand entstand eine elektrochemische Potentialdifferenz zwischen den äußeren plasmabehandelten Atomlagen und dem restlichen Patinamaterial. Diese Potentialdifferenz verursachte nachträgliche Redoxreaktionen, in welchen die Plasmabehandlung durch Reoxidation ihre Wirkung verlor. Dennoch wurde durch das negative Resultat des Experiments nicht die Plasmaeinwirkung auf die künstlich erzeugte Kupferpatina in Frage gestellt. Jedoch mussten die Parameter der Plasmabehandlung verbessert werden. Diesbezüglich wurde zunächst über eine im Atmosphärendruck operierende Plasmaquelle, dem sogenannten *Disc Jet*^[178], versucht, die Reduktionsexperimente durchzuführen.

Wenn das zu behandelnde Substrat mehr als 4 mm vom *Disc-Jet* entfernt ist, entwickelt sich eine sogenannte Plasmaflamme, aussehend wie eine Flamme aus Mikroblitzen, was auch als Plasmajet bezeichnet wird. Somit läuft der *Disc-Jet* im Jetbetrieb, wobei auch geometrisch komplexere Formen mit Vertiefungen und sogar Hinterschneidungen komplett plasmabehandelt werden. Der Nachteil dieses Betriebsmodus ist allerdings, dass eine kleine Fläche erfasst wird, also in einer Überfahrt über die Substratoberfläche nur ein schmaler Korridor behandelt werden kann. Wird jedoch der *Disc-Jet* in einem maximalen Abstand von 4 mm zum Substrat betrieben, bildet sich eine Gleitentladung aus. Das bedeutet zwar, dass die Plasmaentladung auch durch den Zylinderschaft ausgestoßen wird, aber schon nach einer sehr kurzen Weglänge auf die Substratoberfläche trifft. Dort wird die Entladung in einem breiten Radius auf der Oberfläche verteilt und zündet erst am Rand des zylindrischen Quellenkopfes zurück zum *Disc-Jet*. Die Elektronentemperatur vom *Disc-Jet* konnte noch nicht ermittelt werden, allerdings befindet sich die elektronische Anregungstemperatur zwischen 0.5 und 1 eV im Argonplasma. Die Rotationstemperatur liegt bei $820 \pm 50 \text{ K}$ ^[39] im Stickstoffplasma. Eine Abbildung des *Disc-Jets* in beiden Betriebsmodi ist in Abbildung 21 zu sehen.

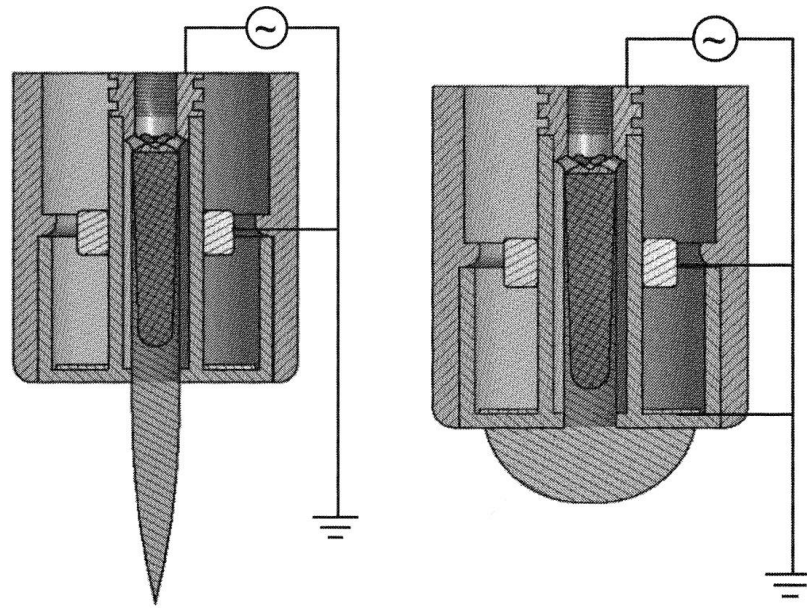


Abbildung 21: Schema aus dem Patent des *Disc-Jets* mit Plasmaflamme im Jetbetrieb (linkes Bild) und mit jetinduzierter Gleitentladung (rechtes Bild).

Wird nun die Plasmaquelle in einem ausreichend geringen Abstand über die Oberfläche gefahren, kann dadurch einerseits eine große Fläche behandelt werden, und falls geometrisch anspruchsvollere Topographieelemente existieren, können diese andererseits durch die abstandsabhängige Kombination aus Jetbetrieb und Gleitentladung optimal behandelt werden.

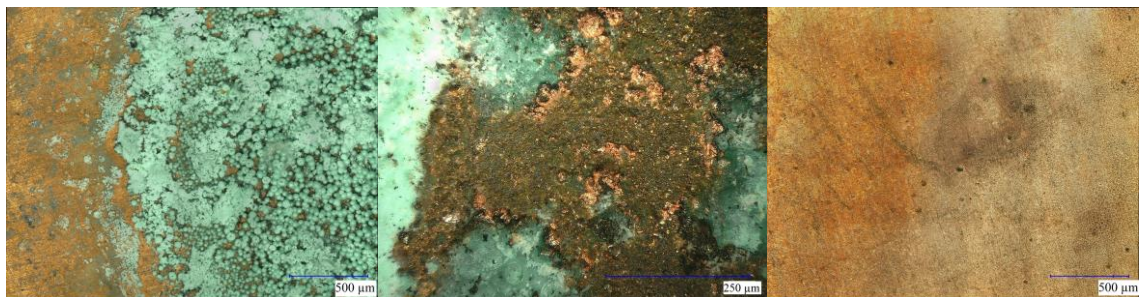
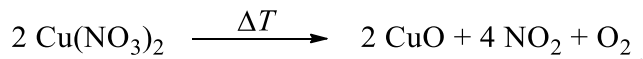


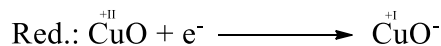
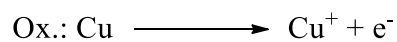
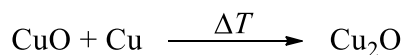
Abbildung 22: Gegenüberstellung der verschiedenen Stadien als Mikroskopaufnahme der reduktiven Patinabehandlung mit einem wasserstoffhaltigem Atmosphärendruckplasma (36.6 kW/L) mit Hilfe der *Disc-Jet*-Plasmaquelle. Im linken Bild ist die Grenze der Patinaschicht zum Kupferblech als unbehandelte Referenz dargestellt. Das mittlere Bild zeigt die Patina nach einer anfänglichen Behandlung, wobei die Quelle mehrmals über die Probe gefahren wurde. Im rechten Bild ist das Endresultat nach 3 Minuten stationärer Behandlung dargestellt.

Hierzu wurden ebenfalls Kupferblechstreifen mit halbkonzentrierter Salpetersäure zur Patinabildung behandelt. Anschließend wurde der *Disc Jet* mit einem *Varigon*-Zufluss von 10000 sccm (10 L/min) und einer Leistungsdichte von 12.5 W/L betrieben und in einem

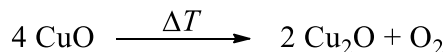
Verfahrabstand von 4 mm in 10-40 Überfahrten über die Proben mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 1 mm/s zur Behandlung geführt. Dabei zeigte sich nach 10 Überfahrten eine deutliche Reduktion der Patina, welche sich auch bei 20 und 30 Überfahrten steigerte. Allerdings war es lediglich möglich, durch 40 Überfahrten die Patina vollständig zu entfernen. Für einen besseren Einblick wurden die Proben über ein digitales Lichtmikroskop ausgewertet (siehe Abbildung 22). In den Vergrößerungsbildern zeigte sich eine deutliche Veränderung der Patina. So waren nach 10 Überfahrten an den Rändern der Kupfernitratkristalle schwärzliche Verfärbungen zu erkennen. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Patina löchrig wurde. Die schwärzliche Verfärbung lässt Rückschlüsse auf die Umwandlung von Kupferniträt zu Kupfer(II)-oxid (CuO) zu. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Kupferniträtpatina teilweise löchrig wurde. Die Umwandlung von Kupferniträt zu Kupferoxid folgt einem thermischen Zersetzungsmechanismus, in welchem das Niträt zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff zerfällt. Ein Teil des Sauerstoffs bleibt am Kupfer angebunden, um dort das Anion für Kupfer(II)-oxid darzustellen^[200]:



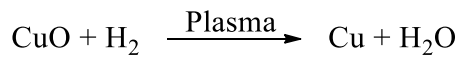
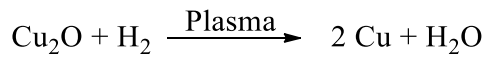
Diese Beobachtung ist ein deutliches Indiz dafür, dass zunächst eine Umwandlung zu Kupfer(II)-oxid durch den *Disc-Jet* auf der Kupfernitratoberfläche stattfand. Ab 20 Überfahrten waren neben den schwärzlichen Verfärbungen auch kupferfarbene Stellen sichtbar. Es wird vermutet, dass zunächst durch weitere thermische Einwirkung und den Kontakt der Kupfer(II)-oxidstellen zum darunter liegenden elementaren Kupfer sich zunächst Kupfer(I)-oxid bildete:



Genauso kann sich aber auch durch weitere thermische Einwirkung unter weiterer Sauerstoffabgabe Kupfer(I)-oxid unter starkem Erhitzen aus Kupfer(II)-oxid bilden:



Dieses neu gebildete Kupfer(I)-oxid, aber auch Kupfer(II)-oxid, konnte dann mit dem Wasserstoffanteil aus dem Varigongas reagieren, sodass sich letztlich elementares Kupfer zurückbildete:



Die hier beschriebenen Reaktionen finden standardmäßig nur bei Temperaturen oberhalb von 800 °C statt, aber der *Disc-Jet* ruft auf der Materialoberfläche mit Argon als Prozessgas Temperaturen von ca. 60 °C hervor. Selbst mit dem Wasserstoffanteil des Varigongases, durch welchen der *Disc-Jet* etwas höhere Temperaturen erreicht, wurde der *Disc Jet* nicht heiß genug, um diese Temperaturen von 800 °C und mehr zu erreichen. Dennoch ist davon auszugehen, dass die Reduktion nach dem oben vorgestellten Schema ablief. Erklärbar ist dies durch die Elektronentemperatur von ca. 1 eV des *Disc-Jet*-Plasmas. Das entspricht einer Temperatur von ca. 10000 K (11600 K für die Rechnung mit $k_B T$)^[62]. Somit befinden sich die Elektronen in einem hochreaktiven Zustand, in welchem sie die vorgestellten Redoxreaktionen auch bei einer geringeren Gastemperatur anregen können. Schließlich wurde bei der letzten Testreihe mit 40 Überfahrten eine komplette kupferfarbene Oberfläche gesehen, ohne dass noch Reste der Nitratschicht gefunden wurden. Dadurch konnte bewiesen werden, dass es möglich ist, mittels Plasmatechnologie auch oxidierte Metallsalzsichten zu reduzieren.

Als Fazit dieses Abschnittes kann festgehalten werden, dass sowohl bei einer Niederdruck- als auch einer Atmosphärendruckbehandlung mit einem reduzierenden Wasserstoffplasma sichtbare Veränderungen eintraten. Hierbei beschränkte sich die Veränderung bei dem Mikrowellenplasma im Niederdruck auf eine dunkle Verfärbung an der Patinaoberfläche, während bei der Behandlung mit dem *Disc-Jet* bereits nach einigen Überfahrten verschiedene Stadien des Plasmareduktionsprozesses der Kupfernitratpatina erkennbar sind. Es konnte gezeigt werden, dass sich anfangs das Kupfernitrat zu Kupferoxid umwandelt, bevor das gebildete Kupferoxid zu elementarem Kupfer reduziert wird. Deswegen kann gefolgert werden, dass die dunklen Verfärbungen, welche bei den Niederdruckbehandlungen auftraten, die anfängliche Umwandlung von Kupfernitrat zu Kupferoxid darstellen. Aufgrund der geringen Verfärbung scheint diese Veränderung allerdings nur auf die oberen Atomlagen der Patinastrukturen beschränkt zu sein.

Die Auswertung der mikroskopischen Analyse der Eisenacetatschichten ergaben ähnliche Ergebnisse wie die Betrachtung der Kupfernitratpatina. Die Behandlung mit Varigonplasma im Niederdruck zeigte keine signifikante Veränderung in der Patina. Erst die Atmosphärendruckbehandlungen mit dem *Disc-Jet* führte zu sichtbaren Veränderungen bis

hin zu einer vollständigen Reduktion der Patina. Die Mikroskopaufnahmen sind in Abbildung 23 einzusehen.



Abbildung 23: Gegenüberstellung der verschiedenen Stadien als Mikroskopaufnahme der reduktiven Patinabehandlung mit einem wasserstoffhaltigem Atmosphärendruckplasma (36.6 kW/L) mit Hilfe der Disc-Jet-Plasmaquelle. Im linken Bild ist die Grenze der Patinaschicht zum Kupferblech als unbehandelte Referenz dargestellt. Das mittlere Bild zeigt die Patina nach einer anfänglichen Behandlung von 10 s und das rechte Bild eine Behandlung von 40 s im stationären Zustand.

4.3. Metallsalzsichten als Multilayerkomponente

4.3.1. Plasmamodifikation von Metallsalzkristallen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Reduktion von Metallsalzen (siehe Abbildung 24), was einen Kernpunkt dieser Arbeit darstellt.



Abbildung 24: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abbildung 10) des im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitts.

Da nun gezeigt wurde, dass Metalloberflächen durch Plasmaeinwirkung sowohl oxidierbar als auch reduzierbar sind, wird im nächsten Schritt die Größe des Probenmaterials reduziert. Auch bei den Niederdruckplasmaexperimenten war eine gewisse Dünnschichteinwirkung beobachtbar. Des Weiteren beeinflusste der direkte Kontakt der Patina zur elementaren Metalloberfläche den Reduktionserfolg, da zwei Formen desselben Metalls in unterschiedlichen Oxidationszuständen in direktem Kontakt miteinander liegen und dadurch ein elektrochemisches Potential aufgebaut wird.

Aus diesen Gründen wurden im weiteren Verlauf der Experimente als oxidierte Metallspezies deren Salze verwendet. Zunächst waren Salzkristalle der Salze Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) und zur Vergleichbarkeit mit den metallischen Kupferstreifenproben Kupfer(II)-chlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) Gegenstand weiterer Experimente. Für diesen Zweck wurden jeweils 0.5 g der Salze separat in eine Petrischale eingewogen und in die Niederdruckbeschichtungskammer der Parylenebeschichtungsanlage überführt. Anschließend wurde die Kammer evakuiert und nachdem der Druck sich bei ca. 5 Pa stabilisierte, *Varigongas* über den Massendurchflussregler in die Kammer geleitet. Die Durchflussmenge wurde anhand der der Versuche von *Sabat et al.*^[198] auf den maximalen Wert von 1000 sccm eingestellt. Zur besseren Wirksamkeit des Niederdruckplasmas wurde außerdem die Kammer auf einen Temperaturbereich von 90-100 °C beheizt, um eine bessere Wasserstoffdiffusion zu bewirken. Danach wurde das Plasma jeweils bei einer Leistungsdichte von 21.25 W/L und bei 25 W/L für einen Zeitraum von 30-60 Minuten gezündet. Hierbei lag der Fokus auf der Suche nach den besten Reduktionsparametern innerhalb der Niederdruckkammer. Bei $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurde bereits nach einer halben Stunde eine metallisch graue Verfärbung auf den Salzkristallen festgestellt. Deswegen

wurden direkt nach der Plasmabehandlung über ein Digitalmikroskop hochauflösende Vergrößerungsbilder aufgenommen (Abbildung 25), um die Oberfläche der Salzkristalle genauer betrachten zu können.

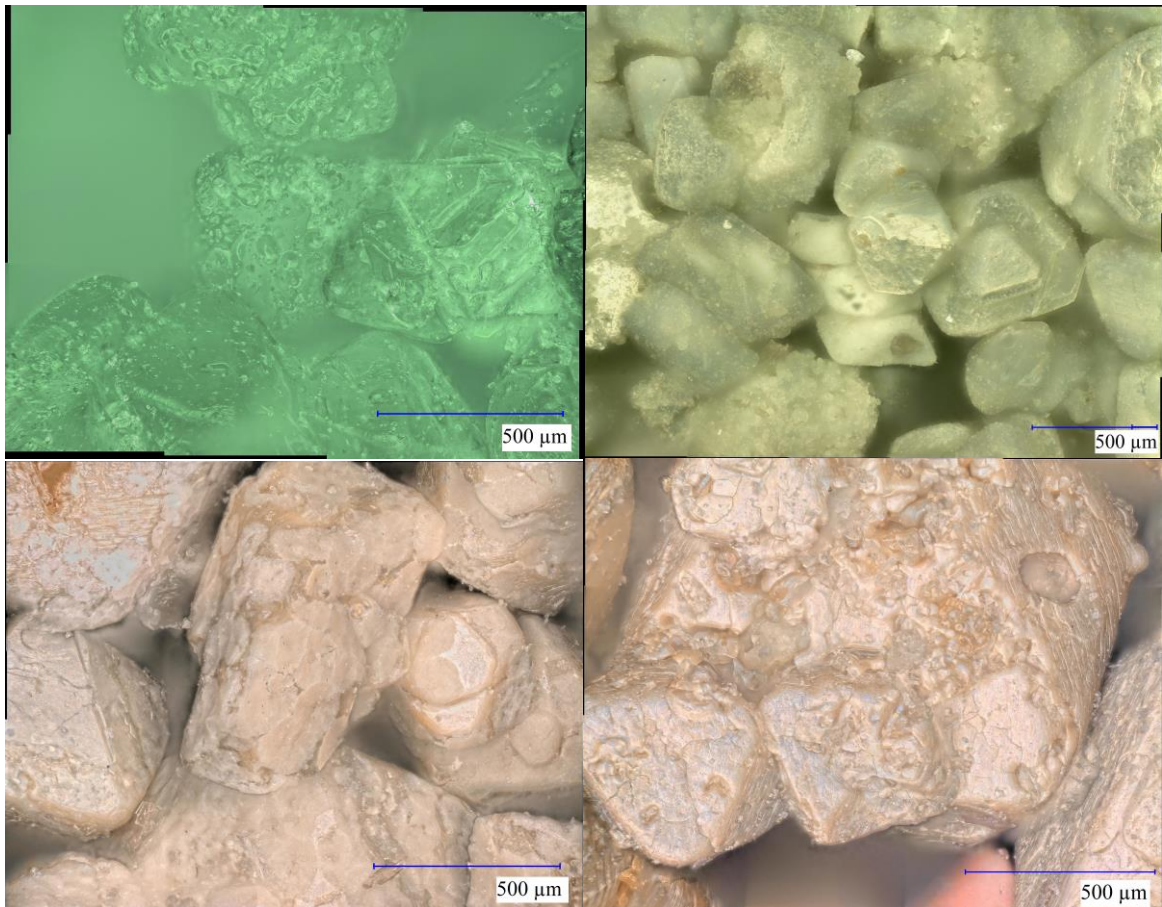


Abbildung 25: Mikroskopaufnahmen von Eisensulfatkristallen vor (oben links), nach einer zweistündigen Lagerung im Niederdruck (oben rechts) und nach einer Varigonplasmabehandlung (unten links und unten rechts) im Niederdruck.

Bei den Aufnahmen fiel auf, dass die Form der Salzkristalle zwar erhalten blieb, aber sich die komplette Oberfläche metallisch grau verfärbt hatte. Ein weiteres interessantes Detail war außerdem, dass sich kleine gelb-orange Flecken auf der Kristalloberfläche bildeten. Diese Beobachtung führte zu der Vermutung, dass die Reduktion der Salzkristalle nicht irreversibel ist, sondern einem Reoxidationsprozess unterworfen sind. Ein möglicher Erklärungsansatz hängt mit der geringen Wirtiefe von Plasmen zusammen. Wie bereits im vorigen Abschnitt erläutert, wirken sich die Plasmaeffekte bei dicht gepackten Festkörpern nur auf die oberen Atomlagen, bzw. Nanometer aus. Durch diese geringe Wirtiefe entsteht analog zu den Reduktionsversuchen der Kupferpatina eine dünne reduzierte Schicht, welche sich im Kontakt mit dem darunter befindlichen höher oxidierten Kristallmaterial befindet. Wie bereits bei den Kupferblechstreifen wird auch hier vermutet, dass die direkte

Verbindung zweier identischer Metallverbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen zu einer elektrochemischen Potentialdifferenz führt. Diese Potentialdifferenz strebt einen Ausgleich an, welcher durch Redoxreaktionen an der Grenzfläche beider Schichten ermöglicht wird. Die auftretenden gelb-orangen Flecken sind ein Indiz dafür, dass sich dort die ersten Zentren der nachfolgenden Redoxreaktionen bilden. Jedoch kann durch die bereits erfolgte Reduktionseinwirkung nicht der komplette Ursprungszustand wiederhergestellt werden, ohne dass ein anderer Reaktionsteilnehmer die zugeführten Elektronen aufnimmt. Wahrscheinlich wird sich eine Mischfraktion bilden, der ein mittlerer Oxidationszustand, welcher sich zwischen dem Oxidationszustand der reduzierten Schicht und des oxidierten Kristallmaterials befindet, einstellt. Allerdings versetzt eine Plasmaeinwirkung die Oberfläche in einen aktivierten Zustand, welcher eine erhöhte Reaktivität aufweist. Eisenverbindungen oxidieren leicht, wenn eine oxidationsfähige Atmosphäre, zum Beispiel eine sauerstoffhaltige Umgebung, existent ist. Da Sauerstoff mit $E^\circ = 0.40 \text{ V}^{[165]}$ ein höheres Standardpotential besitzt als Eisen mit $E^\circ = -0.44 \text{ V}^{[164,166]}$ (für Fe/Fe²⁺), bzw. $E^\circ = -0.04 \text{ V}^{[165]}$ (für Fe/Fe³⁺), ist eine Oxidation durch die Interaktion mit der Umgebungsluft sehr wahrscheinlich. Der Umstand, dass eine Plasmabehandlung auch die Substratoberfläche aktiviert, trägt sicherlich noch zu der gesteigerten Oxidationsaffinität durch Sauerstoff bei. Dies könnte bedeuten, dass sich eine höhere Oxidationsstufe durch die Oxidation mit Luftsauerstoff ausbildete. Da die Gelbfärbung bereits direkt nach der Plasmabehandlung begann, war eine genauere Analyse der reduzierten Schicht auf elementarer Basis durch beispielsweise Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nicht möglich, da allein die Präparation der Proben auf einen Probenhalter und das Einschleusen in das XPS-Gerät, sowie die Messzeit bereits eine Veränderung der Proben zur Folge gehabt hätte. Somit ist die genaue Außenschichtzusammensetzung leider nur sehr kurzzeitig zugänglich und durch präzise analytische Messverfahren mit dem dafür erforderlichen erhöhten Zeitaufwand nicht ermittelbar. Nach einer Lagerungszeit von 16 h war die komplette Kristalloberfläche gelblich verfärbt.

Allerdings rufen auch verschiedene Kristallwassereinlagerungen verschiedene Salzkristallfärbungen hervor. So kann bereits eine geringfügige Änderung des Kristallwasseranteils eine deutliche Farbänderung verursachen^[201–206].

Ebenso wie die Eisen(II)-sulfatproben wurden auch die Kupfer(II)-chloridkristalle in die Niederdruckkammer vorgelegt und diese auf ca. 6 Pa evakuiert. Bei den Versuchen mit Eisen(II)-sulfat stellte sich heraus, dass kein signifikanter optischer Unterschied zwischen

einer Niederdruckbehandlung bei 21.25 W/L und 25 W/L bei den Salzkristallen feststellbar war. Deswegen wurde mit 21.25 W/L weitergearbeitet. Nachdem die Varigonzufuhr auf 1000 sccm eingestellt wurde, konnte das Mikrowellenplasma bei der, von den Eisen(II)-sulfatkristallversuchen bekannten Leistungsdichte von 21.25 W/L gezündet werden. Zunächst wurde die zeitliche Abhängigkeit der optischen, durch Plasmabehandlung bedingten Veränderungen des Salzes untersucht. Vor den Plasmabehandlungen wurden zunächst jeweils eine Lichtmikroskopaufnahme von Kupfer(II)-chlorid vor und nach einer Niederdrucklagerzeit von 2 h angefertigt. Die daraus entstandene farbliche Änderung durch die Verdampfung des Kristallwassers im Niederdruck konnte damit als plasmaunabhängiger Effekt referenziert werden. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass wasserfreies Kupfer(II)-chlorid entstand, welches gelbbraun gefärbt ist. Anschließend wurde die reduzierende Plasmabehandlung auf die Kupfer(II)-chloridkristalle angewandt. Nach 30 Minuten wurde bereits ein bräunlich-schwarzes Salz mit grauen Anteilen erhalten. Unter dem Lichtmikroskop (Abbildung A-12 im Anhang) wurde erkannt, dass ein gelblicher Farbanteil auf den Kristalloberflächen zu finden ist. Diese grau-braune Färbung ist auf den ersten Blick nicht charakteristisch für Kupfer(II)-oxid oder Kupfer(I)-oxid^[207,208].

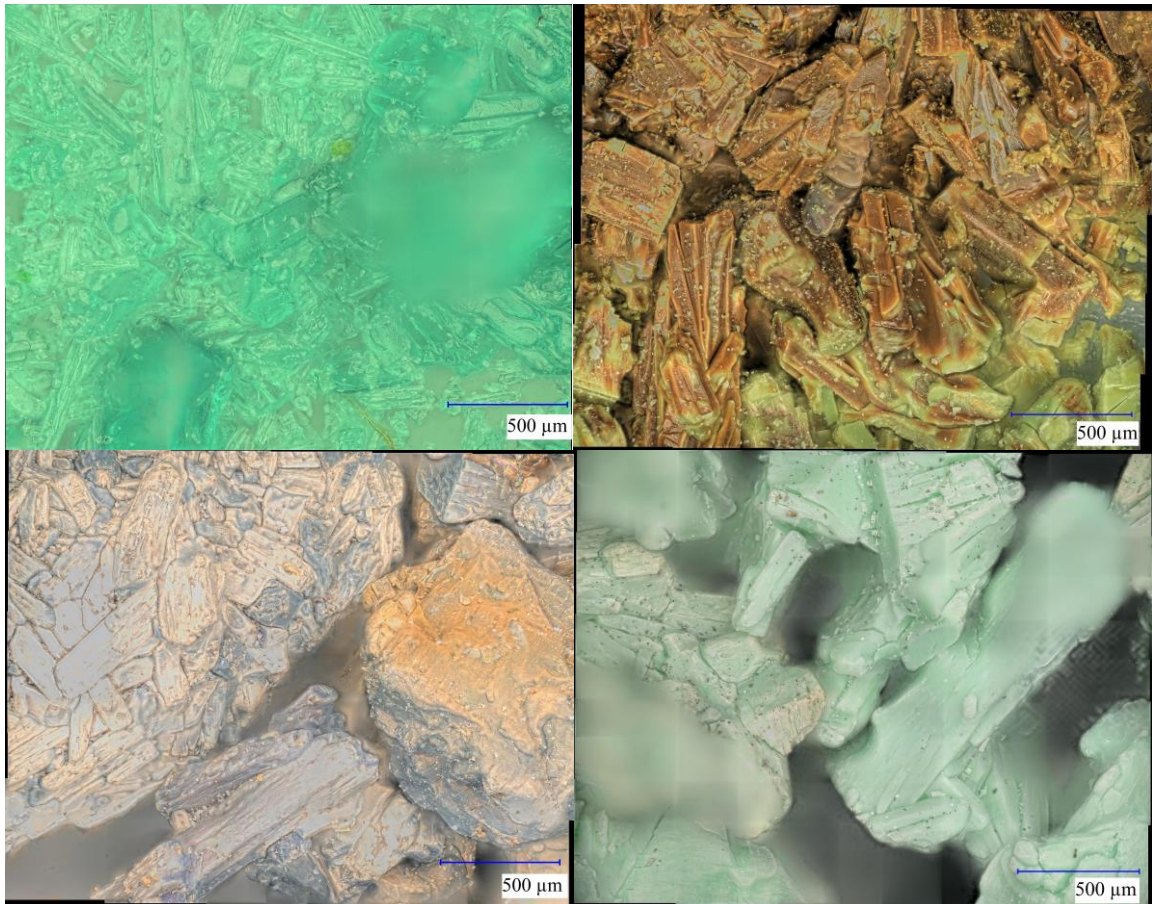


Abbildung 26: Unbehandeltes CuCl_2 (oben links) verglichen mit CuCl_2 -Kristallen direkt nach einer zweistündigen Lagerung im Niederdruck (oben rechts), sowie nach der 60-minütigen Varigonplasmabehandlung im Niederdruck (unten links) und nach einer weiteren Lagerung an Raumluft für 60 Minuten (unten rechts).

Allerdings lassen die Verfärbungen generell auch auf Verunreinigungen schließen. Da der Plasmaeffekt nur oberflächliche Veränderungen hervorruft, befinden sich die gebildeten Kristalloberflächen auf dem wenig bis gar nicht veränderten Kristallkern. Dadurch können auch Farbvarianzen auftreten, sodass eine strikte Zuordnung von Kupfer(I)-oxid zu einer rot-braunen und Kupfer(II)-oxid zu einer schwarzen Färbung nicht immer möglich ist^[207,208]. Genauer gesagt, variieren die Farben der Kupferoxide mit unterschiedlichen Korngrößen, wobei Kupfer(II)-oxid dabei eine dunkelbraune bis anthrazitgraue Färbung annehmen kann. Die Bildung einer Kupferoxidschicht auf der Kristalloberfläche ist auch mit einer Patinabildung vergleichbar. Somit sind die graue Farbgebung auf der Kristalloberfläche und die vermutete Kupferoxidbildung unter diesen Aspekten nicht unvereinbar. Jedoch muss dafür Sauerstoff während des Reduktionsexperimentes vorhanden gewesen sein, was mehrere Gründe haben kann. So können zum Beispiel Verunreinigungen innerhalb des Prozessgases durch Wasserreste, welche während der Plasmabehandlung dissoziierten, in

der Druckgasflasche oder von den Wänden der Beschichtungskammer an die Kupfer(II)-chloridkristalle gelangt sein. Ebenso können kleine Restluftmengen in der Kammer auch für eine Kupferoxidbildung verantwortlich sein. Die wahrscheinlichste Ursache für die Sauerstoffanbindung könnte im Vorhandensein von Kristallwasser liegen. Dieses Kristallwasser ist durch den Unterdruck an die Kristalloberfläche gelangt und könnte dort durch die Plasmaeinwirkung zu Sauerstoff und Wasserstoff dissoziiert worden sein. Nach einer Wartezeit von ca. 60 Minuten an Raumluft wurden jedoch deutliche Veränderungen in der Kristallfärbung beobachtet. Die behandelten Kupferchloridkristalle verfärbten sich weißlich grün bis helltürkis. Aus diesem Grund wurden weitere Digitalmikroskopaufnahmen ungefähr 60 Minuten nach erfolgter Plasmabehandlung angefertigt (siehe Abbildung 26).

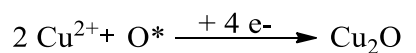
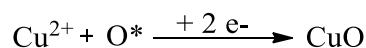
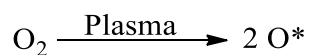
Auf diesen Aufnahmen in Abb. 26 ist erkennbar, dass die Kristalle, welche nur im Niederdruck "getrocknet" wurden, sodass durch den Kristallwasserverlust eine gelb-braunfärbung und nach einer Wartezeit von ca. 60 Minuten eine Verfärbung zu einem hellgrünen Farbton mit weißen Stellen auftrat. Lediglich einige wenige Stellen wiesen noch Spuren der Braunfärbung nach der Vakuumtrocknung auf. Allerdings wurde auch die dunkelgrüne Türkisfärbung vor der Unterdrucklagerung nicht wieder erreicht.

Nach einer Varigonplasmabehandlung von 30 Minuten erfuhren die Kristalle eine Verfärbung zu gelb-braun, welche nach einer Lagerung von 60 Minuten an Raumluft bei Raumtemperatur zu einem blassen grün mit vereinzelt farblosen Stellen umschlug. Dies ist ein Indiz für die Bildung von Kupfer(I)-chlorid, ein farbloses Salz, welches sich in Kontakt mit basischem Kupfer(II)-chlorid grün verfärbt^[209,210]. Da die farblosen Stellen vorwiegend an den Kristallkanten aufkamen, liegt der Schluss nahe, dass die hauptsächliche Plasmaeinwirkung an genau diesen Stellen stattfand und dadurch auch der meiste Reduktionseintrag. Generell kann gefolgert werden, dass je heller die zu beobachtende Kristallstelle ist, desto höher ist dementsprechend wahrscheinlich der Kupfer(I)-chloridanteil. Als Konsequenz dieser Vermutung kann gefolgert werden, dass je grüner eine Kristallstelle ist, auch mehr Verunreinigungen durch Kupfer(II)-chlorid vorliegen und somit auch der Anteil an Kupfer(I)-chlorid wesentlich geringer ist verglichen mit den hellen, fast weißen Stellen.

Anschließend wurden weitere Kupfer(II)-chloridkristalle für 60 Minuten in einem Varigonplasma behandelt. Danach wurden Mikroskopaufnahmen dieser Kristalle direkt nach der Behandlung, sowie nach einer Wartezeit von 60 Minuten erstellt. Die Plasmabehandlung bewirkte eine Graufärbung großer Teile der Oberfläche. Nach der

Wartezeit war eine Grünfärbung mit farblosen Stellen analog zu den Proben mit einer 30-minütigen Behandlungszeit. Deswegen kann auch hier Annahme einer Kupfer(I)-chloridbildung getroffen werden. Außerdem wurden vereinzelt rotbraune Stellen nach der Wartezeit auf den Kristalloberflächen gesehen, welche auf gebildetes Kupfer(I)-oxid hinweisen.

