

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Technische Chemie

Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

Modifizierung von Poly(dimethylsiloxan) für die Computer-to-Plate Driographie

Vera-Maria Graubner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. S. Weinkauff

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken
2. Priv.-Doz. Dr. Th. Lippert, Eidgenössische Technische
Hochschule Zürich, Schweiz

Die Dissertation wurde am 27.11.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 08.01.2004 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2000 bis November 2003 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken.

Meiner Familie

*Wenn Du glaubst,
alles zu verstehen,
was sich ereignet,
bist Du hoffnungslos verwirrt.*

Walter Mondale

Abkürzungsverzeichnis

Konstanten

Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$
Elementarladung	$e = 1.6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Euler'sche Zahl	$e = 2.718282$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Pi	$\pi = 3.141593$
Planck-Konstante	$h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Ruhemasse des Elektrons	$m = 9.109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Ruhemasse des Neutrons	$m = 1.674954 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Messgrößen

\emptyset	Durchmesser
A	Absorbanz
A	Fläche
b_i	kohärente Streulänge des Atoms i
d	Schichtdicke
d	Piezomodul
$d(F)$	Abtragsrate
DS	Doppelsumme
E	Energie, Energieniveau
E_b	Bindungsenergie
E_{kin}	Kinetische Energie
F	Intensität des Laserpulses
f	Brennweite
F_0	Ablationsschwelle, Zerstörschwelle
f_1, f_2	Bedeckungsgrad der Oberfläche mit den funktionellen Gruppen 1 bzw. 2

f_q	Resonanzfrequenz des Quarzkristalls
$FWHM$	Halbwertsbreite (engl. <i>full width half maximum</i>)
h	Länge des Linienstrahlers
I	Intensität
i	imaginäre Einheit
l	Längenvariable
M	Molmasse
m	Anzahl der Punktstrahler auf dem Linienstrahler
m	Masse
Δm	Massezunahme
M_f	Massedichte des Fremdmaterials
m_f	Masse des Fremdmaterials
N	Frequenzkonstante
n	Zahlendichte der Wiederholungseinheiten im Polymer
n, m	Stützpunkte
$n \cdot b$	Streulängendichte
n_1, n_2	Besetzungszahl des Energieniveaus 1 bzw. 2
n_1, n_2	Brechzahl oder Brechungsindex des Mediums 1 bzw. 2
n_T	Teilchendichte
P	Leistung
P	Polarisation
P_S	Photonenstrom
q	Impulsübertrag, Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche
R	Reflektivität
r	Radius
r_1, r_2	Fresnel'sche Reflexionskoeffizienten
s	Wegstrecke
t	Flugzeit
t	Zeit, Bestrahlzeit, Bestrahlungsdauer
t_L	Lagerzeit
U	Beschleunigungsspannung
V	Volumen
v	Geschwindigkeit
v, w	Zählvariable

Abkürzungsverzeichnis

x	Abstand
x_i	Anzahl der Atome i
z	Schichttiefe
α	Winkel
α_{eff}	effektiver Absorptionskoeffizient
α_g	Grenzwinkel
α_{lin}	linearer Absorptionskoeffizient
γ	Oberflächenspannung, freie Oberflächenenergie
Δ, Ψ	ellipsometrische Winkel
δ	Winkel
δ_s	symmetrische Deformationsschwingung
ε	molarer Absorptionskoeffizient
ϑ	Reflexionswinkel
ϑ_c	kritischer Reflexionswinkel
θ	Winkel
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ρ	Dichte
ρ	Pendelschwingung
σ	Absorptionsquerschnitt
σ	mechanische Spannung
σ	Rauigkeit
τ	Pulslänge
ϕ	Quantenausbeute

Einheiten

$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
μg	Mikrogramm
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer

µmol	Mikromol
A	Ampere
a.u.	beliebige Einheiten (engl. <i>arbitrary units</i>)
Atom-%	Atomprozent
bar	Bar
C	Coulomb
cm	Zentimeter
eV	Elektronenvolt
fm	Femtometer
g	Gramm
Gew.- %	Gewichtsprozent
h	Stunden
Hz	Hertz
J	Joule
kg	Kilogramm
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
kWh	Kilowattstunde
M	Molar
m	Meter
mbar	Millibar
MHz	Megahertz
min	Minute
mJ	Millijoule
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mN	Millinewton
ng	Nanogramm
nm	Nanometer
ns	Nanosekunden
Pa	Pascal
ppm	eins pro eine Million (engl. <i>parts per million</i>)
s	Sekunde
U/min	Umdrehung/Minute

Vol.-%	Volumenprozent
W	Watt
°	Grad

Sonstiges

Abk.	Abkürzung
AFM	Atomkraftmikroskopie
AMOR	engl. <i>apparatus for multioptional reflectometry</i>
Ar	Argon
arccos	Arcuskosinus
as	asymmetrisch
a-Si:H	amorphes Silizium
a-SiO ₂	amorphes Siliziumdioxid
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BBO	Bariumborat
bestr.	bestrahlt
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
C 1s	1s - Orbital des Kohlenstoff
ca.	circa
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
cos	Kosinus
CtP	Computer-to-Plate
CVD	kontinuierliche Ablagerung aus der Gasphase (engl. <i>continuous vapor deposition</i>)
d.h.	das heißt
DRIFT	diffuse Reflexions-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
EDS	energie dispersive Röntgenstrahlspektroskopie
et al.	und weitere (lat. <i>et alii</i>)
exp.	experimentell
F ₂	Fluor

H	Wasserstoff
HCl	Salzsäure
Hg	Quecksilber
HOPG	hochorientierter pyrolytischer Graphit
IPA	Isopropylalkohol
IR	Infrarot
Jh.	Jahrhundert
KBr	Kaliumbromid
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat
KrF*	Kryptonfluorid-Excimer
ln	natürlicher Logarithmus
MgF ₂	Magnesiumfluorid
Nd:YAG	Neodymium:Yttrium-Aluminium-Granat
O	Sauerstoff
O 1s	1s - Orbital des Sauerstoff
OH	Hydroxyl, Hydroxy
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PIB	Poly(isobutylen)
PLD	engl. <i>pulsed laser deposition</i>
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
Pt	Platin
s	symmetrisch
Si	Silizium
Si 2p	2p – Orbital des Silizium
SiC	Siliziumcarbid
sin	Sinus
SINQ	engl. <i>Swiss Spallation Neutron Source</i>
SiO	Siliziummonoxid
SiO ₂	Siliziumdioxid
SiO _x	Siliziumoxid
s. o.	siehe oben
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
th.	theoretisch
u. a.	unter anderem

Abkürzungsverzeichnis

UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	Visuell
VUV	Vakuumultraviolett
WW	Wechselwirkungen
x, y, z	die drei Raumrichtungen
Xe	Xenon
Xe ₂ *	Xenon-Excimer
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
z.B.	zum Beispiel
ZnSe	Zinkselenid
Δ	delta
δ	Deformation

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Grundlagen	1
1.1 Der Offsetdruck	3
1.1.1 Filmlose Herstellung von Offsetdruckplatten	4
1.1.2 Der wasserfreie Offsetdruck – Die Driographie	5
1.2 Poly(siloxan)e	5
1.2.1 Synthese von Poly(siloxane)n	7
1.2.2 Hydrosilylierung	8
1.3 Siliziumdioxid	9
1.3.1 Synthese von Siliziumdioxid	11
1.4 Ozon	12
1.4.1 Darstellung von Ozon	12
1.4.2 Stille elektrische Entladung	13
1.4.3 Die Excimer-Lampe	15
1.5 Der Laser	19
1.5.1 Laserprinzip	20
1.5.2 Nd:YAG-Laser	21
1.5.3 Excimer-Laser	23
2 Problemstellung und Zielsetzung	25
3 Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit einem frequenzvervierfachen Nd:YAG-Laser (266 nm)	27
3.1 Ablation und Inkubation	27
3.2 Optischer Aufbau des Strahlengangs mit dem Nd:YAG-Laser	29
3.3 Ergebnisse und Diskussion	30
3.3.1 Ablationsschwelle und effektiver Absorptionskoeffizient	30
3.3.2 IR-Spektroskopie	33
3.3.2.1 Ergebnisse und Diskussion	34
3.3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	40
3.3.3.1 Theorie und Methodik	40
3.3.3.2 Ergebnisse und Diskussion	42
3.3.4 Raman-Spektroskopie	44
3.3.4.1 Theorie und Methodik	44
3.3.4.2 Ergebnisse und Diskussion	48
3.4 Zusammenfassung	51
4 Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit einem KrF*-Excimer-Laser (248 nm)	52
4.1 Ablation, Inkubation und Erzeugung dreidimensionaler optischer Fehlstellen	52
4.2 Optischer Aufbau des Strahlengangs mit dem KrF*-Excimer-Laser	53

4.3	Ergebnisse und Diskussion	54
4.3.1	<i>Ablationsschwelle und effektiver Absorptionskoeffizient</i>	54
4.3.2	<i>IR-Spektroskopie</i>	59
4.3.3	<i>Raman-Spektroskopie</i>	71
4.3.3.1	Ergebnisse und Diskussion	71
4.3.3.1.1	<i>Analyse der Fehlstellen</i>	71
4.3.3.1.2	<i>Analyse der Ablationsprodukte</i>	81
4.4	Zusammenfassung	82
5	Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit einer Xe₂*-Excimer-Lampe (172 nm)	84
5.1	Beschreibung der Versuchsanordnung	84
5.2	Bestimmung der Intensität der von der Xe ₂ *-Excimer-Lampe abgegebenen Strahlung bei 172 nm	86
5.2.1	<i>Intensität eines zylindrischen Strahlers im Vakuum</i>	87
5.2.1.1	Theoretische Betrachtungen	87
5.2.1.2	Vergleich der Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen mit den experimentellen Daten	92
5.2.2	<i>Intensität eines zylindrischen Strahlers in Luft</i>	94
5.2.2.1	Theoretische Betrachtungen	94
5.2.2.2	Vergleich der Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen mit den experimentellen Daten	95
5.2.3	<i>Weitere Methoden zur experimentellen Bestimmung der Intensität</i>	98
5.2.4	<i>Zusammenfassung</i>	101
5.3	Benetzungsexperimente	101
5.3.1	<i>Theorie und Methodik</i>	102
5.3.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	104
5.3.2.1	Freie Oberflächenenergie und OH-Oberflächen-Konzentration	105
5.3.2.2	Oberflächen-Rekonstruktion	110
5.4	IR-Spektroskopie	113
5.4.1	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	114
5.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	122
5.5.1	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	123
5.5.2	<i>Vergleich der XPS-Befunde mit den Ergebnissen der Benetzungsexperimente und der ATR-Spektroskopie</i>	125
5.6	Ellipsometrie	128
5.6.1	<i>Theorie und Methodik</i>	128
5.6.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	131
5.7	Neutronen-Reflektometrie	135
5.7.1	<i>Theorie und Methodik</i>	135
5.7.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	139
5.8	Quarzmikrobalance	149
5.8.1	<i>Theorie und Methodik</i>	149
5.8.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	151
5.9	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	154
5.9.1	<i>Theorie und Methodik</i>	155

5.9.2	<i>Ergebnisse</i>	157
5.10	Rasterkraftmikroskopie	158
5.10.1	<i>Theorie und Methodik</i>	158
5.10.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	160
5.11	Drucktests bei AGFA-Gevaert NV	162
5.12	Zusammenfassung	165
6	Mechanistische Betrachtungen	167
6.1	Mechanistische Betrachtungen zu der Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit der Xe ₂ *-Excimer-Lampe (172 nm)	171
6.2	Mechanistische Betrachtungen zu der Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit dem KrF*-Excimer-Laser (248 nm) und dem Nd:YAG-Laser (266 nm)	175
7	Zusammenfassung	178
8	Experimenteller Teil	182
8.1	Bestrahlungseinheiten	182
8.1.1	<i>Nd:YAG-Laser</i>	182
8.1.2	<i>KrF*-Excimer-Laser</i>	182
8.1.3	<i>Xe₂*-Excimer-Lampe</i>	183
8.2	Analytische Methoden und Geräte	183
8.2.1	<i>Statische Kontaktwinkelmessungen</i>	183
8.2.2	<i>Infrarotspektroskopie</i>	184
8.2.3	<i>Raman-Spektroskopie</i>	184
8.2.4	<i>Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie</i>	185
8.2.5	<i>Spektroskopische Ellipsometrie</i>	185
8.2.6	<i>Neutronen-Reflektometrie</i>	185
8.2.7	<i>Quarzmikrobalance</i>	186
8.2.8	<i>Rasterkraftmikroskopie</i>	186
8.2.9	<i>Transmissionselektronenmikroskopie</i>	186
8.3	Synthese der PDMS-Oberflächen	187
8.3.1	<i>PDMS-Filme für Kontaktwinkelmessungen, ATR-FTIR-Spektroskopie, XPS</i>	187
8.3.2	<i>PDMS-Filme für UV-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie, XPS, ATR-FTIR-Spektroskopie</i>	188
8.3.3	<i>PDMS-Filme für die DRIFT-Spektroskopie</i>	188
8.3.4	<i>PDMS-Filme für die Ellipsometrie, Neutronen-Reflektometrie, Quarzmikrobalance, Transmissionselektronenmikroskopie</i>	188
9	Anhang	189
9.1	Tabellen zu Kapitel 3.3	189
9.2	Tabellen zu Kapitel 4.3	190
9.3	Tabellen zu Kapitel 5.3	192
9.4	Tabellen zu Kapitel 5.5	196

Inhaltsverzeichnis

9.5	Tabellen zu Kapitel 5.6	197
9.6	Tabellen zu Kapitel 5.7	199
9.7	Tabellen zu Kapitel 5.8	203
10	Literaturverzeichnis	204

1 Einleitung und Grundlagen

Die Kenntnis der Bild- und Schriftzeichen ist, gemessen am Alter der Menschheit von mehreren Millionen Jahren, relativ neu.¹ Vor ungefähr 12 000 Jahren fertigten die Steinzeitmenschen die ersten Höhlenzeichnungen an.



Abbildung 1.1 : Wisent aus der Höhle von Altamira, Spanien.²

Es dauerte dann noch etwa 6 000 Jahre, bis der Mensch den Schritt von Höhlenzeichnungen hin zu Bild- und Keilschriften tat, wie sie uns von den Hochkulturen Mesopotamiens und Ägyptens überliefert sind.



Abbildung 1.2 : Grabstele der Mer-Hathor-Ites (Ende 4 000 v.Chr.).³

Vor 3 200 Jahren entwickelten die Phönizier aus den Keilschriften ein System ähnlich unserem heutigen Alphabet. Bei diesem Alphabet handelte es sich allerdings noch um ein reines Konsonantalphabet. Erst die Griechen fügten später die Vokale hinzu. Die Erfindung des Alphabets ermöglichte die Wortbildung mittels Zeichen, die auf nur wenigen Grundsymbolen basierten.

Die Verwendung von Tierhäuten, Papyrus und später Papier als Schreibmaterialien erlaubte ein flüssigeres Schreiben und ermöglichte schließlich die Entwicklung unserer heutigen Schreibschriften. Über viele Jahrhunderte wurden schriftliche Dokumente und Bücher per Hand hergestellt. Zumeist handelte es sich um Abschriften von Bibeln, die von Mönchen in mühevoller Arbeit angefertigt wurden. Zwar waren Holzschnitt und Kupferstich schon lange Zeit bekannt, doch wurden sie meist nur zur Einbindung von Bildern in handschriftliche Werke verwendet, weniger zum Anfertigen ganzer Bücher. Die Situation änderte sich in Europa erst Mitte des 15. Jahrhunderts durch Johannes Gutenberg und die Einführung des Buchdrucks. Streng genommen ist jedoch nicht er der Erfinder des Buchdrucks, denn diese Kunst beherrschten bereits 600 n. Chr. buddhistische Mönche im alten China. Sie verwendeten in ihren Klöstern schon Druckstöcke aus Holz beziehungsweise Kupfer

und experimentierten sogar schon mit beweglichen »Schriftzeichen«. Aber erst Gutenberg hatte die Idee, Einzelbuchstaben aus einer Blei-Zinn-Legierung zu gießen und diese Metallgusslettern dann zu Seiten für den Buchdruck zusammenzusetzen.⁴ Die Mehrfachverwendung von Einzelbuchstaben verkürzte den Zeitaufwand zum Erstellen von Seiten ganz erheblich und ermöglichte erstmals das Drucken von Kleinserien. Noch weitere 400 Jahre wurde das Setzen von Seiten in mühseliger Kleinarbeit durchgeführt, bis Ottmar Mergenthaler 1884 erstmals eine Satzmaschine entwickelte.⁴ Erst Ende der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde der Bleisatz nahezu vollständig durch den Fotosatz verdrängt. Hierbei werden die Texte durch Belichtung auf lichtempfindlichen Film oder Fotopapier übertragen. Nach der üblichen fototechnischen Entwicklung gelangt der Film zur Druckform- bzw. Druckplattenherstellung. Die Ausführung der Druckplatte bzw. ihre anschließende Montage hängt von dem jeweiligen Druckverfahren ab. Hierbei unterscheidet man grundsätzlich zwischen Hochdruck, Tiefdruck und Flachdruck. Nicht in diese Kategorien einzuordnen sind der Siebdruck und das Non-Impact-Verfahren, das z.B. im modernen Laser-Drucker Anwendung findet.

1.1 Der Offsetdruck

Das am häufigsten verwendete Druckverfahren ist der dem Flachdruck zugehörige Offsetdruck. Ausgangspunkt ist der Fotosatz, der erst Ende der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts nahezu vollständig den Bleisatz ersetzte, bei dem noch physisch vorhandene Buchstaben das Verfahren beherrschten. Anschließend wird der Film nach den üblichen fototechnischen Verfahren entwickelt.

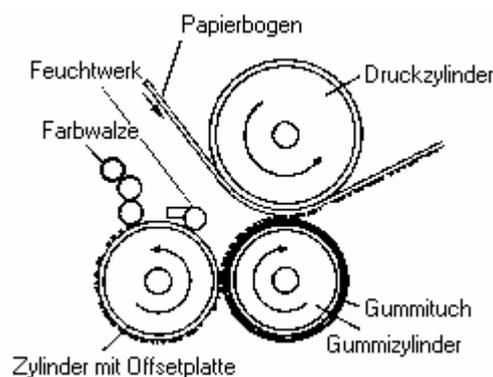


Abbildung 1.3 : Schema des Offsetdrucks

Nach der Entwicklung wird ein Negativbild des Films durch Belichten auf die Druckplatte übertragen, die mit einer lichtempfindlichen Schicht ausgestattet ist. Die belichteten Stellen auf der Druckplatte geben nun das Positivbild wieder. Bei der so genannten Fixierung werden sie mit einer Schicht überzogen, die lipophil bzw. hydrophob ist. Analog dazu werden die unbelichteten Stellen mit einer Wasser anziehenden bzw. Öl abweisenden Schicht überzogen. Hiernach wird die Druckplatte auf einen rotierenden Zylinder montiert. Beim Anfahren der Druckpresse erfolgt zunächst die so genannte Feuchtung, wobei Wasser (mit Zusätzen) an die Druckplatte übertragen wird. Dieses Wasser wird nur von den unbelichteten und Wasser anziehenden Stellen der Druckplatte adsorbiert. Im nächsten Schritt wird mittels einer Farbauftragwalze der Farbübertrag auf die belichteten und Öl adsorbierenden Stellen der Druckplatte vollzogen. Von der Druckplatte wird die Farbe auf eine mit einem Gummituch bespannte Walze übertragen. Diese Walze gibt die Druckfarbe schließlich an das zu bedruckende Papier ab. Bei einem Mehrfarbdruck (Vierfarbdruck) sind entsprechend 4 Farbwerke in Reihe geschaltet. In den 80er-Jahren des 20. Jh. war die Entwicklung der Personal Computer so weit fortgeschritten, dass Satz, Layout und Fehlerkorrektur nur noch am Bildschirm stattfanden, noch bevor der erste Film für den Offsetdruck belichtet wurde. Dies bedeutete ein enormes Einspar- und Rationalisierungspotenzial, was so aber immer noch nicht völlig ausgeschöpft war.

1.1.1 Filmlose Herstellung von Offsetdruckplatten

Seit die Anzahl von großvolumigen Druckaufträgen erheblich zurückgegangen ist, und der Anteil von Kleinauflagen-Farbdrucken auf über 90% gestiegen ist (pro Auftrag oft weniger als 5000 Exemplare), hat die Druckindustrie es nicht versäumt, entsprechend zu reagieren. Heutzutage gibt es Verfahren, die ohne zeit- und kostenintensive Filmbelichtung auskommen. Das filmlose Verfahren zur Herstellung von Offsetdruckplatten wird als „Computer-to-Plate“ bezeichnet und findet immer mehr Verbreitung. Im Prinzip werden hierbei Rasterdaten aus der digitalen Vorlage übernommen und diese dann Zeile für Zeile und Punkt für Punkt mit einem Laser auf die hochempfindliche Druckplatte geschrieben. Man unterscheidet zwei verschiedene Verfahren. Das eine verwendet Druckplatten auf Aluminiumbasis und erfordert

spezielle Laserbelichter, das andere verwendet Druckplatten auf Papier- oder Polyesterbasis. Bei dem Computer-to-Plate-Verfahren arbeitet man generell mit zwei verschiedenen Maschinen, nämlich dem eigentlichen Plattenbelichter und der nachgeschalteten Offsetdruckmaschine.

1.1.2 Der wasserfreie Offsetdruck – Die Driographie

Ein weiterer Schritt in Richtung umweltfreundlicherer Druckverfahren ist der wasserfreie Offsetdruck, auch Driographie genannt. Im wasserlosen Offsetdruck arbeiten die Druckereien mit silikonbeschichteten Druckplatten und speziellen „Wasserlosfarben“ auf Silikon-Basis, die von den beschichteten („siloxanhaltigen“) Bereichen der Druckplatte völlig abgewiesen werden. Auf der strukturierten Druckplatte erfolgt eine Entmischung der Farbemulsion in die Farbbestandteile einerseits und Silikonöl andererseits. Da die kühlende Wirkung der Alkohol-Verdunstung fehlt, muss das Farbwerk temperiert sein, da die Farben bei zu hohen Temperaturen schmieren und ungleichmäßig erscheinen. Aus ökologischer Sicht bietet dieses Verfahren gleich mehrere Vorteile. Ohne Wasser und Alkohol gibt es keine Feuchtmittel-Emissionen. Zugleich schlagen die Druckfarben in der Regel schneller weg - der Drucker muss weniger pudern. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit feinere Raster auf Bilderdruckpapier zu erzeugen. Dieses Verfahren ist der einzige Prozess im Offsetdruck ohne Isopropylalkohol-Emissionen (IPA-Emissionen). In Ländern mit strengen Umweltgesetzen, zum Beispiel in Skandinavien, der Schweiz und in Japan, ist der wasserlose Offsetdruck oft das praktikabelste Verfahren.

1.2 Poly(siloxan)e

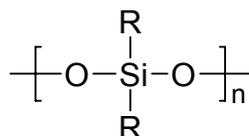


Abbildung 1.4 : Allgemeine Struktur von Poly(siloxan)en

Siliziumhaltige Polymere, insbesondere die Poly(siloxan)e, sind die wichtigsten kommerziell genutzten teilorganischen Polymere. Mit ihnen wird eine ganze Familie von siliziumorganischen Verbindungen beschrieben, deren Polymerrückgrat aus sich abwechselnden Silizium- und Sauerstoffatomen besteht.

Sie besitzen aufgrund ihrer Stellung als Bindeglieder zwischen anorganischer und organischer Chemie besondere Materialeigenschaften, wie gute thermische und oxidative Stabilität, geringe Toxizität und gute Gasdurchlässigkeit. Sie sind physiologisch inert und haben hervorragende isolierende und antihaftende Eigenschaften.⁵⁻¹⁰ Um 1940 eroberten sie erstmals den Weltmarkt und haben innerhalb der letzten 60 Jahre in nahezu jedem bedeutenden Industriezweig Anwendung gefunden. Als Harze, Silikonöle, Beschichtungen und Silikongummis erfreuen sie sich hoher Beliebtheit und finden auch in Spezialgebieten wie der Medizin und Ersatzteilchirurgie und der Druckindustrie zahlreiche Verwendung.^{7,8,10-14} Aufgrund der Größenunterschiede zwischen Silizium und Sauerstoff und der enormen Rotationsfreiheit um die Sauerstoff-Siliziumbindung haben die Poly(siloxan)e eine außerordentliche Kettenbeweglichkeit.⁸ Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) beispielsweise hat im Gegensatz zu Poly(isobutylen) (PIB) gleichen Polymerisationsgrades ($n = 6000$) eine 800-fach höhere Gasdurchlässigkeit und eine etwa 2600-fach niedrigere Viskosität. Die extrem niedrige Glasübergangstemperatur von PDMS (-125°C) bewirkt eine sehr hohe Kälteflexibilität, die es für Tieftemperaturanwendungen favorisiert.^{8,10} Die Abschirmung der Sauerstoffatome durch die Methylgruppen bewirkt bei den Poly(dimethylsiloxan)en eine starke Hydrophobie und eine geringe Wechselwirkung der Polymerketten untereinander. Dies begünstigt die Spreitung auf geeigneten Oberflächen wie Gläsern oder Baustoffen, zu deren Imprägnierung daher nur sehr geringe Mengen an Polysiloxanen benötigt werden. Die für die gleiche abweisende Wirkung notwendige Menge ist z.B. für Paraffine wesentlich höher, so dass die Silikone hier eindeutig bevorzugt werden. Ferner zeigen die Poly(siloxan)e nur wenig Wechselwirkung mit dem Substrat. Durch eine entsprechende Funktionalisierung lassen sich aus den Trennmitteln allerdings auch gute Adhäsive herstellen. Die geringe biologische Angreifbarkeit der Si-C-Bindungen und die eingeschränkte Diffusionsfähigkeit der stark hydrophoben Polymerketten durch Zellmembranen bilden die Grundlage für die äußerst geringe Toxizität hochmolekularer Poly(dimethylsiloxan)e, weshalb sie sich besonders für Implantate eignen.

Den Vorzügen der Poly(siloxan)e stehen allerdings auch einige Nachteile gegenüber. Vor allem sind die der verhältnismäßig hohe Preis, ferner die bei den Harzen und dem Silikongummi im Vergleich zu den entsprechenden rein organischen Produkten schwierige Verarbeitbarkeit und die gegenüber natürlichen wie synthetischem Gummi geringere Zugfestigkeit.

1.2.1 Synthese von Poly(siloxane)n

Die Synthese erfolgt schematisch in drei Schritten⁸: Da Silizium nicht elementar in der Natur existiert, wird zuerst Quarzsand (Siliziumdioxid) mit Kohle in Niederschachtöfen in einer stark endothermen Reaktion reduziert. Die Temperatur beträgt über 1700°C und der Energieverbrauch liegt bei über 6kWh pro kg Si.

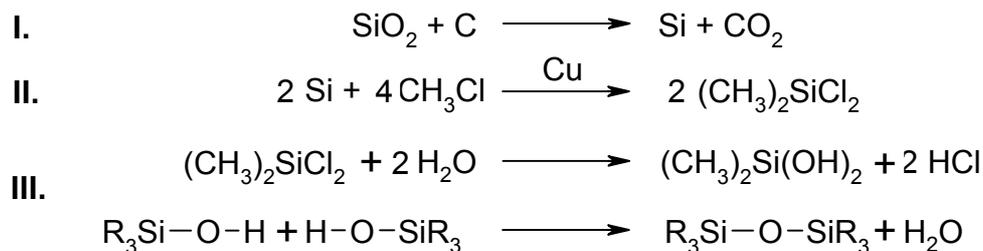


Abbildung 1.5 : Synthese von Poly(siloxanen)

Im zweiten Schritt wird in einer exothermen Reaktion das Silizium über die Direktsynthese (Rochow-Müller-Prozeß) zu Methylchlorsilanen umgesetzt.^{15,16} Die Reaktion läuft unter der katalytischen Einwirkung von Kupfer bei 250-300°C ab.

Der dritte Schritt umfasst in der Folge zwei Teilreaktionen: Zunächst wird das Chlor in den Methylchlorsilanen gegen OH-Gruppen ausgetauscht (Hydrolyse zu Silanolen). Danach schließt sich sofort die so genannte Polykondensation an, wobei unter Wasserabspaltung ketten- oder ringförmige Silikonmoleküle entstehen. Die Vielfalt der Silikone wird durch Abwandlung der Reaktionsparameter erreicht.

Die Synthese der Silikonkautschuke bzw. -elastomere oder -gummis, die auch Basis der vorliegenden Arbeit sind, kann in Form von kaltvulkanisierendem bzw. heißvulkanisierendem Kautschuk erfolgen.¹⁷ Der kaltvulkanisierende Einkomponentensilikonkautschuk besteht meist aus azyklischen Polysiloxanmolekülen $\text{MeX}_2\text{Si}-\text{O}-[\text{SiMe}_2-\text{O}]_n-\text{SiX}_2\text{Me}$ mit funktionellen Endgruppen

(„Vernetzkomponenten“ X; z.B. organische Acrylreste wie $\text{CH}_2\text{-CH-COOH}$), die bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit nach X/OH -Austausch langsam vernetzen. Beim kaltvulkanisierenden Zweikomponentensilikonkautschuk werden die Polymerkomponenten (meist $\text{HO-[SiMe}_2\text{-O]}_n\text{-SiMe}_2\text{OH}$) und Vernetzkomponenten (meist Si(OR)_4) erst vor der Verwendung miteinander vermischt.

Der heißvulkanisierende Silikonkautschuk besteht im Wesentlichen aus Polysiloxanmolekülen des Typs $\text{Me}_3\text{SiO-[SiMe}_2\text{-O]}_n\text{-SiMe}_3$, in welchen einige SiMe_2O -Einheiten durch SiViMeO -Einheiten ersetzt sind ($\text{Vi} = \text{Vinyl: CH=CH}_2$). Die Vernetzung erfolgt bei höheren Temperaturen mit organischen Peroxiden oder durch Hydrosilylierung mit SiH -haltigen Poly(siloxan)en an Pt-Katalysatoren.

1.2.2 Hydrosilylierung

Die platinkatalysierte Hydrosilylierung ist eine Möglichkeit zum Aufbau von Si-C -Bindungen, wobei eine Si-H -Bindung an eine C-C -Doppelbindung addiert wird.

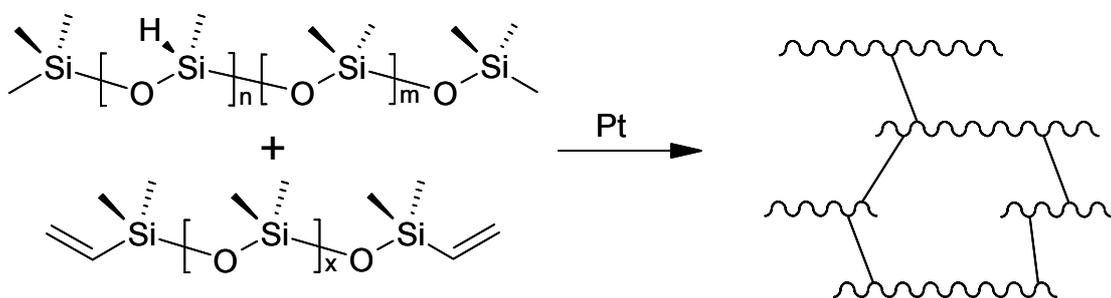


Abbildung 1.6 : Schematische Darstellung der platinkatalysierten Hydrosilylierung.

Der Vorteil dieser Methode ist, dass keine Nebenprodukte auftreten, die zu Inhomogenitäten im Polymer führen würden.

Eine Klasse von Platinkomplexen, die in der Hydrosilylierung verwendet werden, sind die Pt(0) -Komplexe mit Vinyl-Siloxan-Liganden.¹⁸⁻²⁰ Ein Beispiel für einen solchen Katalysator ist der Karstedt-Katalysator, der bei der Reaktion von Divinyltetramethyldisiloxan mit Hexachlorplatinsäure (H_2PtCl_6) durch Reduktion und Komplexierung des Platins gebildet wird. Der Karstedt-Katalysator ist ein Pt(0) -Komplex, der sowohl brückenbildende als auch chelatisierende Divinyl-Liganden aufweist.^{21,22}

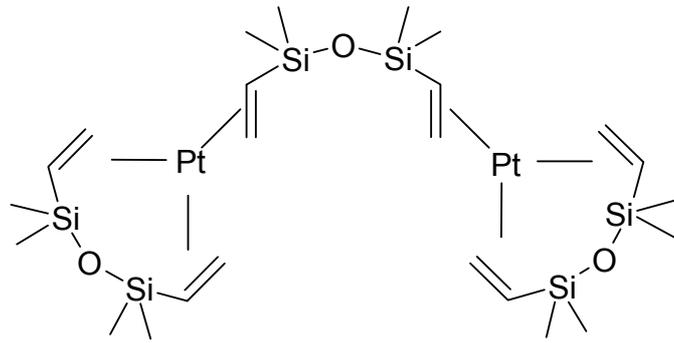


Abbildung 1.7 : Karstedt-Katalysator

In der Regel werden für die Hydrosilylierung etwa 10 ppm Platin eingesetzt und die Reaktion findet bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten statt. In den meisten Fällen ist daher ein Inhibitor nötig, um die Reaktion zu kontrollieren.²³⁻²⁵ Industrielle Anwendung finden beispielsweise Dimethylfumarat und Dimethylmaleat. Die ausführliche Diskussion des Reaktionsmechanismus^{20,26} würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, es sollen daher hier nur kurz die wichtigsten Schritte erwähnt werden:

- Die katalytisch aktive Spezies ist das Pt(0), das als Kolloid mit Sauerstoff vorliegt.
- Die Vinylkomponenten koordinieren das Platinatom planar.
- Nach oxidativer Addition der Si-H-Komponente an das Platinatom liegt der Komplex oktaedrisch vor.
- Der komplette Mechanismus läuft analog zu Hydrierungsreaktionen ab.

1.3 Siliziumdioxid

Siliziumdioxid, SiO₂, ist eine anorganische Verbindung und steht damit völlig konträr zum siliziumorganischen Poly(dimethylsiloxan). Das natürliche Oxid des Siliziums ist die am häufigsten vorkommende chemische Verbindung auf der Erde. Gleichzeitig stellt jedoch das Si-O System eines der kompliziertesten und facettenreichsten binären Phasensysteme dar. Das stöchiometrische SiO₂ existiert bei Normaldruck in drei Modifikationen (α -Quarz, α -Tridymit, α -Cristobalit).²⁷ Die Umwandlung der jeweiligen Niedertemperatur-(α)- in die Hochtemperatur-(β)-Form erfolgt nur bei

hohen Temperaturen und Drücken. All diese Modifikationen enthalten als Grundbaustein den SiO_4 -Tetraeder, wobei das Sauerstoffatom als Brücke fungiert und 2 Tetraedern gleichzeitig angehört, woraus die Zusammensetzung SiO_2 resultiert.

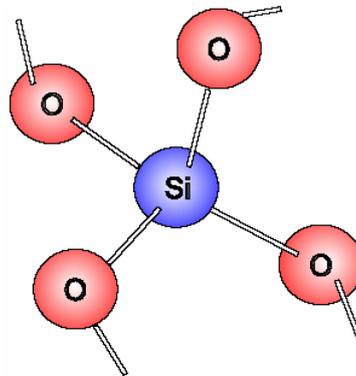


Abbildung 1.8 : Si-O-Bindungstetraeder im SiO_2 . Der durchschnittliche Bindungswinkel am Silizium entspricht dem Tetraederwinkel (109.5°), die durchschnittliche Bindungslänge der Si-O-Bindung beträgt 0.162 nm.

Die Anordnung dieser Grundbausteine ist in den drei α -Formen sehr unterschiedlich, so dass zu deren Umwandlung stabile Si-O-Bindungen gelöst werden müssen. Die Umwandlung bedarf einer hohen Aktivierungsenergie. Die Umwandlung verläuft deshalb so langsam, dass man in der Natur alle drei Formen findet, obgleich nur α -Quarz bei Zimmertemperatur thermodynamisch stabil ist. Neben diesen Erscheinungsformen kennt man noch zwei Hochdruckmodifikationen, Coesit und Stishovit, in denen jedes Siliziumatom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist.²⁷

Der gesamte Bereich der substöchiometrischen Oxide des Siliziums (SiO_x , $0 < x < 2$) ist strukturell noch immer nicht eindeutig erklärt. Insbesondere die Existenz eines Siliziummonoxids (SiO) ist bis heute ein sehr kontrovers diskutiertes Thema.²⁸ In natürlicher Form existiert SiO auf der Erde nicht, da es unter Anwesenheit des überall vorhandenen Sauerstoffs zu SiO_2 weiter reagiert und damit die bevorzugte Oxidationsstufe +4 erreicht. Es kann jedoch durch chemische Reaktionen in sauerstofffreier Umgebung künstlich synthetisiert werden.²⁹⁻³¹

Siliziumdioxid hat als transparente Keramik eine ganze Reihe nützlicher Eigenschaften, die es für industrielle Anwendungen so interessant machen: hohe thermische Stabilität, gute Eigenschaften als Gasbarriere und seine natürliche Härte

macht es unempfindlich gegen Kratzer. Es kommt deshalb in Gasseparationsmembranen³², Lebensmittelverpackungen³³, Schutzschichten für medizinisches Gerät³⁴⁻³⁶ und in der Opto-^{37,38} und Mikroelektronik³⁹⁻⁴² zum Einsatz.

1.3.1 Synthese von Siliziumdioxid

Im Falle der konventionellen Methode zur Herstellung von SiO₂ auf Silizium-Wafern wird das Silizium in Luft auf über 1000°C erhitzt. Techniken, um SiO₂ auf anderen Substraten als Silizium herzustellen, bedienen sich beispielsweise der Sol-Gel-Methode. Hierbei wird eine Lösung von Tetrahydroxysilan in 2-Isopropanol mittels Spincoaten auf das Substrat aufgebracht und anschließend bis auf 600°C geheizt, so dass ein harter SiO₂-Überzug resultiert.⁴³ Methoden der thermischen⁴⁴ und photochemischen Aufdampfung⁴⁵ aus der Gasphase bei 110 – 500 °C resultieren ebenfalls in Siliziumoxid-Beschichtungen guter Qualität.

Aber auch Poly(dimethylsiloxan) wurde bereits als Ausgangsmaterial herangezogen, um stöchiometrische SiO₂-Beschichtungen herzustellen. Pyrolyse von hochmolekularem PDMS oberhalb von 800°C ergibt Siliziumoxid-Filme.⁴⁶ Koberstein et al. haben Langmuir-Blodgett-Filme von funktionalisiertem Poly(dimethylsiloxan) hergestellt.⁴⁷ Die anschließende Behandlung mit UV-Licht (185 – 254 nm) in Luft lieferte ultradünne Siliziumoxid-Schichten. Der Luftsauerstoff wird durch das UV-Licht in Ozon umgewandelt, welches das stärkste Oxidationsmittel nach Fluor darstellt. Es reagiert mit den organischen Molekülen unter Bildung leichtflüchtiger Reaktionsprodukte wie Wasser und Kohlendioxid. Die Vorarbeit für den Einsatz von Langmuir-Blodgett-Filmen wurde bereits von Kalachev et al. geleistet.⁴⁸ Sie hatten bereits 1993 Siliziumoxid mit Hilfe von Langmuir-Blodgett-Filmen aus Poly(diethylsiloxan) im Sauerstoffplasma bei 40°C synthetisiert. Kim et al. haben PDMS-Oberflächen der partiellen elektrischen Entladung ausgesetzt, die Reaktionsdauer betrug 30 Minuten.⁴⁹ Hillborg et al. haben zur Herstellung von Siliziumoxid auf PDMS Radiowellen- oder Mikrowellen-Sauerstoffplasma verwendet.⁵⁰ Bei einem Druck von 3 mbar in ultrareinem Sauerstoff hatten die resultierenden Oxidschichten eine Schichtdicke von 130 – 160 nm. Eine weitere Alternative bietet die Ablagerung mit Laserpulsen, PLD (engl. *pulsed laser deposition*). Hierbei wurde SiO₂ durch Ablation von PDMS mit einem ArF*-Excimer-Laser in Sauerstoff (0.1 - 10 Pa) hergestellt.⁵¹⁻⁵³

1.4 Ozon

Sauerstoff existiert nicht nur in Form von O₂-Molekülen sondern auch in einer energie- und sauerstoffatomreicheren isolierbaren Form, nämlich als Ozon O₃ (griechisch: *ózein* = duften, stinken, riechen). Unter Normalbedingungen ist Ozon ein Gas von charakteristischem Geruch (typischer Höhengeruch), das noch in einer Verdünnung von 0,000005 % nachweisbar ist. Es ist eines der stärksten Oxidationsmittel sowie ein gut wirkendes Bleich- und Entkeimungsmittel, das entsprechend konzentriert eingeatmet hochgiftig wirkt. Das Lungenepithel wird durch eingeatmetes Ozon gereizt und geschädigt.⁵⁴ In der industriellen Anwendung wird die hochdesinfizierende, viruzide, bakterizide und fungizide Wirkung des Ozons hauptsächlich zur Wasseraufbereitung in Schwimm- und Thermalbädern sowie zur Reinigung und Aufbereitung von Abwässern genutzt. In der Textil- und Zellstoffindustrie findet es als Bleichmittel Anwendung. Medizinisch wird es in therapeutischen Ozon-Sauerstoffgemischen in der Ozontherapie verwendet.

1.4.1 Darstellung von Ozon

Ozon wird ganz allgemein durch Einwirkung von Sauerstoffatomen auf Sauerstoffmoleküle dargestellt:



Die verschiedenen Bildungsweisen unterscheiden sich dabei in der Art und Weise der Erzeugung der Sauerstoffatome. Bisher sind drei Arten der Ozonherstellung bekannt, die je nach Anwendungszweck gebraucht werden:

1) Die einfachste Art der Ozonerzeugung wird mit UV-Röhren realisiert. Durch Einstrahlung von kurzwelligem Ultraviolett der Wellenlänge < 242 nm (Energiewert des Lichtäquivalents: > 498 kJ) spaltet sich Sauerstoff in seine atomaren Bestandteile auf.

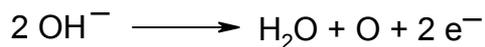


Die Sauerstoffatome reagieren mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon.



Trifft nun weitere UV-Strahlung auf Ozon, so wird dieses wiederum in molekularen und atomaren Sauerstoff zersetzt. Bei einer Wellenlänge $\lambda > 310$ nm entsteht atomarer Sauerstoff im Grundzustand $O(^3P)$, mit Strahlen der Wellenlänge $\lambda < 310$ nm entsteht atomarer Sauerstoff im angeregten Zustand $O(1D)$.

2) Die nächste Möglichkeit ist die chemische Ozonherstellung über die Elektrolyse von wässrigen Lösungen



oder die Einwirkung von Fluor auf Wasser:



Alternativ kann Ozon auch aus der Zersetzung leicht zerfallender höherer Sauerstoffverbindungen (z.B. Wasserstoffperoxid H_2O_2 , Permangansäure HMnO_4 usw.) hergestellt werden. Die Elektrolyse hat in jüngster Zeit wegen der Wirkungsgradsteigerung eine Renaissance erlebt, was vor allem für die technische Anwendung des Ozons ausschlaggebend ist.

3) Schließlich ist die bekannteste und noch wirtschaftlichste Methode Ozon mit einem definierten Reinheitsgrad reproduzierbar herzustellen, die stille elektrische Entladung.

1.4.2 Stille elektrische Entladung

Der Chemiker Martin von Marum nimmt 1785 in der Nähe von Elektrisiermaschinen beim Durchschlagen elektrischer Funken einen eigentümlichen schwefelartigen Geruch wahr, den er der „elektrischen Materie“ zuschreibt.⁵⁴ 1893 stellt Professor Schönbein fest, dass Luftsauerstoff durch elektrische Entladung in der Atmosphäre in ein Gas umgewandelt wird, dem er den bis heute erhaltenen Namen „Ozon“ gibt.⁵⁴ Werner von Siemens ist es schließlich, der 1857 erstmals ein Gerät herstellt, mit dessen Hilfe Ozon kontrollierbar hergestellt werden kann.⁵⁵ Der nach ihm benannte „Siemens'sche Ozonisorator“ arbeitet nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung. Er besteht aus zwei ineinander gestellten koaxialen, metallbeschichteten Glasrohren, deren Außen- bzw. Innenwand mit Wasser gekühlt und mit den Enden

eines Induktoriums leitend verbunden ist. In dem engen Ringraum zwischen den Glasrohren treten bei Anlegen einer niederfrequenten Spannung (50-500 Hz; 10-20 kV) „stille“ oder „dunkle“ elektrische Entladungen auf, durch welche ein trockener Sauerstoff- oder Luftstrom ($1-2 \cdot 10^{-5}$ Pa) geleitet wird.

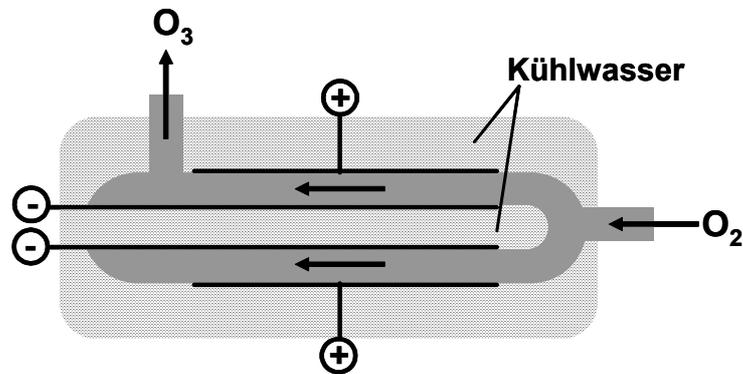


Abbildung 1.9 : Siemens'scher Ozonisator

Das resultierende Gasgemisch enthält im besten Falle bis zu 15 % Ozon, wenn man von reinem Sauerstoff ausgeht. Durch fraktionierende Verflüssigung kann das Ozon aus dem Gemisch abgetrennt werden. In den 90er Jahren des 20. Jh. gelang es, durch ein vertieftes Verständnis der plasmaphysikalischen Vorgänge der stillen Entladung die zur Ozonbildung führenden Prozesse zu optimieren und damit den spezifischen Energieaufwand erheblich zu reduzieren.^{56,57} Weiterhin führten Entwicklungen in der modernen Leistungselektronik zum Einsatz höherer Leistungsdichten und Betriebsfrequenzen. Größere Ozonanlagen haben heute Anschlussleistungen von einigen Megawatt und produzieren einige Tonnen Ozon pro Tag.⁵⁸

Darauf aufbauend hat sich eine Reihe von weiteren technischen Anwendungen von stillen Entladungen ergeben. Mitsubishi entwickelte einen neuen CO_2 -Laser, der mit einer stillen Entladung gepumpt wird und in wenigen Jahren zum erfolgreichsten Materialbearbeitungslaser auf dem japanischen Markt wurde.⁵⁹ Im ABB-Forschungszentrum in der Schweiz und an den Universitäten Greifswald und Karlsruhe wurden neuartige Ultraviolett- und Vakuum-Ultraviolett-Strahlungsquellen untersucht, die auf der intensiven Fluoreszenzstrahlung von Excimerkomplexen basieren. Hierbei bilden sich in einem abgeschlossenen Quarzgefäß, gefüllt mit bestimmten Gasmischungen, instabile Excimere durch stille Entladung. Deren Zerfall

setzt schmalbandige UV-Strahlung frei, deren Wellenlänge je nach Gasfüllung variiert werden kann.⁶⁰⁻⁶⁶

1.4.3 Die Excimer-Lampe

Excimer ist eine Abkürzung aus „excited dimer“. Es handelt sich dabei um Atompaare mit einem angeregten Gasatom, die im Grundzustand normalerweise keine Bindung eingehen. Edelgase und Edelgas-Halogen-Gemische können Excimere bilden.

In der Excimer-Lampe werden Excimere in einer „stillen“ elektrischen Entladung gebildet, einer Nichtgleichgewichtsentladung, die gelegentlich auch als Barrierentladung bezeichnet wird.^{57,60-65} Das wichtigste Merkmal dieses Entladungstyps ist die Existenz mindestens einer dielektrischen Barriere, also eines Isolators, im Strompfad zwischen den Elektroden. Dieser Isolator lässt keinen Gleichstrom durch, weshalb die Entladung nur mit Wechselstrom betrieben werden kann.

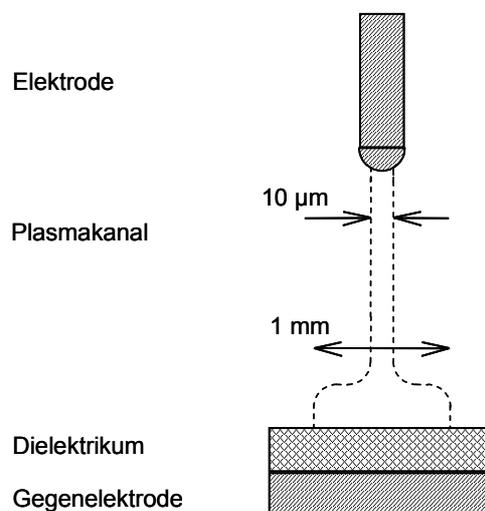


Abbildung 1.10 : Entladungskanal in einer „stillen“ elektrischen Entladung.

Dabei bewirkt das Dielektrikum eine kapazitive Kopplung zwischen der treibenden elektrischen Quelle und dem Entladungsplasma. Wird die stille Entladung oberhalb von ca. 104 Pa betrieben, so bilden sich sehr viele, dünne Stromfäden aus. Die Entladungskanäle dieser Entladungen bestehen aus einem nicht-thermischen Plasma mit einer stark angeregten Gasatmosphäre, die nicht wesentlich erwärmt ist.

Die Plasmasäule ist annähernd zylindrisch und mündet beim Übergang auf das Dielektrikum in einer Oberflächenentladung. Die Lebensdauer dieser Mikroentladungen liegt bei weniger als 10 ns und der Radius der Plasmasäule kann bis zu 100 μm erreichen. Die Elektronendichte beträgt $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und die Stromdichte erreicht Werte von $100 - 1000 \text{ A/cm}^2$. Die Energie der Elektronen liegt zwischen 5 und 10 eV, was ausreicht um eine Vielzahl von chemischen Reaktionen einzuleiten. Diese Region ist daher auch als chemischer Reaktor anzusehen.

Die Plasmaeigenschaften dieser Stromfäden können durch die Parameter Gasdruck, Breite des Entladungsspalt und Art und Dicke des Dielektrikums beeinflusst bzw. optimiert werden. Geeignet gewählte Parameter führen in einer Xenon-Entladung durch Elektronenstoß zur Bildung angeregter Xenonatome Xe^* und im Anschluss daran zur Excimerbildung Xe_2^* . Dieser Zustand ist mit wenigen Nanosekunden sehr kurzlebig⁶⁷, und beim Zerfall des Excimers in zwei neutrale Xenonatome wird die Bindungsenergie in Form von UV-Strahlung abgegeben.

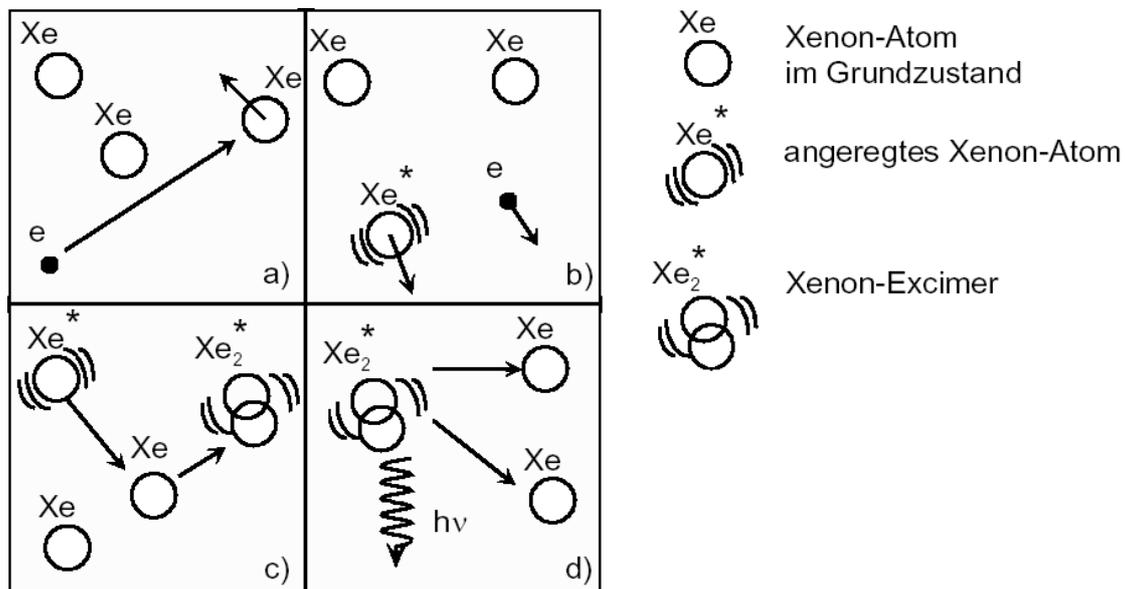


Abbildung 1.11 : Schematische Darstellung der Bildung von Excimeren am Beispiel von Xenon und der anschließenden Emission von UV-Licht.

Die geeignete Parameterwahl führt zu einem Emissionsspektrum, in dem nur das 2. Kontinuum des Xe_2^* -Excimers erscheint. Die Emission ist sehr schmalbandig und hat mit einer Halbwertsbreite von etwa 12 nm ihr Maximum bei 172 nm. Modellrechnungen haben gezeigt, dass die Umwandlung von Elektronenenergie in

VUV-Strahlung (Vakuumultraviolett-Strahlung) über die Bildung von Excimeren in Xenon mit einem Konversionswirkungsgrad (VUV-Abstrahlung bezogen auf die im Gas deponierte elektrische Leistung) von etwa 40% äußerst effizient verläuft.^{60,63} Bei anderer Wahl des Gases lassen sich unterschiedliche, schmalbandige UV-Spektren mit meist nur einer Linie erzeugen.

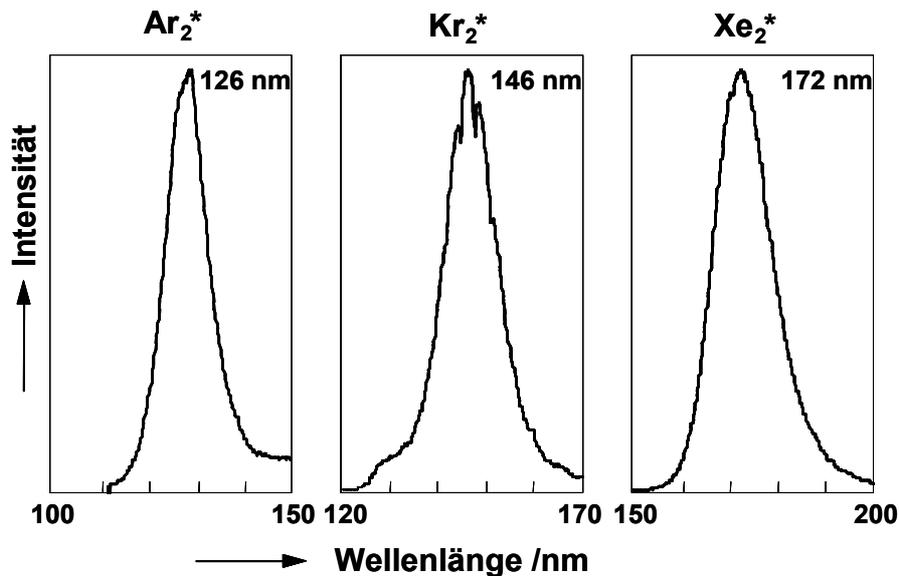


Abbildung 1.12 : Repräsentative Emissionsspektren verschiedener Excimer-Lampen gefüllt mit unterschiedlichen Gasen (Argon, Krypton und Xenon).⁶¹

Heute kennt man eine Vielzahl unterschiedlicher Excimer-Strahler. Eine Auswahl ist in Tabelle 1.1 gegeben.

Tabelle 1.1 : Auswahl bisher erprobter Edelgas- und Halogen-Excimerstrahler.⁶⁴

Art der Excimere	Excimer	Wellenlänge /nm
Edelgas-Excimere	Ar ₂ [*]	126
	Kr ₂ [*]	146
	Xe ₂ [*]	172
Halogen-Dimere	F ₂ [*]	158
	Cl ₂ [*]	259
	Br ₂ [*]	289
	I ₂ [*]	342
Edelgas-Halogen-Excimere	ArF [*]	193
	KrF [*]	248
	XeF [*]	351
	ArCl [*]	175
	KrCl [*]	222
	XeCl [*]	308
	ArBr [*]	163
	KrBr [*]	207
	XeBr [*]	283
	KrJ [*]	190
XeJ [*]	253	

Ein technisch sehr wichtiger Vorteil der Xenon-Excimer-Strahlung ist die Tatsache, dass die Strahlung mit einer Wellenlänge von 172 nm trotz ihrer Kurzwelligkeit immer noch durch ein Wandmaterial aus Spezialquarz (Suprasil I) ausgekoppelt werden kann. Der technische Aufbau einer Excimer-Lampe besteht deshalb aus zwei koaxial angeordneten Quarzrohren, die einen ringförmigen Entladungsspalt bilden, in dem

das Gas hermetisch abgeschlossen ist (Abbildung 1.13). Die Quarzwände dienen hierbei gleichzeitig als Dielektrika. Die beiden Elektroden befinden sich außerhalb des Entladungsspalt, sie kommen mit dem Plasma nicht in Berührung. Dies hat den Vorteil, dass das Excimer-Gas nicht mit Verunreinigungen von den Elektroden kontaminiert wird. Während die innere Elektrode als Kühlkanal fungieren kann (Verwendung von deionisiertem Wasser), kann die VUV-Strahlung durch die äußere Elektrode (z.B. ein Drahtnetz) austreten. Die Entladung wird mit einer Wechselspannung gespeist, deren Frequenz zwischen 50 Hz und 1 MHz liegen kann, und deren Amplitude einige Kilovolt beträgt.

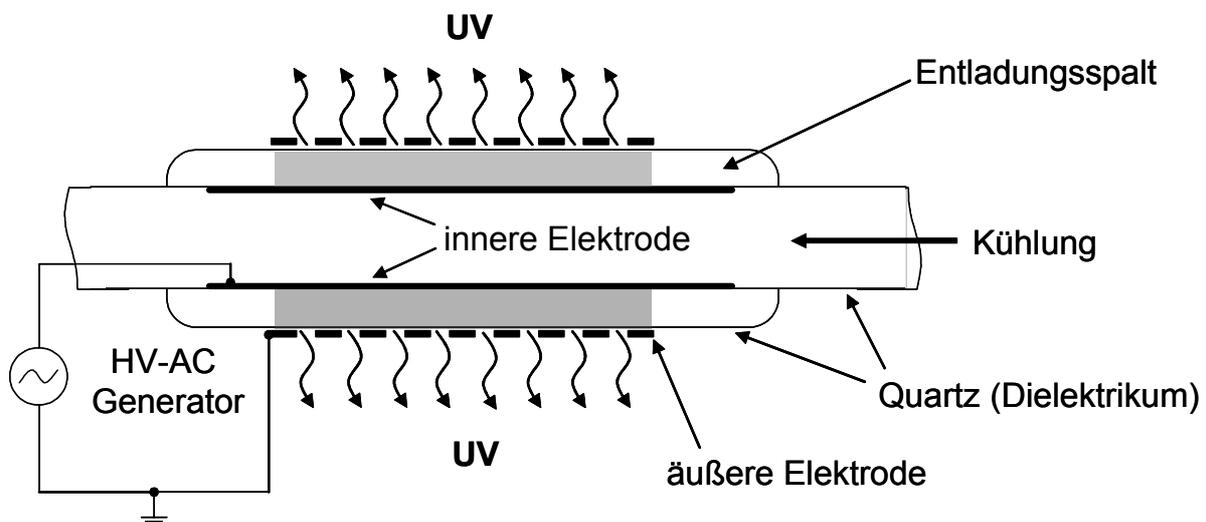


Abbildung 1.13 : Schematische Darstellung der zylindrischen Ausführung der VUV-Quelle zur Erzeugung von Excimer-Strahlung in einer stillen Entladung.