Dabei sind folgende Reaktionsgleichungen denkbar:



Die genaue Zusammensetzung zu bestimmen, ist jedoch nur mittels Digitalmikroskopie nicht möglich, weswegen für genauere Analysen eine elementaranalytische Messmethode hinzugezogen werden muss. Eine mögliche Methode ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, auch XPS genannt. Die Energie der Röntgenphotonen ist mit einer Wellenlänge von 0.01 nm bis ca. 10 nm höher als die der UV-Photonen^[211]. In Kapitel 3.3.3. werden die Resultate der XPS-Messungen an Dünnschichten aus den vorgestellten Metallsalzen vorgestellt.

Zum Abschluss dieses Abschnittes kann festgehalten werden, dass auch bei der reduktiven Plasmabehandlung von Metallsalzkristallen deutliche Veränderungen feststellbar waren. Allerdings waren die anfänglichen Beobachtungen nicht von Dauer und die Oberflächen der behandelten Kristalle durchliefen während der Lagerung in einem mit Argon gespülten Exsikkator innerhalb weniger Stunden weitere Umwandlungen und Verfärbungen. Diese Beobachtung ist ein deutliches Indiz dafür, dass wie bereits in Kapitel 3.2. festgestellt, auch hier der Plasmaeffekt nur die oberen Atomlagen betrifft. Durch den direkten Kontakt zwischen dem äußeren plasmabehandelten und dem inneren unveränderten Kristallanteil könnte sich bei plasmainduzierten Reduktionseffekten ein elektrochemisches Potential ausgebildet haben, welches weitere Reaktionen an den Kristalloberflächen zur Folge hat. Somit müssen die Metallsalzproben auf eine wesentlich geringere Schichtdicke gebracht werden, um nachhaltig durch eine Niederdruck-Mikrowellenplasmabehandlung reduziert zu werden.

4.3.2. Charakterisierung der Metallsalze als Schichtkomponente

Nachdem bei den kristallinen Materialproben ein signifikanter Plasmaeinfluss festgestellt werden konnte, sollen nun im nächsten Schritt die Metallsalze als Dünnschicht analysiert werden.



Abbildung 27: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abb. 10) des im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitts.

Dies ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit, da die Implementierung einer Metallsalzsicht innerhalb eines Parylenemultilayersystems einen wesentlichen Bestandteil der Forschung zur Vereinfachung der Multilayerherstellung, wie in Abbildung 9 in der Zielsetzung definiert wurde, darstellt. In den bisherigen Untersuchungen wurde erkannt, dass das Plasma nur in den äußeren Schichten wirkt und der Oxidationszustand in dicken Schichten deshalb nicht nachhaltig verändert werden kann. Deswegen muss im weiteren Verlauf der Arbeit eine Methode entwickelt werden, um Metallsalzsichten im niedrigen Nanometerbereich herzustellen, damit das Plasma idealerweise das komplette Metallsalzmaterial durchdringen und beeinflussen kann und dadurch eine Bildung von Grenzschichten der Metalle in verschiedenen Oxidationszahlen vermieden wird. Diese Metallsalzsichten werden auf Glasobjektträger als Substratmatrix aufgetragen, indem zunächst die Salze in Methanol gelöst und die Lösung auf die Objektträger aufgetropft wurden. Anschließend wurde ein weiterer Glasobjektträger aufgelegt, um eine gleichmäßige Verteilung der Lösung zwischen den beiden Objektträgern zu gewährleisten. Der zweite Objektträger wurde anschließend entfernt und die Schicht getrocknet.

Zur Evaluierung dieser Teilschicht des Multilayersystems, bestehend aus einer Glasschicht, einer Metallsalzsicht und einer Paryleneschicht, wird die Metallsalzsicht zunächst einzeln analysiert. Zunächst wurden mehrere Objektträger mit Metallsalzsichten beschichtet und im Folgenden sowohl ohne als auch mit einer Varigonplasmabehandlung analysiert. Diese Proben wurden anschließend unter dem Lichtmikroskop betrachtet. Es wurden Aufnahmen vom Rand bis zur Mitte des Objektträgers angefertigt. Dabei wurde

sichtbar, dass im Randbereich viele größere kristalline Aufwerfungen bei allen Proben auftraten. Je weiter nun jedoch zur Mitte geschaut wurde, desto seltener wurden die größeren Kristallstrukturen. Des Weiteren nahm auch deren Größe stetig ab. Während die Strukturen im Randbereich $> 100 \mu\text{m}$ waren, so nahm die Größe zur Mitte hin ab und betrug $< 100 \text{ nm}$. Ferner wurde bei den Salzsichten eine farbliche Änderung nach der Plasmabehandlung mit Varigongas erkannt. Dies ist ein Indiz für die reduktive Wirkung des Varigonplasmas und wird detaillierter im nächsten Abschnitt (4.3.3.) dieser Arbeit erörtert. Die Kristallstrukturen der Salzsichten sind in ihrer Form meist länglich und gerade, was darauf hinweist, dass diese sich entlang kleiner Kratzer im Glas gebildet haben. Solche Kratzer bieten die ideale Umgebung für Kristallisationskeime, da sich das auskristallisierende Material in den Spalten und Furchen gut anlagern und dabei die kritische Masse und Größe überschreiten kann, um ein erfolgreiches Kristallwachstum einzuleiten^[212,213]. In Abb. 28 sind die Mikroskopaufnahmen am Beispiel von CuCl_2 -Schichten dargestellt, um den bei allen Salzsichten beobachteten Trend von größeren Schichtstrukturen am Objektträgerrand, welche zur Objektträgermitte kleiner werden, abzubilden.

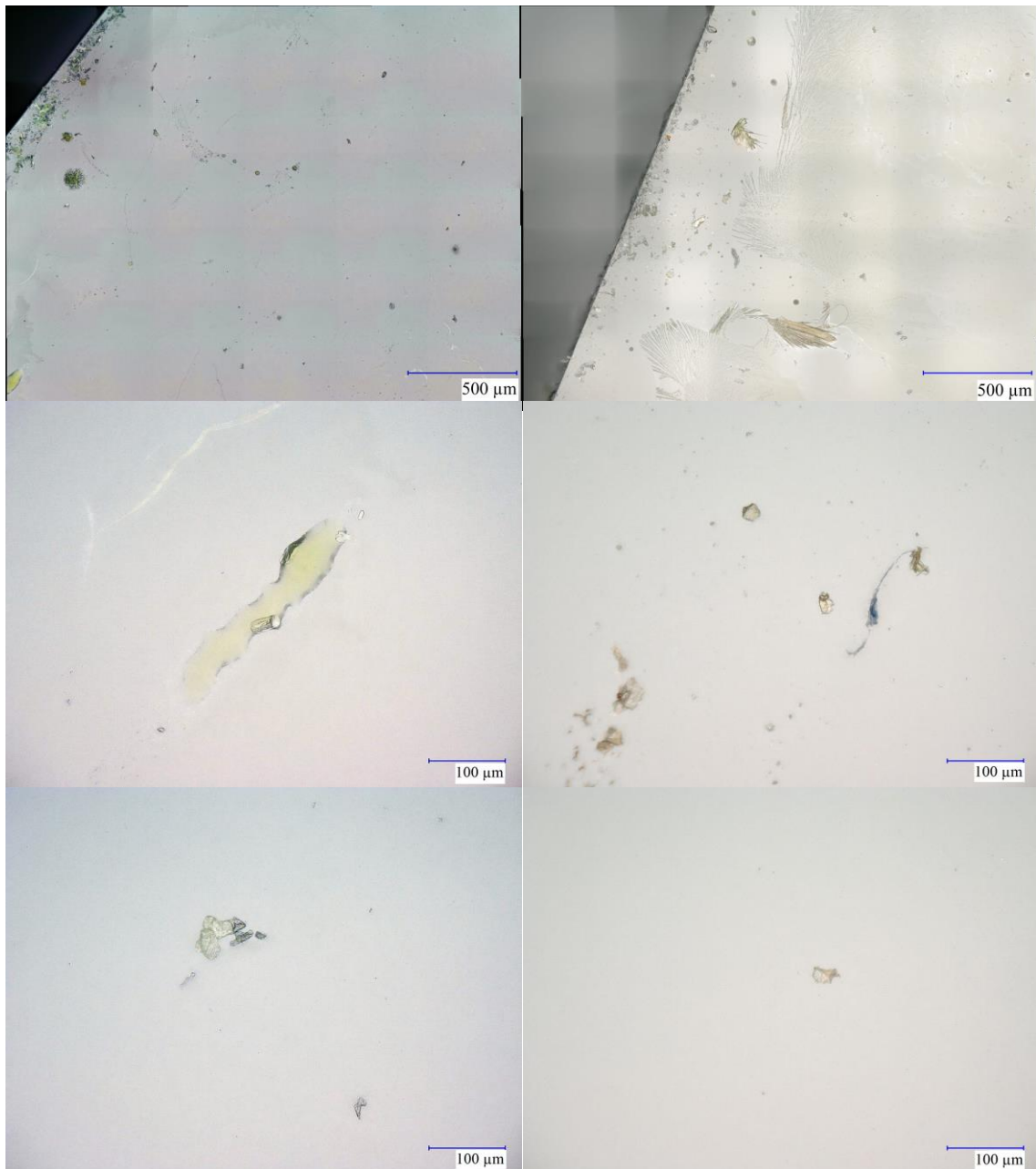


Abbildung 28: Mikroskopbilderserien der aus einer 19 mM Lösung aufgetragenen CuCl_2 -Schichten auf einem Glasobjektträger vor (linke Spalte) und nach einer Varignonplasmabehandlung (rechte Spalte). Hierbei wird die Schicht vom Objektträgerrand (obere Reihe) zur Objektträgermitte (untere Reihe) betrachtet.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass Dünnschichten aus Metallsalzmaterial mittels einer Salzlösung auf Glasobjektträgersubstraten hergestellt werden können. Durch die mikroskopische Auswertung war erkennbar, dass das Vorkommen größerer kristalliner Strukturen am Objektträgerrand stark ausgeprägt war und zur Objektträgermitte kontinuierlich abnahm. Die Ursache hierfür könnte das Auftragsverfahren sein, in welchem ein zweiter Glasobjektträger auf den ersten mit der Metallsalzlösung aufgelegt

wurde. Dadurch ist es wahrscheinlich, dass die Metallsalzlösung nach außen zum Objektträgerrand gedrückt wurde und sich somit die meisten Salzanteile dort befanden. Die Schichten sind zwar relativ unregelmäßig, aber durch Plasma relativ gut behandelbar. Dieser Umstand ist gut durch die Farbänderungen der kristallinen Strukturen in der Schicht nach der Varigonplasmabehandlung erkennbar.

4.3.3. Reduktion der Metallsalzdünnschichten

Die Fähigkeit von gewissen Plasmen den Oxidationszustand von metallischen Materialien zu verändern, stellt eine praktikable Möglichkeit dar. Dadurch können gezielt spezifische Oxidationszustände von Metallen und Metallverbindungen direkt am Material erreicht werden.



Abbildung 29: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abb. 10) des im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitts.

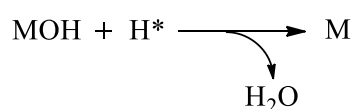
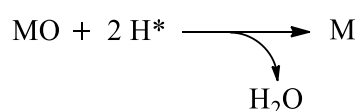
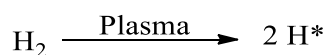
Prinzipiell können Plasmen durch den Umstand der Ladungsseparation reduzieren, da in ihnen neben Neutralteilchen auch ladungsseparierte Ionen und Elektronen existieren^[68]. Deswegen können Plasmen durch den Eintrag freier Elektronen generell eine reduzierende Wirkung induzieren. Allerdings haben Plasmen auch noch einen aktivierenden Effekt auf Oberflächen, sodass andere reaktive Teilchen im Anschluss an die Oberfläche binden können. So sorgt beispielsweise ein Argonplasma in erster Linie für eine Aufrauung^[72] der Oberfläche. Im Anschluss können aber durch eine Exposition an Luftsauerstoff und/oder -feuchtigkeit oxidative Prozesse durch die Oberflächenaktivierung beschleunigt stattfinden oder sogar erst durch die Plasmabehandlung ermöglicht werden. Aus diesen Gründen wird für die Reduktion von Metall- oder metallischen Oberflächen in der Plasmachemie Wasserstoff(haltiges)gas^[73] eingesetzt. Da die meisten Metalle unter Normbedingungen eine durch Oxidation passivierte Oberfläche, bestehend aus Metalloxiden und -hydroxiden, besitzen^[214,215], muss für eine erfolgreiche und effektive Reduktion zunächst diese Passivierungsschicht entfernt werden. Dies ist auch mit dem Einsatz eines

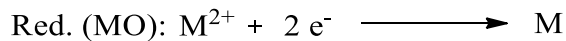
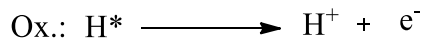
Plasmaätzprozesses oder einem Argonplasma möglich. Beim Plasmaätzen wird zwar die alte Passivierung abgetragen, jedoch entsteht durch die oxidativen Anteile im Plasmagas eine neue Oxidationsschicht. Bei Verwendung eines Argonplasmas ist der Ablauf ähnlich, lediglich geschieht hierbei die Repassivierung durch die plasmagestützte Aktivierung der Materialoberflächen und anschließend durch die oxidativen Bestandteile der Umgebungsluft. Wegen dieser Umstände kommen für Metallreduktionsanliegen wasserstoffhaltige Plasmen in Frage. Von der klassisch chemischen Betrachtungsweise ist es jedoch nur möglich edlere Metalle als Wasserstoff durch selbiges zu reduzieren, also Metalle mit einem positiven Standardpotential (siehe Tabelle 6).

Tabelle 5: Auflistung der Standardpotentiale E° der in dieser Arbeit verwendeten Elemente^[164–166].

Element	oxidierte / reduzierte Form	Standardpotential (E°)
Kupfer (Cu)	Cu^+ / Cu	+0.518 V
Kupfer (Cu)	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+0.339 V
Wasserstoff (H)	$2 \text{H}^+ / \text{H}_2$	+0.000 V
Eisen (Fe)	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	-0.037 V
Eisen (Fe)	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0.440 V

Die edleren Stoffe besitzen ein höheres oxidatives Potential als die unedlen und können diese durch Abzug von Elektronen folglich oxidieren. Bei der Plasmareduktion kommt es jedoch nicht allein auf die Stellung der Verbindung innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe an, sondern es passieren hier mehrere Prozesse, welche zum Reduktionserfolg beitragen. Zunächst interagiert der Wasserstoffanteil in aktivierter Form mit der Passivierungsschicht, indem Metalloxide und -hydroxide diesen aufnehmen, sodass Wasser entsteht^[41].





In diesen Fällen nehmen die Metallionen die Elektronen des Plasmas auf und werden dadurch zu elementaren Metallen reduziert. Hierbei besteht das Risiko, dass die reduzierte Oberfläche aktiviert vorliegt und eine nachträgliche Oxidation/Korrosion eintreten kann. Jedoch stellt diese Variante eine sehr materialschonende Alternative zum Plasmaätzen dar, da in dieser Form keine bis wenig Materialabtragung induziert wird. Somit eignet sich der Einsatz von Wasserstoffplasmen sehr gut zur Plasmareduktion von dünnsten metallionenhaltigen Schichten.

Zunächst musste die Reduktionswirkung des Niederdruckplasmas in der Anlage im Detail auf Dünnschichten im niedrigen Nanometerbereich evaluiert werden. Nachdem die Proben durch Auftropfen von 2 Tropfen Metallsalzlösung auf ein rundes Mikroskopdeckgläschen mit 10 mm Durchmesser hergestellt wurden, kamen sie in die Beschichtungskammer, um im Niederdruck getrocknet zu werden. Im Anschluss daran wurde auf die Metallsalzsichten ein Niederdruckplasma mit Varigon als Prozessgas angewandt. Zunächst wurde auch die Kammertemperatur auf 100 °C eingestellt und ein Plasma mit einer Leistungsdichte von 21.25 W/L gezündet. Diese Parameter wurden gewählt, da in bereits publizierten Arbeiten gezeigt werden konnte, dass mit hohen Temperaturen und Generatorleistungen eine erfolgreiche Reduktion mittels wasserstoffhaltiger Plasmen zu erreichen ist. Hierzu wurden vier Testzeiten von 15, 30, 45 und 60 Minuten ausgewählt.

Die erzeugten und plasmabehandelten Schichten wurden zunächst mit Infrarotspektroskopie auf plasmachemische Veränderungen untersucht.

4.3.3.1. Infrarotspektroskopiemessungen

Um eine Veränderung in der Bindungssituation innerhalb der Metallsalzsichten durch die Plasmabehandlung zu erforschen, wurden Metallsalzdünnschichtproben analog zu den Proben für die XPS-Analysen angefertigt und über die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) analysiert. Auch die Behandlungszeiten im Varigonplasma wurden für eine Vergleichbarkeit ebenfalls auf jeweils 15, 30, 45 und 60 Minuten gesetzt. Anfängliche Transmissions-Experimente im Infrarotspektrometer schlugen fehl, da nur das Glassubstratmaterial in Form des Mikroskopdeckgläschens im Spektrum erkennbar war. Die zu Grunde liegende Problematik lässt sich durch das Lambert-Beersche-Gesetz^[216] beschreiben:

$$E_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c_A \cdot d. \quad (8)$$

Dieses Gesetz beschreibt die Abschwächung (Extinktion E_{λ}) von Licht, welches durch ein absorbierendes Medium strahlt und abhängig von der Eingangs- I_0 und Austrittsintensität I_1 , sowie von dem dekadischen Extinktionskoeffizienten ε_{λ} , der Stoffmengenkonzentration c_A und der Dicke des Mediums d abhängig ist.

Die Aufnahme des Spektrums eines unbeschichteten Glasobjektträgers als spektraler Hintergrund lieferte bei den beschichteten Proben keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die Signale der dünnen Schichten waren für die Untersuchung zu gering. Als Konsequenz wurden weitere Infrarotmessungen mit Hilfe der oberflächensensitiven ATR-Methode durchgeführt.

Bei den erkennbaren Signalen wurden keine aussagekräftigen Abweichungen zur Referenz gefunden. Auch die plasmabehandelten Proben wiesen untereinander keine signifikanten Unterschiede auf. Eine Begründung für diese Beobachtung könnte an der geringen Eindringtiefe bei ATR-Messungen sein. Diese beträgt ca. 20-25% der eingestrahnten Wellenlänge beträgt. Bei Infrarotmessungen im Bereich von 400-4000 cm^{-1} wäre dann die Eindringtiefe 0.5-6.3 $\text{mm}^{[217]}$. Da die Plasmaeinwirkung jedoch maximal im niedrigen Nanometerbereich eintritt^[86], war auch bei den ATR-Messungen die Eindringtiefe so groß, dass etwaige durch Plasma hervorgerufene Änderungen in der Bindungsumgebung durch das restliche unbeeinflusste Salzsichtmaterial überlagert wurden. Des Weiteren liegen die relevanten Metallsignale bei niedrigen Wellenzahlen, bei welchen das verwendete FTIR-Spektrometer eine schlechte Auflösung besitzt. Zusammenfassend verlief die FTIR-Analyse

Ergebnisse und Diskussion - Metallsalzsichten als Multilayerkomponente

ergebnislos und es wurde kein Plasmaeinfluss auf die Salzsichten mit dieser Methode erkannt. Die Spektren sind im Anhang unter Abbildung A-15 einsehbar.

4.3.3.2. XPS-Analyse der Metallsalzdünnschichten

Im Anschluss wurde die Proben mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS, charakterisiert. Diese Methode erlaubt einen Einblick in die atomare und molekulare Beschaffenheit von Feststoffmaterialien. Mit einer Eindringtiefe von 1 bis zu 2 nm für Metalle ist diese Methode für die dünnen Metallsalzsichten sehr gut geeignet^[196]. Mit steigender Behandlungszeit wurde bei zwei Signalen des Kupferspektrums (Abbildung 30) eine deutliche Veränderung erkannt. Das Signal bei einer Bindungsenergie von ca. 930 eV wuchs mit zunehmender Behandlungszeit immer weiter an, während das Signal bei ca. 933 eV gleichermaßen abnahm. Durch einen Literaturvergleich konnte das Signal mit der niedrigeren Bindungsenergie zu Cu^+ zugeordnet werden und jenes bei 933 eV zu Cu^{2+} ^[218,219].

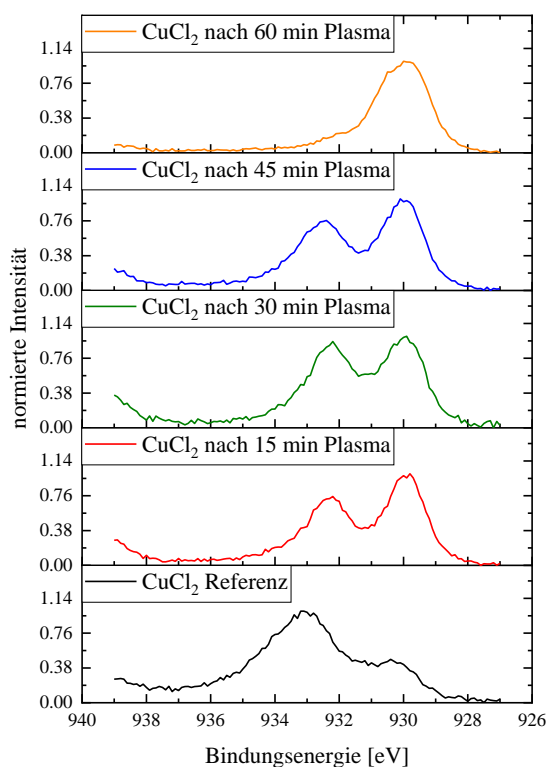


Abbildung 30: Cu-2p₃ Signale aus der XPS-Analyse von CuCl_2 -Schichten nach 15 (rot), 30 (grün), 45 (blau) und 60 Minuten (orange) Varigonplasmabehandlung im Niederdruck bei einer Leistungsdichte von 21.25 W/L verglichen mit einer unbehandelten Referenz (schwarz). Die Stapelung der Graphen übereinander verdeutlicht den Abfall des Kupfer(II)-Signals bei gleichzeitigem Anstieg des Kupfer(I)-Signals mit zunehmender Behandlungszeit.

Die beiden Signale Cu^+ und Cu^{2+} waren im Spektrum weit genug voneinander entfernt, um eine mathematische Peakzerlegung unter Annahme einer Gaußprofilform für einen Peak durchzuführen. Eine grafische Darstellung der Peakzerlegungsergebnisse ist in Abbildung 31 dargestellt.

Aus Abb. 31 kann gefolgert werden, dass die Plasmabehandlung mit Varigon als Prozessgas zu einem Anstieg der durch Reduktion entstandenen Cu^+ -Spezies bei gleichzeitigem Abfall der Cu^{2+} -Spezies führt. Dieser Trend prägt sich mit ansteigender Plasmabehandlungszeit immer weiter aus, bis nach 60 Minuten beinahe eine Umkehr der Verhältnisse der beiden Spezies eintrat. Die detaillierten Ergebnisse sind in Tabelle A-2 im Anhang aufgeführt.

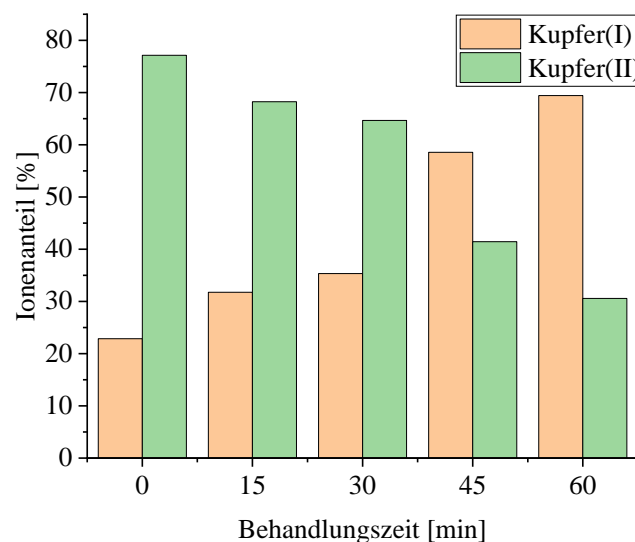


Abbildung 31: Aus der Detailanalyse der $\text{Cu-2p}_{3/2}$ -Signale von mit Varigonplasma im Niederdruck behandelte CuCl_2 -Schichten durch Peakzerlegung erhaltene Verhältnisse von Kupfer(I)- zu Kupfer(II)-Spezies. Diese Darstellungsweise zeigt einen zeitlichen Trend der Reduktionsleistung, welche mit steigender Behandlungszeit zunimmt, da der Kupfer(I)-Anteil konstant wächst.

Bei den Dünnschichten aus den Eisensalzen sahen die Messergebnisse nach den anfänglichen Plasmaversuchen mit Varigon nicht so vielversprechend aus. In den Spektren, welche von den FeSO_4 -Proben gemessen wurden, konnte kein Eisensignal festgestellt werden. Stattdessen war lediglich das Kohlenstoffsignal sehr prominent im Übersichtsspektrum zu sehen und wies anhand der detektierten Bindungsenergie auf vorwiegend Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen hin. Vermutlich waren die Proben mit Methanolresten während der Behandlungen kontaminiert. Diese Methanolrückstände könnten unter dem Plasmaeinfluss teilweise polymerisieren, was eine mögliche Erklärung

für die hohe Dichte an C-C-Bindungen sein kann. Aus diesem Grund wurde in den weiteren Versuchen mit FeSO₄-Dünnschichten Methanol durch demineralisiertes Wasser als Lösungsmittel ausgetauscht. Die FeSO₄-Schichten aus den wässrigen Lösungen wurden ebenfalls nach der Varigonplasmabehandlung über XPS analysiert. Es konnte jedoch auch bei diesen Schichten kein Reduktionseffekt nachgewiesen werden.

Auch bei den Schichten aus FeCl₃ konnte nicht nur anhand der fehlenden Farbänderung, sondern auch im XPS-Spektrum keine plasmainduzierte Veränderung festgestellt werden. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass eine reine Behandlung mit wasserstoffhaltigem Prozessgas im Niederdruckmikrowellenplasma für eine Reduktion von Eisensalzsichten nicht ausreichend ist. Daher entstand die Vermutung, dass wahrscheinlich die Reduktion von Eisenoxiden besser realisierbar ist als die Reduktion der Eisenchloride und -sulfate. Dies wurde auch durch den Literaturvergleich bestätigt. So führten *Sabat et al.*^[41] eine erfolgreiche Reduktion von Eisen(III)-oxid durch. Es wurde eine weitere Versuchsreihe mit einer Anpassung in der Durchführung gestartet. Nach der Trocknung der Salzsichten auf den Glasobjektträgern wurden die Proben zunächst für 60 Minuten mit Luftplasma mit einer Einströmungsmenge von 300 sccm und 8.75 W/L Leistungsdichte behandelt, bevor sie mit dem wasserstoffhaltigem Varigongas jeweils 15, 30, 45 und 60 Minuten bei einer Leistungsdichte von 21.25 W/L und einer Varigongaseinströmung von 1000 sccm reduziert wurden.

Anschließend wurde mittels XPS überprüft, ob diese neue Verfahrensweise erfolgreich war. Hier ist eine deutliche Verschiebung zur FeCl₃-Referenz erkennbar. Analog zu den CuCl₂-Proben gab es bei den plasmabehandelten Proben eine Verschiebung in Richtung niedrigerer Bindungsenergien. Während die Referenz als Eisen(III)-Standard bei ca. 710-712 eV ihr Peakmaximum hat, ist das Maximum der plasmabehandelten Proben zu ca. 708 eV verschoben, wie in Abbildung 32 zu erkennen ist. Somit hat sich diese veränderte Prozessführung für FeCl₃-Schichten als erfolgreich erwiesen.

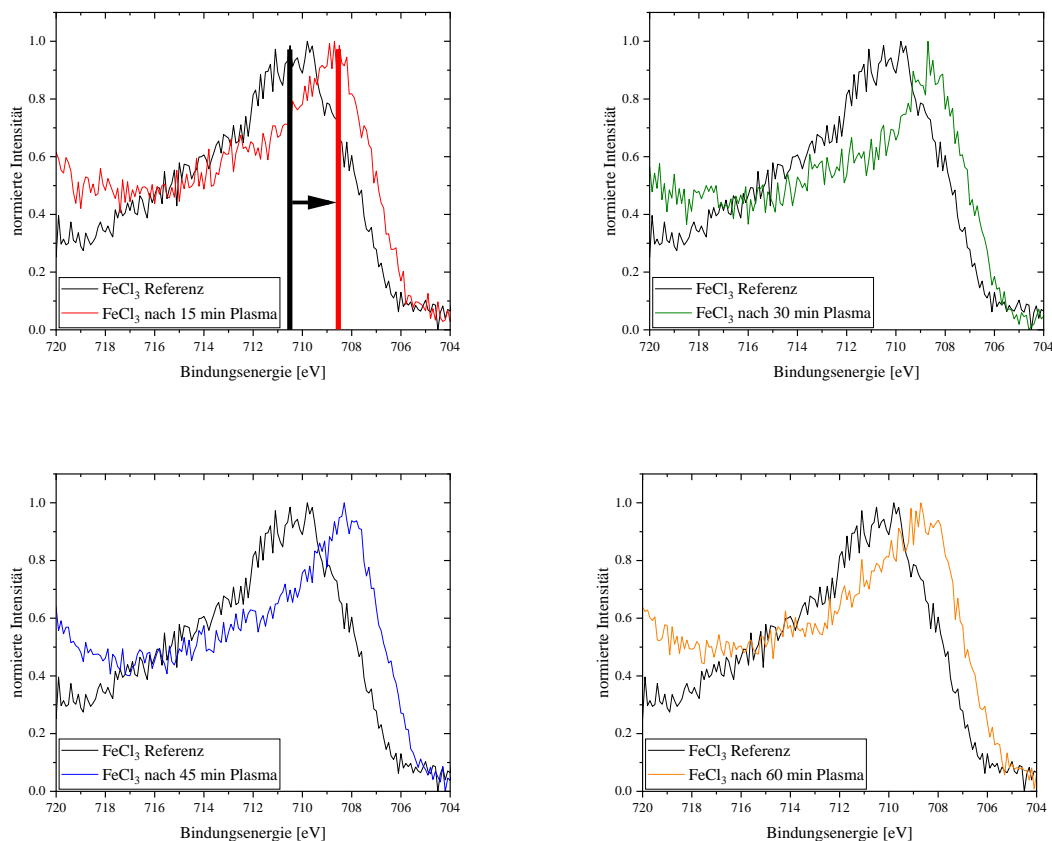


Abbildung 32: Darstellung der jeweiligen Fe 2p₃-Signale von FeCl₃-Schichten nach 15 (rot), 30 (grün), 45 (blau), und 60 Minuten (orange) Varigonplasmabehandlung (21.25 W/L) mit einer einstündigen Luftplasmavorbehandlung (8.75 W/L) im Niederdruck verglichen mit einer unbehandelten FeCl₃-Referenz (schwarz). Die klar erkennbare Verschiebung der plasmabehandelten Proben zur Referenz hin zu niedrigeren Bindungsenergien beweist den Reduktionseffekt des wasserstoffhaltigen Plasmas. Zur Verdeutlichung dieser Verschiebung wurden in der ersten Auftragung (oben links) zwei farbliche Balken an der Position der Eisensignale vor (schwarzer Balken) und nach der Plasmabehandlung (roter Balken) eingezeichnet, wobei der Pfeil die Verschiebungsrichtung anzeigt.

Als nächstes wurde dieser neue Ablauf an den FeSO₄-Schichten getestet. Durch das Lösen der Kristalle in demineralisiertem Wasser veränderte sich damit auch der Oxidationszustand durch die Bildung von Eisen(III)-hydroxysulfat^[94], sodass die Schichten aus dem Ausgangsmaterial Eisen(II)-sulfat nunmehr den Oxidationszustand Fe³⁺ aufwiesen. Demzufolge kann auch bei diesen Schichten die FeCl₃-Referenz angewandt werden, da sich die Eisenionen in ihrer Oxidationszahl nicht unterscheiden. Die Plasmabehandlung wurde mit denselben eingestellten Parametern wie bei den FeCl₃-Schichten durchgeführt. Die anschließende XPS-Analyse, zu sehen in Abbildung 33, ergab auch bei diesen Proben eine erfolgreiche Reduktion. Die Besonderheit hier war, dass die Peakverschiebung im Vergleich zur Referenz mit zunehmender Behandlungszeit abnahm.

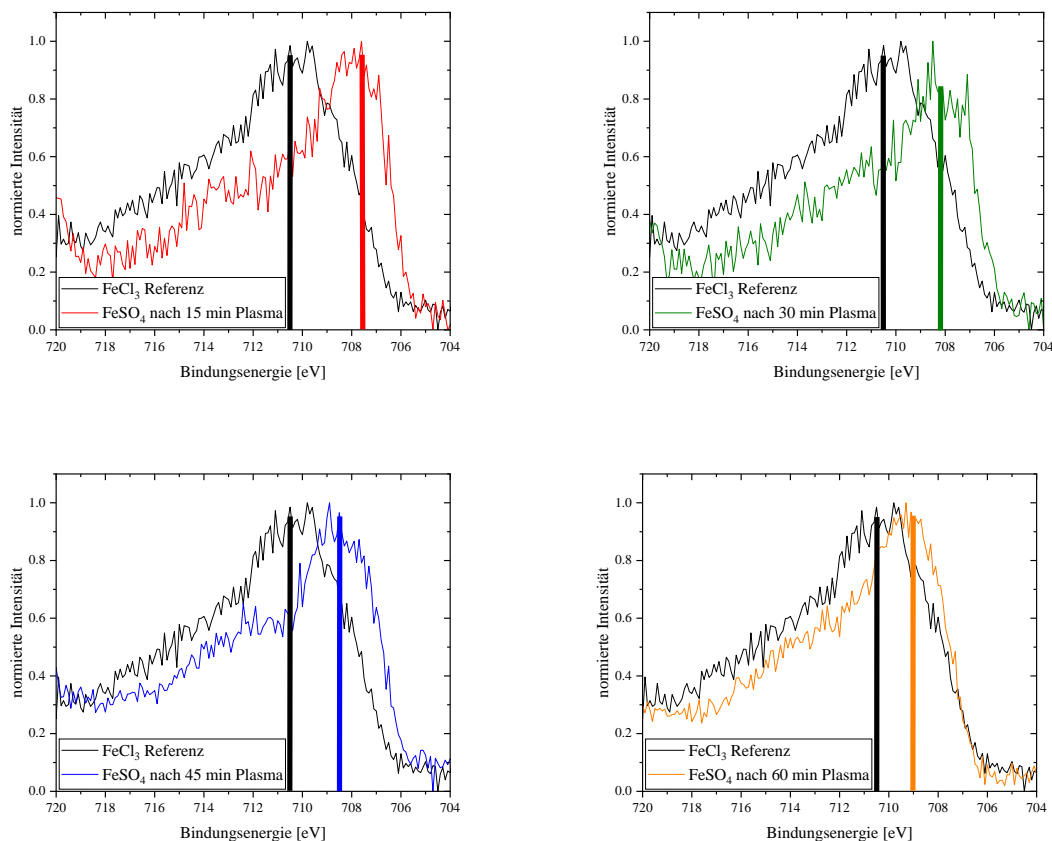


Abbildung 33: Darstellung der jeweiligen Fe 2p₃-Signale von FeSO₄-Schichten nach 15 (rot), 30 (grün), 45 (blau), und 60 Minuten (orange) Varigonplasmabehandlung (21.25 W/L) mit einstündiger Luftplasmavorbehandlung (8.75 W/L) im Niederdruck verglichen mit einer unbehandelten FeCl₃-Referenz (schwarz) als Beispiel einer Eisen(III)-Verbindung. Die klar erkennbare Verschiebung der plasmabehandelten Proben zur Referenz hin zu niedrigeren Bindungsenergien beweist den Reduktionseffekt des wasserstoffhaltigen Plasmas. Zur Verdeutlichung dieser Verschiebung wurden in allen Auftragungen zwei Balken an der Position der Eisensignale vor (schwarzer Balken) und nach der Plasmabehandlung (farbiger Balken) eingezeichnet, wobei auffällt, dass mit steigender Behandlungszeit die Verschiebung geringer ausfällt.

Die Proben wurden nach der Varigonbehandlung in einen mit Argon gespülten Exsikkator zum XPS-Gerät überführt. Möglicherweise überwog mit zunehmender Plasmabehandlung die Oberflächenaktivierung, sodass sich bei der Überführung vom Exsikkator zur Schleuse des XPS-Gerätes Sauerstoff oder Wasser aus der Luftfeuchtigkeit an die Oberfläche bei höherer Behandlungszeit vermehrt anbindet und dadurch Reoxidationsprozesse induziert. Das heißt, je länger die Proben dem Varigonplasma ausgesetzt wurden, desto mehr oxidierende Spezies aus der Umgebungsluft werden an die Oberfläche angebunden und wirken dem Reduktionseffekt des Varigonplasmas entgegen.

Dennoch konnte bewiesen werden, dass eine effektive Reduktion von Kupfer- und Eisensalzsichten in einem Niederdruckmikrowellenplasma auch bei niedrigen Temperaturen von 30 bis 50 °C möglich ist. Der Schlüssel für die Reduktion der

Eisensalzsichten lag in der Vorbehandlung der Proben mittels eines Niederdruckplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas.

Der Erfolg durch die Einbindung eines Umgebungsluftplasmas ist wahrscheinlich darauf begründet, dass sauerstoffhaltige Spezies, wie zum Beispiel O_2 , O oder OH teilweise angebunden werden. Beispielsweise könnte ein Chloridligand durch eine OH -Gruppe ausgetauscht worden sein und bei der Varigonbehandlung mit Wasserstoffradikalen zu Wasser reagieren. Wasser stellt in diesem Fall eine stabile Abgangsgruppe dar. Auch im Vergleich der Bildungsenthalpien von Wasser und Chlorwasserstoff wird schnell deutlich, warum H_2O gegenüber HCl präferiert wird. Während die Standardbildungsenthalpie von HCl -92.3 kJ/mol beträgt, so lautet sie für Wasser -241.8 kJ/mol ^[220]. Dadurch ist die Bildung von H_2O energetisch günstiger als die von HCl , da sie mit einem fast dreifachen Energiegewinn verbunden ist. Somit erleichtert die Einbindung von Sauerstoffspezies in den Reduktionsprozess durch einen zusätzlichen Prozessschritt mit einer Atmosphärenluftbehandlung.

Es muss allerdings vermerkt werden, dass eine Reduktion mit einem wasserstoffhaltigen Mikrowellenplasma allein nicht die gewünschte Reduktionskraft erzeugt. Deshalb wurden Versuche mit einer Atmosphärendruckquelle, namentlich dem *Disc-Jet* (siehe Kapitel 4.2.2.), durchgeführt. Die Proben wurden analog zu den Niederdruckversuchen mit Metallsalzsichten auf Mikroskopdeckgläschen hergestellt. Durch die Funktionsweise des *Disc-Jets* mussten die Deckgläschen auf einen Objektträger mit doppelseitigem Klebeband fixiert werden. Diese Verfahrensweise hatte den Grund, dass diese Plasmaquelle mit einem kontinuierlichen Prozessgasstrom arbeitet, welcher die Entladung der im Zylinder befindlichen Elektrode aus dem Quellenkopf herausbläst. Das verursacht eine kalte Plasmaflamme, welche kleine und leichte Proben wegbläst.

Im Gegensatz zu den Versuchen in der Paryleneanlage, wurde zunächst mit einer Leistungsdichte von 88.86 kW/L gearbeitet. Da Formiergas (einem Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch) als Prozessgas gearbeitet wurde, konnte die Wasserstoffdissoziation nicht durch Nutzung des *Ramsauer*-Effekts verbessert werden, weswegen die hohe Leistungsdichte dies kompensieren und dadurch eine bessere Wasserstoffdissoziation erreicht werden sollte. Auch die Verwendung von Stickstoff als Prozessgas erzeugt beim *Disc-Jet* eine höhere Thermik in der Entladung verglichen mit Argon. Wie bereits erwähnt, haben *Sabat et al.* herausgefunden, dass eine Plasmareduktion umso erfolgreicher bei geringeren Temperaturen abläuft, desto mehr atomarer Wasserstoff gebildet wird. Aus diesen Gründen

wurde ein Formiergasgemisch aus 95% Stickstoff und 5% Wasserstoff verwendet.

Da die Materialproben aus den Metallblechen im stationären Betrieb des *Disc-Jets* reduziert wurden, fand dieses Verfahren bei den Metaldünnschichten aus CuCl_2 , FeCl_3 und FeSO_4 ebenfalls Anwendung. Um allerdings thermische Schädigungen durch eine Überbelastung zu vermeiden, wurde sequentiell in 10-sekündigen Intervallen behandelt. Es wurden Behandlungszeiten von 10, 20, 30 und 40 Sekunden angewendet und zwischen den 10-sekündigen Behandlungsintervallen wurde die Plasmaentladung für ca. 10 Sekunden gestoppt, um die Proben kurz abkühlen zu lassen. Da der Disc-Jet einen Abstand von 4 mm zur Probenoberfläche zum Zeitpunkt der Versuche hatte, entlud sich das Plasma in Form einer Jetentladung. Dies hatte eine Leistungsdichte von $88.86 \cdot 10^3 \text{ W/L}$ zur Folge. Zum Vergleich betrug die Leistungsdichte in der Beschichtungskammer der Paryleneanlage 21.25 W/L , also um den Faktor 4000 niedriger.

Trotz der vorsichtigen Herangehensweise zur Vermeidung von Schädigungen gab es bei den Proben, welche 20 und 40 Sekunden behandelt wurden, erhebliche thermische Effekte, welche wahrscheinlich durch einen Wärmestau aufgrund des stationären Betriebes verursacht wurden. So wurden die Deckgläschen mit den CuCl_2 -Schichten angeschmolzen und die Objektträger zersplitterten teilweise. Bei den unbeschädigten CuCl_2 -Proben mit einer Behandlungszeit von 10 bzw. 30 Sekunden konnte über die XPS-Analyse kein Indiz einer erfolgreichen Reduktion erkannt werden. Als sichtbare Veränderung fiel auf, dass die Metallsalzsicht an einigen Stellen elementares Kupfer im geschmolzenen Glas enthielt. Auch bei den FeSO_4 -Schichten wurden vereinzelte graue Stellen entdeckt, die durch Reduktionsprozesse entstanden sein könnten. Bei dieser Plasmabehandlung kann zwar nicht der *Ramsauer*-Effekt genutzt werden, aber die hohe Leistungsdichte und der große Volumenstrom von 10000 sccm konnte zumindest sichtbare Ergebnisse hervorrufen. Da es unwahrscheinlich ist, dass allein durch die Gastemperatur der Plasmaentladung die Schmelz- und Zerstörungseffekte eintraten, könnte auch die Ausbildung von kurzen heißen Lichtbögen während der Plasmabehandlung denkbar sein. Dadurch würde partiell an einigen Stellen ein hoher thermischer Eintrag von ca. 10^3 K auftreten, was zu den Effekten auf den Glassubstraten führen würde.

Die XPS-Auswertung (Abbildungen A-16 – A-18 im Anhang) der partiell beschädigten Proben ergab, dass auch hier Reduktionsprozesse in den Eisensalzsichten ($\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$) stattgefunden hatten. Auf eine Vorbehandlung mit einem oxidierenden Plasma wurde bei diesem Verfahren verzichtet, da sie auch bei den Reduktionsversuchen mit den künstlich

oxidierten Metallstreifenpatina nicht nötig war. Außerdem strömte durch den konstanten Prozessgasstrom kontinuierlich Umgebungsluft lateral ein.

Alles in allem kann der Reduktionsversuch im Atmosphärendruck als zumindest teilweise erfolgreich angesehen werden. Da die Proben jedoch teilweise zerstört wurden, wurde eine neue Versuchsreihe mit weniger Leistungsdichte durchgeführt. Diese betrug $36.59 \cdot 10^3$ W/L, wobei die restlichen Parameter im Vergleich zu den Vorgängerversuchen gleich gelassen wurden. Auch die Behandlungsintervalle von jeweils 10 Sekunden blieben in der Durchführung erhalten. Nach den Behandlungen wurde beobachtet, dass keine Spuren von thermischen Effekten an den Proben zu erkennen waren. Somit hatte die Reduktion der Leistung den gewünschten Effekt einer materialschonenden Behandlung für Metallsalzdünnschichten zur Folge.

Die XPS-Analyse der Eisensalzproben ergab jedoch, dass kein signifikanter Reduktionseffekt eintrat. Obwohl es sichtbare Veränderungen bei diesen Schichten nach den Behandlungen gab, sind zwei Möglichkeiten für das XPS-Ergebnis denkbar. Einerseits könnten die optischen Veränderungen durch eine Trocknung der Salzsichten von beispielsweise Kristallwasser resultieren und dadurch keinen direkten Effekt auf den Oxidationszustand der Eisenionen haben. Zum anderen könnten, obwohl jedes Mal die Proben in einem mit Argon gefüllten Exsikkator transportiert wurden, bei der Probenvorbereitung für das Einschleusen in das XPS-Gerät durch die gleichzeitige Oberflächenaktivierung Reoxidationseffekte durch den direkten Kontakt zur Umgebungsluft aufgetreten sein. Allerdings konnten leichte Reduktionserfolge bei den Kupferschichten im XPS gesehen werden. So trat im Verlauf der Behandlungen mit höheren Plasmazeiten das Cu^+ -Signal immer weiter hervor. Dennoch blieb dieser Effekt, verglichen mit den Versuchen im Niederdruck, weniger stark ausgeprägt und das Cu^{2+} -Signal blieb über die gesamte Behandlungszeit dominant. Somit konnte über den *Disc-Jet* als Atmosphärendruckquelle mit einer Parameterwahl ohne thermische Zerstörung der Metallsalzsichten eine teilweise erfolgreiche Reduktion erfolgen.

Als Zwischenfazit zu den Atmosphärendruckversuchen kann gesagt werden, dass eine erfolgreiche Reduktion von dünnen Metallsalzsichten eine thermisch intensive Behandlung zur Folge hat, welche nicht für alle Substrattypen geeignet ist. Eine thermisch schonende Behandlung ist nur bei leicht zu reduzierenden Metallsalzen, also Salze von edlen Metallen genannt, möglich. Bei Salzen unedler Metalle, wie zum Beispiel Eisensalze, lässt sich die Methode nicht anwenden.

Insgesamt ließen sich alle Metallsalzdünnschichten erfolgreich reduzieren. Im Mikrowellenplasma der Paryleneanlage konnten die CuCl_2 -Schichten direkt mit Varigon als Prozessgas reduziert werden. Durch die Detailauswertung des Kupfersignals war es außerdem möglich, einen zeitlichen Trend zu beobachten. Je länger die Schichten im Niederdruck behandelt wurden, desto ausgeprägter war der Reduktionseffekt mit der Umwandlung von Kupfer(II) zu Kupfer(I).

Die Eisensalzsichten konnten durch ein angepasstes Verfahren, in welchem eine Luftplasmavorbehandlung eingeführt wurde, ebenso erfolgreich reduziert werden. Dabei fiel jedoch auf, dass bei den FeSO_4 -Schichten der Reduktionseffekt mit steigender Behandlungszeit kontinuierlich abnahm. Dies lässt die Vermutung zu, dass mit der Plasmareduktion auch eine Plasmaaktivierung eintrat, welche mit steigender Behandlungszeit ebenso zunahm. Somit konnten der Sauerstoff und das Wasser aus der Raumluft bei der Probenpräparation für die XPS-Messungen wieder Teile der Schichten oxidieren. Allerdings konnte bei allen Eisenproben auch eine Umwandlung von Eisen(III) zu Eisen(II) festgestellt werden.

4.4. Multilayersynthese und -charakterisierung

4.4.1. Präparation der Metallsalzdünnschichten

In den Kapiteln 4.2. und 4.3. wurde erkannt, dass der Plasmaeinfluss nur bei dünnen Schichtmaterialien signifikant wird. Deswegen ist eine definierte Methode zur Aufbringung von Metallsalzsichten vonnöten, um auf eine ausreichend dünne Schicht zu erzeugen, was in diesem Abschnitt vorgestellt wird.



Abbildung 34: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abb. 10) des im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitts.

Dieses Vorgehen hat zum Ziel, dass mit einer reduzierenden Plasmabehandlung bestenfalls das gesamte Metallsalzsichtmaterial umgewandelt werden kann. Man muss jedoch beachten, dass diese dünnen Schichten deckend aufgetragen werden müssen und eine

geringe Rauheit aufweisen sollen. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren zur kontrollierten Metallsalz-Schichtaufbringung in dieser Arbeit etabliert. Hierzu wurden festgelegte Massen an Metallsalz (80 mg, 160 mg, 320 mg, 640 mg) in Methanol gelöst, sodass jeweils 50 mL Lösung entstanden.

In Tabelle 7 sind die abgewogenen Metallsalze mit den jeweiligen Salzkonzentrationen aufgelistet.

Tabelle 6: Mithilfe der Einwaage berechnete Konzentrationen der Metallsalze in 50 mL Methanol-Lösung.

Einwaage Salz	c(CuCl₂ · 2 H₂O)	c(FeCl₃ · 6 H₂O)	c(FeSO₄ · 7 H₂O)
640 mg	75.08 mmol/L	47.36 mmol/L	46.04 mmol/L
320 mg	37.54 mmol/L	23.68 mmol/L	23.02 mmol/L
160 mg	18.77 mmol/L	11.84 mmol/L	11.51 mmol/L
80 mg	9.39 mmol/L	5.92 mmol/L	5.76 mmol/L

Der Grund, warum eine einheitliche Einwaage, anstelle einheitlicher Molaritäten gewählt wurde, liegt hierbei in der Intention zur Evaluierung der Tauglichkeit für einen in der Zukunft möglicherweise anwendbaren industriellen Beschichtungsprozess. Bei einer möglichen Prozessautomatisierung müsste bei der Umstellung auf ein anderes Metallsalz die Einwaage nicht geändert werden. Natürlich besteht durch diese Herangehensweise auch das Risiko, dass durch die abweichenden abgeschiedenen Stoffmengen einige Materialien als attraktiver erscheinen als andere, obwohl die Ursache in der Erreichung und Über- oder Unterschreitung einer Schwellenmenge liegen könnte.

Die Auftragung der methanolischen Metallsalzlösung erfolgte dann über ein Tropfendosierungssystem, indem 5 Tropfen über eine Pastette mit einem maximalen Füllvolumen von 1 mL gleichmäßig auf einen Glasobjektträger aufgetragen wurden. Zur weiteren Verteilung der Lösungen wurde nach der Auftragung ein weiterer Glasobjektträger mit einer Gewichtskraft von 53.3 ± 0.2 N und einem Auflagedruck von 18.4 ± 0.1 kN/m² bündig aufgelegt, sodass sich die Flüssigkeit zwischen diesen beiden Glasobjektträgern besser und gleichmäßiger verteilen konnte. Um zu bestimmen, welche Menge an Metallsalz durch die fünf Tropfen aufgetragen wird, muss das Tropfenvolumen bekannt sein. Hierzu wurde das Gewicht von 100 Tropfen gemessen und über die literaturbekannte Dichte (ρ) von Methanol mit 0.79 g/cm⁻³[221] berechnet. Auf Basis dieser systematischen Messung ergibt sich ein durchschnittliches Tropfenvolumen von 19.19 ± 2.36 μ L. Mit Hilfe dieser

Information kann auch für eine Fünf-Tropfen-Dosierung und der zuvor erfolgten Konzentrationsbestimmung die Menge an Metallsalz und die Menge an Metallionen, die auf die Glasobjektträger aufgetragen wurden, ermittelt werden. In der folgenden Tabelle (Tabelle 9) sind die extrapolierten Metallionenmengen aus den zuvor bestimmten Angaben für fünf Tropfen Methanol zusammengefasst.

Mit Hilfe der ellipsometrischen Untersuchung konnte gezeigt werden, dass eine Abhängigkeit der Metallsalzsichtdicke von der Konzentration der aufgetropften Lösungen gab. Für die Analysen mussten höhere Konzentrationen als bislang verwendet werden, da bei den Konzentrationen unterhalb von 37.54 mmol/L der Kontrast der Salzsicht für das Ellipsometer zu gering war.

Tabelle 7: Mittels Ellipsometrie gemessene Schichtdicken von Metallsalzsichten. Die Schichten wurden aus Lösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt und getrocknet. Es ist deutlich erkennbar, dass die Schichtdicke mit ansteigender Konzentration zunimmt.

Konzentration	Schichtdicke CuCl₂
37.54 mmol/L	1.10 ± 0.10 nm
75.08 mmol/L	1.50 ± 0.10 nm
150.16 mmol/L	10.20 ± 0.20 nm
300.32 mmol/L	24.30 ± 1.20 nm

So zeigte sich bei der Auswertung, dass die Erzeugung von Dünnschichten im Nanometerbereich erfolgreich war und dass die Schichtdicke größer wurde, je höher die eingesetzte Metallsalzkonzentration war.

Aufbauend zu den ersten Versuchen einer Metallsalzdünnschichtherstellung in Abschnitt 4.3.2. wurde in diesem Segment die Dünnschichtauftragung systematisiert, sodass ein reproduzierbares Verfahren zur Salzsichtherstellung in dünnen Schichtlagen entwickelt werden konnte.

4.4.2. Erzeugung der Parylenschichten

Dieser Abschnitt beinhaltet den letzten Teilschritt auf dem Weg zu einem Parylene- und metallsalzbasierten Multilayersystem.



Abbildung 35: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abb. 10) des im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitts.

Da die Plasmamodifikation der Metallsalzschieften den größten Einfluss auf die nutzbaren Eigenschaften der geplanten Multilayerproben hat, ist der Plasmaeinfluss auf die Parylenschichten von nachrangiger Bedeutung. Aus diesem Grund liegt der Fokus in diesem Abschnitt mehr auf die Schichtdickenausbildung und die Abscheidungsparameter fokussiert.

Parylenschichten auf Metallsalzschieftproben:

Um die in Kapitel 3.4.1. mit Metallsalz beschichteten Glasobjektträger zu Parylene-Metallsalz-Multilayersystemen umzuwandeln, wurden die Metallsalzproben mit *Parylene C* im Niederdruck beschichtet. Hierzu wurde ein standardisierter Ansatz von ca. 10 g Einwaage des *Parylene C*-Precursors Dichloro-[2,2]-paracyclophan ($C_{16}H_{14}Cl_2$, 36 mmol) für die Probenbeschichtungen festgelegt. Für die Beschichtungen wurde das Precursorpulver zunächst in den anlageninternen Verdampfer eingebracht. Anschließend musste das gesamte Beschichtungssystem unter Vakuum gesetzt werden, indem zunächst ein Druck von 5-6 Pa eingestellt wurde. Danach wurden die anlageninternen Heizelemente so eingestellt, dass die Pyrolyseeinheit eine Temperatur von 720 °C und die Verdampfeinheit 80 °C erreichten. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Tür der Verdampfeinheit immer stärker beheizt wurde, als die Verdampfeinheit, um ein Polymerisieren des Parylenematerials an der Verdampfertür zu verhindern. Der darauffolgende Druckanstieg, verursacht durch Verunreinigungen bei dem Paryleneprecursorpulver und durch verdampfbare Rückstände auf dem Substratmaterial, musste dabei durch eine Abpumpzeit von ca. 15-30 Minuten kompensiert werden. Nachdem sich wieder ein Druck von ungefähr 6 Pa eingestellt hatte, wurde die Verdampfeinheit für *Parylene C* auf 110 °C eingestellt. Bei dieser Temperatur

sublimierte der *Parylene C*-Precursor im Unterdruck. Hierbei stieg der Druck auf 9-11 Pa an und signalisierte dadurch das erfolgreiche Einleiten des Beschichtungsvorgangs. Der aus Parylenedimermolekülen bestehende Gasstrom gelangte nach der Sublimation vom Verdampfer zur Pyrolyseeinheit und wurde bei ca. 720 °C pyrolysiert. Als während der Beschichtungen der Druck innerhalb der Anlage signifikant abfiel, wurde der Verdampfer auf 120 °C beheizt, um etwaige schwerer verdampfbare Paryleneprecursorreste zu sublimieren. Die eingestellten Parameter sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Nach dem erneuten Heizvorgang konnte beobachtet werden, dass der Druck wieder deutlich auf 9-11 Pa anstieg. Als sich der Druck permanent auf < 7 Pa befand, war die Beschichtung abgeschlossen. Zusätzlich zu den Glasobjektträgern wurde noch ein Splitter eines Siliciumwafers im selben Durchgang beschichtet. Mit Hilfe dieses Wafersplitters kann schnell überprüft werden, ob die Beschichtung erfolgreich verlief, außerdem lässt sich die Schichtdicke durch eine weißlichtreflektometrische Untersuchung bestimmen. Dazu musste lediglich in den Messeinstellungen der Brechungsindex der jeweiligen Parylenesorte eingestellt werden, auf eine unbeschichtete Siliciumwafer-Oberfläche referenziert und der gemessene Wellenlängenbereich auf das Interferenzsignal eingestellt werden.

Tabelle 8: Temperatureinstellungen der Paryleneanlage bei der Beschichtungsvorbereitung (mittlere Spalte) und während der Beschichtung (rechte Spalte) für die Synthese von *Parylene C*. Die Temperaturangaben bei der Beschichtung für die Verdampfeinheit und die Rohrheizung stellen jeweils die erste und die zweite Phase der Beschichtung dar.

Heizelement	Temperatur vor der Beschichtung	Temperatur bei der Beschichtung
Verdampfertür	90 ± 10 °C	140/150 ± 10 °C
Verdampfer	80 ± 10 °C	110/120 ± 10 °C
Pyrolyseeinheit	720 ± 10 °C	720 ± 10 °C
Heizung Pirani	145 ± 10 °C	145 ± 10 °C
Kammerheizung	50 ± 10 °C	50 ± 10 °C

Nachdem die mit *Parylene C* beschichteten Kupferchlorid-Metallsalzproben aus der Kammer entfernt wurden, kam eine Schichtdickenanalyse mittels Ellipsometrie zu Einsatz. Dafür wurden die Proben vom UV-Bereich beginnend bis zum Infrarotbereich analysiert, sodass im Wellenlängenbereich von 360-900 nm gemessen wurde. Allerdings konnte selbst eine komplexe Modellierung unter der Annahme multipler Schichtbestandteile keine passende Übereinstimmung mit den Messergebnissen im UV-Bereich erreichen. Aus diesem

Grund konnte mit Hilfe der Ellipsometrie eine absolute Schichtdickenbestimmung nicht vorgenommen werden. Deswegen wurde die doppelte Menge an Proben nach dem gleichen Verfahren mit einer Metallsalzschiicht hergestellt und die Hälfte mit *Parylene C* beschichtet. Durch Referenzabgleich mit einem Siliciumwaferstück konnte über Weißlichtreflektometrie die Dicke der Parylenschicht ermittelt werden und mit Hilfe dieser die gut modellierbaren Ellipsometrieergebnisse im Infrarotbereich bei 1000-1500 nm an das betreffende Schichtdickenregime der Parylenschicht angepasst werden, um daraus Rückschlüsse auf die Metallsalzschiicht zu ziehen.

Für die beschichteten Proben aus einer Charge mit 10.05 g Precursoransatz konnte aus den Ellipsometrieergebnissen für diese Beschichtung eine durchschnittliche Schichtdicke von $4.674 \pm 0.057 \mu\text{m}$ errechnet werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass pro Gramm Dichloro-[2,2]-paracyclophan $0.465 \pm 0.006 \mu\text{m}$ dicke Filme aus *Parylene C* abgeschieden wurden. Die Messtabellen sind im Anhang als Tabelle A-3 und A-3 dargestellt.

Parylenschichten auf Glasobjektträger:

Um von Metallsalzschiichten unbeeinflusste Schichtdickenergebnisse von Parylenschichten zu erhalten, wurden vier verschiedene Beschichtungen von Glasobjektträgern mit *Parylene C* unter den bisher verwendeten Prozessparametern durchgeführt. Anschließend geschah die Schichtdickenbestimmung durch Weißlichtreflektometrie. Dabei wurde die Referenzmessung mit einem unbeschichteten Objektträger durchgeführt, sodass nur Interferenzsignale der Parylenschicht bei der Probenmessung ausgewertet wurden. Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse ergab, dass im Durchschnitt ein Ansatz von $9.997 \pm 0.063 \text{ g}$ Dichloro-[2,2]-paracyclophan zu einer gemessenen Schichtdicke von $5.903 \pm 0.235 \mu\text{m}$ für die erhaltenen Schichten aus *Parylene C* auf den Glasobjektträgern via Weißlichtreflektometrie führt. Das ergibt eine Ausbeute von $0.590 \pm 0.028 \mu\text{m}$ pro Gramm Dichloro-[2,2]-paracyclophan.

Verglichen mit den Ergebnissen aus den Ellipsometriemessungen fällt auf, dass die gemittelte Schichtdicke pro Gramm Precursor für die Weißlichtreflektometrie 125 nm dicker als die der Ellipsometrie ausfiel. Somit sind die gemessenen Werte für die Schichtdicke bei der Ellipsometrie ca. 25% kleiner als bei der Weißlichtreflektometrie. Eine Erklärung könnte die Parylenebeschichtung an sich geben. Aufgrund der Tatsache, dass die Beschichtung eine Art der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) im Niederdruck darstellt, dringt das Beschichtungsmaterial auch in feine Spalten und Ritzen vor. Obwohl die Glasobjektträger

flach auf ihrer Unterseite in der Beschichtungskammer lagen, gelang auch ein gewisser Anteil des Beschichtungsmaterials unter die Objektträger. Durch die schichtweise Modellierung bei der Auswertung der Ellipsometriemessungen kann direkt die Paryleneschicht auf der Oberfläche von der Schicht auf der Unterseite unterschieden werden, da dazwischen noch die Metallsalzsicht und der Glasobjektträger lagen. Diese Unterscheidung war bei der Weißlichtreflektometrie nicht so klar möglich. Es wurden zwar einige Male in den Interferenzmustern Hinweise auf eine 1-2 μm dünne rückseitige Schicht gefunden, doch konnte das Signal nicht klar von dem Hauptsignal der oberseitigen Schicht getrennt werden, wodurch kein klarer Messwert erhalten wurde. Es wurde zur Überprüfung, ob tatsächlich die Objektträgerrückseiten mit *Parylene C* beschichtet waren, mit einem Messer Schichtmaterial von den Rückseiten entnommen. Da der Weißlichtreflektometriemesswert ca. 125% des Ellipsometriemesswertes beträgt, könnte der überzählige Schichtdickenanteil von der Unterseite kommen. Die Messergebnisse zeigen auf, dass die Parylenebeschichtung an der Oberseite ungefähr 5 μm beträgt. Über Weißlichtreflektometriebestimmung lag der Wert bei einer vergleichbaren Prozessführung bei knapp 6 μm . Wenn nun ca. 80% der ermittelten Dicke hierbei auf der Oberfläche und sich die restlichen 20% an der Unterseite befinden, würden somit ungefähr 4.8 μm Parylene C die Objektträgeroberseite und 1.2 μm die untere Seite des Glasobjektträgers bedecken. Diese geschätzten 4.8 μm entsprechen fast den Ellipsometrieergebnissen, was eine Erklärung für die unterschiedlichen Messergebnisse sein könnte.

Des Weiteren wurden mit dem *Positest Automatic Adhesion Tester* (siehe Abbildung 36) Abzugstests zur Bestimmung der orthogonalen Abzugskraft der Paryleneschicht durchgeführt. Dafür fand die Parylenebeschichtung auf acht vorbehandelten, sowie auf acht nicht vorbehandelten Glasobjektträgern statt. Die Vorbehandlung geschah über ein Luftplasma mit einer Leistungsdichte von 8.75 W/L und einer Behandlungszeit von 30 Minuten. Nach der anschließenden Beschichtung mit *Parylene C* wurden die Abzugstests vorbereitet werden. Hierzu wurden Aluminiumprüfstempel, sog. Dollys, mit einem 2-Komponentenkleber auf die beschichteten Glasobjektträger geklebt und nachdem der Kleber getrocknet war, die Abzugskraft gemessen. Die Abzugstests ergaben für die unbehandelten Proben bei ca. 4290 ± 59 N und für die plasmabehandelten bei ca. 4481 ± 74 N. Aus den Messwerten (siehe Tabelle A-5 im Anhang) ist zwar erkennbar, dass die Abzugskräfte der vorbehandelten Paryleneschichtproben leicht über den Werten der anderen Proben liegen. Allerdings stellt die Plasmabehandlung keine signifikante Verbesserung dar. Dennoch gab

es während der *Positest*-Versuche eindeutige Unterschiede zwischen den beiden Probenreihen. So fand beispielsweise eine teilweise Schichtablösung an den Proben ohne Vorbehandlung bei ungefähr 50-80 N und an den Proben mit Vorbehandlung bei ca. 100-150 N statt. Dieser Vorgang wurde allerdings vom Gerät nicht als vollständiger Abzugversuch erkannt, sodass es bis zur vollständigen Ablösung weiter die Abzugskraft maß und diesen Kraftwert als endgültiges Ergebnis ausgab. Eine Erklärung für die geringen Unterschiede in den Abzugskräften könnte in der Beschaffenheit der Glasobjektträgeroberflächen liegen. Auf diesen Oberflächen ist bereits ohne Plasmaeinwirkung eine hohe Dichte von OH-Gruppen vorhanden, sodass schon ausreichend Verbindungsgruppen zur Kleberanbindung vorhanden sind. Aus diesem Grund würde dann auch eine Vorbehandlung mit Luftplasma nicht mehr signifikant zur Adhäsionssteigerung beitragen.



Abbildung 36: *Positest AT-A*-Gerät^[222] mit angeschlossenem Prüfzylinder.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Messreihen war im Aussehen der Ablösungsstelle zu erkennen (siehe Abbildung 37). Bei den Proben ohne Plasmavorbehandlung war die Parylenschicht an der Abrisskante aufgeworfen und gewellt, was ein Zeichen dafür ist, dass die Schichtanhaftung auch bei dem verbliebenen Schichtmaterial gestört wurde. Die Abrisskanten bei den plasmavorbehandelten Proben fielen allerdings wesentlich schärfer und glatter aus, wobei auch keine Aufwerfungen bzw. Aufwellungen erkannt wurden. Somit hatte die Plasmabehandlung zumindest den positiven Effekt, dass die Schichtanbindung wesentlich gleichmäßiger und effektiver ausfiel, obwohl dieses Verhalten bei den Abzugversuchen nicht numerisch wiedergegeben wurde.