1.5 Der Laser

Die Theorie des Lasers (engl. *Light amplification by stimulated emission of radiation*)⁶⁸⁻⁷⁰ geht auf die Formulierung der stimulierten Emission durch A. Einstein zurück. Ch. Townes war der erste, der diese Emission für die Verstärkung einsetzte, indem er den Maser (engl. *microwave amplification by stimulated emission of radiation*) entwickelte.⁷¹ Die ersten Maser wurden mit Ammoniakdampf realisiert; die Emissionswellenlänge war mit $\lambda = 1.25 \mu\text{m}$ in der Größenordnung der Apparaturdimension. Um das Maser-Prinzip in den optischen Wellenlängenbereich zu übertragen, entwickelten Townes und seine Mitarbeiter das Konzept eines optischen

Verstärkers, der sich in einem Resonator aus optischen Spiegeln befindet. 1964 erhielten Townes und die russischen Physiker A.M. Prokhorov und N. Basov den Nobelpreis für Physik für die Entwicklung des Maser-Laser-Prinzips. Experimentell wurde der erste Laser von T.H. Maiman im Jahre 1960 realisiert.⁷² Dabei handelte es sich um einen Rubin-Festkörper-Laser, der durch Blitzlampen gepulst wurde. Schon ein Jahr später wurde ein weiterer Festkörperlaser, der Neodym-Laser, von L.F. Johnson und K. Nassau, vorgestellt.⁷³ Der erste Excimer-Laser wurde 1975 von J.J. Ewing und C. Brau entwickelt.⁷⁴ Die Anwendungsmöglichkeiten der Laser sind mittlerweile so vielfältig, dass hier nur beispielsweise die Nutzung in der Chirurgie, der Materialbearbeitung, der Messtechnik, der Datenübertragung und der Informationstechnik benannt werden sollen.

In dieser Arbeit kamen als Festkörperlaser der Nd:YAG-Laser und als Excimer-Laser der KrF*-Excimer-Laser zur Anwendung. Im Folgenden sollen deshalb kurz das Laserprinzip sowie der Nd:YAG-Laser und der Excimer-Laser schematisch beschrieben werden.

1.5.1 Laserprinzip

Bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie gibt es Absorption und Emission. Bei der Absorption wird das System vom Energieniveau E_1 durch Absorption eines Photons der Energie $\Delta E = E_2 - E_1$ in ein höheres Energieniveau E_2 angehoben. Bei der Emission gibt es zwei verschiedene Arten: Erstens die spontane Emission, bei der das System ohne äußeren Einfluss von E_2 nach E_1 zurückkehrt und dabei ein Photon in eine nicht vorher bestimmbare Raumrichtung abstrahlt und zweitens die stimulierte Emission.

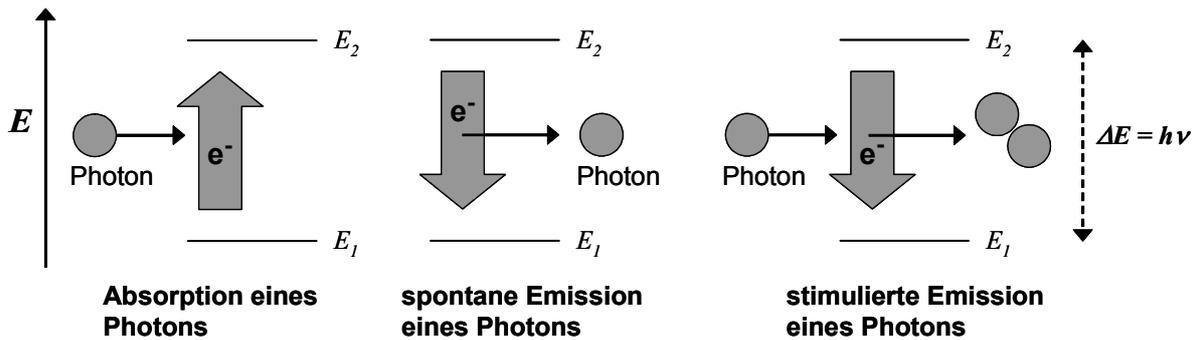


Abbildung 1.14 : Schematische Darstellung von Absorption und spontaner und stimulierter Emission eines Photons bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie.

Bei der stimulierten oder auch induzierten Emission wird das System durch ein eingestrahktes Photon der passenden Energie in der Weise stimuliert, dass es von Energieniveau E_2 auf Energieniveau E_1 zurückfällt, wobei ein weiteres Photon emittiert wird. Dieses Photon stimmt in Energie, Ausbreitungsrichtung und Phase mit dem einlaufenden Photon überein. Der Verstärkereffekt besteht somit darin, dass ein Photon einläuft und zwei identische mit phasenrichtiger Überlagerung hinauslaufen. Beide Photonen sind kohärent. Damit die stimulierte Emission größer wird als die Absorption, muss das energetisch höhere Niveau E_2 stärker besetzt sein als das energetisch niedrigere Niveau E_1 ($n_2 > n_1$). Weil bei einer thermischen Besetzung nach dem Boltzmann'schen Energieverteilungsgesetz stets $n_2 > n_1$ gilt, wird der Zustand $n_2 > n_1$ auch als Besetzungsinversion bezeichnet. In einem 2-Niveau-System ist es nicht möglich, Besetzungsinversion durch Strahlung zu erreichen, es muss sich mindestens um ein 3- oder 4-Niveau-System handeln.

1.5.2 Nd:YAG-Laser

Der Nd:YAG-Laser ist ein 4-Niveau-Festkörperlaser, dessen aktives Medium aus Yttrium-Aluminium-Granat besteht.⁷⁵ Als aktive Ionen sind Neodym(3+)-Ionen in dem Wirtskristall eingelagert.

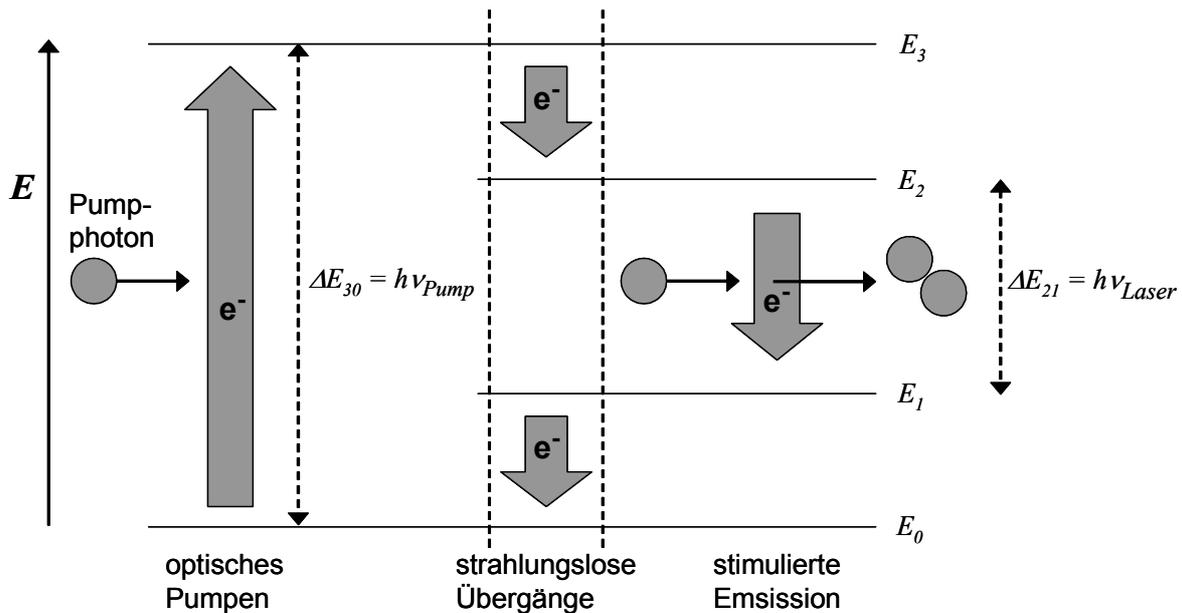


Abbildung 1.15 : Schematische Darstellung eines 4-Niveau-Lasers

Anhand des Termschemas ist ersichtlich, dass die primäre Anregung (optisches Pumpen) in ein energetisch höher liegendes Niveau E_3 erfolgt, von wo aus ein schneller und strahlungsloser Übergang in das energetisch tiefer liegende obere Laserniveau E_2 stattfindet. Hier reichert sich eine große Besetzung an. Der Laserübergang erfolgt schließlich vom Laserniveau E_2 in das untere Laserniveau E_1 . Von hier gehen die Elektronen strahlungslos in den Grundzustand E_0 über. Die Lebensdauern von E_1 wie auch von E_3 sollten sehr kurz sein, damit sie quasi unbesetzt bleiben, während das metastabile obere Laserniveau E_2 besetzt wird.

Abbildung 1.15 zeigt den typischen Aufbau des Festkörperlaser. Das Licht der anregenden Pumplampe wird über einen zylindrischen Hohlspiegel in den Laserstab reflektiert. Der Querschnitt des Hohlspiegels ist kreisförmig oder elliptisch, wobei sich im einen Brennpunkt die Lampe und im anderen der Laserstab befindet. Die emittierten Photonen werden über einen optischen Resonator zurückgekoppelt und verstärkt.

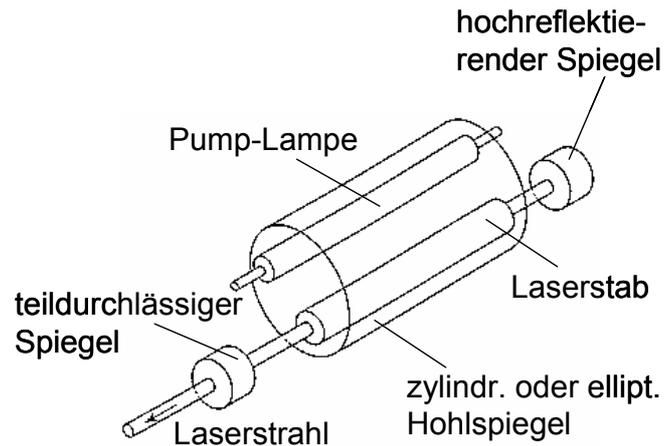


Abbildung 1.16 : Aufbau eines Festkörperlaseres.

1.5.3 Excimer-Laser

Excimer-Laser gehören in die Gruppe der Gas-Laser und zeichnen sich durch intensive Lichtemission im ultravioletten Spektralbereich aus.⁷⁶ Die verwendete Gasmischung besteht zu 5 – 10 Vol.-% aus dem aktiven Edelgas, zu 0.1 – 0.5 Vol.-% aus einem Halogen-Donor wie F₂ oder HCl und einem leichten Puffergas, wie Helium oder Neon. Durch Elektronenstoßanregung werden die Ausgangsatome in angeregte Zustände gebracht. Hier reagieren sie zum Excimer (angeregtes Dimer) oder Exciplex (angeregter Komplex aus verschiedenen Atomen) und bauen so automatisch eine Besetzungsinversion auf, da der Grundzustand des Moleküls nicht existent ist. Die Moleküle gehen in den Grundzustand über und zerfallen sofort. Durch Rückkopplung des emittierten Lichts wird stimulierte Emission und damit Verstärkung erreicht. Der Laser ist, je nach dem in welche Bereiche des Grundzustandes das Molekül fällt, in geringem Maße abstimmbaar.

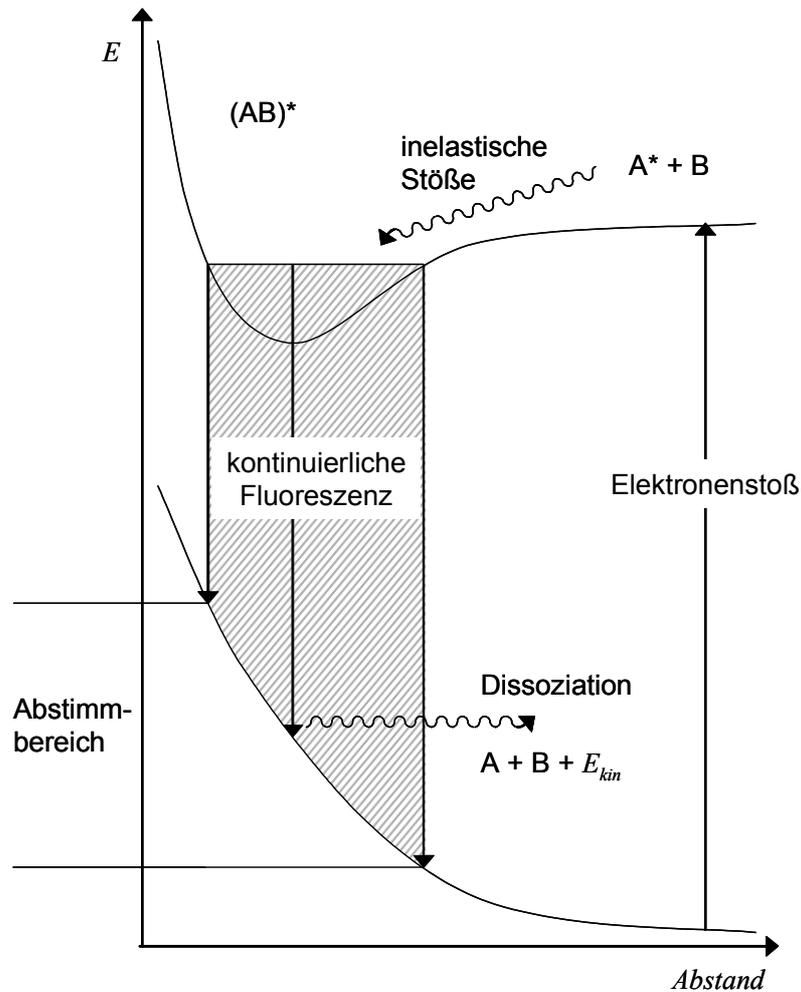


Abbildung 1.17 : Energiediagramm eines Excimer-Lasers

Das Gas wird in einem Hochdruckbehälter zwischen lang gestreckten, parallelen Elektroden mit einer sehr energiereichen Hochspannungsentladung (20 kV) gezündet. Eine zusätzliche Funkenentladung dient dazu, das Gas vorzuionisieren, damit die Hauptentladung homogener brennt. Die emittierten Photonen werden über einen optischen Resonator zurückgekoppelt und verstärkt. Begrenzt durch die Lebensdauer der Hochspannungsentladung ist der Laserpuls 15 – 20 ns lang. Der Strahl hat eine Querschnittsfläche von $\sim 10 \times 20 \text{ mm}^2$, was vergleichsweise groß ist.

2 Problemstellung und Zielsetzung

Die direkte Übertragung digitaler Informationen vom Computer auf eine Druckplatte (Computer-to-Plate) hat die klassischen Drucktechniken und Druckplattenherstellungsverfahren revolutioniert. Die Einsparung von Prozessschritten verbunden mit höherer Produktivität und umweltfreundlicher Verfahrenstechnik garantiert auf dem sich schnell entwickelnden Markt die Wettbewerbsfähigkeit. Die Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Verfahren und Materialien sind allerdings noch lange nicht ausgeschöpft.

In der vorliegenden Arbeit sollte eine Methode entwickelt werden, die die entwicklungsfreie Computer-to-Plate Driographie (wasserfreier Offsetdruck) mit Druckplatten auf der Basis von Poly(dimethylsiloxan) PDMS ermöglicht. Hierfür waren prinzipiell zwei Strategien nahe liegend. Die erste beruht auf Druckplatten aus chemisch modifizierten PDMS-Schichten, in die Information über einen Ablationsprozess eingeschrieben werden kann. Die Polymerschichten werden hierbei in den belichteten Bereichen rückstandslos entfernt. Die zweite Strategie beruht ausschließlich auf einer Veränderung des Benetzungsverhaltens der Polymeroberfläche durch photochemisch oder thermisch induzierte Prozesse. Hierfür sind nun auch wieder zwei verschiedene Lösungsansätze zu diskutieren. Der erste beruht auf der Einbindung von photochemischen bzw. thermischen Absorbermaterialien in die PDMS-Schicht. Durch die entsprechend induzierten Prozesse könnte beispielsweise eine Änderung des Benetzungsverhaltens oder die

Abspaltung oder Freisetzung von polaren Gruppen erreicht werden. Als zweiter Lösungsansatz ist eine rein photochemische Methode denkbar, bei dem das Benetzungsverhalten von reinem PDMS an den belichteten Bereichen in der Weise verändert werden sollte, dass eine anschließende Integration in den technischen Prozess der Driographie-Druckplatten-Herstellung möglich wäre.

In dieser Arbeit sollte die photochemische Modifizierung von reinem PDMS verwirklicht werden, die einen Einsatz in der Computer-to-Plate Driographie ermöglicht. Hier bietet sich die photochemische Modifizierung von organischem PDMS zu anorganischem Siliziumoxid an, die in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden ist. Das hydrophobe PDMS und das hydrophile SiO_x weisen ein grundsätzlich verschiedenes Benetzungsverhalten auf. Die entsprechenden Verfahren benötigen jedoch entweder definierte experimentelle Bedingungen (hohe Temperaturen, eine spezielle Herstellung der PDMS-Oberflächen, hohe Drücke und/oder eine definierte Gasatmosphäre) und/oder lange Reaktionszeiten. Deshalb war die Entwicklung einer schnelleren Methode unter Normbedingungen für den industriellen Einsatz sehr erstrebenswert.

Für die photochemische Modifizierung von PDMS standen drei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- Nd:YAG-Laser (266 nm)
- KrF*-Excimer-Laser (248 nm)
- Xe2*-Excimer-Lampe (172 nm)

Sofern sich die PDMS-Oberflächen mit Hilfe dieser Strahlungsquellen modifizieren ließen, sollten die resultierenden Oberflächen mit geeigneten Analysemethoden eingehend untersucht werden. Diese Analytik sollte dazu dienen, Aufschluss über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der PDMS-Oberflächen während und nach der Bestrahlung und möglichst den Mechanismus der Modifizierung zu gewinnen. Abschließend sollte die Möglichkeit einer Einbindung in den driographischen Druckprozess geprüft werden.

3 Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit einem frequenzvervierten Nd:YAG-Laser (266 nm)

3.1 Ablation und Inkubation

Betrachtet man das Absorptionsspektrum von PDMS, so fällt auf, dass die Absorption bei einer Wellenlänge von 266 nm nahe Null ist, der lineare Absorptionskoeffizient hat einen Wert von $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$.

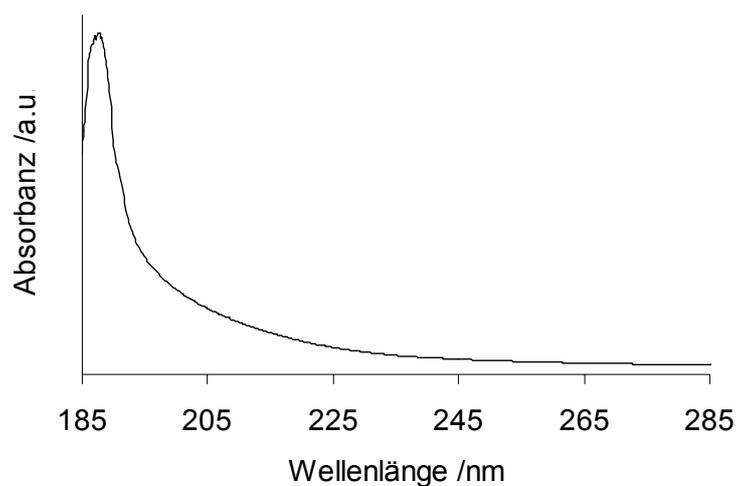


Abbildung 3.1 : UV-Absorptionsspektrum von PDMS.

Strahlung dieser Wellenlänge kann das PDMS praktisch ungehindert passieren. Wird jedoch genügend Energie in das Polymer bzw. die Polymer-Oberfläche eingekoppelt, so findet eine Überlagerung von photothermischen und photochemischen Effekten statt: Die im Polymer lokalisierten Elektronen werden in hohe elektronische Zustände angeregt, so dass Bindungen zu Nachbaratomen gebrochen werden.⁷⁷ Der dabei erfolgende Materialabtrag wird als Ablation bezeichnet. Die Energieschwelle zu Beginn des Materialabtrags wird als Ablationsschwelle (Zerstörschwelle) bezeichnet. Sutcliffe und Srinivasan haben nun beobachtet, dass der Materialabtrag bei Polymeren aber auch schon unterhalb der Ablationsschwelle auftreten kann.⁷⁸ Dies geschieht allerdings nicht schon mit dem ersten Puls, sondern erst nach mehreren Pulsen. Küper et al. untersuchten diese Herabsetzung der Ablationsschwelle nach den ersten Pulsen, die so genannte Inkubation.^{78,79} Dabei verfolgten sie die Änderungen in den IR- und UV-Absorptionsspektren von Poly(methylmethacrylat) nach Bestrahlung mit einem KrF*-Excimer-Laser (248 nm). Die Intensität des Laserstrahls lag weit unterhalb der Ablationsschwelle. Es zeigte sich, dass Inkubation mit einer Erhöhung der Absorption mindestens bei der entsprechenden eingestrahlten Wellenlänge des Lasers einhergeht. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten sie Reaktionsprodukte nachweisen, was bedeutet, dass Inkubation unter anderem mit einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Polymers korreliert ist. Erst wenn eine ausreichend hohe Absorption bei der eingestrahlten Wellenlänge erreicht ist, d.h. wenn genügend Fragmente durch Photoabbau gebildet wurden, tritt Ablation ein.

Inkubationsverhalten von Polymeren ist nur für solche Proben beobachtbar, deren linearer Absorptionskoeffizient bei der entsprechenden Wellenlänge kleiner als 4000 cm^{-1} ist und ist besonders bei Laserenergien zu beobachten, die nur wenig kleiner als die Ablationsschwelle, häufig auch Schwellwert für Ablation genannt, sind.⁸⁰ Daraus resultieren zwei Schwellwerte, einer für sofortige Ablation, d.h. Ablation tritt bereits mit dem ersten Laserpuls ein, und einer für „verzögerte“ Ablation, d.h. Ablation tritt erst nach einigen Laserpulsen ein. Für „verzögerte“ Ablation muss die Intensität des Laserpulses gerade so hoch sein, dass chemische Bindungen gebrochen werden können. Für sofortige Ablation muss die Intensität des Laserpulses dagegen so hoch sein, dass eine Volumenexplosion, die durch eine große Anzahl von aus dem Photoabbau des Polymers resultierenden Fragmenten hervorgerufen wird, zur Ablation des Polymers führt. Die Konsequenz dieses von

Srinivasan und Sutcliffe vorgeschlagenen dynamischen Modells ist die Möglichkeit, nicht nur die Fragmente eines einzigen Pulses sondern auch von mehreren Pulsen zu akkumulieren.⁷⁸

Zur Vereinfachung wird im Folgenden der Schwellwert für „verzögerte“ Ablation nur noch als der Schwellwert für Ablation bzw. Ablationsschwelle oder Zerstörschwelle bezeichnet. Unterhalb dieses Wertes ist Ablation auch nicht nach einer Vielzahl von Laserpulsen zu beobachten.

3.2 Optischer Aufbau des Strahlengangs mit dem Nd:YAG-Laser

Als Strahlungsquelle wurde der frequenzvervierfachte Nd:YAG-Laser mit einer Wiederholungsfrequenz von 1 Hz und einer Pulslänge von $\tau = 6$ ns verwendet. Die gewünschte Wellenlänge von 266 nm war vier Mal so niedrig, wie das direkt vom Laser emittierte Licht der Wellenlänge 1064 nm. Daher wurden zwei Medien nachgeschaltet, die den Lichtstrahl jeweils in der Weise frequenzverdoppeln, dass einfallender und ausfallender Strahl eine um den Faktor zwei verschiedene Wellenlänge bzw. Frequenz hatten und außerdem in Phase und Polarisation übereinstimmten.^{81,82} Die Anforderungen an das zur Frequenzverdopplung geeignete Material sind eine möglichst große lineare Suszeptibilität, eine möglichst gute Transparenz in dem entsprechenden Wellenlängenbereich der Grund- und Oberwelle und eine hohe optische Belastbarkeit, die eine große Intensität der Grundwelle erlaubt. Außerdem wird die genaue Kenntnis der Dispersion benötigt, um die Phasen Anpassungsbedingungen zu erfüllen. Materialien, die diese Anforderungen erfüllen, sind z.B. Kristalle aus Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4 , Abk. KDP), Lithiumniobat (LiNbO_3) oder β -Bariumborat ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, Abk. BBO). Nach der Frequenzvervierfachung wurde der Strahl mit einer sphärischen Linse ($f = 400$ mm) auf die Polymer-Oberfläche fokussiert. Die Energie der Laserpulse wurde über die Variation der Probenposition im Strahlengang und der daraus resultierenden variierenden Größe des Laserspots auf dem Polymer gesteuert.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Ablationsschwelle und effektiver Absorptionskoeffizient

Die frisch hergestellten PDMS-Oberflächen wurden bei verschiedenen Intensitäten und Pulszahlen bestrahlt. Eine Auftragung der Abtragtiefe gegen die Pulszahl offenbart ein ausgeprägtes Inkubationsverhalten, d.h. Ablation beginnt erst nach einigen Pulsen.

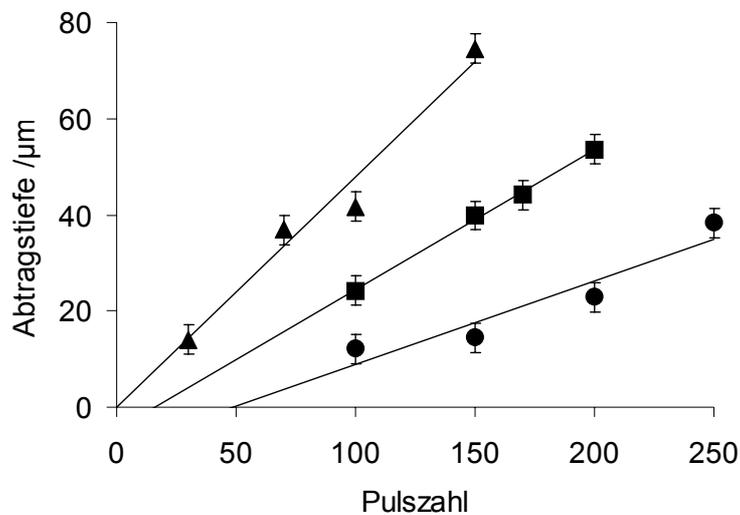


Abbildung 3.2 : Änderung der Abtragtiefe mit zunehmender Pulszahl für verschiedene Intensitäten (● 467 mJ/cm², ■ 837 mJ/cm², ▲ 2158 mJ/cm²).

Die Abtragtiefe ist abhängig von der Intensität des Laserpulses und dem Absorptionskoeffizienten des Polymers. Folgt die Absorption des Laserlichts in der Polymerschicht dem Gesetz von Beer, so gehorcht die Abtragtiefe $d(F)$ folgender empirischer Gleichung: ⁸³⁻⁸⁵

$$d(F) = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln\left(\frac{F}{F_0}\right), \quad \text{Gleichung 3.1}$$

$d(F)$: Abtragtiefe /µm

α_{eff} : effektiver Absorptionskoeffizient /cm⁻¹

F : Intensität des Laserpulses (engl. *fluence*) /(mJ/cm²)

F_0 : Ablationsschwelle /(mJ/cm²)

Für $F > F_0$ ist Ablation, und für $F < F_0$ ist keine Ablation zu beobachten. Zur Bestimmung der Ablationsschwelle wurde die Abtragsrate (Abtragstiefe/Puls) gegen den Logarithmus der Intensität aufgetragen.

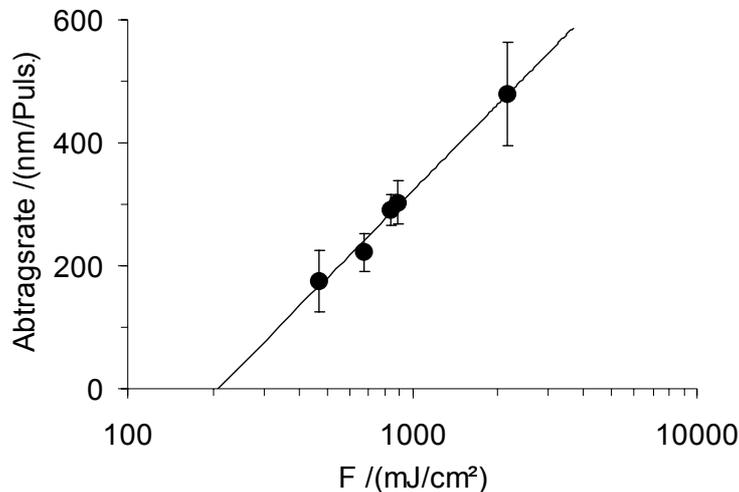


Abbildung 3.3 : Änderung der Abtragsrate mit zunehmender Intensität des Lasers.

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt konnten mit Hilfe von Gleichung 3.1 F_0 und α_{eff} bestimmt werden. Dabei ergaben sich ein Schwellwert F_0 von 210 ± 60 mJ/cm² und ein effektiver Absorptionskoeffizient α_{eff} von $48\,900 \pm 2\,800$ cm⁻¹. Der effektive Absorptionskoeffizient unterscheidet sich sehr stark vom linearen Absorptionskoeffizienten, dessen Wert nur 2 cm⁻¹ beträgt. Dies bestätigt, dass die Inkubation sehr eng mit dem Anstieg der Absorption während der ersten Laserpulse verbunden ist.

Der Anstieg der Absorption mit den ersten Laserpulsen wurde mit Hilfe der UV-Spektroskopie quantifiziert. Im Wellenlängenbereich 500 – 185 nm wurde während der ersten Laserpulse eine allgemeine Zunahme der Absorption beobachtet. Bei höheren Intensitäten und Pulszahlen bildete sich ein „Ablations-Krater“, der von einem „weißen Ring“ - den Ablationsprodukten - umgeben war (Abbildung 3.4).

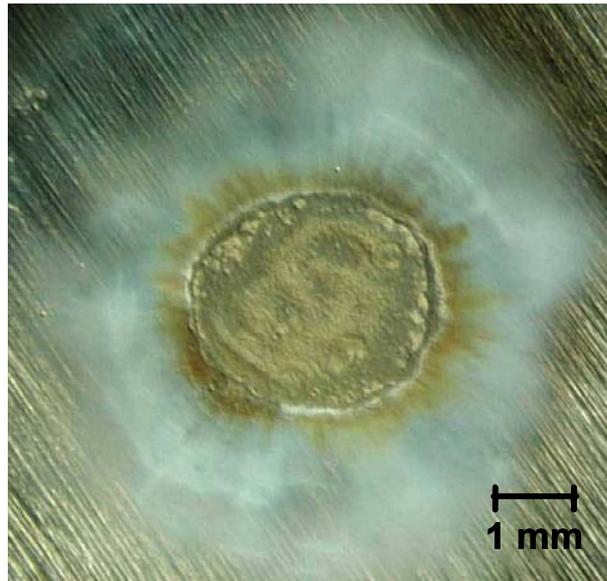


Abbildung 3.4 : Foto der bestrahlten PDMS-Oberfläche. Die Ablationsprodukte bilden einen „weißen Ring“.

In Abbildung 3.5 ist die beobachtete Änderung der Absorption bei 266 nm in Abhängigkeit von der Pulszahl bei verschiedenen Intensitäten dargestellt.

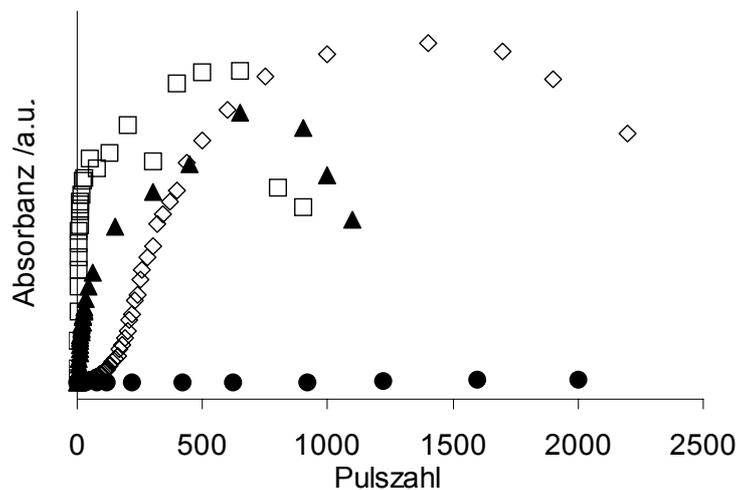


Abbildung 3.5 : UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 266 nm in Abhängigkeit von der Pulszahl für 4 verschiedenen Intensitäten (● 150 mJ/cm², ◇ 320 mJ/cm², ▲ 480 mJ/cm², □ 920 mJ/cm²).

Unterhalb der Ablationsschwelle war erwartungsgemäß keine Veränderung des Polymers festzustellen, d.h. unterhalb der Ablationsschwelle waren weder Inkubation noch Ablation zu beobachten. Im Gegensatz dazu stieg die Absorbanz bei 266 nm

oberhalb von F_0 stark an, was einerseits auf Inkubationsverhalten, andererseits aber auch auf einen Intensitätsverlust durch eine Zunahme der Rauigkeit während der Inkubation und Ablation zurückzuführen war. Sobald Ablation der vorherrschende Prozess war, wurden die Änderungen in der Absorption immer geringer, bis sie schließlich sogar negativ wurden. Dieser Rückgang der Absorption ist auf einen Verlust von Material durch Ablation zurückzuführen.

3.3.2 IR-Spektroskopie

Das Inkubationsverhalten von Polymeren ist eng mit Veränderungen in der chemischen Struktur des Polymers verknüpft. Zahlreiche Methoden eignen sich prinzipiell dafür, diese Änderungen in der chemischen Struktur zu verfolgen. Die IR-Spektroskopie ist aufgrund ihrer vielseitigen Einsetzbarkeit und Sensitivität für kleinste Veränderungen eine sehr beliebte Methode, jedoch ist die Analyse der Oberfläche von Polymeren nicht trivial.

Es gibt eine Vielzahl von Methoden, IR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen. Ausgehend von der Tatsache, dass die chemischen Änderungen mittels der IR-Spektroskopie detektierbar sind, müssen vor dem Einsatz der IR-Analytik dennoch einige grundsätzliche Schwierigkeiten bedacht werden.

- Einfache Transmissionsanalysen erfordern eine sehr geringe Schichtdicke der zu untersuchenden Oberfläche bzw. eine gewisse optische Transparenz im infraroten Wellenlängenbereich.
- Die chemischen Veränderungen der zu untersuchenden Polymerschicht sollten im Verhältnis zum nach der Bestrahlung noch unveränderten Polymer eine ausreichende Signalintensität erreichen, um die Änderungen detektieren zu können.
- Das Trägermaterial sollte im zu untersuchenden infraroten Wellenlängenbereich eine möglichst geringe Absorption zeigen.
- Das Trägermaterial darf während der Bestrahlungsexperimente keine Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Material eingehen.
- Im Falle der ATR-FT-IR-Spektroskopie (Abgeschwächte Totalreflexion-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie) ist auf einen guten Kontakt der Oberfläche mit dem Kristall zu achten um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis

zu erreichen. Die Proben sollten also eine flache und glatte Oberfläche besitzen.

Da die zu untersuchenden Proben eine Schichtdicke von etwa 250 μm und eine durch Inkubation und Ablation während der Bestrahlung verursachte Rauigkeit aufwiesen, bildete die Diffuse Reflexion (DRIFT: engl. *diffuse reflectance infrared fourier transformed*) die Methode der Wahl. Sie ist speziell dafür ausgelegt, inhomogene Materialien wie Pulver, Granulate oder ähnliche Feststoffe IR-spektroskopisch zu untersuchen. Einige Materialien können ohne spezielle Probenvorbereitung in Substanz untersucht werden. Mihailov und Duley streuten KBr Pulver über ihren Polymerfilm⁸⁶, jedoch haben die Qualität, die Menge und die Partikelgröße des KBr einen erheblichen Einfluss auf die Streueigenschaften desselben und somit auf das Spektrum.⁸⁷ Die Schwierigkeiten werden deutlich geringer bei der Verwendung von Siliziumcarbid (SiC). Weithin gebräuchlich sind SiC-Scheiben, die allerdings den Nachteil haben, dass das SiC mit Klebstoff auf den Scheiben fixiert ist, der gegenüber der Bestrahlung mit 266 nm nicht inert ist. Alternativ wurden die Proben unter Verwendung von SiC-Pulver vorbereitet (vgl. Kapitel 8 Experimenteller Teil).

3.3.2.1 Ergebnisse und Diskussion

Das Referenz-Spektrum von PDMS (Abbildung 3.6), das mit der der SiC-Technik erhalten wurde, stimmt sehr gut mit dem in der Literatur angegebenen überein.^{88,89} Für das Hintergrundspektrum wurde der mit einer dünnen Schicht SiC gefüllte Pulverprobenhalter verwendet (Abbildung 3.7). Aufgrund des Herstellungsverfahrens der PDMS-Schichten mit der SiC-Technik kann es zu Unregelmäßigkeiten kommen, die im Probenspektrum zu der negativen Absorption bei 995 cm^{-1} führen.

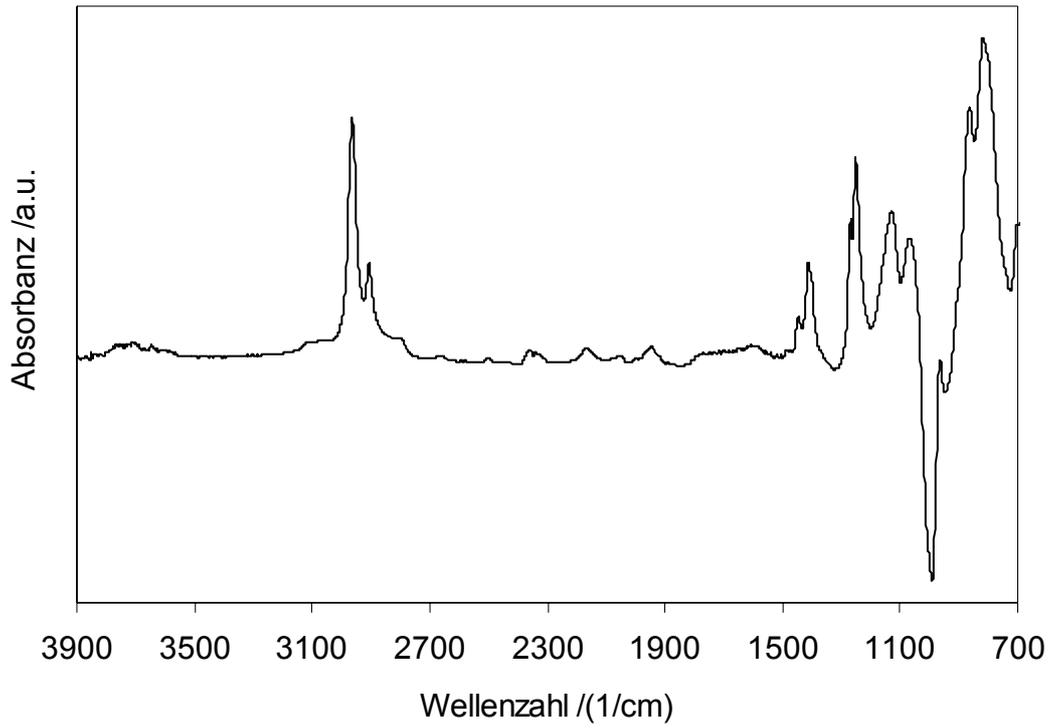


Abbildung 3.6 : DRIFT-Referenzspektrum von PDMS, aufgenommen mit der SiC-Technik.

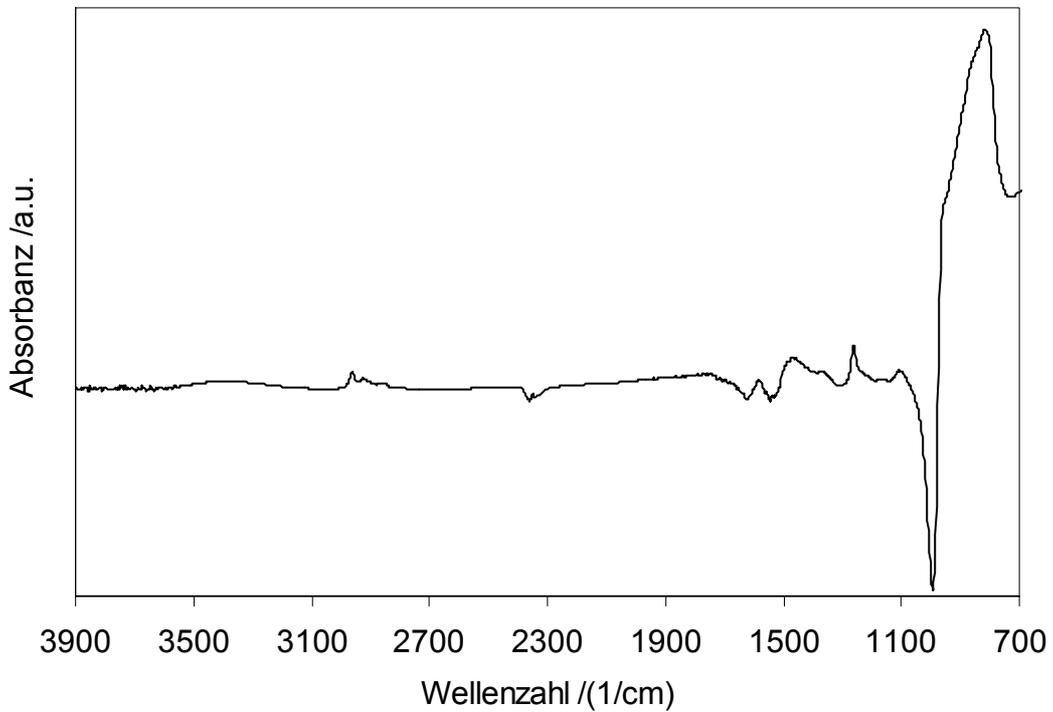


Abbildung 3.7 : IR-Spektrum des mit SiC gefüllten Pulverprobenhalters.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden zu den charakteristischen Strukturelementen kann Tabelle 3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.1 : Zuordnung der Schwingungen zu den charakteristischen Strukturelementen (as = asymmetrisch, s = symmetrisch) im PDMS

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungstyp und zugeordnete Gruppe
2965	C-H-Streckschwingung, as, CH_3
2905	C-H- Streckschwingung, s, CH_3
1447	C-H-Deformationsschwingung, s, CH_2
1412	C-H-Deformationsschwingung, as, CH_3
1271	C-H-Deformationsschwingung, s, Si-CH_3 ⁸⁹
1248	C-H-Deformationsschwingung, s, Si-CH_3 ⁸⁹
1130	Si-O- Streckschwingung, as, Si-O-Si-Kette
1069	Si-O- Streckschwingung, as, Si-O-Si-Kette
964	Si-O- Streckschwingung, as, Si-O-Si-Kette
864	CH_3 -Pendelschwingung, as, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
822	CH_3 - Pendelschwingung, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$

DRIFT-Messungen wurden für Proben durchgeführt, die mit Energiedichten unterhalb der Ablationsschwelle (160 mJ/cm^2), an der Ablationsschwelle (210 mJ/cm^2) und oberhalb der Ablationsschwelle ($310, 640$ und 810 mJ/cm^2) bestrahlt wurden. Eine quantitative Analyse der Spektren ist wegen der negativen Absorption bei 995 cm^{-1} , einer Verschiebung der Basislinie mit der Bestrahlung der Proben sowie einem allgemeinen Anstieg der Absorption wegen zunehmender Rauigkeit nur begrenzt möglich.

Unterhalb der Ablationsschwelle (160 mJ/cm^2) sind wie erwartet keine bis nur geringfügige Änderungen in den DRIFT-Spektren zu beobachten. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die Ablationsschwelle zu $210 \pm 60 \text{ mJ/cm}^2$ bestimmt wurde und somit die verwendete Energiedichte immer noch im Fehlerbereich der Ablationsschwelle liegt.

An der Ablationsschwelle, bei 210 mJ/cm^2 , sind deutliche Änderungen in den Absorptions-Spektren zu beobachten, die auf Inkubation zurückzuführen sind (Abbildung 3.8).

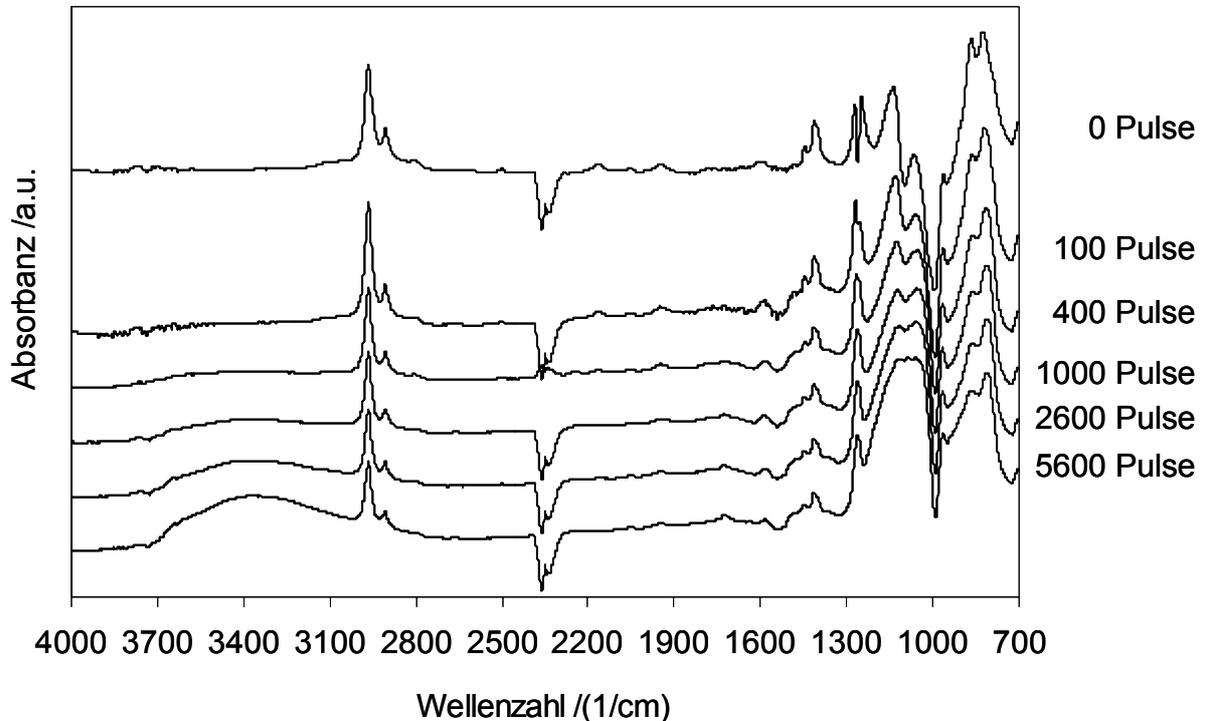


Abbildung 3.8 : DRIFT-Spektren von unbestrahltem und mit verschiedenen Pulszahlen bestrahltem PDMS (210 mJ/cm^2). Die negative Absorption bei 2350 cm^{-1} ist auf CO_2 im Spektrometer zurückzuführen.

Schon von Beginn an ist ein allgemeiner Anstieg der Absorption über den gesamten Wellenzahlenbereich zu erkennen. Sämtliche Absorptionsbanden weisen eine erhöhte Intensität auf, was auf Rauigkeit zurückzuführen ist. Ab etwa 400 Pulsen ist ganz schwach die Ausbildung einer OH-Bande bei etwa 3360 cm^{-1} zu beobachten, die ab 1000 Pulsen immer deutlicher zu erkennen ist. Mit noch höheren Pulszahlen gewinnt sie weiter an Intensität, während die Intensitäten der PDMS-Banden nach 100 Pulsen aufgrund der Zerstörung des Polymergefüges langsam immer mehr an Intensität verlieren. Deutlich zu erkennen ist dies anhand der CH_3 -Streckschwingungsbanden zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} . Parallel dazu ist eine Änderung im Bereich der Si-O-Si Absorptionsbanden festzustellen. So bilden die Si-O-Si-Banden mit steigender Pulszahl eine unförmige Bande aus, wobei die Intensität zunimmt und sich der Schwerpunkt zu kleineren Wellenzahlen verschiebt.

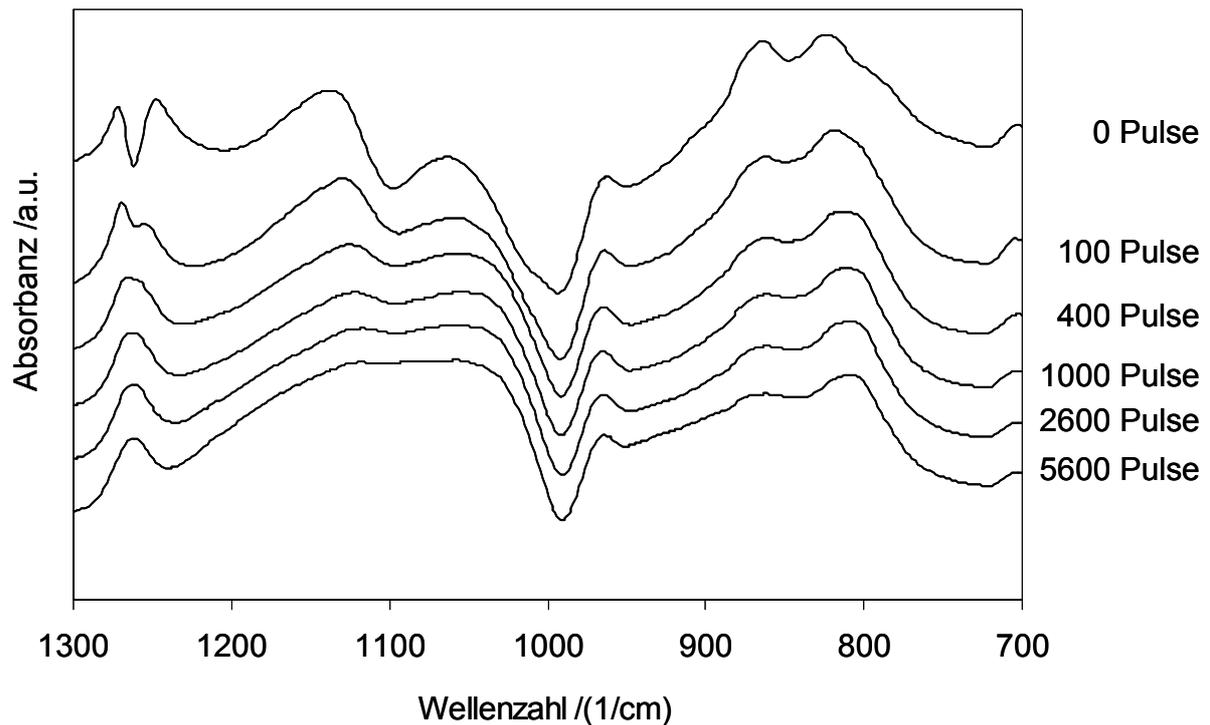


Abbildung 3.9 : Ausschnitt der in Abbildung 3.8 gezeigten DRIFT-Spektren von unbestrahltem und mit verschiedenen Pulszahlen bestrahltem PDMS (210 mJ/cm²).

Dies deutet auf die Ausbildung von neuen Si-O-Bindungen hin. Das Polymer wird langsam zu Siliziumoxid oxidiert. Erwähnenswert ist auch, dass die ursprünglich aufgespaltene Si-CH₃-Bande bei 1250 cm⁻¹ nach 200 Pulsen wieder als eine Bande erscheint.

Oberhalb der Ablationsschwelle (310 mJ/cm²) sind die soeben aufgezeigten Änderungen in den Absorptionsspektren noch verstärkt sichtbar (Abbildung 3.10). Die allgemeine Zunahme der Absorption infolge der zu Beginn der Bestrahlung entstandenen Rauigkeit erscheint wesentlich ausgeprägter. Eine allgemeine Abnahme der Intensitäten der PDMS-Banden ist erst nach etwa 120 Pulsen zu beobachten. Erst dann überwiegt der Polymerabbau gegenüber der Zunahme der Rauigkeit. Die Ausbildung einer OH-Bande ist bereits nach 200 Pulsen zu beobachten, parallel dazu bilden die Si-O-Banden des PDMS auch hier wieder eine unförmige Bande aus, mit Schwerpunkt bei kleineren Wellenzahlen. Die anfänglich aufgespaltene Si-CH₃-Bande bei 1250 cm⁻¹ erscheint ebenfalls nach etwa 200 Pulsen wieder als eine Bande.

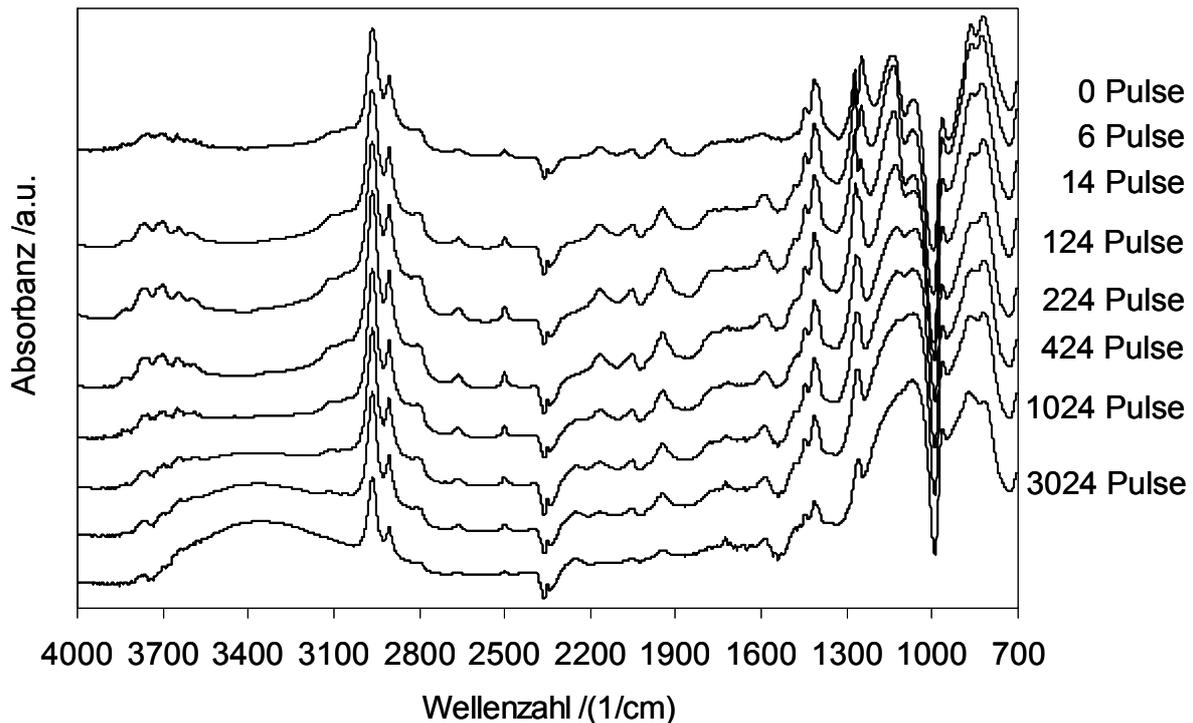


Abbildung 3.10 : DRIFT-Spektren von unbestrahltem und mit verschiedenen Pulszahlen bestrahltem PDMS (310 mJ/cm²).

Weit oberhalb der Ablationsschwelle (640 mJ/cm²) ist ebenfalls eine allgemeine Zunahme der Absorption zu beobachten, doch nach bereits 20 Pulsen ist ein deutlicher Rückgang der Intensität nicht nur der PDMS-Banden sondern auch der neu generierten OH- und Si-O-Banden festzustellen. Dies begründet sich in der sehr rasch einsetzenden Ablation von Polymer und Reaktionsprodukten. Die Ausbildung einer OH-Bande ist nur noch sehr schwach erkennbar. Bei den Si-O-Banden ist zwar ein Zusammenwachsen der vom PDMS herrührenden Banden wie in vorangehenden Experimenten noch beobachtbar, doch ein wesentlicher Intensitätszuwachs ist nicht mehr gegeben. Die anfänglich aufgespaltete Si-CH₃-Bande bei 1250 cm⁻¹ erscheint schon nach etwa 20 Pulsen wieder als eine Bande. Nach etwa 270 Pulsen weisen die meisten Absorptionsbanden nur noch sehr geringe Intensitäten auf, fast das gesamte Material ist ablatiert worden. Nach etwa 1270 Pulsen sind nur noch die Absorptionsbanden des mit SiC gefüllten Pulverprobenhalters sichtbar (vgl. Abbildung 3.7).

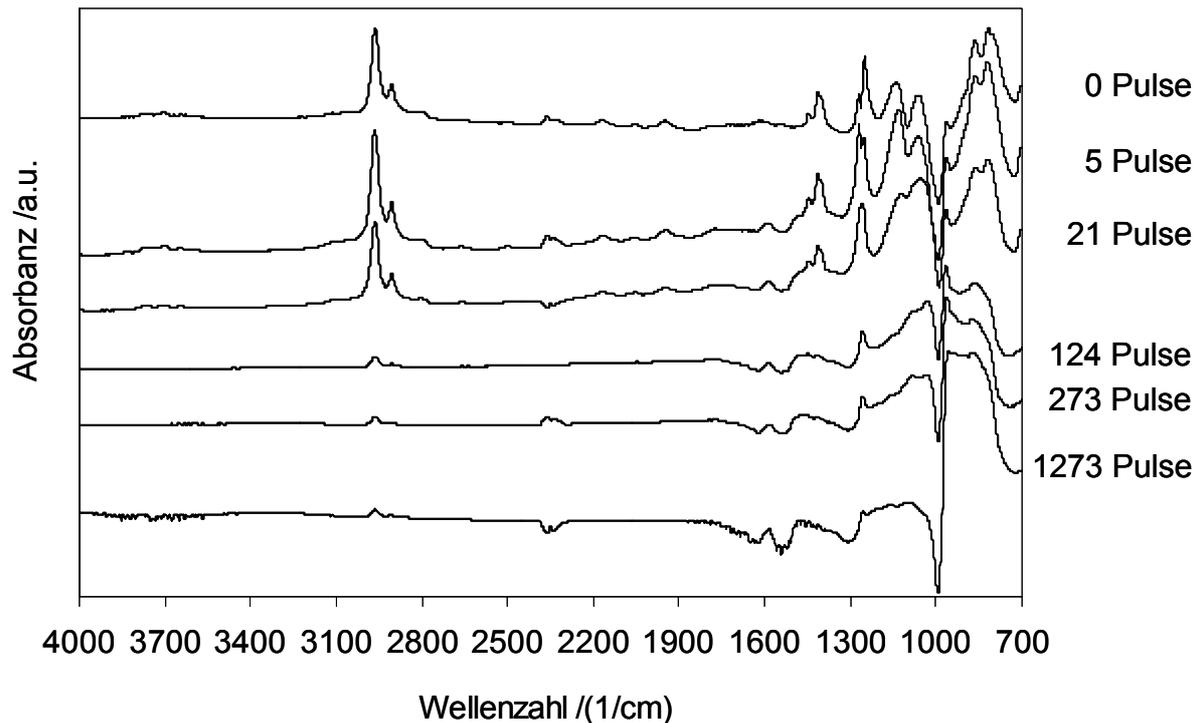


Abbildung 3.11 : DRIFT-Spektren von unbestrahltem und bei verschiedenen Pulszahlen bestrahltem PDMS (640 mJ/cm²).

3.3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Eine Möglichkeit zur Analyse der Ablationsprodukte im weißen Ring ist die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*). Sie liefert Aussagen über die atomare Zusammensetzung des untersuchten Materials. Im Folgenden soll kurz auf die theoretischen Aspekte eingegangen werden, bevor die Ergebnisse beschrieben und diskutiert werden.

3.3.3.1 Theorie und Methodik

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie handelt es sich um eine spektroskopische Methode, mit der nicht nur die atomare Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe, sondern auch die Bindungszustände der entsprechenden Atome (außer Wasserstoff und Helium) analysiert werden können.^{27,90,91} Hierbei wird die Energieverteilung von Elektronen gemessen, die durch Röntgenstrahlen aus

Atomen, Molekülen oder einem Festkörperverband herausgeschlagen werden. Die grundlegende Energiegleichung lautet

$$h\tilde{\nu} = E_b + E_{kin}, \text{ bzw. } E_{kin} = h\tilde{\nu} - E_b \quad \text{Gleichung 3.2}$$

h : Planck'sches Wirkungsquantum

$\tilde{\nu}$: Wellenzahl / cm^{-1}

E_b : Bindungsenergie /eV

E_{kin} : kinetische Energie /eV

mit E_b als der Bindungsenergie der Elektronen, d.h. der Ionisationsenergie. Hierbei werden die im Atom tiefer liegenden und somit fester gebundenen Rumpfelektronen herausgeschlagen (Abbildung 3.12). Aus der kinetischen Energie E_{kin} der herausgeschlagenen Rumpfelektronen lässt sich bei bekanntem $h\tilde{\nu}$ die Bindungs- bzw. Ionisationsenergie bestimmen.

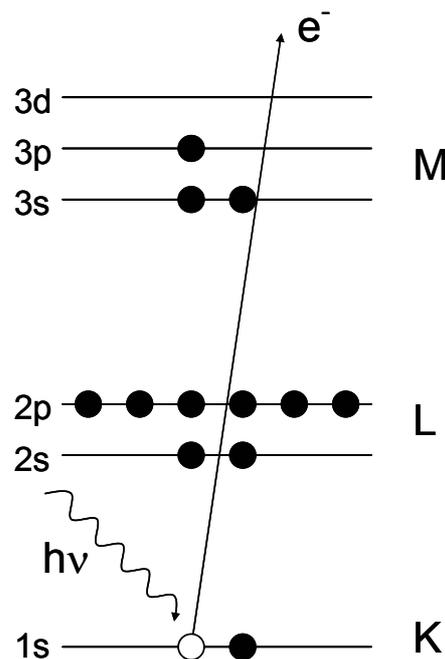


Abbildung 3.12 : Funktionsweise des XPS anhand des Stickstoff-Atoms.