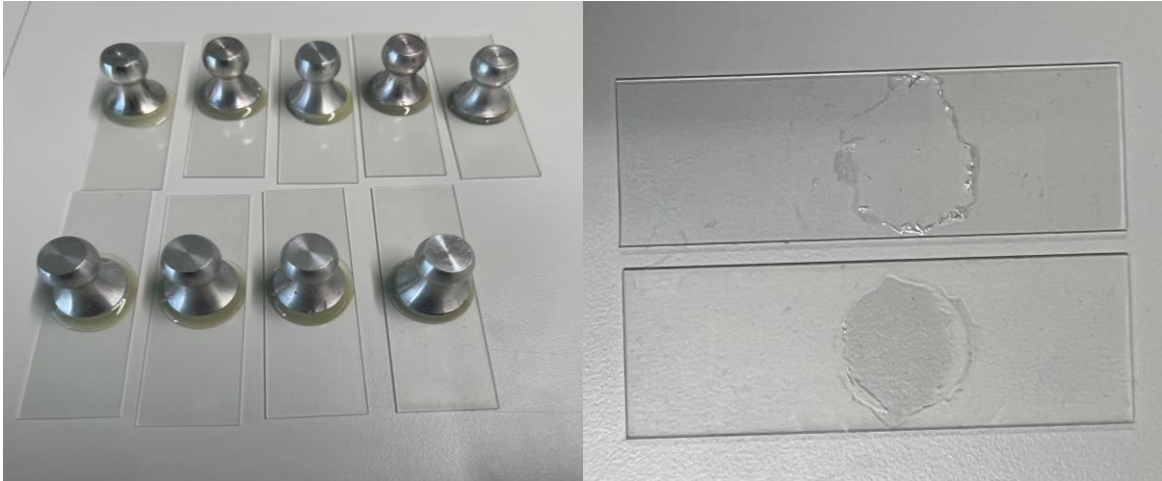


Abbildung 37: Auf mit *Parylene C* beschichteten Glasobjektträgern aufgebrachte Testdollys zur Zugprüfung (linkes Bild) und Gegenüberstellung eines beschichteten Objektträgers ohne Luftplasmavorbehandlung (rechtes Bild oben) und eines beschichteten Objektträgers mit Luftplasmavorbehandlung (rechtes Bild unten, 8.75 W/L) nach den Abzugstests.

Abschließend kann festgehalten werden, dass für einen reproduzierbaren Parylenebeschichtungsprozess ein geeignetes Parameterset gefunden wurde. Die Schichtdickenbestimmung durch Weißlichtreflektometrie und Ellipsometrie zeigte auf, dass ein Einsatz von 10 g Dichloro-[2,2]-paracyclophan eine Schicht aus *Parylene C* mit einer Dicke von ca. 5 μm bildet. Eine Plasmavorbehandlung bei Glasobjektträgersubstraten ergab keine signifikante Steigerung der Adhäsion (gefolgert aus den orthogonalen Abzugsmessungen). Allerdings ergab die Plasmavorbehandlung ein anderes Schichtablösungsverhalten, in welchem weniger Ablösungseffekte bei dem umliegenden Schichtmaterial beobachtet werden konnte.

4.4.3. Synthese und Charakterisierung der Multilayerschichten

In diesem Abschnitt werden die Einzelkomponenten der Multilayer auf ihre Eigenschaften analysiert.



Abbildung 38: Ausschnitt aus der Prinzipskizze (siehe Abb. 10) des im aktuellen Kapitel behandelten Abschnitts.

Dieser Schritt soll dazu dienen, die einzelnen Komponenten der Metallsalzschieft und der Paryleneschicht im Verbund zu untersuchen. Das in Kapitel 2 definierte Ziel der Einsparung des Sputter- oder Elektronenstrahlverdampfungsprozesses wurde in den Kapiteln 3.3.2 bis 3.4.1. erfolgreich vorgestellt. Dadurch konnte bereits eine Prozessverschlinkung erreicht werden, indem metallische Schichten ohne zusätzliche Beschichtungsapparaturen erzeugt wurden. Auch die plasmagestützte Modifikation der Oxidationszustände konnte im Niederdruck durchgeführt werden und Paryleneabscheidungsparameter für reproduzierbare Beschichtungen wurden ebenso gefunden. Deswegen werden die vorangegangenen Arbeitsschritte in diesem Abschnitt zu einem Multilayersystem auf Glasobjektträgerbasis zusammengeführt und das System analysiert, um das Ziel dieser Arbeit zu erreichen.

Dazu wurden die im vorigen Kapitel vorgestellten Metallsalzproben nach einer Trocknungszeit von 18 Stunden zur Bestimmung der Metallsalzschieftdicke mittels Ellipsometrie vermessen. Allerdings konnte trotz sichtbarer Metallsalzalagerungen auf den Objektträgeroberflächen keine Metallsalzschieft in den Messdaten ermittelt werden. Eine Vermutung für diesen Umstand ist, dass durch die Verwendung von 19 mM CuCl_2 -Lösung zu wenig Kupfersalzanteil auf den Glasobjektträgeroberflächen vorhanden war. Dadurch könnte dieser Anteil so gering ausgeprägt sein, dass unterhalb der Detektionsgrenze des Ellipsometers gemessen wurde. Um diese Theorie zu bestätigen, wurden weitere Proben mit höherer Metallsalzkonzentration angefertigt. Da bereits in den Vorversuchen gute Ergebnisse bei Konzentrationen zwischen 0.04 M und 0.29 M in der ellipsometrischen Analyse erhalten wurde, erschien eine Konzentration von ca. 0.15 M als sinnvoll. Hierzu wurden Proben aller drei bisher verwendeten Metallsalzlösungen ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) hergestellt. Auf jede Probe wurden 5 Tropfen 0.15 M

Metallsalzlösung aufgebracht und anschließend wurde sie mit einem weiteren Glasobjektträger beschwert. Nach einer Trocknungszeit von 18 Stunden wurden die Objektträger getrennt und mit den bereits in Tabelle 10 (Abschnitt 4.4.3.) vorgestellten Parametern mit *Parylene C* beschichtet. Hierzu wurden vier verschiedene Schichtsysteme definiert:

- *Schichtsystem 1*: Glasobjektträger mit Metallsalzschiicht beschichtet
- *Schichtsystem 2*: Glasobjektträger mit Metallsalzschiicht beschichtet, anschließend mit 60 Minuten Varigon-Plasma behandelt
- *Schichtsystem 3*: Glasobjektträger mit Metallsalzschiicht und *Parylene C* (10 g \triangleq ca. 5 μm) beschichtet
- *Schichtsystem 4*: Glasobjektträger mit Metallsalzschiicht beschichtet, anschließend mit 60 Minuten Varigon-Plasma behandelt und danach mit *Parylene C* (10 g \triangleq ca. 5 μm) beschichtet

Ein weiterer wichtiger Aspekt zur Charakterisierung der entstandenen Schichtsysteme ist die Oberflächentopographie und -rauheit. Zu diesem Zweck wurden sowohl von den Metallsalzschiichten als auch von der Paryleneschicht innerhalb des Multilayersystems Untersuchungen mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie durchgeführt. In der Referenzglasprobe wurden kleinere Rauheiten im Bereich von einigen Hundertstel Mikrometern gemessen. Diese Strukturen weisen eine lineare Ausrichtung auf und sind wahrscheinlich das Resultat von einem Aneinanderreiben mit anderen Objektträgern. In den Aufnahmen der verschiedenen Salzschiichten zeigt sich, dass sich bei CuCl_2 größtenteils feine Partikel im Nanometerbereich ausbildeten. Allerdings wurden auch vereinzelt größere Salzagglomerate in der Größe einiger Mikrometer sichtbar (siehe Abbildung 40). Im Fall von FeCl_3 wurden kleinere Salzpartikel als bei CuCl_2 erkannt, allerdings weniger dicht verteilt. Des Weiteren fiel auf, dass größere Salzstrukturen im Mikrometermaßstab in einer dichteren Verteilung und ähnlicher Größenordnung als bei CuCl_2 auftraten. Bei den Schichten aus FeSO_4 erhöht sich im Vergleich zu FeCl_3 die Partikeldichte. Auch wenn kleine nanoskalige Partikel erkannt werden können, liegen die meisten doch im Mikrometerbereich verortbar. Die Schichtdicke aller Metallsalzschiichten beträgt mehrere hundert Nanometer. In den AFM-Aufnahmen (Abb. 40) wird deutlich, dass die maximale Schichtstärke von den

größten Agglomeraten in den Schichten bestimmt wird. Auch hier kann beobachtet werden, dass die CuCl_2 - und FeCl_3 -Schichten aus größtenteils feineren Strukturen besteht, da die maximale Agglomerathöhe zumeist um die 400-500 nm beträgt. Vereinzelt tauchen aber auch bei FeCl_3 Partikel mit einer Höhe von knapp 700 nm auf. Die größeren Partikel der FeSO_4 -Schicht verursachen Schichtdickenmaxima im Bereich von ungefähr 600 bis 800 nm. Auch dies zeigt, dass bei FeSO_4 die Schichtausprägung in größeren und gröberen Partikeln resultiert. Ein direkter Effekt auf die Schichttopographie durch die nachträgliche Plasmabehandlung konnte durch die AFM-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Die Rauheiten von den Proben vor und nach der Plasmabehandlung lagen in den selben Bereichen, sodass bei der folgenden Betrachtung nur zwischen parylenebeschichtet und nicht parylenebeschichtet unterschieden wird. Eine Auswertung der Schichtaufnahmen ergab die in Tabelle A-6 (im Anhang) aufgelisteten Rauheiten. In Abbildung 39 sind die Ergebnisse anhand von Balkendiagrammen grafisch dargestellt.

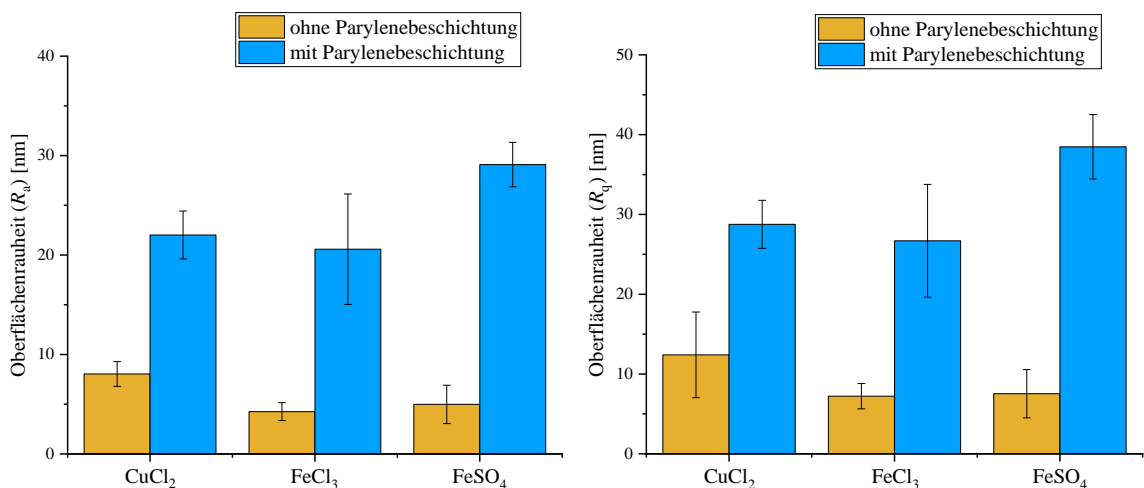


Abbildung 39: Grafische Darstellung der Auswertung der Rauheitswerte aus den AFM-Messungen. Es ist erkennbar, dass die Parylenschichten um einiges rauer als die Metallsalzsichten sind.

Generell ergibt sich aus Tabelle A-6, dass die Salzsichten eine deutlich niedrigere Rauheit aufweisen als die Parylenschichten. Hierbei liegen die Eisensalzsichten in ähnlichen Bereichen, während die Schichten aus CuCl_2 eine fast doppelt so hohe Rauheit aufweisen. Die Rauheiten der Metallsalzsichten lagen im arithmetischen Mittel (R_a) bei 4-8 nm und bei der Auswertung der gemittelten Abweichungsquadrat (R_q) bei 7-12 nm, die Parylenschichten waren mit $R_a = 20-29$ nm und $R_q = 26-38$ nm deutlich rauer. Für die weitere Beschreibung wird zur Vereinfachung für die angegebenen Rauheiten der R_a -Wert verwendet. In der Detailbetrachtung sind die Rauheiten der Eisensalzsichten mit 4.26 nm

(für FeCl_3) und 4.99 nm (für FeSO_4) relativ ähnlich, wogegen die CuCl_2 -Schichten im Mittel bei 8.04 nm lagen und somit ca. doppelt so rau wie die eisenhaltigen Schichten waren. Nach der Beschichtung mit *Parylene C* änderte sich das Verhalten. Die mit *Parylene* beschichteten CuCl_2 - und FeCl_3 -Proben lagen in ihren Rauheiten bei $R_a = 22$ nm (CuCl_2) und 20 nm (FeCl_3). Im Gegensatz dazu war die Rauigkeit für die mit *Parylene* beschichteten FeSO_4 -Proben mit $R_a = 29$ nm deutlich höher. Eine mögliche Ursache wäre die Ausbildung der größeren FeSO_4 -Salzagglomerate, welche sich auf die Schichtausbildung ausgewirkt hatten und somit Einfluss auf die Schichtstruktur ausübten. Generell stellen die Rauheitswerte die gemittelten Werte aus der Rauheit der ca. 1-2 nm dicken Salzgrundsicht und den größeren Salzagglomeraten dar. In Abb. 40 sind AFM-Aufnahmen der Metallsalzsichten auf Glasobjektträger im Vergleich zu einer *Paryleneschicht* und einem unbeschichteten Objektträger zu sehen. Diese Beobachtung ist auch wichtig für die in Kapitel 4.4.1. gemessenen Schichtdicken der Metallsalzsichten. So könnten auch die Metallsalzagglomerate für die gemessenen höheren Schichtdicken verantwortlich sein, da größere Agglomerate auch mit zunehmender Salzkonzentration häufiger auftreten.

Zur weiteren Analyse der Schichtbestandteile wurden Haftzugprüfungen zur Bestimmung der orthogonalen Abziehbarkeit der einzelnen Schichten und der daraus resultierenden Abzugskraft durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurde das Gerät *PosiTest AT-A* verwendet, welches während der Abzugsprüfung simultan die Zugkurven anzeigt. Zur Vorbereitung dieser Tests wurden zunächst Proben der *Schichtsystem 1* (Objektträger + Metallsalzsicht), 2 (Objektträger + Metallsalzsicht + 30 Minuten Varigonplasma), 3 (Objektträger + Metallsalzsicht + *Parylene C*-Schicht) und 4 (Objektträger + Metallsalzsicht + 30 Minuten Varigonplasma + *Parylene C*-Schicht) mit Konzentrationen 19 und 9 mmol/L für Kupfer(II)-chlorid, 12 und 6 mmol/L für Eisen(III)-chlorid und für Eisen(II)-sulfat hergestellt. Die Ergebnisse der Haftzugprüfung sind in Tabelle A-7 im Anhang zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion - Multilayersynthese und -charakterisierung

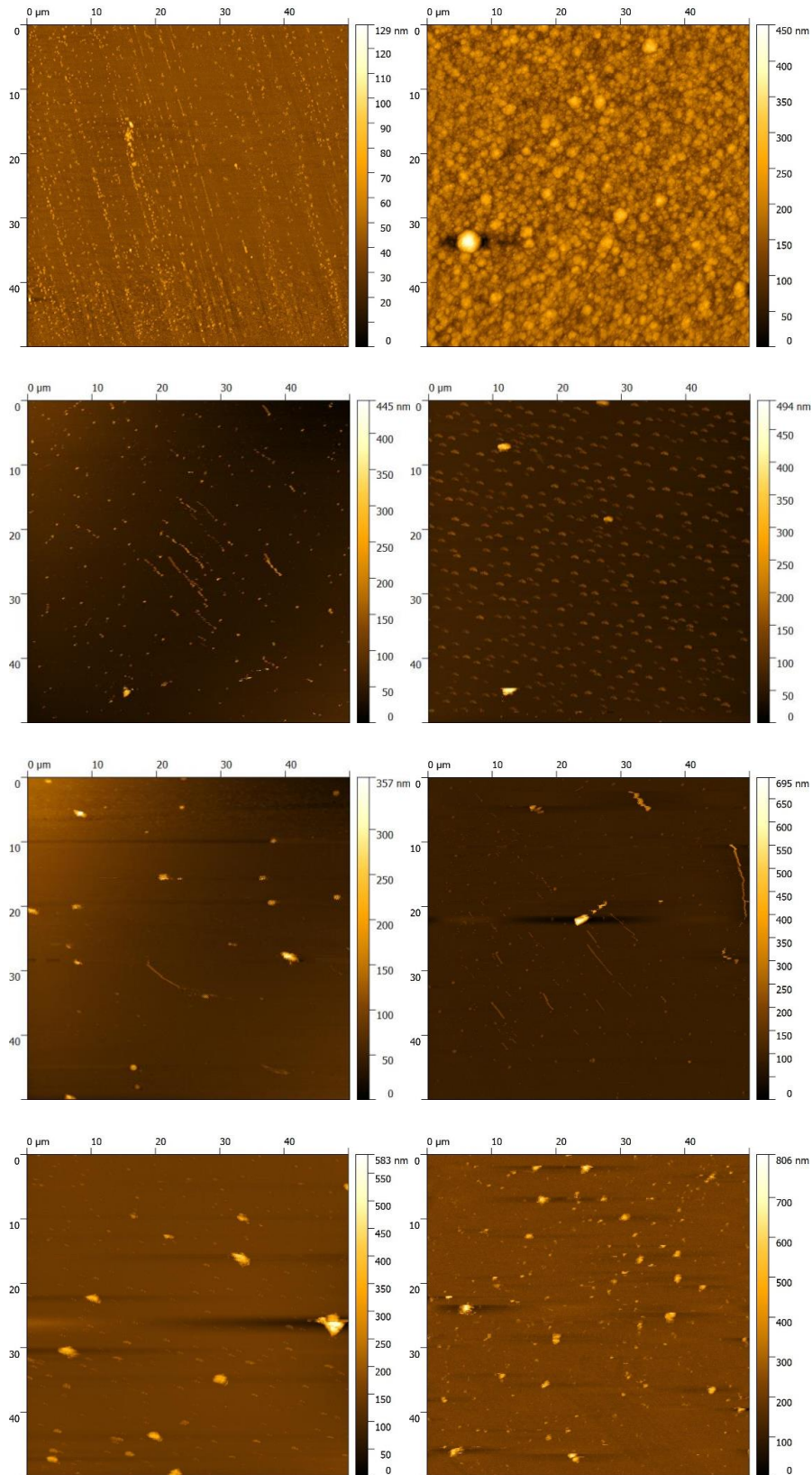


Abbildung 40: AFM-Aufnahmen von einem Glasobjektträger als Referenz (oben links), einer mit *Parylene C* beschichteten FeCl_3 -Schichtprobe (oben rechts), sowie die Oberflächenaufnahmen von mit CuCl_2 - (zweite Reihe), FeCl_3 - (dritte Reihe) und FeSO_4 - (unten) beschichtete Glasobjektträger vor (linke Bilderspalte) und nach einer reduktiven Varignonplasmaabehandlung (rechte Bilderspalte).

Während dieser Versuche fiel auf, dass bei den mit *Parylene C* beschichteten Proben zumeist eine Schichtablösung der Parylenschicht vom Objektträger erfolgte. Dieser Vorgang wird als Adhäsionsbruch bezeichnet und charakterisiert damit, dass sich die Beschichtung vom Substrat trennt. Ein Kohäsionsbruch hingegen beschreibt einen Vorgang, bei welchem die Haftung zwischen Beschichtung und Substrat größer als die Haftung des Klebers zwischen Beschichtung und Dolly ist. Die Werte der Adhäsionsbrüche lagen bei einem Kraftaufwand zwischen 4400 und 4700 N mit einem Mittelwert von 4591 ± 127 N und fanden größtenteils bei den Proben der *Schichtsysteme 3* und *4*. Daraus kann die Folgerung getroffen werden, dass die Adhäsionskraft der *Parylene C*-Schichten in diesem Kraftbereich liegt. Außerdem ist ersichtlich, dass kein signifikanter Unterschied in der Adhäsionskraft zwischen den mit *Parylene C* beschichteten Proben ohne Plasmavorbehandlung und mit Plasmavorbehandlung in dieser Untersuchung erkennbar ist. Obwohl in vielen Fällen eine Plasmavorbehandlung zu einer verbesserten Schichtadhäsion führt, kann nicht bei jeder Plasmavorbehandlung pauschal von dieser Erhöhung ausgegangen werden. Für die Plasmavorbehandlung in dieser Arbeit wurde ein Varigonplasma eingesetzt, welches zu 95% aus Argon und zu 5% aus Wasserstoff besteht.

Eine verbesserte Schichtadhäsion benötigt die Voraussetzungen für eine effiziente Chemisorption, die durch Implementierung von chemisch funktionellen Gruppen erzeugt wird, welche als direkte Verbindung zwischen Substrat und Beschichtungsmaterial fungieren. Hierzu sind Gruppen geeignet, die mindesten zwei Bindungsstellen in situ zur Verfügung stellen können. Beispiele hierfür sind Hydroxid-, Carbonsäure-, Aldehyd- und Aminogruppen. Bei diesen Gruppen sind die Bindungsstellen noch nicht direkt vorhanden, können aber durch Wegnahme von Wasserstoff an den funktionellen Gruppen während des Reaktionsverlaufs zur Verfügung gestellt werden^[223]. Solche Verbindungsgruppen können durch die Anwendung eines sauerstoff- und/oder stickstoffhaltigen Plasmas gebildet werden. Bei der Anwendung des Varigonplasmas, mit dem die Metallsalze reduziert wurden, kann eine vermehrte Bildung dieser funktionellen Gruppen nicht erwartet werden. Deswegen ist eine Adhäsionsunterstützung durch Chemisorption unwahrscheinlich. Durch die Einwirkung des Argonplasmas kann zunächst eine mikro- bis nanometerskalige Aufrauung entstehen^[72]. Dabei können Verankerungspunkte für das Beschichtungsmaterial geschaffen werden, in welchen eine Verklammerung des Beschichtungsmaterials stattfinden könnte. Je nach Anbindung der Metallsalzschrift an den Glasobjektträger könnte es aber dazu kommen, dass sich zwar die *Parylene C*-Beschichtung in der Metallsalzschrift

mikromechanisch verankern und verklammern kann, aber dass der Adhäsionsbruch zwischen dem Glasobjektträger und der Metallsalzschrift stattfindet. Deswegen sind die Adhäsionsbrüche der mit *Parylene C* beschichteten Proben (*Schichtsystem 3* und *4*) zu erwarten. Allerdings gab es bei zwei *Parylene*-beschichteten Proben einen klar erkennbaren Kohäsionsbruch des Klebers neben den Adhäsionsbrüchen der Schicht. Dies war bei den höher konzentrierten Kupfer(II)-chloridproben (19 mmol/L) sowohl mit als auch ohne Varigonplasmavorbehandlung der Fall. Auch bei einer Eisen(III)chloridprobe (12 mmol/L, *Schichtsystem 4*) wurde ein deutlicher Kleberbruch in Kombination mit einem etwas stärker ausgeprägten Schichtbruch erkannt. Die Gemeinsamkeit zwischen diesen Proben ist hierbei die Massenkonzentration mit 3.2 g/L Metallsalz in Methanol gelöst. Eine erste Vermutung kann deswegen auf Basis der Konzentrationsgemeinschaft erstellt werden. So könnte es sein, dass sich zwischen den Konzentrationen von 9 und 19 mmol/L (für CuCl_2), sowie von 6 und 12 mmol/L (für FeCl_3 und FeSO_4) ein Schwellenwert befindet, bei welchem die Schichtadhäsion signifikant verbessert wird. Da in einigen Fällen Kohäsions-, in anderen Adhäsionsbrüche stattfinden, kann man davon ausgehen, dass sehr wahrscheinlich die Kleberkohäsion ungefähr so hoch ist wie die Schichtadhäsion der *Paryleneschicht*.

Es wurden jedoch nicht nur die mit *Parylene C* beschichteten Proben untersucht, sondern auch die Proben der *Schichtsysteme 1* und *2* mit den bereits zuvor genannten Konzentrationen beschichteten Glasobjektträger mit und ohne Varigon-Plasmabehandlung. Bei den meisten Abzugprüfungen wurde durch die starke Haftung zwischen Dolly, 2-Komponentenklebstoff und metallsalzbeschichteter Glasoberfläche der Glasobjektträger zerstört. Dies lag an der schlechten mechanischen Belastbarkeit der Objektträger. Der Glasbruch trat bei einer vertikalen Zugbelastung von 400 N bis 600 N ein. In diesen Fällen fand weder ein Kohäsions- noch ein Adhäsionsbruch statt. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Adhäsionskraft der Metallsalzschrift mehr als 600 N beträgt. Allerdings fand bei zwei Proben (FeCl_3 |12 mmol/L|*Schichtsystem 1* und FeSO_4 |6 mmol/L|*Schichtsystem 2*) kein Glasbruch statt, sondern hier wurde der Testdolly bei einer Abzugskraft von 4390 N (FeCl_3) beziehungsweise 4527 N (FeSO_4) von der Kleberstelle abgezogen. Die Adhäsionskraft zwischen Metallsalzschrift und Glasobjektträger muss aus diesem Grund oberhalb von ca. 4500 N liegen. Aufgrund der ausgeprägten Zerstörung der nicht mit *Parylene* beschichteten Glasobjektträger durch die Zugbelastung während der Untersuchungen wurde auf die Zugversuche der Proben des *Schichtsystems 1* der Salze FeSO_4 und CuCl_2 verzichtet. Jedoch kann abschließend das Fazit gezogen werden, dass die Anhaftung zwischen Glas und

Metallsalzschrift stärker ausgeprägt ist, als die Anhaftung der *Parylene C*-Schicht auf der Probe. Ferner konnte kein signifikanter Unterschied zwischen plasmabehandelten und nicht plasmabehandelten Proben in den Schichtadhäsionen beobachtet werden.

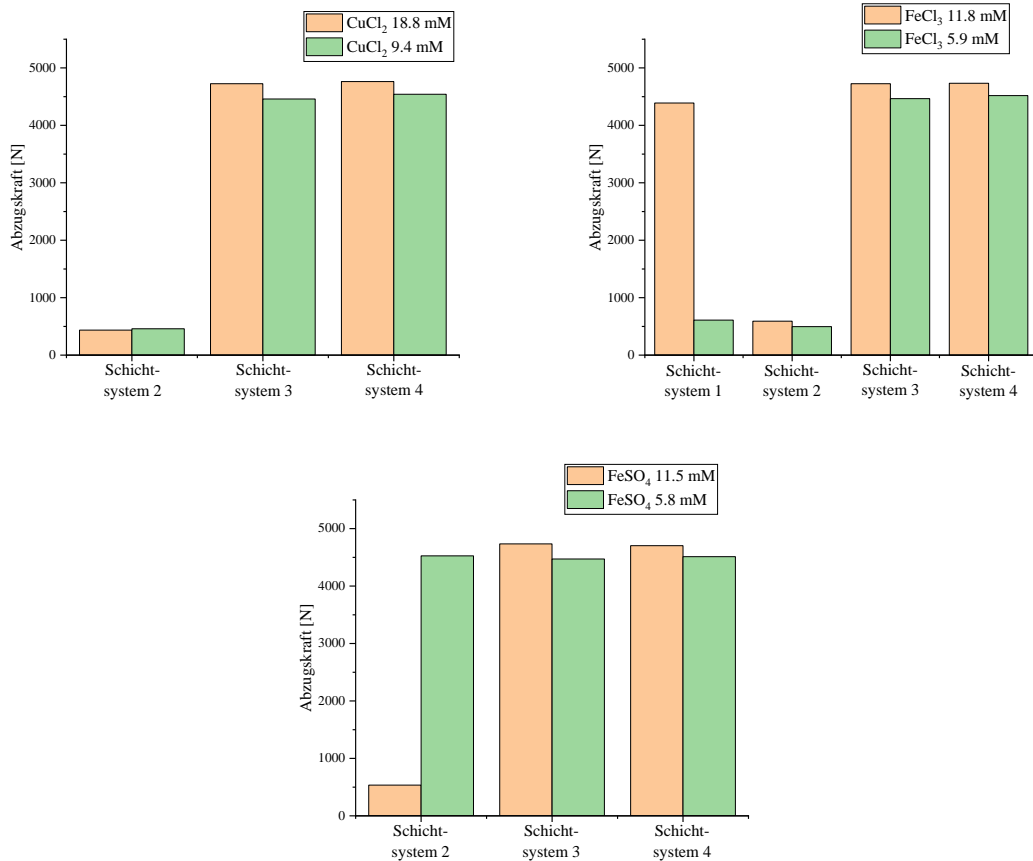


Abbildung 41: Graphische Darstellung der Ergebnisse der orthogonalen Abzugtests mit dem *Positests*system. Es ist erkennbar, dass Abzugskräfte von ca. 4500 N notwendig sind, um die Metallsalzschriften zu lösen, wogegen einige Proben lediglich ein Ergebnis von ca. 500 N durch ein Zerbrechen der Objektträger erzielten.

Die Kontaktwinkeluntersuchungen wurden mittels der Tropfenkonturanalyse von Wasser als polare Flüssigkeit und Diiodmethan als unpolare Flüssigkeit durchgeführt. Zunächst wurden dafür nur mit Metallsalzschrift überzogene Glasobjektträger untersucht, die Hälfte der Objektträger wurde mit Varigonplasma im Niederdruck bei ca. 170-180 Pa, sowie 21.25 W/L behandelt. Bei der Analyse stellte sich heraus, dass die Plasmabehandlung keinerlei Effekt auf die Tropfenkontur der Testflüssigkeiten auf der Metallsalzbeschichtung hatte. Des Weiteren fiel auf, dass die Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, während der Tests die Metallsalzschriften anlösten. Durch diesen Lösungsvorgang veränderte sich der Messtropfen der Analyseflüssigkeit. Somit ist die starke Streuung der Messwerte aus der Tropfenkonturanalyse (siehe Tabellen A-8 – A-10, sowie Abbildung A-19 im Anhang) gut

erklärbar. Da die Metallsalzsichten von Wasser und nicht von Diiodmethan angelöst wurden, streuen die Messwerte der Kontaktwinkel bei Wasser stärker als bei Diiodmethan. Zusätzlich konnte keine plasmainduzierte Veränderung in der Oberflächenbenetzbarkeit beobachtet werden.

Der nächste Schritt bestand darin, die Benetzungseigenschaften der Parylene-Metall-Multilayersysteme zu analysieren. Diesbezüglich wurden nach dem bereits zuvor beschriebenen Verfahren weitere Objektträger mit Metallsalzen beschichtet und mit einer ca. 5 µm dicken Schicht aus *Parylene C* überzogen. Die Ergebnisse der Messungen der Kontaktwinkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen und daraus ermittelte Oberflächenenergien an mit *Parylene C* beschichteten Metallsalzproben mit Wasser als polare und Diiodmethan als unpolare Prüflüssigkeit.

	KW H₂O	KW CH₂I₂	Oberfl.-En.
CuCl ₂ + <i>Parylene C</i>	87.3° ± 5.9°	30.4° ± 4.1°	(45.1 ± 0.4) mN/m
FeCl ₃ + <i>Parylene C</i>	87.4° ± 5.3°	30.0° ± 2.8°	(45.2 ± 0.3) mN/m
FeSO ₄ + <i>Parylene C</i>	87.4° ± 5.9°	30.1° ± 4.6°	(45.2 ± 0.5) mN/m

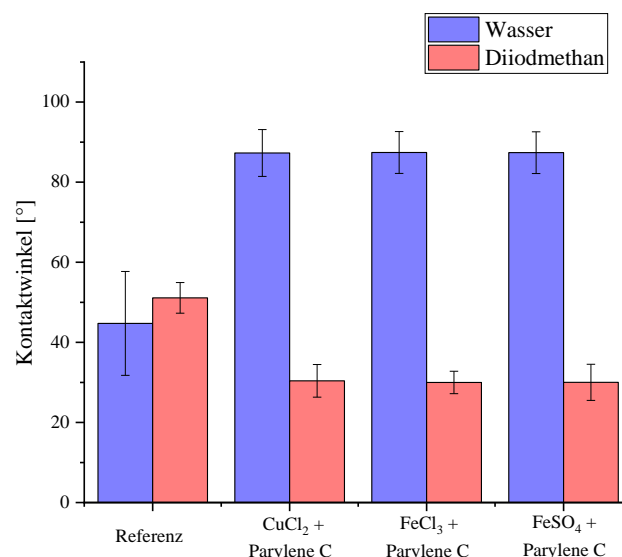


Abbildung 42: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen auf den mit *Parylene C* beschichteten Metallsalzsichten mit Glasobjektträgersubstrat. Durch die Barriereigenschaften von *Parylene C* ist die Art des Metallsalzes unter der Parylenschicht nicht von Belang, weswegen sich die Ergebnisse sehr stark angleichen.

Der Metallsalzanteil der Schicht übte keinen erkennbaren Einfluss auf die Benetzungseigenschaften aus. Durch die im Vergleich zur Salzschrift hohe Schichtdicke wurde in den Kontaktwinkeln lediglich ein für eine aus *Parylene C* bestehende Barrierschicht charakteristischer Einfluss beobachtet. Dieses Schichtsystem zeigt eine bessere Benetzbarkeit für unpolare (30° mit Diiodmethan) als für polare Flüssigkeiten (87° für Wasser).



Abbildung 43: Mikroskopbilder der Parylene-Metall-Multilayerproben auf Glasobjektträgern. In den oberen beiden Bildern ist eine aus einer 9 mM CuCl_2 -Lösung erzeugte plasmabehandelte Metallsalzschrift, welche mit *Parylene C* beschichtet wurde, abgebildet. Das untere linke Bild zeigt eine Multilayerprobe desselben Schemas, wobei die Metallsalzschrift mit einer FeCl_3 -Lösung (6 mM) und die Metallsalzschrift im unteren rechten Bild mit einer FeSO_4 -Lösung (6 mM) erzeugt wurde.

Nach der Beschichtung der Metallsalzproben mit *Parylene C* konnten unter dem Lichtmikroskop blasenartige Aufwerfungen rund um die kristallinen Strukturen beobachtet werden (siehe Abbildung 43). Diese sind auf Gaseinschlüsse während der Beschichtung zurückzuführen. Die Ursache für deren Auftreten könnte in dem Vorhandensein von nicht rechtzeitig verdampften Lösungsmittelresten liegen. Eine weitere Quelle für diese Bläschen wären Gaseinschlüsse in dem Salzschriftmaterial, welche sich während der Schichttrocknung

und -ausbildung einlagerten. Durch den verringerten Druck während des Beschichtungsvorgangs sind diese Gaseinschlüsse dann an die Oberfläche getreten und wurden mit Beschichtungsmaterial kontinuierlich überzogen. Das Gas kann jedoch auch aus der Restatmosphäre der Beschichtungskammer kommen und wurde bei nicht vollständiger Initialschichtabscheidung eingeschlossen.