Grundlegend für die Anwendung in der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie in der Chemie sind folgende drei Punkte:

1. Die Bindungsenergien der Elektronen in gleichen Niveaus sind je nach Element verschieden, so dass für jedes Element charakteristische Signale gefunden werden, die zu seinem Nachweis dienen können.
2. Atome des gleichen Elements haben in Abhängigkeit von ihren Bindungsverhältnissen geringfügig unterschiedliche Bindungsenergien, die die Ursache für das Auftreten chemischer Verschiebungen sind.
3. Bei Festkörperuntersuchungen stammen die erhaltenen Informationen aus oberflächennahen Bereichen, da die Austrittstiefe der Photoelektronen auf 2-10 nm begrenzt ist. Elektronen aus größerer Tiefe verlieren durch unelastische Streuprozesse ihre kinetische Energie und gelangen so entweder nicht oder mit verminderter Energie und damit als Streuuntergrund in den Analysator.

Als Strahlungsquelle wird eine Röntgenröhre benutzt, wobei häufig die K_{α} -Strahlung von Aluminium (1457 eV) oder Magnesium (1253 eV) verwendet wird. Die Analyse der kinetischen Energie geschieht im Analysator durch Anlegen elektrostatischer oder magnetischer Felder. Je nach der Größe ihrer kinetischen Energie werden die Elektronen darin verschieden abgelenkt. Durch Variation der Feldstärke kann man erreichen, dass nacheinander die Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie auf den Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher) gelenkt und registriert werden. Die Messungen erfolgen im Hochvakuum (10^{-8} Pa).

3.3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ablationsprodukte („weißer“ Ring), die nach der Bestrahlung von PDMS mit verschiedenen Pulszahlen und Energiedichten entstanden sind, wurden mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse der Analysen wiedergegeben. Das Element Wasserstoff ist in der Tabelle nicht vertreten, da Wasserstoff mittels XPS nicht bestimmt werden kann.

Tabelle 3.2: Quantitative elementare Zusammensetzung der Ablationsprodukte im „weißen Ring“ nach der Bestrahlung mit verschiedenen Pulszahlen und Energiedichten.

Intensität [mJ/cm ²]	Pulszahl	C 1s ^(b)	O 1s ^(b)	Si 2p ^(b)
Referenz ^(a)		46.0	24.4	29.6
480	100	45.5	23.4	31.1
	300	32.7	35.3	32.0
	1500	34.4	34.2	31.4
920	100	42.4	28.3	29.3
	300	37.4	32.1	30.5
	600	40.3	27.9	31.7

a unbehandeltes PDMS

b in Atom-%

Im Vergleich zu unbehandeltem PDMS (Referenz), ist in den Ablationsprodukten weniger Kohlenstoff, dafür aber mehr Sauerstoff vorhanden. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium steigt von $O/Si < 1$ auf $O/Si > 1$ an, während ein Rest an Kohlenstoff von etwa 35 Atom-% bleibt. Da die Ablationsprodukte nicht homogenen um den Ablationskrater verteilt sind und ihre Schichtdicke unter Umständen sehr gering ist, sind die Daten mit Vorsicht zu interpretieren. In Verbindung mit den Ergebnissen aus der DRIFT-Spektroskopie liegt die Vermutung nahe, dass die Zunahme an Sauerstoff auf eine Oxidation des polymeren Materials während der Inkubation und der Ablation zurückzuführen ist, die schließlich zu der Ausbildung von Si-OH bzw. Si-O Gruppen führt. In den Ablationsprodukten sind diese funktionellen Gruppen schließlich als Siliziumoxid SiO_x wiederzufinden. Der hohe Anteil an Kohlenstoff könnte, wie auch Silizium und Sauerstoff, auf PDMS zurückzuführen sein. Einerseits ist die Schicht der Ablationsprodukte auf dem PDMS nicht sehr dick, so dass das PDMS in der Messung mit erfasst wird. Andererseits könnte reines PDMS ablatiert worden sein, was jedoch sehr unwahrscheinlich ist. Der hohe Anteil an Kohlenstoff könnte allerdings auch auf elementaren Kohlenstoff zurückzuführen sein, der bei der Ablation gebildet wird. Um dies herauszufinden, wurden die Ablationsprodukte mittels der Raman-Spektroskopie untersucht.

3.3.4 Raman-Spektroskopie

Zusätzlich zur XPS wurde die Raman-Spektroskopie herangezogen, insbesondere um die kohlenstoffhaltigen Produkte näher zu charakterisieren. Im Folgenden sollen kurz die theoretischen Aspekte beschrieben werden, bevor die Ergebnisse diskutiert werden.

3.3.4.1 Theorie und Methodik

Die Raman-Spektroskopie ist der Teil der Molekülspektroskopie, der den Raman-Effekt nutzt.^{27,92,93} Dieser wurde 1923 von A.G. Smeal vorausgesagt.⁹⁴ Unabhängig voneinander haben 1928 der indische Physiker C. V. Raman⁹⁵ sowie G. S. Landsberg und L. Mandelstam⁹⁶ diesen Effekt in der Weise beobachtet, dass sich im Streuspektrum von mit monochromatischem Licht bestrahlten Molekülen Linien befinden, deren Frequenzen sich von der des eingestrahlten Lichtes (Rayleigh-Streuung) unterscheiden. Diese werden als Raman-Streuung bezeichnet.

Bezeichnet man die Wellenzahl des eingestrahlten Lichts mit $\tilde{\nu}_0$ und die Wellenzahl des im Raman-Experiment gestreuten Lichts mit $\tilde{\nu}_s$, so kann man eine Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_s, \quad \text{Gleichung 3.3}$$

$\Delta\tilde{\nu}$: Raman-Verschiebung /cm⁻¹

$\tilde{\nu}_0$: Wellenzahlen des eingestrahlten Lichts /cm⁻¹

$\tilde{\nu}_s$: Wellenzahlen des gestreuten Lichts /cm⁻¹

bzw. einen Energieunterschied ΔE zwischen den eingestrahlten und gestreuten Photonen zu

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{h \cdot c} = \frac{E_0 - E_s}{h \cdot c} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

ΔE : Differenz der Energien zwischen eingestrahlttem und gestreutem Licht /eV

E_0 : Energie des eingestrahlten Lichts /eV

E_s : Energie des gestreuten Lichts /eV

definieren. Man kann hierbei drei Fälle unterscheiden:

1. $\Delta\tilde{\nu} > 0$, d.h. $E_0 > E_s$

Die Wellenzahl des Streulichtes $\tilde{\nu}_s$ ist kleiner als die eingestrahlte Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$, d.h. die entsprechende Energie des gestreuten Photons E_s ist ebenfalls kleiner als E_0 . Ein Betrag $\Delta E = E_0 - E_s$ muss demzufolge im Molekül, an dem die Streuung stattfand, verblieben sein, d.h. das Molekül befindet sich im angeregten Zustand. Man spricht von der Stokes'schen Raman-Verschiebung.

2. $\Delta\tilde{\nu} = 0$, d.h. $E_0 = E_s$

$\tilde{\nu}_s = \tilde{\nu}_0$. Das gestreute Licht hat die gleiche Wellenzahl, es liegt Rayleigh-Streuung vor.

3. $\Delta\tilde{\nu} < 0$, d.h. $E_0 < E_s$

Das Streulicht besitzt eine größere Wellenzahl als das eingestrahlte Licht bzw. eine größere Photonenenergie. In diesem Fall hat das Molekül, an dem die Streuung stattfand, auf das streuende Photon mit der Energie E_0 Energie übertragen, was aber nur dann möglich ist, wenn das Molekül sich in einem angeregten Zustand befand. Man spricht von den Antistokes'schen Raman-Verschiebung.

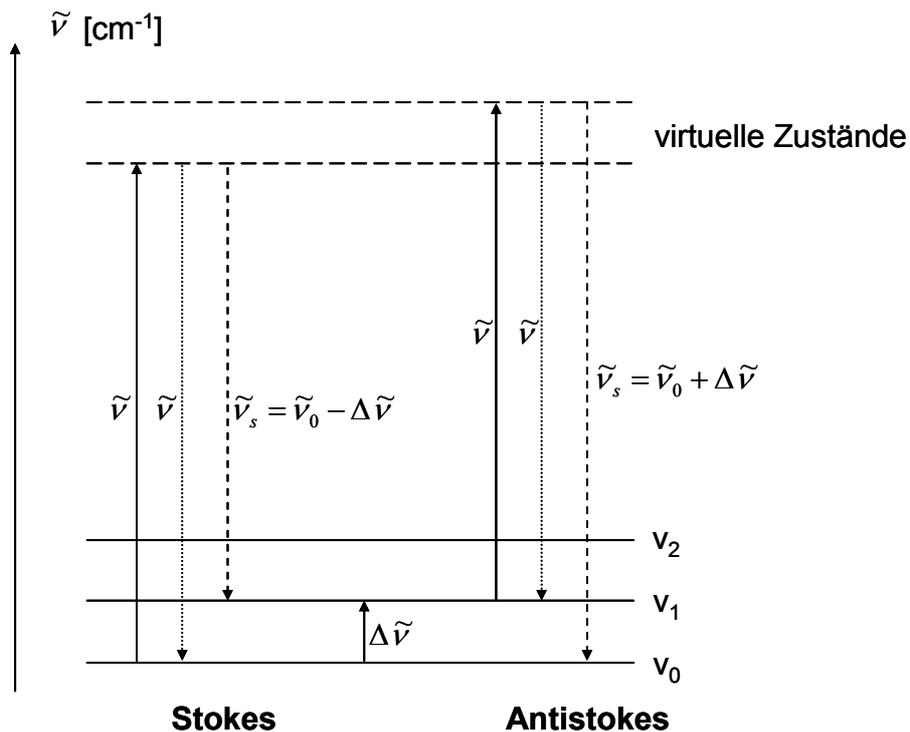


Abbildung 3.13 : Energieniveaudiagramm mit den Übergängen der Rayleigh-Streuung (gepunktete Pfeile) und der Raman-Streuung (gestrichelte Pfeile) am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls.

Als wesentliche Voraussetzung für den Raman-Effekt gilt, dass die Anregungsstrahlung, die im Allgemeinen im sichtbaren Bereich liegt, von dem Molekül nicht absorbiert werden darf, d.h. eine Elektronenanregung muss ausgeschlossen sein. Das bedeutet, dass die Energiedifferenzen ΔE den gequantelten Anregungsenergien der Rotations- und Schwingungszustände zuzuordnen sind. Daher entsprechen die molekültheoretischen Grundlagen der Raman-Spektroskopie weitgehend denen der IR-Spektroskopie. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass für das Auftreten eines Raman-Spektrums mit Rotation und Schwingung eine Änderung der Polarisierbarkeit der Moleküle verbunden sein muss. Für das IR-Spektrum gilt, dass das Molekül für die Anregung der Rotation ein permanentes Dipolmoment besitzen und für die Schwingungsanregung mit der Schwingung eine Änderung des Dipolmoments verbunden sein muss.

Das Raman-Spektrum erhält man, wenn man das Raman-Streulicht spektral zerlegt und die Intensität der einzelnen Linien gegen die Wellenzahl ν aufträgt. Ausgehend von der Anregungslinie mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ stellt die Wellenzahlachse die Raman-Verschiebung $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_s > 0$ im Fall der Stokes'schen-Verschiebung dar.

Raman-Spektren können von transparenten, nicht fluoreszierenden Proben, vor allem von Flüssigkeiten und Lösungen, etwas schwieriger aber auch von Gasen und Feststoffen, erhalten werden. Da das in der Raman-Spektroskopie untersuchte Streulicht mit einer 10^{-6} bis 10^{-7} fachen Intensität der Erregerstrahlung sehr intensitätsschwach ist, müssen die Lichtquellen sehr intensive Strahlung aussenden, z.B. sind Laser als Lichtquellen geeignet. Ein maximaler Betrag der Streustrahlung muss gesammelt werden, und der nachgeschaltete Empfänger muss möglichst empfindlich sein (z.B. Sekundärelektronenvervielfacher).

In den nachfolgend beschriebenen Experimenten wurde das Raman-Spektrometer in Kombination mit einem Mikroskop eingesetzt. Der Vorteil der Raman-Mikroskopie liegt darin, dass auch sehr kleine Proben untersucht werden können, ohne dass die relevanten Signale von denen der Umgebung überlagert werden. Dies bezeichnet man auch als räumliche Auflösung (engl. *spatial resolution*), die durch Blenden optimiert wird. Für eine höhere Auflösung sind kleinere Blenden notwendig. Der limitierende Faktor ist jedoch die Beugung des Lichtes an der Blende.

Verwendet man in der Raman-Spektroskopie zusätzlich zum Mikroskop eine Lochblende, die in der fokalen Ebene des Mikroskops platziert ist, so spricht man von konfokaler Raman-Mikroskopie. Das bedeutet, dass Streustrahlung außerhalb des optischen Fokus herausgefiltert wird und nur Strahlen aus dem optischen Fokus den Detektor erreichen (Abbildung 3.14), was zu einer Verbesserung der Auflösung führt. Es empfiehlt sich, möglichst kurze Wellenlängen zu verwenden, da die Beugung der längeren Wellenlängen die minimale Größe der konfokalen Blende bestimmt und somit die Auflösung in z-Richtung. Es ist jedoch auch zu beachten, dass die Laserwellenlänge auch auf die Fluoreszenzeigenschaften der Probe hin optimiert wird, so dass möglichst wenig Fluoreszenz das Raman-Spektrum überlagert.

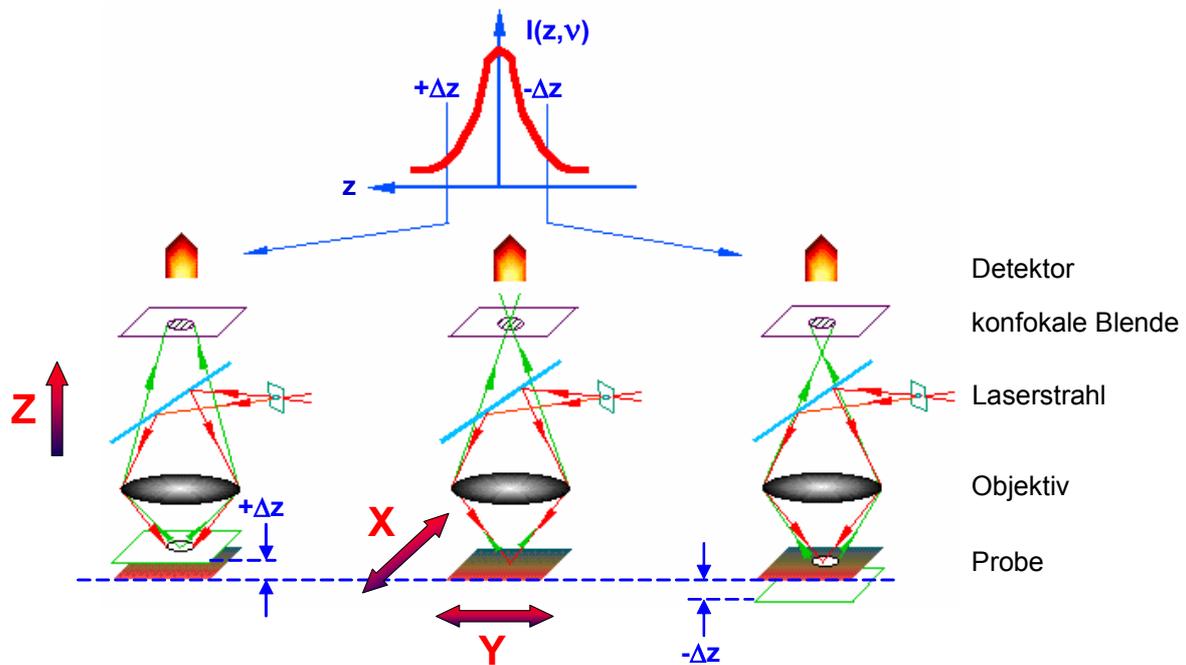


Abbildung 3.14 : Funktionsweise des konfokalen Raman-Mikroskops

3.3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Wellenlänge des Lasers betrug 568.2 nm. Die Aufnahmezeit der Spektren betrug 100 Sekunden. Die Analysentiefe wurde durch die Einstellungen des Objektivs des Mikroskops und der Lochblende zu 2 - 5 μm bestimmt. Im Gegensatz zur XPS ist die Analysentiefe hier um 10^3 Größenordnungen größer, es handelt sich nicht mehr um eine reine Oberflächen-Analysenmethode. In Abbildung 3.15 sind die Raman-Spektren von reinem PDMS und vom „weißen Ring“ dargestellt.

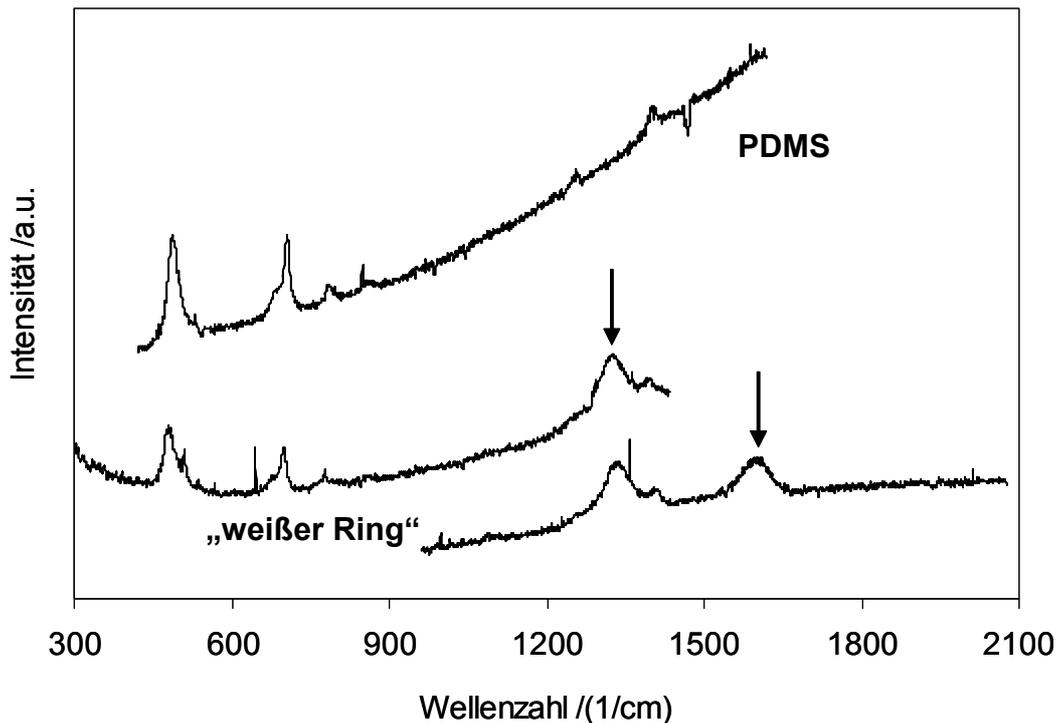


Abbildung 3.15 : Raman-Spektren von PDMS und dem „weißen Ring“. (480 mJ/cm², 300 Pulse)

Das Spektrum des PDMS ist begleitet von einem intensiven Untergrund, der auf Fluoreszenz zurückzuführen ist. Fluoreszenz tritt auf, wenn das virtuelle Energieniveau, in das das Molekül mit dem Laser angeregt wird, ein höheres elektronisches Niveau überlappt, so dass die Laserenergie größer wird (kürzere Wellenlänge). Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenz, die wellenlängenabhängig ist. Unter Umständen kann die Fluoreszenz gegenüber dem Raman Signal um mehrere Größenordnungen intensiver sein, weshalb die Laserwellenlänge vor der Messung auf das entsprechende Substrat optimiert werden sollte.

Im Spektrum des „weißen Ringes“ sind ganz deutlich noch Banden des PDMS zu finden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Schicht der Ablationsprodukte nicht ausreichend dick ist, dass das darunter liegende PDMS keinen Beitrag zur Streustrahlung liefern kann, oder dass das PDMS nicht homogen mit Ablationsprodukten bedeckt ist. Zusätzlich sind zwei breite Banden bei 1330 und 1605 cm⁻¹ zu finden, die so genannten D- und G-Banden von elementarem Kohlenstoff. Die G-Bande ergibt sich aus der symmetrischen Schwingungsabsorption graphitischer Mikrostrukturen und tritt bei perfekten Graphiteinkristallen als einzige

schmale Bande auf. Eine Bandenverbreiterung zeigt strukturelle Störungen innerhalb der graphitischen Struktur auf. Die D-Bande steht für die Unordnung (engl. *disorder*) zwischen den graphitischen Mikrostrukturen. In Abbildung 3.16 sind die Raman-Spektren verschiedener Kohlenstoffproben wiedergegeben.⁹⁷

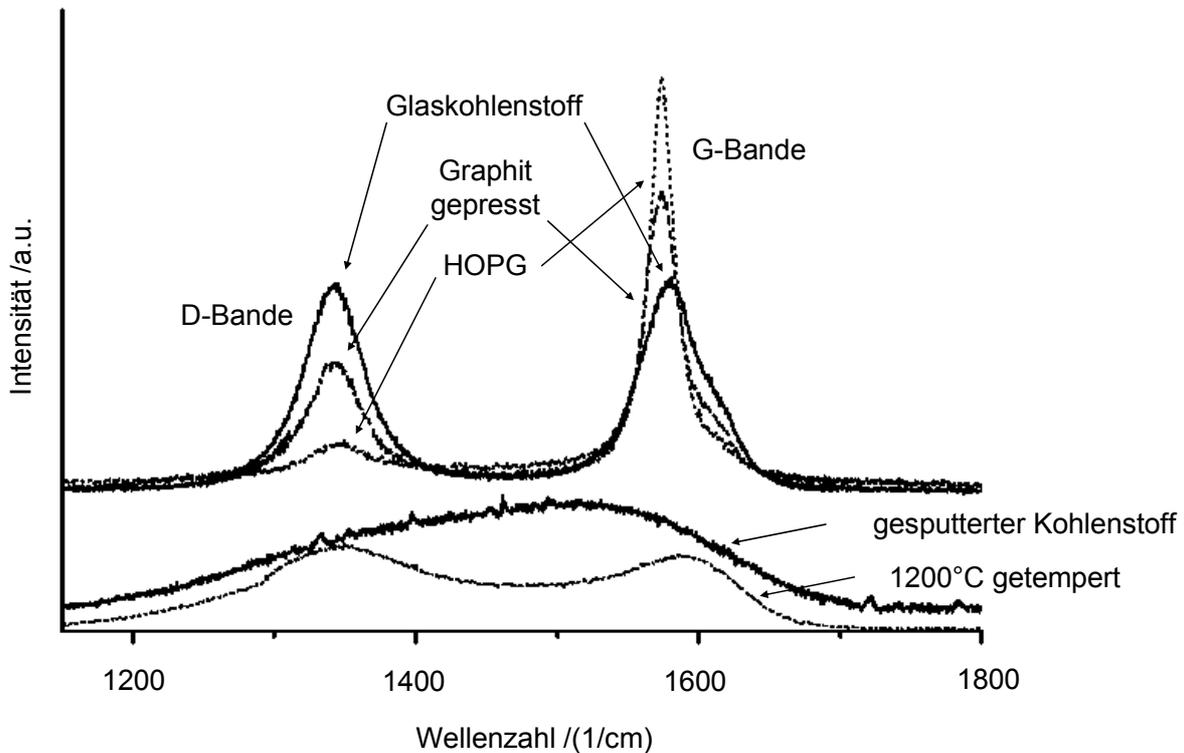


Abbildung 3.16 : Raman-Spektren verschiedener Kohlenstoffproben im Bereich von 1200 bis 1800 cm^{-1} .⁹⁷ Der durch Zerstäuben hergestellte Kohlenstoff ist amorph, durch Tempern auf über 900°C können sich jedoch mikrokristalline Strukturen ausbilden. (HOPG: engl. *highly oriented pyrolytic graphite*)

Die Struktur und Lage der D- und G-Bande im Raman-Spektrum der Ablationsprodukte könnte für das Vorhandensein von Glaskohlenstoff sprechen. Dieser wird auch als „weißer Kohlenstoff“ bezeichnet. Er besteht aus einer einfachen hexagonalen Elementarzelle. Es finden sich sowohl Atomgruppierungen mit diamantartigen (sp^3) als auch graphitartigen (sp^2) Bindungen. Die physikalischen Eigenschaften sind mit denen des Graphits vergleichbar.⁹⁸ Die Herstellung von Glaskohlenstoff ist jedoch auf eine kombinierte Druck- und Temperaturbehandlung von natürlichen und synthetischen Polymeren beschränkt. Es ist deshalb wahrscheinlicher, dass es sich bei den Ablationsprodukten um amorphen Kohlenstoff handelt, der mikrokristalline Anteile aufweist.

3.4 Zusammenfassung

PDMS wurde mit einem frequenzvervierten Nd:YAG-Laser (266 nm) bestrahlt. Die Ablationsschwelle (210 mJ/cm^2) und der zugehörige effektive Absorptionskoeffizient ($\alpha_{eff} = 48\,900 \text{ cm}^{-1}$), der sich erheblich vom linearen Absorptionskoeffizient ($\alpha_{lin} = 2 \text{ cm}^{-1}$) unterscheidet, wurden ermittelt. Das bedeutet, dass vor der Ablation Inkubation stattfindet. Normalerweise ist das Inkubationsverhalten von Polymeren eng mit Veränderungen in der chemischen Struktur des Polymers verknüpft. Bei den Untersuchungen mittels der UV-Vis-Spektroskopie, der Diffusen Reflexions-IR-Spektroskopie (DRIFT), der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und der Raman-Mikroskopie hat sich gezeigt, dass bei der Inkubation O-H- und Si-O-Gruppen gebildet werden. Außerdem ist ein Anstieg der Rauigkeit festzustellen. Sobald die Absorption einen gewissen Schwellwert überschreitet, tritt Ablation ein. Die Ablationsprodukte bestehen aus SiO_x und amorphem Kohlenstoff mit kristallinen Anteilen.

Eine Nutzung für die Computer-to-Plate Driographie erscheint nicht sinnvoll, da das Profil des Laserstrahls des verwendeten Nd:YAG-Lasers keine homogene Verteilung aufwies – es wurde kein Homogenisator verwendet, und sich Ablationsprodukte um die bestrahlte Fläche herum ablagerten.

4 Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit einem KrF*-Excimer-Laser (248 nm)

4.1 Ablation, Inkubation und Erzeugung dreidimensionaler optischer Fehlstellen

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, weist PDMS auch bei 248 nm eine sehr geringe Absorption auf (Abbildung 3.1). Der lineare Absorptionskoeffizient hat auch hier einen Wert von $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. Licht mit einer Wellenlänge von 248 nm kann die Probe praktisch ungehindert passieren. Besaß der Laserstrahl allerdings eine genügend hohe Intensität, so war auch bei dieser Wellenlänge ein ausgesprochenes Inkubationsverhalten mit anschließender Ablation beobachtbar. Dem Erscheinungsbild nach handelte es sich hier nicht um eine Inkubation an der Oberfläche des Polymers. Es könnten optischen Fehlstellen bis zu mehreren 100 μm tief im Polymer entstanden sein. War die Absorption schließlich hoch genug, wurde das Material ablatiert.

Die Erzeugung von Fehlstellen in verschiedenen (bei der entsprechenden Laserwellenlänge transparenten) Materialien ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden.⁹⁹⁻¹⁰³ Eine wichtige Einsatzmöglichkeit dieser Verfahren bietet die dreidimensionale optische Datenspeicherung, die eine hohe Datendichte ermöglicht. Eine optische Fehlstelle im Material kann mit einem ultrakurzen Laserpuls

durch einen Mikroexplosions-Mechanismus erzeugt werden.⁹⁹ Der Laserpuls hat dabei eine Intensität von bis zu 10^6 J/cm². Die daraus resultierende Morphologie entspricht einem zentralen Volumen mit einer geringeren Dichte umgeben von einem Bereich höherer Dichte als der des unveränderten Materials. Als geeignete Materialien wurden für solche Anwendungen Dielektrika wie Silica, Quarz und Saphir^{99,100,102-104} befunden, aber auch polymere Materialien wie Poly(methylmethacrylat)¹⁰¹ und cis 1,4-Poly(butadien)¹⁰⁵ haben sich als geeignet erwiesen. Die Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen mit einer Pulsdauer im Bereich von Femtosekunden (10^{-15} s) bietet den einzigartigen Vorteil, dass die Energie nicht durch Verunreinigungen oder Fehlstellen im Polymer, sondern durch eine Multiphotonenabsorption eingekoppelt wird. Die eingestrahlte Energie wird von Elektronen absorbiert. Die optische Anregung ist beendet, bevor das „System“ gestört wird. Es dauert Pikosekunden (10^{-12} s), bis die Elektronen ihre überschüssige Energie an ihre Umgebung abgegeben haben und Nanosekunden (10^{-9} s), um Atome im Mikrometer-Bereich zu verschieben.¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ Aufgrund der nichtlinearen Absorptionseigenschaften des Materials muss der eingestrahlte Laserpuls nicht an der Oberfläche absorbiert werden, sondern kann in das Bulkmaterial fokussiert werden, woraus eine dreidimensionale Strukturierung resultiert.

4.2 Optischer Aufbau des Strahlengangs mit dem KrF*-Excimer-Laser

Als Strahlungsquelle wurde der KrF*-Excimer-Laser mit einer Pulslänge von $\tau = 25$ ns und einer Wiederholungsfrequenz von 1 Hz verwendet.

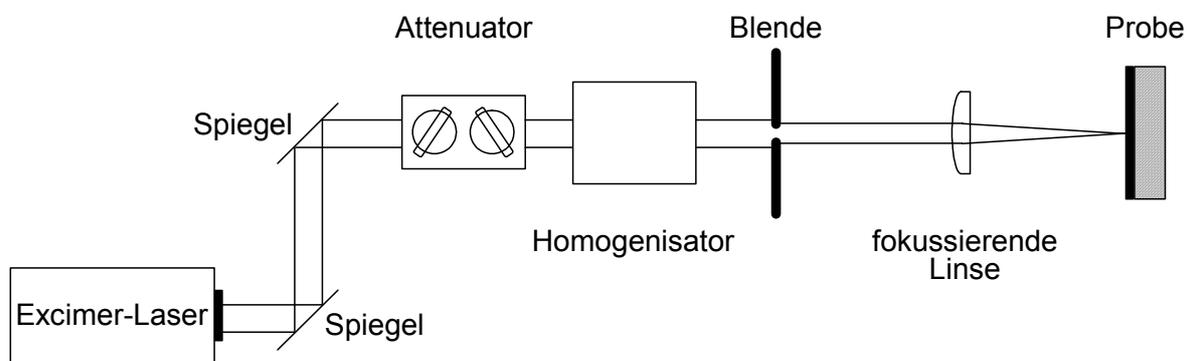


Abbildung 4.1 : Schema des Laserstrahlengangs.

Über zwei Spiegel wird der emittierte Laserstrahl auf einen Attenuator geleitet (Abbildung 4.1). Der Attenuator besteht aus zwei Quarzscheiben, die mit mehreren dielektrischen Materialien beschichtet sind. Wenn ihre Flächen senkrecht zur optischen Achse des Strahlenganges ausgerichtet sind ($\alpha = 0^\circ$), so ist eine maximale Durchlässigkeit für den Laserstrahl gegeben. Durch Variation des Winkels der beiden Quarzscheiben verringert sich die Durchlässigkeit, wodurch eine gezielte Variation der Energie des Laserpulses erreicht werden kann. Nach dem Attenuator passiert der Laserstrahl den Homogenisator, bevor er auf eine Lochblende trifft, die mit einer fokussierenden Linse ($f = 200 \text{ mm}$) auf die Probe abgebildet wird. Der Homogenisator besteht aus vier sich partiell überlappenden Quarz-Scheiben und dient dazu, die Energie des Laserstrahls möglichst gleichmäßig über den gesamten Querschnitt zu verteilen, d.h. ein möglichst rechteckiges Energieprofil des Laserstrahls zu erzeugen.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Ablationsschwelle und effektiver Absorptionskoeffizient

Die frisch hergestellten PDMS-Oberflächen wurden mit verschiedenen Intensitäten und Pulszahlen bestrahlt. Anhand der Auftragung der Abtragtiefe gegen die Pulszahl ist ein ausgeprägtes Inkubationsverhalten zu erkennen, d.h. Ablation beginnt erst nach einigen Pulsen.

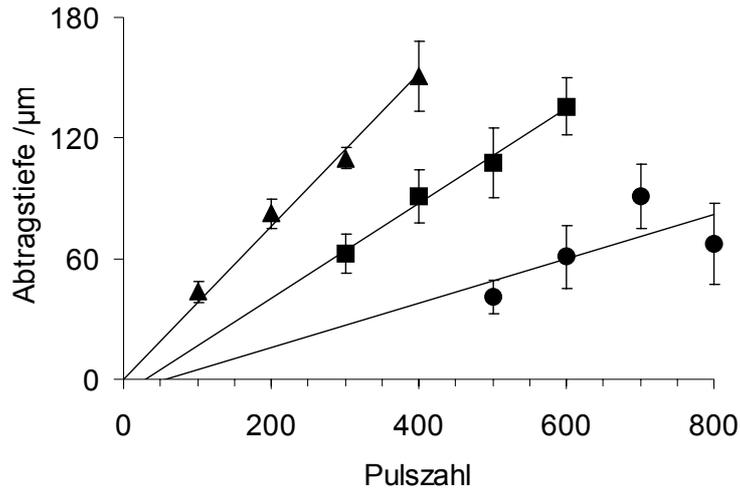


Abbildung 4.2 : Änderung der Abtragtiefe mit zunehmender Pulszahl für verschiedene Laserenergien (● 1.4 J/cm², ■ 1.9 J/cm², ▲ 4.3 J/cm²).

Die Abtragtiefe ist abhängig von der Intensität des Laserpulses und dem Absorptionskoeffizienten des Polymers. Zur Bestimmung der Ablationsschwelle wurde die Abtragsrate gegen die logarithmische Intensität aufgetragen (vgl. Kapitel 3.3.1).

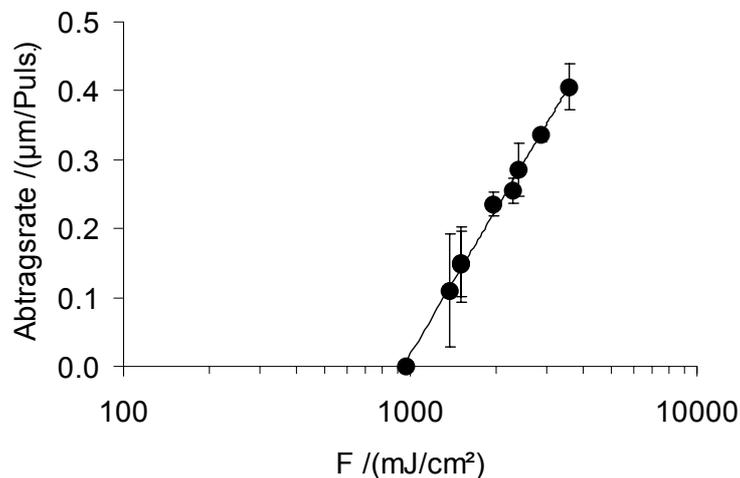


Abbildung 4.3 : Änderung der Abtragsrate mit zunehmender Intensität.

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt konnten mit Hilfe von Gleichung 3.1 (vgl. Kapitel 3.3.1) F_0 und α_{eff} bestimmt werden. Dabei ergaben sich die Ablationsschwelle F_0 zu 940 ± 160 mJ/cm² und ein effektiver Absorptionskoeffizient α_{eff} von $32800 \pm$

800 cm^{-1} . Der effektive Absorptionskoeffizient unterscheidet sich sehr stark vom linearen Absorptionskoeffizienten, dessen Wert nur 2 cm^{-1} beträgt. Dies bestätigt, dass das Inkubationsverhalten sehr eng mit dem Anstieg der Absorption während der ersten Laserpulse verbunden ist.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse aus den Bestimmungen der Ablationsschwelle und des Absorptionskoeffizienten bei 248 mit denen aus Kapitel 3.3.1 bei 266 nm verglichen.

Tabelle 4.1 : Vergleich der Ergebnisse aus den Bestimmungen der Ablationsschwelle und des Absorptionskoeffizienten bei 248 nm und 266 nm.

	248 nm (KrF*)	266 nm (Nd:YAG)
Photonenenergie /eV	5	4.7
Pulslänge /ns	25	6
$\alpha_{lin} / \text{cm}^{-1}$	2.4	1.9
$\alpha_{eff} / \text{cm}^{-1}$	32700 ± 800	48900 ± 2800
$F_0 / (\text{mJ}/\text{cm}^2)$	940 ± 160	210 ± 60

Anhand der gewählten Laserwellenlängen bzw. Photonenergien und des linearen Absorptionskoeffizienten von PDMS wäre zu erwarten, dass die Werte in F_0 und α_{eff} etwa einander entsprechen, was jedoch nicht der Fall ist. Der gravierende Unterschied der Schwellwerte F_0 im Falle der verschiedenen Laser (248 und 266 nm) könnte auf zwei verschiedene Phänomene zurückzuführen sein, die sich gegenseitig weder ein- noch ausschließen:

1. Bei der Inkubation handelt es sich um einen thermisch induzierten Prozess. Die Moleküle/Atome absorbieren ein Photon und werden zu Schwingungen angeregt. Durch weitere Photonen-Absorptionen werden die Schwingungen stärker, bis es schließlich zu Bindungsbrüchen kommt. Innerhalb einer kleineren Zeitspanne (Pulslänge von 6 ns statt 25 ns) ist diese thermische Anregung natürlich wesentlich effektiver, da weitere Photonen absorbiert werden, bevor das Molekül/Atom relaxieren kann. Es wird somit eine geringere Intensität benötigt, um Bindungen im Polymer zu brechen.

2. Bei der Inkubation handelt es sich um einen Multi-Photonen-Absorptions-Prozess. Durch Absorption des ersten Photons wird zusätzliche Absorption erzeugt, so dass ein zweites leichter absorbiert werden könnte. Das Molekül/Atom ist in einem angeregten Zustand, der nur eine gewisse Lebensdauer hat. Je schneller das nächste Photon absorbiert wird, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül bei der Absorption vom ersten angeregten Zustand in den nächst höheren angeregten Zustand übergeht. Dieser Zustand kann bereits zum Bindungsbruch führen, oder es werden noch entsprechend weitere Photonen absorbiert, wodurch das Atom/Molekül in immer höher angeregte Zustände gelangt, bis es schließlich zum Bindungsbruch kommt. Ist die Zeitspanne zwischen der Absorption von zwei Photonen zu groß (Pulslänge von 25 ns statt 6 ns), so ist das Molekül/Atom unter Umständen bereits wieder in den Grundzustand übergegangen. Eine höhere Intensität ist notwendig, dass es zum Bindungsbruch kommt. Der höhere effektive Absorptionskoeffizient mit gleichzeitig geringerer Pulslänge bei 266 nm im Vergleich zu 248 nm ist ein weiteres Indiz für den Multi-Photonen-Absorptions-Prozess. Der höhere Absorptionskoeffizient steht für eine bessere Absorption weiterer Photonen.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Bestrahlung von PDMS mit Licht mit einer Wellenlänge von 248 nm bzw. 266 nm zeigt sich in den Charakteristika von Inkubation bzw. Ablation. Bei der Einstrahlung bei 266 nm wies das Polymer Inkubationsverhalten an der Oberfläche auf, bevor Ablation eintrat. Bei der Einstrahlung von 248 nm (\varnothing Laserstrahl = 690 μm , $F = 1 \text{ J/cm}^2$) wurden optische Fehlstellen bis zu 220 μm tief im Polymer erzeugt, bevor Ablation eintrat (Abbildung 4.4). Die optischen Fehlstellen haben einen Durchmesser von bis zu 100 μm .

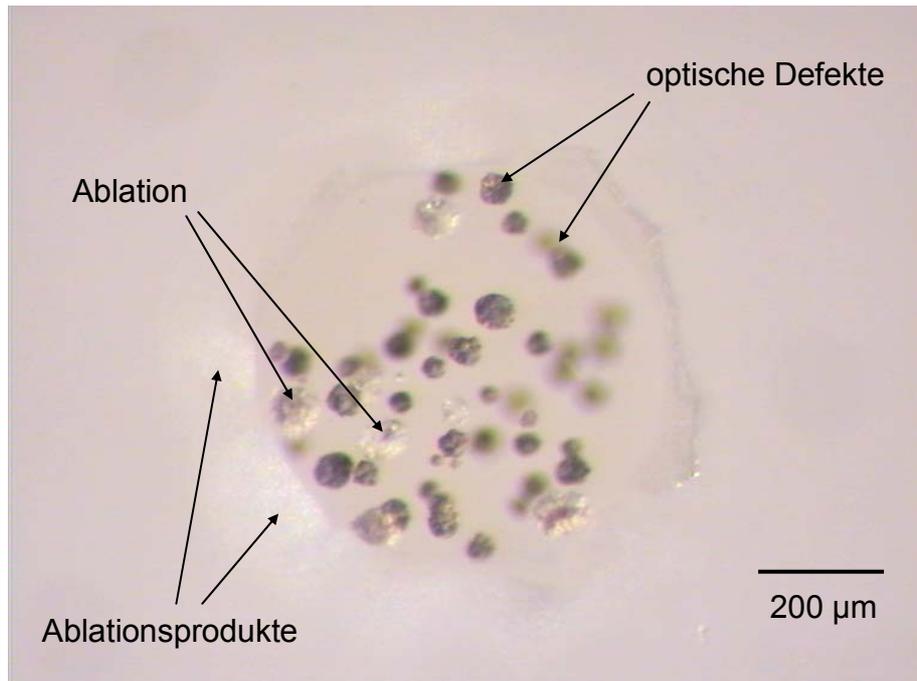


Abbildung 4.4 : Aufnahme mit Hilfe eines Mikroskops mit aufgesetzter Digitalkamera von bestrahltem PDMS (1 J/cm^2 , 100 Pulse). Die Kamera wurde auf die Oberfläche des Polymers fokussiert. Die tiefer liegenden optischen Fehlstellen erscheinen deshalb unschärfer. Deutlich ist auch die beginnende partielle Ablation zu beobachten. Die Ablationsprodukte lagern sich ringförmig um die bestrahlte Fläche an.

Mit steigender Pulszahl steigt auch die Anzahl der generierten optischen Fehlstellen im Polymer. Ist die Absorption groß genug, kann Ablation beobachtet werden. Erstaunlich ist die unregelmäßige Erzeugung von optischen Fehlstellen innerhalb des bestrahlten Bereiches, obwohl der Querschnitt des Laserprofils infolge des vorgeschalteten Homogenisators eine homogene Energieverteilung aufweist. Vermutlich sind lokale Fehlstellen bzw. Bereiche höherer Absorption (Verunreinigungen) im Polymer verantwortlich für die Generierung optischer Fehlstellen. Hinweise auf die Bildung optischer Fehlstellen bei der Bestrahlung mit dem Nd:YAG-Laser (266 nm) lieferte nur eine einzige Probe. Für verbindliche Aussagen ist die Untersuchung mehrerer Proben bzw. mehr Zeit notwendig.

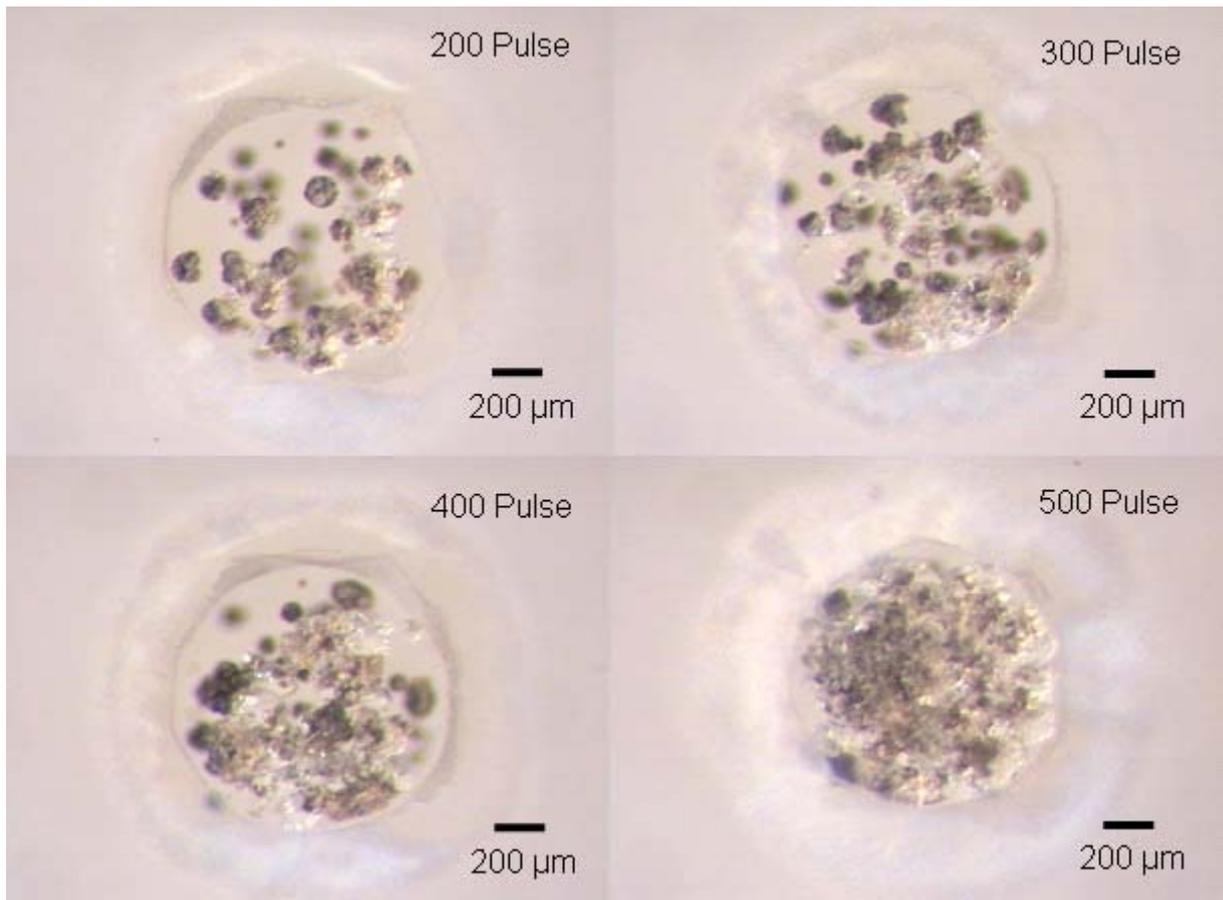


Abbildung 4.5 : Aufnahme mit Hilfe eines Mikroskops mit aufgesetzter Digitalkamera von bestrahltem PDMS bei verschiedenen Pulszahlen (1 J/cm^2). Die Kamera wurde auf die Oberfläche des Polymers fokussiert. Die tiefer liegenden optischen Fehlstellen erscheinen deshalb unschärfer.

4.3.2 IR-Spektroskopie

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, ist die IR-Spektroskopie eine geeignete Methode, um chemische Veränderungen in der Struktur des Polymers, die beispielsweise auf Inkubation zurückzuführen sind, zu analysieren. Ein geeignetes Verfahren für glatte Oberflächen ist die abgeschwächte Totalreflexion (ATR, engl. *attenuated total reflection*). Dieser Methode liegt zugrunde, dass die auf die Hypotenuse-Fläche eines Prismas einfallende Strahlung totalreflektiert wird.

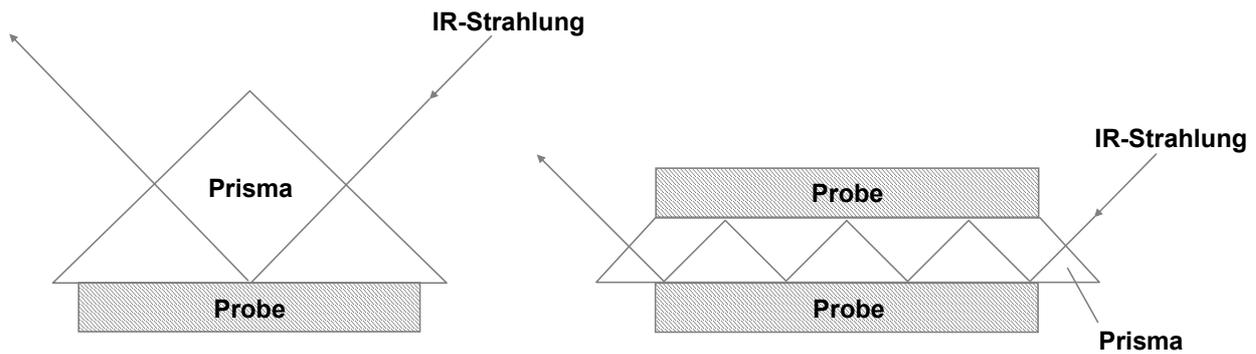


Abbildung 4.6 : Methoden der abgeschwächten Totalreflexion: Einfachreflexion und Mehrfachreflexion.

Totale Reflexion erfolgt, wenn die Reflexion eines Lichtstrahls an der Grenze zwischen einem optisch dichten (Brechzahl n_1) und einem optisch dünnen Medium (Brechzahl n_2) unter einem Einfallswinkel liegt, der größer als der Grenzwinkel α_g der Totalreflexion ist. Der Grenzwinkel α_g ist gegeben durch die Beziehung

$$\sin \alpha_g = \frac{n_2}{n_1} \text{ mit } n_2 > n_1 .$$

Gleichung 4.2

- α_g : Grenzwinkel /Grad
- n_1 : Brechungsindex bzw. Brechzahl des optisch dichteren Mediums
- n_2 : Brechungsindex bzw. Brechzahl des optisch dünneren Mediums

Es hat sich gezeigt, dass trotz der Totalreflexion im optisch dünneren Medium eine Strahlung vorhanden ist, die durch Beugungserscheinungen an den Rändern des einfallenden Strahlenbündels auftritt. Im Punkt A tritt Energie in das optisch dünnere Medium ein, und kehrt bei B wieder in das optisch dichtere Medium zurück. Dies entspricht einer quergedämpften Oberflächenwelle, deren Amplitude innerhalb von wenigen Wellenlängen abgeklungen ist.

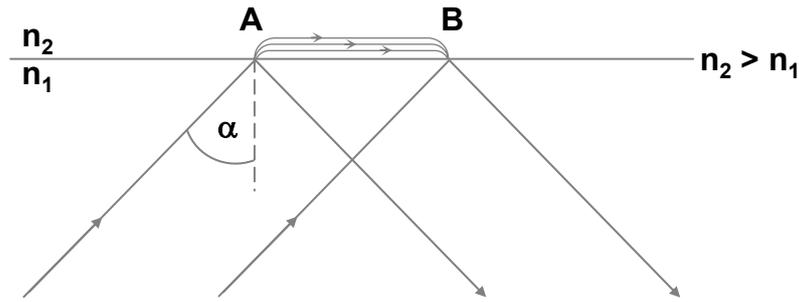


Abbildung 4.7 : Reflexion an einer Platte mit angrenzendem dünnem Medium.

Während zwischen A und B keine Energie in das optisch dünnere Medium eindringt – hier liegt ausschließlich Totalreflexion vor – wird an den Grenzen des Bündels aufgrund der Beugung doch Energie durch die Phasengrenze von A nach B transportiert. Wenn das optisch dünnere Medium gemäß Abbildung 4.7 eindringende Strahlung nicht absorbiert, so erfolgt die Totalreflexion ohne Verluste. Absorbiert das optisch dünnere Medium jedoch einen Teil der eindringenden Strahlung, so tritt eine Schwächung der Totalreflexion auf. Trägt man die Intensität der reflektierten Strahlung als Funktion der Wellenlänge auf, so erhält man ein Spektrum, das weitgehend dem Absorptionsspektrum dieser Probe entspricht. Durch Mehrfachreflexion kann der Effekt verstärkt werden. Das Reflexionselement, auch ATR-Kristall genannt, besteht aus Materialien, die einen hohen Brechungsindex aufweisen, z.B. Germanium $n = 4$ oder Zinkselenid (ZnSe) $n = 2.4$,

In den nachfolgend beschriebenen Experimenten, wurde ein ATR-Mikroskop verwendet, das zusätzlich mit einer Einfachreflexions-Einheit (ZnSe) ausgestattet war. Der Kristall kann bis auf μm genau platziert werden. Dies ist vorteilhaft, da die vom Laser bestrahlte Polymerfläche einen Durchmesser von nur $690 \mu\text{m}$ hat. Der Gesamtdurchmesser inklusive der Ablationsprodukte, die sich um die bestrahlte Fläche ansammeln, beläuft sich auf etwa maximal $3500 \mu\text{m}$ bzw. 3.5 mm .

Die spektroskopischen Untersuchungen der vom Laser bestrahlten Fläche zeigten keine Veränderungen in den IR-Spektren. Dies bedeutet, dass sich die einzigen chemischen Strukturänderungen im Polymer, die mit den ersten Laserpulsen bzw. während der Inkubation auftreten, in den bereits beschriebenen optischen Fehlstellen widerspiegeln. Die optischen Fehlstellen entstanden mehrere Mikrometer tief im Polymer. Die Eindringtiefe des IR-Strahls beträgt aber maximal $2.7 \mu\text{m}$ (für reines PDMS), weshalb diese nicht mehr erfasst werden konnten. Darum wurden mit Hilfe

der ATR-FTIR-Spektroskopie nur die Ablationsprodukte, die sich um die bestrahlte Fläche herum ablagern, analysiert. Hierbei ist zu beachten, dass in den äußeren Randbereichen der Ablationsprodukte die Menge an abgelagertem Material wesentlich geringer ist, als nahe beim Ablationskrater. Da die Schicht aus den Ablationsprodukten sehr dünn ist, können sich die Absorptionsbanden des darunter befindlichen PDMS mal mehr und mal weniger mit den Absorptionsbanden der Ablationsprodukte überlagern. Eine quantitative Aussage über die Ablationsprodukte ist deshalb nicht möglich. Aus diesem Grund wurde auch auf eine ATR-Korrektur der Spektren verzichtet, die die Eindringtiefe des IR-Strahls in Abhängigkeit von der Wellenzahl berücksichtigt. Hierdurch würde das korrigierte Spektrum eine Verschiebung in den relativen Intensitäten der Absorptionsbanden erfahren (vgl. Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9). Die Eindringtiefe des IR-Strahls liegt in etwa zwischen 0.4 und 2.7 μm bei Wellenzahlen von 4000 – 600 cm^{-1} . Das Referenz-Spektrum von PDMS, das mit der der ATR-Technik erhalten wurde, stimmt sehr gut mit der Literatur überein (Abbildung 4.8).^{88,89}

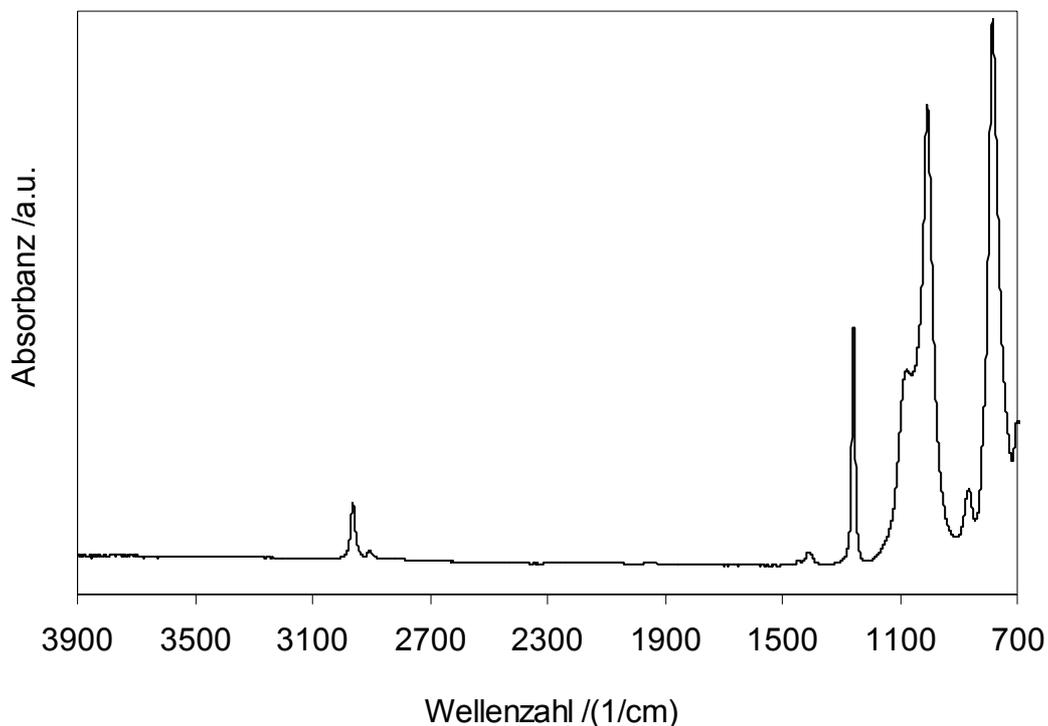


Abbildung 4.8 : ATR-FTIR-Referenzspektrum von PDMS.

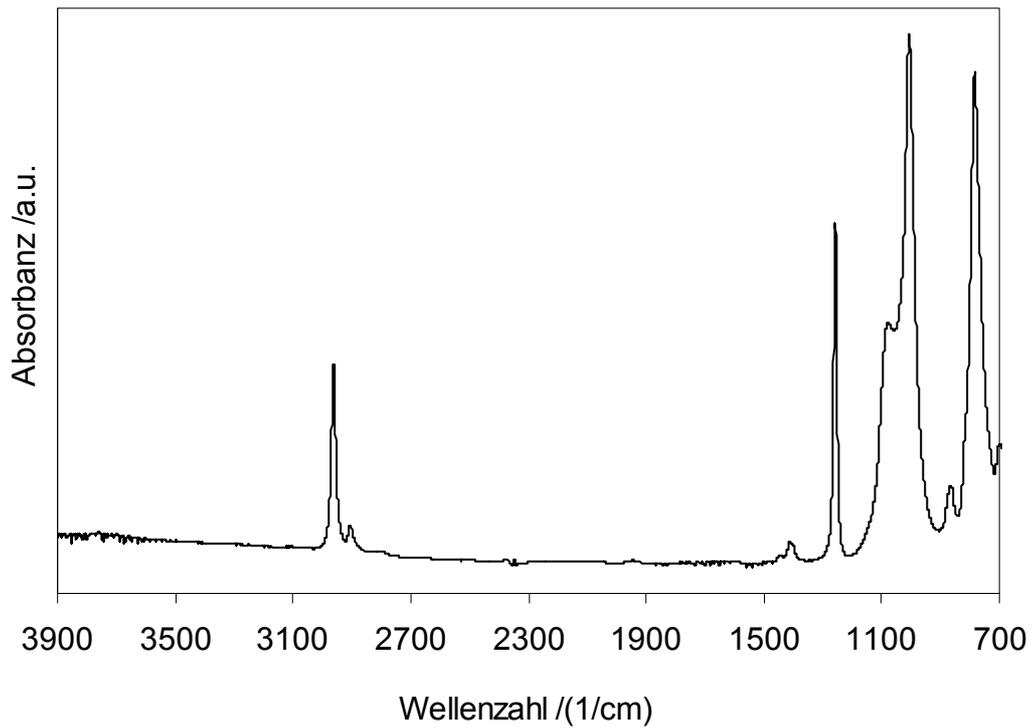


Abbildung 4.9 : Grundlinienkorrigiertes ATR-Spektrum von PDMS aus Abbildung 4.8.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden zu den charakteristischen Strukturelementen ist in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tabelle 4.2 : Zuordnung der Schwingungen zu den charakteristischen Strukturelementen (as = asymmetrisch, s = symmetrisch) im PDMS

Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungstyp und zugeordnete Gruppe
2961	C-H-Streckschwingung, as, CH ₃
2905	C-H- Streckschwingung, s, CH ₃
1444	C-H-Deformation, s, CH ₂
1413	C-H-Deformation, as, CH ₃
1256	C-H-Deformation, s, Si-CH ₃
1077	Si-O-Streckschwingung, as, Si-O-Si-Kette
1006	Si-O-Streckschwingung, as, Si-O-Si-Kette
864	CH ₃ -Pendelschwingung, as, Si(CH ₃) ₂
784	CH ₃ -Pendelschwingung, s, Si(CH ₃) ₂

Da die Messungen nur dazu bestimmt sind, die Ablationsprodukte qualitativ zu untersuchen, wurden die Proben nur oberhalb der Ablationsschwelle bei unterschiedlichen Pulszahlen bestrahlt. In einer Messreihe wurde die Beschaffenheit der Ablationsprodukte bei konstanter Intensität (4.8 J/cm²) und verschiedenen Pulszahlen (50, 100 und 300 Pulse) untersucht; in einer weiteren Messreihe wurde die Beschaffenheit der Ablationsprodukte bei verschiedenen Intensitäten (1, 2, 3, 3.9 und 5 J/cm²) aber gleicher Pulszahl (300 Pulse) untersucht.

Anhand der Spektren können die folgenden Aussagen getroffen werden:

1. Je länger das Polymer bestrahlt wird, desto mehr Ablationsprodukte lagern sich um den Ablationskrater herum ab. Das bedeutet, dass die Schichtdicke der Ablationsprodukte bei konstanter Intensität des Laserstrahls mit der Pulszahl steigt.
2. Je höher die Intensität, desto mehr Material wird pro Puls ablatiert. D.h., die Schichtdicke der Ablationsprodukte steigt bei konstanter Pulszahl mit der Intensität des Laserstrahls.
3. Der Radius der um den Ablationskrater abgelagerten Ablationsprodukte steigt bei konstanter Pulszahl mit der Intensität des Laserstrahls. Das bedeutet, je höher die Intensität, mit der das Polymer bestrahlt wird, desto größer ist die

verbleibende Energie, mit der die Ablationsprodukte vom Ablationskrater weggeschleudert werden können.

Aussage 2 und 3 können sich unter Umständen gegenseitig aufheben, wenn das „Mehr“ an Ablationsprodukten weiter weg geschleudert wird, sodass die Schichtdicke der Ablationsprodukte konstant bleibt. Einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Messergebnisse hat deswegen auch die Positionierung des ATR-Kristalls, die leider nicht immer und bei jeder Probe 100 % gleich ausgeführt werden kann.

Aussage 1 kann anhand Abbildung 4.5 sowie anhand der IR-Messungen veranschaulicht werden. Beispielhaft sind in Abbildung 4.10 die IR-Spektren von unbestrahltem PDMS, sowie der Ablationsprodukte nach Bestrahlung mit 4.8 J/cm^2 und 50 bzw. 300 Pulsen wiedergegeben. Die Absorption wird durch die Ablationsprodukte im Allgemeinen erhöht, was auf eine erhöhte Rauigkeit zurück zu führen ist. Die Intensität der Absorptionsbanden des PDMS wird mit steigender Pulszahl immer geringer. Das lässt den Schluss zu, dass die Ablationsprodukte nicht aus ursprünglichem PDMS bestehen, sondern nur aus einem daraus gebildeten Material. Zusätzlich treten einige Absorptionsbanden in Erscheinung, die den Ablationsprodukten zugeordnet werden können (Abbildung 4.10 bis 4.12).

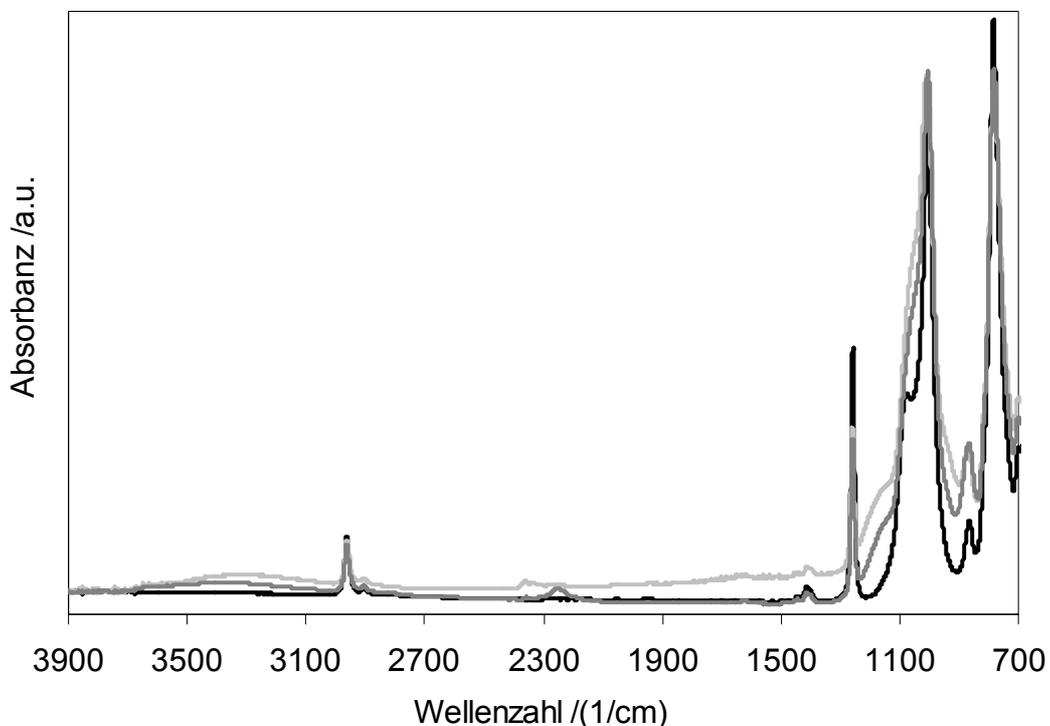


Abbildung 4.10 : IR-Spektren von PDMS (■) und den Ablationsprodukten nach Bestrahlung mit 4.8 J/cm^2 und 50 (■) bzw. 300 Pulsen (■).

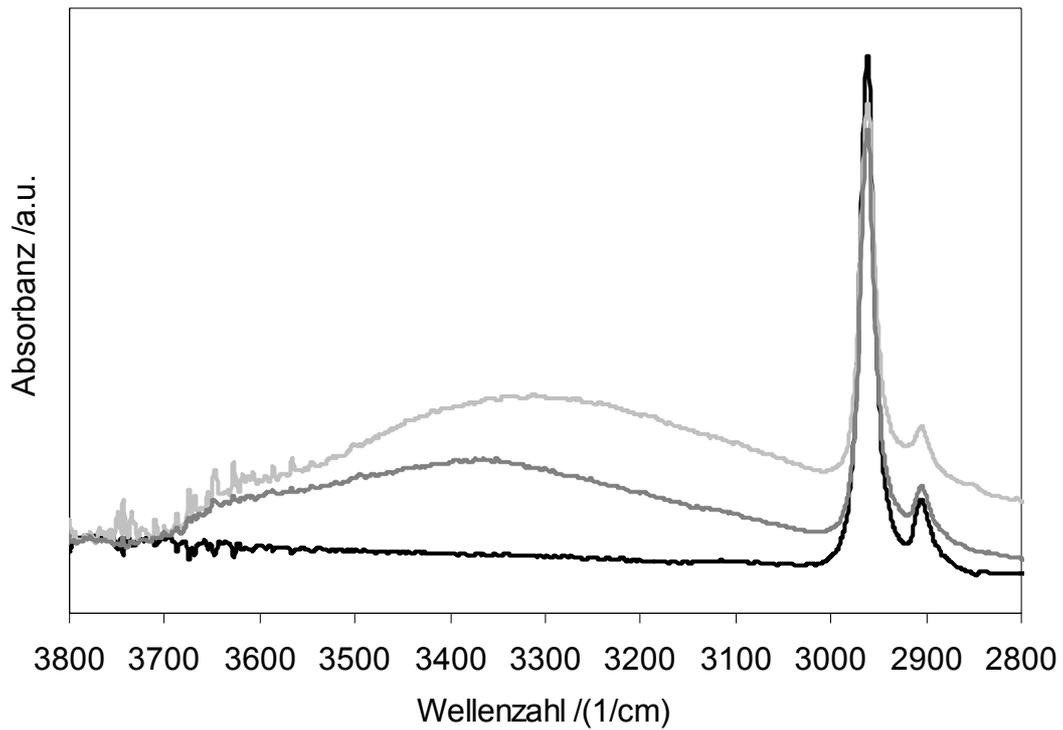


Abbildung 4.11 : Ausschnitt aus Abbildung 4.10. (PDMS (■), Ablationsprodukte nach Bestrahlung mit 4.8 J/cm^2 und 50 (■) bzw. 300 Pulsen (■)).

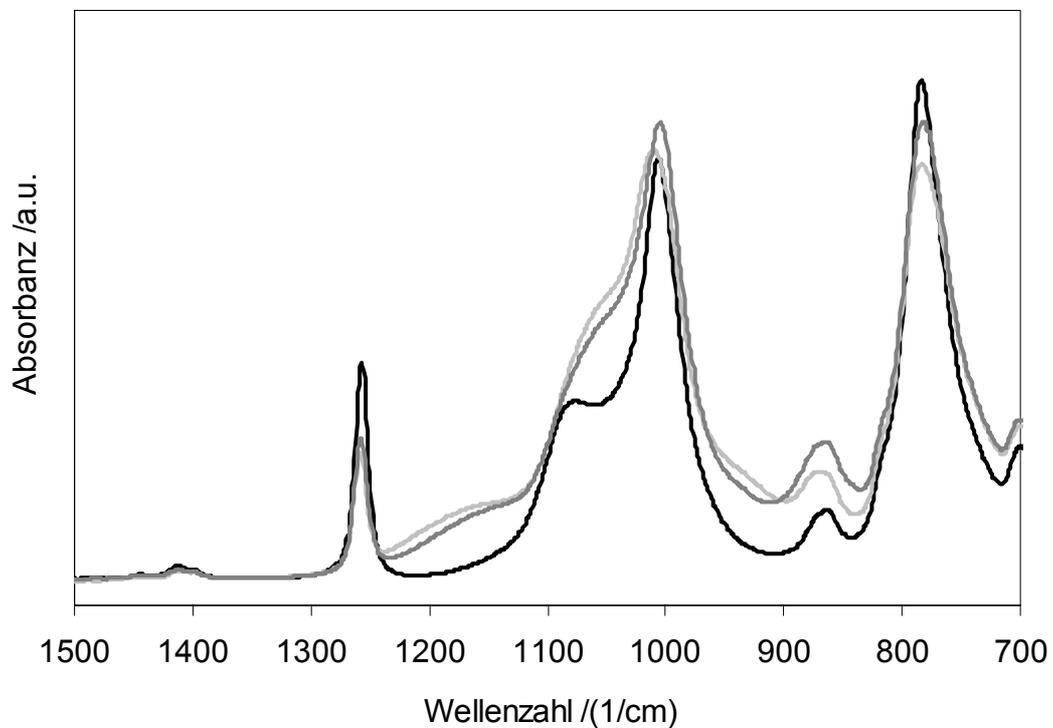


Abbildung 4.12 : Ausschnitt aus Abbildung 4.10. (PDMS (■), Ablationsprodukte nach Bestrahlung mit 4.8 J/cm^2 und 50 (■) bzw. 300 Pulsen (■)).

So kann die Ausbildung einer OH-Bande mit einem Maximum zwischen 3300 und 3400 cm^{-1} beobachtet werden. Parallel dazu gibt es Intensitätsverschiebungen im Bereich der Si-O-Absorptionsbanden, die auf neue Spezies zurückzuführen sind. So bildet sich bei etwa 1150 cm^{-1} eine Schulter aus. Lukovsky et al.¹¹⁰ und Pai et al.¹¹¹ haben das IR-Spektrum von SiO_2 berechnet und vermuten, dass eine breite Schulter bei etwa 1150 cm^{-1} den asymmetrischen Streckenschwingungen der Sauerstoffatome zuzuordnen ist, die sich in einer $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Konfiguration befinden.

Ein ähnliches Verhalten der Absorptionsbanden wurde bei den Spektren beobachtet, die nach der Bestrahlung von PDMS bei konstanter Pulszahl aber verschiedenen Intensitäten bestrahlt wurden. Je höher die Intensität, desto ausgeprägter ist die Schicht der Ablationsprodukte. Erstens ist sie dicker, und zweitens, ist der Radius der abgelagerten Ablationsprodukte größer. Neben der sich mit dem Bedeckungsgrad der Ablationsprodukte verringernden Intensität der PDMS-Banden, treten wieder für die Ablationsprodukte typische Absorptionsbanden auf. Auch hier bildet sich eine OH-Bande mit einem Maximum zwischen 3300 und 3400 cm^{-1} aus, die von Absorptionsbanden im Bereich der Si-O-Si-Streckschwingung begleitet wird. Die vorher auch schon beobachtete Schulter bei 1150 cm^{-1} repräsentiert die asymmetrischen Streckschwingungen der Sauerstoffatome in einer $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Konfiguration.^{110,111}

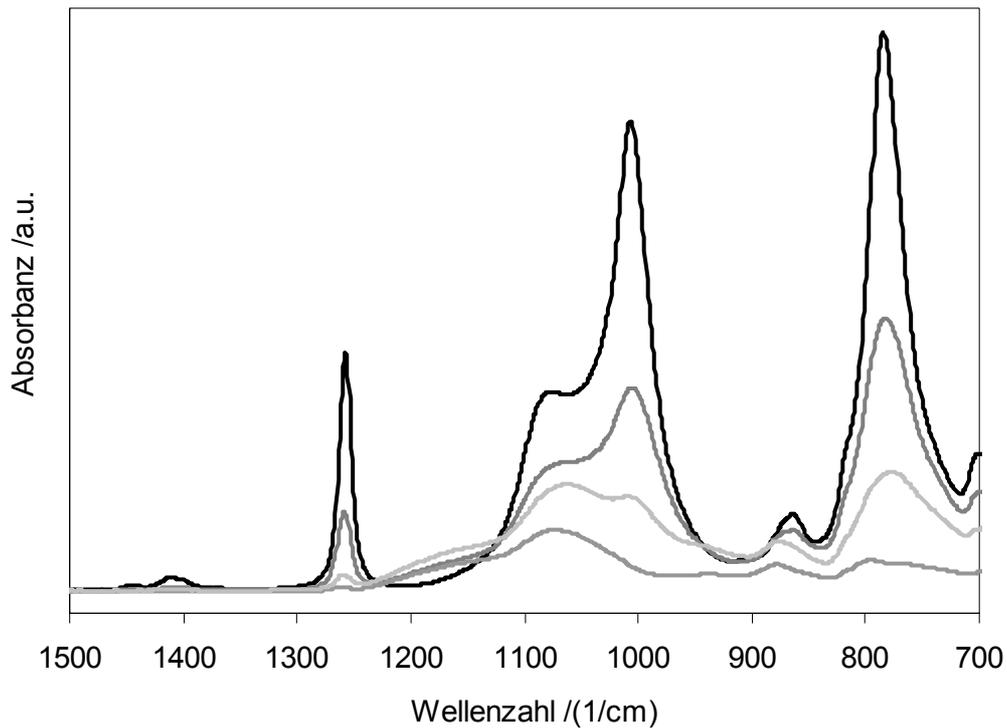


Abbildung 4.13 : ATR-Spektren von PDMS (■) und den Ablationsprodukten nach Bestrahlung mit 2 (■), 3 (■) und 5 J/cm² (■) bei gleicher Pulszahl (300 Pulse).

Bei Betrachtung von Abbildung 4.13 fällt auf, dass die Intensität der PDMS-Absorptionsbanden bei gleicher Pulszahl nach Bestrahlung mit einer Intensität von 3 J/cm² deutlich geringer ist, als etwa nach Bestrahlung mit 5 J/cm² (Abbildung 4.12). Dies ist auf die bereits vorher angesprochene Verteilung der Ablationsprodukte um den Ablationskrater herum und die Positionierung des ATR-Kristalls, die leider nicht immer und bei jeder Probe identisch ausgeführt werden konnte, zurückzuführen. Vergleicht man das Spektrum der Ablationsprodukte nach Bestrahlung mit 3 J/cm² und 300 Pulsen (Abbildung 4.13) mit einem typischen IR-Spektrum eines SiO₂-Films zwischen 1600 und 700 cm⁻¹, so ist eine große Übereinstimmung festzustellen (Abbildung 4.14). Einzig die verbleibenden Absorptionsbanden des PDMS sind noch als Unterschied zu vermerken.

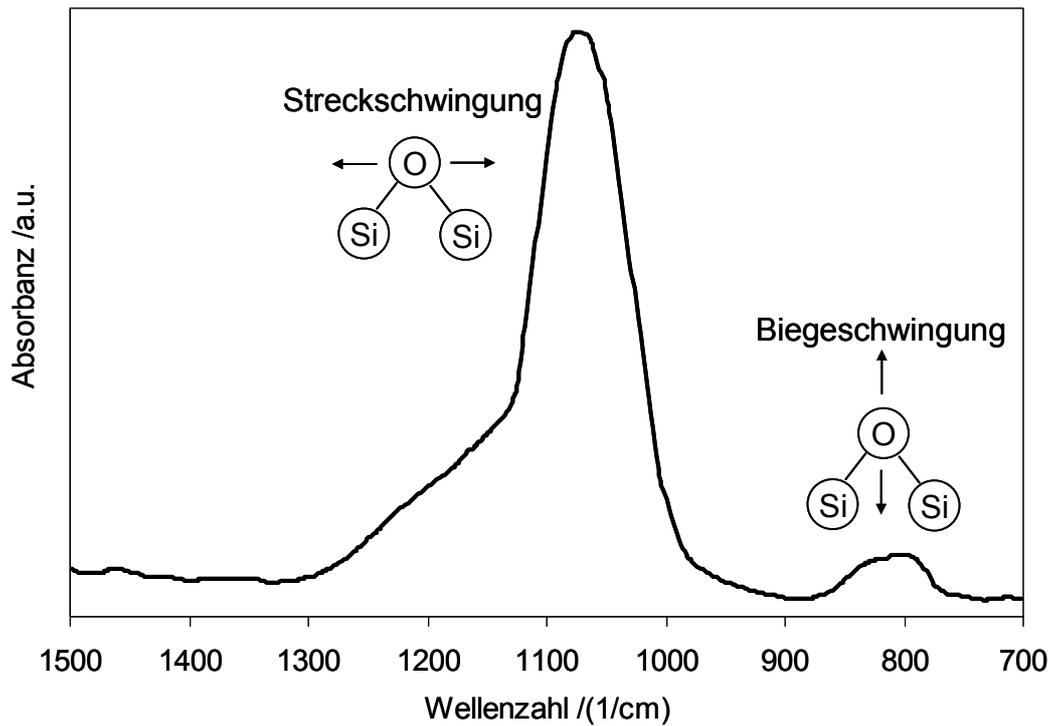


Abbildung 4.14 : Typisches FTIR-Spektrum eines mit CVD (engl. *chemical vapor deposition*) hergestellten SiO₂-Films. Es sind 2 Si-O-Si-Schwingungsbanden zu sehen. Zur Verdeutlichung sind die Bewegungen der Si- und O-Atome für die 2 Schwingungsmoden zusätzlich schematisch dargestellt.

Bis jetzt noch nicht erwähnt wurde eine Schwingungsbande, deren Maximum in etwa zwischen 2246 und 2257 cm⁻¹ liegt (Abbildung 4.15).

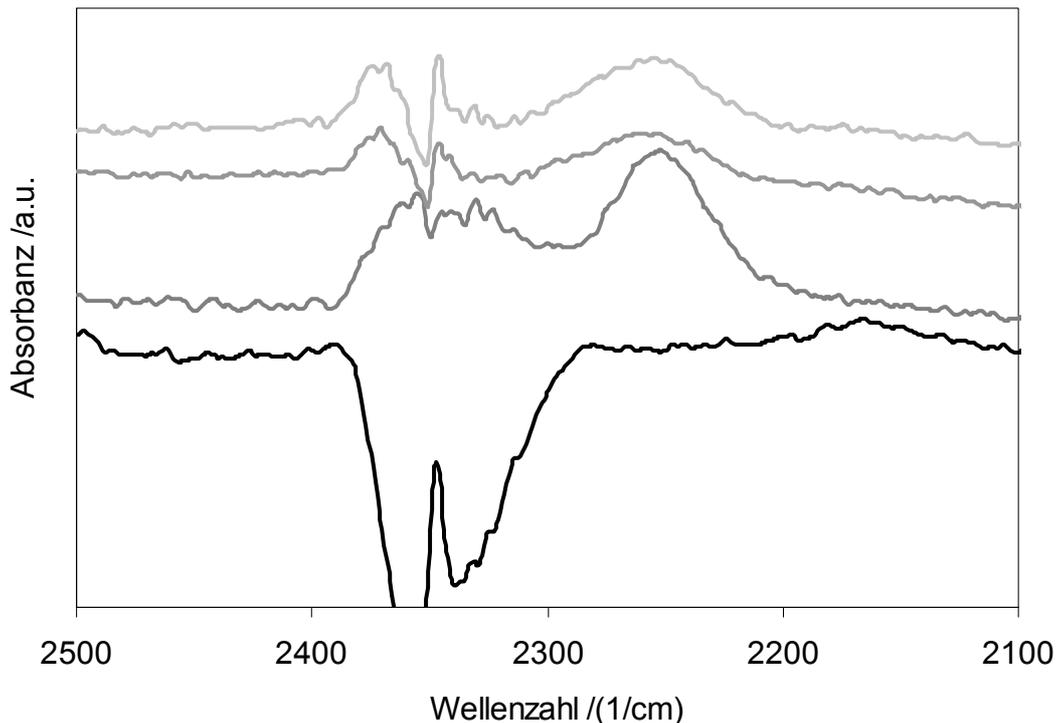


Abbildung 4.15 : ATR-Spektren von PDMS (■) und den Ablationsprodukten nach Bestrahlung mit 2 (■), 3 (■) und 5 J/cm² (■) bei konstanter Pulszahl (300 Pulse). Die Absorptionsbande bei ca. 2250 cm⁻¹ ist der Si-H-Streckschwingung zuzuordnen.¹¹² Die Schwingungsbänder zwischen 2300 und 2400 cm⁻¹ sind auf CO₂ im Spektrometer zurückzuführen.

Da sie im unbestrahlten PDMS nicht vertreten ist, dürfte sie den Ablationsprodukten zuzuordnen sein. Ihre Halbwertsbreite liegt bei etwa 60 cm⁻¹. Unter Umständen weist diese Bande eine Schulter bei etwa 2200 cm⁻¹ auf. Es ist kein Zusammenhang zwischen der Lage des Maximums und der verwendeten Intensität des Laserstrahls bzw. der Pulszahl festzustellen. Das Auftreten der Schulter ist an die Intensität der Bande gebunden und ist nicht zu beobachten, wenn die Intensität der Bande zu niedrig ist. Lucovsky et al.¹¹² ordnen dieser Bande zwischen 2246 und 2257 cm⁻¹ die Streckschwingung der Si-H-Einheit zu. Ihre Position ist abhängig von der Zahl der Sauerstoff-Substituenten am Si, sowie von der Stöchiometrie der umgebenden Matrix selbst. So liegt die Bande in a-Si:H bei etwa 2000 cm⁻¹. Die zugehörige Konfiguration ist definiert als HSi-Si₃. Erhöht man dagegen die Elektronegativität der Substituenten am Si-Atom, so erhöht sich gleichzeitig die Schwingungsfrequenz der Si-H-Bindung. Deshalb erscheint die Si-H Absorptionsbande im a-SiO₂ bei etwa 2265 cm⁻¹ mit einer Halbwertsbreite von 50 cm⁻¹, wobei das Verhältnis von O/Si zwischen 1.9 und 2 liegt. Die zugehörige Konfiguration ist definiert als HSi-O₃. Ergänzend dazu nennen

sie weitere Absorptionsbanden: bei 876 cm^{-1} die Spreizschwingung der Si-H-Bindung in der HSi-O₃-Konfiguration und bei 790 cm^{-1} die Spreizschwingung der Si-H-Bindung in der HSi-OSi₂-Konfiguration. Beide Banden sind in den hier vorgestellten Spektren nicht eindeutig zu lokalisieren, da etwa im gleichen Wellenzahlenbereich die Überreste der Absorptionsbanden des PDMS zu finden sind (vgl. Abbildung 4.13). Vergleicht man die ATR-Spektren zwischen 2000 und 2300 cm^{-1} mit den Experimenten von Lucovsky et al., so entspräche die Stöchiometrie von Sauerstoff zu Silizium in den Ablationsprodukten etwa einem Wert von $\text{O/Si} = 1.5$.

4.3.3 Raman-Spektroskopie

4.3.3.1 Ergebnisse und Diskussion

Für die Analyse der Fehlstellen und der Ablationsprodukte wurde die konfokale Raman-Mikroskopie herangezogen. Neben der Analyse von Oberflächen können auch tiefere Schichten optisch transparenter Proben durch entsprechende Fokussierung störungsfrei analysiert werden (vgl. Kapitel 3.3.4.1). Die Wellenlänge des Raman-Lasers betrug 514.5 nm . Die Akkumulationszeit der Spektren und der Durchmesser der Lochblende mussten im Gegensatz zur idealen Konstellation, bei der sowohl die Aufnahmezeit als auch der Durchmesser der Lochblende bei allen Messungen gleiche Werte aufweisen, den lokalen Bedingungen angepasst werden. Die Zeit variierte zwischen 10 und 120 Sekunden und die Lochblende zwischen 100 und $200\text{ }\mu\text{m}$. Veränderungen dieser Werte führten vor allem zu relativen Intensitätsschwankungen der Spektren. Für eine quantitative Auswertung wäre deshalb die Registrierung der Intensitäten der Raman-Spektren in einer Vergleichsstudie erforderlich gewesen.

4.3.3.1.1 Analyse der Fehlstellen

PDMS war mit einem Brechungsindex von $n \approx 1.4$ bei der Anregungswellenlänge des Raman-Lasers nahezu transparent. Die Fehlstellen konnten bis zu einer Tiefe von etwa $250\text{ }\mu\text{m}$ in der Polymermatrix beobachtet werden. Sie erschienen als schwarze Punkte (Abbildung 4.5 und 4.6). Es war somit sehr einfach, den Laserstrahl des Raman-Spektrometers auf diese Fehlstellen zu fokussieren. Bei geeigneter Wahl der

Lochblende ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$) und des Objektivs des Raman-Mikroskops (100-fache Vergrößerung), könnte die räumliche Ausdehnung des Messbereiches theoretisch bis auf $0.71 \mu\text{m}$ reduziert werden. Wegen der zu geringen Signalintensität musste der Durchmesser der Lochblende jedoch auf $200 \mu\text{m}$ vergrößert werden. Der Messbereich lag damit theoretisch bei $1.4 \mu\text{m}$. Tatsächlich ist die Auflösung eine Funktion des Brechungsindex und der Tiefe der Fokussierung in der zu untersuchenden Probe. Ein größerer Brechungsindex und ein tieferer Fokus führen zu einer Verschlechterung der axialen Auflösung im Bereich weniger Mikrometer.¹¹³ Er ist an dieser Stelle jedoch nur von geringer Bedeutung, da die Fehlstellen nur qualitativ untersucht werden sollten.

Eine Alternative zur Fokussierung in tiefer liegende Schichten ist die Analyse des Probenquerschnitts. Hierzu wurde die Probe mit einem Mikrotom zerteilt. Das Mikrotom ist ein Gerät, mit dem sich sehr feine und saubere Schnitte herstellen lassen, die anschließend für mikroskopische Untersuchungen geeignet sind. Diese Methode schlug allerdings fehl, da die Probenkammer des Mikrotoms nicht unter die Glasktemperatur von PDMS (-123°C) gekühlt werden konnte.

In Abbildung 4.16 ist das Raman-Spektrum von PDMS wiedergegeben. Die Zuordnungen der Schwingungsbanden zu den charakteristischen Strukturelementen können Tabelle 4.3 entnommen werden und stimmen sehr gut mit der Literatur überein.¹¹⁴

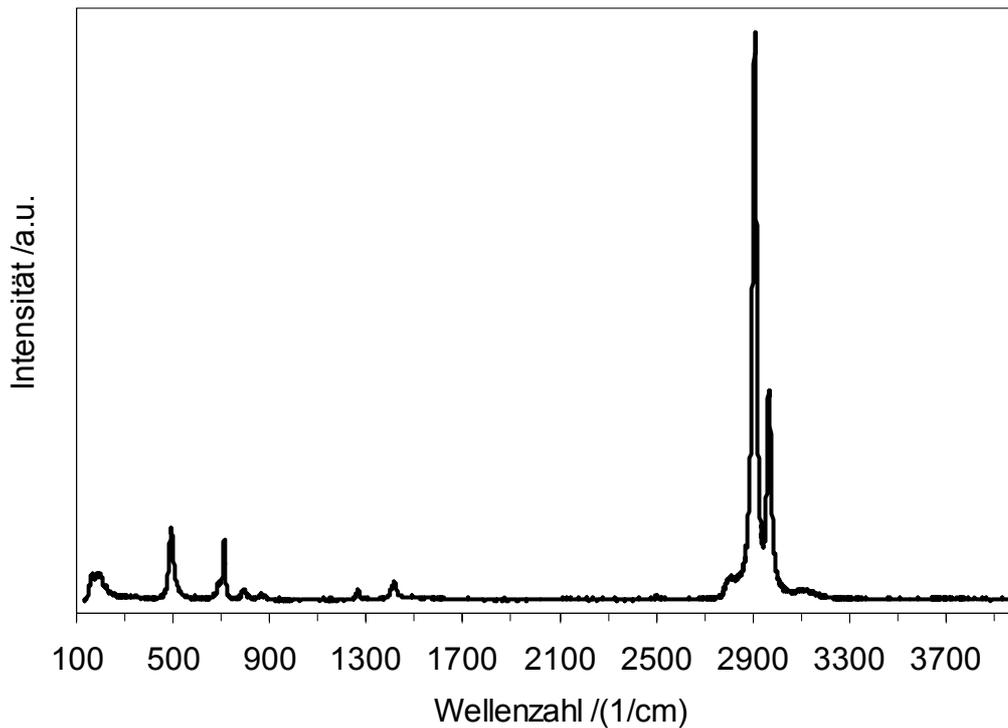


Abbildung 4.16 : Raman-Spektrum von PDMS.

Tabelle 4.3 : Zuordnung der Schwingungen zu den charakteristischen Strukturelementen (as = asymmetrisch, s = symmetrisch) im PDMS

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Schwingungstyp und zugeordnete Gruppe
186	C-Si-C-Spreiz-, -Pendel- und -Kippschwingung, CH ₃ -Si-CH ₃
491	Si-O-Streckschwingung, s, Si-O-Si-Kette
712	C-Si-C-Streckschwingung, s, CH ₃ -Si-CH ₃
793	C-Si-C-Streckschwingung, as, CH ₃ -Si-CH ₃
863	CH ₃ -Pendelschwingung, Si-CH ₃
1266	C-H-Spreizschwingung, s, CH ₃
1415	C-H-Spreizschwingung, s + as, CH ₃
2908	C-H-Streckschwingung, s, CH ₃
2965	C-H-Streckschwingung, s + as, CH ₃

Zur Analyse der bei Bestrahlung des Polymers gebildeten optischen Fehlstellen wurden die Polymerproben mit Laserstrahlung der Wellenlänge von 248 nm und Intensitäten oberhalb der Ablationsschwelle bestrahlt, da sonst keine optischen Fehlstellen zu beobachten waren. Gleichzeitig durfte die Intensität nicht zu hoch gewählt werden, da Ablation an der Oberfläche die optische Transparenz des Polymers negativ beeinflusst. Ein Fokussieren des Raman-Lasers in tiefere Schichten des bestrahlten Polymers wird dadurch verhindert. Die gewählten Intensitäten lagen bei 1 J/cm^2 mit Pulszahlen von 100 bis 500 bzw. 1.3 mJ/cm^2 und 200 Pulsen.

Allen Spektren der optischen Fehlstellen ist gemein, dass sie neben den für die Fehlstellen charakteristischen Banden immer Signale von noch unverändertem PDMS aufweisen. Dies wird evident bei Betrachtung von Abbildung 4.17. Wird der Laserstrahl auf die Oberfläche der optischen Fehlstellen fokussiert, so wird, da die Lochblende eine endliche Ausdehnung aufweist, auch Strahlung außerhalb des Fokus (von $-\Delta z$ bis $+\Delta z$) vom Detektor eingefangen. Würde man den Laserstrahl in das Innere der optischen Fehlstelle fokussieren, so würden vielleicht keine Signale von unverändertem Polymer auftreten, aber das Signal-Rausch-Verhältnis wäre wesentlich schlechter. Die optischen Fehlstellen sind nicht optisch transparent, eindringende und austretende Laserstrahlung werden absorbiert, die Signale verlieren an Intensität.

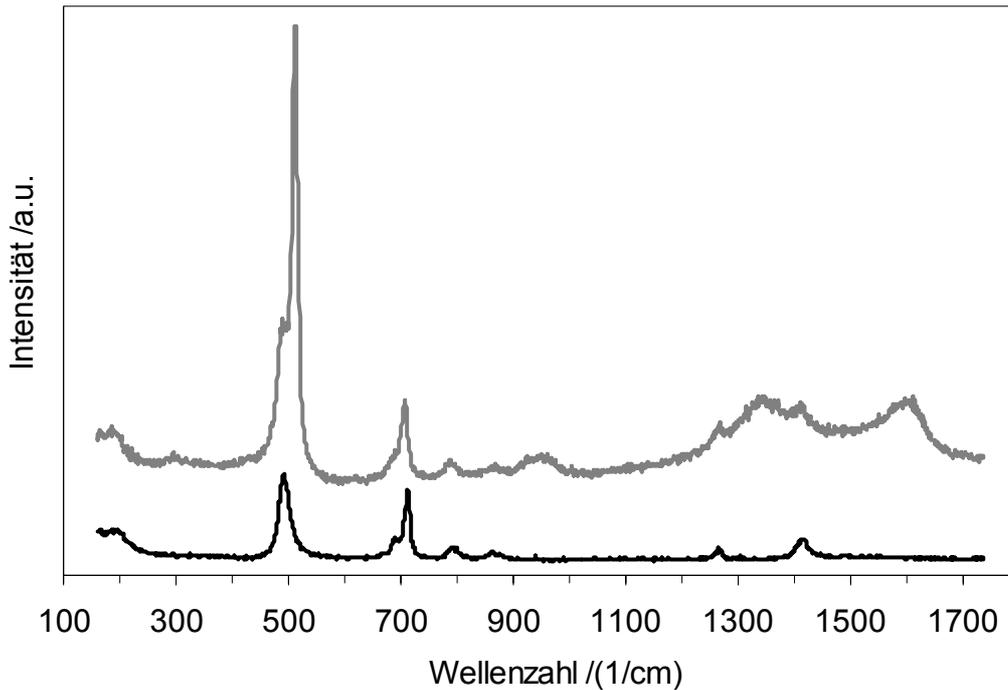


Abbildung 4.17 : Graue Kurve: Typisches Raman-Spektrum einer optischen Fehlstelle (1 J/cm², 300 Pulse, $z = 10 \mu\text{m}$), schwarzes Kurve: Raman-Spektrum von PDMS.

Da die Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit einem KrF*-Excimer-Laser (248 nm) im Rahmen eines 3-monatigen wissenschaftlichen Forschungsaufenthaltes an der Université de Bordeaux I im Labor von Prof. S. Lazare ausgeführt wurden, war der zeitliche Rahmen sehr beschränkt. Aus diesem Grund konnten keine weiteren Untersuchungen zur genaueren Spezifikation der Raman-Banden, die einer optischen Fehlstelle im Polymer zuzuordnen sind, angestellt werden. Die nachfolgenden Interpretationen stützen sich daher ausschließlich auf wissenschaftliche Publikationen.

Bei Betrachtung der Raman-Spektren der optischen Fehlstellen fallen zwei breite Banden zwischen 1300 und 1700 cm⁻¹ auf. Ihre Maxima liegen bei etwa 1346 und 1597 cm⁻¹. Sie können der D- und G-Bande von elementarem Kohlestoff zugeordnet werden. Bei dem Kohlenstoff handelt sich um amorphen Kohlenstoff, der mikrokristalline Anteile aufweist (vgl. Kapitel 3.3.4.2). Eine genauere Analyse des Spektrums zwischen 1200 und 1700 cm⁻¹ hat ergeben, dass sich zwischen der D- und G-Bande noch eine weitere Bande befindet. Ihre Position liegt bei etwa 1506 cm⁻¹. Dafür wurde das Spektrum über einen Lorentz-Fit an das gemessene Spektrum angepasst. Die Position der beiden PDMS-Banden bei 1266 und 1415 cm⁻¹

(symmetrische und asymmetrische C-H-Spreizschwingung der CH₃-Gruppen) sowie ihre Halbwertsbreiten (14 und 24 cm⁻¹) wurden dabei entsprechend dem Raman-Spektrum des PDMS konstant gehalten.

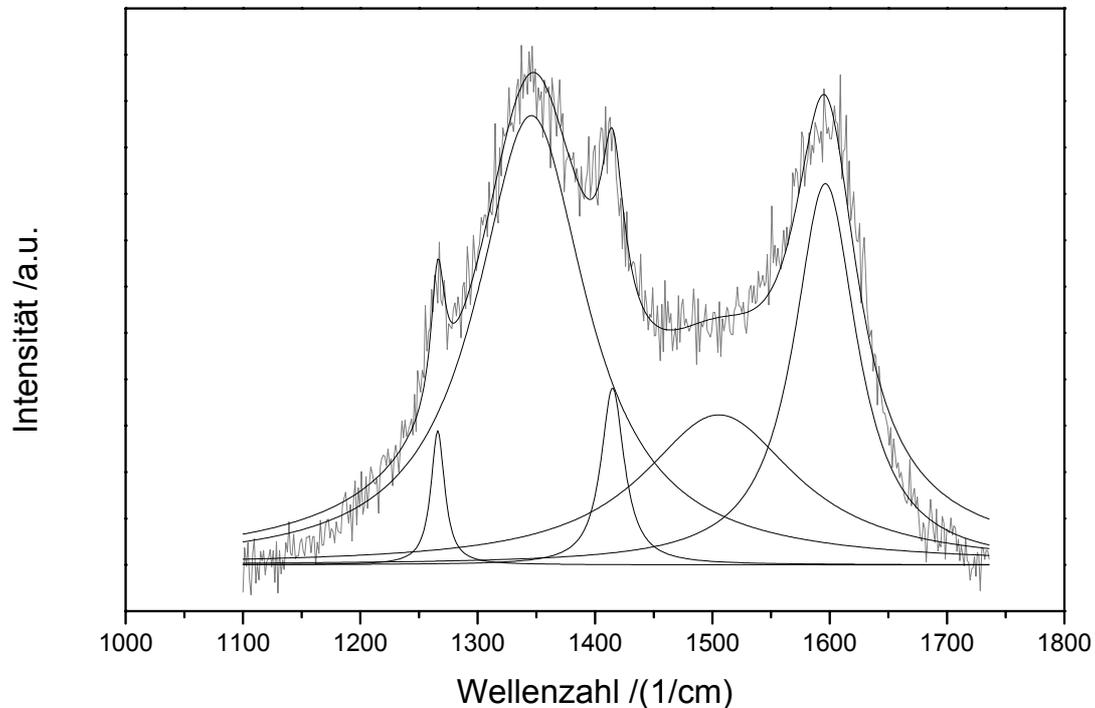


Abbildung 4.18 : Auflösung des Raman-Spektrums einer optischen Fehlstelle (1 J/cm², 300 Pulse, $z = 10 \mu\text{m}$) zwischen 1100 und 1700 cm⁻¹ in seine einzelnen Komponenten. Die Kurven wurden über einen Lorentz-Fit der Messkurve angepasst.

In den meisten Publikationen, die die D- und G-Bande des Kohlenstoffs behandeln, werden die Spektren nicht in ihre einzelnen Komponenten aufgelöst. Die Autoren begründen dies mit der zu großen Komplexität der Spektren, so dass nur die Lage der Maxima der entsprechenden D- und G-Bande beschrieben wird. Der experimentelle Beweis über die Zulässigkeit der in diesem Kapitel ausgeführten Spektrenauflösung konnte nicht vollzogen werden. Dennoch sollen die verschiedenen Interpretations-Möglichkeiten aus der Literatur genutzt werden, um die gemessenen Raman-Spektren zu erklären.

In einer Publikation von Volz et al.¹¹⁵ wird die Erzeugung von SiC- und amorphen Kohlenstoff-Schichten durch PIII (engl. *plasma immersion ion implantation*) auf Silizium-Wafern beschrieben. Die Raman-Spektren dieser Schichten weisen eine breite Schwingungsbande bei etwa 1500 cm⁻¹ auf, deren Größe und Aufspaltung in die D- und die G-Bande des Kohlenstoffs vom Mengenverhältnis der Kohlenstoff- zu

den Siliziumatomen abhängig ist. Demnach würden die Ablationsprodukte neben amorphem Kohlenstoff mit kristallinen Anteilen auch aus amorphem Kohlenstoff bestehen, der Silizium in einem Verhältnis von $C/Si < 1$ inkorporiert. Ob nun kovalente Si-C-Bindungen in den Ablationsprodukten auftreten, könnte mit Hilfe der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Bindungsenergie des C1s-Orbitals liegt für eine C-C-Bindung bei 285 eV und für eine Si-C-Bindung bei etwa 284.3 eV.

In einer Publikation von Neri et al.¹¹⁶ wird die Frage offen gelassen, ob es sich bei der sehr schwach auftretenden Schwingungsbande bei etwa 1500 cm^{-1} um graphitischen oder amorphen Kohlenstoff in den Zwischenräumen von mikrokristallinem SiC oder siliziumreichen Bereichen handelt.

Darüber hinaus werden die Raman-Spektren der Ablationsprodukte durch drei weitere Schwingungsbanden bereichert, die weder dem PDMS noch elementarem Kohlenstoff zugeordnet werden können. Diese liegen über die Gesamtheit der gemessenen Spektren bei etwa 285-302 (*a*), 502-517 (*b*) und 906-960 cm^{-1} (*c*) (Abbildung 4.19). Die Intensität der Banden *a* und *c* sind sehr gering im Vergleich zu *b*, so dass sie unter Umständen vom Rauschen überlagert werden und als solche nicht erkannt werden können. Die folgenden Interpretationen dieser Raman-Banden stützten sich nur auf wissenschaftliche Publikationen. Der experimentelle Nachweis konnte aufgrund der zeitlichen Begrenztheit des Projektes nicht erbracht werden.

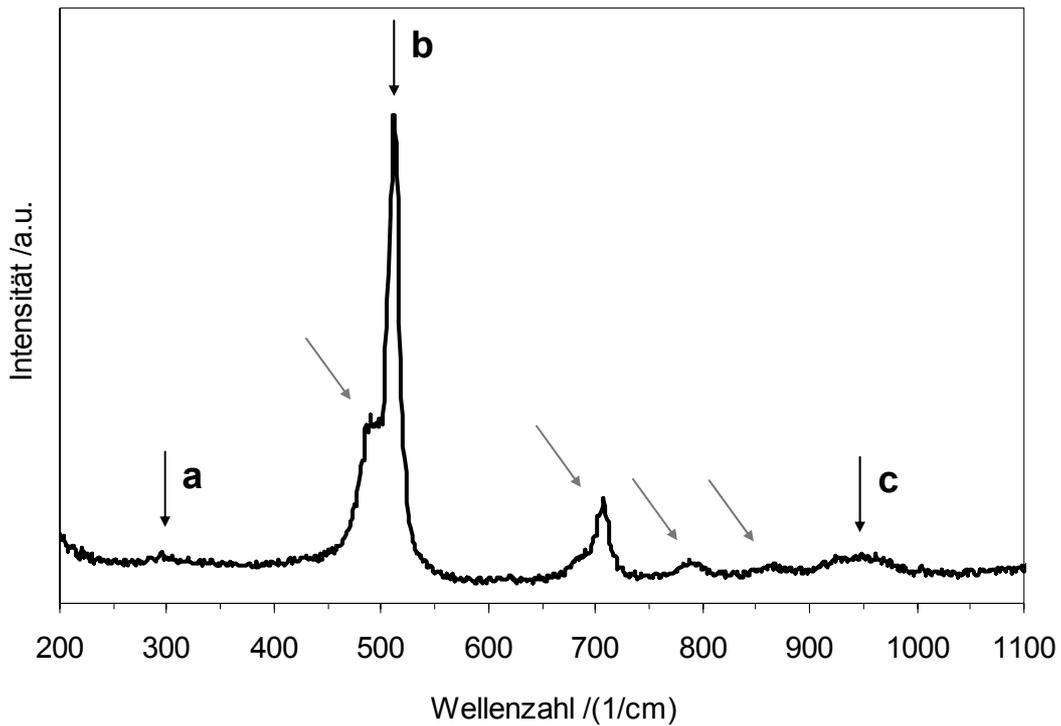


Abbildung 4.19 : Typisches Raman-Spektrum einer optischen Fehlstelle (1 J/cm², 300 Pulse, $z = 10 \mu\text{m}$). Die Schwingungsbanden, die nicht dem PDMS (graue Pfeile) bzw. dem elementarem Kohlenstoff (hier nicht zu sehen) zugeordnet werden können sind mit *a*, *b* und *c* gekennzeichnet.

In einer Veröffentlichung von Palma et al.¹¹⁷ wird die Kristallisation von amorphen Silizium-Kohlenstoff-Legierungen ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) beschrieben. Das Raman-Spektrum von bestrahltem $a\text{-Si}_{0.7}\text{C}_{0.3}\text{:H}$ weist eine scharfe Schwingungsbande bei etwa 520 cm^{-1} sowie zwei sehr schwach ausgeprägte Banden bei etwa 298 und 930 cm^{-1} auf (Abbildung 4.20).

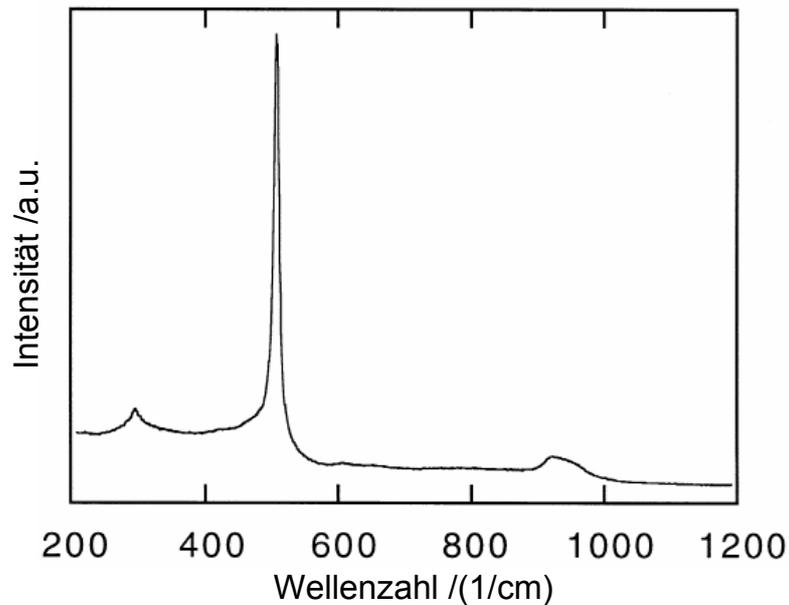


Abbildung 4.20 : Raman-Spektrum von $a\text{-Si}_{0.7}\text{C}_{0.3}\text{H}$, das mit einem Ar^+ -Laser bestrahlt wurde ($5 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$).¹¹⁷

Hierbei handelt es sich um mono- oder polykristallines Silizium (520 cm^{-1}), wobei keine Aussage über die anderen beiden Banden getroffen wird.

Parallel dazu berichten Hobert et al.¹¹⁸ über die Modifizierung von gemischten Silizium- und Kohlenstoff-Schichten mit einem Ar^+ - oder einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser. Hierbei werden mikrokristallines Siliziumcarbid, mikrokristallines Silizium und Graphit gebildet. Dies wird durch Raman-Spektroskopie der belichteten Schichten bestätigt (Abbildung 4.21).

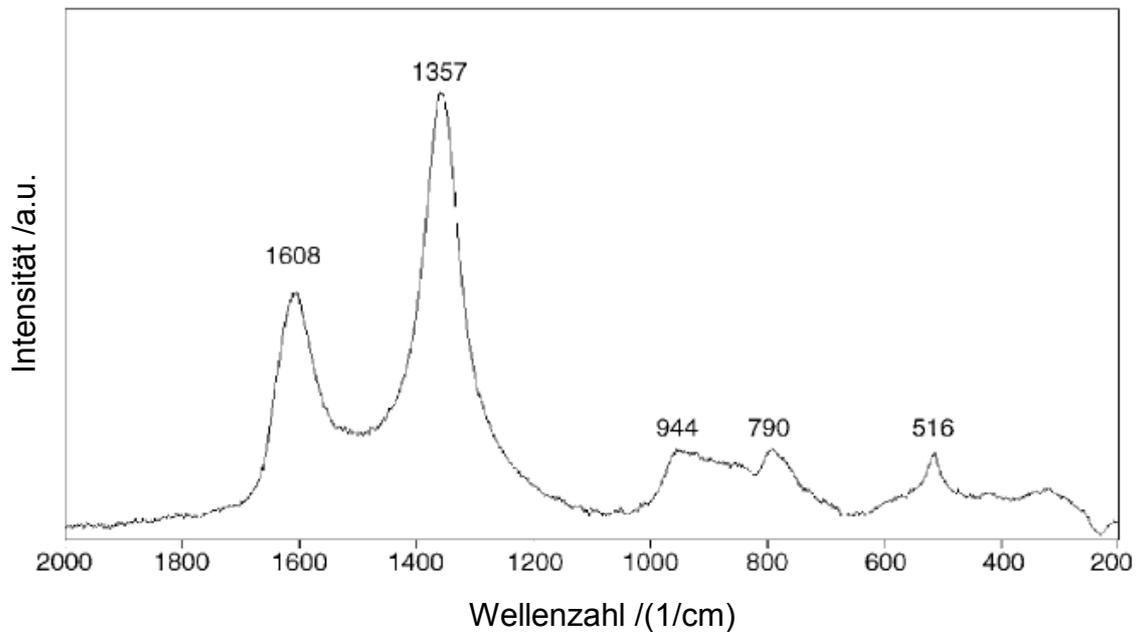


Abbildung 4.21 : Raman-Spektrum einer nach Hobert et al.¹¹⁸ modifizierten Si/C-Schicht

So weisen die Spektren kleine Signale bei 944 und 790 cm^{-1} auf, die den longitudinalen und transversalen optischen Schwingungen von mikrokristallinem SiC zugeordnet werden. Die asymmetrische Verbreiterung dieser Banden wird Nachbarschaftseffekten und der Präsenz von nanokristallinem SiC zugeschrieben. Nachbarschaftseffekte in der Weise, dass das SiC so in die Matrix eingeschlossen ist, dass es sich nicht ausdehnen kann, wodurch es zu einer Bandenverbreiterung kommt. Die Schwingungsbande bei 516 cm^{-1} entspricht mikrokristallinem Si. Analoge Beobachtungen werden in der Publikation von Ward et al. beschrieben.¹¹⁹ In den in dieser Arbeit aufgenommenen Raman-Spektren der optischen Fehlstellen im PDMS sind diese Signale ebenfalls zu sehen (*b* und *c* in Abbildung 4.19), und sind bis auf die Bande bei 790 cm^{-1} den Charakteristika der optischen Fehlstellen zuzuordnen. Die Bande bei 790 cm^{-1} tritt bereits im Raman-Spektrum von PDMS auf (asymmetrische C-Si-C-Streckschwingung), weshalb eine Zuordnung der Bande zu den Charakteristika der optischen Fehlstellen nicht möglich ist. Aber auch über die relativen Intensitäten der PDMS-Banden zwischen 650 und 950 cm^{-1} vor und nach der Bestrahlung kann keine definitive Zuordnung gemacht werden.

4.3.3.1.2 Analyse der Ablationsprodukte

In Abbildung 4.22 sind typische Spektren der Ablationsprodukte wiedergegeben. Bei dünneren Schichten der Ablationsprodukte sind zusätzlich die dem PDMS zugehörigen Signale im Spektrum zu finden. Diese sind, wie bereits im Kapitel 4.3.2 über die Analyse der Ablationsprodukte mittels der ATR-Spektroskopie besprochen wurde, auf eine unzureichende Bedeckung des PDMS mit den Ablationsprodukten zurückzuführen.

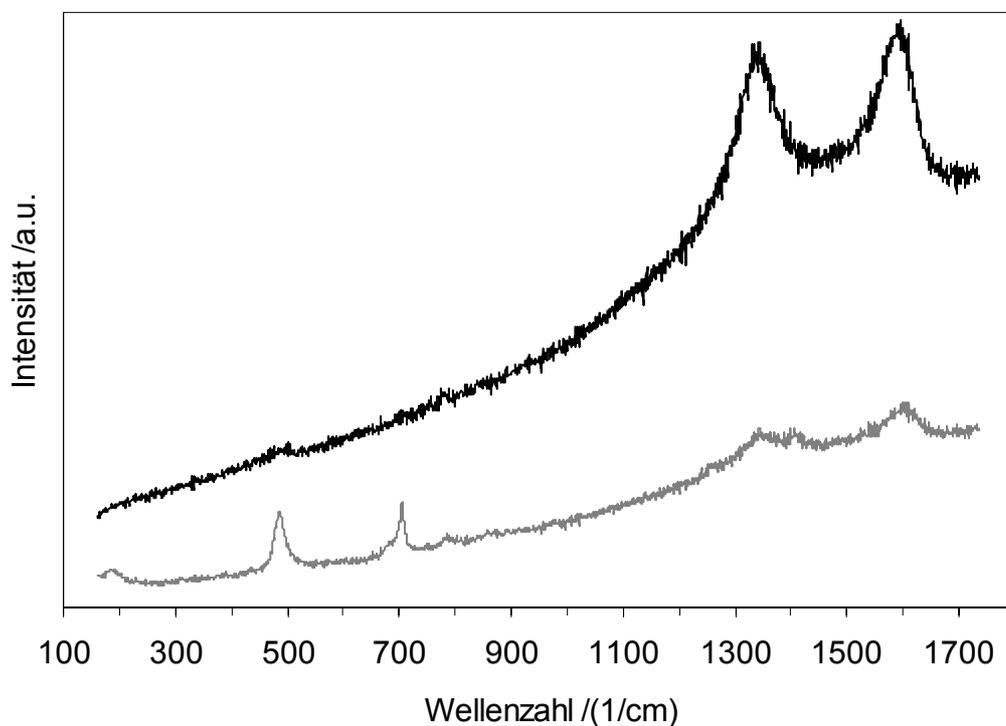


Abbildung 4.22 : Typische Raman-Spektren von den Ablationsprodukten (1 J/cm², 200 Pulse). Das obere Spektrum wurde etwa 20 μm , das untere Spektrum etwa 120 μm vom Kraterrand entfernt aufgenommen.

Es sind die für elementaren Kohlenstoff bezeichnende D- und G-Bande bei 1340 und 1588 cm^{-1} zu sehen. Sie stehen für die Existenz von amorphem Kohlenstoff mit mikrokristallinen Anteilen. Weiterhin wurden in vereinzelt Spektren Schwingungsbanden bei 510 und 940 cm^{-1} detektiert. Sie stimmen in Position und Struktur mit denen aus den Spektren der optischen Fehlstellen (Abbildung 4.19) überein und sind vermutlich auf mikrokristallines Silizium sowie mikrokristallines Siliziumcarbid zurückzuführen (vgl. Ausführungen in Kapitel 4.3.3.2.1). Wie bei den

ATR-Spektren tritt auch in den Raman-Spektren eine Schwingungsbande bei etwa 2259 cm^{-1} in Erscheinung. Sie ist vermutlich ebenfalls auf $\alpha\text{-SiO}_2$ mit einer Stöchiometrie von $2 > \text{O/Si} > 1$ zurückzuführen.

4.4 Zusammenfassung

PDMS wurde mit einem KrF*-Excimer-Laser bei einer Wellenlänge von 248 nm bestrahlt. Es wurden die Ablationsschwelle ($F_0 = 940\text{ mJ/cm}^2$) und der zugehörige effektive Absorptionskoeffizient ($\alpha_{eff} = 32\,800\text{ cm}^{-1}$), der sich erheblich vom linearen Absorptionskoeffizient ($\alpha_{lin} = 2\text{ cm}^{-1}$) unterscheidet, ermittelt. Vor der Ablation findet demnach Inkubation statt. Normalerweise ist das Inkubationsverhalten von Polymeren eng mit Veränderungen in der chemischen Struktur des Polymers verknüpft. Die Inkubation zeigt sich hierbei in Form von optischen Fehlstellen bis zu $250\text{ }\mu\text{m}$ tief im Polymer auf. Diese sind zufällig über den gesamten Querschnitt des Laserstrahls verteilt und haben ihre Ursache vermutlich in lokalen Fehlstellen (z.B. Verunreinigungen) in der Polymerschicht. Die hier vorgestellten neuartigen Ergebnisse weisen entscheidende Unterschiede zu den bisher in der Literatur beschriebenen Methoden zur Erzeugung von optischen Fehlstellen bzw. dreidimensionalen Mikrostrukturen in optisch transparenten Materialien auf. Einerseits ist die Pulsdauer um mehrere Zehnerpotenzen größer und liegt im Bereich von Nanosekunden, andererseits wird der Laserstrahl weder auf die Polymeroberfläche noch in das Bulkmaterial fokussiert. Es wird nur die im Laserstrahl vor der Linse befindliche Blende auf die innerhalb der Brennweite positionierte Polymeroberfläche abgebildet. Die daraus resultierenden Intensitäten des Laserstrahls liegen im Bereich von nur wenigen Joule pro cm^2 .

Der gravierende Unterschied in F_0 und α_{eff} bei der Bestrahlung mit 266 nm (4.7 eV) bzw. 248 nm (5 eV) begründet sich vermutlich in der unterschiedlichen Pulslänge beider Laser. Da die Photonenenergien für beide Wellenlängen sehr ähnlich sind, könnte Inkubation sowohl auf einen thermisch induzierten Prozess, als auch einen Multi-Photonen-Absorptions-Prozess zurückzuführen sein. Beide Möglichkeiten erklären, dass die geringere Pulslänge mit einer niedrigeren Ablationsschwelle gekoppelt ist. Die Tatsache, dass bei der Bestrahlung mit 266 nm keine optischen Fehlstellen in größeren Schichttiefen zu beobachten waren, schließt nicht aus, dass keine generiert wurden. Die bestrahlten Proben sind auf dieses Phänomen hin nicht

mit einem Lichtmikroskop untersucht worden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die lokalen Fehlstellen (Verunreinigungen) erst bei einer Photonenenergie von 5 eV das Laserlicht derart absorbieren, dass es zu Ausbildung optischer Fehlstellen kommt.

Die optischen Fehlstellen wurden mittels der konfokalen Raman-Spektroskopie untersucht. Die detektierten Schwingungsbanden lassen den Schluss zu, dass die optischen Fehlstellen aus amorphem Kohlenstoff mit mikrokristallinen Anteilen, mikrokristallinem Siliziumcarbid und mikrokristallinem Silizium bestehen. Die Ablationsprodukte wurden mittels der ATR-FTIR-Spektroskopie und der konfokalen Raman-Mikroskopie untersucht. Die beobachteten Schwingungsbanden sind amorphem Kohlenstoff mit mikrokristallinen Anteilen und amorphem SiO_x ($x \approx 1.5$) zuzuordnen. Vereinzelt wurden Schwingungsbanden detektiert, die mikrokristallinem Silizium und mikrokristallinem Siliziumcarbid zugeordnet werden könnten.

Die Zusammensetzung der Ablationsprodukte und der optischen Fehlstellen, besonders bezüglich der Existenz von mikrokristallinem Silizium und Siliziumcarbid, konnte anhand von Literaturdaten nur vermutet werden. Für gesicherte Aussagen wären weiterführende Untersuchungen beispielsweise mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie notwendig. Die IR-Spektroskopie an den optischen Fehlstellen könnte auch Aufschluss über die Existenz von Siliziumoxid geben, was mittels der Raman-Spektroskopie nicht detektiert werden kann.

Die mögliche Nutzung des KrF*-Excimer-Lasers in der Computer-to-Plate Driographie konnte nicht untersucht werden. Da sich die Modifizierung des Polymers vor der Ablation allerdings nicht an der Oberfläche sondern im Innern des Polymers abspielt und sich bei Ablation die Ablationsprodukte um den Ablationskrater herum ablagern, wird sich für die Computer-to-Plate Driographie vermutlich keine Anwendung finden lassen.

5 Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit einer Xe₂*-Excimer-Lampe (172 nm)

Wurde in den voran stehenden Kapiteln die Bestrahlung von PDMS mit Lasern im UV-Bereich (266 nm: Nd:YAG-Laser und 248 nm: KrF*-Excimer-Laser) beschrieben, soll im Folgenden die Bestrahlung von PDMS mit einer Xe₂*-Excimer-Lampe dargestellt werden. Die Wellenlänge der Excimer-Lampe liegt mit 172 nm nicht mehr im UV- sondern im Vakuum-UV-Bereich (VUV). Im Folgenden sollen zuerst die Versuchsanordnung und die Methoden zur Bestimmung der Intensität der Excimer-Lampe beschrieben werden, bevor die Ergebnisse zur Bestrahlung von PDMS eingehend diskutiert werden.