Zum Schluss kann zusammengefasst werden, dass die Multilayersynthese unter Einsparung von Sputter- oder Elektronenstrahlverdampfungsverfahren erfolgreich verlief. Es konnte ein Herstellungsverfahren für Metallsalzsichten erarbeitet und an den drei Salzen CuCl_2 , FeCl_3 und FeSO_4 angewandt werden. Hierbei wurde ellipsometrisch ermittelt, dass eine dünne Grundschicht im Bereich von 1-2 nm ausgebildet wurde, während vereinzelt größere Salzagglomerate mit einer Dicke von 10-30 nm auftraten. Die Oberflächenrauheit der Salzsichten lagen bei 4-8 nm, wogegen die äußeren Paryleneschichten ungleich rauer mit 20-30 nm im arithmetischen Mittel ausfielen. Die Paryleneschichtdicken bei den Multilayersystemen wurden um die 5-6 μm vermessen, wobei die Ergebnisse der Ellipsometrie zwischen 4.5 und 4.7 μm und der Weißlichtreflektometrie zwischen 5.7 und 6.3 μm lagen. Die Abzugsergebnisse für die Schichtsysteme zeigten, dass eine orthogonale Abzugskraft im Bereich von 4.4 bis 4.7 kN für eine vollständige Schichtablösung notwendig ist. Die Benetzbarkeit des Multilayersystems wird vorwiegend mit Kontaktwinkeln von ca. 30° für die unpolare Flüssigkeit Diiodmethan und ca. 87° für die polare Flüssigkeit Wasser primär von der äußeren Paryleneschicht bestimmt.

5. Fazit und Ausblick

5.1. Fazit

Es konnte in dieser Arbeit eine Synthesemethode für Multilayersysteme aus Parylene und Metallsalzsichten in nur einer Beschichtungsanlage erarbeitet werden. Zusätzlich gelang es, die dünnen Metallsalzsichten mithilfe eines eigens in dieser Arbeit entwickelten Plasmareduktionsprozesses gezielt zu reduzieren. Mit diesem Verfahren konnten sowohl edle als auch unedle Metallverbindungen mit einem wasserstoffhaltigen Plasma behandelt werden. Dadurch wurde die in der Zielsetzung aufgeführte Einsparung von Sputter- oder Elektronenstrahlverdampferprozessen und der damit verbundenen Gerätetechnik erreicht. Somit ist das Ziel dieser Arbeit, ein Verfahren zur Synthese von Multilayersystemen aus Parylene und Metallsalzsichten innerhalb einer Beschichtungsanlage als Eintopfsynthese zu entwickeln, erreicht. Des Weiteren war es möglich, innerhalb dieser Beschichtungsanlage ein Verfahren zur Reduktion von Metallsalzsichten edler sowie unedler Metalle zu etablieren^[224].

Im Detail konnte außerdem mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie die elektronische Anregungstemperatur (T_{exc}) und die Elektronendichte (n_e) der in einer Parylenebeschichtungsanlage erzeugten Niederdruck-Varigon-Mikrowellenplasmen bestimmt werden. T_{exc} liegt mit 0.8 ± 0.2 eV in einem Bereich, in welchem wenig dissoziative Stöße der Elektronen mit den Wasserstoffmolekülen erwartbar sind. Allerdings sind auch die Stöße mit den Argonteilchen vernachlässigbar gering, da sich T_{exc} am Ramsauer-Minimum (siehe Kapitel 2.4) befindet, weswegen eine moderate Dissoziation der Wasserstoffmoleküle eintreten kann. Eine Charakterisierung der Luftplasmen in der Beschichtungsanlage verlief ergebnislos.

Das Beschichtungsanlagen-interne Mikrowellenplasma war für die Beeinflussung des Oxidationszustandes geeignet. Es konnte ein deutlicher Oxidationseffekt auf Kupferoberflächen beobachtet werden. Die Eisenoberflächen bei den Stahlblechen hingegen blieben unverändert. Des Weiteren wurde das Reduktionspotential der Niederdruckplasmen an künstlichen Patinaschichten überprüft, wobei die Kupfernitratpatina leichte Änderungen durch das Varigonplasma aufzeigte und die Eisenacetatpatina sich nicht signifikant veränderte.

Es zeigte sich ein sehr deutlicher plasmainduzierter Effekt auf Kupfer(II)chlorid- und

Eisen(II)sulfat-Kristalle und auch dünne Schichten dieser Metallsalze konnten reduziert werden, da die oberflächliche Wirkung des Plasmas für die geringe Schichtdicke ausreichend war. Die CuCl_2 -Schichten zeigten eine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Behandlungszeit und der Reduktionsintensität. Durch die Anwendung einer neuartigen Strategie konnte sogar ein Reduktionserfolg für unedle Metalle, in diesem Fall Eisen, sichtbar nachgewiesen werden. Durch den Umweg der Anwendung eines oxidativen Plasmas auf die Eisensalzsichten als Vorbehandlung und die nachträgliche reduktive Plasmabehandlung mit wasserstoffhaltigem Varigongas wurde die Reduktion erfolgreich realisiert. Der Effekt basiert auf der Erzeugung von Metalloxiden und -hydroxiden durch die Luftplasmavorbehandlung, welche in einem nachträglich angewandten wasserstoffhaltigen Plasma zur reduzierten Metallverbindung und der energetisch sehr attraktiven Abgangsgruppe Wasser (siehe Kapitel 4.3.3.) reagieren. Dennoch war es nicht möglich, im Niederdruck eine vollständige Reduktion der Salzverbindungen zum Metall zu realisieren. Dies wurde erst teilweise bei Atmosphärendruckversuchen mit erheblich größerer Leistungsdichte realisiert.

Generell fiel auf, dass das in den Salzen enthaltene Kristallwasser einen erheblichen Einfluss auf die analytischen Ergebnisse hatte (Mikroskopie und IR), wodurch der Einsatz wasserfreier Salze für zukünftige Multilayervorhaben nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Schema empfehlenswert ist, da dies auch den Ausgangszustand besser kontrollierbar macht. Des Weiteren stellte sich durch die Reduktionsexperimente heraus, dass Metalloxide für Plasmareduktionen wesentlich besser geeignet sind. Allerdings sind einige Metalloxide nur im sauren Milieu löslich, was deren Verwendung für empfindliche Substratmaterialien ungeeignet macht. Für die Infrarotanalyse der metallischen Schichten empfiehlt sich eine Auswertung im NIR-Bereich statt der klassischen FTIR-Analyse.

Die Reduktionsleistung des Mikrowellenplasmas in der Beschichtungsanlage wurde mit der des *Disc-Jet* verglichen. Es stellte sich heraus, dass die Plasmabehandlung des *Disc-Jets* bei gleicher Eingangsleistung aber viel höherer Leistungsdichte zur Kompensation des fehlenden *Ramsauer*-Effekts für Metallsalzdünnschichten zu destruktiv ist und bei Verringerung der Leistung das Reduktionsergebnis zu schwach ist. Für die Reduktion von Patinaschichten auf Metalloberflächen ist es jedoch wesentlich besser geeignet.

Zusätzlich konnte ein Verfahren erarbeitet werden, mit welchem es möglich war, dünne Schichten reprozierbar aus den genannten Metallsalzen auf Glasobjektträger substraten abzuschneiden, um sie im Anschluss mittels eines Mikrowellenplasmas in ihrem

Oxidationszustand anzupassen. Dieses Verfahren erzeugte Metallsalzsichten in einer Grundsichtdicke von 1-2 nm mit größeren Agglomeraten zwischen 10 und 30 nm. Dieser Umstand entstand durch eine inhomogene Ausprägung der Metallsalzsichten. Somit ist eine Verbesserung des Verfahrens notwendig.

In dieser Arbeit wurden erfolgreich reproduzierbare Parameter für die Paryleneabscheidung der Parylenesorte *C* gefunden und angewandt. Hierbei wurden auch für *Parylene C* die Einwaagemenge in Relation zur Schichtdickenausbildung betrachtet. Dabei kam heraus, dass pro Gramm Precursor eine Schichtdicke von ca. 0.5 μm abgeschieden wurde.

Die Benetzungseigenschaften der Multilayerproben werden durch die äußere Parylenschicht in Kontaktwinkeln von ungefähr 30° für Diiodmethan und 87° für Wasser bestimmt, woraus sich eine Oberflächenenergie von $45.2 \pm 0.5 \text{ mN/m}$. Die Rauheiten der einzelnen Schichtbestandteile liegen bei 4-8 nm für die Metallsalzsichten und bei 20-29 nm für die Parylenschichten. Es konnte kein Plasmaeinfluss auf die Rauigkeiten festgestellt werden.

5.2. Ausblick

Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit haben sich neue Fragestellungen ergeben. Ein wichtiger Punkt ist die Verbesserung der Metallsalzsichterzeugung. Für eine homogenere Schichtausbildung wäre zum Beispiel eine Plasmabehandlung der Glasobjektträger vor dem Auftragen der Metallsalzlösung zur besseren Benetzbarkeit denkbar. Dadurch würde auch das Auflegen eines zweiten Objektträgers zur Verteilung der Metallsalzlösung entfallen. Es wurden bereits erste Versuche in diese Richtung durchgeführt und die Benetzbarkeit der Objektträger durch den Einsatz eines Luftplasmas überprüft. Die grafische Auswertung ist im Anhang unter den Abbildungen A-20 – A22 dargestellt. Des Weiteren sind die expliziten Reaktionsmechanismen der Plasmareaktionen sowohl für das Mikrowellen-Niederdruckplasma als auch für das Atmosphärendruck-Jetplasma weitestgehend unbekannt. Auch die Erweiterung der Reduktionsversuche auf andere Metallsalze, wie zum Beispiel Titan-, Cobalt- oder Zinksalze, ist sinnvoll, um zu prüfen, ob dieses Verfahren für weitere unedle Metalle einsetzbar ist. Daneben ergibt auch eine Prüfung auf die Eignung für mögliche Anwendungsgebiete der Multilayersysteme Sinn. So könnten Verbundschichten aus Parylene und Metall(-salzen) als flexible Katalysatoroberflächen, welche in geometrisch

komplexen Bauteilen durch die Flexibilität zur Anwendung kommt. Des Weiteren wäre es denkbar, dass diese Schichtsysteme unter Verwendung geeigneter Metalle als hochbrechende Materialien zum Einsatz kommen. Auch die Einbringung von Zink- oder Titanoxidschichten macht diese Art von Multilayer attraktiv für flexible UV-Schutzmaterialien^[225,226]. Als isolierte Leiter- oder Halbleiterschichten kann der Parylene-Metallsalzverbund in der Halbleitertechnik eingesetzt werden. Dies sind nur einige mögliche Einsatzgebiete auf denen zukünftige Eignung folgende Forschungsprojekte aufbauen können.

6. Experimentaltteil

6.1. Verwendete Analytik und Geräte

6.1.1. Optische Emissionsspektroskopie

Das zur Charakterisierung des Mikrowellenplasmas in dieser Arbeit eingesetzte Echellespektrometer war das *ARYELLE-Butterfly* der Fa. *LTB Lasertechnik Berlin GmbH*. Hierbei gelangt das Licht über eine Glasfaser in einen 50 μm breiten Eingangsspalt auf das Echellegitter. Dort wird es gestreut und das Streulicht auf ein Prisma geworfen. Dieses Prisma steht senkrecht zum Echellegitter, um zu verhindern, dass verschiedene höhere Beugungsordnungen im Spektrum aufeinander fallen. Das Spektralband wird hierbei durch die Breite des Prismas begrenzt. Für Messungen im UV-Bereich (190-450 nm) weist dieses Spektrometer eine spektrale Auflösung von 130-30 pm und für Messungen im VIS-Bereich (330-850 nm) eine spektrale Auflösung von 22-57 pm auf. Das spektrale Auflösungsvermögen des Spektrometers liegt bei 15000 und es verfügt über einen CCD-Detektor mit 2048 x 512 Pixel mit einer Pixelgröße von 13.5 μm^2 x 13.5 μm^2 . Die Spektrenrate beträgt 2 Hz.

6.1.2. Kontaktwinkelbestimmung

Die Untersuchung der Benetzbarkeit von Probenoberflächen durch Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität kann Rückschlüsse auf chemische Oberflächeneigenschaften und die Topografie der Oberfläche liefern. Die Kontaktwinkelbestimmungen für die Metallsalz- und Multilayerproben wurden mit dem *Mobile Surface Analyzer* der Fa. *KRÜSS* durchgeführt. Dieses Handgerät wird per USB-Anschluss über die Software *KRÜSS ADVANCE* angesteuert und betrieben. Diese Software ermittelt automatisch über das im Handgerät verbaute Kamerasystem die Kontaktwinkel und berechnet daraus automatisiert während der Messungen die Oberflächenenergien. Alle in dieser Arbeit angefertigten Messungen erfolgten mit zwei flüssigen Substanzen. Für den polaren Anteil der Oberflächenenergie wurde destilliertes Wasser und für den unpolaren Anteil Diiodmethan verwendet. Diese Flüssigkeiten wurden über die *double pressure dosing*-Funktion innerhalb eines Messvorgangs aufgebracht und per Software mit einer Auflösung

von 0.01° ausgewertet. Hierbei können Kontaktwinkel von 0° bis 180° bestimmt werden. Diese Bestimmung kann entweder über das Kegelschnitt-, das polynomielle, das Kreisberechnungs-, das Young-Laplace- oder das Höhen-Breiten-Verhältnismodell erfolgen.

Weitere Kontaktwinkelmessungen zum Vergleich der Plasmaeinwirkung auf die Oberflächenbenetzbarkeit von Glasobjektträgeroberflächen wurden mit dem *Drop Shape Analyzer DSA100E* der Fa. *KRÜSS* durchgeführt. Die Steuerung und Messwertaufnahme erfolgte ebenfalls über die Software *KRÜSS ADVANCE*. Das DSA100E verfügt über einen verfahr- und bis 90° kippbaren Tisch und ein 4-Spritzen-Dosiersystem. Die Kontaktwinkelerkennung und -bestimmung geschah analog zu der des *Mobile Surface Analyzers* mit gleicher Kameraauflösung.

6.1.3. Weißlichtreflektometrie

Die für diese Arbeit verwendete Methode zum Erlangen der Paryleneschichtdicken ist die sogenannte Weißlichtreflektometrie. Das hierzu verwendete Gerät wurde eigens für diese Anwendung an der Fakultät Ingenieurwissenschaften und Gesundheit der *HAWK HHG* konstruiert. Dieser Aufbau besteht aus einer kombinierten Lichtquellen-Detektoreinheit, an welcher mittels optischer Fasern eine Lichtquelle an einem Proben Tisch angeschlossen ist, sodass das weiße Licht von der Lichtquellen-Detektoreinheit senkrecht zur Probenoberfläche von oben eingestrahlt werden kann. Über die optischen Fasern wird auch das reflektierte Licht, was von der Probenoberfläche zurückgestrahlt wird, wieder zurück zum Detektor geleitet. Aus der Signalinterferenz zwischen eingestrahlttem und reflektiertem Licht kann durch die Signalverstärkung über Annahme einer konstruktiven Interferenz durch den Gangunterschied auf die Schichtdicke gefolgert werden. Da diese Methode jedoch von einem statischen Brechungsindex der zu untersuchenden Schichten ausgeht, eignet sie sich lediglich für grobe Annäherungen an die reale Schichtdicke. Deutlich validierbarere Ergebnisse können durch die Ellipsometrie erhalten werden, da dabei auch die realen, sich wechselnden Brechungsindizes innerhalb einer Schicht berücksichtigt und gemessen werden, während für die Weißlichtreflektometrie ein konstanter Brechungsindex von 1.64 aus der Literatur^[83] verwendet wurde.

6.1.4. Parylene-Beschichtungen und Niederdruckplasmen

Die Niederdruckplasmaexperimente und die Beschichtungen der in dieser Arbeit verwendeten *Parylene C* wurden mit dem *Labcoater LC 300 LV 35RR* der Firma *plasma parylene systems* mit Sitz in *Rosenheim (Deutschland)* durchgeführt. Diese Beschichtungsanlage verfügt über eine Verdampfungs- und eine Pyrolyseeinheit, sowie eine Beschichtungskammer, welche alle separat beheizbar sind. Dies ermöglicht einen gezielt steuerbaren Abscheidungsprozess zur Erzeugung resistenter Barrierschichten auf Parylenebasis, ohne durch große Temperaturänderungen die Schichten negativ zu beeinflussen. Des Weiteren verfügt die Beschichtungsanlage über eine Kühlfalle, um die angeschlossene Vakuumpumpe vor Kontaminationen durch Beschichtungsmaterial, als auch durch verdampfende Lösungsmittel etc. zu schützen. An der Kammertür zur Beschichtungskammer befindet sich ein Mikrowellengenerator mit einer Frequenz von 2.45 GHz, mit welchem ein Niederdruck-Mikrowellenplasma als verwendete Form eines Niederdruckplasmas gezündet werden kann. Das erzeugte Plasma wird über einen geräteinternen Gasanschluss mit Massendurchflussregler in den Parametern einströmende Prozessgasmenge und -art, sowie über die eingestellte Generatorleistung gesteuert und gezielt zum Einsatz gebracht. Innerhalb der Beschichtungskammer ist ein ansteuerbarer Drehteller verbaut, um eine gleichmäßigere Schichtabscheidung zu gewährleisten. Ferner sorgen zwei Prallbleche, eines vor dem Ausgang der Pyrolyseeinheit und eines vor dem Kammerausgang zur Kühlfalle/Vakuumpumpe für eine längere Verweilzeit des Parylene-Monomergases in der Beschichtungskammer, indem durch den Aufprall des Gasstromes mit den Prallblechen dessen kinetische Energie durch Verwirbelungen des Gasstroms herabgesetzt wird.

6.1.5. Atmosphärendruck-Plasmaquelle *Disc-Jet*

Der *Disc-Jet* ist eine, durch Kooperation der *HAWK HHG* mit dem *Fraunhofer IST*, an der *Fakultät für Ingenieurwissenschaften und Gesundheit* und am *Fraunhofer APP* entwickelte Atmosphärendruck-Plasmaquelle. Sie besteht aus einem hohlzylindrischen Mantelkörper aus Polyetheretherketon mit eingefasstem wassergekühlten Kupferkühlkörper. Innerhalb der inneren Öffnung des Mantelkörpers befindet sich eine 3D-gedruckte Titanelektrode, welche mit einem Hochspannungsnetzteil und der Gaszufuhr verbunden ist. Dadurch strömt das Prozessgas durch kleine Gasöffnungen an der Elektrode nach unten durch die mittlere Öffnung des Mantelkörpers aus. Hierbei ist die Gegenelektrode der Kupferkühlkörper und das Dielektrikum das Polyetheretherketon, sodass das Plasma innerhalb des zylindrischen Plasmaquellenkopfes zündet. Durch die kontinuierliche Gaszufuhr und den damit resultierenden Gasausstoß am unteren Ende der Plasmaquelle werden die elektrischen Entladungen, welche sich im Zylinderschaft zwischen Elektrode und Mantelgehäuse bilden, als Plasmajet aus der Quelle ausgeblasen. Eine Darstellung des *Disc-Jets* in seinen Betriebsmodi ist in Abbildung 21 (Kapitel 4.2.2.) zu finden.

6.1.6. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Vermessung der Oberflächentopographie der unterschiedlichen Schichten und Schichtsysteme dieser Arbeit wurde die Rasterkraftmikroskopie mittels eines *Nanosurf Easyscan 2* AFM-Systems, bestehend aus einem *Easyscan 2*-Messkopf mit zugehöriger Kontrolleinheit, verwendet. Dieses Gerät ermöglicht Oberflächenaufnahmen auf einer standardmäßig festgelegten X-Y-Fläche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ und maximal möglichen Höhenunterschieden von $12 \mu\text{m}$ auf der Z-Achse. Der Messkopf besitzt hierbei eine Auflösung von 0.34 nm in Z-Richtung und 1.7 nm in der X-Y-Ebene. Mit der Controllersoftware *Nanosurf Easyscan 2* wurden die AFM-Aufnahmen dieser Arbeit angefertigt und mit der Bildbearbeitungssoftware *Gwyddion* wurden leichte Messabweichung geglättet. Alle Messungen wurden im Nicht-Kontaktmodus durchgeführt. Dies bedeutet, dass der Cantilever nicht in direkten Kontakt mit der Probenoberfläche tritt, sondern in konstanter Schwingung mit kleiner Amplitude in einem Abstand, welcher

ausreichend für die Detektion langreichweitiger Wechselwirkungen (z.B. Van-der-Waals-Kräfte und/oder elektrostatischer Kräfte) ist, über die Oberfläche geführt wird. Hierbei wird die Verschiebung der Schwingungsfrequenz und die Veränderung der Amplitude gemessen. Diese Amplitude wird als Regelsignal zur Positionskontrolle genutzt. Somit kann für diese topographische Messmethode durch Anwendung des Nicht-Kontaktmodus die höchste Auflösung erzielt werden.

6.1.7. Digitalmikroskopie

Die Mikroskopieaufnahmen wurden mit einem Digitalmikroskop der Firma *Keyence* des Typs *VHX-6000* angefertigt. Der komplette Mikroskopieaufbau besteht aus dem eigentlichen Digitalmikroskop und einem Monitor mit integrierter Steuer- und Analysesoftware. Das Bildaufnahmegerät am Mikroskop besitzt einen CMOS-Bildsensor mit insgesamt 1.95 Millionen Pixel, wobei eine effektive Bildpixelanzahl von 1600 horizontalen Pixeln (H) x 1200 vertikalen Pixeln (V) auf den Aufnahmen erreicht werden kann. Die Kamera kann Bilder mit einer maximalen Auflösung von 4800 (H) x 3600 (V) Pixeln und jeden dieser Pixel in 16-Bit RGB-Auflösung darstellen. Durch die Bildzusammensetzungsfunktion sind maximale Bildgrößen von 20000 (H) x 20000 Pixel (V) mit diesem Gerät möglich. Die Aufnahmen dieser Arbeit wurden bei 500-facher Vergrößerung angefertigt. Zur besseren Übersichtlichkeit ist außerdem jedes in dieser Arbeit dargestellte Bild das Resultat einer zusammengesetzten Panoramaaufnahme, bestehend aus einem 5x5-Raster mit insgesamt 25 Einzelbildern in jeweils 500-facher Vergrößerung.

6.1.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Für die XPS-Messungen wurden innerhalb von 45 Minuten nach den Plasmabehandlungen die Proben zu der Schleuse des monochromatisierten Röntgenphotoelektronenspektrometers Phi VersaProbe II (Ulvac-phi, Inc., Osaka, Japan) überführt. Das Spektrometer ist mit einer Al-K $_{\alpha}$ -Quelle ausgerüstet, welche mit einer Photonenenergie von 1486.6 eV arbeitet. Die Messungen wurden bei einem Druck $2 \cdot 10^{-6}$ Pa und bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei ist der Ag 3d $_{5/2}$ -Peak mit einer Halbwertsbreite von 0.6 eV und einer

Durchgangsenergie von 23.5 eV aufgelöst. Für den Ladungsausgleich diente eine Kaltkathodenquelle, welche eine Elektronenflut und Argonionen niedriger Energie produziert. Die Röntgenquellenleistung betrug 25 W, mit einem Strahldurchmesser von 100 μm . Der Austrittswinkel der Elektronen wurde konstant bei 45° gehalten. Für hochauflösende Spektren kam ein konstanter Analysator-Energiemodus mit einer Durchlassenergie von 23.5 eV zum Einsatz. Die Datenauswertung und Analyse erfolgte über das Softwarepaket MultiPak v9.9.0.8 (Ulvac-phi, Inc., Osaka, Japan). Eine Kalibrierung der Energieskala wurde für jede Messung durch eine Referenzierung des Kohlenstoffsignals auf 284.8 eV. Die Signalanpassung geschah mit der Festlegung von Voigtprofilen bei 70% als untere Grenze und Gaußprofilen bei 100% als obere Grenze und ein Shirleyhintergrund wurde von allen Spektren abgezogen.

6.1.9. Abzugtests mit dem *Positest AT-A*

Für die Bestimmung der Abzugskraft der in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden Testdollies, welche kleine kegelförmige Aluminiumfiguren mit einer kreisförmigen Grundfläche von ungefähr 3.14 cm^2 und einer abgeflachten Kugel am oberen Ende zur Aufnahme durch das *PosiTest*-Gerät sind, mit Hilfe eines Zwei-Komponenten-Epoxidklebers (*UHU Endfest*) auf die Oberfläche der Proben geklebt. Bevor die Abzugfestigkeit der einzelnen Schichtbestandteile überprüft werden konnte, wurde der Zwei-Komponenten-Kleber 18 Stunden lang unter Normbedingungen getrocknet. Für die Zugprüfungen wurde der Zugkraftmesskopf auf dem Kopf der Dollies befestigt. Anschließend wurde die Abzugskraft gemessen und als Messkurve im Gerät dargestellt.

6.1.10. Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Infrarotspektroskopie dient der Analyse von Schwingungssignalen charakteristischer Molekülgruppen. Hierbei werden nur Schwingungen beobachtet, welche eine Veränderung des Dipolmomentes zur Folge haben. Diese Schwingungen werden durch den Einsatz von infraroter Strahlung (IR) im mittleren IR-Bereich ($\lambda = 3\text{-}50 \mu\text{m}$) angeregt. Zu diesem Zweck emittiert eine IR-Strahlungsquelle, wie z.B. eine Nernstlampe, ein Globalar oder eine

Halogenlampe, infrarotes Licht in ein Michaelson-Interferometer. Dieses Interferometer besteht aus einem halbdurchlässigen und zwei orthogonal zueinanderstehenden totalreflektierenden Spiegeln, wovon einer fixiert und der andere beweglich ist. Innerhalb des Interferometers wird der Strahl an dem halbdurchlässigen Spiegel in zwei Teilstrahlen aufgespalten und jeder dieser Teilstrahlen zu einem der totalreflektierenden Spiegel geleitet und zurückgeworfen. Die Teilstrahlen laufen an dem halbdurchlässigen Spiegel wieder zusammen und interferieren. Der bewegliche Spiegel ändert dabei permanent seinen Abstand zum halbdurchlässigen Spiegel, sodass dadurch bei der Zusammenführung der Teilstrahlen zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz durchgestimmt wird und ein Interferogramm entsteht. Nach dem Interferometer durchläuft der Infrarotstrahl die Probe, wobei bestimmte Wellenlängen, welche in den Probenmolekülen Schwingungen hervorrufen absorbiert werden. Aus dem durch Interaktion mit der Probe veränderten Interferogramm wird dann durch die mathematische Operation der Fourier-Transformation (FT) in ein Spektrum mit diskreten Signalen umgewandelt, in welchem dann die Absorptionen oder Transmissionen der Probe in Form von Peaks sichtbar sind. Für Oberflächenbeschichtungen wurden ATR-FTIR-Messungen durchgeführt. Dieses Messprinzip lässt sich in ein FTIR-Spektrometer einbinden und nutzt die evaneszenten Wellen, welche sich bei einer Totalreflexion hinter der Grenzfläche des reflektierenden Mediums ausbilden und -breiten. Diese Wellen tragen die Informationen bezüglich Extinktion und Transmission des infraroten Lichtes weiter. Hierzu wird reflektierender Kristall in Kontakt zur Probenoberfläche gebracht und infrarotes Licht durchgestrahlt. Die FTIR-Aufnahmen wurden mit einem PerkinElmer Frontier-Spektrometer (Waltham, Massachusetts, USA) angefertigt. Für die ATR-Messungen kam ein ATR-Zubehörteil (Golden Gate Single Reflection Diamond ATR, Specac, Orpington, UK) zum Einsatz. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} in einem Wellenzahlbereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mit 64 Scans pro Spektrum aufgenommen.

6.1.11. Ellipsometrie

Um eine möglichst genaue Information über die einzelnen Schichtdicken der Multilayerschichten zu bestimmen, wurden Aufnahmen über ein Ellipsometer des Typs *nanofilm_ep4* der Firma *Accurion* angefertigt. Für die Messungen wurde von einer Weißlichtquelle emittiertes Licht zunächst über einen Linearpolarisator polarisiert und über eine $\lambda/4$ -Platte kompensiert, bevor es die Probenoberfläche erreichte. Dadurch wird eine instrumentell definierte Polarisation des Lichtes erwirkt, um mit den verschiedenen Bestandteilen der Oberflächensysteme unterschiedlich zu interagieren. Das nach Wechselwirkung mit der Probenoberfläche ausfallende Licht wurde dann durch einen zwischengeschalteten Analysator, bestehend aus einem weiteren Linearpolarisator, zum Detektor geleitet. Diese Anordnung ermöglicht eine adäquate Messung der Polarisationszustandsänderung nach dem Reflexionsvorgang an den Multilayerschichten. Das Grundprinzip der Messung beruht auf der Änderung des zirkularen Polarisationszustandes des eingestrahlten Lichtes in einen elliptischen Polarisationszustand nach der Reflexion an der Probenoberfläche durch resultierende Amplitudenänderung des E-Feldes. Die Detektion dieses Effektes geschieht durch Detektion der minimalen Intensität am Detektor durch Änderung des Drehwinkels am Polarisator, Kompensator und Analysator. Dieses Verfahren erzeugt ein periodisch auftretendes Intensitätsminimum am Detektor und gibt Informationen über die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ , welche Amplitudenverhältnisse, Phasendifferenzen und Phasenwinkel ausdrücken. Die Auswertung der Messdaten erfolgte über drei Schritte. Der erste Schritt war die Angabe der Schichtcharakteristika, genauer die Angabe der Materialien der Schichtsysteme und die Abschätzung der Anzahl, sowie der anisotropen und isotropen Eigenschaften der verschiedenen Schichten. Als nächster Schritt geschah die Zuordnung der optischen Funktionen zur jeweiligen Schicht durch eine Schichtmodellierung mittels der Dispersionsfunktion über den Cauchy-Term. Zuletzt wurde bei jeder Messung eine Datenapproximation der modellierten Daten an die tatsächlich gemessenen Daten mit inkludierter händischer Korrektur der optischen Funktionsparameter zur Minimierung der Abweichung in Form einer nichtlinearen Parameterabschätzung.

6.2. Durchgeführte Experimente

6.2.1. OES-Messungen mit dem Echellespektrometer

Um die Emissionsspektren des Niederdruckplasmas in der Paryleneanlage aufzunehmen, wurde ein Echellespektrometer vor dem Sichtfenster der Beschichtungskammer aufgestellt und über eine Halterung eine Glasfaser an das Glas des Fensters angebracht. Anschließend wurde das Labor abgedunkelt, um eine Lichtverschmutzung durch die Helligkeit im Raum zu vermeiden und genügend Licht vom Plasma durch das Sichtfenster auf die Faser strahlen zu lassen. Nachdem das Echellespektrometer vorbereitet wurde, konnte das Plasma gestartet werden. Hierbei wurde mit zwei verschiedenen Prozessgasen gearbeitet. Zum einen kam Umgebungsluft und zum anderen Varigongas (95% Argon, 5% Wasserstoff) zum Einsatz. Dabei wurden die Spektren mit einer Integrationszeit von 10 Sekunden mit 10 Spektren pro Messung über einen Generatorleistungsbereich von 350 bis 850 W in Schritten von 100 W gemessen. Bei den Plasmaversuchen wurde der Durchflussmassenregler auf 1000 sccm gestellt und der Druck betrug ca. 218 Pa für Luft und 181 Pa für Varigon. Die Kammertemperatur belief sich auf ungefähr 300 K beim Varigonplasma und 310 K beim Luftplasma.

6.2.2. Plasmaoxidationsexperimente mit Metallblechen

Zur Vorbereitung der Plasmaoxidationsexperimente wurden Kupfer- und Stahlbleche in ca. 8 cm lange und 2 cm breite Streifen geschnitten. Diese Streifen wurden anschließend zunächst mit Aceton gereinigt und danach mit *iso*-Propanol. Im nächsten Schritt wurden diese Streifen in die Niederdruckkammer der Parylenebeschichtungsanlage eingebracht und 60 min bei einem Druck von 89 Pa getrocknet. Nach diesem Trocknungsschritt wurden die Blechstreifen aus der Niederdruckkammer entfernt und mit einem Schleifvlies die Oberfläche der Streifen abgerieben, um die Passivierungsschicht auf diesen Metallen zu entfernen. Nach dieser Vorbehandlung wurden die Blechproben wieder in die Niederdruckkammer eingebracht und diese evakuiert. Danach wurde Umgebungsluft über einen Durchflussmassenregler in die Beschichtungskammer geleitet, wobei ein Durchfluss von 300 sccm ($300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) eingestellt worden ist. Nachdem sich der Druck innerhalb der

Beschichtungskammer stabilisiert hat, konnte ein oxidierendes Niederdruckplasma über das Einschalten des Mikrowellengenerators auf 350 W gestartet werden. Hierbei wurden Zeiten von 12, 24, 36, 48 und 60 Minuten eingestellt. Die Proben wurden mittels XPS analysiert.