5.1 Beschreibung der Versuchsanordnung

Zur Durchführung der Bestrahlungs-Experimente wurde eine zylindrische Excimer-Lampe verwendet. Die Excimer-Lampe besteht aus einem doppelten Quarzrohr (Suprasil I), im äußeren befindet sich Xe mit einem Druck von 750 mbar, im inneren befindet sich die so genannte innere Elektrode, eine reflektierende Metall-Folie. Die Lampe ist umgeben von einer äußeren Elektrode, welche aus einem Metall-Netz besteht. Sie wurde von einem Hochspannungsgenerator mit einer Wechselspannung gespeist, deren Frequenz zwischen 170 und 300 kHz liegt und deren Amplitude 10 kV betrug. Zunächst war die Lampe in einer Plexiglas-Kammer ohne Kühlung

montiert. Hierbei erwies sich jedoch, dass keine Bestrahlungsexperimente unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden konnten. Des Weiteren befanden sich Probenraum und Lampe in einer Kammer, so dass zum Wechseln der Probe die Lampe ausgeschaltet und wieder neu gezündet werden musste. Versuche haben gezeigt, dass die Bestrahlungsdichte der Lampe innerhalb der ersten 10 min nach dem Anschalten noch keinen konstanten Wert erreicht hat (die Belichtungsdauer der Proben lag im Bereich von einigen Sekunden bis Minuten). Weiterhin ist die Intensität der Lampe wesentlich geringer, wenn sie ohne Kühlung betrieben wird. Unter diesen Bedingungen waren eine konstante Intensität sowie eine möglichst hohe Effizienz bei der Bestrahlung der Polymeroberflächen nicht gegeben.

Daher wurde für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen ein anderes System konzipiert (Abbildung 5.1). Die neue Bestrahlungskammer bestand aus einer Doppelkammer aus Aluminium. Sie gestattete, die Lampe in einer separaten Kammer unter gleichzeitiger Kühlung (das innere Quarzrohr der Excimer-Lampe diente gleichzeitig als Kühlkanal, der mit deionisiertem Wasser durchströmt war) und im Dauerbetrieb zu fahren. Der Strahlungsdurchtritt in die Probenkammer ermöglichte ein MgF₂-Fenster, das im gewünschten Wellenlängenbereich durchlässig war. Die Probe war höhenverstellbar und konnte während dem Betrieb der Lampe gewechselt werden, da ein Schieber vor das Fenster gefahren werden konnte. Zusätzlich kann in Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden (mehrmaliges Vakuum bis $2 \cdot 10^4$ Pa und Fluten).

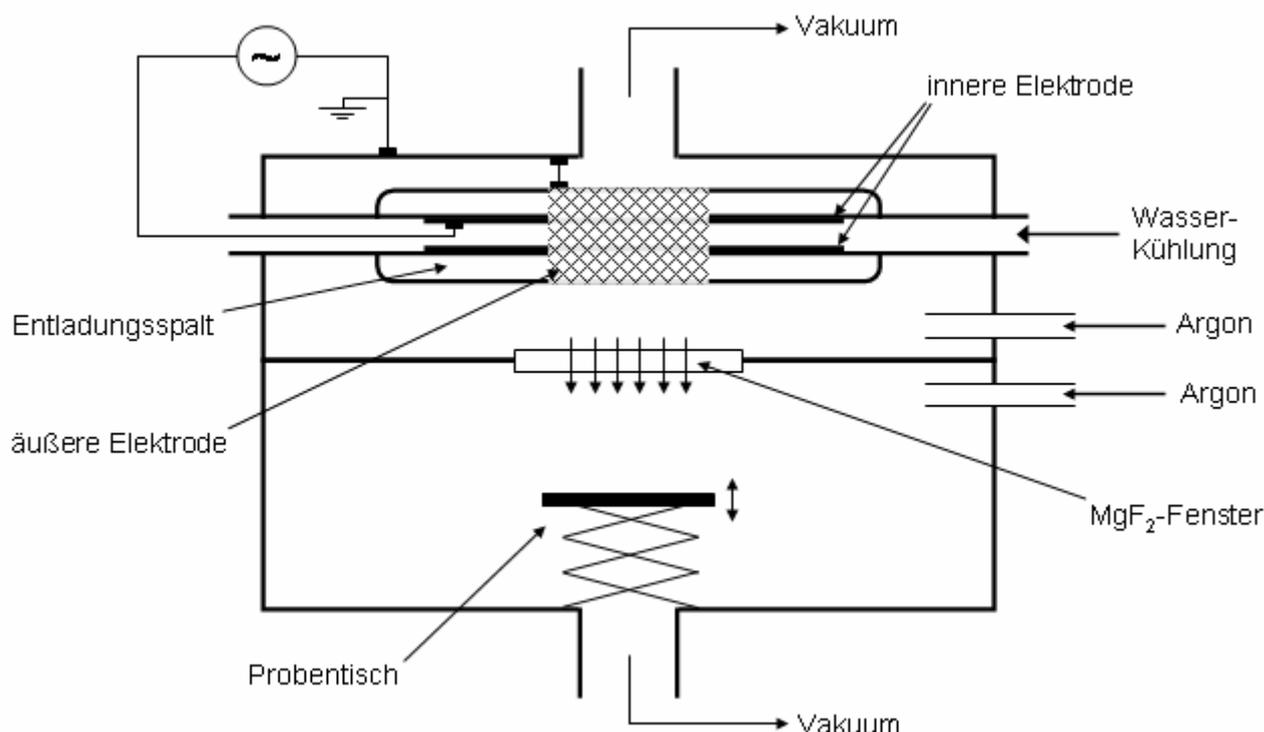


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der Bestrahlungskammer mit der wassergekühlten Xe₂^{*}-Excimer-Lampe.

5.2 Bestimmung der Intensität der von der Xe₂^{*}-Excimer-Lampe abgegebenen Strahlung bei 172 nm

Die Bestimmung der Intensität der Xe₂^{*}-Excimer-Lampe war ein wichtiger Faktor um sämtliche Experimente quantifizieren und vergleichen zu können. Die Auswahl der Methode ist dabei stark an die Eigenschaften der Lichtquelle gebunden und ihre Zuverlässigkeit hängt von den jeweiligen experimentellen Bedingungen ab. Weiterhin unterscheidet man zwischen direkten und indirekten Methoden. So kann die Intensität z.B. direkt mit einer kalibrierten Photodiode oder indirekt über durch die Strahlung induzierte chemische oder physikalische Prozesse bestimmt werden. Zunächst wurde die Intensität der Lampe anhand theoretischer Betrachtungen ermittelt und das Ergebnis dann mit dem Experiment verglichen. Hierfür wurde die Intensität der Excimer-Lampe mit einer kalibrierten Photodiode und über durch die Strahlung induzierte chemische Prozesse (chemische Aktinometrie) ermittelt.

5.2.1 Intensität eines zylindrischen Strahlers im Vakuum

5.2.1.1 Theoretische Betrachtungen

Bei dem verwendeten Excimer-Strahler handelt es sich um eine zylindrische Anordnung. Um die Intensität einer zylindrischen Strahlungsquelle im Vakuum in erster Näherung zu berechnen, unterteilt man die Oberfläche des Strahlers in ein Gitter von Punktstrahlern. Es wird angenommen, dass die Strahlung von der Oberfläche und nicht aus dem Inneren des Strahlers emittiert wird. Die Intensität am Aufnehmer (Detektor oder Probe) wird aus der Summe der Einzelbeiträge der Punktstrahler berechnet.

Die Intensität I eines Punktstrahlers im Vakuum ist umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes x :

$$I = \frac{P}{4\pi \cdot x^2} \qquad \text{Gleichung 5.1}$$

- I : Intensität eines Punktstrahlers /(W/cm^2)
- x : Abstand des Detektors zum Punktstrahler /cm
- P : abgestrahlte Leistung des Punktstrahlers /W

Die Punktstrahler, die sich auf einer Geraden parallel zur Mittelachse des Zylinders befinden, werden zusammengefasst als Linienstrahler bezeichnet. m ist die Anzahl der Punktstrahler auf dem Linienstrahler.

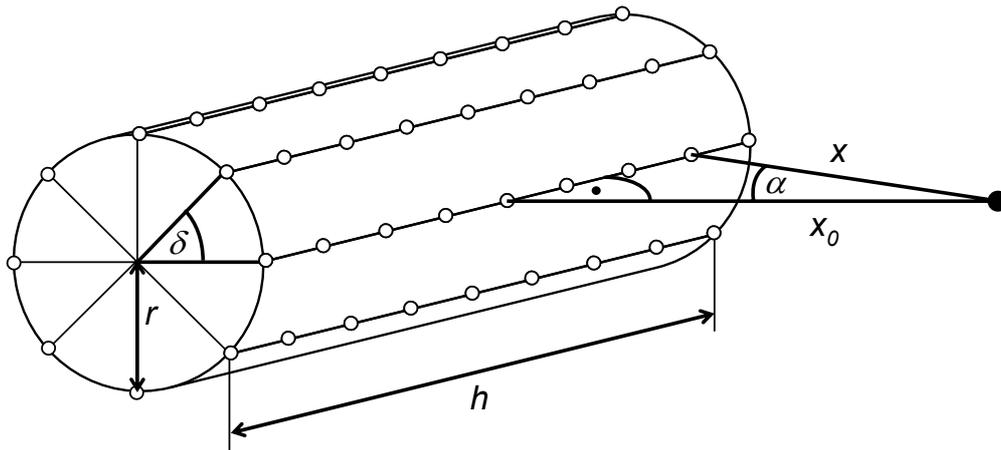


Abbildung 5.2 : Die zylindrische Strahlungsquelle lässt sich durch eine endliche Anzahl von Linienstrahlern der Länge h darstellen, die in konstanten Winkelabständen δ auf ihrem Umfang angeordnet sind. Ein Linienstrahler lässt sich durch eine endliche Anzahl m von Punktstrahlern zusammensetzen, die in konstanten Abständen auf einer geraden Linie angeordnet sind.

Die Intensität eines beliebigen Punktstrahlers I_{vL} im Abstand x zum Detektor auf dem Linienstrahler im Abstand x_0 zum Detektor beträgt bei Zuhilfenahme des Satzes von Pythagoras:

$$I_{vL} = \frac{P}{4\pi \cdot x^2} = \frac{P}{4\pi} \cdot \frac{1}{x_0^2 + \left(\frac{h}{m-1} \cdot v\right)^2}; \quad v \in \left[-\frac{m-1}{2}; +\frac{m-1}{2}\right]. \quad \text{Gleichung 5.2}$$

- I_{vL} : Intensität eines beliebigen Punktstrahlers auf einem Liniestrahler $/(W/cm^2)$
- x_0 : Abstand des Aufnehmers zum Linienstrahler /cm
- h : Länge des Liniestrahlers /cm
- m : Anzahl der Punktstrahler auf dem Linienstrahler
- v : Zählvariable

Um die Intensität des Linienstrahlers I_L zu ermitteln, summiert man über die Gesamtheit der Intensitäten der Punktstrahler auf dem Linienstrahler.

$$I_L = \sum_{v=-\frac{m-1}{2}}^{\frac{m-1}{2}} I_{vL} = \frac{P}{4\pi} \cdot \frac{1}{m} \sum_{v=-\frac{m-1}{2}}^{\frac{m-1}{2}} \frac{1}{x_0^2 + \left(\frac{h}{m-1} \cdot v\right)^2}. \quad \text{Gleichung 5.3}$$

- I_L : Intensität des Linienstrahlers $/(W/cm^2)$

Man nimmt dabei an, dass die Summe der abgegebenen Leistungen aller Punktstrahler konstant ist, unabhängig davon, in wie viele Punktstrahler der Linienstrahler unterteilt wird. Außerdem gibt jeder Punktstrahler die gleiche Leistung ab.

Lässt man die Anzahl der Punktstrahler auf dem Linienstrahler ins Unendliche laufen, so geht die Summe in folgendes Integral über:

$$I_L = \frac{P}{4\pi} \int_{-h/2}^{+h/2} \frac{1}{x_0^2 + l^2} dl. \quad \text{Gleichung 5.4}$$

l : Länge des Linienstrahlers /cm

Ist der Abstand zwischen Aufnehmer und Strahler im Bereich des Radius des Strahlers, so ist die Näherung eines einzigen linienförmigen Strahlers unzulässig. Die Abstände der Punktstrahler zum Aufnehmer variieren auch über den Umfang des zylindrischen Strahlers. x_0 muss durch ein $x_0(\delta)$ ersetzt werden, das auch die Linienstrahler im Winkel δ zum ursprünglichen Linienstrahler mit dem Abstand x_0 zum Detektor berücksichtigt.

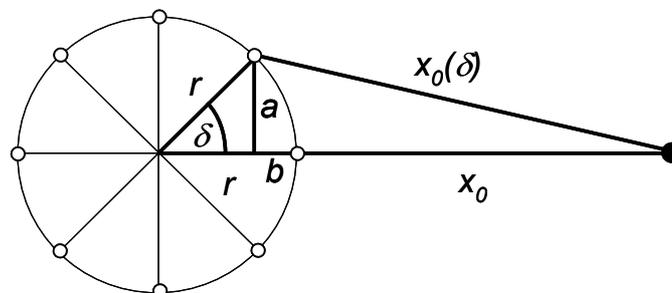


Abbildung 5.3 : Darstellung des Querschnitts des zylindrischen Strahlers zur Bestimmung der Winkelabhängigkeit des Abstandes eines Linienstrahlers zum Detektor.

Bei Betrachtung von Abbildung 5.3 ergeben sich folgende Sachverhalte:

$$x_0(\delta) = \sqrt{(x_0 + b)^2 + a^2}$$

mit $a = r \sin \delta$ und $r - b = r \cos \delta \Leftrightarrow b = r(1 - \cos \delta)$

$$\Rightarrow x_0(\delta) = \sqrt{(x_0 + r(1 - \cos \delta))^2 + r^2 \sin^2 \delta} = \sqrt{(x_0 + r)^2 - 2 \cdot \cos \delta \cdot (x_0 + r^2)} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

- x_0 : Abstand des Detektors zum zylindrischen Strahler /cm
- $x_0(\delta)$: Abstand des Detektors zu einem beliebigen Linienstrahler auf dem zylindrischen Strahler /cm
- δ : Winkel zwischen einem beliebigen Linienstrahler auf dem zylindrischen Strahler und dem Linienstrahler im Abstand x_0 zum Detektor /Grad
- r : Radius des zylindrischen Strahlers /cm
- a, b : Längensvariablen /cm

Der maximale Winkelbereich, aus dem Strahlung auf den Detektor im Abstand x_0 zum Strahler trifft, kann anhand von Abbildung 5.4 bestimmt werden.

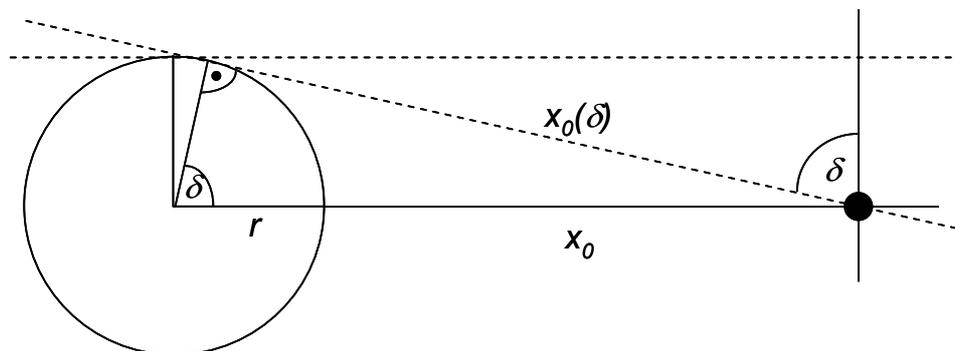


Abbildung 5.4 : Darstellung des Querschnitts des zylindrischen Strahlers zur Bestimmung des maximalen Winkelbereiches, aus dem die Strahlung auf den Detektor trifft.

Es ergibt sich folgender Sachverhalt:

$$\cos \delta = \frac{r}{r + x_0} \Rightarrow -\arccos\left(\frac{r}{r + x_0}\right) < \delta < \arccos\left(\frac{r}{r + x_0}\right). \quad \text{Gleichung 5.6}$$

Hierbei wird nur Winkel zwischen minimal -90° und maximal $+90^\circ$ betrachtet, da die Strahlung von der „Rückseite“ des zylindrischen Strahlers durch Absorption innerhalb

der Strahlungsquelle so stark geschwächt wird, dass sie für die Berechnungen vernachlässigbar ist.

Durch Einsetzen von Gleichung 5.5 in Gleichung 5.2 erhält man die Intensität eines beliebigen Punktstrahlers auf dem zylindrischen Strahler im Vakuum I_{vZ} mit Abstand x_0 zum Detektor:

$$I_{vZ} = \frac{P}{4\pi} \cdot \frac{1}{(x_0 + r)^2 - 2 \cdot \cos \delta \cdot (x_0 + r^2) + \left(\frac{h}{m-1} \cdot v\right)^2} \quad \text{Gleichung 5.7}$$

I_{vZ} : Intensität eines beliebigen Punktstrahlers auf dem zylindrischen Strahler im Vakuum $/(W/cm^2)$

Um die Intensität des zylindrischen Strahlers zu ermitteln, wird über die Gesamtheit der Intensitäten der Punktstrahler auf dem zylindrischen Strahler summiert. Es sollen wieder die folgenden Annahmen gelten: Die Summe der abgegebenen Leistungen aller Punktstrahler ist konstant, unabhängig davon, in wie viele Punktstrahler der Linienstrahler unterteilt wird; jeder Punktstrahler gibt die gleiche Leistung ab.

$$\begin{aligned} I_Z &= \sum_{w=-\frac{n-1}{2}}^{\frac{n-1}{2}} \sum_{v=-\frac{m-1}{2}}^{\frac{m-1}{2}} I_v \\ &= \frac{P}{4\pi} \cdot \frac{1}{m \cdot n} \sum_{w=-\frac{n-1}{2}}^{\frac{n-1}{2}} \sum_{v=-\frac{m-1}{2}}^{\frac{m-1}{2}} \frac{1}{(x_0 + r)^2 - 2 \cdot \cos\left(\frac{\delta}{n-1} \cdot w\right) \cdot (x_0 + r^2) + \left(\frac{h}{m-1} \cdot v\right)^2} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 5.8}$$

mit $\delta = \arccos\left(\frac{r}{r + x_0}\right)$ und $w \in \left[-\frac{n-1}{2}; +\frac{n-1}{2}\right]$ Gleichung 5.9

I_Z : Intensität des zylindrischen Strahlers im Vakuum $/(W/cm^2)$

n : Anzahl der Linienstrahler auf dem halben Umfang des zylindrischen Strahlers

w : Zählvariable

Lässt man die Anzahl der Punktstrahler auf dem Linienstrahler und die Anzahl der Linienstrahler auf dem zylindrischen Strahler ins Unendliche laufen, so ergibt sich folgendes Integral:

$$I_Z = \frac{P}{4\pi} \int_{-\arccos\left(\frac{r}{r+x_0}\right)}^{+\arccos\left(\frac{r}{r+x_0}\right)} \int_{-h/2}^{+h/2} \frac{1}{(x_0 + r)^2 - 2 \cdot \cos \delta \cdot (x_0 + r^2) + l^2} dl d\delta \quad \text{Gleichung 5.10}$$

Aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Geometrien des experimentellen Aufbaus können die Summationsbereiche verkleinert werden. Negativer und positiver Winkel- und Längenbereich werden zusammengefasst. Gleichung 5.8 wird so zu Gleichung 5.11 vereinfacht.

$$I_Z = \frac{P}{\pi} \cdot \frac{1}{m \cdot n} \sum_{w=0}^{n-1} \sum_{v=0}^{m-1} \frac{1}{(x_0 + r)^2 - 2 \cdot \cos\left(\frac{\delta}{n-1} \cdot w\right) \cdot (x_0 + r^2) + \left(\frac{h/2}{m-1} \cdot v\right)^2} = P \cdot DS \quad \text{Gleichung 5.11}$$

mit

$$DS = \frac{1}{\pi \cdot m \cdot n} \sum_{w=0}^{n-1} \sum_{v=0}^{m-1} \frac{1}{(x_0 + r)^2 - 2 \cdot \cos\left(\frac{\delta}{n-1} \cdot w\right) \cdot (x_0 + r^2) + \left(\frac{h/2}{m-1} \cdot v\right)^2}, \quad \delta = \arccos\left(\frac{r}{r+x_0}\right) \quad \text{Gleichung 5.12} \quad \text{Gleichung 5.13}$$

Die Doppelsumme DS wurde für verschiedene x_0 berechnet. Die Zahl der Stützpunkte n und m wurde so gewählt, dass bei angemessenem Rechenaufwand ein möglichst geringer Fehler resultierte ($n = 201$ und $m = 301$). Entsprechend der Geometrie der verwendeten zylindrischen Excimer-Lampe waren r und h zu $r = 1.5$ cm und $h = 10$ cm vorgegeben.

5.2.1.2 Vergleich der Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen mit den experimentellen Daten

Zum Vergleich der Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen mit der Realität wurde die Intensität der Excimer-Lampe für eine konstant vorgegebene Frequenz und Wechselspannung am Hochspannungsgenerator mittels eines XUV-Detektors der Firma Gigahertz-Optik bestimmt. Dieser ist mit einer VUV-Photodiode ausgestattet und wird in Verbindung mit einem 172 nm Standard Bandpass Filter

verwendet (FWHM 20 ± 7.5 nm). Da zur Vermeidung von Absorption ein entsprechendes Vakuum in der Apparatur nur schwer erreichbar war, wurde die Intensität in Stickstoff bestimmt, der gegenüber Licht der Wellenlänge von 172 nm inert ist. Hierfür wurde in der Apparatur fünfmal der Druck auf etwa 200 mbar reduziert und mit reinem Stickstoff wieder auf Normaldruck angehoben. In Tabelle 5.1 sind die Messwerte mit den berechneten Werten verglichen.

Tabelle 5.1 : Vergleich der experimentell bestimmten Intensität I_{Exp} der Excimer-Lampe in Stickstoff mit den aus den theoretischen Berechnung der Doppelsumme DS entsprechend Gleichung 5.11 erhaltenen. In der vierten Spalte ist die Leistung P der Strahlungsquelle angegeben, die sich aus I_{Exp} und DS ergibt.

x_0 /cm	I_{Exp} /(mW/cm ²)	DS /cm ⁻²	$P = I_{Exp} / DS$ /mW
4.60	5.75	0.0098	585
4.10	7.02	0.0117	602
3.60	8.63	0.0141	614
3.10	10.84	0.0173	628
2.60	13.00	0.0217	598
2.10	16.59	0.0283	587
1.85	18.14	0.0328	553
1.60	20.58	0.0386	532
1.35	24.06	0.0464	518
1.10	29.20	0.0574	509
0.85	35.01	0.0739	474
0.60	43.64	0.1019	428
0.50	47.18	0.1197	394
0.40	50.94	0.1450	351

Mittelwert (P) = 527 ± 87

Stimmen die Ergebnisse aus den theoretischen Betrachtungen mit dem Experiment überein, so müssten der Quotient aus I_{Exp} und DS für alle Abstände x_0 konstant sein. Tatsächlich stimmen die experimentell bestimmten Werte I_{Exp} bis zu einem Minimalabstand von etwa 1.85 cm sehr gut mit dem theoretischen Ansatz überein. Der Quotient aus gemessener Intensität I_{Exp} und der Doppelsumme DS (Gleichung 5.11) hat in diesem Bereich nur geringe Abweichungen. Für kleinere Abstände des Detektors zur Lampe ist der bisherige theoretische Ansatz nicht ausreichend. Bei kleinen Abständen ist die Doppelsumme zu groß. Um einen besseren theoretischen Ansatz zu erhalten, wären u. a. folgende Einflüsse zu berücksichtigen:

- Der Detektor ist nicht wie angenommen punktförmig, sondern eine Fläche.

- Der Einfallswinkel der Strahlung aus den Randbereichen der Excimer-Lampe auf den Detektor wird mit abnehmendem Abstand immer kleiner.
- Die Strahlung entsteht nicht an der Oberfläche der Lampe, sondern wird aus dem Inneren der Lampe heraus emittiert.
- Der Einfallswinkel der Strahlung aus den Randbereichen der Excimer-Lampe auf den Filter hat einen erheblichen Einfluss auf die Transmission- bzw. Absorptionseigenschaften des Filters.

5.2.2 Intensität eines zylindrischen Strahlers in Luft

5.2.2.1 Theoretische Betrachtungen

Licht mit einer Wellenlänge von 172 nm wird in den VUV- Bereich eingeordnet. Wenn Licht dieser Wellenlänge durch Luft dringt, so wird ein Großteil des Lichts bereits innerhalb weniger mm absorbiert. Betrachtet man die Zusammensetzung von Luft (78% Stickstoff, 21% Sauerstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Wasserdampf, diverse Staubpartikel und Abgase), und die Absorptionsquerschnitte der jeweiligen Bestandteile, so wird schnell deutlich, dass der hohe Absorptionsquerschnitt von Sauerstoff für die hohe Absorption von Licht bei dieser Wellenlänge verantwortlich ist. Bei 172 nm beträgt der Absorptionsquerschnitt von Sauerstoff etwa $6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.¹²⁰ Stickstoff und die Edelgase sind gegenüber dieser Wellenlänge inert, die anderen Bestandteile von Luft spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Für eine gegebene Teilchendichte n_T kann man den Absorptionsquerschnitt aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz bestimmen. Dies lautet:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_{LB}}\right) = \sigma \cdot n_T \cdot d \quad \text{bzw.} \quad I_{LB} = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot n_T \cdot d}, \quad \text{Gleichung 5.14}$$

I_0 : Intensität des Lichts ohne Durchtritt durch ein Medium $/(W/cm^2)$

I_{LB} : Intensität des Lichts nach Durchtritt durch ein Medium $/(W/cm^2)$

σ : Absorptionsquerschnitt des Mediums $/cm^2$

d : Schichtdicke des Mediums $/cm$

n_T : Teilchendichte des Mediums $/(Moleküle/cm^3)$

Bei einer Wellenlänge von 172 nm reduziert sich die Intensität des Lichtes in Sauerstoff bei Normaldruck innerhalb von etwa 0.6 mm auf ein Hundertstel der ursprünglichen Intensität.

Betrachtet man die Intensität eines Punktstrahlers in Luft, so ergibt sich mit Gleichung 5.1 folgender Zusammenhang:

$$I = k' \cdot \frac{P}{4\pi \cdot x^2} \cdot I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot n \cdot x} \quad \text{Gleichung 5.15}$$

k' : Konstante $l(\text{cm}^2/\text{W})$

Unter Berücksichtigung der zylindrischen Geometrie der Excimer-Lampe (Gleichung 5.11) ergibt sich folgender Zusammenhang für die Intensität des zylindrischen Strahlers:

$$I_Z = k \cdot P \cdot \frac{1}{m \cdot n} \sum_{w=0}^{\frac{n-1}{2}} \sum_{v=0}^{\frac{m-1}{2}} \frac{e^{-\sigma \cdot n \cdot \sqrt{z}}}{z} = k \cdot P \cdot DS_{Luft} \quad \text{Gleichung 5.16}$$

$$\text{mit } DS_{Luft} = \frac{1}{m \cdot n} \sum_{w=0}^{\frac{n-1}{2}} \sum_{v=0}^{\frac{m-1}{2}} \frac{e^{-\sigma \cdot n \cdot \sqrt{z}}}{z} \quad \text{Gleichung 5.17}$$

$$\text{und } z = (x_0 + r)^2 - 2 \cdot \cos\left(\frac{\delta}{n-1} \cdot w\right) \cdot (x_0 + r^2) + \left(\frac{h/2}{m-1} \cdot v\right)^2 \quad \text{Gleichung 5.18}$$

I_Z : Intensität des zylindrischen Strahlers in Luft $l(\text{W}/\text{cm}^2)$

k : Konstante, $k = k'/4\pi$ $l(\text{cm}^2/\text{W})$

Die Doppel-Summe (DS_{Luft}) wurde wiederum für verschiedene x_0 berechnet. Die Zahl der Stützpunkte n und m wurde so gewählt, dass bei angemessenem Rechenaufwand ein möglichst geringer Fehler resultierte ($n = 71$ und $m = 101$). Entsprechend der Geometrie der verwendeten zylindrischen Excimer-Lampe waren r und h zu $r = 1.5$ cm und $h = 10$ cm vorgegeben.

5.2.2.2 Vergleich der Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen mit den experimentellen Daten

Zum Vergleich der Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen mit der Realität wurde die Intensität der Excimer-Lampe für eine konstant vorgegebene Frequenz

und Wechselspannung in Luft mittels eines XUV-Detektors der Firma Gigahertz-Optik für verschiedene Abstände x_0 in Verbindung mit einem 172 nm Standard Bandpass Filter (FWHM 20 ± 7.5 nm) bestimmt. In Tabelle 5.2 sind die Messwerte mit den berechneten Werten verglichen.

Tabelle 5.2 : Vergleich der experimentell bestimmten Intensität I_{Exp} der Excimer-Lampe in Luft mit den aus den theoretischen Berechnung der Doppelsumme DS entsprechend Gleichung 5.17 erhaltenen. In der vierten Spalte ist das Produkt aus der Leistung P der Strahlungsquelle und der Konstanten k angegeben, das sich aus I_{Exp} und DS_{Luft} ergibt.

x_0 /cm	I_{Exp} /(mW/cm ²)	DS_{Luft} /cm ⁻²	$kP = I_{Exp} / DS_{Luft}$ /mW
4.33	2.2102	7.16E-10	3.09E+09
1.33	7.2290	1.00E-04	7.23E+04
0.83	10.4259	1.03E-03	1.01E+04
0.33	19.6350	0.018	1086
0.23	24.2810	0.039	624
0.18	26.9358	0.061	442

Anhand der in Tabelle 5.2 zusammengestellten Daten ist sehr gut ersichtlich, dass die aus den theoretischen Betrachtungen gewonnen Daten in keiner Weise mit den experimentellen Befunden bei der Bestimmung der Intensität der Excimer-Lampe in Luft übereinstimmen. Mit zunehmendem Abstand x_0 vergrößert sich das Verhältnis von I_{Exp} zu DS_{Luft} . Die zusätzlichen Einflüsse auf die Bestimmung der Intensität, die bereits im vorigen Abschnitt erwähnt wurden und auch hier nicht im theoretischen Ansatz berücksichtigt sind, vervielfachen die Abweichungen zwischen Experiment und Theorie in diesem Fall auf mehrere Zehnerpotenzen.

- Der Detektor ist nicht wie angenommen punktförmig, sondern eine Fläche.
- Der Einfallswinkel der Strahlung aus den Randbereichen der Excimer-Lampe auf den Detektor wird mit abnehmendem Abstand immer kleiner.
- Die Strahlung entsteht nicht der Oberfläche der Lampe, sondern wird aus dem Inneren der Lampe heraus emittiert.
- Der Einfallswinkel der Strahlung aus den Randbereichen der Excimer-Lampe auf den Filter hat einen erheblichen Einfluss auf die Transmission- bzw. Absorptionseigenschaften des Filters.

Hinzu kommt, dass die ablaufenden Prozesse bei der Absorption in Luft wesentlich komplexer sind und nicht alleine mit dem Absorptionsquerschnitt von Sauerstoff erklärbar sind.

1) Bei der Absorption von Licht der Wellenlänge von 172 nm in Luft wird eine Vielzahl von Reaktionen und Prozessen gestartet, die wiederum in eine Vielzahl von Reaktionsprodukten mit unterschiedlichen Lebensdauern münden.

Einen Teil der Prozesse beinhaltet die Absorption der UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 172 nm durch Sauerstoff. Hierbei werden Photodissoziationsprozesse eingeleitet, bei denen atomarer Sauerstoff im angeregten und im Grundzustand entsteht:



Ozon wird nun in einer „three body reaction“ (3-Körper-Reaktion) von Sauerstoffatomen mit O₂ und einem dritten Stoßpartner in einem angeregten Zustand erzeugt.^{121,122}



Die Lebensdauer dieses Zwischenproduktes ist hauptsächlich durch Quenching-Prozesse und zu einem geringen Teil durch schnelle Reaktionen mit Sauerstoffatomen beschränkt. Ozon selbst absorbiert ebenfalls Licht mit einer Wellenlänge von 172 nm, wobei angeregte Sauerstoffatome und Sauerstoffmoleküle im Grundzustand gebildet werden. Des Weiteren absorbieren auch Sauerstoffatome Licht dieser Wellenlänge, sowie die weiteren Bestandteile von Luft wie Kohlendioxid, Wasserdampf, diverse Staubpartikel und Abgase. Das bedeutet, dass der Absorptionsquerschnitt in Gleichung 5.16 bzw. 5.17 als die Summe von Absorptionsquerschnitten zahlreicher verschiedener Spezies zu verstehen ist.

2) Wegen des hohen Absorptionsquerschnitts von Sauerstoff sowie den weiteren Bestandteilen von Luft wird ein Großteil der Strahlung bereits innerhalb weniger mm absorbiert, wobei eine Vielzahl von Reaktionsprodukten entsteht. Jedes dieser Reaktionsprodukte liefert einen eigenen Beitrag zum gesamten Absorptionsquerschnitt. Je größer der Abstand von der Strahlungsquelle, desto geringer ist allerdings auch die Teilchendichte der einzelnen Reaktionsprodukte.

Zusammenfassend ergibt sich, dass der in Gleichung 5.14 eingeführte Absorptionsquerschnitt eine Summe von Absorptionsquerschnitten verschiedener

Spezies darstellt, und die eingeführte Teilchendichte n_T der jeweiligen Spezies eine Funktion des Abstandes x_0 ist.

5.2.3 Weitere Methoden zur experimentellen Bestimmung der Intensität

Während der bisher beschriebenen Untersuchungen wurde die Intensität der Excimer-Lampe mit dem XUV-Detektor in Kombination mit einem Standard-Bandpass-Filter bestimmt. Eine weitere Möglichkeit ist die Kombination des Detektors mit einem subtraktiven Langpass-Filter (1). Weiterhin kann die Intensität auch über die Auswertung chemischer Prozesse erfolgen, die durch die Strahlung induziert wurden (2).

(1) Bei der experimentellen Bestimmung der Intensität I_p in Verbindung mit einem subtraktiven Langpass-Filter wird die Intensität zuerst ohne Filter und anschließend mit Filter gemessen. Hierbei ist der Filter für Wellenlängen kleiner nm nicht durchlässig. Oberhalb dieser Wellenlänge ist der Filter teilweise bzw. bis zu 100 % durchlässig. Die mit dem Filter gemessene Intensität wird daher mit einem entsprechenden Faktor (> 1) multipliziert, der den Verlust durch den Filter berücksichtigt. Anschließende Subtraktion der „gefilterten“ Intensität von der gesamten Intensität eliminiert das Licht mit Wellenlängen im UV, UV-Vis und roten Bereich, die einen großen Teil der gesamten abgestrahlten Intensität darstellen. Es resultiert die „tatsächliche“ Intensität I_p der Excimer-Lampe bei 172 nm. In Tabelle 5.3 werden die mit dem Langpass-Filter bestimmten Intensitäten I_p mit den mittels des Standard-Bandpass-Filters gemessenen Intensitäten I_{Exp} (vgl. voriger Abschnitt) für eine konstant vorgegebene Frequenz und Wechselspannung am Hochspannungsgenerator verglichen. Beide Versuchsreihen wurden in Luft durchgeführt.

Tabelle 5.3 : Vergleich der Intensitäten I_{lp} und I_{Exp} der Excimer-Lampe in Luft gemessen mittels des Langpass-Filters bzw. des Standard-Bandpass-Filters in Abhängigkeit vom Abstand x_0 .

x_0 /cm	I_{lp} /(mW/cm ²)	I_{Exp} /(mW/cm ²)	I_{Exp}/I_{lp}
5.19	0.40	1.20	5.14
4.69	0.51	1.43	5.10
4.19	0.53	1.68	5.10
3.69	0.70	1.98	5.06
3.19	1.03	2.36	5.02
2.69	1.57	2.84	5.01

$$\text{Mittelwert } (I_{Exp}/I_{lp}) = 5.07 \pm 1\%$$

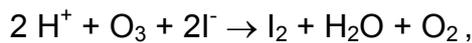
Aus der Tabelle geht hervor, dass beide Intensitäten bis auf einen konstanten Faktor hervorragend übereinstimmen. Welche Methode die „wahren“ Werte liefert, lässt sich nicht sagen. Für sämtliche Intensitätsbestimmungen wurde Standard-Bandpass-Filter verwendet, da der Langpass-Filter wegen der Empfindlichkeit des Detektors für geringe Abstände ($x_0 < 2$ cm) nicht geeignet ist.

(2) Die Bestimmung der Intensität von Strahlungsquellen über die Untersuchung der durch die Strahlung induzierten chemischen Prozesse gehört zu den klassischen Methoden im Bereich der VUV- und UV-Strahlungsquellen und ist unter dem Begriff chemische Aktinometrie bekannt. Sie basiert auf lichtinduzierten chemischen Prozessen, für die die Quantenausbeuten genau bekannt sind, und wird seit über 50 Jahren für absolute Messungen der Intensität herangezogen.¹²³ In Tabelle 5.4 sind verschiedene chemische Aktinometer zusammengestellt.

Tabelle 5.4 : Zusammenstellung einer Auswahl von chemischen Aktinometern

Aktinometer	Reaktion	Analysenmethode	Wellenlänge
Sauerstoff ¹²⁴	$3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ O}_3$	Absorption von Hg 254 nm Strahlung	130-190 nm
Kohlendioxid ¹²⁵	$2 \text{ CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$	Messung von CO	< 170 nm
Uridin ¹²⁶	Photohydrat	Änderung in der UV-Absorption	200-290 nm
Kaliumferrioxalat ¹²⁷	Photoreduktion	Absorption	250-500 nm

Für die aktinometrische Bestimmung der Intensität der Xe₂*-Excimer-Lampe wurde die von Driscoll und Warneck ausgearbeitete Methode der iodometrischen Bestimmung von Ozon¹²⁴ gewählt, die bereits von Saltzman und Gilbert genauer untersucht wurde¹²⁸. Hierbei wurde reiner Sauerstoff durch eine Photozelle geleitet und das durch Photodissoziation gebildete Ozon in 25 mL einer 0.1 M Kaliumiodid-Lösung geleitet, die mit Perchlorsäure auf einen pH-Wert von 3.5 angesäuert wurde. Die Oxidation von Iod mit Ozon erfolgt gemäß



wobei sich die Lösung dunkel verfärbt. Die Absorption, die von der Oxidation von Jod mit Ozon herrührt, wird nun bei 353 nm mit einem UV-Spektrometer vermessen. Da in schwach saurer Lösung das Verhältnis der O₃-I₂ Umsetzung 1:1 ist, ergibt sich der Photonenstrom P_s aus

$$P_s = \frac{N_A \cdot A \cdot V}{\varepsilon \cdot l \cdot \phi \cdot t}, \quad \text{Gleichung 5.19}$$

- P_s : Photonenstrom /(Photonen/s)
- N_A : Avogadro-Konstante = $6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol
- A : Absorbanz
- l : Länge der Spektrometerzelle /cm
- ε : molarer Absorptionskoeffizient = 24 200 L/mol·cm
- ϕ : Quantenausbeute der Ozonbildung in Sauerstoff = 2
- V : Volumen der Kaliumiodid-Lösung /L
- t : Bestrahlungsdauer /s

Die aktinometrische Bestimmung der Intensität hat gezeigt, dass sie bei gegebener Versuchsanordnung sehr fehleranfällig ist. So hat beispielsweise eine geringfügige Änderung im pH-Wert der Kaliumiodid-Lösung bzw. die Verwendung einer anderen Protonensäure einen erheblichen Einfluss auf die Tiefe der Verfärbung der Lösung durch den Iod-Iod-Komplex.¹²⁸ Auch die Menge an gebildetem bzw. in die Lösung geleitetem Ozon hat einen Einfluss auf die Absorption und verläuft nur in kleinen Bereichen linear. Die Verweildauer des Sauerstoffs in der Gaszelle hat einen erheblichen Einfluss auf die Ozongeneration; ist der Sauerstoff-Fluss zu groß, wird weniger Ozon gebildet als möglich, ist der Sauerstoff-Fluss zu klein, kann bereits gebildetes Ozon weitere Photodissoziationsreaktionen eingehen und steht somit

nicht mehr für die Oxidation von Jod zur Verfügung. Die erhaltenen Ergebnisse sind wegen der großen Fehleranfälligkeit nur schwer mit den Messungen mit dem XUV-Detektor vergleichbar, jedoch ist die aus dem Photonenstrom P_s resultierende Intensität I_{Ps} grundsätzlich größer als I_{Exp} bzw. I_{Ip} . Die Methode der aktinometrischen Bestimmung der Intensität wurde in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

5.2.4 Zusammenfassung

Die Bestimmung der Intensität der Xe₂*-Excimer-Lampe mit dem XUV-Detektor und dem subtraktiven Langpass-Filter beschränkte sich nur auf große Abstände. Die Methode der chemischen Aktinometrie erwies sich bei gegebenem experimentellem Aufbau als sehr fehleranfällig. Daher wurde für alle nachfolgend in der Arbeit beschriebenen Experimente mit der Xe₂*-Excimer-Lampe die Intensität mit Hilfe des XUV-Detektors und des 172 nm Standard Bandpass Filters (FWHM 20 ± 7.5 nm) bestimmt. Die theoretische Behandlung eines zylindrischen Strahlers in Stickstoff korreliert recht gut mit dem Experiment. In Luft sind die verwendeten Näherungen unzureichend. Die weiterführende theoretische Behandlung des Intensitätsverlaufs in Luft in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Strahler und Detektor ist zu komplex, so dass sie den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Die in dieser Arbeit verwendeten Intensitäten betragen 10.4, 16.6 und 26.6 mW/cm². Der Abstand von Probenoberfläche zur Lampe betrug dabei 5 mm, nur bei einer Intensität von 26.6 mW/cm² betrug der Abstand 2 mm.

5.3 Benetzungsexperimente

Die Modifizierung der PDMS-Oberflächen mit der Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft wurde zu allererst mit Benetzungsexperimenten an Wasser und Diiodmethan untersucht. Dabei wurde generell die Methode des liegenden Tropfens angewandt. Das benutzte Gerät gestattete zum Zeitpunkt der Messung ausschließlich eine zuverlässige Bestimmung des statischen Kontaktwinkels und nicht des Fortschrittswinkels bzw. des Rückzugswinkels. Diese Werte dienten anschließend dazu unter anderem die freie Oberflächenenergie zu berechnen.

5.3.1 Theorie und Methodik

Seit ungefähr 200 Jahren gehört die Methode der Messung von Kontaktwinkeln zu den meist genutzten physikalisch-chemischen Methoden der Oberflächencharakterisierung. Dadurch erhält man einfach und schnell Aussagen über das Benetzungsverhalten und die freie Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung. Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf eine Oberfläche eines Festkörpers aufgebracht, so treten folgende Grenzflächenspannungen auf:

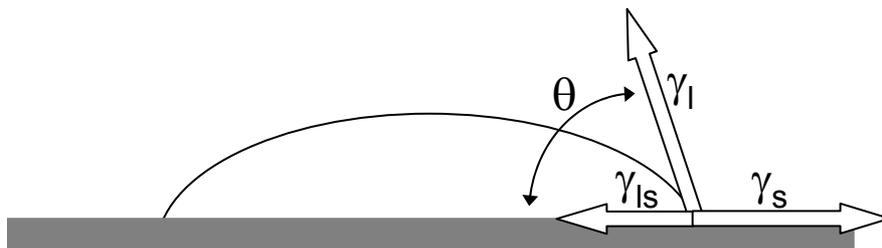


Abbildung 5.5 : Schematische Darstellung der auftretenden Oberflächenspannungen, wenn ein Flüssigkeitstropfen auf einem Festkörper liegt. Hierbei bedeuten γ_s , γ_{ls} und γ_l die Grenzflächenspannungen zwischen Festkörper und dem gesättigten Dampf der Flüssigkeit, die Grenzflächenspannung zwischen Tropfen und Festkörper, sowie die Oberflächenspannung des Tropfens gegenüber dem gesättigten Dampf.

Im Gleichgewicht zwischen Tropfen, Festkörper und umgebendem Gas muss die Young'sche Gleichung¹²⁹ gelten:

$$\gamma_s = \gamma_l \cdot \cos \theta + \gamma_{ls}.$$

Gleichung 5.20

Die einzelnen Komponenten sind nicht direkt bestimmbar, aber über die Methode der Kontaktwinkelmessung zugänglich. Hieraus haben sich verschiedene Modelle und Auswerteverfahren etabliert, die sich hauptsächlich in der Wahl der Flüssigkeiten bzw. der Festkörper unterscheiden. In dieser Arbeit wurde das Auswerteverfahren nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble¹³⁰⁻¹³³ verwendet. Die minimale Anzahl an Testflüssigkeiten ist gleich zwei und das Verfahren ist universell für hydrophobe und hydrophile Oberflächen geeignet. Die Autoren entwickelten erstmals die Vorstellung, dass sich die Grenzflächenenergie entsprechend der zugrunde liegenden

Wechselwirkungen (WW) zwischen den Molekülen aufspalten lässt. Es wird hier zwischen dispersen und polaren WW unterschieden. Die polaren WW beruhen auf den WW zwischen permanenten Dipolen, die dispersen WW ausschließlich auf den London-Kräften, also auf der WW zwischen induzierten Dipolen. Polarer und disperser Beitrag zur Oberflächenenergie setzen sich additiv zusammen:

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \text{ bzw. } \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p . \quad \text{Gleichung 5.21}$$

γ_l^d : disperser Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit /(mN/m)

γ_l^p : polarer Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit /(mN/m)

γ_s^d : disperser Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers /(mN/m)

γ_s^p : polarer Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers /(mN/m)

Bildet man das geometrische Mittel der polaren und dispersen Anteile, so erhält man folgende Gleichung:

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}\right). \quad \text{Gleichung 5.22}$$

Setzt man Gleichung 5.22 in Gleichung 5.20 ein, und stellt nach den unbekanntem Größen um, erhält man eine Geradengleichung der Form $y = a \cdot x + b$

mit

$$y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}, \quad x = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}, \quad a = \sqrt{\gamma_s^p} \text{ und } b = \sqrt{\gamma_s^d} . \quad \text{Gleichung 5.23}$$

Demnach kann durch Auftragung von y gegen x aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden γ_s^p und aus dem Achsenabschnitt γ_s^d ermittelt werden.

Grundsätzlich andere Möglichkeiten der Beschreibung der Benetzung von heterogenen Oberflächen sind mittels der phänomenologischen Cassie-Gleichung¹³⁴⁻¹³⁸ oder mittels der Israelachvili & Gee-Gleichung¹³⁹ gegeben. Die Cassie-Gleichung beschreibt die durchschnittliche Adhäsionsenergie zwischen der Flüssigkeit und der

Oberfläche des Festkörpers bezüglich der fraktionellen Bedeckung der Oberfläche mit den zwei verschiedenen Funktionalitäten 1 und 2:

$$W = f_1 \cdot W_1 + f_2 \cdot W_2 \quad \text{Gleichung 5.24}$$

$$\cos \theta = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad \text{Gleichung 5.25}$$

mit $f_1 + f_2 = 1$

- W : gesamte Adhäsionsenergie
- W_1 : Adhäsionsenergie auf der homogenen Oberfläche mit der Funktionalität 1
- W_2 : Adhäsionsenergie auf der homogenen Oberfläche mit der Funktionalität 2
- f_1 : Fraktionelle Bedeckung der Oberfläche mit der Funktionalität 1
- f_2 : Fraktionelle Bedeckung der Oberfläche mit der Funktionalität 2

Der Kontaktwinkel auf einer heterogenen Oberfläche setzt sich zusammen aus den fraktionellen Bedeckungen mit den funktionellen Gruppen 1 und 2 und den Kontaktwinkeln θ_1 und θ_2 auf den jeweiligen homogenen Oberflächen 1 und 2.

Israelachvili und Gee verfolgten den Ansatz, dass der Kontaktwinkel auf einer Oberfläche, auf der sich Heterogenitäten auf molekularem Level befinden, über die Polarisierung der Oberfläche durch die Testflüssigkeit beschrieben werden kann. Die relevanten Eigenschaften, die es zu beachten gilt, sind somit nicht die Adhäsionsenergien zwischen Testflüssigkeit und Oberfläche, sondern die Polarisierbarkeit der Oberfläche bzw. das Dipolmoment derselben. Gleichung 5.25 wird zu

$$(1 + \cos \theta)^2 = f_1 \cdot (1 + \cos \theta_1)^2 + f_2 \cdot (1 + \cos \theta_2)^2 \quad \text{Gleichung 5.26}$$

Abschließend muss jedoch noch erwähnt werden, dass sowohl die Cassie- als auch die Israelachvili & Gee-Gleichung jegliche Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen untereinander vernachlässigen.

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von bestrahltem PDMS wurden der Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan an verschiedenen bestrahlten PDMS-

Oberflächen gemessen. Hierbei wurde neben der Bestrahlungsdauer auch die Intensität der Xe₂^{*}-Excimer-Lampe variiert.

5.3.2.1 Freie Oberflächenenergie und OH-Oberflächen-Konzentration

In Abbildung 5.6 und 5.7 sind die Änderungen des statischen Kontaktwinkels von Wasser und Diiodmethan an den bestrahlten PDMS-Oberflächen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei verschiedenen Bestrahlungsintensitäten wieder gegeben. Die Standardabweichungen der gemessenen Kontaktwinkel sind dabei teilweise so klein ($< 4^\circ$), dass sie in den Abbildungen größtenteils nicht sichtbar sind.

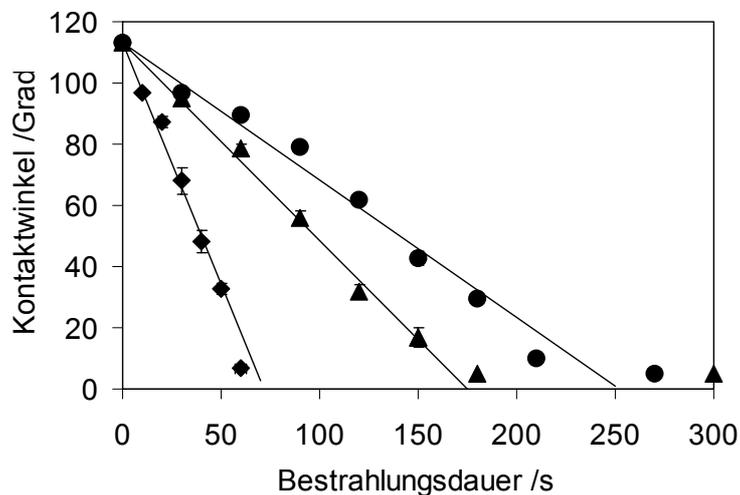


Abbildung 5.6 : Statischer Kontaktwinkel von Wasser an den bestrahlten PDMS-Oberflächen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei drei verschiedenen Intensitäten (♦ 26.6 mW/cm², ▲ 16.6 mW/cm², ● 10.4 mW/cm²).

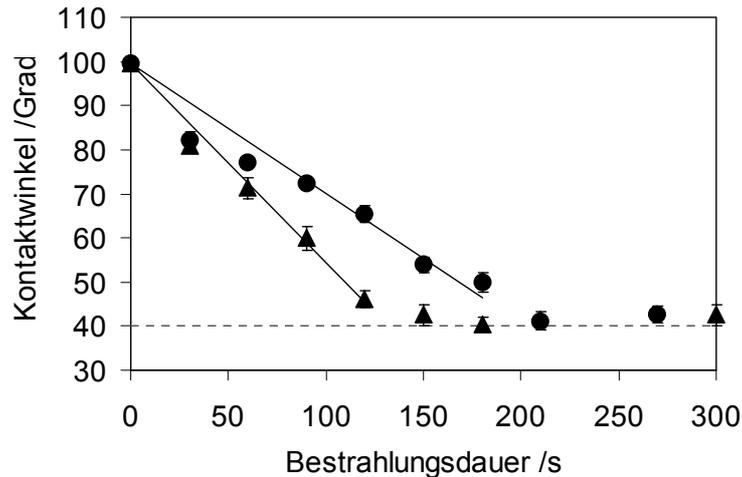


Abbildung 5.7 : Statischer Kontaktwinkel von Diiodmethan an den bestrahlten PDMS-Oberflächen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei zwei verschiedenen Intensitäten. (▲ 16.6 mW/cm², ● 10.4 mW/cm²). Die gestrichelte Linie gibt den Minimalwert des statischen Kontaktwinkels an Dijodmethan wieder.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Kontaktwinkel für alle Intensitäten linear mit zunehmender Bestrahlungsdauer abfällt. Der Kontaktwinkel von unbestrahltem PDMS an Wasser lag bei 113° (hydrophob) und sank mit der Bestrahlung unter 5° (Spreitung). Dagegen fiel der Kontaktwinkel von PDMS an Diiodmethan mit der Bestrahlung von 90° auf minimal 40°. Der lineare Abfall ist ausgeprägter, je höher die Intensität ist. Für längere Bestrahlungsdauern (bis zu 30 min) konnte keine weitere Änderung im Kontaktwinkel detektiert werden.

Anhand dieser Messwerte lässt sich die freie Oberflächenenergie der bestrahlten PDMS-Oberflächen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ermitteln. Dem Ansatz von Owens-Wendt-Rabel-Kaelble zufolge setzt sich diese additiv aus den polaren und dispersen Anteilen zusammen. In Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse der Berechnungen nach Gleichung 5.23 wiedergegeben.

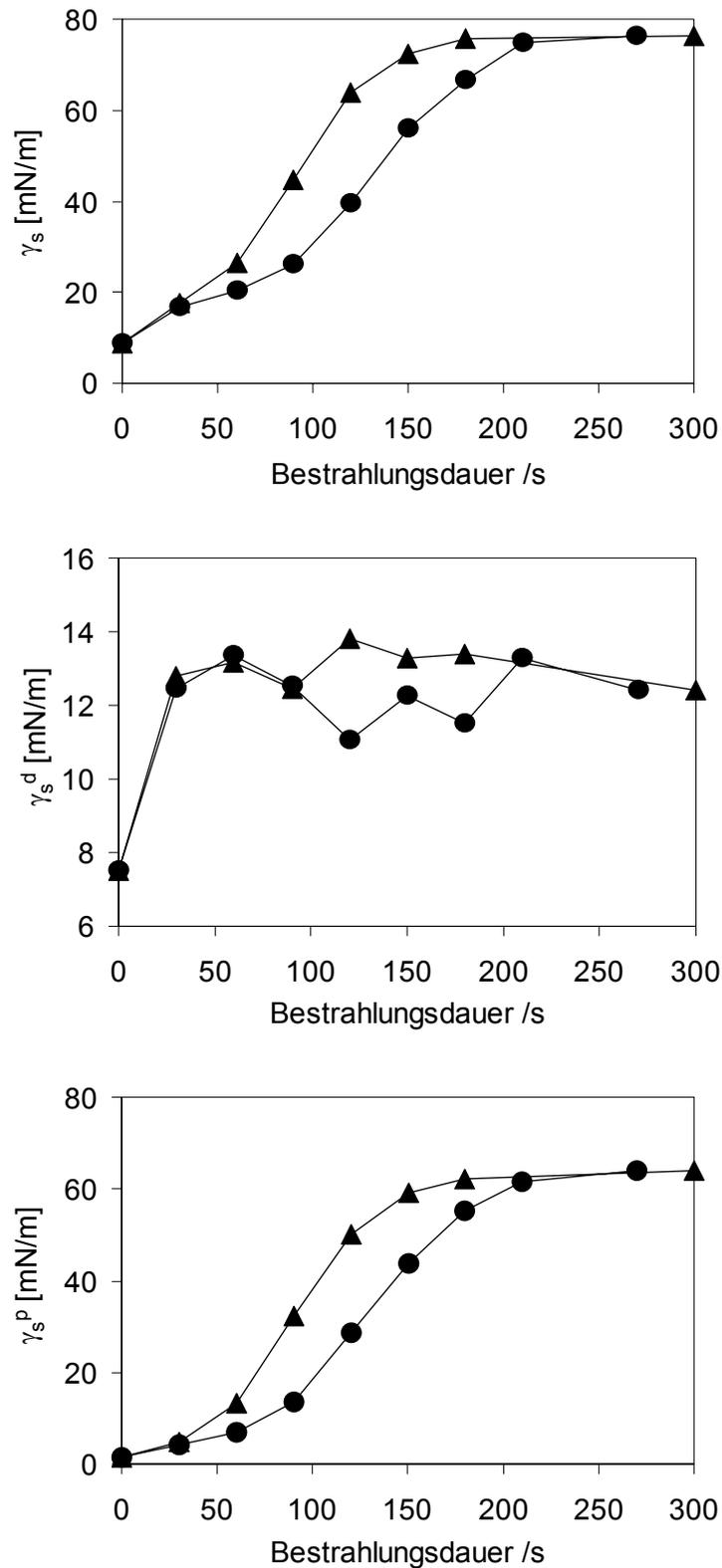


Abbildung 5.8 : γ_s , γ_s^d und γ_s^p in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer für verschiedene Intensitäten (▲ 16.6 mW/cm², ● 10.4 mW/cm²).

Es ist ein deutlicher Anstieg in der freien Oberflächenenergie in Form einer S-Kurve festzustellen, der mit steigender Intensität noch zunahm. Betrachtet man die

einzelnen Komponenten der freien Oberflächenenergie, so kann der enorme Anstieg auf die polare Komponente zurückgeführt werden. Dieser Anstieg könnte auf die Oxidation der Oberfläche, wodurch OH-Gruppen an der Oberfläche gebildet wurden, zurückzuführen sein, wie mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte (Kapitel 5.4). Dabei wurden die Methylgruppen durch Silanolgruppen ersetzt. Die disperse Komponente dagegen ändert sich nur kaum. Die dispersen WW sind sehr schwache WW und von der Zahl der Elektronen im Molekül abhängig. Da die Zahl der Elektronen beim Austausch von Methylgruppen (9 e⁻) gegen OH-Gruppen (9 e⁻) konstant bleibt, war eine Änderung in der dispersen Komponente nicht zu erwarten. Der anfängliche Anstieg um etwa 60% ist wahrscheinlich auf die Beseitigung von niedrigmolekularen Verunreinigungen auf der Oberfläche zurückzuführen.^{140,141}

Da bekannt ist, worauf der deutliche Abfall der freien Oberflächenenergie zurückzuführen ist, nämlich auf die Substitution von Methylgruppen durch OH-Gruppen, erschien es sinnvoll, das Benetzungsverhalten der bestrahlten Oberflächen auch anhand der Cassie und der Israelachvili & Gee-Gleichung zu charakterisieren. In Abbildung 5.9 kann die Änderung der Konzentration der OH-Gruppen mit der Bestrahlungsdauer verfolgt werden. Innerhalb von 180 Sekunden bei 16.6 mW/cm² und 240 Sekunden bei 10.4 mW/cm² ist die Belegung mit OH-Gruppen erreicht (wird hier mit 100 % definiert), bis zu der noch eine Auswirkung auf den Kontaktwinkel zu beobachten ist. Zusätzlich generierte OH-Gruppen haben entweder keinen Einfluß auf die freie Oberflächenenergie, oder ab diesem Zeitpunkt wird die Generierung von neuen OH-Gruppen durch eine anderweitige Reaktion (z.B. Abspaltung von Wasser aus zwei benachbarten OH-Gruppen) ausgeglichen. Zur gleichen Zeit erreichen die Kontaktwinkel ihr Minimum (< 5°) und die freien Oberflächenenergien erreichen ihr Maximum (Abbildung 5.9). Dies ist gleichbedeutend mit einer kompletten Spreitung des Wassers auf der bestrahlten Oberfläche.

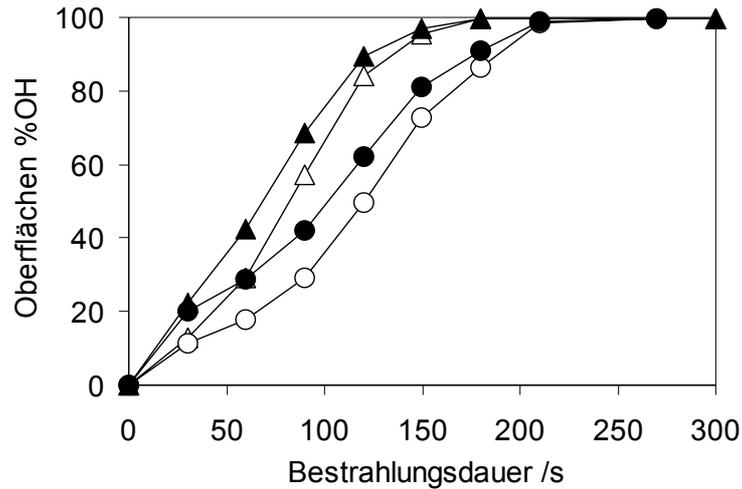


Abbildung 5.9 : Oberflächenkonzentration der OH-Gruppen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer nach Cassie (●, ▲) und nach Israelachvili & Gee (○, △) (▲/△ 16.6 mW/cm²; ●/○ 10.4 mW/cm²).

Kombiniert man den Ansatz von Israelachvili & Gee mit dem von Owens-Wendt-Rabel-Kaelbele, so wird ein linearer Zusammenhang zwischen der freien Oberflächenenergie und der Oberflächenkonzentration an OH-Gruppen gefunden (Abbildung 5.10). Die freie Oberflächenenergie ist in diesem Fall somit direkt von der Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche abhängig und erreicht den höchsten gemessenen Wert, wenn die OH-Konzentration maximal ist.