6.2.3. Plasmareduktionsexperimente von künstlichen Patinaschichten

Für die Patinaexperimente wurden ca. 3.5 x 3.5 cm² große Kupferblech- und ca. 5 x 2 cm² große Stahlblechstücke zurechtgeschnitten. Anschließend kam zur Oberflächenoxidation der Kupferproben halbkonzentrierte HNO₃ und für die Stahlproben 25%ige CH₃COOH zum Einsatz. Hierzu wurden die Metallblechstücke mit drei Tropfen der jeweiligen Säure versetzt und 18 h lang im Abzug gelagert, damit sich eine Nitrat- bzw. Acetatpatinaschicht an der Probenoberfläche ausbildet. Im Anschluss wurden die Probenstücke in die Beschichtungskammer der Paryleneanlage überführt und die Kammer auf einen Druck von 89 Pa abgepumpt. Anschließend wurde über den Durchflussmassenregler Varigongas (5% H₂, 95% Ar) mit einem eingestellten Durchfluss von 1000 sccm eingeleitet. Nachdem sich ein Druck von ca. 180-190 Pa einstellte, wurde der Mikrowellengenerator auf eine Leistung von 850 W eingestellt und gestartet. Die jeweiligen Behandlungszeiten fielen analog zu den Zeiten in Kapitel 6.2.2. aus, also 12, 24, 36, 48 und 60 Minuten. Nach der Plasmabehandlung war auf den Kupferproben eine leichte Gelbfärbung in der grünen Kupfernitratpatina erkennbar, während die Eisenacetatpatina optisch unverändert blieb. Anschließende Analysen geschahen über Lichtmikroskopie und XPS.

6.2.4. Plasmareduktionsexperimente mit Salzkristallen

Zuerst wurden 0.5 g FeSO₄ und 0.5 g CuCl₂ abgewogen und in jeweils eigens hergestellte Aluminiumschälchen vorgelegt. Diese mit Metallsalzen gefüllten Schälchen wurden in die Niederdruckkammer der Parylenebeschichtungsanlage platziert und diese Kammer anschließend evakuiert. Nachdem eine Varigongasflasche (5% H₂, 95% Ar) an die Parylenebeschichtungsanlage angeschlossen und über einen Druckminderer auf einen Auslassdruck von 0.1 MPa eingestellt wurde, konnte über den Durchflussmassenregler

dieses Anschlusses eine Gaseinströmung von 1000 sccm ($1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) eingestellt werden. Nach einer ca. 3-minütigen Wartezeit hatte sich der Druck stabilisiert, sodass der Mikrowellengenerator ein Plasma mit einer Leistung von 850 W zünden konnte. Auch hier wurde der zeitliche Einfluss durch die Behandlung bei 30 und bei 60 Minuten untersucht. Die Analyse geschah mittels Lichtmikroskopie.

6.2.5. Synthese von Dünnschichten aus CuCl_2 , FeCl_3 und FeSO_4

Zuerst wurden Glasobjektträger mit den Dimensionen $7.5 \times 2.5 \times 0.1 \text{ cm}^3$ mit Aceton und *iso*-Propanol gereinigt und getrocknet. Anschließend geschah die Metallsalzbeschichtung, indem jeweils fünf Tropfen ($95.95 \mu\text{L}$) der methanolischen Lösungen ($\beta = 12.8, 6.4, 3.2, 1.6 \text{ g/L}$) der Metallsalze in gleichmäßigen Abständen von oben nach unten über die Länge der Glasobjektträger mit Hilfe einer Pastette aufgetragen wurden. Zur gleichmäßigen Verteilung der Lösungen wurde ein zweiter Glasobjektträger vorsichtig auf den ersten gelegt und die aufeinanderliegenden Objektträger in die Beschichtungskammer der Paryleneanlage überführt. Die Trocknung geschah bei ca. 5-10 Pa für 30 min. Im Anschluss daran wurde die Kammer wieder belüftet, die Glasobjektträger herausgenommen und getrennt. Zuletzt erfolgte der letzte Trocknungsschritt mit der Lagerung der Glasobjektträger an Raumluft für weitere 30 Minuten. Die Schichten wurden mithilfe der Lichtmikroskopie untersucht.

6.2.6. Plasmareduktionsexperimente der CuCl_2 , FeCl_3 und FeSO_4 -Schichten

Variante 1: Die in Kapitel 6.2.5. auf Objektträger hergestellten Metallsalzsichten wurden in die Beschichtungskammer der Paryleneanlage gebracht und anschließend auf 5-10 Pa evakuiert. Sobald der Druck erreicht war, konnte das kammerinterne Heizelement auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Über den Durchflussmassenregler wurde anschließend Varigongas (5% H_2 , 95% Ar) in die Kammer eingeströmt und der Mikrowellengenerator mit einer Leistung von 850 W gestartet. Die Reduktionsexperimente wurden mit Behandlungszeiten von 15, 30, 45 und 60 min durchgeführt.

Variante 2: Die Vorbereitungen der veränderten Reduktionsstrategie verliefen bis zum Beheizen der Kammer analog zu Variante 1. Als die Kammer eine Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$

erreichte, wurde anstelle von Varigongas Raumluft mit einer Durchflussrate von 300 sccm eingeleitet und das Mikrowellenplasma mit 350 W für 1 h gezündet, bevor mit den Parametern aus Variante 1 das Varigonplasma gezündet wurde. Die analytische Aufbereitung der Schichten wurde über die Lichtmikroskopie und XPS realisiert.

6.2.7. Synthese von *Parylene C*-Schichten

Für die Abscheidung von *Parylene C*-Schichten wurde zuerst der *Parylene C*-Precursor Dichloro-[2,2]-paracyclophan (10 g, 36 mmol) in der Verdampfeinheit und neun mit Aceton und *iso*-Propanol vorgereinigte Glasobjektträger, sowie ein Siliciumwafersplitter zur späteren Schichtdickenbestimmung vorgelegt. Weiterhin wurde das Beschichtungssystem auf einen Druck von ca. 5-10 Pa evakuiert und Raumluft mit einer Durchflussmenge von 300 sccm in die Beschichtungskammer eingeleitet. Die Plasmazündung zur Vorbehandlung erfolgte über den anlageninternen Mikrowellengenerator mit einer Leistung von 350 W und einer Behandlungszeit von 30 min. Nach der Vorbehandlung wurden neun weitere vorgereinigte Objektträger in die Beschichtungskammer gelegt und das System auf einen Druck von ca. 6 Pa abgepumpt. Während des Abpumpvorgangs startete ebenfalls der Aufheizprozess mit den folgenden Temperaturen: 720 ± 20 °C für die Pyrolyseeinheit, 145 ± 15 °C für das Pirani-Manometer, 110 ± 10 °C für die Rohrheizung, 90 ± 10 °C für die Verdampfertür, 80 ± 10 °C für die Verdampfeinheit und 50 ± 10 °C für die Beschichtungskammer. Nachdem der durch das Aufheizen verursachte Druckanstieg wieder durch Abpumpen kompensiert wurde und sich der Druck bei ca. 6 Pa einstellte, wurde die Verdampfer Temperatur auf 110 °C und die Verdampfertürtemperatur auf 140 °C erhöht, um den Beschichtungsvorgang zu starten. Während des Beschichtungsprozesses zeigte ein erhöhter Druck von 9-11 Pa den aktiven Vorgang an. Als der Druck wieder auf 6-7 Pa abfiel, wurde der Verdampfer und die Rohrheizung auf 120 °C und die Verdampfertür auf 150 °C eingestellt, damit die schwerer sublimierbaren Precursorreste aus der Verdampfeinheit evakuiert werden können. Ein erneuter Druckabfall auf 6-7 Pa signalisierte schließlich den endgültigen Verbrauch des Precursors und somit auch das Ende der Beschichtung. Bei einem Einsatz von 10 g Dichloro-[2,2]-paracyclophan wurden ca. 5 µm *Parylene*schicht auf den Glasobjektträgerproben erhalten. Die Schichtdicken wurden sowohl über Weißlichtreflektometrie als auch über Ellipsometrie ermittelt.

6.2.8. Synthese der CuCl₂-, FeCl₃- und FeSO₄-Multilayerproben

Um definierte Parylene-Metallsalzsicht-Multilayerproben herzustellen, wurden Glasobjektträger mit den Abmaßen von 7.5 x 2.5 x 0.1 cm³ mit 5 Tropfen der hergestellten Metallsalzlösungen bedeckt. Für diese Metallsalzlösungen wurde zunächst FeSO₄ · 7 H₂O in 50 mL Methanol (0.64 g, 2.30 mmol / 0.32 g, 1.15 mmol / 0.16 g, 0.58 mmol / 0.08 g, 0.29 mmol) gelöst. Diese zuerst türkisfarbene Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten bräunlich. Ebenfalls wurden Lösungen aus CuCl₂ · 2 H₂O (0.64 g, 3.75 mmol / 0.32 g, 1.88 mmol / 0.16 g, 0.94 mmol / 0.08 g, 0.47 mmol) und FeCl₃ · 6 H₂O (0.64 g, 2.37 mmol / 0.32 g, 1.18 mmol / 0.16 g, 0.59 mmol / 0.30 g, 0.47 mmol) in 50 mL Methanol hergestellt. Für die Erzeugung dünnster Metall(salz)schichten wurde anschließend ein zweiter Glasobjektträger auf den mit einer Metallsalzlösung beträufelten Objektträger gelegt. Nach einer Trocknungszeit von 12 h an Raumluft, wurden die Proben nochmals für 12 h im Niederdruck bei ca. 6 Pa intensiv getrocknet. Im Anschluss wurden 10 g Dichloro-[2,2]-paracyclophan (36 mmol) eingewogen, die Objektträger voneinander getrennt und mit der mit Metallsalz beschichteten Seite nach oben in die Beschichtungskammer gelegt. Vor der Parylenebeschichtung wurde eine reduktive Varigonplasmabehandlung nach Variante 1 für CuCl₂-Schichten und nach Variante 2 für FeCl₃- und FeSO₄-Schichten angewandt. Für die Parylenebeschichtung wurde nach einer Abpumpwartezeit von 30 min (bis sich ein stabiler Unterdruck von 6-7 Pa eingestellt hat) die Pyrolyseeinheit auf eine Temperatur von 720 °C, das Pirani-Manometer auf 145 °C, der Verdampfer auf 60 °C, die Verdampfertür auf 90 °C und die Beschichtungskammer auf 45 °C geheizt. Als sich die Vorheiztemperaturen eingestellt hatten, begann der Beschichtungsprozess durch eine Erhöhung der eingestellten Verdampfertemperatur auf 110 °C und die Verdampfertürtemperatur auf 140 °C. Zur Kontrolle des Beschichtungsprozesses wurde der durch den Dampfdruck des Parylene-Precursors erhöhte Druck beobachtet. Sobald dieser wieder auf weniger als 7 Pa sank, wurde der Verdampfer auf 120 °C und die Verdampfertür auf 150 °C hochgeheizt, um noch nicht verdampfte Dichloro-[2,2]-paracyclophan in den Beschichtungsprozess zu bringen. Nachdem der Druck wieder auf ca. 6 Pa sank, wurde der Beschichtungsprozess durch Belüftung und Abstellen der Heizungen beendet. Es wurden Glasobjektträger mit einer Metallsalz- und einer darüber liegenden *Parylene C*-Beschichtung erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] Aji, A. S.; Solís-Fernández, P.; Ji, H. G.; Fukuda, K.; Ago, H., *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27 (47), 1703448.
- [2] Brox, D.; Mohammadi, A. R.; Takahata, K., *Electron. Lett.* **2011**, 47 (18), 1015.
- [3] Chamlagain, B.; Li, Q.; Ghimire, N. J.; Chuang, H.-J.; Perera, M. M.; Tu, H.; Xu, Y.; Pan, M.; Di Xiao; Yan, J.; Mandrus, D.; Zhou, Z., *ACS nano* **2014**, 8 (5), 5079–5088.
- [4] Chen, Q.; Wang, Z.; Lin, M.; Qi, X.; Yu, Z.; Wu, L.; Bao, L.; Ling, Y.; Qin, Y.; Cai, Y.; Huang, R., *Adv. Electron. Mater.* **2021**, 7 (2), 2000864.
- [5] Chen, T.-N.; Wu, D.-S.; Wu, C.-C.; Chiang, C.-C.; Chen, Y.-P.; Horng, R.-H., *Plasma Process. Polym.* **2007**, 4 (2), 180–185.
- [6] Gasonoo, A.; Lee, J.-H.; Lim, Y.-J.; Lee, S.-H.; Choi, Y.; Lee, J.-H., *Electron. Mater. Lett.* **2020**, 16 (5), 466–472.
- [7] Kim, B. J.; Chen, B.; Gupta, M.; Meng, E., *J. Micromech. Microeng.* **2014**, 24 (6), 65003.
- [8] Lahiji, R. R.; Sharifi, H.; Mohammadi, S.; Katehi, L. P. B., *Low-Loss Coplanar Waveguide Transmission Lines and Vertical Interconnects on Multi-Layer Parylene-N: In Proceedings of the IEEE Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems, San Diego, CA, USA, 19–21 January 2009*, IEEE Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems **2009**, 10468222.
- [9] Lin, Y.-Y.; Evans, R. D.; Welch, E.; Hsu, B.-N.; Madison, A. C.; Fair, R. B., *Chemical* **2010**, 150 (1), 465–470.
- [10] Madakasira, P.; Inoue, K.; Ulbricht, R.; Lee, S. B.; Zhou, M.; Ferraris, J. P.; Zakhidov, A. A., *Synthetic Metals* **2005**, 155 (2), 332–335.
- [11] Maeng, J.; Kim, B. G.; Ha, D.; Chappell, W. J. *Thin-Film Multilayer Parylene Interposer for High-Density 3D Packaging with Embedded Capacitors: Baltimore, Maryland, USA, 5 - 10 June 2011*, IEEE Microwave Theory and Techniques Society **2011**, 12180858.
- [12] Majid, N.; Dabral, S.; McDonald, J. F., *J. Electron. Mater.* **1989**, 18 (2), 301–311.

- [13] Metzen, R. P. von; Stieglitz, T., *Biomedical microdevices* **2013**, 15 (5), 727–735.
- [14] Sun, X.; Zheng, Y.; Peng, X.; Li, X.; Zhang, H., *Sensors and Actuators A: Physical* **2014**, 208, 141–151.
- [15] Takei, A.; Tsukamoto, S.; Komazaki, Y.; Kusaka, Y.; Kuribara, K.; Yoshida, M., *AIP Advances* **2020**, 10 (2).
- [16] Yang, X.; Fei, C.; Di Li; Sun, X.; Hou, S.; Chen, J.; Yang, Y., *Applied Acoustics* **2020**, 160, 107123.
- [17] Hogg, A.; Uhl, S.; Feuvrier, F.; Girardet, Y.; Graf, B.; Aellen, T.; Keppner, H.; Tardy, Y.; Burger, J., *Surface and Coatings Technology* **2014**, 255, 124–129.
- [18] Kuo, H.-I.; Zhang, R.; Ko, W. H., *IEEE Sensors* **2010**; pp 438–441.
- [19] Kwon, K. Y.; Sirowatka, B.; Weber, A.; Li, W., *IEEE transactions on biomedical circuits and systems* **2013**, 7 (5), 593–600.
- [20] Li, W.; Rodger, D. C.; Meng, E.; Weiland, J. D.; Humayun, M. S.; Tai, Y.-C. *Flexible Parylene Packaged Intraocular Coil for Retinal Prostheses*, International Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology, Okinawa, Japan, 9. - 12. Mai 2006. *IEEE Xplore* **2006**, 105–108.
- [21] Teixeira, E. C.; Piascik, J. R.; Stoner, B. R.; Thompson, J. Y. *Journal of engineering in medicine* **2009**, 223 (7), 897–902.
- [22] Hassler, C.; Metzen, R. P. von; Ruther, P.; Stieglitz, T., *Applied biomaterials* **2010**, 93 (1), 266–274.
- [23] Hsu, J.-M.; Kammer, S.; Jung, E.; Rieth, L.; Normann, A. R.; Solzbacher F. *Characterisation of Parylene-C film as an encapsulation material for neural interface devices*. Conference on Multi-Material Micro Manufacture Borovets, Bulgarien **2007**.
- [24] Hsu, J.-M.; Rieth, L.; Normann, R. A.; Tathireddy, P.; Solzbacher, F., *IEEE transactions on bio-medical engineering* **2009**, 56 (1), 23–29.
- [25] Fontaine, A. B.; Koelling, K.; Passos, S. D.; Cearlock, J.; Hoffman, R.; Spigos, D. G., *Journal of endovascular surgery* **1996**, 3 (3), 276–283.

- [26] Stupar, P. A.; Pisano, A. P., *Silicon, parylene, and silicon/parylene micro-needles for strength and toughness*. Proc. 11th Int. Conf. Solid-State Sens. Actuators **2001**, 1386–1389.
- [27] Takeuchi, S.; Ziegler, D.; Yoshida, Y.; Mabuchi, K.; Suzuki, T., *Lab on a chip* **2005**, 5 (5), 519–523.
- [28] Demirel, M. C.; So, E.; Ritty, T. M.; Naidu, S. H.; Lakhtakia, A., *Applied biomaterials* **2007**, 81 (1), 219–223.
- [29] Goda, T.; Konno, T.; Takai, M.; Ishihara, K., *Biointerfaces* **2007**, 54 (1), 67–73.
- [30] Westedt, U.; Wittmar, M.; Hellwig, M.; Hanefeld, P.; Greiner, A.; Schaper, A. K.; Kissel, T., *Journal of the Controlled Release Society* **2006**, 111 (1-2), 235–246.
- [31] Khawaji, I. H.; Awadelkarim, O. O.; Lakhtakia, A., *ECS Trans.* **2016**, 75 (5), 235–243.
- [32] Fortin, J. B.; Lu, T.-M. *Chemical vapor deposition polymerization: The growth and properties of parylene thin films*, Springer+Science Business Media, Luxemburg, **2004**, S.4.
- [33] Iguchi, N.; Kasanuki, H.; Matsuda, N.; Shoda, M.; Ohnishi, S.; Hosoda, S., *Pacing and clinical electrophysiology: PACE* **1997**, 20 (2), 372–373.
- [34] Vaeth, K. M.; Jackman, R. J.; Black, A. J.; Whitesides, G. M.; Jensen, K. F., *Langmuir* **2000**, 16 (22), 8495–8500.
- [35] Vaeth, K. M.; Jensen, K. F., *Chem. Mater.* **2000**, 12 (5), 1305–1313.
- [36] Sree Harsha, K. S., *Principles of physical vapor deposition of thin films*, 1. Auflage, Elsevier, **2006**.
- [37] Myochi, R.; Nagao, T.; Fugane, Y.; Takahashi, S.; Todoroki, N.; Wadayama, T., *ECS Trans.* **2018**, 86 (13), 519–524.
- [38] Ni, C.; Carolan, D.; Rocks, C.; Hui, J.; Fang, Z.; Padmanaban, D. B.; Ni, J.; Xie, D.; Maguire, P.; Irvine, J. T. S.; Mariotti, D., *Green Chem.* **2018**, 20 (9), 2101–2109.
- [39] Tasche, D.; Weber, M.; Mrotzek, J.; Gerhard, C.; Wieneke, S.; Möbius, W.; Höfft, O.; Viöl, W., *Nanomaterials* **2020**, 10 (3).

- [40] Chandana, L.; Subrahmanyam, C., *Chemical Engineering Journal* **2017**, 329, 211–219.
- [41] Sabat, K. C.; Rajput, P.; Paramguru, R. K.; Bhoi, B.; Mishra, B. K., *Plasma Chem Plasma Process* **2014**, 34 (1), 1–23.
- [42] Shin, D. H.; Bang, C. U.; Kim, J. H.; Hong, Y. C.; Uhm, H. S.; Park, D. K.; Kim, K. H., *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2006**, 34 (4), 1241–1246.
- [43] Crowther, J. M.; Badyal, J. P. S., *Aust. J. Chem.* **2012**, 65 (8), 1139.
- [44] Cui, W.; Wu, D.; Wang, W.-C.; Zhang, L.; Cao, B.; Jin, R., *Surface and Coatings Technology* **2009**, 203 (13), 1885–1890.
- [45] Römermann, H.; Müller, A.; Bomhardt, K.; Höfft, O.; Bellmann, M.; Viöl, W.; Johannsmann, D., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, 51 (21), 215205.
- [46] Wang, L. C., *Patentschrift: Method for producing nanometer metal by plasma deoxidization in low temperature*, CN200710057161A **2007**.
- [47] Yamato, H.; Kenta, S.; Hirotsugu, T., *Patentschrift: Porous Metal Wire, Film containing same, and Methods for Manufacturing same*, JP2014072409W **2014**.
- [48] Safder, A, *Silver Nanowires & Applications*, Nanografi Blog. <https://nanografi.com/blog/silver-nanowires/> (aufgerufen am 29.06.2023).
- [49] Xuefeng, B.; Jie, Y.; Wenyan, S.; Huijuan, F.; Hongfei, L.; Meng, L., *Patentschrift: Method for preparing SAPO-41 loaded superfine palladium nano-catalyst through glow discharge plasma in-situ reduction and application of SAPO-41 loaded superfine palladium nano-catalyst*, CN202210424954A **2021**.
- [50] Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten der Siemens-Werke, *Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken: XVII. Band*, Viertes Heft, Springer Berlin Heidelberg, **1938**.
- [51] Hamanaka, H. *Erkenntnis und Bild: Wissenschaftsgeschichte der Lichtenbergischen Figuren um 1800*, 1. Aufl.; Lichtenberg Studien, Wallstein Verlag, **2015**.
- [52] Faraday, M., *Phil. Trans. R. Soc.* **1843**, 133, 17–32.
- [53] Tesla, N., *Patentschrift: System of Transmission of electrical Energy*, US645576A **1897**.

- [54] Inman, G. E., *Patentschrift: Electric discharge lamp* **1936**.
- [55] Bittencourt, J. A.; Bittencourt, J. A., *Fundamentals of plasma physics*, 3. Auflage, Springer, **2004**, S. 1.
- [56] Chu, P. K.; Lu, X., *Low temperature plasma technology: Methods and applications*, CRC Press Taylor and Francis Group, **2020**, S.3.
- [57] Eliezer, Y.; Eliezer, S. *The fourth state of matter: An introduction to the physics of plasma*, Hilger, **1989**, S. 5.
- [58] Frank-Kamenetskii, D., *Plasma*, Springer, New York, **1972**.
- [59] Langmuir, I., *Physics: I* **1928**, 14, 627–637.
- [60] Piel, A., *Plasma Physics*, Springer International Publishing, **2017**, S. 1–28.
- [61] Piel, A., *Plasma Physics*, Springer International Publishing, **2017**.
- [62] Grosse, P., *Freie Elektronen in Festkörpern*, Hochschultext, Springer, **2013**.
- [63] Bräutigam S., *Anwendung eines mikrowelleninduzierten Plasmas in der Untersuchung von Erdgasen*, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule, Duisburg, **1995**.
- [64] Lenth, C. A., *Entwicklung eines Systems zur Kopplung eines Gaschromatographen mit einem mikrowelleninduzierten Plasma zur spektrometrischen Bestimmung von organischen Substanzen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, **2003**.
- [65] Jellinghaus, M., *Stahlerzeugung im Lichtbogenofen*, 3. vollst. neue Aufl., Stahleisen, **1994**.
- [66] McCracken, G.; Stott, P., *Fusion: The energy of the universe*, 2. Auflage, Complementary Science; Academic, **2012**, S. xvii.
- [67] D'Angola, A.; Colonna, G.; Kustova, E., *Front. Phys.* **2022**, 10, 852905.
- [68] Viöl, W., *Vorlesung Laser-und Plasma-Wechselwirkung*, Sommersemester **2019**.
- [69] Viöl, W., Krügener, K., Ornik, J., *Abschlussbericht zu "Innovative Methoden zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Materialanbindungen bei der Ausführung von Hohlraumhinterfüllungen an anthropogen geschädigten historischen Wandmalereien AVAH"* **2021**.

- [70] Chen, F. F., *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion: Volume 1: Plasma Physics*, 2. Auflage, Springer US, **1984**, S. 2-3.
- [71] Kaßmann, M., *Grundlagen der Verpackung: Leitfaden für die fächerübergreifende Verpackungsausbildung*, Deutsches Institut für Normung, 2. überarb. und erw. Aufl., Studium Verpackung, Beuth, **2014**, S. 127.
- [72] Ulliac, G.; Calero, V.; Ndao, A.; Baida, F. I.; Bernal, M.-P., *Optical Materials* **2016**, *53*, 1–5.
- [73] Cavaliere, P. *Hydrogen Assisted Direct Reduction of Iron Oxides*, 1. Auflage, Springer International Publishing, Basel, **2022**, S. 321-338.
- [74] Meija, J., *Chemistry International* **2018**, *40* (4), 23–24.
- [75] Oehrlein, G. S.; Phaneuf, R. J.; Graves, D. B., *Journal of Vacuum Science & Technology B: Nanotechnology and Microelectronics* **2011**, *29* (1), 01081.
- [76] Wieser, M. E.; Coplen, T. B., *Pure and Applied Chemistry* **2010**, *83* (2), 359–396.
- [77] Tian, Y.; Wei, Z.; Wang, X.; Peng, S.; Zhang, X.; Liu, W., *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (7), 4184–4192.
- [78] Phillips, M.; Fritzsche, H. *electromagnetic radiation*, <https://www.britannica.com/science/electromagnetic-radiation> (aufgerufen am 27.05.2023).
- [79] Die Chemie-Schule, *Mikrowellen*, <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Mikrowellen> (aufgerufen am 08.05.2023).
- [80] Günter, S., *Einführung in die Plasmaphysik I*, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching, WiSe **2013/2014**.
- [81] Yasuda, H., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1981**, *16* (1), 199–293.
- [82] Tiwari, S.; Caiola, A.; Bai, X.; Lalsare, A.; Hu, J., *Plasma Chem Plasma Process* **2020**, *40* (1), 1–23.
- [83] plasma parylene systems GmbH, *Bedienungsanleitung: Plasma Parylene Anlage LC 300 LV 35RR*, **2018**.

- [84] Petasch, W.; Kegel, B.; Schmid, H.; Lendenmann, K.; Keller, H., *Surface and Coatings Technology* **1997**, 97 (1-3), 176–181.
- [85] Dell'Orto, E. C.; Vaccaro, A.; Riccardi, C., *J. Phys.: Conf. Ser.* **2014**, 550, 12032.
- [86] Suni, T.; Henttinen, K.; Suni, I.; Mäkinen, J., *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149 (6), G348.
- [87] Ramsauer, C., *Annalen der Physik* **1921** 64 (4), 513–540.
- [88] Townsend, J. S., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1901**, 1 (2), 198–227.
- [89] Townsend, J. S.; Kirkby, P. J., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1901**, 1 (6), 630–642.
- [90] Brown, S. C., *AVS Classics in Vacuum Science and Technology* **1997**.
- [91] Broglie, L.-V. de, *Nature* **1923**, 112 (2815), 540.
- [92] Broglie, L.-V. de, *Found. Phys.* **1970**, 1 (1), 5–15.
- [93] Im, G. S., *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences* **1995**, 25 (2), 269–300.
- [94] Holleman, A. F.; Wiberg, E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. verb. und stark erw. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**, 1356-1358.
- [95] Riedel, E.; Janiak, C.; Klapötke, T.; Meyer, H.-J., *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2011**, S. 457-465.
- [96] Gerthsen, C., *Physik*, 23. überarb. Aufl.; Springer-Lehrbuch; Springer, Berlin-Heidelberg, **2006**.
- [97] Hund, F., *I. Z. Physik* **1927**, 40 (10), 742–764.
- [98] Mir, S. A.; Gupta, D. C., *Scientific reports* **2021**, 11 (1), 10506.
- [99] Pierson, H. O. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): Principles, technology, and applications*, 2. Auflage, Noyes Publ., Norwich (NY), **1999**.
- [100] Choy, K., *Progress in Materials Science* **2003**, 48 (2), 57–170.

- [101] Fortin, J. B.; Lu, T.-M., *Chemical vapor deposition polymerization: The growth and properties of parylene thin films*, Kluwer Academic Publishers, Luxemburg **2004**.
- [102] Gorham, W. F. A., *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1966**, 4 (12), 3027–3039.
- [103] Mattox, D. M. *The foundations of vacuum coating technology: A concise look at the discoveries, inventions, and people behind vacuum coating, past and present*, Springer, Noyes Publication, Norwich (NY), **2003**.
- [104] Jeong, Y.; Ratier, B.; Moliton, A.; Guyard, L., *Synthetic Metals* **2002**, 127 (1-3), 189–193.
- [105] Miesbauer, O.; Kucukpinar, E.; Kiese, S.; Carmi, Y.; Noller, K.; Langowski, H.-C., *Energy and Buildings* **2014**, 85, 597–603.
- [106] Mühlfeld, L.; Langguth, P.; Häusler, H.; Hagels, H., *Journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences* **2012**, 45 (1-2), 150–157.
- [107] Cieřlik, M.; Zimowski, S.; Gołda, M.; Engvall, K.; Pan, J.; Rakowski, W.; Kotarba, A., *Materials Science and Engineering: C* **2012**, 32 (8), 2431–2435.
- [108] Heicks, R., *Parylene Coating: Permanent Sealing of electronic Components with extreme Requirements: Technical Lecture* **2020**.
- [109] Gaynor, J. F.; Jay Senkevich, J.; Desu, S. B., *J. Mater. Res.* **1996**, 11 (7), 1842–1850.
- [110] Bottens, B., *What Chemicals are in Your Lacquer Thinner?*
<https://www.woodworkingnetwork.com/archived/custom/what-chemicals-are-your-lacquer-thinner> (aufgerufen am 27.05.2023).
- [111] *Eintrag zu Aceton in der GESTIS-Stoffdatenbank*,
<https://gestis.dguv.de/data?name=011230> (aufgerufen am 27.05.2023).
- [112] *Eintrag zu Ethylenglykolmonobutylether in der GESTIS-Stoffdatenbank*,
<https://gestis.dguv.de/data?name=014030> (aufgerufen am 27.05.2023).
- [113] *Eintrag zu Toluol in der GESTIS-Stoffdatenbank*,
<https://gestis.dguv.de/data?name=010070> (aufgerufen am 27.05.2023).
- [114] Montgomery, L. K.; Huffman, J. C.; Jurczak, E. A.; Grendze, M. P., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108 (19), 6004–6011.

- [115] Fortin, J. B.; Lu, T.-M., *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, 18 (5), 2459.
- [116] Weber, M.; Vorobev, D.; Viöl, W., *Nanomaterials* **2022**, 12 (15).
- [117] Koehler, E. L., *Corrosion* **1977**, 33 (6), 209–217.
- [118] *Coating Failures and Defects: A Comprehensive Field Guide*,
<https://www.ppcoatings.co.uk/wp-content/uploads/2016/06/Coating-Failure-Defects.pdf> (aufgerufen am 01.06.2023).
- [119] Fitzsimons, B.; Parry, T., *Fitz's atlas of coating defects: A comprehensive visual guide to coatings and application defects*, MPI Group, Basingstoke, **2011**.
- [120] Tator, K. B., *Protective organic coatings*, Band 5B, ASM International, Detroit, **2015**.
- [121] Raiber, K.; Terfort, A.; Benndorf, C.; Krings, N.; Strehblow, H.-H., *Surface Science* **2005**, 595 (1-3), 56–63.
- [122] Pizzi, A., *Handbook of adhesive technology*, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Dekker, **2003**.
- [123] Shun'ko, E. V.; Belkin, V. S., *Journal of Applied Physics* **2007**, 102 (8), 83304.
- [124] Shun'ko, E. V.; Belkin, V. S., *AIP Advances* **2012**, 2 (2).
- [125] II, E. G.; Barankin, M. D.; Guschl, P. C.; Hicks, R. F., *Plasma Process. Polym.* **2010**, 7 (6), 482–493.
- [126] Chang, R. P. H.; Chang, C. C.; Darack, S., *Journal of Vacuum Science and Technology* **1982**, 20 (1), 45–50.
- [127] Radtke, M.; Nelz, R.; Slablab, A.; Neu, E., *Micromachines* **2019**, 10 (11).
- [128] Radtke, M.; Render, L.; Nelz, R.; Neu, E., *Opt. Mater. Express* **2019**, 9 (12), 4716.
- [129] Martin, P. M., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, 3. Auflage, Elsevier William Andrew, **2010**.
- [130] Mattox, D. M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, 2. Auflage, Elsevier William Andrew, **2010**.
- [131] Diener electronic GmbH + Co. KG, Parylene: *Die Eigenschaften von Parylene*,
<https://www.plasma.com/parylene-technologie/> (aufgerufen am 02.06.2023).

- [132] Licari, J. J., *Coating materials for electronic applications: Polymers, processes, reliability, testing*, Noyes Publ./Andrew, Norwich (NY), **2003**.
- [133] SCS Germany GmbH, *Eigenschaften von SCS-Parylene*, <https://scscoatings.com/de/parylene-coatings/parylene-properties/> (aufgerufen am 02.06.2023).
- [134] Preuß, R., *Verfahren und Anlagenprototyp zur Herstellung dünnwandiger Hohlzylinder aus Silikonelastomer mit integrierten Fluidkammern und -kanälen*, Dissertation, Technische Universität Illmenau, Illmenau, **2010**.
- [135] Diener electronic GmbH + Co. KG, *Parylene-Anlagen: Parylene Systems*, https://www.plasma.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Parylene/Parylene-Anlagen_01.pdf (aufgerufen am 02.06.2023).
- [136] Dauben, H. J.; Wilson, J. D.; Laity, J. L., *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90 (3), 811–813.
- [137] Lide, D. R. *et al.*, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, Chemical Rubber Company, 90. Auflage, CRC Press, Boca Raton, **2009**, S. 9-58.
- [138] Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112 (14), 5525–5534.
- [139] Wheeler, S. E.; Bloom, J. W. G., *The journal of physical chemistry* **2014**, 118 (32), 6133–6147.
- [140] Yasuda, H., *Journal of Membrane Science* **1984**, 18, 273–284.
- [141] Golda-Cepa, M.; Chorylek, A.; Chytrosz, P.; Brzychczy-Wloch, M.; Jaworska, J.; Kasperczyk, J.; Hakkarainen, M.; Engvall, K.; Kotarba, A., *ACS applied materials & interfaces* **2016**, 8 (34), 22093–22105.
- [142] SCS Germany GmbH, *Beschichtungen von SCS für den medizinischen Bereich: Schutz für lebenswichtige Geräte*, **2023**.
- [143] Mokni, M.; Kahouli, A.; Sylvestre, A.; Jomni, F.; Garden, J.-L.; Andre, E.; Giroud, E.; Mareau, V., *IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)* **2016**; 951–954.