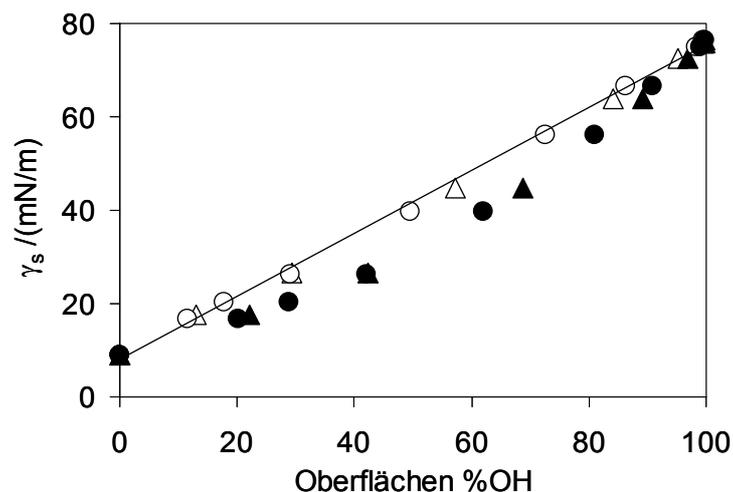


Abbildung 5.10 : γ_s in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration der OH-Gruppen nach Cassie (●, ▲) und nach Israelachvili & Gee (○, △) (▲/△ 16.6 mW/cm²; ●/○ 10.4 mW/cm²).

Kombiniert man stattdessen den Ansatz von Cassie mit dem von Owens-Wendt-Rabel-Kaelbele, so nimmt die freie Oberflächenenergie mit zunehmender OH-Konzentration keinen linearen Verlauf an (Abbildung 5.10). γ_s (Cassie) ist generell niedriger für die berechneten OH-Konzentrationen als γ_s (Israelachvili & Gee). Nur bei einer OH-Konzentration von 0 bzw. 100 % stimmen beide Ansätze überein. Dies liegt daran, dass Israelachvili & Gee in ihrem Modell über die Benetzung von heterogenen Oberflächen die Oberflächen-Polarisierbarkeit und die Dipolmomente mit einbeziehen, während sich das Modell von Cassie nur auf die Adhäsionsenergie zwischen Oberfläche und Testflüssigkeit beschränkt. Dies führt zu einer höheren freien Oberflächenenergie bei gleicher Oberflächenkonzentration an OH-Gruppen.

5.3.2.2 Oberflächen-Rekonstruktion

Erste Untersuchungen bei der Bestrahlung von PDMS und den anschließenden Benetzungsexperimenten zeigten, dass bei gleicher Bestrahlungsdauer und -stärke starke Unterschiede in den Kontaktwinkeln auftraten. Dies war abhängig von Lagerzeit, Lagertemperatur und Lagermedium. Verschiedene Publikationen beschreiben die Rekonstruktion von PDMS-Oberflächen¹⁴²⁻¹⁵⁰, die nach der Behandlung mit Sauerstoff-Plasma¹⁵¹, partieller dielektrischer Entladung⁴⁹ oder Luft-Plasma¹⁵² eine sehr hydrophile Oberfläche aufweisen. Sie alle führen das Bestreben der Oberfläche, sich den Bedingungen der Umgebung anzupassen, auf drei Mechanismen zurück¹⁴⁶: a) Reorientierung von polaren Gruppen von der Oberfläche in das Bulk-Polymer bzw. Reorientierung von unpolaren Gruppen vom Bulk-Polymer an die Oberfläche, b) Diffusion von niedrigmolekularen Polymerketten vom Bulk-Polymer an die Oberfläche und c) Kondensation von OH-Gruppen an der Oberfläche.

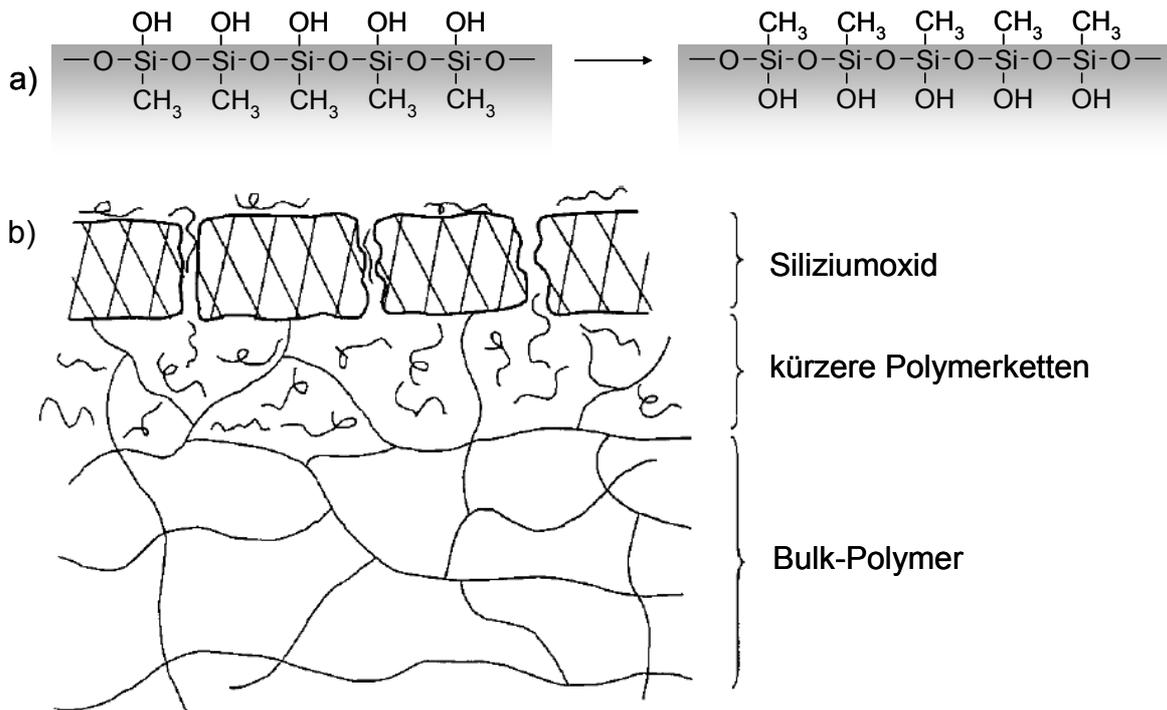


Abbildung 5.11 : a) Schematische Darstellung der Oberflächenrekonstruktion durch Reorientierung der polaren bzw. unpolaren Gruppen. b) Schematische Darstellung der Oberflächenrekonstruktion durch Diffusion kürzerer Polymerketten an die Oberfläche.⁴⁹

In Abbildung 5.12 ist der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Lagerzeit für Lagerung in Luft, Argon und Wasser aufgetragen.

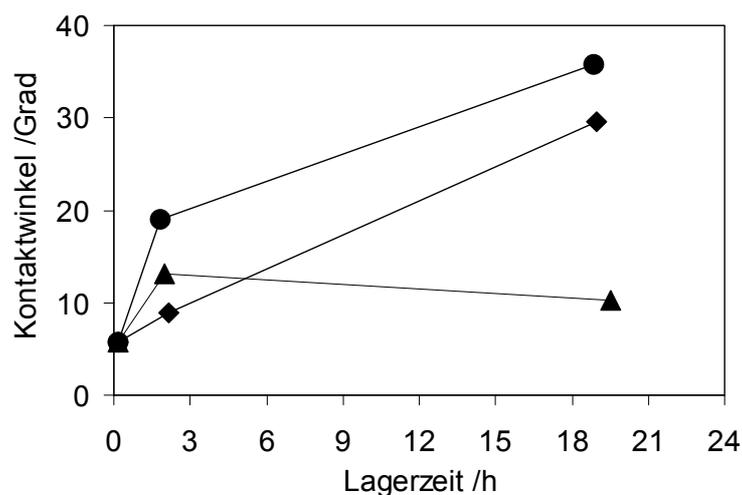


Abbildung 5.12 : Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Lagerzeit für verschiedene Lagerbedingungen nach Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft (16.6 mW/cm², 5 min), (▲ Wasser, ◆ Argon, ● Luft).

Es fällt auf, dass der Anstieg des Kontaktwinkels mit der Lagerzeit unter Schutzatmosphäre langsamer verläuft als in Luft. Dies könnte einerseits darauf zurückzuführen sein, dass die Polymerbruchstücke mit der niedrigsten Molmasse durch das Vakuum, das beim Einstellen auf Schutzgasatmosphäre kurzzeitig benötigt wurde, aus der Oberfläche entfernt wurden. Somit stehen sie für die Rekonstruktion nicht mehr zur Verfügung, was den gesamten Prozess verlangsamt. Andererseits kann die schnellere Rekonstruktion der Oberfläche in Luft auch auf Kontamination mit hydrophoben Partikeln aus der Luft zurückzuführen sein.¹⁵³ Vermutlich spielen beide Prozesse eine Rolle. Im Experiment wurde gezeigt, dass die bestrahlten PDMS-Oberflächen bei einer Lagerung in Wasser versuchen, sich dem wässrigen Medium anzupassen. Ihre freie Oberflächenenergie stimmt mit der von Wasser überein (72.8 mN/m). Der entsprechende Kontaktwinkel beträgt $\sim 10^\circ$. Weiterhin wurde die Rekonstruktion von bestrahlten Oberflächen in Luft in Abhängigkeit von der Lagerzeit und Lagertemperatur untersucht. In Abbildung 5.13 sind die entsprechenden Ergebnisse bei verschiedenen Bestrahlungsdauern dargestellt.

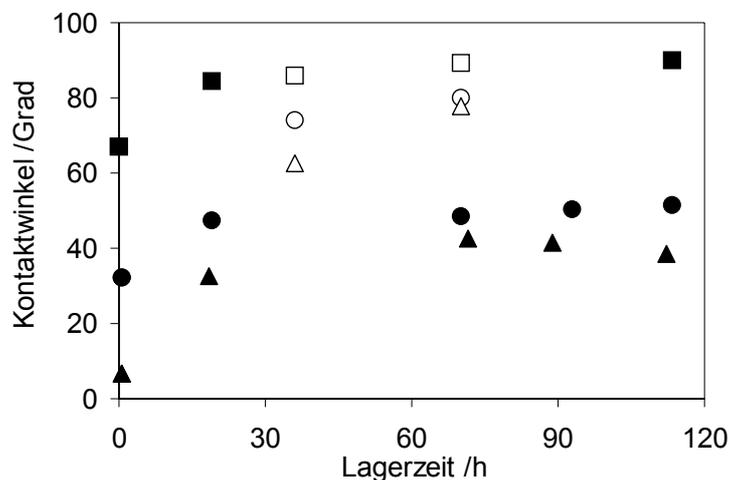


Abbildung 5.13 : Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Lagerzeit für verschiedene Lagertemperaturen in Luft (■, ●, ▲: Raumtemperatur; □, ○, △: 50 °C) und verschiedene Bestrahlungsdauern (■, □: 70 s; ●, ○: 120 s; ▲, △: 150 s) (16.6 mW/cm²).

Je nach dem, wie stark die Oberfläche oxidiert wurde, und wie groß der Kontaktwinkel direkt nach der Bestrahlung war, findet die Rekonstruktion der

Oberfläche statt. Langzeitstudien von bis zu drei Monaten zeigten, dass der Kontaktwinkel sämtlicher bestrahlter Oberflächen (16.6 mW/cm², bis zu 5 min) nach Lagerung in Luft bei Raumtemperatur einen Wert von etwa 80 – 90° (Kontaktwinkel von Wasser an PDMS = 113°) erreicht.

Einen großen Einfluss auf die Oberflächenrekonstruktion hat die Lagertemperatur. Bei höherer Temperatur verläuft der Prozess schneller. Unter Berücksichtigung der in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen (Migration kürzerer Polymerketten an die Oberfläche, Eindrehen der polaren Gruppen an der Hauptkette in die Oberfläche) ist dieses Verhalten einleuchtend. Eine höhere Temperatur ermöglicht eine höhere Mobilität der niedermolekularen Bruchstücke als die der Hauptkette.

5.4 IR-Spektroskopie

Die Ergebnisse der Benetzungsexperimenten mit Wasser und Diiodmethan zeigten, dass die freie Oberflächenenergie der Polymer-Oberflächen bei Bestrahlung mit einer Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft von etwa 10 mN/m auf fast 80 mN/m zunimmt. Bei einer Intensität von 16.6 mW/cm² ist nach 2.8 min bereits totale Benetzung von Wasser erreicht. Dieser enorme Anstieg der freien Oberflächenenergie könnte, wie im letzten Kapitel schon erwähnt, in einer Oxidation der Oberfläche begründet sein, die in erster Linie zur Ausbildung von OH-Gruppen an der Oberfläche führt.

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine sehr sensitive Methode, um chemische Veränderungen dieser Art in einer Probe zu detektieren, Darüber hinaus eignet sie sich auch zu Untersuchungen der Konformation¹⁵⁴ und Orientierung¹⁵⁵ von Polymeren, sowie dynamischen Prozessen mit Hilfe der zeitaufgelösten^{156,157} oder der zweidimensionalen^{158,159} IR-Spektroskopie. Standardmäßig wird die IR-Spektroskopie in Transmission verwendet, die hier aber nicht sinnvoll ist, da die Polymer-Filme zu dick sind und die Technik nicht empfindlich genug für Veränderungen an der Oberfläche ist. In diesem Fall eignet sich die Abgeschwächte Totalreflexion (ATR), die bereits in Kapitel 4.3.2 vorgestellt wurde. Die Proben haben eine glatte Oberfläche und ihre Abmessungen sind groß genug, sie mit der ATR-Multireflexionseinheit zu untersuchen. Der hierfür verwendete ZnSe-Kristall hatte eine Größe von 1 x 5 cm², der Einfallswinkel war 45°, weshalb der Strahl sechs Mal an einer Grenzfläche des Kristalls reflektiert wurde.

5.4.1 Ergebnisse und Diskussion

Das Referenzspektrum von PDMS, aufgenommen mit der ATR-Multireflexionseinheit, stimmt sehr gut mit der Literatur überein (Abbildung 5.14).^{88,89}

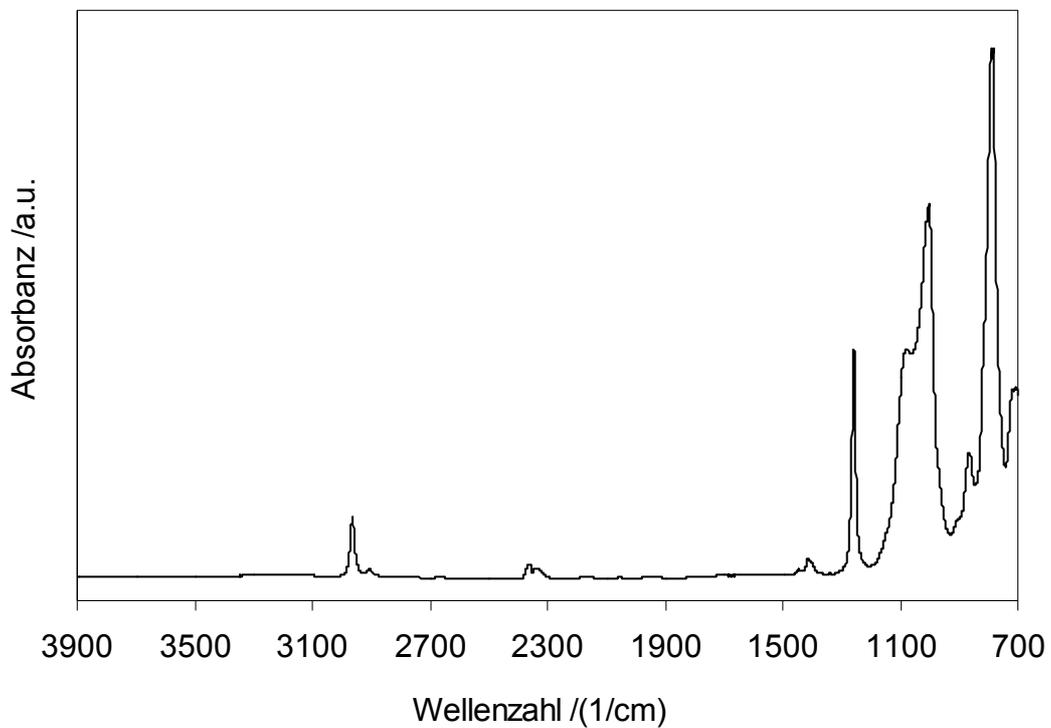


Abbildung 5.14 : ATR-FTIR-Spektrum von PDMS.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden zu den charakteristischen Strukturelementen kann Tabelle 5.5 entnommen werden.

Tabelle 5.5 : Zuordnung der Schwingungsbanden zu den charakteristischen Strukturelementen (as = antisymmetrisch, s = symmetrisch) im PDMS

Wellenzahl /cm ⁻¹	Schwingungstyp und zugeordnete Gruppe
2963	C-H-Streckschwingung, as, CH ₃
2906	C-H- Streckschwingung, s, CH ₃
1446	C-H-Deformation, s, CH ₂
1412	C-H-Deformation, as, CH ₃
1258	C-H-Deformation, s, Si-CH ₃
1079	Si-O-Streckschwingung, as, Si-O-Si-Kette
1003	Si-O-Streckschwingung, as, Si-O-Si-Kette
864	CH ₃ -Pendelschwingung, as, Si(CH ₃) ₂
787	CH ₃ -Pendelschwingung, s, Si(CH ₃) ₂

Es wurden Bestrahlungsexperimente mit der Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft bei einer Intensität von 10.4 und 16.6 mW/cm² für verschiedene Bestrahlungsdauern durchgeführt. Im Folgenden soll exemplarisch die Messreihe bei einer Intensität von 16.6 mW/cm² dargestellt und eingehend diskutiert werden. Die Änderungen der Maxima, Minima und Wellenzahlen für die einzelnen Schwingungsbanden verläuft für beide Intensitäten mit steigender Bestrahlungsdauer entsprechend. Einzig die Zeitskala ist bei kleinerer Intensität entsprechend größer.

Bei Betrachtung der Absorptionsspektren für die Bestrahlung mit 16.6 mW/cm² ist mit steigender Bestrahlungsdauer ein allgemeiner Rückgang der Absorption für alle Schwingungsbanden des Polymers zu beobachten (Abbildung 5.15). Zusätzlich waren bei 3300, 1275, 1150 und 900 cm⁻¹ neue Banden zu beobachten, deren Absorption mit steigender Bestrahlungsdauer zunahm. Diese lassen auf den ersten Blick nicht nur die Bildung von SiO₂ aus PDMS mit der Bestrahlung vermuten, sondern die Absorptionsbande bei etwa 3300 cm⁻¹ bestätigt auch die Annahme aus dem vorigen Kapitel (Kapitel 5.3), dass bei der Bestrahlung von PDMS mit 172 nm in Luft OH-Gruppen an der Oberfläche generiert wurden.

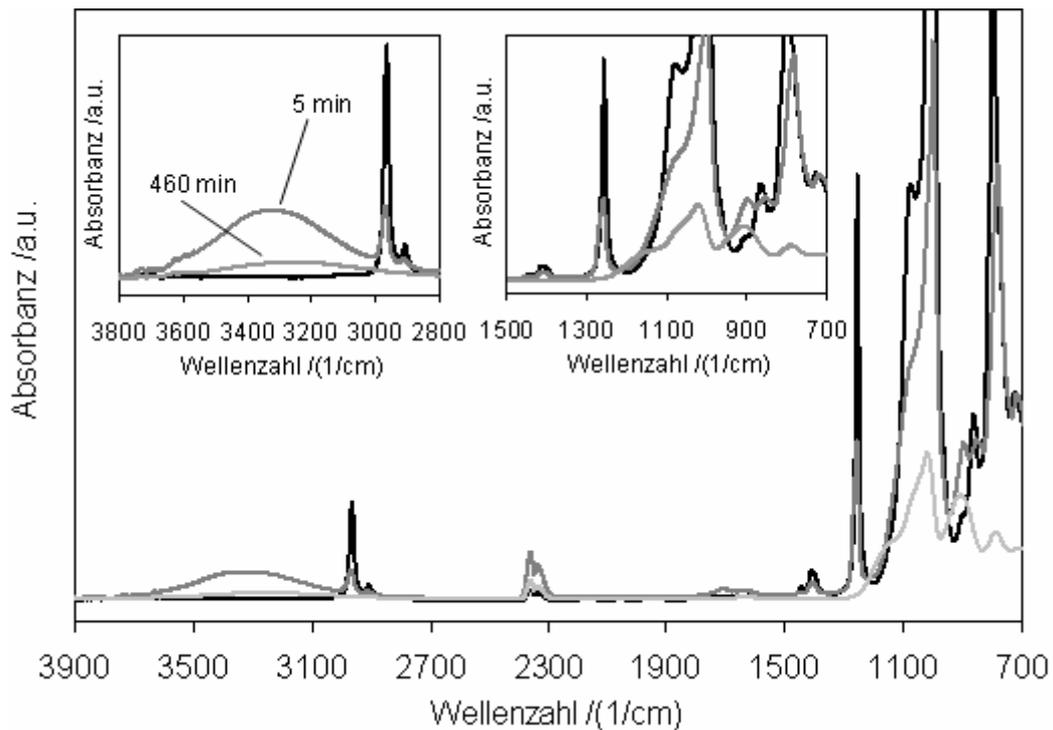


Abbildung 5.15 : ATR-FTIR-Spektrum von unbestrahltem (■) und bestrahltem PDMS (16.6 mW/cm², ■ 5 und ■ 460 min). Die Absorptionsbanden bei 2350 cm⁻¹ sind dem im Spektrometer vorhandenen CO₂ zuzuschreiben.

Abbildung 5.16 zeigt den anfänglich Anstieg und den späteren Rückgang der Absorptionsbande bei etwa 3300 cm⁻¹. Dies weist auf die Bildung und den anschließenden Abbau von OH-Gruppen an der Oberfläche hin.¹⁶⁰

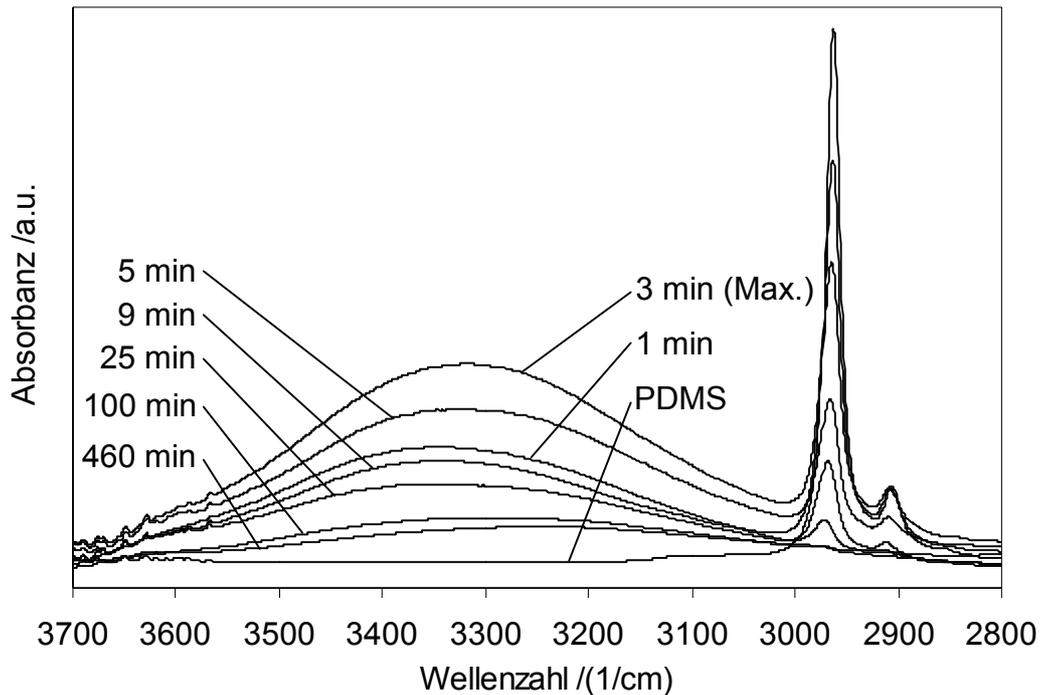


Abbildung 5.16 : Änderungen in der Intensität der OH-Absorptionsbande bei etwa 3300 cm^{-1} bei Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe (16.6 mW/cm^2) für verschiedene Bestrahlungsdauern.

Parallel dazu kann ein anfänglicher Anstieg und späterer Rückgang der Silanol-Bande bei etwa 900 cm^{-1} beobachtet werden. Bei den OH-Gruppen, die an der Oberfläche generiert werden, handelt es sich also um Silanolgruppen. Nach 2.5 bis 3 min Bestrahlung sind die Intensitäten der Absorptionsbanden wieder rückläufig, was in einer detaillierten Studie mit Bestrahlungsdauern im 30 Sekunden-Takt zwischen 1 und 5 min bestätigt werden konnte. Bei direktem Vergleich mit den Ergebnissen der Benetzungsexperimente (Tabelle 5.6) ist deutlich ein Zusammenhang zwischen dem Umkehrpunkt des Intensitätsmaximums der OH-Bande bzw. der Silanolbande mit dem Minimum des Kontaktwinkels von Wasser bzw. dem Maximum der freien Oberflächenenergie zu erkennen.

Tabelle 5.6 : Vergleich der Benetzungsexperimente mit Wasser mit den ATR-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen für Bestrahlungsexperimente bei 10.4 und 16.6 mW/cm².

Intensität	10.4 mW/cm ²	16.6 mW/cm ²
Kontaktwinkel von Wasser = 0° nach:	4.2 min	2.8 min
ATR-FTIR: Max. der OH-Bande nach:	4 – 4.5 min	2.5 – 3 min

Diese Korrelation könnte auf folgende Reaktionsabläufe zurückzuführen sein:

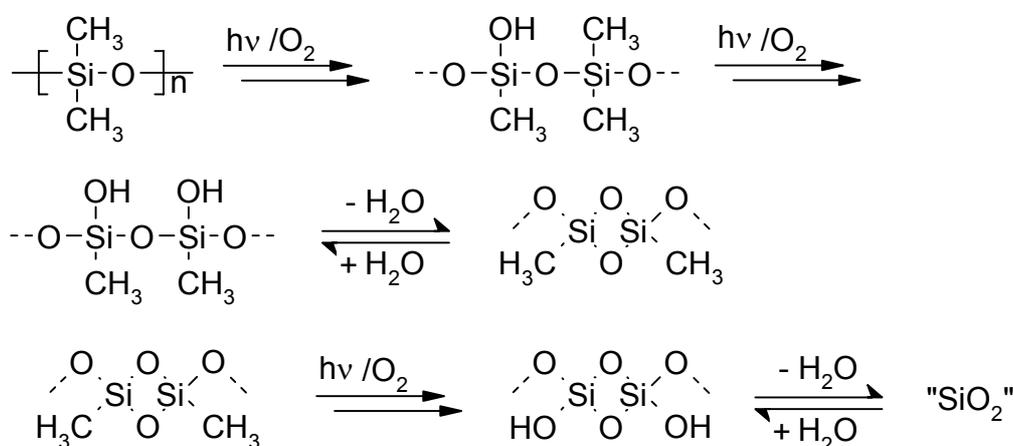


Abbildung 5.17 : Möglicher Reaktionsverlauf der Umwandlung von PDMS in SiO₂ bei Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft.

Die Methylgruppen an der PDMS-Oberfläche werden durch OH-Gruppen ersetzt. Wenn etwa die Hälfte der Gruppen ersetzt ist, werden durch Wasserabspaltung neue Si-O-Si-Bindungen geknüpft und die Zahl der „freien“ OH-Gruppen wird deutlich geringer. Gleichzeitig werden aber immer noch OH-Gruppen durch den Austausch mit Methylgruppen nachgeliefert. Dieser Nachschub verläuft langsamer als die Wasserabspaltung, weswegen die Intensität der OH-Absorptionsbande bzw. der Silanol-Absorptionsbande bereits frühzeitig - nach 2.5 - 3 min bei 16.6 mW/cm² - rückläufig ist. Im folgenden Kapitel (5.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) soll auf diesen Punkt nochmals eingegangen werden.

In Abbildung 5.18 ist der Intensitätsverlust der Absorptionsbande bei 1258 cm⁻¹ zu verfolgen. Sie ist den C-H-Deformationsschwingungen der Si-CH₃-Gruppen zuzuordnen. Parallel dazu kann ein Rückgang der Absorptionsbande bei etwa 800

cm⁻¹ beobachtet werden, sie ist den Si-C-Pendelschwingungen der Si-CH₃-Gruppen zuzuordnen.

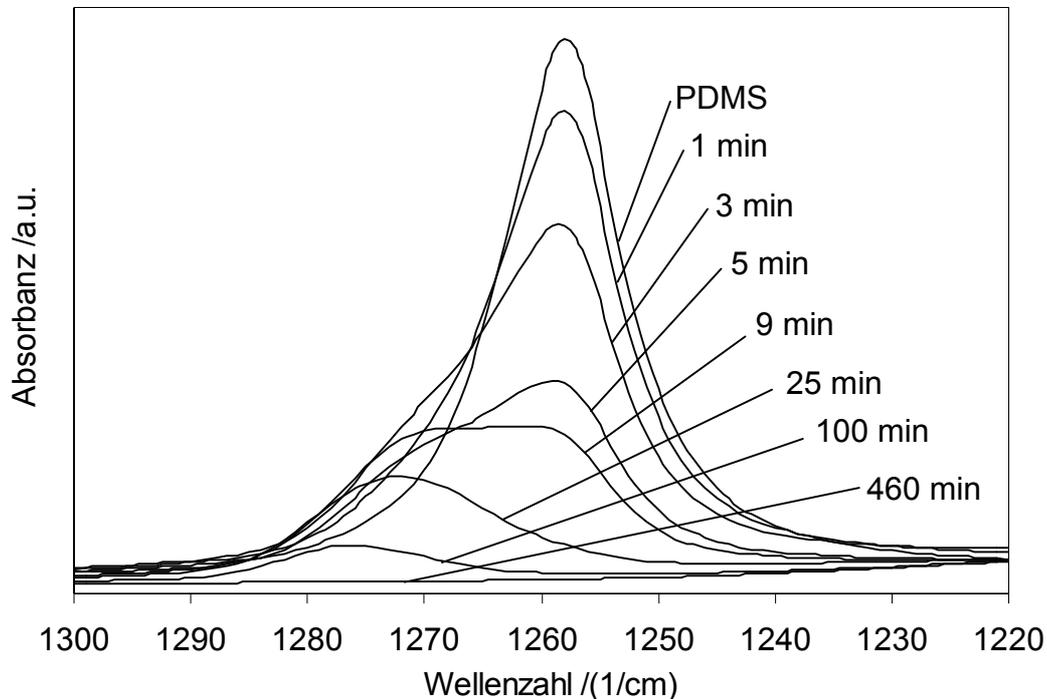


Abbildung 5.18 : Änderungen der $\delta(\text{C-H})$ -Absorptionsbande bei 1258 cm^{-1} in Position, Struktur und Intensität bei Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe (16.6 mW/cm^2) für verschiedene Bestrahlungsdauern.

Der Rückgang der Intensitäten dieser Absorptionsbanden wird begleitet von der Ausbildung einer neuen Absorptionsbande zwischen 1270 und 1280 cm^{-1} . Ihre Intensität wird allerdings bei längerer Bestrahlungsdauer auch wieder geringer, bis schließlich nach 460 min Bestrahlung bei 16.6 mW/cm^2 keine Absorptionsbande mehr zwischen 1250 und 1280 cm^{-1} zu finden ist. Parallel dazu erfährt die Si-CH₃-Bande bei 800 cm^{-1} eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen.

Die Absorptionsbande bei 1258 cm^{-1} gehört einer strukturellen Einheit an, in der das Siliziumatom von zwei Sauerstoffatomen und zwei Methylgruppen umgeben ist (Abbildung 5.19). Bei der Bestrahlung werden die Methylgruppen durch OH-Gruppen ersetzt, was sich in der sich anfänglich ausbildenden Schwingungsbande zwischen 1270 und 1280 cm^{-1} widerspiegelt. Sie repräsentiert eine strukturelle Einheit, in der das Siliziumatom kovalent an drei Sauerstoffatome und eine Methylgruppe gebunden ist (Abbildung 5.19). Nach längerer Bestrahlung wird auch die letzte Methylgruppe

durch OH ersetzt, es ist keine Schwingungsbande mehr zwischen 1250 und 1280 cm⁻¹ detektierbar. Das Polymer ist in anorganisches Siliziumoxid umgewandelt worden.

strukturelle Einheit	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Wellenzahl der Si-CH ₃ Banden [cm ⁻¹]	1250(δ_s) 840(ρ) 755(ρ)	1260(δ_s) 860(weak, ρ) 800(ρ)	1270(δ_s) 780-760(ρ)

Abbildung 5.19 : Zuordnung der Si-CH₃-Schwingungsbanden zwischen 1280 und 750 cm⁻¹ zu der entsprechenden strukturellen Einheit. (δ_s = symmetrische Deformationsschwingung, ρ = Pendelschwingung)

Dieser Abbauprozess des Polymers kann noch an weiteren Absorptionsbanden verfolgt werden, nämlich anhand der stetigen Abnahme der Intensitäten der asymmetrischen und symmetrischen C-H-Streckschwingungsbande bei 2963 und 2960 cm⁻¹ (Abbildung 5.16) sowie der symmetrischen und asymmetrischen C-H-Deformationsschwingungsbande bei 1446 und 1412 cm⁻¹ (Abbildung 5.15). Nach 460 min Bestrahlung sind keine Absorptionsbanden mehr in diesen Wellenzahlbereichen detektierbar. Die Abnahme der Intensitäten der C-H-Streckschwingungsbanden ist auch hier von einer Verschiebung des Banden-Maximums zu höheren Wellenzahlen begleitet. Für die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung beträgt die gesamte Verschiebung jeweils 9 cm⁻¹ und kann wiederum mit dem Austausch von Methylgruppen durch OH-Gruppen während der Bestrahlung von PDMS mit 172 nm in Luft erklärt werden.

Abschließend sollen noch die Si-O-Streckschwingungsbanden des Si-O-Si-Polymergrundgerüsts zwischen 950 und 1200 cm⁻¹ betrachtet werden (Abbildung 5.20). Es ist ein allgemeiner Rückgang der Intensitäten zu beobachten, was für einen stetigen Abbau des Polymers spricht. Gleichzeitig ist jedoch nicht zu übersehen, dass sich das Maximum der Intensität der Absorptionsbande bei 1003 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschiebt (1021 cm⁻¹).

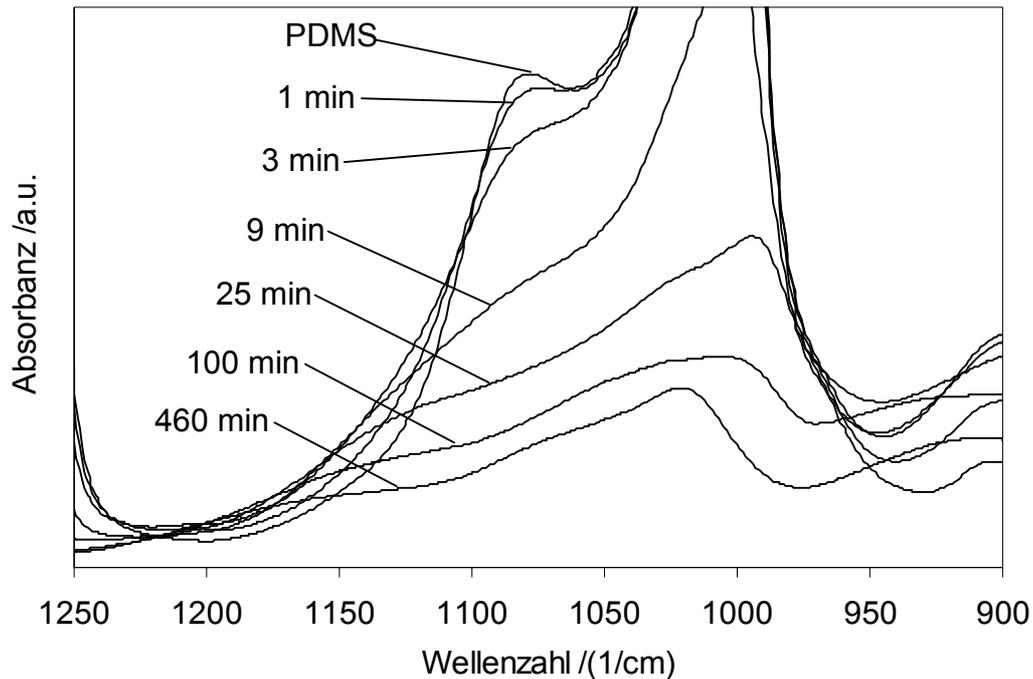


Abbildung 5.20 : Änderungen der Si-O-Absorptionsbanden zwischen 950 und 1200 cm^{-1} in Position, Struktur und Intensität bei Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe (16.6 mW/cm^2) für verschiedene Bestrahlungsdauern.

Dies spricht für eine vermehrte Zahl von Sauerstoffatomen am Siliziumatom; Methylgruppen werden durch OH-Gruppen ersetzt und unter anschließender Wasserabspaltung bilden sich neue kovalente Si-O-Si-Brücken aus. Parallel dazu ist bei 1150 cm^{-1} die Ausbildung einer Absorptionsschulter zu beobachten. Lucovsky et al.¹¹⁰ und Pai et al.¹¹¹ haben das IR-Spektrum von SiO₂ berechnet und vorgeschlagen, dass diese breite Schulter bei etwa 1150 cm^{-1} auf die asymmetrischen Streckschwingungen der Sauerstoffatome in einer Si(O₄)-Konfiguration zurückzuführen ist.

Nach 460 min Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft bei einer Intensität von 16.6 mW/cm^2 sind im Absorptionsspektrum des modifizierten PDMS Absorptionsmaxima bei 3247 (OH-Streckschwingungen), 1625 (OH-Biegeschwingungen von molekularem Wasser¹⁶¹), 1021 (Si-O-Streckschwingungen) mit einer Schulter bei 1150 , 908 (Si-O-Streckschwingungen der Si-OH-Gruppe¹⁶²) und 790 cm^{-1} (Si-O-Biegeschwingung¹⁶¹) zu sehen. Da keine Absorptionsbanden mehr zu finden sind, die auf die Präsenz von Kohlenstoff zurückgeführt werden

können, kann davon ausgegangen werden, dass die PDMS-Schicht innerhalb der Informationstiefe des ATR (0.5 – 2 µm) komplett in anorganisches Siliziumoxid umgewandelt wurde. Im nachfolgenden Kapitel soll mittels der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie unter anderem geprüft werden, bis zu welchem Grad Siliziumoxid (SiO_x) gebildet wird, d.h. in welchem Verhältnis die Zahl der Siliziumatome zu der Zahl der Sauerstoffatome während bzw. nach der Bestrahlung steht.

5.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Wie bereits in Kapitel 3.3.3.1 näher beschrieben, können mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) nicht nur die atomare Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe, sondern auch die Bindungszustände der entsprechenden Atome analysiert werden (außer Wasserstoff und Helium). Diese Methode soll an dieser Stelle dazu dienen, die mit den Benetzungsexperimenten und vor allem mit der IR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse und deren Interpretation zu ergänzen bzw. zu untermauern. Die Benetzungsexperimente haben gezeigt, dass bei der Bestrahlung der PDMS-Oberflächen mit der Excimer-Lampe in Luft die anfangs hydrophobe Oberfläche mit der Bestrahlungsdauer immer hydrophiler wird, bis vollständige Benetzung eintritt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass der hohe Benetzungsgrad der Oberfläche mit Wasser auf die Bildung von OH-Gruppen an der Oberfläche zurückzuführen ist. Außerdem konnte die Ausbildung neuartiger Schwingungsbanden im Si-O-Si-Absorptionsbereich beobachtet werden, die auf Siliziumoxid zurückzuführen sind. Gleichzeitig ist die Absorption sämtlicher den Kohlenstoff betreffenden Schwingungsbanden bedeutend zurückgegangen, was auf einen Verlust von Kohlenstoff in der Oberfläche zurückzuführen ist. Für die XPS-Messungen ist daher anzunehmen, dass der Gehalt an Kohlenstoffatomen mit der Bestrahlungsdauer kleiner wird, während der Gehalt an Sauerstoff im Vergleich zum Silizium größer wird. Es ist außerdem zu erwarten, dass sich die Bindungsenergien der Silizium- und Sauerstoffatome im PDMS denen der Silizium und Sauerstoffatome in Siliziumoxid bzw. Siliziumdioxid annähern.

5.5.1 Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 5.7 sind die erhaltenen Befunde zusammengestellt.¹⁶³ Der Kohlenstoffgehalt nimmt mit steigender Bestrahlungsdauer rapide ab. Nach 3 min Bestrahlung mit einer Intensität von 16.6 mW/cm² ist der Gehalt von ursprünglich 47 Atom-% Kohlenstoff (der theoretische Wert für den Kohlenstoffgehalt im PDMS liegt bei 50 Atom-%) auf nur noch 19 Atom-% gesunken, nach 30 min liegt der Wert sogar nur noch bei 3 Atom-%.

Tabelle 5.7 : Mit Hilfe des XPS ermittelte atomare Konzentrationen von C, O und Si, für unbestrahltes und bestrahltes PDMS (16.6 mW/cm², 3 und 30 min). Zum Vergleich sind die theoretischen atomaren Konzentrationen von PDMS angegeben.

	C (Atom-%)	O (Atom-%)	Si (Atom-%)
PDMS (th.)	50.0	25.0	25.0
PDMS (exp.)	47.1	25.1	27.7
3 min bestr.	19.3	50.3	30.4
30 min bestr.	3.2	64.3	32.5

Da die Menge an Siliziumatomen während der Bestrahlung konstant bleibt, kann der abnehmende Kohlenstoffgehalt auch über das Verhältnis der atomaren Konzentrationen von C zu Si dargestellt werden (Abbildung 5.21). Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein Teil des Restgehalts an Kohlenstoff erfahrungsgemäß auf Fremd-Kohlenstoff zurückzuführen ist, der auf jeder zu analysierenden Probe zu finden ist, die kurz vor der Messung mit Luft in Kontakt kam.

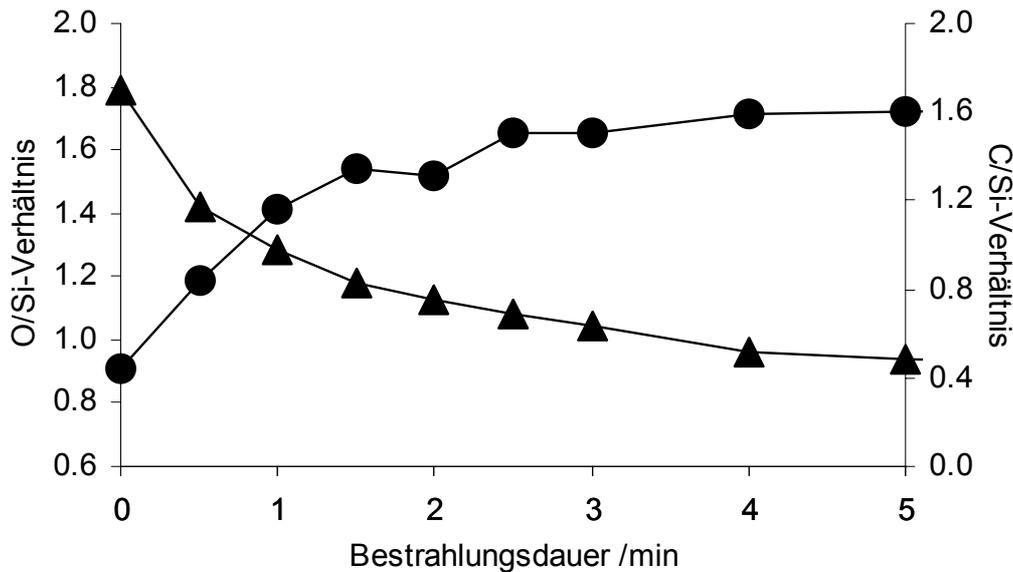


Abbildung 5.21 : Verlauf der Verhältnisse der atomaren Konzentrationen von O/Si (●) und C/Si (▲) mit der Bestrahlungsdauer (16.6 mW/cm²).

Das Verhältnis der atomaren Konzentrationen von O zu Si liegt für unbestrahltes PDMS bei etwa 0.9, der theoretische Wert liegt bei 1. Nach etwa 3 min ist dieser Wert bereits auf 1.6 gestiegen und geht nach etwa 30 min in ein Plateau bei etwa 1.9 über. Die Entwicklung des Verhältnisses der atomaren Konzentrationen von O zu Si und der schnell abnehmende Kohlenstoffgehalt bis auf schließlich 3 % nach 30 min sprechen für eine atomare Zusammensetzung der Oberfläche, die dem des SiO₂ sehr ähnlich ist.

Bei Betrachtung der Bindungsenergien des Si2p- und des O1s-Signals bestätigt sich diese Vermutung. Die Bindungsenergie des Si2p-Signals verschiebt sich von ursprünglich 102.1 eV zu 103.6 eV nach 30 min Bestrahlung (Abbildung 5.22). Die Literaturwerte für das Si2p-Signal liegen für das SiO₂ zwischen 103.3 und 103.7 eV.¹⁶⁴ Für das O1s-Orbital verschiebt sich die Bindungsenergie ebenfalls entsprechend zu Werten für SiO₂ (532.5 - 533.2 eV).¹⁶⁴ Nach 30 min hat sich der Wert für die Bindungsenergie des O1s-Signals von 532.3 eV für unbestrahltes PDMS zu 533.1 eV verschoben.

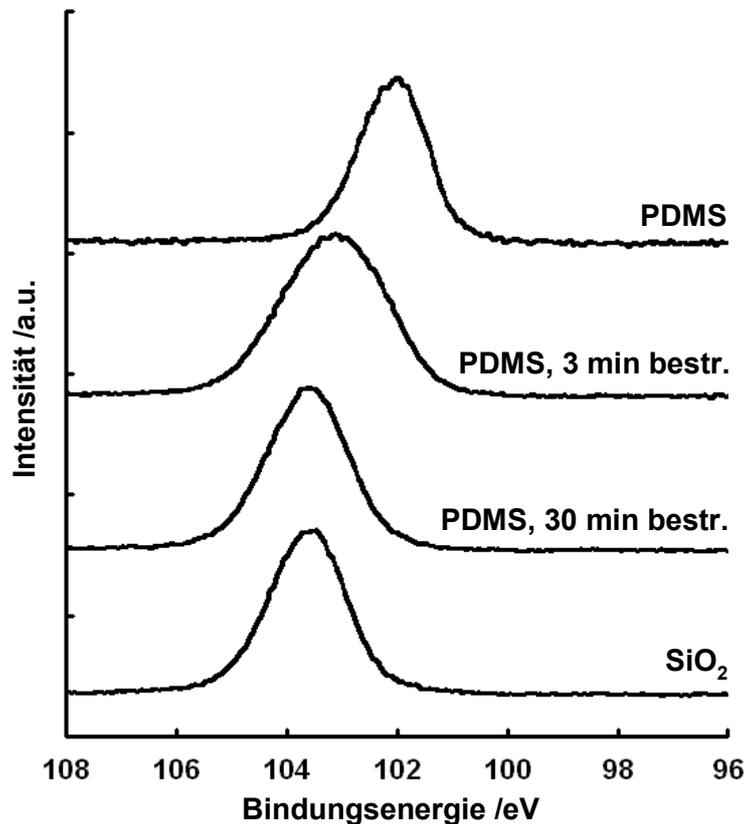


Abbildung 5.22 : Vergleich der XPS-Spektren des Si2p-Orbitals für unbestrahltes und bestrahltes (bestr.) PDMS (16.6 mW/cm², 3 und 30 min) sowie SiO₂.

Betrachten wir weiterhin noch die Halbwertsbreite (FWHM) der Si2p- und O1s-Signale, so ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Intensität von 16.6 mW/cm² ein Maximum für beide Signale nach etwa 3 min Bestrahlungsdauer erreicht ist (Abbildung 5.23). Eine Zunahme in der FWHM spricht für verschiedene chemische Umgebungen einer Atomsorte, umgekehrt verhält es sich bei einer nachfolgenden Abnahme. So sind nach etwa 3 min Si- und O-Atome in der Oberfläche zu finden, die noch im Polymerverbund vorliegen, während aber auch Si- und O-Atome schon als anorganisches SiO₂ vorliegen.

5.5.2 Vergleich der XPS-Befunde mit den Ergebnissen der Benetzungsexperimente und der ATR-Spektroskopie

Die Ergebnisse aus den XPS-Messungen von unbestrahltem zu bestrahltem PDMS zeigen erhebliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung. Die Interpretation der Verhältnisse der atomaren Konzentrationen, der Bindungsenergien

und der Halbwertsbreiten der XPS-Signale in Kombination mit den Ergebnissen der Benetzungsexperimente und der IR-Spektroskopie führt zu dem Schluss, dass bei der Bestrahlung von PDMS mit einer Excimer-Lampe in Luft organisches PDMS in anorganisches SiO_x ($x \approx 1.9$ nach 30 min Bestrahlung bei einer Intensität von 16.6 mW/cm²) umgewandelt wird.

Es scheint jedoch, dass der Umwandlungsprozess je nach gewählter Methode als unterschiedlich schnell erfasst wird. Während bei den Benetzungsexperimenten mit Wasser der minimale Kontaktwinkel von 0° bei einer Bestrahlung mit 16.6 mW/cm² nach etwa 3 min bereits erreicht ist, hat das Verhältnis der atomaren Konzentrationen von Sauerstoff zu Silizium nach 3 min erst einen Wert von 1.6 erreicht. Dies ist damit zu erklären, dass die Goniometrie eine reine Oberflächen-Methode ist, nur die oberste Atom-Schicht beeinflusst die Ergebnisse. Bei der XPS-Spektroskopie haben die Röntgen-Photoelektronen eine Austrittstiefe von 5 – 10 nm, das entspricht mehreren Atom-Schichten.

Ähnliches ist beim Vergleich der ATR-FTIR- mit der XPS-Spektroskopie zu beobachten. Während nach 30 min Bestrahlung (16.6 mW/cm²) der Kohlenstoffgehalt laut XPS auf 3 % zurückgegangen ist, sind die Schwingungsmoden der kohlenstoffhaltigen Gruppen noch sehr deutlich zu erkennen. Dies ist in der größeren Informationstiefe der ATR-FTIR-Spektroskopie (0.5 - 2 µm) begründet.

Die Abhängigkeit der Zeitskala von der Methode ist darauf zurückzuführen, dass die Oxidation der PDMS-Schicht bis in den µm-Bereich nicht in allen Schichttiefen gleichzeitig abläuft, sondern der Oxidationsprozess sich in immer tiefere Schichten „vorarbeitet“. Vermutlich wird die PDMS-Schicht mit der Umwandlung in anorganisches Siliziumoxid porös, so dass reaktive Reaktionspartner in tiefere Schichten vordringen können.

Es gibt allerdings auch Gemeinsamkeiten in den zeitlichen Verläufen für alle drei Methoden (Benetzungsexperimente, ATR-FTIR, XPS). In Abbildung ist die Entwicklung der Halbwertsbreiten (HWB) des O1s- und des Si2p-Signals in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wieder gegeben.

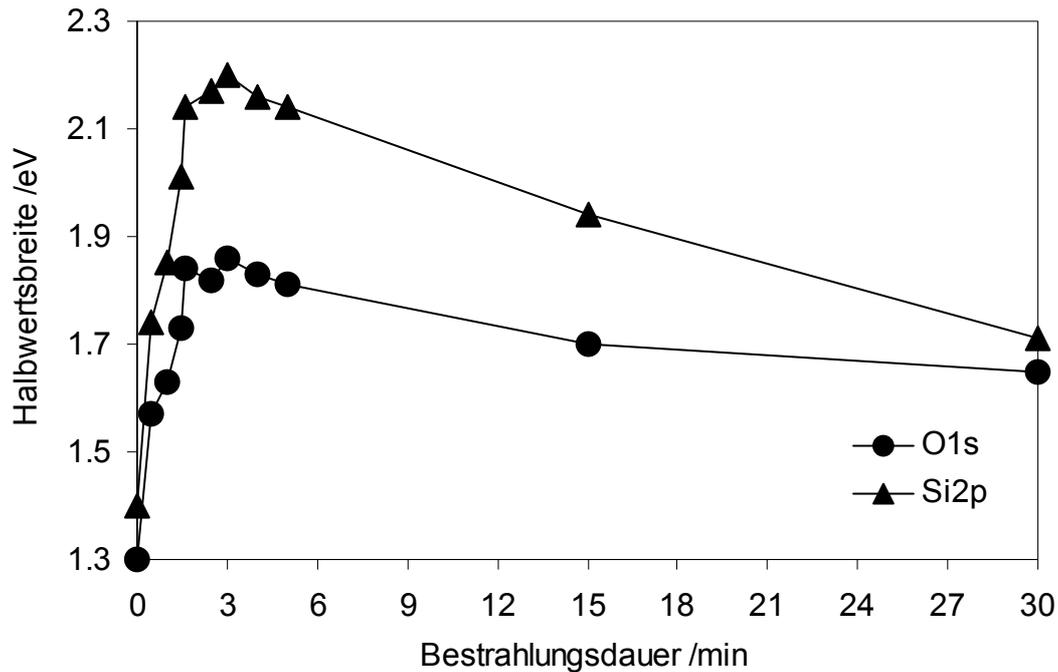


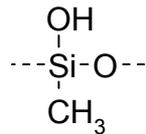
Abbildung 5.23 : Verlauf der Halbwertsbreite des O1s- (●) und des Si2p-Signals (▲) im XPS-Spektrum mit der Bestrahlungsdauer bei 16.6 mW/cm².

Nach etwa 3 min Bestrahlung bei 16.6 mW/cm² erreichen diese ihr Maximum. Bei gleicher Intensität ist das Minimum des Kontaktwinkels nach etwa 2.8 min erreicht, und im ATR-FTIR-Spektrum erreicht die Intensität der OH-Bande ihr Maximum ebenfalls nach etwa 3 min (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8 : Vergleich der Benetzungsexperimente mit Wasser mit der ATR-FTIR- und der XPS- Spektroskopie für Bestrahlungsexperimente bei 10.4 und 16.6 mW/cm².

Intensität	10.4 mW/cm ²	16.6 mW/cm ²
Kontaktwinkel mit Wasser = 0° nach:	4.2 min	2.8 min
ATR-FTIR: Max. der OH-Bande nach:	4 – 4.5 min	2.5 – 3 min
XPS: Max. der FWHM nach:		3 min

Dies bedeutet, dass nach etwa 3 min Bestrahlung bei 16.6 mW/cm² ein Maximum an verschiedenen chemischen Umgebungen für die Sauerstoff- und Siliziumatome gegeben ist. Im Mittel liegt also folgender Grundbaustein vor:



Nach Austausch der ersten Methylgruppen durch OH-Gruppen, folgt die Abspaltung von Wasser; der Mechanismus der Umwandlung von PDMS in SiO₂ dürfte schematisch entsprechend der Reaktionsgleichung verlaufen, die bereits in Kapitel 5.4 postuliert wurde (Abbildung 5.17).

5.6 Ellipsometrie

Bei der Bestrahlung von PDMS mit einer Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft wird, wie in den vorigen Kapiteln erläutert, organisches PDMS in anorganisches Siliziumoxid umgewandelt. Es sollte nun untersucht werden, ob diese Umwandlung mit einer Änderung der Schichtdicke einhergeht. Dies kann mit Hilfe der Ellipsometrie sowie der Neutronen-Reflektometrie geschehen. Gleichzeitig kann eine Bestimmung des Brechungsindex erfolgen, der eine stoffspezifische Eigenschaft ist und für Siliziumoxid einen anderen Wert besitzt als für PDMS. Zuerst soll eine kurze Einführung in die Ellipsometrie gegeben werden, bevor die Ergebnisse diskutiert werden. Die mit der Neutronen-Reflektometrie erhaltenen Befunde werden im nachfolgenden Kapitel behandelt.

5.6.1 Theorie und Methodik

Die Ellipsometrie ist eine Methode zur Untersuchung von dünnen Schichten bevorzugt auf festen Trägern. Sie wurde 1890 von Drude und Rayleigh eingeführt.^{165,166} Man benützt dazu den Effekt, dass linear polarisiertes Licht nach der Reflexion an einer dünnen Schicht (im Nanometerbereich) elliptisch polarisiert wird.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Elliptisch polarisiertes Licht entsteht dann, wenn zueinander senkrechte, linear polarisierte, kohärente Schwingungen, die eine Phasendifferenz aufweisen, überlagert werden (Abbildung 5.25).

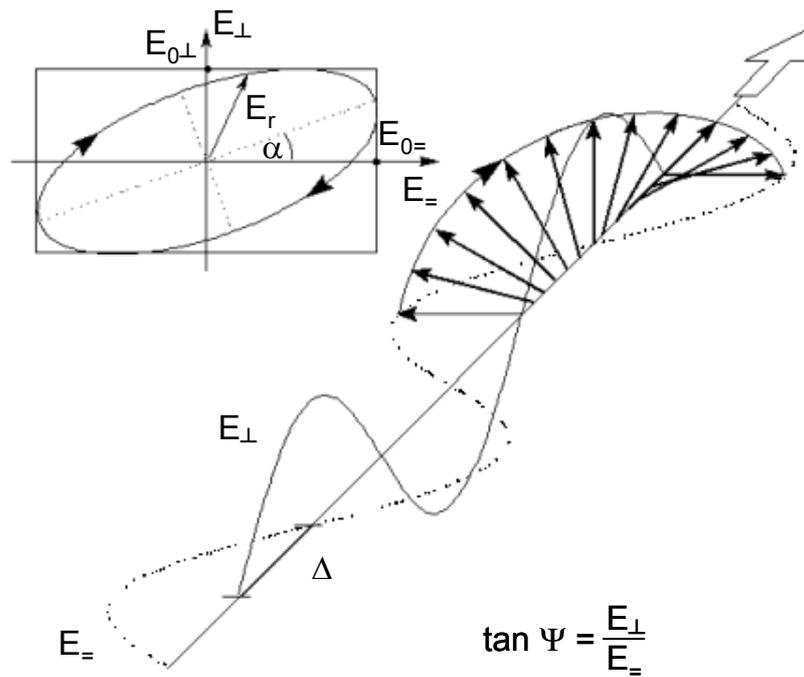


Abbildung 5.25 : Elliptisch polarisiertes Licht durch Superposition von elektromagnetischen Wellen. E_0 : Amplitude in Projektion auf die Achse senkrecht zur Vorzugsrichtung (\perp) oder parallel zur Vorzugsrichtung (\parallel). Die Phasenverschiebung Δ und das Amplitudenverhältnis $\tan\Psi$ beschreiben Form und Lage der Ellipse, die durch die Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung entsteht (eingefügtes Bild links oben).

Der Ellipsometrie liegt die Bestimmung des ellipsometrischen Verhältnisses zugrunde:

$$\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \frac{E_{\parallel}}{E_{0\parallel}} / \frac{E_{\perp}}{E_{0\perp}} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) . \quad \text{Gleichung 5.26}$$

- ρ : ellipsometrisches Verhältnis
- r_{\parallel} : Fresnel'scher Reflexionskoeffizient parallel zur Vorzugsrichtung
- r_{\perp} : Fresnel'scher Reflexionskoeffizient senkrecht zur Vorzugsrichtung
- $E_{0\parallel}$: Amplitude der elektromagnetischen Welle parallel zur Vorzugsrichtung vor der Reflektion
- E_{\parallel} : Amplitude der elektromagnetischen Welle parallel zur Vorzugsrichtung nach der Reflektion
- $E_{0\perp}$: Amplitude der elektromagnetischen Welle senkrecht zur Vorzugsrichtung vor der Reflektion
- E_{\perp} : Amplitude der elektromagnetischen Welle senkrecht zur Vorzugsrichtung nach der Reflektion
- Ψ : ellipsometrischer Winkel
- Δ : ellipsometrischer Winkel

Unter Verwendung von Gleichung 5.26 lassen sich aus den ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ durch Anpassung eines Schichtmodells die Schichtdicke d_i und der Brechungsindex n_i von Schichtsystemen bestimmen.

Zur Bestimmung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ werden grundsätzlich unterschiedliche Verfahren eingesetzt: die Null-Ellipsometrie und die Rotationsmodulationsmethode. Details über diese Verfahren sind in Publikationen von Azzam zu finden.¹⁷⁰ In dieser Arbeit wurde die Rotationsmodulationsmethode angewendet. Das Prinzip ist in Abbildung 5.26 gezeigt: Beim Rotationsmodulations-Ellipsometer rotiert der Polarisator, so dass das Signal am Detektor moduliert wird. Die ellipsometrischen Winkel lassen sich aus der Signalmodulation und der Stellung des Analysators bestimmen. Da die Änderung des Signals vom Einfallswinkel und der Wellenlänge der Strahlung abhängt, wird üblicherweise bei der Messung einer dieser Parameter variiert, im vorliegenden Fall die Wellenlänge (1.5 – 4.5 eV).

Das einfallende Licht wird polarisiert und die Phase mit einem Kompensator so verschoben, dass mit dem Analysator vollständige Auslöschung erzielt werden kann.

Die ellipsometrischen Winkel ergeben sich direkt aus den Stellungen des Kompensators (Δ) und dem Verhältnis von Analysator und Polarisator (Ψ).