- [144] Neufingerl, F., *Chemie 1 – Allgemeine und anorganische Chemie*, Westermann Jugend & Volk, Wien **2006**, S. 47.
- [145] *Eintrag zu Teflon in der GESTIS-Stoffdatenbank*,
<https://gestis.dguv.de/data?name=531331> (aufgerufen am 04.06.2023).
- [146] Winter, M., *Copper - ^{29}Cu : the essentials*, <https://www.webelements.com/copper/>
(aufgerufen am 04.06.2023).
- [147] Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, *Standard Atomic Weights*,
<https://www.ciaaw.org/atomic-weights.htm> (aufgerufen am 04.06.2023).
- [148] Princeton University, *Copper, Cu*,
<https://www.princeton.edu/~maelabs/mae324/glos324/copper.htm#:~:text=Copper%20Cu&text=The%20electronic%20configuration%20of%20copper,atomic%20radius%20of%200.128%20nm.> (aufgerufen am 04.06.2023).
- [149] Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, 68 (3), 441–451.
- [150] Greenwood, N. N., *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1988**, S. 1509.
- [151] Winter, M., *Copper - ^{29}Cu : physical properties*,
<https://www.webelements.com/copper/physics.html> (aufgerufen am 04.06.2023).
- [152] Kramida, A.; Ralchenko, Y., *NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78* **1999**.
- [153] Deutsches Kupferinstitut, *Kupfer: Physikalische, mechanische, chemische und physiologische Eigenschaften*,
<https://kupfer.de/kupferwerkstoffe/kupfer/eigenschaften/#Physi> (aufgerufen am 05.06.2023).
- [154] National Bureau of Standards, *Circular of the Bureau of Standards no. 31, 3rd edition: copper wire tables*, Washington Government Printing Office **1914**.
- [155] Weast, R. C., *CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 53. Auflage, CRC Pr, Boca Raton **1972**, S. E-129 – E-145.

- [156] Asklepios Kliniken GmbH & Co. KG, *Kupfer gegen Keime: Asklepios Klinikum Harburg sorgt für mehr Patientensicherheit: 600 massive Kupfer-Türkliniken als Infektionsprävention im Einsatz. Größtes Projekt dieser Art in Europa und USA. Das Ziel: Keimreduktion um zwei Drittel*, Zeitschriftenartikel **2014**.
- [157] University of Cambridge, *About Conductivity*,
<https://www.lehigh.edu/~amb4/wbi/kwardlow/conductivity.htm#:~:text=Silver%20has%20the%20highest%20electrical,97%20and%20gold%20at%2076>. (aufgerufen am 08.06.2023).
- [158] *Kupferpreis*, <https://www.finanzen.net/rohstoffe/kupferpreis> (aufgerufen am 28.06.2023).
- [159] *Silberpreis*, <https://www.finanzen.net/rohstoffe/silberpreis> (aufgerufen am 28.06.2023).
- [160] Boeré, R. T., *Crystals* **2023**, 13 (2), 293.
- [161] Hoinkis, J., *Chemie für Ingenieure*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 162.
- [162] Buchwald, V. F., *Iron and steel in ancient times; Historisk-filosofiske skrifter*, Band 29, Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Kopenhagen, **2005**, S. 72.
- [163] Neukirchen, F., *Von der Kupfersteinzeit zu den Seltenen Erden: Eine kurze Geschichte der Metalle*, Springer Spektrum, Berlin-Heidelberg, **2016**, S. 65.
- [164] Harris, D. C., *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, 8. Auflage, Springer Spektrum, Berlin-Heidelberg, **2014**, S. 909.
- [165] Haynes, W. M., *CRC Handbook of chemistry and physics*, 97. Auflage, CRC Press, Boca Raton, **2017**, S. 5-79.
- [166] Mortimer, C. E.; Müller, U., *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 10. überarb. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2010**, S.26.
- [167] Ghosh, S.; Hawtof, R.; Rumbach, P.; Go, D. B.; Akolkar, R.; Sankaran, R. M., *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (13), D818-D824.
- [168] Lee, S. W.; Janyasupab, M.; Liu, C.-C.; Sankaran, R. M., *Catalysis Today* **2013**, 211, 137–142.

- [169] Vos, C. de; Baneton, J.; Witzke, M.; Dille, J.; Godet, S.; Gordon, M. J.; Sankaran, R. M.; Reniers, F., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50* (10), 105206.
- [170] Andersen, T.; Haugen, H. K.; Hotop, H., *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1999**, *28* (6), 1511–1533.
- [171] Bilodeau, R. C.; Scheer, M.; Haugen, H. K., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1998**, *31* (17), 3885–3891.
- [172] Chen, X.; Luo, Z.; Li, J.; Ning, C., *Scientific reports* **2016**, *6*, 24996.
- [173] Lykke, K. R.; Murray, K. K.; Lineberger, W. C., *Atomic, molecular, and optical physics* **1991**, *43* (11), 6104–6107.
- [174] Breslyn, W., *Electron Configuration for Iron (Fe, Fe²⁺, Fe³⁺)*, <https://terpconnect.umd.edu/~wbreslyn/chemistry/electron-configurations/configurationIron-Fe.html> (aufgerufen am 08.06.2023).
- [175] Cotton, S. A., *Journal of Coordination Chemistry* **2018**, *71* (21), 3415–3443.
- [176] Lind, M. D., *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47* (3), 990–993.
- [177] Srinivasan, B. R.; Shet Venekar, V. M., *Materials Letters* **2022**, *309*, 131455.
- [178] Bellmann, M.; Ochs, C.; Harms, M.; Viöl, W., *Patentschrift: Plasmadiüse*, DE102016209097A **2017**.
- [179] Richardson, H. W., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Copper Compounds*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, **2000**.
- [180] Weber, B.; Betz, R.; Bauer, W.; Schlamp, S., *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637* (1), 102–107.
- [181] Ridpath, I., *A dictionary of astronomy: electron temperature*, 2. Überarbeitete Auflage, Oxford University Press, Oxford, **2012**.
- [182] *Auflistung der Argonspektrallinien in der NIST Spectra Database*, <https://physics.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (aufgerufen am 11.05.2023).
- [183] Förster, S.; Mohr, C.; Viöl, W., *Surface and Coatings Technology* **2005**, *200* (1-4), 827–830.

- [184] Falahat, A.; Ganjovi, A.; Taraz, M.; Ravari, M. N. R.; Shahedi, A., *J. Phys.* **2018**, *90* (2), 27.
- [185] Griem, H. R., *Phys. Rev.* **1963**, *131* (3), 1170–1176.
- [186] Mills, R. L.; Ray, P. C.; Dhandapani, B.; Mayo, R. M.; He, J., *Journal of Applied Physics* **2002**, *92* (12), 7008–7021.
- [187] Gigosos, M. A.; González, M. Á.; Cardeñoso, V., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2003**, *58* (8), 1489–1504.
- [188] Wiese, W. L.; Kelleher, D. E.; Paquette, D. R., *Phys. Rev. A* **1972**, *6* (3), 1132–1153.
- [189] Balmer, J. J., *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie* **1885**, *25* (5), 80–87.
- [190] Fredj, N.; Burleigh, T. D., *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (4), C104-C110.
- [191] Biesinger, M. C., *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49* (13), 1325–1334.
- [192] Mansour, A. N., *Surface Science Spectra* **1994**, *3* (3), 202–210.
- [193] Parmigiani, F.; Sangaletti, L., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1994**, *66* (3-4), 223–239.
- [194] Speckmann, H. D.; Haupt, S.; Strehblow, H.-H., *Surf. Interface Anal.* **1988**, *11*, 148–155.
- [195] Foster Chemicals, *Walzöle*, <https://foster-chemicals.de/detail/walzoele/> (aufgerufen am 30.06.2023).
- [196] Kawai, J.; Adachi, H.; Kitajima, Y.; Maeda, K.; Hayakawa, S.; Gohshi, Y., *Anal. Sci.* **1997**, *13* (5), 797–801.
- [197] Mortimer, C. E.; Müller, U., *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2020**, S. 688.
- [198] Sabat, K. C.; Paramguru, R. K.; Pradhan, S.; Mishra, B. K., *Plasma Chem Plasma Process* **2015**, *35* (2), 387–399.
- [199] Nefedov, V. I.; Zhumadilov, A. K.; Konitova T.Y., *J. Struct. Chem. USSR* **1977**, *18*, 692.
- [200] Leschewski, K., *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1939**, *72* (9), 1763–1766.

Literaturverzeichnis

- [201] *Eintrag zu Eisen(II)-sulfat in der GESTIS-Stoffdatenbank,*
<https://gestis.dguv.de/data?name=004450> (aufgerufen am 14.06.2023).
- [202] *Eintrag zu Ferrohexasulfid im Mineralienatlas,*
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&mineral=Ferohexahydrit> (aufgerufen am 14.06.2023).
- [203] *Eintrag zu Melanterit im Mineralienatlas,*
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Melanterit>
(aufgerufen am 14.06.2023).
- [204] *Eintrag zu Rozenit im Mineralienatlas,*
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Rozenit>
(aufgerufen am 14.06.2023).
- [205] *Eintrag zu Siderotil im Mineralienatlas,*
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Siderotil>
(aufgerufen am 14.06.2023).
- [206] *Eintrag zu Szomolnokit im Mineralienatlas,*
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Szomolnokit>
(aufgerufen am 14.06.2023).
- [207] *Eintrag zu Kupfer(I)-oxid in der GESTIS-Stoffdatenbank,*
<https://gestis.dguv.de/data?name=004790> (aufgerufen am 14.06.2023).
- [208] *Eintrag zu Kupfer(II)-oxid in der GESTIS-Stoffdatenbank,*
<https://gestis.dguv.de/data?name=001990> (aufgerufen am 14.06.2023).
- [209] *Eintrag zu Clinoatacamite in Mindat,* <https://www.mindat.org/min-1065.html>
(aufgerufen am 15.06.2023).
- [210] *Eintrag zu Nantokite in Mindat,* <https://www.mindat.org/min-2840.html> (aufgerufen am 15.06.2023).
- [211] Deutsches Institut für Normung, *DIN 5031-7:1984-01: Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik: Benennung der Wellenlängenbereiche*; Beuth Verlag, Berlin, **1984**.
- [212] Farkas, L., *Zeitschr. f. physik. Chemie* **1927**,125, 236.

- [213] Volmer, M.; Weber, A., *Z. Phys. Chem.* **1926**,119, 227.
- [214] *Eintrag zu Oxidschicht im Architekturlexikon*,
[https://www.architektur-lexikon.de/cms/lexikon/48-lexikon-o/443-oxidschicht.html#:~:text=Die%20Oxidschicht%20ist%20die%20an,Witterungseinflüssen%2C%20Ozon%20und%20chemischen%20Einwirkungen.](https://www.architektur-lexikon.de/cms/lexikon/48-lexikon-o/443-oxidschicht.html#:~:text=Die%20Oxidschicht%20ist%20die%20an,Witterungseinfl%C3%9Cen%20Ozon%20und%20chemischen%20Einwirkungen.) (aufgerufen am 16.06.2023).
- [215] Stierle, A.; Zabel, H., *Spektrum der Wissenschaft*, **1996**, 96.
- [216] Beer, A., *Annalen der Physik und Chemie* **1852**, 86, 78–88.
- [217] Pedrotti, F. L., *Optik für Ingenieure: Grundlagen*, 3. bearb. und aktualisierte Aufl. Springer, Berlin-Heidelberg, **2005**, S. 602-611.
- [218] Vasquez, R. P., *Surface Science Spectra* **1993**, 2 (2), 138–143.
- [219] Vasquez, R. P., *Surface Science Spectra* **1993**, 2 (2), 160–164.
- [220] Hoeppe, U., *Tabelle F: Standardenthalpien und Standardentropien*,
https://homepages-fb.thm.de/hoeppe/Tabellen_PC/F_Standardenthalpien_entropien.pdf (aufgerufen am 18.06.2023).
- [221] *Eintrag zu Methanol in der GESTIS-Stoffdatenbank*,
<https://gestis.dguv.de/data?name=011240> (aufgerufen am 14.06.2023).
- [222] <https://de.defelsko.com/positest-at> (aufgerufen am 02.07.2023).
- [223] Friedrich, J., *Plasmachemische Polymer-Oberflächenmodifizierung für haftfeste Metall-Polymer-Verbunde*, http://www1.physik.uni-greifswald.de/archiv/muehlleithen/2006/friedrich_muehlleithen_06.pdf (aufgerufen am 15.06.2023)
- [224] Weber, M.; Scheglov, A.; Dörries, W.; Meyer, J. B.; Viöl, W., *Materials* **2023**, 16 (8), 3221–3238.
- [225] Jnido, G.; Ohms, G.; Viöl, W., *Coatings* **2020**, 10 (2), 184.
- [226] Jnido, G.; Ohms, G.; Viöl, W., *Coatings* **2021**, 11 (2), 183.

Anhang

Abbildungen der OES-Spektren für verschiedene Leistungsdichten:

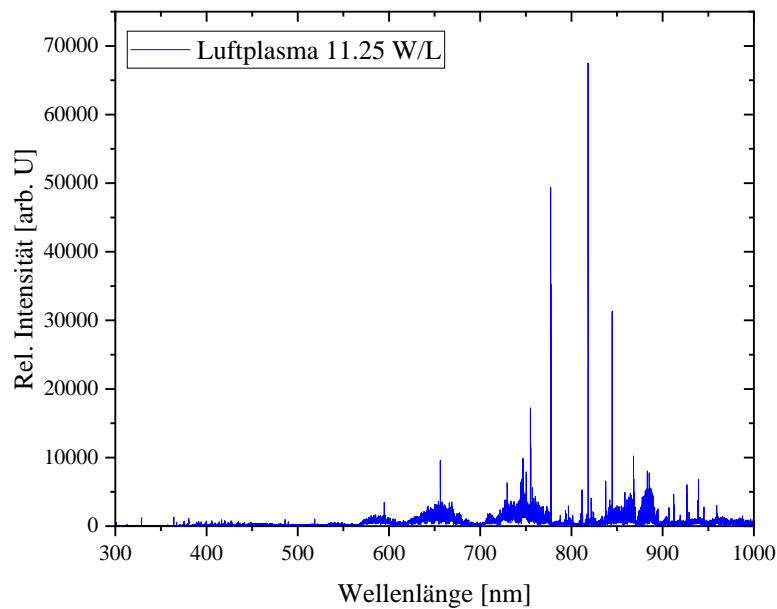


Abbildung A-1: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurde bei einer Leistungsdichte von 11.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

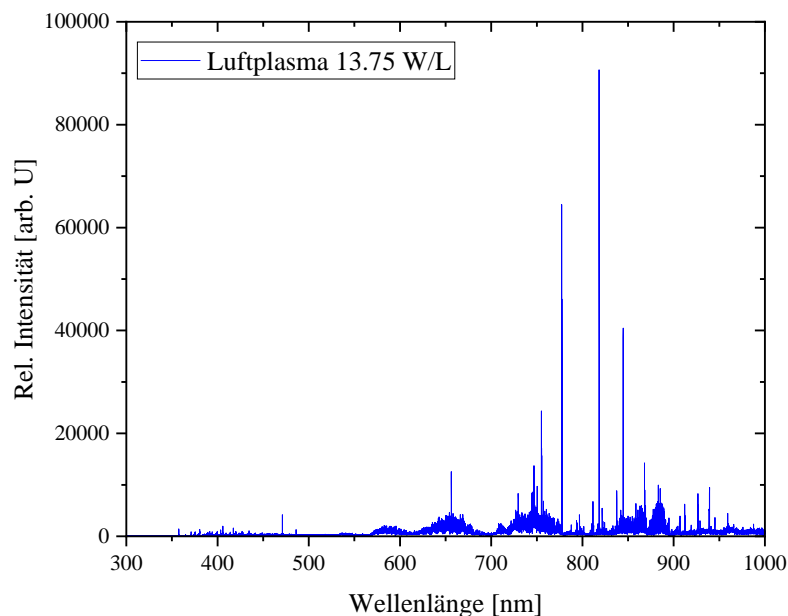


Abbildung A-2: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurde bei einer Leistungsdichte von 13.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

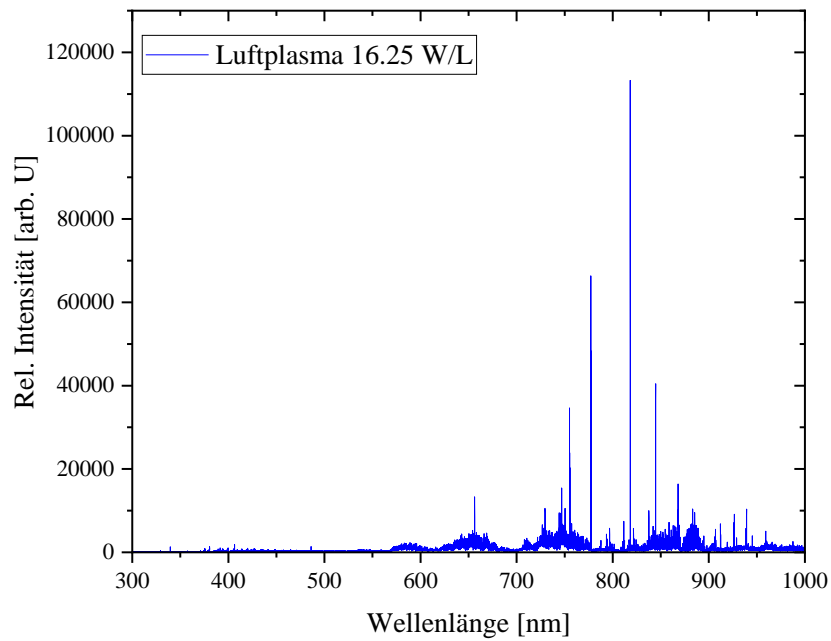


Abbildung A-3: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 16.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

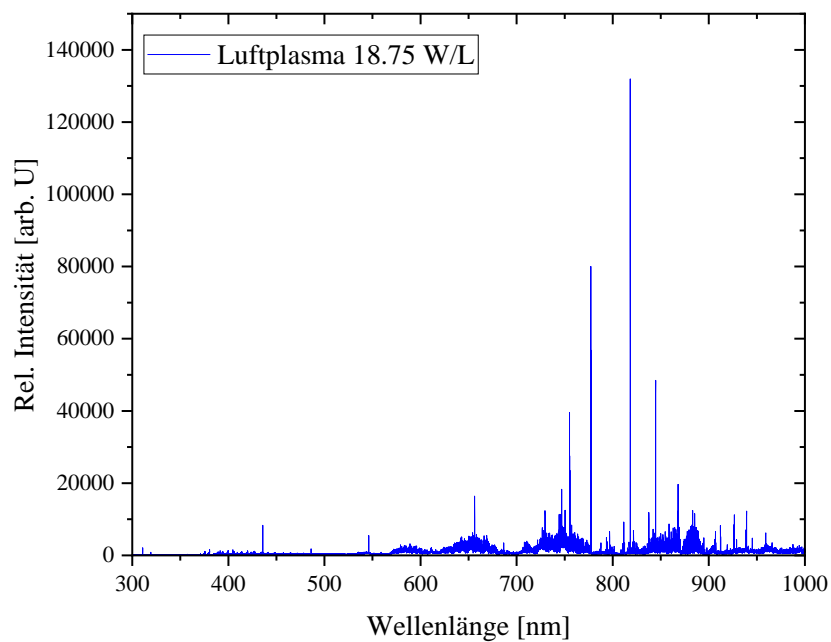


Abbildung A-4: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 18.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

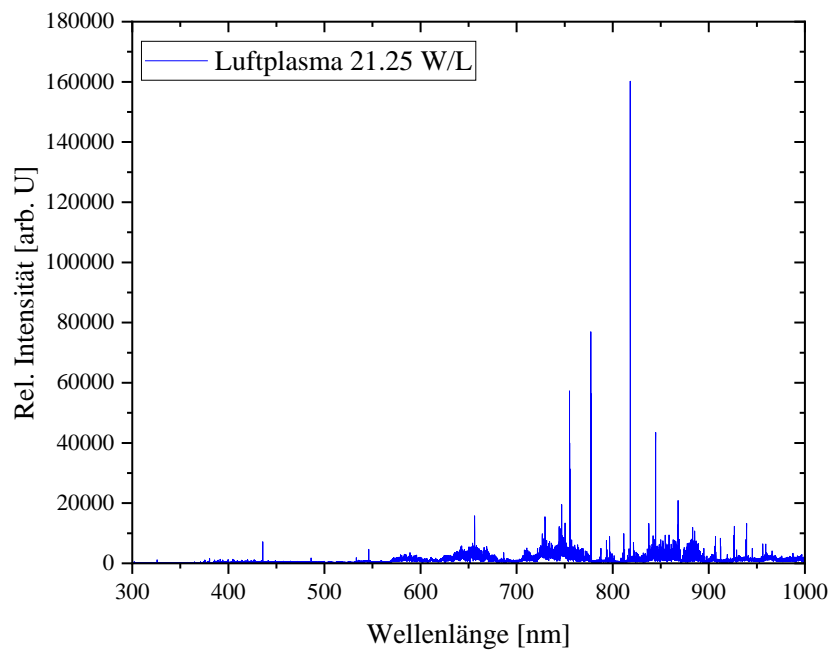


Abbildung A-5: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Umgebungsluft als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 21.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

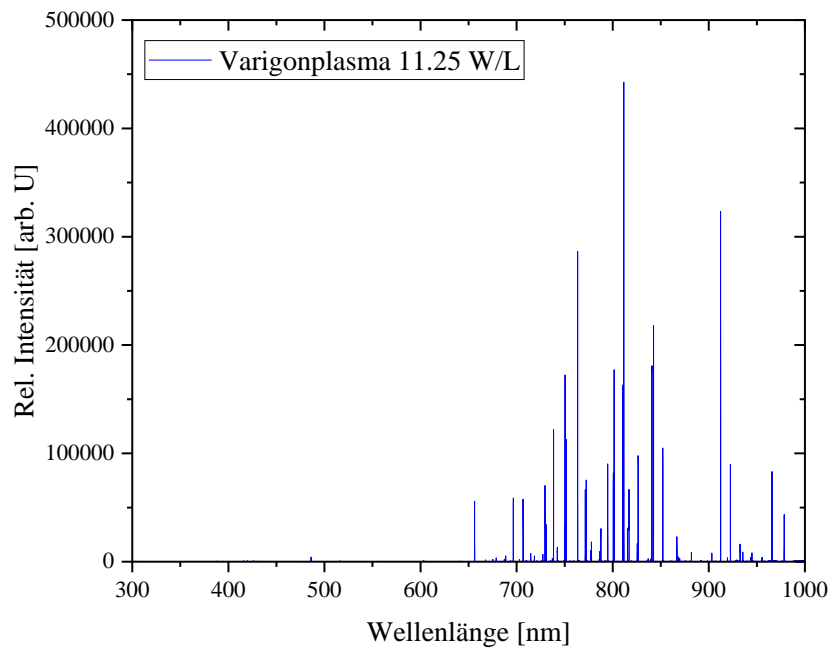


Abbildung A-6: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 11.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

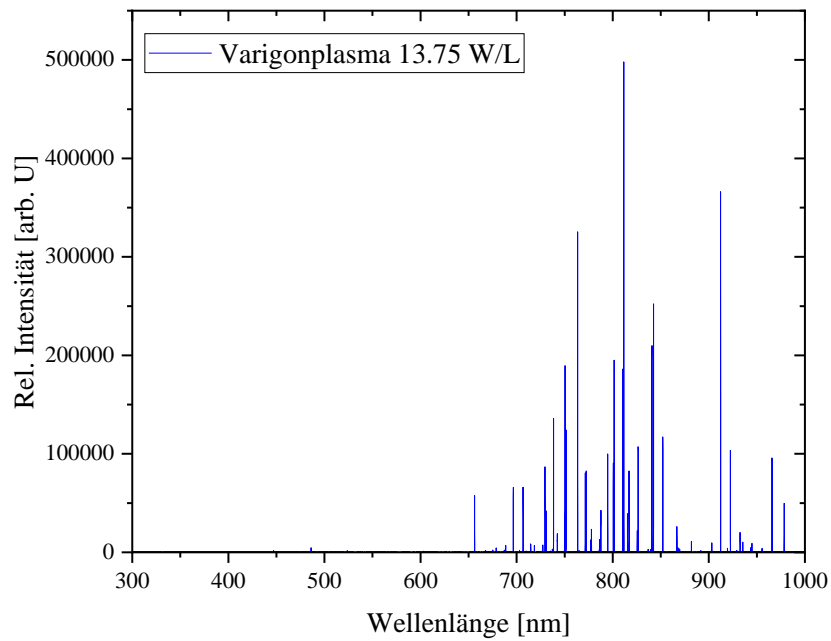


Abbildung A-7: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 13.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

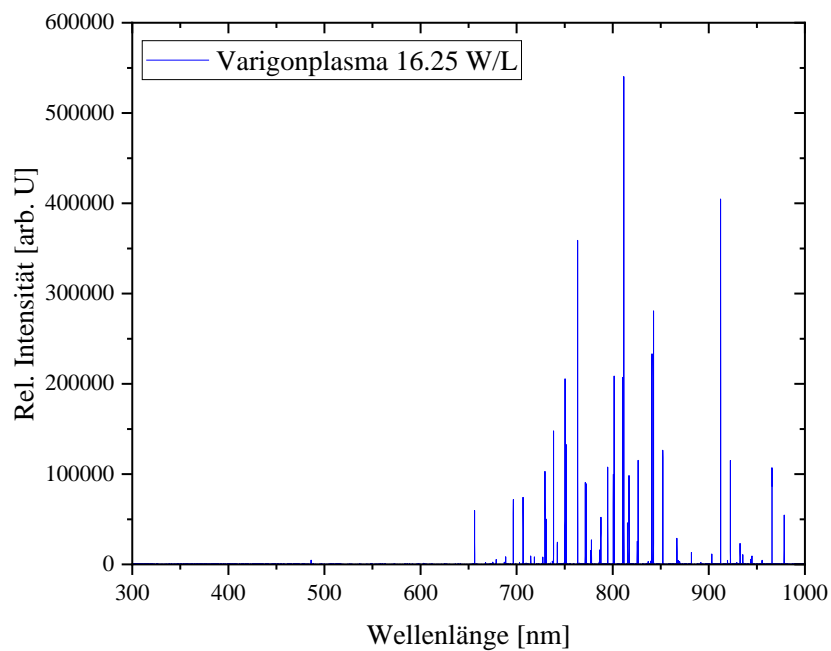


Abbildung A-8: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 16.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

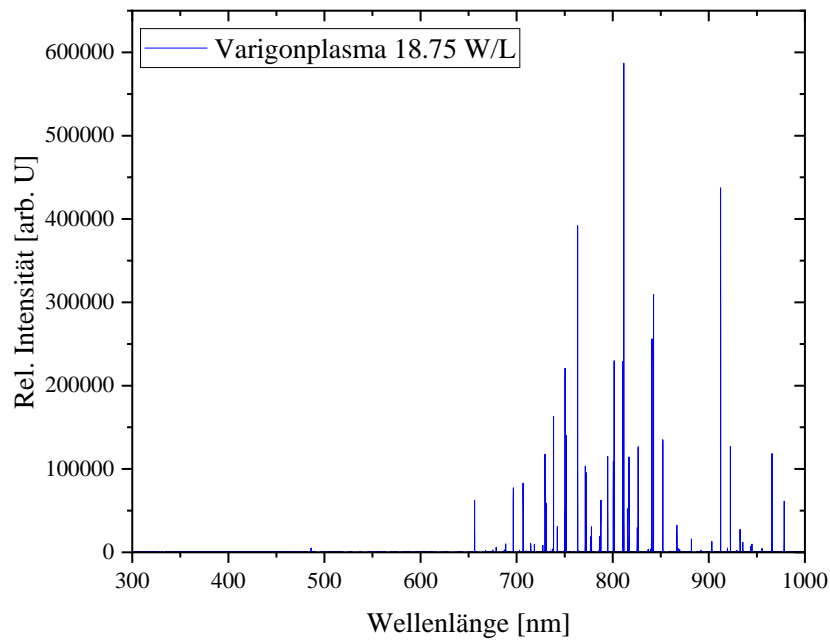


Abbildung A-9: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 18.75 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

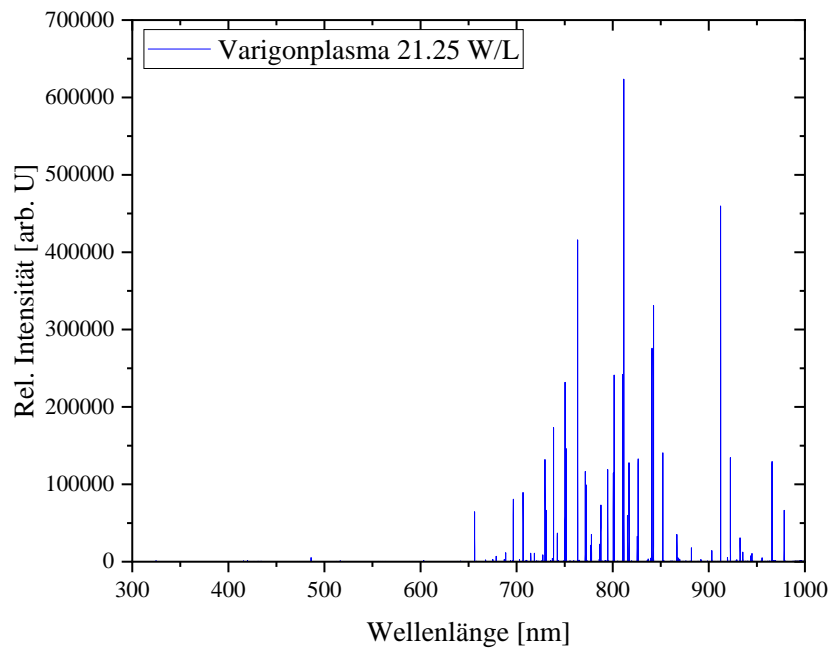


Abbildung A-10: OES-Spektrum des Niederdruck-Mikrowellenplasmas mit Varigon als Prozessgas. Das Spektrum wurden bei einer Leistungsdichte von 21.25 W/L und in einem Wellenlängenbereich von 300-1000 nm aufgenommen.

Zusammenfassung der erhaltenen elektronischen Anregungstemperaturen und Elektronendichten:

Anhang

Tabelle A-1: Zusammenfassung der durch optische Emissionsspektroskopiemessungen erhaltenen Anregstemperaturen (T_{exc}) und Elektronendichten (n_e) aus dem Varigonplasma.

Leistung	T_{exc}	$n_e (H_\alpha)$	$n_e (H_\beta)$
350 W (Varigonpl.)	0.75 ± 0.08 eV	$9.31 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³	$1.83 \cdot 10^{13}$ cm ⁻³
450 W (Varigonpl.)	0.75 ± 0.08 eV	$7.98 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³	$1.48 \cdot 10^{13}$ cm ⁻³
550 W (Varigonpl.)	0.77 ± 0.08 eV	$7.98 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³	$9.74 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³
650 W (Varigonpl.)	0.76 ± 0.09 eV	$9.31 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³	$7.84 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³
750 W (Varigonpl.)	0.79 ± 0.13 eV	$9.31 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³	$1.48 \cdot 10^{13}$ cm ⁻³
850 W (Varigonpl.)	0.79 ± 0.14 eV	$9.31 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³	$1.27 \cdot 10^{13}$ cm ⁻³

XPS-Spektrum der im Niederdruck mit einem Mikrowellen-Varigonplasma behandelten Kupfernitratproben:

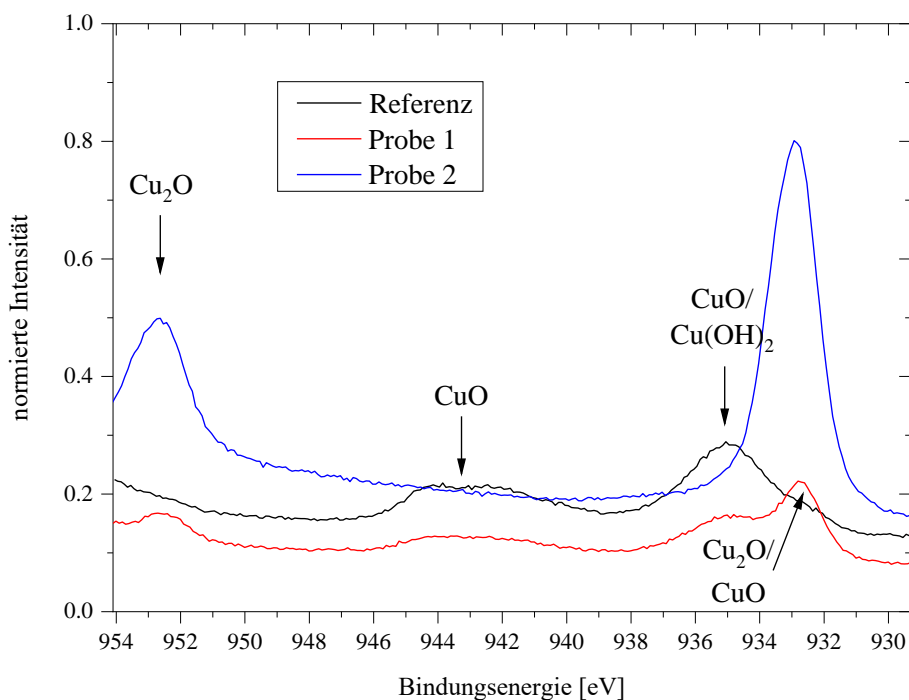


Abbildung A-11: Aus XPS-Messungen erhaltene Cu 2p_{3/2}-Detailspektren von einigen Kupfernitratpatinaprobe. Die Proben 1 (roter Graph) und 2 (blauer Graph) wurden mit einem wasserstoffhaltigen Varigonplasma im Niederdruck zu Reduktionszwecken behandelt und zeigen im Vergleich zur unbehandelten Referenz einen höheren Kupferanteil.

Mikroskopbilder von Kupfer(II)-chloridkristallen nach 30 Minuten Niederdruck-Varigonplasma:

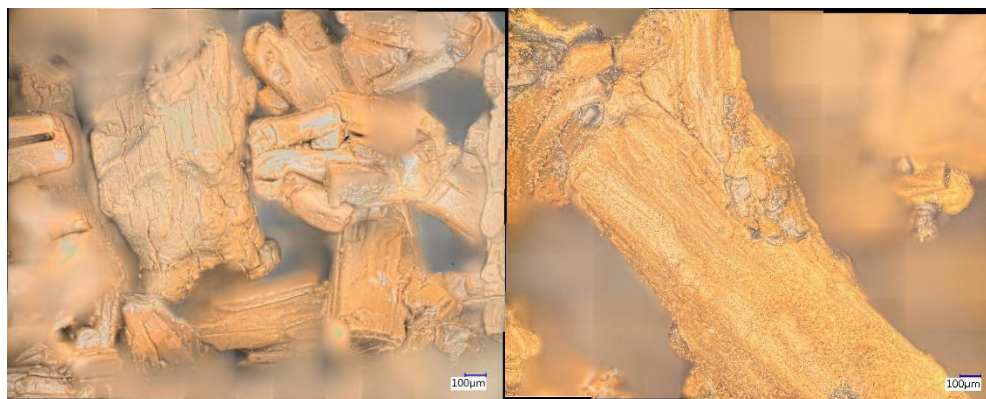


Abbildung A-12: CuCl₂-Kristalle nach einer 30-minütigen Varigonplasmabehandlung im Niederdruck. Während bei einer einstündigen Behandlung vermehrt graue Stellen auf den Kristalloberflächen erschienen, geschah hier lediglich eine Verfärbung ins rot-bräunliche, was auf eine verminderte Reduktionsleistung schließen lässt.

Mikroskopbilder der Metallsalzsichten



Abbildung A-13: Mikroskopbilderserie der aus einer 0.012 M Lösung aufgetragenen FeCl_3 -Schichten auf einem Glasobjektträger vor (linke Spalte) und nach einer Varigonplasmabehandlung (rechte Spalte). Hierbei wird die Schicht vom Objektträgerrand (obere Reihe) zur Objektträgermitte (untere Reihe) betrachtet. Es fällt auf, dass die Plasmabehandlung eine signifikante Farbänderung in einigen Schichtbestandteilen hervorrief und dass die meisten und größten kristallinen Strukturen vermehrt am Rand existieren, welche zur Mitte hin kleiner und seltener werden.

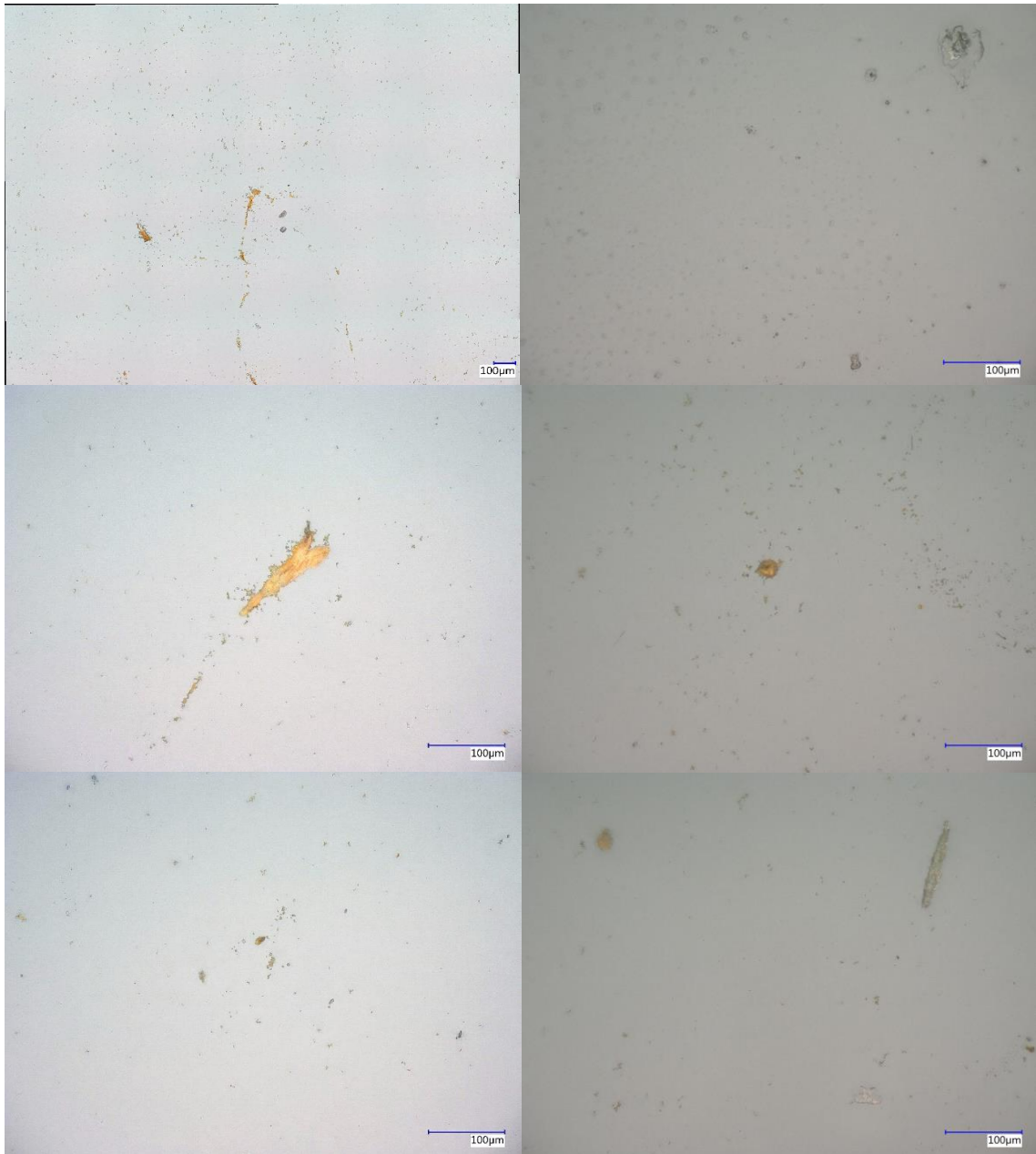


Abbildung A-14: Mikroskopbilderserie der aus einer 0.006 M Lösung aufgetragenen FeSO_4 -Schichten auf einem Glasobjektträger vor (linke Spalte) und nach einer Varignonplasmabehandlung (rechte Spalte). Hierbei wird die Schicht vom Objektträgerrand (obere Reihe) zur Objektträgermitte (untere Reihe) betrachtet. Es fällt auf, dass die Plasmabehandlung eine signifikante Farbänderung in einigen Schichtbestandteilen hervorrief und dass die meisten und größten kristallinen Strukturen vermehrt zwischen Rand und Mitte existieren.

Infrarotspektren der Metallsalzsichten nach einem Varigon-Mikrowellenplasma:

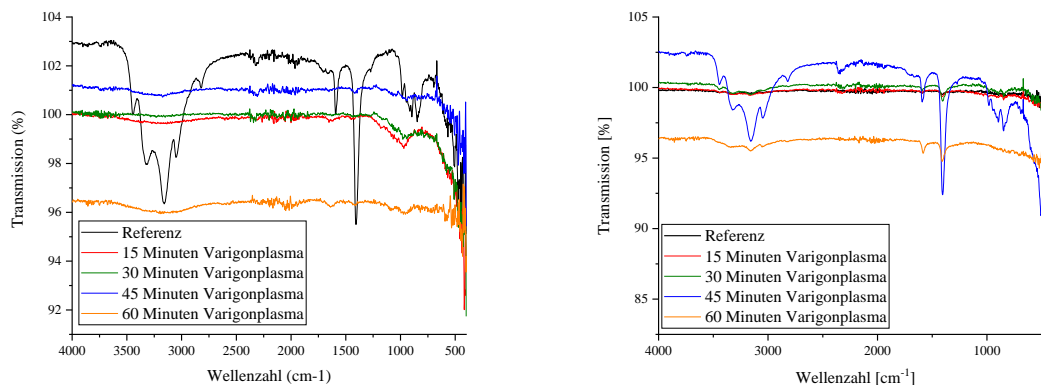


Abbildung A-15: Darstellungen der ATR-FTIR-Spektren von FeSO₄-Dünnschichten (linkes Bild) und CuCl₂-Dünnschichten (rechtes Bild). In beiden Bildern ist eine Gegenüberstellung von einer unbehandelten Salzsichtreferenz (schwarz) mit 15 (rot), 30 (grün), 45 (blau) und 60 Minuten (orange) plasmabehandelten Proben abgebildet. Das Prozessgas war hierbei Varigon und die Eingangsleistung betrug 850 W. Aus den Infrarotspektren ist erkennbar, dass durch die geringe Schichtdicke die meisten Spektren kaum aus dem Rauschen erkennbar sind und dadurch keine Aussage über einen plasmainduzierten Effekt getroffen werden kann. Die CuCl₂-Referenzprobensignale sind ebenfalls nicht vom Rauschen unterscheidbar und fallen mit der Messung nach einer 60-minütigen Varigonplasmabehandlung im Spektrum zusammen. Des Weiteren ist erkennbar, dass bei einigen Proben auch deutliche Signale von H₂O vorhanden sind. Dies lässt den Schluss zu, dass die Trocknung im Niederdruck lediglich bei den äußeren Bereichen der Metallsalzsichten erfolgreich war, wogegen noch Wasserrückstände in den inneren Schichtbereichen (z.B. Kristallwasser) vorhanden waren.

Ergebnisse der Peakzerlegung von den CuCl₂-Reduktionsversuchen:

Tabelle A-2: Gegenüberstellung des Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Anteils in Atomprozent nach einer Detailanalyse der Kupfersignale in Form einer Peakzerlegung. Es kann erkannt werden, dass mit ansteigender Behandlungszeit im Varigonplasma der Kupfer(II)-Anteil kontinuierlich abnimmt, während der Kupfer(I)-Anteil gleichermaßen zunimmt.

	Cu(I) [at.%]	Cu(II) [at.%]
Referenz	22.9	77.1
15 Minuten Varigonpl.	31.8	68.2
30 Minuten Varigonpl.	35.3	64.7
45 Minuten Varigonpl.	58.6	41.5
60 Minuten Varigonpl.	69.4	30.6

XPS-Spektren der *Disc-Jet*-Reduktionsversuche:

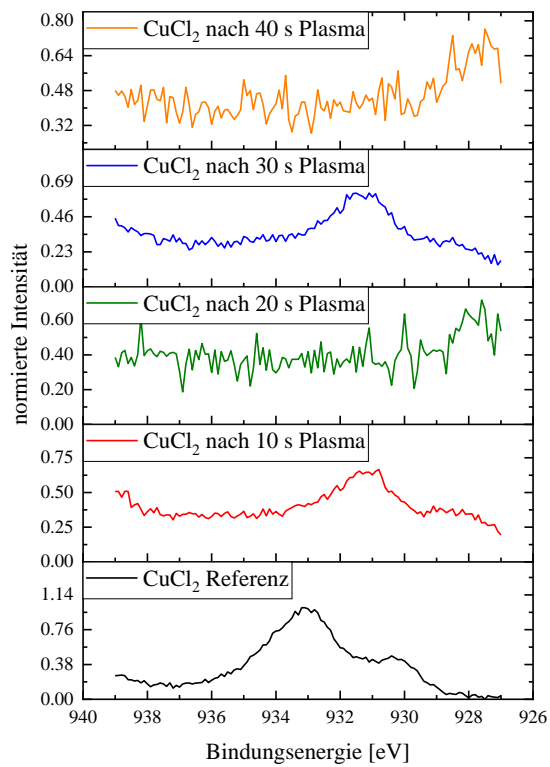


Abbildung A-16: Cu-2p₃ Signale aus der XPS-Analyse von CuCl₂-Schichten nach 15 (rot), 30 (grün), 45 (blau) und 60 Minuten (orange) Varigonplasmabehandlung im Atmosphärendruck bei einer Leistungsdichte von 88.86 kW/L verglichen mit einer unbehandelten Referenz (schwarz).

Anhang

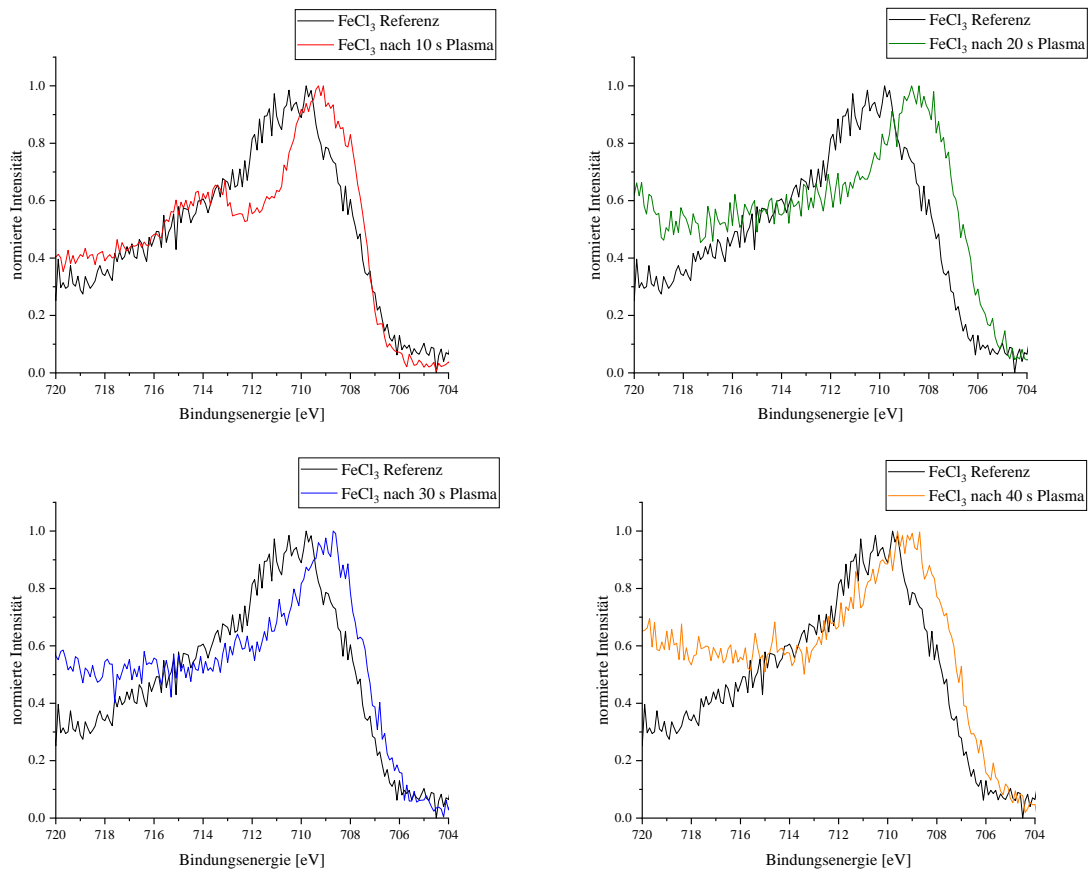


Abbildung A-17: Darstellung der jeweiligen Fe 2p₃-Signale von FeCl₃-Schichten nach 15 (rot), 30 (grün), 45 (blau), und 60 Minuten (orange) Varigonplasmabehandlung (88.86 kW/L) im Atmosphärendruck verglichen mit einer unbehandelten FeCl₃-Referenz (schwarz).

Anhang

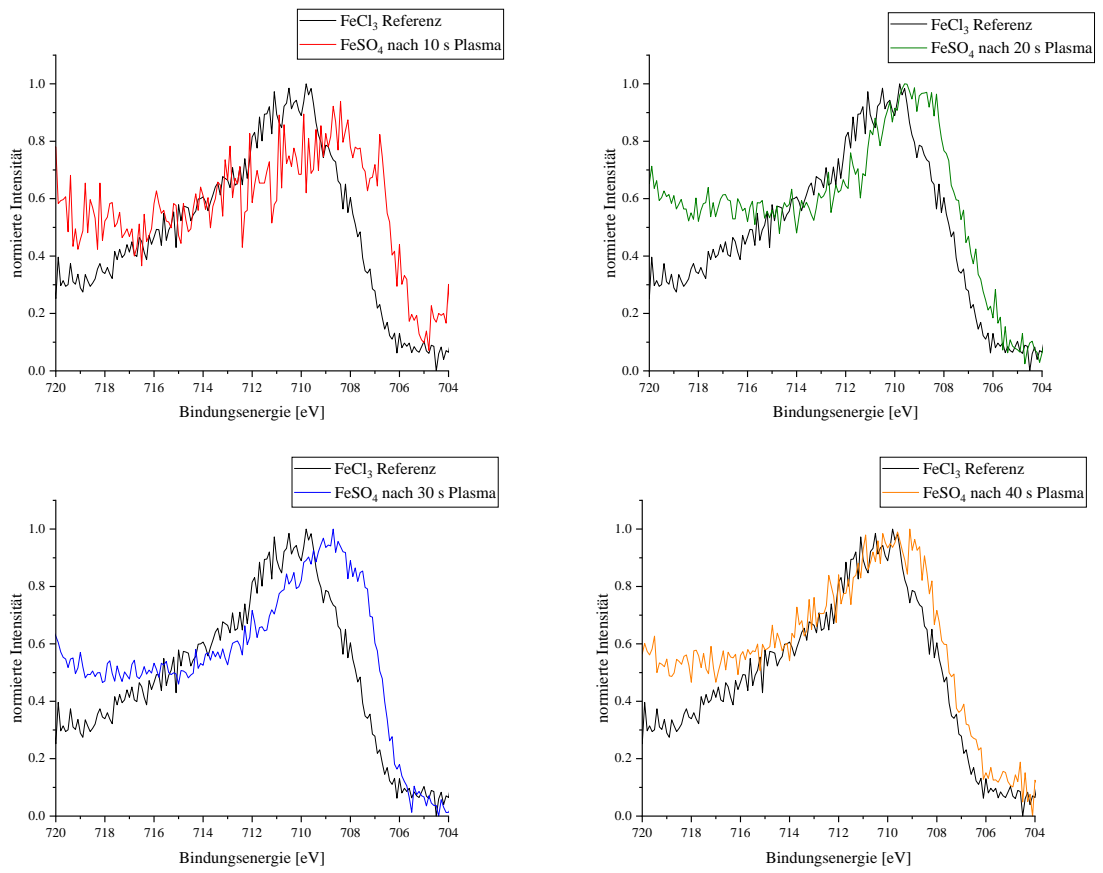


Abbildung A-18: Darstellung der jeweiligen Fe 2p₃-Signale von FeSO₄-Schichten nach 15 (rot), 30 (grün), 45 (blau), und 60 Minuten (orange) Varigonplasmabehandlung (88.86 kW/L) im Atmosphärendruck verglichen mit einer unbehandelten FeCl₃-Referenz (schwarz).

Schichtdicken der *Parylene C*-Schichten:**Tabelle A-3:** Darstellung der ellipsometrisch ermittelten *Parylene C*-Schichtdicken.

$m(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2)$	$d(\text{Parylenschicht})$
10.050 g	4.579 μm
10.050 g	4.716 μm
10.050 g	4.687 μm
10.050 g	4.715 μm

Tabelle A-4: Darstellung der über Weißlichtreflektometrie ermittelten *Parylene C*-Schichtdicken.

$m(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2)$	$d(\text{Parylenschicht})$
9.987 g	5.739 μm
9.914 g	5.825 μm
9.997 g	6.304 μm
10.090 g	5.742 μm

Positestergebnisse der mit *Parylene C* beschichteten Glasobjektträger:**Tabelle A-5:** Darstellung der Ergebnisse des *Positest*-Verfahrens zur Bestimmung der orthogonalen Abzugskraft. Es fällt auf, dass die Plasmabehandlung kaum Einfluss auf die Kraft zur vollständigen Ablösung der *Parylenschichten* hat und somit die Ergebnisse in ungefähr derselben Größenordnung liegen.

	Abzugkraft ohne Plasma- vorbehandlung	Abzugkraft mit Plasma- vorbehandlung
Probe 1	4191 N	4370 N
Probe 2	4225 N	4391 N
Probe 3	4252 N	4405 N
Probe 4	4275 N	4507 N
Probe 5	4346 N	4520 N
Probe 6	4338 N	4540 N
Probe 7	4337 N	4548 N
Probe 8	4357 N	4564 N

Gemessene Rauheiten der Schichtsysteme:**Tabelle A-6:** Übersicht der aus den AFM-Messungen ermittelten Rauheitswerte im arithmetischen (R_a) und im quadratischen Mittelwert (R_q).

	CuCl₂	FeCl₃	FeSO₄
R_a (ohne Parylene)	8.04 nm \pm 1.24 nm	4.26 nm \pm 0.90 nm	4.99 nm \pm 1.93 nm
R_a (mit Parylene)	22.01 nm \pm 5.37 nm	20.59 nm \pm 1.59 nm	29.10 nm \pm 3.03 nm
R_q (ohne Parylene)	12.40 nm \pm 2.41 nm	7.23 nm \pm 5.56 nm	7.54 nm \pm 2.23 nm
R_q (mit Parylene)	28.76 nm \pm 3.01 nm	26.70 nm \pm 7.07 nm	38.47 nm \pm 4.05 nm

Positestergebnisse der Multilayerproben:**Tabelle A-7:** Ergebnisse der Positest-Abzugsversuche mit Auflistung der orthogonalen Abzugskräfte. Bei einigen Versuchen geschah eine Zerstörung des Glasobjektträgersubstrates infolge des Abzugtests, was in einem Ergebnis von 400-600 N resultierte.

Probe	CuCl₂	FeCl₃	FeSO₄
Lsg 1 – Typ 1	-	4390 N	-
Lsg 1 – Typ 2	436 N	591 N	535 N
Lsg 1 – Typ 3	4725 N	4726 N	4735 N
Lsg 1 – Typ 4	4763 N	4733 N	4703 N
Lsg 2 – Typ 1	-	609 N	-
Lsg 2 – Typ 2	459 N	496 N	4527 N
Lsg 2 – Typ 3	4460 N	4465 N	4472 N
Lsg 2 – Typ 4	4542 N	4518 N	4512 N

Kontaktwinkeluntersuchung der Metallsalzsichten:

Tabelle A-8: Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen an FeCl₃-Schichten mit Wasser und Diiodmethan als polare (H₂O) und unpolare (CH₂I₂) Prüfflüssigkeiten. Die Kontaktwinkel wurden jeweils nach bestimmten Plasmabehandlungszeiten mit Varigon als Prozessgas ermittelt. Für die Behandlungszeiten von 40 bzw. 50 Minuten war keine aussagekräftige Bestimmung des Kontaktwinkels möglich, da die Wassertropfen augenblicklich zerliefen.

Behandlungszeiten	KW H ₂ O (FeCl ₃)	KW CH ₂ I ₂ (FeCl ₃)
0 min	15.81° ± 2.01°	37.02° ± 1.86°
10 min	20,36° ± 2.05°	42.38° ± 1.79°
20 min	25.60° ± 4.47°	42.32° ± 2.04°
30 min	28.57° ± 9.26°	42.80° ± 3.21°
40 min	-	42.53° ± 0.51°
50 min	-	48.33° ± 3.05°

Tabelle A-9: Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen an FeSO₄-Schichten mit Wasser und Diiodmethan als polare (H₂O) und unpolare (CH₂I₂) Prüfflüssigkeiten. Die Kontaktwinkel wurden jeweils nach bestimmten Plasmabehandlungszeiten mit Varigon als Prozessgas ermittelt.

Behandlungszeiten	KW H ₂ O (FeSO ₄)	KW CH ₂ I ₂ (FeSO ₄)
0 min	61.83° ± 14.46°	41.21° ± 11.80°
10 min	28,76° ± 3.36°	41.22° ± 4.10°
20 min	40.48° ± 10.69°	43.56° ± 2.29°
30 min	12.31° ± 7.43°	43.90° ± 3.94°
40 min	22.23° ± 13.17°	48.18° ± 8.99°
50 min	22.84° ± 13.45°	39.47° ± 5.25°

Tabelle A-10: Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen an CuCl₂-Schichten mit Wasser und Diiodmethan als polare (H₂O) und unpolare (CH₂I₂) Prüfflüssigkeiten. Die Kontaktwinkel wurden jeweils nach bestimmten Plasmabehandlungszeiten mit Varigon als Prozessgas ermittelt.

Behandlungszeiten	KW H ₂ O (CuCl ₂)	KW CH ₂ I ₂ (CuCl ₂)
0 min	48.64° ± 17.66°	54.22° ± 10.21°
10 min	30,43° ± 6.06°	40.26° ± 3.98°
20 min	47.24° ± 2.29°	41.18° ± 2.92°
30 min	45.73° ± 8.82°	44.64° ± 5.24°
40 min	52.08° ± 27.47°	44.70° ± 2.80°
50 min	45.62° ± 20.55°	46.37° ± 7.95°

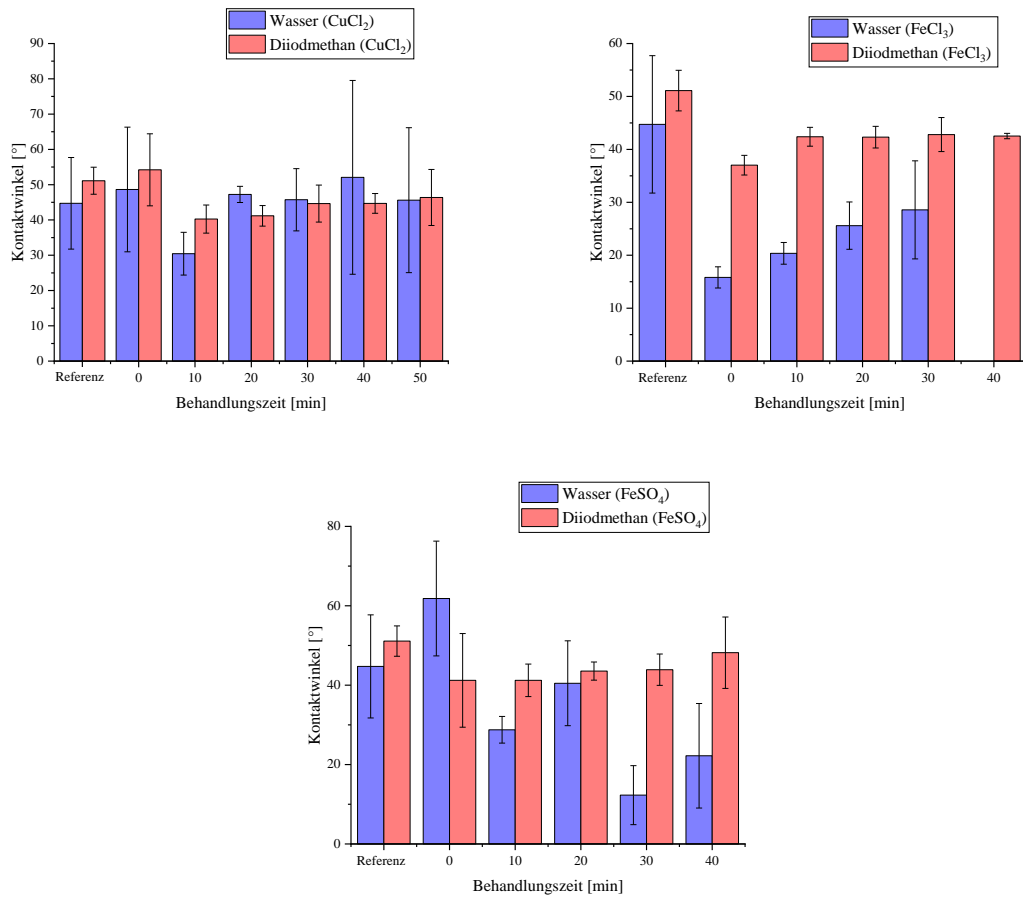


Abbildung A-19: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen auf den Metallsalzsichten mit Glasobjektträgersubstrat vor und nach einer reduktiven Varigonplasmabehandlung im Niederdruck-Mikrowellenplasma (21.25 W/L) verglichen mit einem Glasobjektträger als Referenz. Durch das Anlösen der Metallsalzsicht durch die Analyseflüssigkeiten streuen die Ergebnisse stark.

Luftplasmabehandlung von Glasobjektträgern zur Verbesserung der Benetzbarkeit:

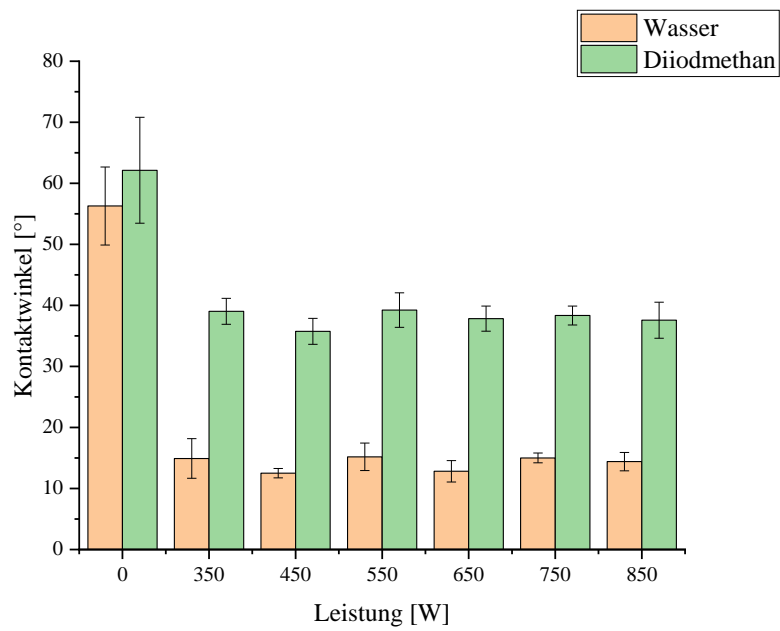


Abbildung A-20: Darstellung der Änderung der Benetzbarkeit von im Atmosphärendruck Luftplasma-behandelten (1 min) Glasobjektträgern bei verschiedenen Eingangsleistungen.

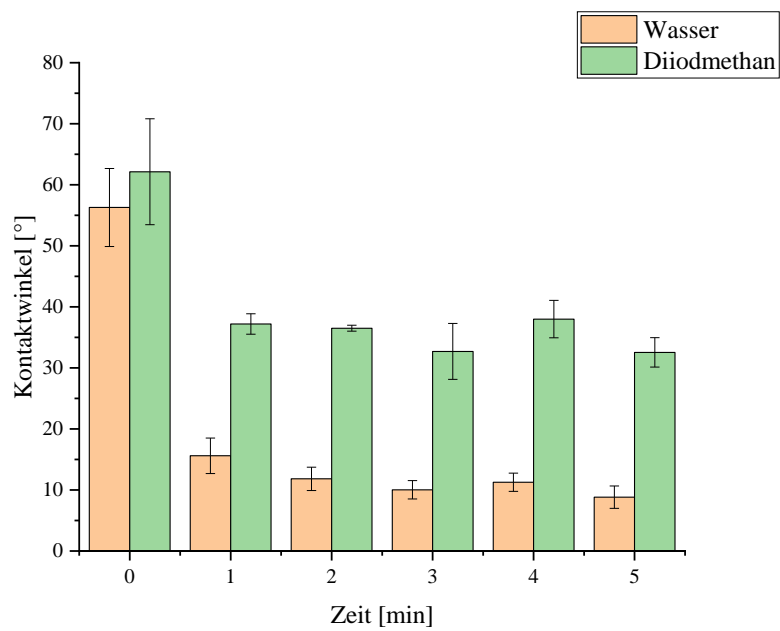


Abbildung A-21: Darstellung der Änderung der Benetzbarkeit von im Atmosphärendruck Luftplasma-behandelten (36.59 kW/L) Glasobjektträgern bei verschiedenen Behandlungszeiten.

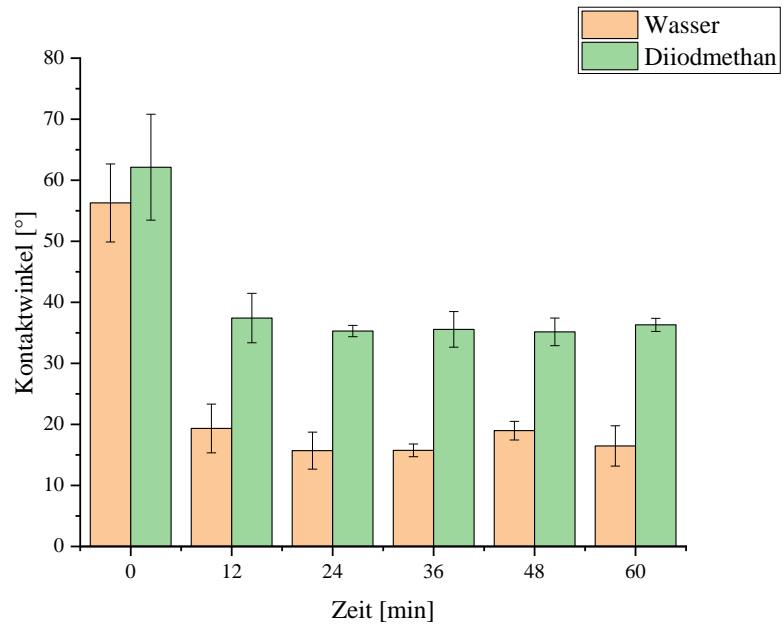


Abbildung A-22: Darstellung der Änderung der Benetzbarkeit von im Niederdruck Mikrowellen-luftplasmabehandelten (8.75 W/L) Glasobjektträgern bei verschiedenen Behandlungszeiten.