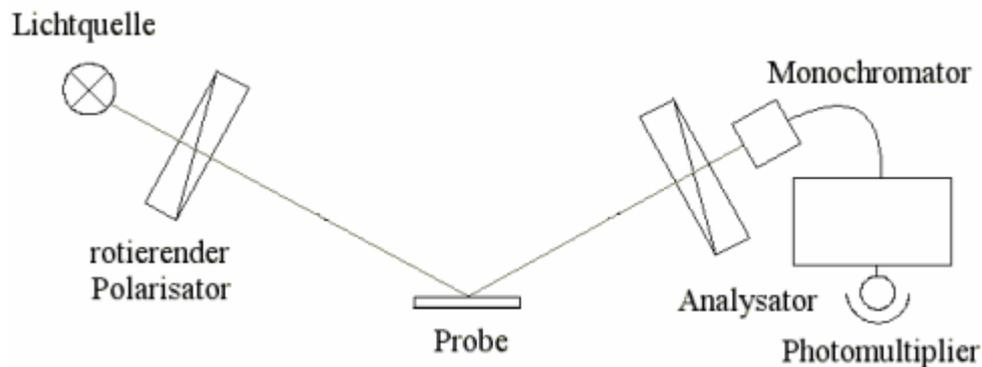


Abbildung 5.26 : Schematischer Aufbau eines Null-Ellipsometers.

5.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Verwendung von Silizium-Wafern als Substrat hat den entscheidenden Qualitätsvorteil, dass die PDMS-Filme eine relativ homogene Schichtdicke aufweisen. Die Schichtdicken wurden von 50 bis 750 nm variiert. Es zeigte sich, dass ab einer Schichtdicke unterhalb von 100 nm und oberhalb von 400 nm starke Interferenzen in den Spektren auftraten, so dass deren Auswertung hinsichtlich des Brechungsindex mit zu großen Abweichungen einherging. Zur Bestimmung des Brechungsindex wurden daher nur Messungen von Filmen mit einer Schichtdicke zwischen 100 und 400 nm herangezogen.

In Abbildung 5.27 ist die Änderung der Schichtdicke von verschiedenen PDMS-Filmen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wiedergegeben. Für alle Polymer-Filme ist ein exponentieller Abfall der Schichtdicke mit der Bestrahlungsdauer zu beobachten.

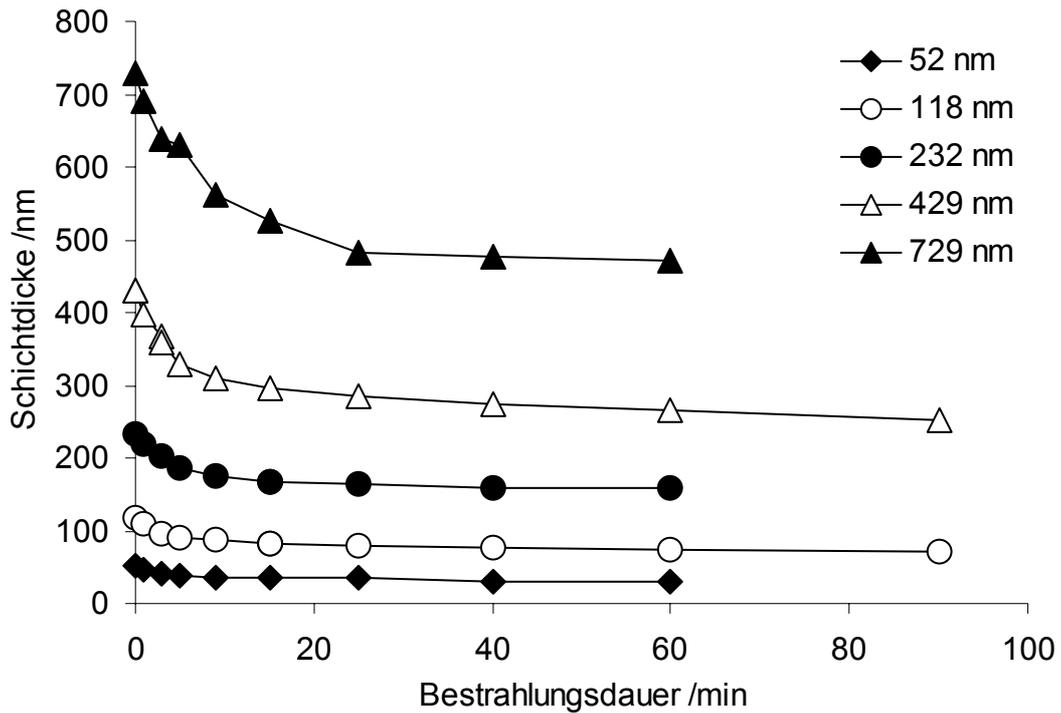


Abbildung 5.27 : Verlauf der Schichtdicken verschiedener PDMS-Filme auf Silizium mit der Bestrahlungsdauer (Intensität 16.6 mW/cm²).

Zum besseren Vergleich der verschiedenen PDMS-Filme ist in Abbildung 5.28 die relative Änderung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer abgebildet.

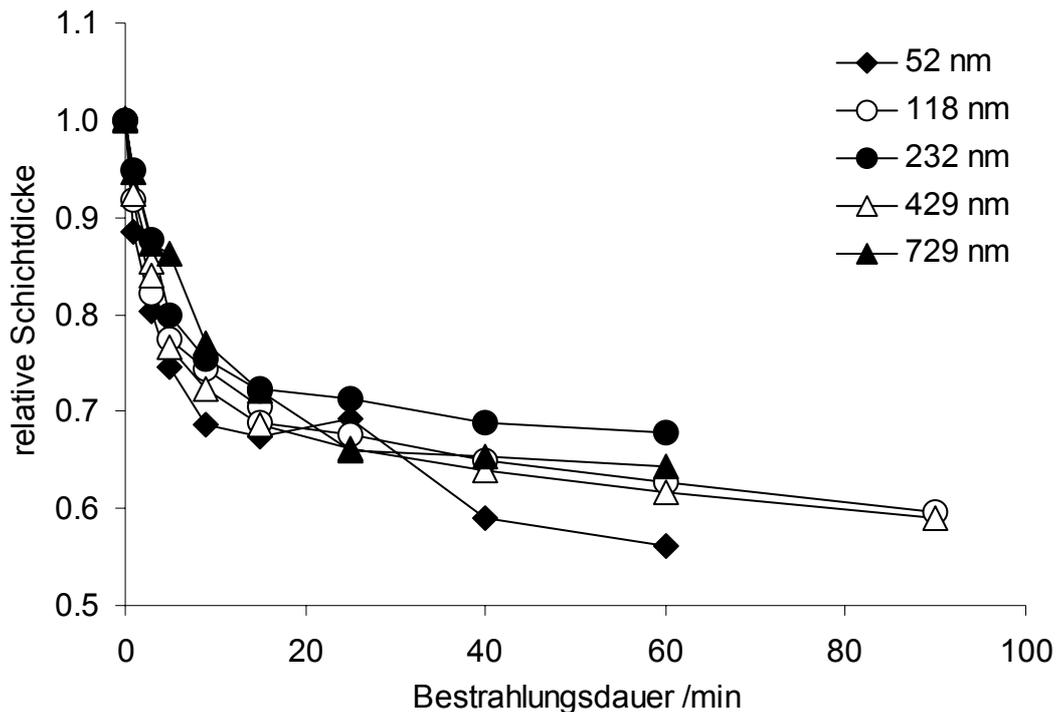


Abbildung 5.28 : Verlauf der relativen Schichtdicken verschiedener PDMS-Filme auf Silizium mit der Bestrahlungsdauer (Intensität 16.6 mW/cm²)

Es ist interessant, dass die Kurven mit ihrem exponentiellen Verlauf recht gut aufeinander fallen. Es ist kein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke vor der Bestrahlung und der Änderung der relativen Schichtdicke während der Bestrahlung mit der Excimer-Lampe in Luft festzustellen. Die Abnahme der relativen Schichtdicke ist für alle Filme annähernd gleich. Es sei angemerkt, dass diese Aussage nur für Filme mit einer Schichtdicke von bis zu 730 nm gültig ist. Oberhalb dieser Dicke konnten aufgrund der experimentellen Gegebenheiten keine zuverlässigen Ergebnisse erhalten werden. Innerhalb der ersten 10 min ist jeweils ein Rückgang der Schichtdicke von durchschnittlich 30% zu beobachten. Danach wird die Änderung deutlich geringer und die Kurve scheint sich asymptotisch einem Grenzwert nähern zu wollen. In der Literatur wurde vielfach über die Änderung der Schichtdicke von polymeren Siloxan-Filmen während ihrer Umwandlung in anorganisches Siliziumoxid mit gleichzeitigem Masseverlust berichtet. Dieser ist wiederum von einer Abnahme der Schichtdicke begleitet. So ist beispielsweise die Pyrolyse von PDMS abhängig von den experimentellen Bedingungen mit einem Masseverlust von 25.5 bis 60.3 Gew.-% verbunden.¹⁷¹ Die Behandlung von Langmuir-Blodgett-Filmen von niedermolekularem PDMS mit einer Niederdruck-

Quecksilber-Quarz-Lampe in Luft resultiert in einem 50 %igen Schichtdickenverlust.⁴⁷ Wenn man zugrunde legt, dass sich der Gehalt an Silizium (XPS) nicht ändert, so beträgt der hypothetische Schichtdickenverlust für die Umwandlung von PDMS in Siliziumoxid etwa 50 %.¹⁷² In den hier beschriebenen Experimenten wurde ein Schichtdickenverlust von etwa 40% innerhalb von 60 min erreicht. Aus den erhaltenen Kurven ist anzunehmen, dass sich dieser Wert mit der Zunahme der Bestrahlungsdauer asymptotisch 50 % nähert. Der Umwandlungsprozess ist somit selbst limitierend.

Die Abnahme der Schichtdicke während der Bestrahlung kann auf Materialabtrag bzw. Materialverlust an der Oberfläche und/oder eine Erhöhung der Dichte bei der Umwandlung in anorganisches Siliziumdioxid zurückzuführen sein. Im Vergleich zur Änderung der Schichtdicke mit der Bestrahlung verläuft die Änderung des Brechungsindex entgegengesetzt. In Abbildung 5.29 ist dies dargestellt.

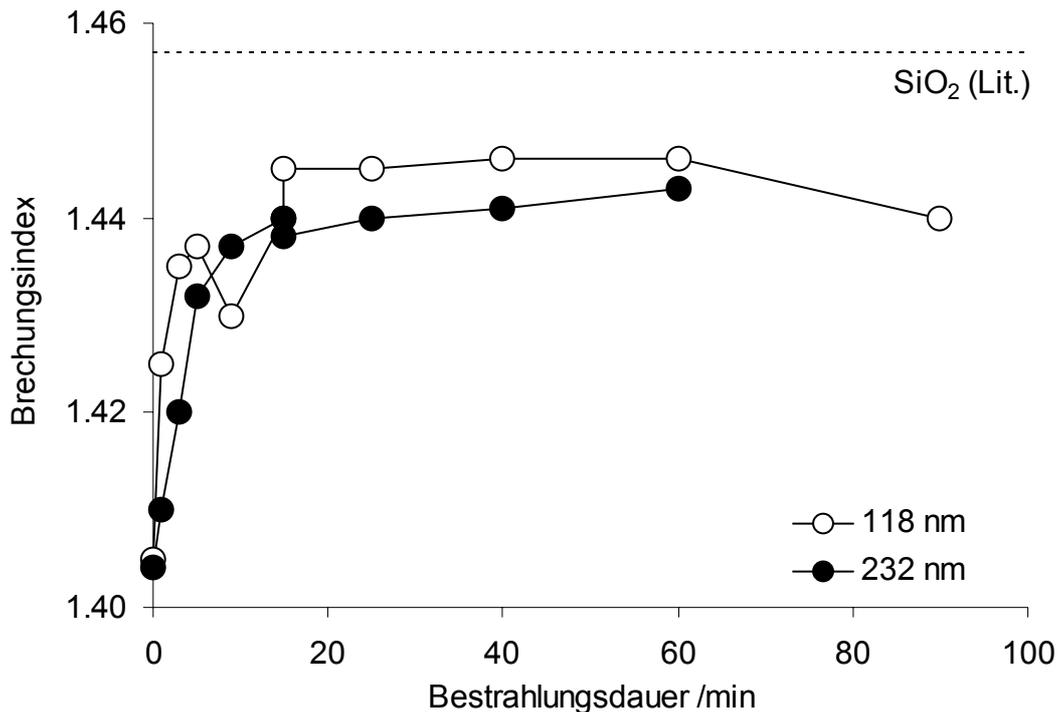


Abbildung 5.29 : Verlauf des Brechungsindex mit der Bestrahlungsdauer für zwei verschiedene Schichtdicken (Intensität 16.6 mW/cm²). Die gestrichelte Linie gibt den Literaturwert von SiO₂ wieder (1.457).¹⁷³

Der Brechungsindex für unbestrahltes PDMS liegt bei 1.405 bei 2 eV ($\lambda = 620$ nm) und erreicht innerhalb von 15 min bereits einen Wert von 1.44 und nach 60 min ein Plateau bei 1.446. Der Literaturwert für SiO₂ liegt bei 1.457.¹⁷³

Die Ellipsometrie-Messungen haben gezeigt, dass nicht nur die chemische Konstitution, sowie die elektronischen Eigenschaften von bestrahltem PDMS dem von Siliziumdioxid sehr ähnlich werden, sondern auch die optischen Eigenschaften sehr denen von anorganischem SiO₂ ähneln.

5.7 Neutronen-Reflektometrie

5.7.1 Theorie und Methodik

Erstmals wurde die Neutronen-Reflektometrie 1944 von Zinn und Fermi vorgestellt, die totale Reflexion an Oberflächen bis zu einem kritischen Winkel ϑ_c beobachtet haben.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ Dieser Effekt ergibt sich, da die Brechungsindizes in der Neutronenoptik um ca. 10^{-5} unter 1 liegen. Die Methode der Neutronen-Reflektometrie nutzt die Messung der Totalreflexion und des sich anschließenden Intensitätsabfalls in Abhängigkeit vom Impulsübertrag q (= Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche). Bei winkelabhängigen Messungen ist je nach genutzter Wellenlänge λ der kritische Winkel $\vartheta_c < 1^\circ$. Befindet sich eine Schicht auf einem Substrat, kommt es zu Oszillationen im Reflektivitätsverlauf über q . Der Abstand der Maxima ist dabei ein Maß für die Schichtdicke d .¹⁷⁷ Die Oszillationen fallen umso ausgeprägter aus, je höher die Differenz der Brechungsindizes von Schicht und Substrat ist. Dem Brechungsindex liegen die materialabhängigen Streuparameter zugrunde, die durch die Streulängendichte ausgedrückt werden, d.h. dem Produkt aus der mittleren spezifischen Streukraft der in einem Material vorhandenen Streuzentren und aus der Dichte in der sie im Material vorliegen. Sie ist unabhängig von der Temperatur und der Schichtdicke.^{178,179} Innerhalb der letzten 2 Jahrzehnte hat sich die Neutronen-Reflektometrie zu einer zerstörungsfreien Methode zur Untersuchung von dünnen Schichten und Multischichten entwickelt, die es erlaubt die Schichtdicke, die Rauigkeit, Streulängendichten, Interdiffusionsparameter und magnetische Momente innerhalb der Schichten und an ihren Grenzflächen zu bestimmen. Die Auswertung

erfolgt über ein einfaches Modell, dessen Parameter den Messdaten angepasst werden.

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Messmodi der Neutronen-Reflektometrie.^{177,180,181} Bei der so genannten winkeldispersiven Messung verwendet man monochromatische Neutronen-Strahlen und misst die Anzahl der am Detektor auftreffenden Neutronen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel auf die Probe. Die Reflektivität R errechnet sich dann aus der Signalintensität am Detektor im Vergleich zur Totalreflexion und Normierung nach der Anzahl der an der Oberfläche auftreffenden Neutronen. Man erhält $R = R(\vartheta)$. Bei der Flugzeit-Messung (engl. time-of-flight, TOF) wird die Zeit gemessen, die die Neutronen in einem gepulsten Strahl zum Detektor benötigen. Der experimentelle Aufbau ist fixiert, die Reflektivität wird als Funktion der Flugzeit der Neutronen gemessen (Abbildung 5.30). Diese Reflektivität als Funktion der Flugzeit kann in eine Funktion der Geschwindigkeit $R = R(v)$ oder der Wellenlänge $R = R(\lambda)$ transformiert werden. Eine weitere Transformation führt zur Reflektivität als Funktion des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche $R = R(q)$.

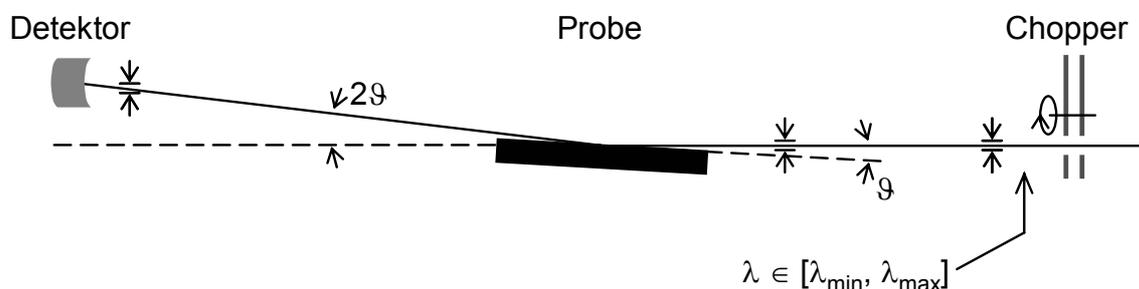


Abbildung 5.30 : Schematischer experimenteller Aufbau des Neutronen-Reflektometers bei der Messung im Flugzeit-Modus.^{180,181}

Die Zahl der Neutronen, die von der zu untersuchenden Oberfläche oder Grenzfläche reflektiert wird, hängt vom Impulsübertrag bzw. den Unterschieden im Wellenvektor in den Medien auf jeder Seite der Grenzfläche ab. In Luft ist die z-Komponente (senkrecht zur Oberfläche) des Wellenvektors q gegeben durch:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta . \quad \text{Gleichung 5.27}$$

- q : z-Komponente des Wellenvektors bzw. Impulsübertrag
 λ : Wellenlänge der Neutronen
 ϑ : Einfallswinkel der Neutronen

Werden die Messungen nicht winkeldispersiv sondern im Flugzeit-Modus durchgeführt, so ergibt sich mit

$$E = m \cdot c^2 = h \tilde{\nu} = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Gleichung 5.28}$$

- E : Energie
 m : Masse des Neutrons
 c : Lichtgeschwindigkeit
 h : Planck'sches Wirkungsquantum
 $\tilde{\nu}$: Frequenz der Neutronen

folgende Gleichung für den Wellenvektor:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta = \frac{4\pi}{h} \sin \vartheta \cdot m \cdot v = \frac{4\pi}{h} \sin \vartheta \cdot m \cdot \frac{s}{t} \quad \text{Gleichung 5.29}$$

- v : Geschwindigkeit der Neutronen /(m/s)
 s : von den Neutronen zurückgelegte Wegstrecke /m
 t : Flugzeit der Neutronen

Die kohärente Streulänge b des Polymers wurde aus der Wiederholungseinheit des Polymers nach folgender Gleichung berechnet:

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i , \quad \text{Gleichung 5.30}$$

- b : kohärente Streulänge des Polymers
 x_i : Anzahl der Atome des Elements i
 b_i : kohärente Streulänge der Atome des Elements i

Die kohärenten Streulängen der verschiedenen Elemente in einer Wiederholungseinheit im PDMS sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9 : Kohärente Streulängen von Kohlenstoff, Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff.⁵⁰

Element	Kohärente Streulänge
Kohlenstoff	6.6460 fm
Silizium	4.1491 fm
Sauerstoff	5.8030 fm
Wasserstoff	-3.7390 fm

Die Kohärente Streulänge des PDMS ergibt sich somit nach

$$b_{PDMS} = 2b_C + b_{Si} + b_O + 6b_H = 0.810 \text{ fm} . \quad \text{Gleichung 5.31}$$

Die Atome in den Vernetzungspunkten und den Endgruppen des Polymers werden hierbei vernachlässigt. Die Streulängendichte $n \cdot b$ des Polymers ist am kritischen Winkel für totale Reflexion nach folgender Gleichung definiert¹⁸²:

$$n \cdot b = \frac{q_c^2}{16\pi} , \quad \text{Gleichung 5.32}$$

$n \cdot b$: Streulängendichte $/(1/\text{nm}^2)$

q_c : Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche am kritischen Winkel für totale Reflexion

Die Zahlendichte der Wiederholungseinheiten n im Polymer ist durch

$$n = \frac{\rho \cdot N_A}{M} \quad \text{Gleichung 5.33}$$

n : Zahlendichte der Wiederholungseinheiten im Polymer

ρ : Dichte des Polymers = 0.4275 g/cm³

N_A : Avogadro-Konstante = 6.022 · 10²³ mol⁻¹

M : Molmasse der Wiederholungseinheit = 74.1545 g/mol

Um ein entsprechendes Modell an die experimentellen Daten (Reflektivität als Funktion des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche) anzupassen, wurde das Kalkulationsprogramm Parrat32 verwendet.¹⁸³⁻¹⁸⁵ Hierbei werden die Parameter

Schichtdicke, Streulängendichte und Rauigkeit so variiert, dass eine größtmögliche Übereinstimmung des Modells mit den Messdaten erreicht wird.

5.7.2 Ergebnisse und Diskussion

PDMS wurde mittels Spincoaten auf Silizium-Wafer (\varnothing 10 cm) aufgebracht. Die Fläche, auf der der Neutronenstrahl reflektiert wird, hatte in etwa eine Größe von 5 x 10 cm². Da mit der Xe₂*-Excimer-Lampe so große Flächen nur unter einem sehr großen Homogenitätsverlust bestrahlt werden können, wurden die Oberflächen in mehreren Schritten durch eine Maske (2 x 5 cm²) (Verschieben des Substrats) bestrahlt. In den Randbereichen der bestrahlten Teil-Flächen kann es ebenfalls zu Inhomogenitäten kommen, wenn die Maske nicht akkurat platziert wird. Hierdurch bedingte Abweichungen in der Neutronen-Reflektivität wurden jedoch für geringer erachtet, als wenn die Bestrahlung ohne Maske durchgeführt worden wäre.

In Abbildung 5.31 ist die Neutronen-Reflektivität (R) als Funktion des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche (q) für eine unbestrahlte PDMS-Schicht auf einem Silizium-Wafer dargestellt. Die Streulängendichte für unbestrahltes PDMS errechnet sich zu $n \cdot b = 0.03 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$. Das Silizium-Substrat hat eine Streulängendichte von $2.07 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$. Die Messdaten wurden anhand eines 2-Schichtmodells ausgewertet. Die zwei betrachteten Schichten sind das natürliche SiO₂ auf dem Silizium-Wafer und das aufgebrachte PDMS mit den Randbedingungen Luft und Silizium-Substrat. Luft und der Silizium-Wafer werden zu der Anzahl der Schichten nicht hinzu gerechnet. In Tabelle 5.10 sind die jeweiligen Schichtdicken (d), Streulängendichten ($n \cdot b$) und Rauigkeiten (σ) aufgelistet. Der angegebene Fehler für die Schichtdicke und die Rauigkeit der PDMS-Schicht wurde durch manuelle Variation der Parameter erhalten. Die Parameter wurden so lange variiert, bis der Fit signifikante Abweichungen aufzeigte. Variationen der entsprechenden Parameter für die SiO₂-Schicht und den Silizium-Wafer ergaben schon bei weniger als 1 nm signifikante Abweichungen in der Reflektivität, weshalb auf ihre Angabe an dieser Stelle verzichtet wurde.

Tabelle 5.10 : Gefittete Parameter für eine PDMS-Schicht auf einem Silizium-Wafer ermittelt anhand der Messdaten aus der Neutronen-Reflektometrie. Mittels Ellipsometrie wurde die Schichtdicke der PDMS-Schicht zu etwa 200 nm bestimmt.

	d / nm	$n \cdot b / (10^{-4} / \text{nm}^2)$	σ / nm
Luft	-	0	-
PDMS	202.1 ± 3	0.03	0 ± 4
SiO₂	3.6	3.48	4.8
Si	-	2.07	1.9

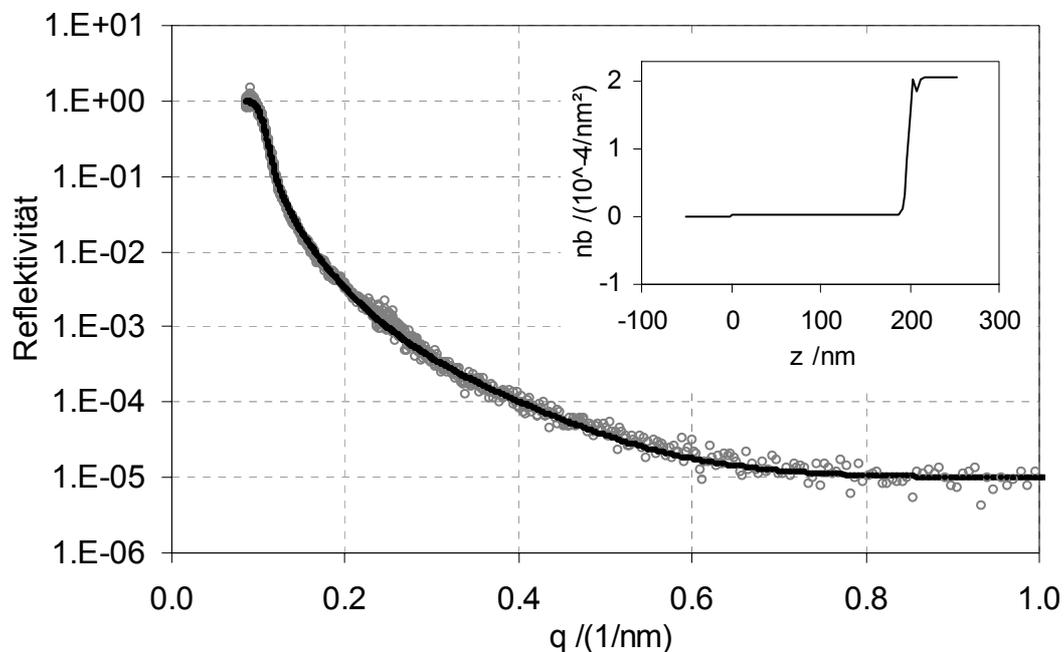


Abbildung 5.31 : Neutronen-Reflektivität einer PDMS-Schicht auf einem Silizium-Wafer als Funktion des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche q . Die Punkte geben die Messdaten wieder, die durchgezogene Linie gibt die Anpassung entsprechend dem Modell wieder. Die eingefügte Figur zeigt das Profil der Streulängendichte $n \cdot b$ als Funktion der Schichttiefe z .

Die aus der Anpassung erhaltene Rauigkeit der PDMS-Oberfläche zu $\sigma = 0 \text{ nm}$ spricht für eine sehr glatte Oberfläche. Der monoton abfallende Verlauf von R als Funktion von q deutet darauf hin, dass die PDMS-Schicht auf dem Silizium-Wafer von einheitlicher Zusammensetzung bezüglich der Schichttiefe z ist. Sie ist eine homogene Schicht.

Die eingesetzte Figur in Abbildung 5.32 gibt das vom Kalkulationsprogramm Parratt32 errechnete Profil der Streulängendichte als Funktion der Schichttiefe z wieder. Bei $z = 0$ ist eine sehr kleine Stufe im Profil erkennbar. Die 200 nm PDMS sind somit kaum von Luft zu unterscheiden.

Die Varianz der Messwerte in der Reflektivität errechnet sich aus der Quadratwurzel der Signalintensität am Detektor im Vergleich zur Totalreflexion und Normierung nach der Anzahl der an der Oberfläche auftreffenden Neutronen.

Die Varianz der Reflektivität R ist beispielhaft in Abbildung 5.32 wiedergegeben.

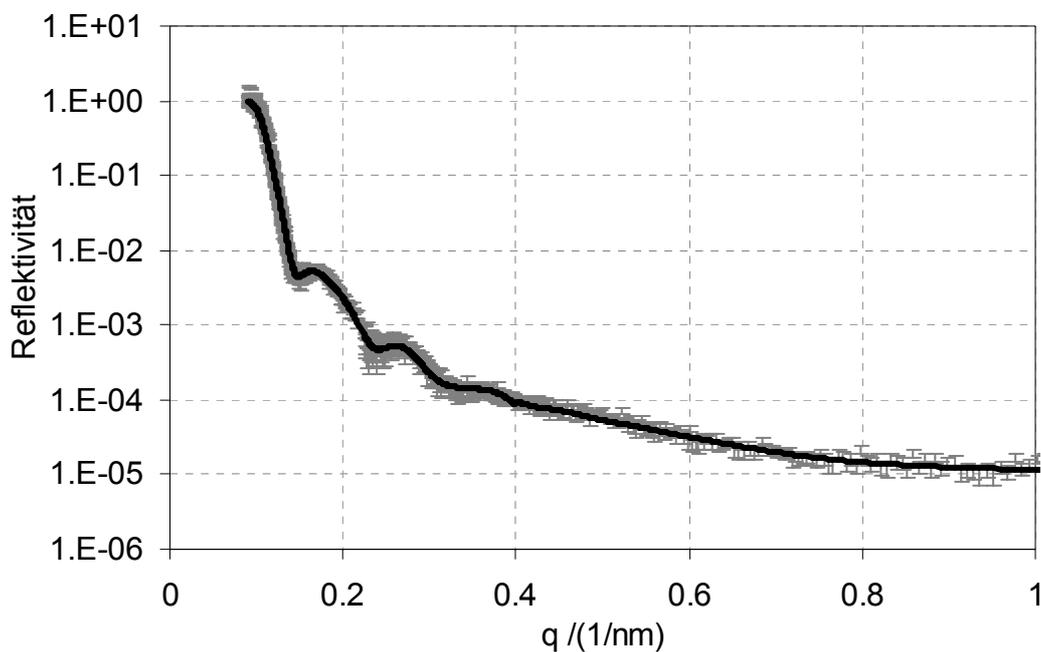


Abbildung 5.32 : Neutronen-Reflektivität einer bestrahlten (16.6 mW/cm², 5 min) PDMS-Schicht (Schichtdicke vor Bestrahlung 113 nm) auf einem Silizium-Wafer als Funktion des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche q . Die grauen Fehlerbalken geben die Varianz der Messdaten wieder, die durchgezogene Linie resultiert aus der Anpassung des Modells (Schichtdicke nach Bestrahlung = 91 nm).

Die bestrahlten Oberflächen zeigten Oszillationen in der Reflektivität auf (Abbildung 5.32 und 5.34). Entgegengesetzt zu einer Publikation von Hillborg et al.⁵⁰ ist es nicht möglich, die entsprechenden Parameter derart zu wählen, dass ein 2-Schichtmodell, also eine oxidierte Schicht an der Oberfläche mit einer rauen Grenzfläche zu unoxidiertem PDMS im Kontakt mit dem Silizium-Wafer, in befriedigender Weise angenähert wird. Stattdessen wurde ein 6-Schichtmodell angenommen, das die Reflexionskurven erklären kann. Die ermittelten Parameter müssen als über die

gesamte Schicht gemittelt betrachtet werden. Fehler in der lateralen Homogenität sind sehr wahrscheinlich, die Übergänge zwischen den einzelnen Schichten verlaufen infolge entsprechend hoher Rauigkeiten fließend. Die Rauigkeiten sind für sich gesehen wenig aussagekräftig und bedeuten, dass die Streulängendichte mit steigender Schichttiefe einem weichen Verlauf folgt. Dies spricht für die Koexistenz verschiedener Phasen in verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Schichttiefe.

Für den Vergleich der Ergebnisse der Neutronen-Reflektometrie mit den Befunden der ellipsometrischen Untersuchungen ist nur die gesamte Schichtdicke der bestrahlten PDMS-Schichten interessant. In Abbildung 5.33 ist die Änderung der relativen Schichtdicke mit der Bestrahlung für verschiedene Proben wiedergegeben. Die eingezeichneten schwarzen Balken geben den Bereich der relativen Schichtdicken bei gleicher Bestrahlungsdauer wieder, die mittels der Ellipsometrie ermittelt wurden (Kapitel 5.6.2).

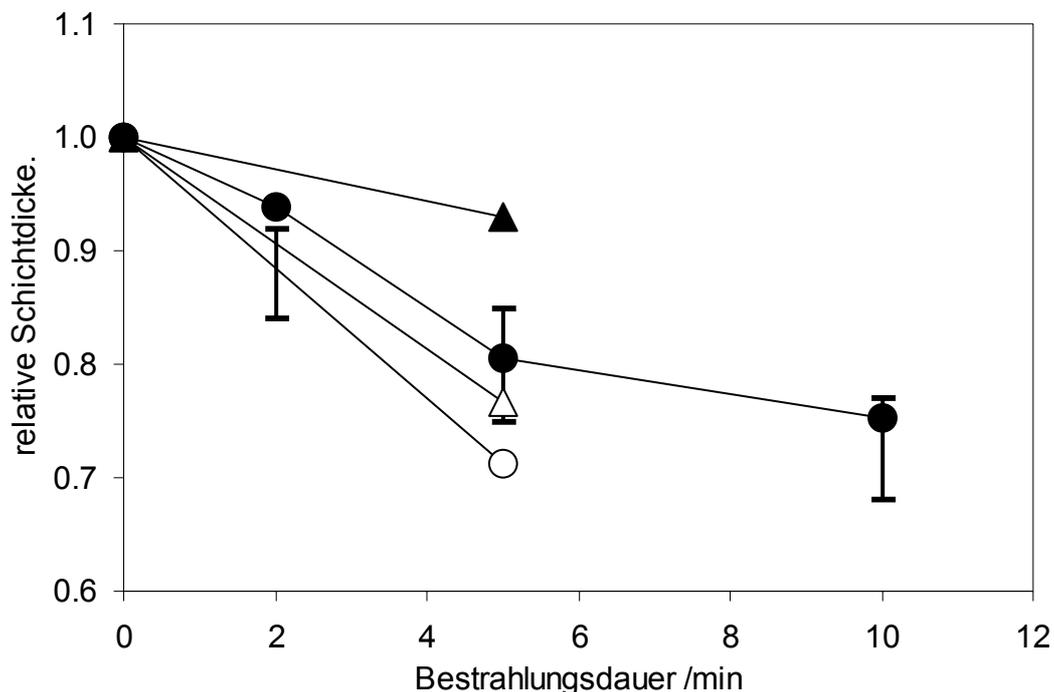


Abbildung 5.33 : Änderung der relativen Schichtdicke mit der Bestrahlungsdauer für verschiedene PDMS-Schichten auf Silizium. 16.6 mW/cm²: ○ 201 nm, ● 113 nm; 10.4 mW/cm²: △ 201 nm, ▲ 113 nm. Die eingezeichneten schwarzen Balken geben den Bereich der relativen Schichtdicken wieder, die mittels der Ellipsometrie für verschiedene Proben ermittelt wurden.

Es zeigt sich, dass die Daten aus beiden Messmethoden in einigen Messpunkten sehr gut übereinstimmen. Die Schichtdicke nimmt mit der Bestrahlungsdauer ab. Die relative Schichtdicke liegt nach einer Bestrahlungsdauer von 10 min bei 16.6 mW/cm² zwischen 0.68 und 0.77. Große Abweichungen der aus der Neutronen-Reflektometrie gewonnenen Daten von denen aus der Ellipsometrie könnte auf die bereits erwähnte inhomogene Bestrahlung der großflächigen Proben (5 x 10 cm²) zurückzuführen sein. Im Vergleich dazu beträgt die untersuchte Fläche im Falle der Ellipsometrie nur etwa 0.5 x 0.5 cm². Dies führte unter Umständen dazu, dass nach dem Fitten der Parameter die resultierende Reflektivität für $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ geringfügig von den Messwerten abwich. Eine besserer Fit war beispielsweise für die in Abbildung 5.34 gezeigte Probe unter Verwendung des 6-Schichtmodells nicht möglich.

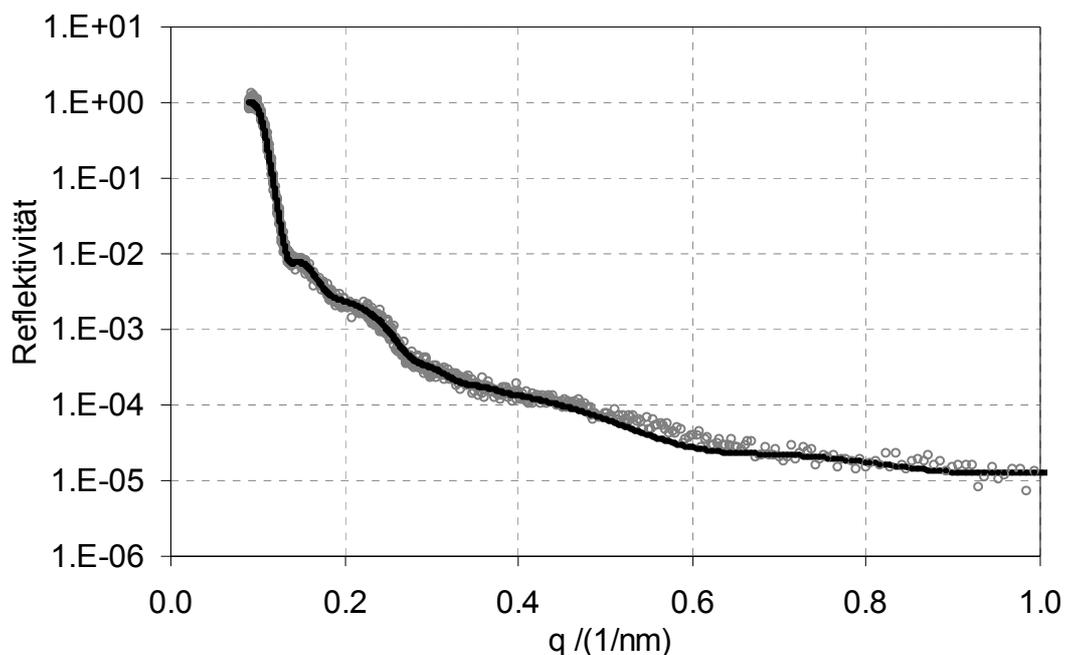


Abbildung 5.34 : Neutronen-Reflektivität von bestrahltem PDMS auf Silizium als Funktion des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche q (10.4 mW/cm², 5 min). Die Punkte geben die Messdaten wieder, die durchgezogene Linie entspricht dem gefitteten 6-Schicht-Modell. Die Schichtdicke vor der Bestrahlung betrug 113 nm, nach der Bestrahlung betrug sie 105 nm (entspricht ▲ bei 5 min aus Abbildung 5.33).

In Abbildung 5.35 sind die Streulängendichten $n \cdot b$ in Abhängigkeit von der Schichttiefe z für verschiedene bestrahlte PDMS-Schichten dargestellt.

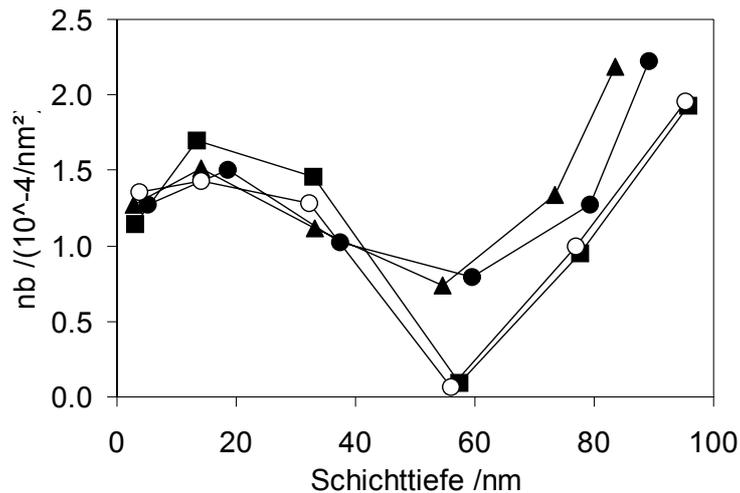


Abbildung 5.35 : Verlauf der Streulängendichte $n \cdot b$ in Abhängigkeit von der Schichttiefe für verschiedene bestrahlte PDMS-Schichten. Die Schichtdicke vor Bestrahlung betrug 113 nm. 16.6 mW/cm²: ■ 2 min, ● 5 min, ▲ 10 min; 10.4 mW/cm²: ○ 5 min.

Die Fehler der Streulängendichte wurden durch Variation des entsprechenden Parameters erhalten. Der Parameter wurde so lange variiert, bis der Fit signifikante Abweichungen aufzeigte. Seine Größe liegt zwischen $0.01 \cdot 10^{-4}$ und $0.1 \cdot 10^{-4}$ nm⁻². Wegen der sehr kleinen Werte wurde darauf verzichtet, den Fehler durch Fehlerbalken in der Grafik wiederzugeben. Die jeder Streulängendichte zugehörige Schichttiefe ergibt sich aus dem Mittelwert der jeweiligen Einzel-Schicht in der entsprechenden Tiefe. Die in Abbildung 5.36 beispielhaft eingezeichneten „Fehlerbalken“ schließen die gesamte Einzel-Schicht und die Rauigkeit der jeweiligen Schicht ein. Dieses Diagramm veranschaulicht den weichen Übergang zwischen den „einzelnen“ Schichten. Innerhalb der gesamten bestrahlten PDMS-Schicht gibt es keine definierte Grenzfläche. Zum Vergleich ist das mit dem Kalkulationsprogramm Parrat32 ermittelte Streulängendichte-Profil mit eingezeichnet (durchgezogene Linie).

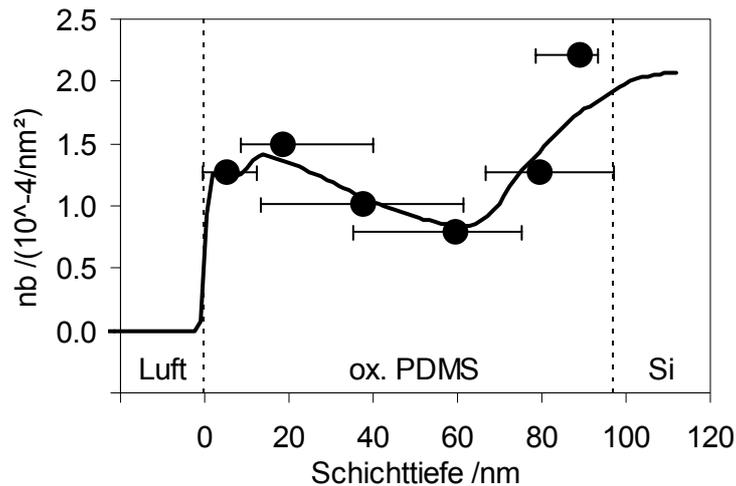


Abbildung 5.36 : Verlauf der Streulängendichte $n \cdot b$ in Abhängigkeit von der Schichttiefe für eine bestrahlte PDMS-Schicht (16.6 mW/cm², 5 min). Die Schichtdicke vor Bestrahlung betrug 113 nm. Die durchgezogene Linie gibt das Profil der Streulängendichte wieder, wie es mit dem Kalkulationsprogramm Parrat32 errechnet wurde. Zu den „Fehlerbalken“ siehe Text. (entspricht • bei 5 min aus Abbildung 5.35)

Bei Betrachtung der Streulängendichte für sämtliche bestrahlte PDMS-Schichten, deren Schichtdicke vor der Bestrahlung 113 nm betrug, so ist ein sehr ähnlicher Verlauf zu beobachten (Abbildung 5.35). Bei allen bestrahlten Schichten ist ein Minimum in der Streulängendichte bei etwa 57 nm Schichttiefe zu finden. Die Streulängendichte kann für verschiedene chemische Zusammensetzungen der Wiederholungseinheit im Polymer berechnet werden. In Tabelle 5.11 sind die wichtigsten Wiederholungseinheiten mit den zugehörigen Streulängendichten wiedergegeben. Die Dichten des jeweiligen Materials (außer PDMS) sind der Literatur entnommen worden und größer als die Dichte des PDMS. Die größeren Dichten der Materialien mit der entsprechenden Wiederholungseinheit rechtfertigen die Abnahme der Schichtdicke mit zunehmender Bestrahlung. R. J. Muisener hat in seiner Dissertation den hypothetischen Schichtdickenverlust bei der Umwandlung von PDMS in SiO_x zu etwa 50 % ermittelt (vgl. Kapitel 5.6.2).¹⁷²

Tabelle 5.11: Berechnete Streulängendichten für verschiedene chemische Zusammensetzungen der Wiederholungseinheit.

Wiederholungseinheit	Streulängendichte /nm ⁻²	Dichte /(g/cm ³)
-Si(CH ₃) ₂ O-	0.03·10 ⁻⁴	0.43 ^(a)
-Si(CH ₃ ,OH)O-	1.15·10 ⁻⁴ (b)	1.40 ^(b)
-Si(OH) ₂ O-	1.85·10 ⁻⁴ (b)	1.70 ^(b)
-SiO ₂ -	3.48·10 ⁻⁴ (c)	2.20 ^(c)
-Si-	2.07·10 ⁻⁴ (c)	2.33 ^(c)

^a Die Dichte von PDMS wurde experimentell zu 0.43 g/cm³ bestimmt.

^b Die Daten wurden der Publikation von Hillborg et al.⁵⁰ entnommen.

^c Die Streulängendichten waren von dem Kalkulationsprogramm Parrat32 vorgegeben.

Bei Vergleich der in Tabelle 5.11 zusammengestellten Werte mit Abbildung 5.35 zeigt sich, dass in den oberflächennahen Bereichen (bis etwa 40 nm) durch die Bestrahlung fast sämtliche Methylgruppen durch OH-Gruppen ersetzt wurden. Diese Beobachtung ist deckungsgleich mit den Ergebnissen aus den XPS-Messungen (Kapitel 5.5). Demnach hat das Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium bereits nach 5 min Bestrahlung (16.6 mW/cm²) einen Wert von 1.8. Zwischen 40 und 70 nm wurden nur maximal die Hälfte bis sehr wenige Methylgruppen durch Sauerstoff ersetzt. Je kürzer die Bestrahlungsdauer, bzw. je kleiner die Intensität, desto weniger Methylgruppen wurden durch Sauerstoff ersetzt, d.h. umso kleiner ist die Streulängendichte. Kurios ist, warum ab einer Schichttiefe von etwa 70 nm die Streulängendichte wieder stark ansteigt, was für einen stärkeren Austausch von Methylgruppen durch Sauerstoff spricht. Die Streulängendichte erreicht jedoch nicht den Wert von SiO₂. Eine definierte SiO₂-Schicht wie bei den unbestrahlten PDMS-Schichten auf Silizium-Wafern ist nicht mehr festzustellen. Es könnte dafür verschiedene Gründe geben:

1. Nach der Bestrahlung verblieb noch unmodifiziertes PDMS direkt auf dem Silizium, das im Laufe der Messung durch Diffusionsprozesse in Richtung Oberfläche verlagert wurde (vgl. Kapitel 5.3.2.2 Oberflächen-Rekonstruktion). Für kürzere Bestrahlungsdauern bzw. kleinere Intensitäten ist die Streulängendichte des an die Oberfläche diffundierten Materials kleiner. In

tieferen Schichten werden weniger Methylgruppen durch Sauerstoff ersetzt. Dies erklärt allerdings noch nicht, warum die Streulängendichte ab etwa 70 nm Schichttiefe wesentlich größer ist, als in den oberflächennahen Bereichen.

2. Es besteht auch die Möglichkeit, dass Silizium-Sauerstoff-Bindungen des SiO₂ auf dem Silizium-Wafer während der Bestrahlung durch die UV-Strahlung selbst gebrochen wurden. Berücksichtigt man den Absorptionskoeffizienten von PDMS bei 172 nm (3500 cm^{-1})¹⁸⁶, so ist festzustellen, dass die an der Oberfläche auftreffende Strahlung innerhalb von 100 nm PDMS-Schicht auf nur 97 % ihrer Intensität reduziert wird (vgl. Kapitel 6 Mechanistische Betrachtungen). Das entstandene Sauerstoffradikal konnte nun eine Methyl-Silizium-Bindung angegriffen, und unter Abspaltung von einem Methylradikal eine neue Silizium-Sauerstoff-Bindung ausbilden. Das Methylradikal wiederum könnte ein H-Atom einer benachbarten Methylgruppe adaptiert haben und als Methan an die Oberfläche diffundiert sein. Der Gehalt an Sauerstoff selbst steigt bei einem solchen Prozess nicht an, aber das Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium, was einer Erhöhung der Streulängendichte entspricht. Der Prozess der Absorption des UV-Lichts durch das SiO₂ könnte somit auch eine bedeutende Rolle bei der Bestrahlung bzw. Oxidation der PDMS-Schichten auf Silizium-Wafern bilden. Die wesentlich höheren Streulängendichten des Schichtbereichs ab einer Tiefe von 70 nm im Vergleich zu oberflächennahen Schichtbereichen sprechen dafür. Leider sind die Messungen in dieser Weise nicht direkt mit den Ergebnissen aus den Benetzungs-Experimenten, den IR-Messungen und den XPS-Messungen vergleichbar. In diesen Fällen hatte die PDMS-Schicht eine Dicke von etwa 8 µm und als Substrat keinen Silizium-Wafer, sondern eine Poly(ethylen)-Folie.
3. Eine weitere Ursache für die stark erhöhten Streulängendichten in tieferen Schichten (ab 70 nm) im Vergleich zu oberflächennahen Schichttiefen könnte auch an einer höheren Dichte des modifizierten Materials liegen, als der Literatur entnommen wurde. Durch Kombination von Gleichung 5.32 und 5.33 errechnet sich die Streulängendichte nach

$$n \cdot b = \frac{\rho \cdot N_A \cdot q_C}{16\pi \cdot M} .$$

Gleichung 5.34

Eine Verdopplung der Dichte führt zu einer Verdopplung der Streulängendichte. Beträgt die Dichte des modifizierten Materials mit -Si(CH₃,OH)O- als Wiederholungseinheit 1.4 g/cm³ ⁵⁰ in den oberflächennahen Schichttiefen, so würde das gleiche Material in einer Tiefe von etwa 80 nm eine Dichte von 2.8 g/cm³ bei gegebener Streulängendichte haben. An dieser Stelle bleibt offen, ob sich die Dichte mit der Bestrahlung im Vergleich zu den Literaturwerten zu noch größeren Werten hin ändert, dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Eine Klärung dieses Problems erfordert weitere eingehendere Untersuchungen.

In Abbildung 5.37 ist der Verlauf der Streulängendichte mit der Schichttiefe von PDMS-Schichten, deren Schichtdicke vor der Bestrahlung 113 bzw. 202 nm betrug, wiedergegeben. Der Verlauf der „202-er-Kurven“ ist dem der „113-er-Kurven“ recht ähnlich. Allerdings könnten hier zwei Minima in der Streulängendichte vorliegen.

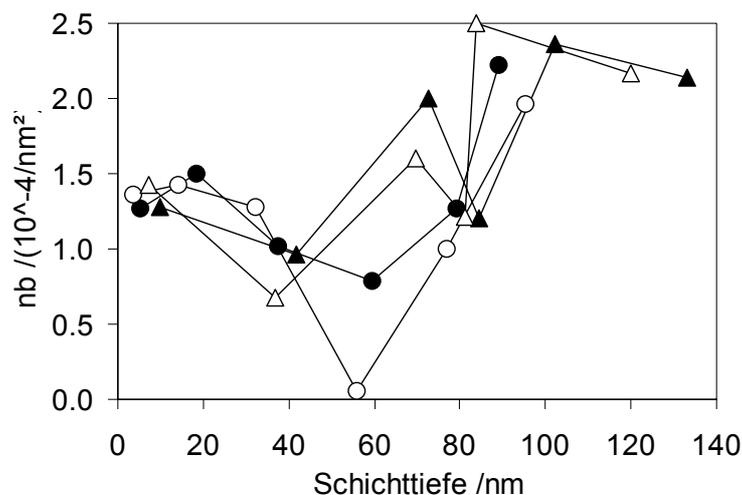


Abbildung 5.38 : Verlauf der Streulängendichte $n \cdot b$ in Abhängigkeit von der Schichttiefe für verschiedene bestrahlte PDMS-Schichten. Die Schichtdicke vor Bestrahlung betrug 113 nm oder 202 nm. 113 nm, 5 min: ● 16.6 mW/cm², ○ 10.4 mW/cm²; 202 nm, 5 min: ▲ 16.6 mW/cm², △ 10.4 mW/cm².

Da sich die Anzahl der „202-er-Proben“ auf nur 2 Exemplare beschränkt, können keine definitiven Aussagen über die 2 auftretenden Minima getroffen werden. Ihre Ursache könnte in einer unzureichenden Anpassung der Parameter an die Messdaten liegen, die sich in den Inhomogenitäten der bestrahlten Schicht begründet. Zum einen treten die Inhomogenitäten durch die Bestrahlung mit der

Maske auf (s.o.). Zum anderen werden auch schon die unbestrahlten PDMS-Schichten durch das Spincoaten mit zunehmender Schichtdicke immer inhomogener. Der zu beschichtende Silizium-Wafer hat einen Radius von 5 cm. Mit zunehmendem Radius wird die PDMS-Schicht immer dünner. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender durchschnittlicher Schichtdicke.

5.8 Quarzmikrobalance

Mittels der Ellipsometrie und der Neutronen-Reflektometrie hat sich heraus gestellt, dass die Schichtdicke der PDMS-Schichten bei der Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft abnimmt. Es stellte sich nun die Frage, ob das auf einen Masseverlust und/oder eine Erhöhung der Dichte des modifizierten Materials gegenüber dem Ausgangsmaterial zurückzuführen ist. Dies kann mit Hilfe einer Quarzmikrobalance untersucht werden. Im Folgenden sollen deshalb kurz die theoretischen Aspekte der Quarzmikrobalance erläutert werden, bevor eine Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse folgt.

5.8.1 Theorie und Methodik

Bei mechanischen Beanspruchungen bestimmter Klassen von Ionenkristallen treten Polarisierungen auf, die durch Verschiebung der Ladungsschwerpunkte im Kristallverbund verursacht werden. Massensensitive Sensoren nutzen diese Oberflächenpotentiale an den Grenzflächen von Festkörpern als sensorisches Prinzip, d.h. die Umwandlung von elektrischen Impulsen in mechanische Deformationen.¹⁸⁷ Der Zusammenhang zwischen der Polarisation P und der mechanischen Spannung σ lässt sich durch

$$P = d \cdot \sigma \qquad \text{Gleichung 5.35}$$

- P : Polarisation $/(C/m^2)$
- d : Piezomodul $/(C/N)$
- σ : mechanische Spannung $/(N/m^2)$

ausdrücken. Das Piezomodul d ist dabei eine charakteristische Stoffkenngröße. Dies ist die einfachste Beschreibung des „piezoelektrischen Effekts“.¹⁸⁸ Er tritt bei allen

Kristallen ohne Symmetriezentrum im Kristallgitter auf und wurde 1880 von Pierre und Jaques Curie entdeckt. Als piezoelektrisches Material hat vor allem der Quarz wegen seiner großen Frequenzkonstanz ($\Delta f / f = 10^{-8}$) Bedeutung.

Die massensensitiven Sensoren können hinsichtlich der Ausbreitung akustischer Wellen im Medium grundsätzlich in zwei verschiedene Klassen unterteilt werden, zum einen für Oberflächenwellen (engl. *surface acoustic waves*, SAW) und zum anderen für akustische Volumenwellen (engl. *bulk acoustic waves*, BAW).^{189,190} Die Quarzmikrobalance (QMB)

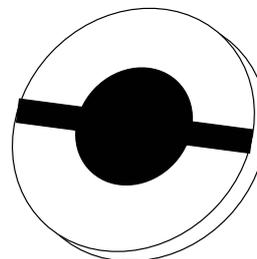


Abbildung 5.38 : Quarzscheibe mit aufgedampften Elektroden

gehört zu der Klasse der Volumenwellen-Sensoren (Abbildung 5.38), die Wellenausbreitung erfolgt innerhalb des piezoelektrischen Materials. Sie besteht aus einer Quarzscheibe mit beidseitig aufgedampften Elektroden. Beim Anlegen einer Wechselspannung werden Dickenschwingungen erzeugt (umgekehrter piezoelektrischer Effekt). Masseanlagerungen an den Elektroden erzeugen eine Verschiebung der Resonanzfrequenz, was als sensorischer Effekt genutzt wird.

Der Einfluss von Masseanlagerungen an Quarzsensoren wurde 1959 von Sauerbrey theoretisch beschrieben.¹⁹¹ Danach ist die Änderung der Masse m_f des aufgetragenen Fremdmaterials direkt proportional mit der Änderung der Frequenz Δf_q :

$$\Delta f_q = - \frac{f_q^2}{\rho_q \cdot N \cdot A} m_f ,$$

Gleichung 5.36

- f_q : Resonanzfrequenz des Quarzkristalls /Hz
- ρ_q : Dichte des Quarzkristalls = 2.648 g/cm³
- N : Frequenzkonstante = 1670 Hz
- A : Fläche des aufgetragenen Fremdmaterials /cm²
- m_f : Masse des aufgetragenen Fremdmaterials /g

N ist eine Frequenzkonstante des Quarzkristalls, die vom Schnittwinkel der Quarzscheibe aus dem Einkristall abhängig ist (1670 kHz mm). Die Empfindlichkeit des Schwingquarzes ist somit quadratisch abhängig von der Anregungsfrequenz. Aus der Gleichung geht außerdem hervor, dass eine Massebeladung von beispielsweise 18 ng auf 1 cm² Elektrodenfläche eines 5 MHz Schwingquarzes eine

Frequenzänderung von 1 Hz hervorruft. Wenn die gesamte Elektrodenfläche von dem Fremdmaterial bedeckt ist, so ist die Änderung der Frequenz der Massedichte des Fremdmaterials M_f direkt proportional und Gleichung schreibt sich als:

$$\Delta f_q = -\frac{f_q^2}{\rho_q \cdot N} M_f. \quad \text{Gleichung 5.37}$$

M_f : Massedichte des aufgetragenen Fremdmaterials /(g/m²)

Die Massedichte kann wiederum aus der Schichtdicke d_f des Fremdmaterials und der Dichte ρ_f des Fremdmaterials über folgende Gleichung berechnet werden:

$$M_f = d_f \rho_f \quad \text{Gleichung 5.38}$$

d_f : Schichtdicke des aufgetragenen Fremdmaterials /cm

ρ_f : Dichte des aufgetragenen Fremdmaterials /(g/cm³)

5.8.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Bestimmung der Änderung der Masse der PDMS-Schichten mit der Bestrahlung wurden zahlreiche mit Silber beschichtete Quarzkristalle mittels Spincoaten von 2 bzw. 2.4 Gew.-%igen Polymer-Lösungen mit PDMS beschichtet und anschließend 5 min bei 100°C getrocknet. Über die Differenz der Resonanzfrequenzen vor dem Spincoaten und nach dem Trocknen konnte die Massedichte an aufgetragtem Polymer ermittelt werden. Mittels der Dichte, die etwa 0.5 g/cm³ beträgt, konnte die Schichtdicke berechnet werden. Diese jeweils zwischen 450 und 800 nm. Der Quarzkristall wurde dann im Abstand von 5 mm unter der Lampe positioniert und alle 10 Sekunden wurde die Resonanzfrequenz dokumentiert (Intensität 16.6 mW/cm²). Daraus konnten die Differenzen zur Resonanzfrequenz zum Zeitpunkt t = 0 errechnet werden, was wiederum die Ermittlung der Massedichtezunahme bzw. -abnahme ermöglichte. Die exakte Bestimmung der Massezunahme bzw. -abnahme hätte im Vorfeld eine Kalibrierung erfordert, da die genaue Dichte des aufgetragenen Materials bzw. die exakte Fläche der Silberelektrode nicht bekannt ist. Die Aussagen über die Massedichtezunahme bzw. -abnahme sind allerdings aussagekräftig genug, um sie im Kontext der zuvor erhaltenen Ergebnisse zu interpretieren.

Vor der Durchführung der eigentlichen Experimente wurde eine Blindprobe vermessen. Der mit einer Silber-Elektrode bedampfte Quarzkristall wird ohne weitere Beschichtungen mit der Excimer-Lampe in Luft bestrahlt und die Resonanzfrequenz des Kristalls aufgezeichnet. Die Ergebnisse zeigen eine Massedichtezunahme von 0.38 µg/cm² innerhalb der ersten 2 min. Nach 5 min sind insgesamt 3.1 µg/cm² an Massedichte dazu gewonnen worden. Diese Massedichtezunahme begründet sich vermutlich in der Oxidation der Silber-Elektroden, die gegenüber der Strahlung in Luft nicht inert sind (eine leichte Verfärbung des beschichteten Quarzkristalls war während der Bestrahlung zu beobachten). Die Zunahme der Massedichte ist somit auf 19 nmol Sauerstoff-Atome/cm² zurückzuführen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch die Wärmeentwicklung in 5 mm Abstand zur Excimer-Lampe einen Einfluss auf die Resonanzeigenschaften des Quarzkristalls hat. Pro Kelvin Temperaturerhöhung erhöht sich die Frequenz um 1 Hz. Die Temperatur in 5 mm Abstand zur Lampe beträgt etwa 45 – 50°C. Dieser Effekt ist gegenläufig zur Zunahme der Massedichte durch Oxidation. Allerdings können die Ergebnisse der Blindprobe nicht ohne weiteres auf die mit PDMS beschichteten Quarzkristalle übertragen werden. Nach dem Beschichten liegt die Silber-Elektrode nicht mehr frei und ist somit der VUV-Strahlung in Kombination mit Luft nicht mehr direkt ausgesetzt. Mit Fortdauer der Bestrahlung wird die homogene Polymerschicht jedoch „aufgebrochen“, aus organischem PDMS wird anorganisches Siliziumoxid gebildet. Diese Schicht ist porös und somit werden die Silber-Elektrode und der Quarzkristall für VUV-Strahlung und reaktive Partikel aus der Luft zugänglich. Eine quantitative Aussage über die erhaltene Zunahme der Massedichte wäre deshalb auch nach einer Korrektur auf den unbeschichteten Quarzkristall nicht möglich. Aus diesem Grund wurde auf eine Korrektur verzichtet.

In Abbildung 5.39 ist die Zunahme der Massedichte für verschiedene Experimente innerhalb der ersten 5 min wiedergegeben. Die Proben unterscheiden sich in der Schichtdicke des PDMS (0 - 780 nm), sowie in der Dauer der Trocknung bei 100°C nach dem Spincoaten. Sofern nicht anders vermerkt (ohne Trocknung bzw. 5 h Trocknung) wurden die Proben 5 min bei 100°C getrocknet (vgl. Kapitel 8 Experimenteller Teil). Innerhalb der ersten 10 Sekunden ist keine Änderung der Massedichte zu beobachten oder sie hat einen negativen Verlauf. Nach 20 Sekunden hat sich dieser bereits wieder egalisiert und es sind nur noch positive Änderungen der Massedichte zu verzeichnen. Der anfängliche Verlust an

Massedichte ist vermutlich auf den Abtrag von adsorbierten Partikeln aus der Luft zurückzuführen.

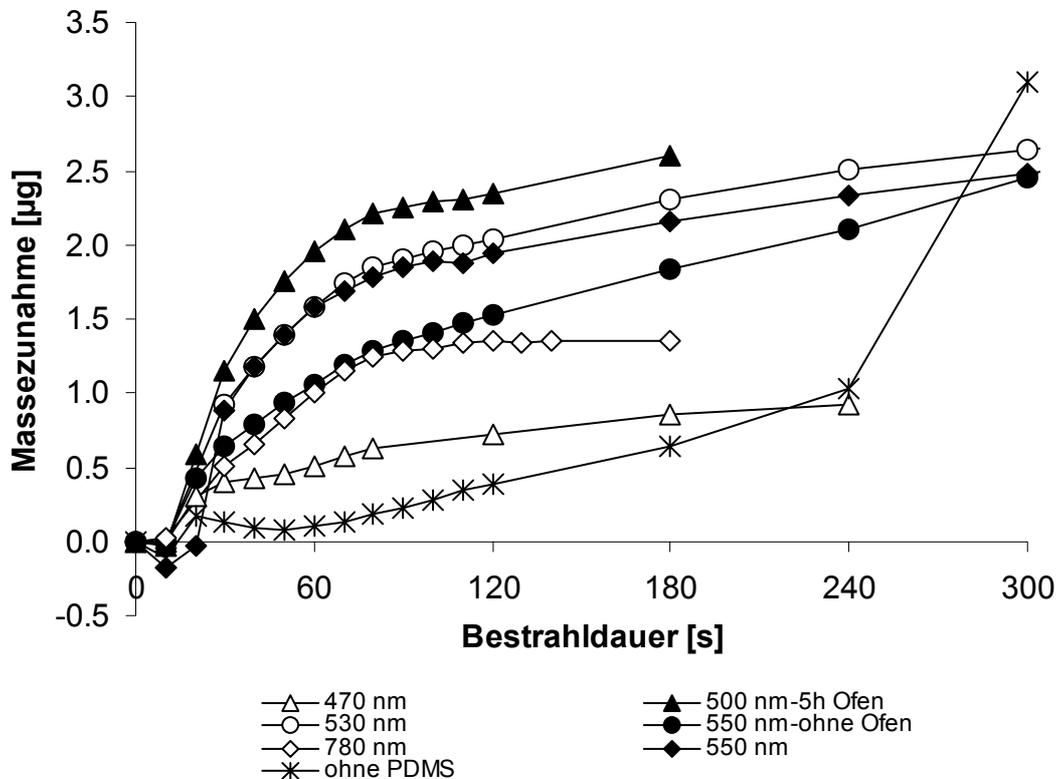


Abbildung 5.39 : Massezunahme an verschiedentlich beschichteten Quarzkristallen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei 16.6 mW/cm².

Der weitere Kurvenverlauf ist durchweg positiv, wobei die Steigung immer geringer wird, bis sich die Massezunahme asymptotisch einem Grenzwert zu nähern scheint. Die Zunahme der Massedichte der beschichteten Proben ist bis 3 min größer als die der Blindprobe (ohne PDMS). Innerhalb der beschichteten Proben ist kein Zusammenhang zwischen der Zunahme der Massedichte und der Schichtdicke bzw. der ursprünglichen Massebeladung festzustellen. Für die Zunahme der Massedichte innerhalb der ersten 3 - 5 Minuten ist somit kein Zusammenhang mit der Schichtdicke anzunehmen. Berücksichtigt man die unterschiedliche Vorbehandlung der beschichteten Quarzkristalle hinsichtlich ihrer Trocknung bei 100°C (ohne, 5 min bzw. 5 h Trocknung), so lässt sich ein eindeutiger Trend feststellen. Die Probe, die ohne Trocknung im Ofen bestrahlt wurde, weist die niedrigste Zunahme der Massedichte auf. Die Probe, die etwa 5 h im Ofen getrocknet wurde, hat die höchste Zunahme der Massedichte. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei der

Bestrahlung und der dabei gebildeten Wärmeentwicklung restliche Lösemittel-Moleküle aus der Polymer-Schicht verdampfen. Dieser Verlust verringert die gesamte Zunahme der Massedichte, die durch die Oxidation der Oberfläche (Umwandlung von PDMS in Siliziumoxid) bedingt ist.

Über alle Experimente gemittelt beträgt die Zunahme der Massedichte nach 3 Minuten etwa 1.85 µg/cm². Bei einer durchschnittlichen Beladung mit 24.07 µg Polymer/cm² entfallen 9.74 µg/cm² auf die Methylgruppen, wenn nur die Wiederholungseinheit -(Si(CH₃)₂-O)- des PDMS betrachtet wird. Diese 9.74 µg „Methylgruppen“/cm² entsprechen 0.65 µmol Methylgruppen/cm². Wird davon ausgegangen, dass jede Methylgruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt wurde (Oxidation von PDMS zu Siliziumoxid), so errechnet sich für diese 0.65 µmol Sauerstoffatome/cm² eine Massedichte von 10.36 µg/cm². Ein möglicher Masseverlust durch die Kondensation von benachbarten OH-Gruppen sei hier vernachlässigt. Die Differenz zu den Methylgruppen beträgt 0.62 µg/cm². Die Zunahme der Massedichte betrug nach 3 min aber bereits 1.85 µg/cm². Dies bedeutet, dass außer durch den Ersatz von Methylgruppen durch Sauerstoffatome noch anderweitig Masse hinzugewonnen wurde (1.23 µg/cm²). Dieser Zugewinn an Masse könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch die UV-Strahlung auch Si-O-Bindungen gebrochen werden. Dieser Bindungsbruch führt dazu, dass neue Sauerstoffatome an das Silizium anbinden können. Eine zweite Erklärung für den überdurchschnittlichen Massezuwachs nach 3 min könnte die gebildete poröse Siliziumoxidschicht sein. Sie ermöglicht die Diffusion von reaktiven Gasparkeln, die zu einer Oxidation der Silberelektrode führen. Eine dritte Möglichkeit bildet die Kondensation von Wasser auf der Oberfläche während der Bestrahlung, die ebenfalls zu einem Massezuwachs führt.

5.9 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Aussagen über die Konstitution der modifizierten Polymer-Schicht können mit Hilfe des Querschnittsprofils der bestrahlten PDMS-Schichten getroffen werden. Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen wurden in der vorliegenden Arbeit als Analysemethoden des Querschnittsprofils herangezogen. Die Methode bildet eine sinnvolle Ergänzung zur Neutronen-Reflektometrie und Ellipsometrie. Im Folgenden

soll kurz auf die theoretischen Aspekte eingegangen werden, bevor die Ergebnisse dargestellt werden.

5.9.1 Theorie und Methodik

Die Grundzüge des Elektronenmikroskops^{192,193} wurden 1931 von E. Ruska entwickelt. 1933 hatte er das erste Elektronenmikroskop entwickelt, das eine stärkere Vergrößerung als ein Lichtmikroskop aufwies, und bereits 1938 wurde ein Gerät mit 300 000-facher Vergrößerung konstruiert. 1986 erhielt Ernst Ruska den Nobel-Preis für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie.¹⁹⁴

Die Auflösung eines Lichtmikroskops ist nach Abbe durch die Wellenlänge λ des verwendeten Lichts begrenzt. Mit sichtbarem Licht ($\lambda \approx 500$ nm) können im allgemeinen Punkte, deren Abstand kleiner als 500 nm ist, nicht mehr getrennt werden.

Nach de Broglie haben Teilchen ebenfalls Wellencharakter. Ihre Wellenlänge ist im relativistischen Fall (Teilchengeschwindigkeit ist nahe der Lichtgeschwindigkeit c) gegeben durch

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\sqrt{2 \cdot E \cdot E_0 \cdot \left(1 + \frac{E}{2 \cdot E_0}\right)}}, \quad \text{Gleichung 5.39}$$

- E_0 : Ruheenergie des Elektrons /eV
- E : kinetische Energie des Elektrons /eV
- λ : Wellenlänge des Elektrons /nm
- h : Planck'sches Wirkungsquantum = $6.6256 \cdot 10^{-34}$ Js
- c : Lichtgeschwindigkeit = $2.997925 \cdot 10^8$ m/s

bzw. für kleinere Geschwindigkeiten durch

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\sqrt{2 \cdot E \cdot E_0}}, \quad \text{Gleichung 5.40}$$

Bei Elektronen, die mit der Spannung U beschleunigt wurden ist die kinetische Energie E gegeben durch $E = U \cdot e$, e = Elementarladung. Daraus folgt für nicht relativistische Elektronen

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot e \cdot m \cdot U}},$$

Gleichung 5.41

- U : Beschleunigungsspannung /eV
 e : Elementarladung = $1.6012 \cdot 10^{-19}$ C
 m : Masse des Elektrons = $9.109534 \cdot 10^{-31}$ kg

d.h., Elektronen, die durch eine Spannung von 100 kV beschleunigt wurden, haben eine Wellenlänge von $\lambda = 0.0037$ nm. Diese ist $\sim 10^5$ mal kleiner als die Wellenlänge von sichtbarem Licht.

Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 5.40 schematisch dargestellt.

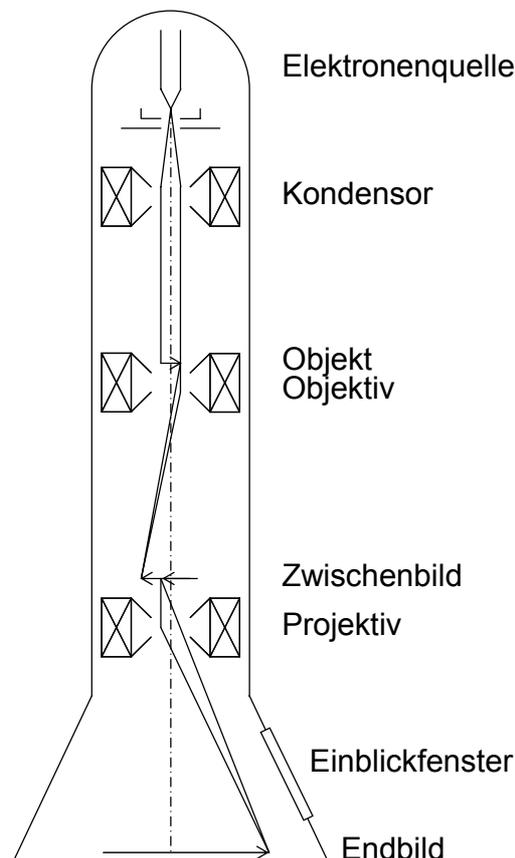


Abbildung 5.40 : Stark vereinfachter Aufbau eines Elektronenmikroskops mit magnetischen Linsen (Kondensator).

In einer Hochvakuumapparatur befindet sich als Strahlquelle eine Glühkathode (z.B. Wolfram-Haarnadelkathode, Lanthan-Hexaboridkathode, Feldemissionskathode). Von ihr aus werden die Elektronen über so genannte Kondensorenlinsen

(Elektronenlinsen, die über Magnetfelder die Bahn der Elektronen umlenken) auf die Probe geleitet werden. Das nachgeschaltete Objektiv entwirft ein vergrößertes Zwischenbild, das gegebenenfalls durch weitere Zwischenlinsen mehrstufig vergrößert wird. Ein Projektiv vergrößert das Zwischenbild nochmals bevor es auf einen Leuchtschirm bzw. eine Detektorplatte abgebildet wird. Von der Detektorplatte, die ähnlich einer Kathode einer Fernsehkamera funktioniert, kann das Signal elektronisch weiter verarbeitet werden. Durch Veränderung der Brennweite des Projektivs wird nicht das reelle Bild sondern das Beugungsbild abgebildet, was besonders für die Bestimmung von Kristallgittern eingesetzt wird.

5.9.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.41 ist der Querschnitt einer bestrahlten PDMS-Schicht auf einem Silizium-Wafer dargestellt. Die gesamte Schichtdicke des nach Bestrahlung resultierenden amorphen Siliziumoxid beträgt 192 ± 3 nm. Das Verhältnis von Silizium zu Sauerstoff innerhalb dieser Schicht wurde mittels der energiedispersiven Röntgenstrahlspektroskopie (EDS) gemessen und beträgt 1.94 zu 1. Die SiO₂-Schicht, die vom Silizium-Wafer herrührt ist sehr gut erkennbar.

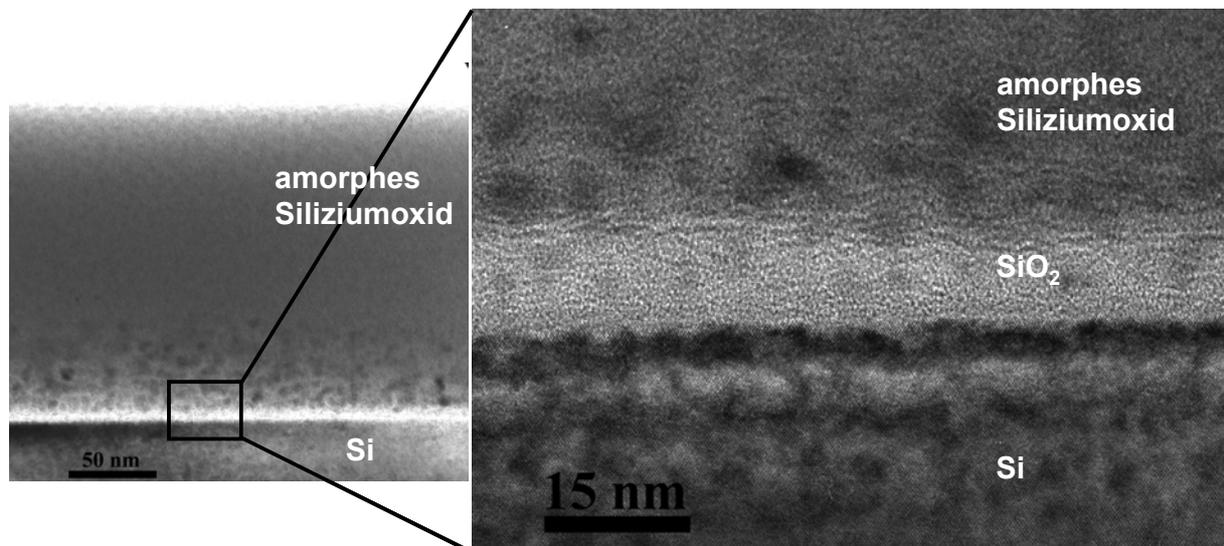


Abbildung 5.41 : TEM-Querschnittsaufnahme einer bestrahlten PDMS-Schicht auf einem Silizium-Wafer.

5.10 Rasterkraftmikroskopie

Mittels der Rasterkraftmikroskopie können Aussagen über topographische, chemische und physikalische Eigenschaften von isolierenden Oberflächen mit einer Auflösung bis in den Nanometer- und Ångström-Bereich gewonnen werden. Mit ihrer Hilfe sollen diese Eigenschaften an den bestrahlten und unbestrahlten PDMS-Oberflächen untersucht werden. Aufgrund der Oxidation des organischen PDMS zum anorganischen Siliziumoxid wird zumindest eine deutliche Änderung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften erwartet. Es folgt erst eine kurze Einführung in die Theorie der Rasterkraftmikroskopie, anschließend werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

5.10.1 Theorie und Methodik

Seit der Erfindung des Rasterkraftmikroskopes (engl. *scanning force microscope*, SFM bzw. *atomic force microscope*, AFM) von Binnig, Quate und Gerber im Jahre 1986 hat sich die Kraftmikroskopie zu einer Routinetechnik der Oberflächenabbildung entwickelt.¹⁹⁵⁻¹⁹⁸ Es besitzt die Fähigkeit, auch isolierende Oberflächen mit einer Auflösung bis in den Nanometer- und Ångström-Bereich abzubilden.

Abbildung 5.42 zeigt ein Schema eines Rasterkraftmikroskopes. Die Sonde des AFMs ist eine feine Spitze (engl. "tip") aus Silizium oder Siliziumnitrid (Si₃N₄), die an einer Blattfeder (engl. "cantilever") befestigt ist. Die Auslenkung des Cantilevers wird erfasst, indem ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert und der reflektierte Strahl über einen Spiegel auf eine geteilte Photodiode geführt wird. Ändert sich die Auslenkung des Cantilevers, wandert auch der Laserstrahl auf der Photodiode und verändert das Differenzsignal. Als Ergebnis einer AFM-Messung erhält man eine dreidimensionale Darstellung, deren einzelne Koordinaten aus unterschiedlichen Signalen berechnet werden. Der Tip wird mit Hilfe der piezoelektrischen Stellelemente in einer Rasterbewegung über die Probenoberfläche gefahren. Mit Standards oder optischen Methoden können Rasterbewegungen der Stellelemente kalibriert und die angelegten Piezospansungen in Ortskoordinaten umgerechnet werden. Diese Ortskoordinaten sind die x- und y-Koordinaten der AFM-Darstellung. Als z-Koordinate werden verschiedene Signale verwendet.

Dementsprechend unterscheidet man zwischen unterschiedlichen Modi, die jeweils verschiedenen Kontrastmechanismen entsprechen: contact mode, non-contact mode und tapping mode. In dieser Arbeit wurden alle Messungen im „tapping mode“ durchgeführt. Hierbei wird der Cantilever aktiv zu Oszillationen angeregt und Änderungen des Oszillationsverhaltens für das z-Signal verwendet. Dabei wird die oszillierende Sondenspitze der Probe so weit genähert, bis sie die Oberfläche zeitweise berührt. Es können Informationen über das Höhenprofil der Probe sowie bei Aufnahme der Phase der Oszillation des Cantilevers Informationen über die Unterschiede in der Zusammensetzung, der Adhäsion, und der Viskoelastizität der Probenoberfläche gewonnen werden (Abbildung 5.42).

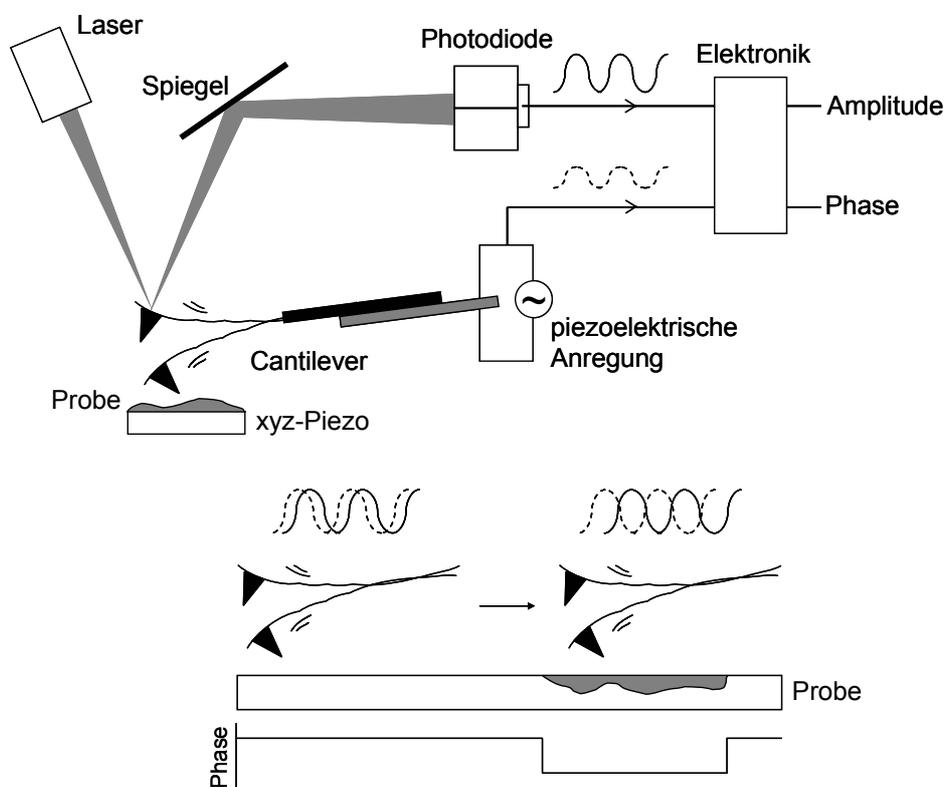


Abbildung 5.42 : Schematisches Modell des Rasterkraftmikroskops. Der Cantilever wird über eine piezoelektrische Anregung in Resonanzschwingung gebracht. Die resultierende Amplitude (durchgezogene Welle) wird von einer Photodiode detektiert und gibt die Topographie der Probe wieder. Bei gleichzeitiger Detektion der Schwingung des Cantilevers und der Schwingung des Piezos (gestrichelte Welle) kann die Phasenverschiebung dieser beiden Schwingungen wiedergegeben werden.

5.10.2 Ergebnisse und Diskussion

Um die topographischen Unterschiede und die Phasenverschiebung zwischen bestrahltem und unbestrahltem PDMS direkt zu detektieren, wurden die Proben vor der Bestrahlung mit einem TEM-Grid (Steg 5 μm , Loch 7.5 μm) abgedeckt. Nach Bestrahlung (5 und 60 min bei mW/cm^2) wurden die TEM-Grids entfernt.

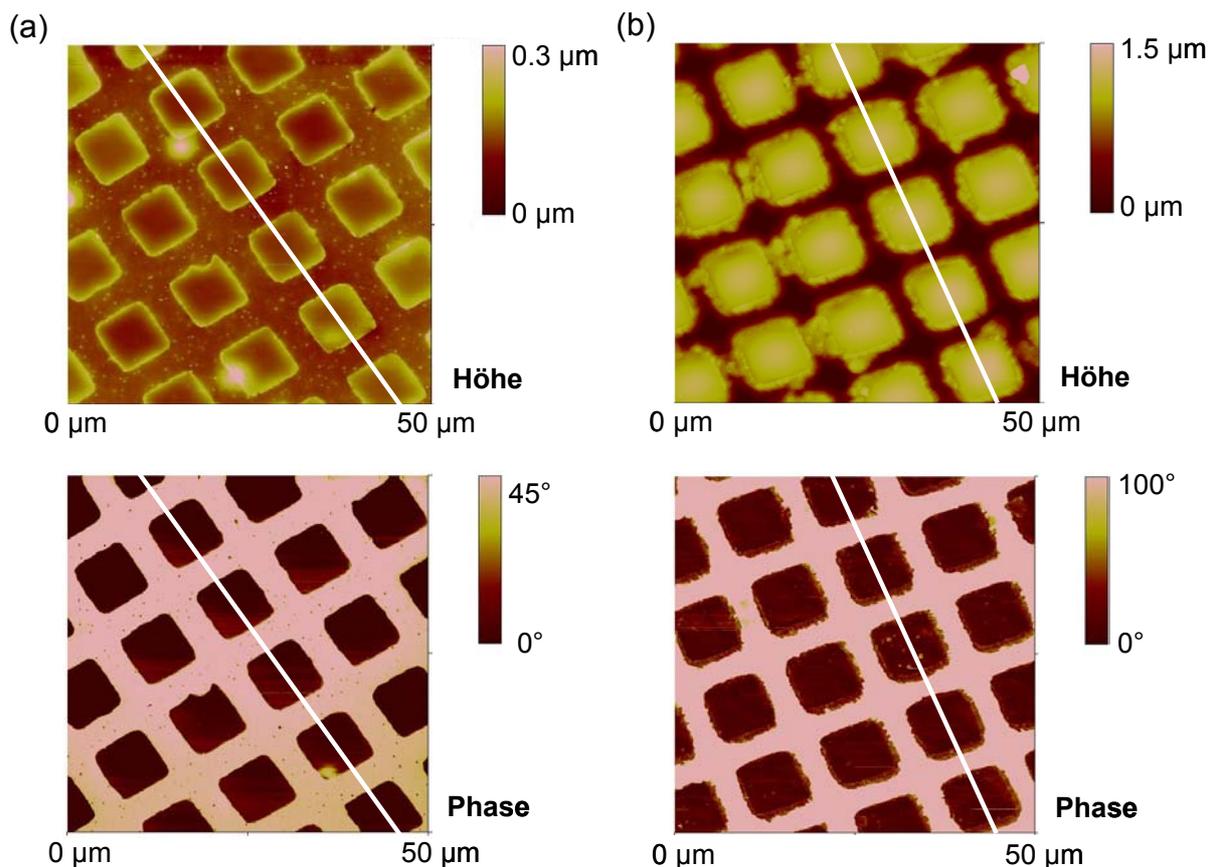


Abbildung 5.43 : Höhenprofil und Phasenbild von durch ein TEM-Grid bestrahlten PDMS-Oberflächen: (a) 5 min, (b) 60 min bei $16,6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Die weißen Balken geben den Verlauf der Sektionsanalyse in Abbildung 5.44 wieder.

Abbildung 5.43 zeigt eindrucksvoll die gute Qualität der Strukturierung bis in den Mikrometer-Bereich. Der TEM-Grid wurde exakt auf das Polymer abgebildet, was sich besonders gut in den Phasenbildern erkennen lässt. Die Phasendifferenz zwischen bestrahlten und unbestrahlten Bereichen ist deutlich ausgeprägt und steigt mit längerer Bestrahlungsdauer. Das Phasenbild weist vor allem bei niedrigerer Bestrahlungsdauer eine sehr gute Kantenschärfe auf.

Eine Sektionsanalyse zeigt die genaue Abbildung des TEM-Grids auf die Polymeroberfläche noch besser auf, und sie eröffnet noch zusätzliche Einblicke, vor allem in das Höhenprofil der bestrahlten Proben (Abbildung 5.44).

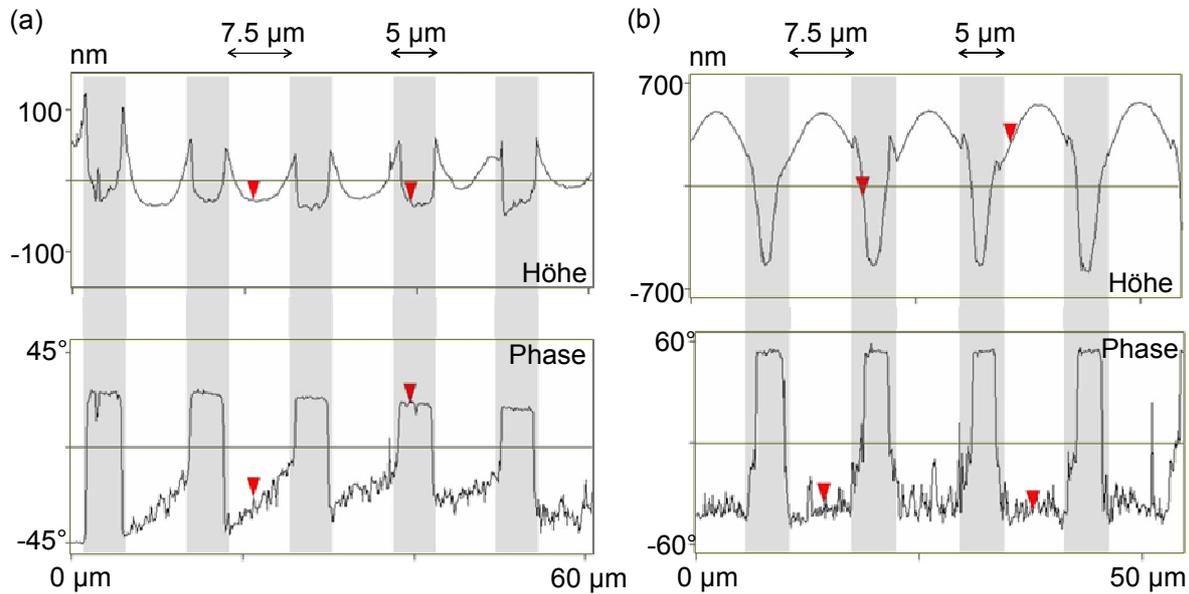


Abbildung 5.44 : Sektionsanalyse der aus Abbildung 5.43 bestrahlten PDMS-Oberflächen: (a) 5 min, (b) 60 min bei 16.6 mJ/cm². Die grau hinterlegten Balken geben die Lage des Steges des TEM-Grids wieder.

So sind in den Randbereichen der Stege des TEM-Grids nach Ablösen desselben Aufwürfe von bis zu 150 nm Höhe zu beobachten. Papadimitrakopoulos et al. haben solche Aufwürfe nach der Bestrahlung von PDMS mit einer Niederdruck-Quarz-Quecksilber-Lampe (185 und 254 nm) durch einen TEM-Grid ebenfalls beobachtet.¹⁹⁹ Sie führten dies auf kapillaren Fluss von polymerem Material und partielles Entfernen von demselben beim Abheben des TEM-Grids zurück. Im gegenwärtigen Fall ist der kapillare Fluss von Polymer eher unwahrscheinlich, da es sich hier um eine komplett vernetzte Polymerschicht handelt. Während der Bestrahlung ereignen sich Bindungsbrüche im Polymergefüge, so dass beim Abheben des TEM-Grids durchaus Material mit angehoben bzw. abgehoben werden könnte.

Im Höhenprofil an der äußeren Kante des TEM-Grids war ein Rückgang der Schichtdicke mit der Bestrahlung zu beobachten, der im Konsens mit der Ellipsometrie (Kapitel 5.6) und der Neutronen-Reflektometrie (Kapitel 5.7) steht. Entgegengesetzt dazu zeigt das Höhenprofil in der Mitte des TEM-Grids (Abbildung

5.45), dass die unbestrahlten Bereiche eine geringere Höhe aufweisen, als die bestrahlten. Dieser gegenläufige Effekt könnte auf das TEM-Grid zurückzuführen sein. Über die Kanten der Stege des TEM-Grids wurde die reaktive Strahlung der Excimer-Lampe unter die Stege fokussiert, so dass dort Materialabtrag bzw. -umwandlung stattfinden konnte. Es wäre zu erwarten gewesen, dass nach der Bestrahlung die von der Maske bedeckten und nicht bedeckten Bereiche die gleiche Phase aufweisen. Stattdessen war eine deutliche Phasendifferenz detektierbar. Der Mechanismus des Materialabtrags wäre demnach ein völlig anderer als der der Oberflächenoxidation und der daraus resultierende Materialverlust. Durch die Strahlung brechen die kovalenten Bindungen, die Bruchstücke gehen in den gasförmigen Zustand über. Eine andere Möglichkeit wäre, dass sich das modifizierte Material durch die beengten Verhältnisse zwischen den Stegen des TEM-Grids aufwölbte. Das Siliziumoxid ist wesentlich härter als das weiche PDMS und gerät zwischen den Stegen unter Spannung. Als dritte denkbare Option könnte beim Ablösen des TEM-Grids nach der Bestrahlung nicht nur das polymere Material in den Randbereichen der Stege mit angehoben worden sein, sondern auch das Siliziumoxid. Hierfür wäre eine sehr kompakte und stabile Siliziumschicht notwendig gewesen. Weitere Untersuchungen mit Variation der Parameter Bestrahlungsdauer, Bestrahlungsintensität oder Größe des TEM-Grids könnten darüber Aufschluss geben.

Die kraftmikroskopischen Aufnahmen haben gezeigt, dass eine Strukturierung der PDMS-Oberflächen unter Verwendung einer Maske bis in den Mikrometer-Bereich bei relativ kurzer Bestrahlungsdauer möglich ist. Störungen bei längeren Bestrahlungsdauern können nicht zugeordnet werden.

5.11 Drucktests bei AGFA-Gevaert NV

Ziel dieser Arbeit war es, die PDMS-Oberfläche mit Hilfe von UV-Licht in der Weise zu modifizieren, dass sie sich für die entwicklungsfreie Computer-to-Plate Driographie eignet. In der Einleitung sind bereits die Vorteile der Driographie geschildert worden. Aufgrund der Verwendung von Wasserlosfarben auf Silikon-Basis gibt es keine Feuchtmittel-Emissionen und die Druckfarben schlagen schneller weg. Der Druckprozess soll nun durch Einsparen von Prozessschritten noch effizienter gemacht werden. Der Entwicklungsschritt soll wegfallen, an seine Stelle

tritt die entwicklungsfreie Computer-to-Plate Driographie. Die Vorteile liegen auf der Hand, es werden nicht nur Materialkosten und deren anschließende Entsorgung (Entwickler) gespart, sondern auch erheblich viel Zeit durch weniger Prozessschritte. Die Bildgebung resultiert aus einer Entmischung der Farbemulsion auf den bebilderten Bereichen in ihre Farbbestandteile und das Silikonöl.

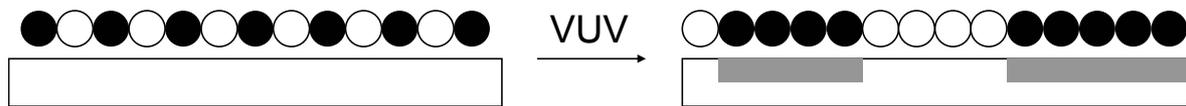


Abbildung 5.45 : Entmischung der Farbemulsion in ihre Farbbestandteile ● und Silikonöl ○ aufgrund der unterschiedlichen Benetzbarkeit der Oberfläche

Das Druckbild wird somit nicht über eine Höhen- und Tiefenstrukturierung erreicht, sondern nur über das unterschiedliche Benetzungsverhalten der bebilderten und nicht bebilderten Bereiche der Druckplatte.

Es war daher erstrebenswert, die PDMS-Oberfläche so zu modifizieren, dass eine Höhen- und Tiefenstrukturierung vermieden wurde. Die Bestrahlungen mit dem Nd:YAG-Laser (266 nm) und dem KrF*-Laser (248 nm) war daher wegen der Tiefenstrukturierung durch Ablation von polymerem Material und der Ablagerung von Ablationsprodukten um den Ablationskrater herum nicht für die Computer-to-Plate Driographie geeignet. Nachfolgend sind die Druckergebnisse, die mit der Xe₂*-Excimer-Lampe erhalten wurden, beschrieben. Bei der Bestrahlung von PDMS mit der Xe₂*-Excimer-Lampe wird das hydrophobe PDMS zu hydrophilem Siliziumoxid oxidiert. Zuzufolge des unterschiedlichen Benetzungsverhaltens kann sich die Farbemulsion auf den belichteten Bereichen entmischen, wobei die Farbbestandteile auf den belichteten Bereichen haften bleiben und für das Druckbild zur Verfügung stehen.

In Abbildung 5.46 sind die Druckergebnisse in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und der Bestrahlstärke dargestellt. Die Drucktest wurden von AGFA-Gevaert NV in Mortsel, Belgien, durchgeführt.

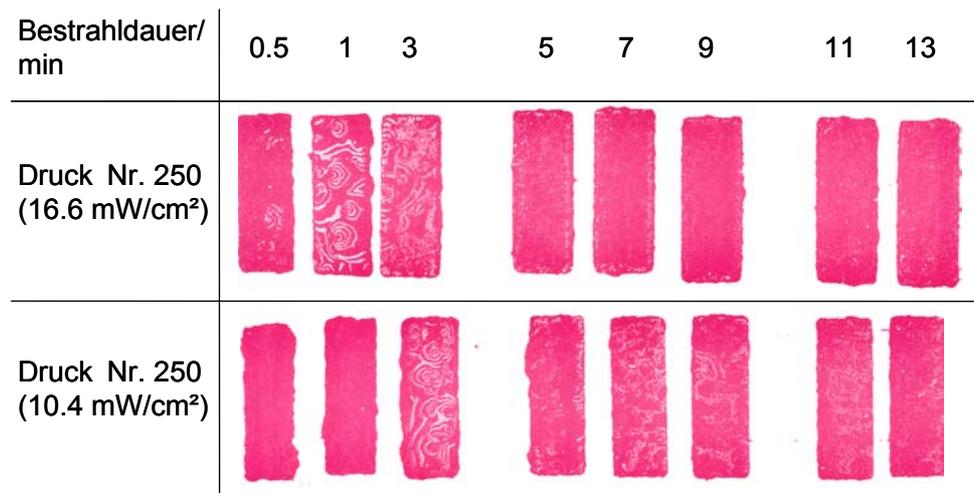


Abbildung 5.46 : Druckergebnisse von Drucktests mit bebilderten PDMS-Druckplatten bei verschiedenen Bestrahlungsdauern und Bestrahlungsstärken (Lagerzeit < 1 Woche). Es ist der 250. Druck dargestellt. Die Druckplatte wurde durch eine Maske bestrahlt, deren Lochgröße 1.5 x 4 cm² betrug.

Die Lagerzeit zwischen Bebilderung und Druck betrug etwa 1 Woche. Es ist zu erkennen, dass die geringste Bestrahlungsdauer bei der geringeren Bestrahlungsstärke die besten Druckergebnisse lieferte. Die Ursachenfindung für diesen Sachverhalt überstieg allerdings den Rahmen dieser Arbeit.

Wurde die Lagerzeit erhöht (~ 4 Monate), so ist eine deutliche Verschlechterung des Druckbildes zu beobachten (Abbildung 5.47).

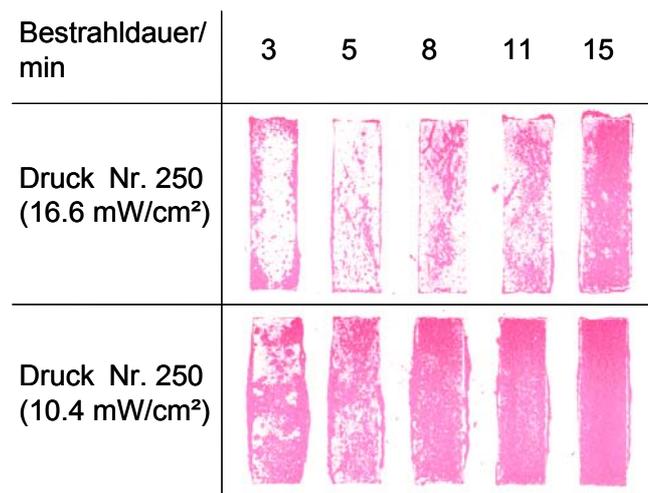


Abbildung 5.47 : Druckergebnisse von Drucktests mit bebilderten PDMS-Druckplatten bei verschiedenen Bestrahlungsdauern und Bestrahlungsstärken (Lagerzeit ~ 4 Monate). Es ist der 250. Druck dargestellt. Die Druckplatte wurde durch eine Maske bestrahlt, deren Lochgröße 1.5 x 5 cm² betrug.

Bereits in Kapitel 5.3 über die Benetzungsexperimente wurde die Rekonstruktion der Oberfläche mit der Lagerzeit diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit die Untersuchung, ob eine noch längere Lagerzeit zur völligen Auslöschung des Druckbildes führt, allerdings nicht mehr möglich. Dennoch sprechen diese Ergebnisse für sich. Die Bebilderung der PDMS-Druckplatten mit der Xe₂*-Excimer-Lampe im Rahmen der Computer-to-Plate Driographie führte prinzipiell zu einem ansprechenden Druckbild, und die beobachtete Oberflächenrekonstruktion verspricht einen möglichen wirtschaftlichen und ökologischen Nutzen.

5.12 Zusammenfassung

PDMS wurde mit einer Xe₂*-Excimer-Lampe (172 nm) in Luft bestrahlt. Während der Bestrahlung werden durch Absorptionsprozesse in Luft aktive Sauerstoffmoleküle und -atome und Ozon gebildet. Diese aktiven Teilchen führen in Kombination mit der Strahlung selbst zu einer Oxidation der Polymeroberfläche zu Siliziumoxid. Benetzungsexperimente an Wasser zeigten, dass bereits nach 1 – 2 min Bestrahlung komplette Benetzung erreicht ist. Dies ist auf den Austausch von Methyl-Gruppen durch OH-Gruppen zurückzuführen. Mit längeren Bestrahlungsdauern werden neue Si-O-Si-Bindungen durch Kondensation der OH-Gruppen gebildet.

Mittels IR-Spektroskopie, XPS, Ellipsometrie und Neutronen-Reflektometrie konnte die Bildung von Siliziumoxid nachgewiesen werden. Das Verhältnis O/Si erreicht dabei annähernd den Wert 2.

Mit Hilfe der Quarzmikrobalance konnte ein Massezuwachs während der Bestrahlung detektiert werden. Dieser ist nicht auf den alleinigen Austausch von Methyl-Gruppen durch OH-Gruppen und deren anschließende Kondensation zurückzuführen. Durch die UV-Strahlung werden auch Si-O-Bindungen gebrochen, so dass neue Sauerstoffatome an das Silizium anbinden können. Der Massezuwachs könnte auch auf die Kondensation von Wasser an der Oberfläche während der Bestrahlung zurückzuführen sein.

Mittels der Atomkraftmikroskopie konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung einer Maske eine Strukturierung mit einer Auflösung im Mikrometer-Bereich möglich ist.

Erste driographische Drucktests der bestrahlten Oberflächen haben hervorragende Ergebnisse gebracht. Die Bebilderung der PDMS-Druckplatten mit der Xe₂*-Excimer-

Lampe führte zu einem ansprechenden Druckbild, wobei eine Bestrahlungsdauer von nur 30 s bei 10.4 mW/cm² das beste Druckbild lieferte.

Die beobachtete Oberflächenrekonstruktion der bestrahlten PDMS-Schichten könnte bei einem möglichen industriellen Einsatz der Methode einen zusätzlichen wirtschaftlichen und ökologischen Nutzen bringen.

6 Mechanistische Betrachtungen

Der Mechanismus der thermischen, photothermischen und photochemischen Oxidation von PDMS zu Siliziumoxid ist in der Literatur vielfach diskutiert worden.^{88,200-206} Balykova und Rode haben in einem Übersichtsartikel sämtliche Publikationen über den Mechanismus der thermischen Oxidation von PDMS zusammengefasst.²⁰⁰ So nehmen Andrianov und Sokolov an, dass molekularer Sauerstoff das Kohlenstoffatom angreift und es zur Ausbildung eines Hydroperoxids kommt.²⁰⁷ Dieses wiederum zersetzt sich in einer schnellen Reaktion unter Bildung von Formaldehyd und einem Hydroxyradikal. Letzteres addiert sich an das Siliziumatom unter Bildung einer Silanolgruppe. Anschließend kommt es bei der Kondensation von OH-Gruppen zur Ausbildung neuer Si-O-Si-Brücken.

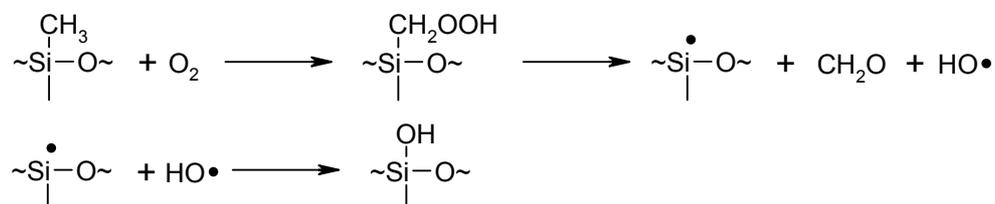


Abbildung 6.1 : Mechanismus der thermischen Oxidation von PDMS nach Andrianov und Sokolov.²⁰⁷

Ein ähnlicher Mechanismus wird von Scala vorgeschlagen, der den Prozess als eine Kettenreaktion betrachtet.^{208,209}

Es hat sich herausgestellt, dass das Ausmaß der Oxidation bis zu einer gewissen Schichttiefe ansteigt.²¹⁰ Dies wird auf die katalytische Wirkung der Oxidationsprodukte (Formaldehyd) zurückgeführt. Ist eine bestimmte Dicke bei einer bestimmten Temperatur erreicht, so ist die Oxidationsgeschwindigkeit wieder rückläufig, da Sauerstoff nur ungenügend in die tieferen Schichten diffundiert.

Kuz'minskii et al. gehen davon aus, dass die Oxidation von PDMS durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einer Methylgruppe initiiert wird.²¹¹ Das freie Methylenradikal reagiert bevorzugt mit Sauerstoff zu einem Peroxyradikal, welches anschließend einer Umlagerungsreaktion unterliegt, aus der schließlich die Ausbildung einer Silanolgruppe hervorgeht.

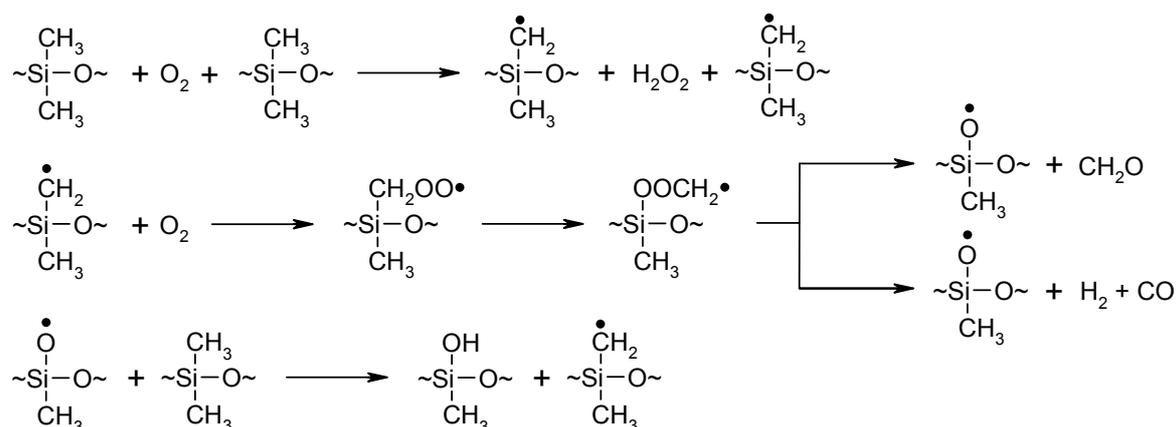


Abbildung 6.2 : Mechanismus der thermischen Oxidation von PDMS nach Kuz'minskii et al.²¹¹

Im Gegensatz zur thermischen Oxidation verläuft die Oxidation im Sauerstoff-Plasma. Eine Vielzahl von reaktiven Spezies im Plasma (O^+ , O_2^+ , O^- , O_2^- , $\text{O}(^3\text{P})$ (Triplet), $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ (Singulett)) kann für die Oxidation verantwortlich gemacht werden, wobei die hauptsächlichen Reaktionen sicher auf das $\text{O}(^3\text{P})$ und das $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ zurückzuführen sind.²⁰⁶ Anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen haben Hollahan et al. einen Mechanismus für diese Oxidation vorgeschlagen, in dem wie bei Kuz'minskii et al. als erstem Schritt die Abspaltung eines Wasserstoffatoms von einer Methylgruppe formuliert ist.²⁰⁶

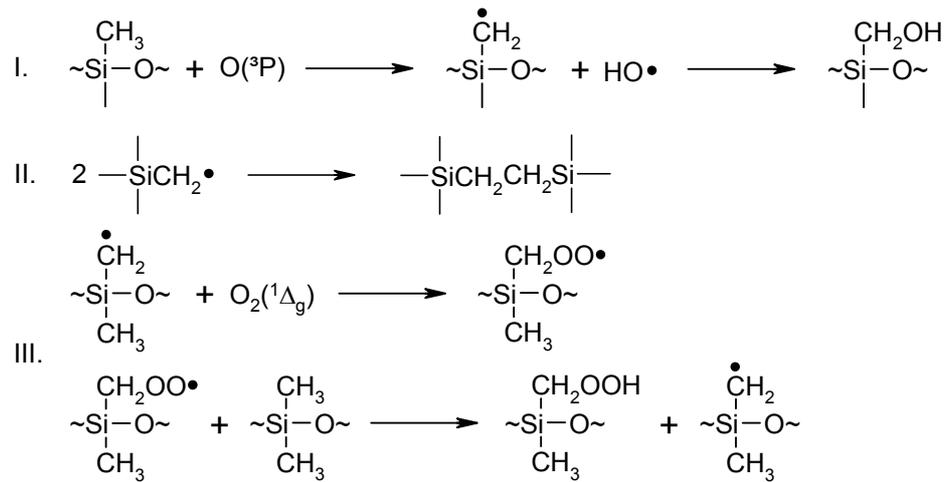


Abbildung 6.3 : Mechanismus der thermischen Oxidation von PDMS nach Hollahan et al.²⁰⁶

Das gebildete OH-Radikal kann mit dem Methylenradikal zu einer Alkoholgruppe reagieren (Abbildung 6.3 I.). Vernetzungsreaktionen verlaufen über die Kombination von Radikalen (Abbildung 6.3 II.). Eine andere Möglichkeit der Bildung von Alkoholgruppen ist der Weg über ein Peroxyradikal, das aus einem Methylenradikal und Singulett-Sauerstoff gebildet wird (Abbildung 6.3 III.). Die Abspaltung von einer Methylgruppe vom Polymergerüst unter Ausbildung einer Silanolgruppe und Formaldehyd spielt nur eine untergeordnete Rolle, vor allem konnte Formaldehyd in den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Morvan et al. haben den Mechanismus der Oxidation von PDMS mit Ozon bei 80°C untersucht und dabei folgendes Reaktionsschema aufgestellt.⁸⁸

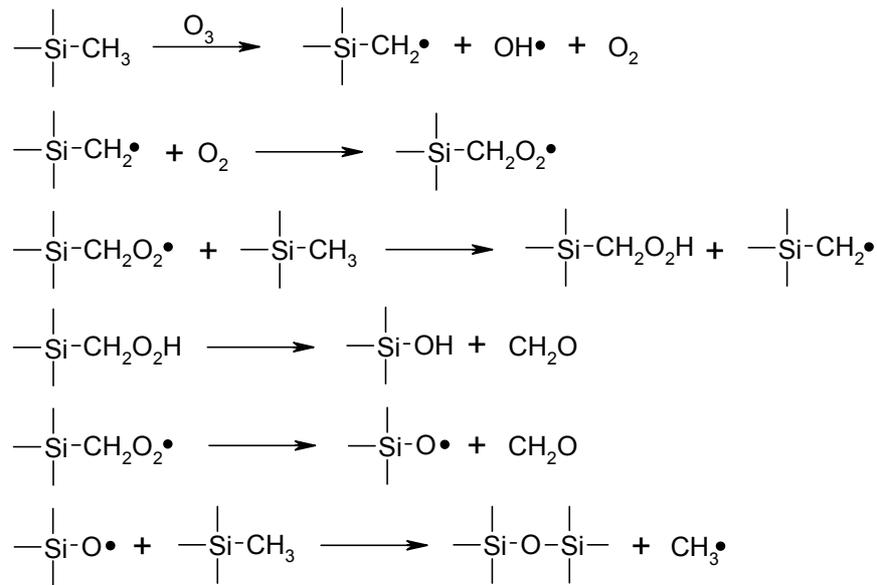


Abbildung 6.4 : Reaktionsschema der Oxidation von PDMS mit Ozon nach Morvan et al.⁸⁸

Ozon katalysiert die Kondensation der gebildeten Silanolgruppen, so dass auch dadurch neue Si-O-Si-Brücken aufgebaut werden.

Ähnlich zu den bisherigen Ausführungen ist der von Mirzadeh et al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der Oxidation von PDMS bei Bestrahlung mit einem CO₂-Laser (1043 cm⁻¹).²⁰² Die Oxidation des PDMS verläuft über einen radikalischen Mechanismus, jedoch ist der erste Schritt hier nicht die Abspaltung eines Wasserstoffatoms von einer Methylgruppe oder die Bildung eines Peroxids, sondern einen Bindungsbruch in der Hauptkette des Polymers.

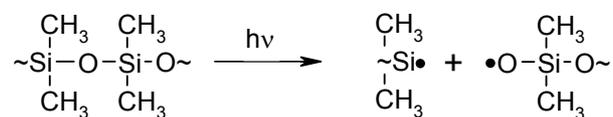


Abbildung 6.5 : Initiierungsschritt der Oxidation von PDMS mit einem CO₂-Laser.²⁰²

Die gebildeten Radikale werden auf die Methylgruppen übertragen. Anschließend erfolgt in Gegenwart von Sauerstoff die Bildung eines Hydroperoxids das wiederum zu einer Carbonylgruppe oxidiert werden kann.

6.1 Mechanistische Betrachtungen zu der Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit der Xe₂*-Excimer-Lampe (172 nm)

Sauerstoff hat bei 172 nm einen Absorptionsquerschnitt von $6 \cdot 10^{-19}$ cm². In Luft beträgt die Sauerstoffkonzentration etwa 21 %. Das bedeutet, dass in Luft nach 0.3 mm die Intensität bereits auf ein Zehntel der ursprünglichen Intensität gesunken ist. Nach 0.6 mm ist sie auf ein Hundertstel zurückgegangen.

Die Photodissoziationsprozesse, die bei der Absorption von Strahlung mit einer Wellenlänge von 172 nm in Sauerstoff ablaufen, sind im Folgenden gezeigt:



Es entsteht atomarer Sauerstoff im angeregten und im Grundzustand. Treffen nun ein Sauerstoffmolekül und ein Sauerstoffatom sowie ein beliebiger dritter Stoßpartner aufeinander, wird Ozon in einem angeregten Zustand erzeugt.^{121,122}



Das angeregte Ozon-Molekül ist sehr kurzlebig und kehrt hauptsächlich durch Quenching-Prozesse in den Grundzustand zurück.

Ozon absorbiert ebenfalls Strahlung mit einer Wellenlänge von 172 nm. Die Zerfallsprodukte bestehen aus Sauerstoffatomen (O(¹D) und O(³P)) und Sauerstoffmolekülen im angeregten und im Grundzustand.

Eliasson und Kogelschatz führten Modellrechnungen über die Absorption von Strahlung bei 172 nm in Sauerstoff durch.²¹² Basis hierfür war eine zylindrische Excimer-Lampe, die in einem zylindrischen Rohr montiert war. Der resultierende ringförmige Reaktionsraum hatte eine radiale Tiefe von 12.5 mm. Hierdurch war garantiert, dass die Strahlung komplett absorbiert wurde. Es war ein konstanter Sauerstofffluss durch den Reaktionsraum gegeben. Unter der Annahme, dass alle Spezies gleichmäßig über den gesamten Raum verteilt sind, errechneten sie, dass der relative Anteil der angeregten atomaren und molekularen Spezies im Vergleich zum Ozon unter 1 ppm bleibt.

Somit dürfte Ozon ein wesentlicher Reaktionspartner für Oxidation von PDMS bei Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe in Luft sein. Doch ist ein ganz entscheidender Faktor nicht zu vernachlässigen, nämlich die reaktive Strahlung selbst, die zusätzlich auf der Polymer-Oberfläche auftrifft. PDMS hat bei 172 nm einen Absorptionskoeffizienten von 3500 cm^{-1} .¹⁸⁶ Das bedeutet, dass die Intensität

der Strahlung bei einer Tiefe von 13.2 μm im Polymer nur ein Hundertstel der ursprünglichen Intensität beträgt. Die ATR-Spektroskopie, Ellipsometrie, Neutronen-Reflektometrie und TEM bestätigen die Oxidation in tieferen Polymerschichten (mindestens bis zur Informationstiefe der ATR-Spektroskopie: 2 μm). Im Folgenden sollen die entscheidenden Reaktionen und die beteiligten Reaktionspartner, die zur Oxidation von PDMS an der Oberfläche und in tieferen Schichten führen können, diskutiert werden.

Folgende Experimentreihe wurde durchgeführt: PDMS wurde in Luft und in Stickstoff bestrahlt. Bei einer Bestrahlungsdauer von jeweils 90 s wurde einmal der Abstand der Oberfläche zur Lampe, ein anderes Mal wurde die Intensität konstant gehalten. Bei konstanter Intensität musste in Stickstoff der Abstand von Probe zu Lampe größer sein als in Luft (vgl. Kapitel 5.1). Anschließend wurde der Kontaktwinkel der bestrahlten Proben an Wasser gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle zusammen gefasst.

Tabelle 6.1 : Vergleich der Kontaktwinkel von Wasser auf bestrahlten PDMS-Oberflächen nach Bestrahlung in Luft und Stickstoff. In Luft betrug die Intensität in 5 mm Entfernung zur Lampe 16.6 mW/cm^2 .

	Luft	N ₂
konstanter Abstand (5 mm)	55°	10°
konstante Intensität (16.6 mW/cm^2)	55°	77.5°

Die Resultate zeigten, dass die Bestrahlung in Stickstoff zu einer Oxidation der Oberfläche führte. Untersuchungen mittels der ATR-FTIR-Spektroskopie ergaben, dass das in Stickstoff modifizierte Polymer die gleichen charakteristischen Absorptionsbanden aufweist, wie das in Luft bestrahlte Polymer. Es fand ein kontinuierlicher Abbau des Polymers unter Bildung von Siliziumoxid statt. Hierbei stellen sich zwei Fragen: a) Was ist die Quelle für den Sauerstoff für die Oxidation? b) Welchen Einfluss hat die energiereiche Strahlung?

Der für die Oxidation nötige Sauerstoff könnte verschiedene Quellen haben.

1. Sauerstoff ist in der Polymerschicht selbst vorhanden.
2. Die Apparatur war nicht gasdicht verschlossen, bzw. die Apparatur wurde nicht genügend evakuiert und mit Stickstoff gespült.

3. Der Reinheitsgrad des verwendeten Stickstoffs war nicht hoch genug.
4. Da die Proben sofort nach der Bestrahlung in Stickstoff mit Luft in Kontakt kommen, könnten noch freie Radikale an der Oberfläche mit dem Luftsauerstoff zur Reaktion kommen.

Die wahrscheinlichste Sauerstoffquelle ist wohl die Polymerschicht selbst. Der Kontrollversuch, eine sauerstofffreie PDMS-Schicht durch Synthese unter Inertgas herzustellen, wurde nicht unternommen.

Die Strahlung bei 172 nm ist so energiereich, dass mit ihr sämtliche Bindungen in der Polymerschicht gebrochen werden können, was den eingeschlossenen molekularen Sauerstoff mit einschließt. Die Energie der Strahlung beträgt etwa 7.2 eV, die Bindungsenergie der Si-C-Bindung beträgt etwa 3.3 eV, die der Si-O-Bindung etwa 4.8 eV. Der Bindungsbruch im Polymer resultiert vornehmlich in radikalischen Produkten, diese können entweder kombinieren, oder mit dem Sauerstoff aus der Polymerschicht reagieren. Ist die Lebensdauer der Radikale groß genug, so besteht auch die Möglichkeit der Reaktion mit Luftsauerstoff. In der Polymerschicht absorbierender Sauerstoff reagiert zu Sauerstoffatomen im angeregten und im Grundzustand, die ihrerseits mit dem Polymer weiter reagieren können.

Fasst man die Reaktionsmöglichkeiten, die zu einer Oxidation des Polymers bei Bestrahlung in Luft und Stickstoff führen, zusammen, erhält man für die Oxidation in Luft folgende Überlegungen:

1. Die Polymeroberfläche wird durch Ozon, gebildet aus dem Luftsauerstoff, oxidiert.
2. Die energiereiche Strahlung führt zu zahlreichen Bindungsbrüchen im Polymer. Die resultierenden Radikale können mit noch nicht photodissoziiertem Luftsauerstoff, mit Ozon, oder mit dem Sauerstoff aus der Polymerschicht selbst reagieren.
3. Der Sauerstoff in der Polymerschicht absorbiert die Strahlung und photodissoziiert in Sauerstoffatome im angeregten und im Grundzustand. Diese können das Polymer oxidieren.
4. Die Intensität der Strahlung wird durch Absorption im Polymer innerhalb von 13.2 μm auf ein Hundertstel der ursprünglichen Intensität reduziert. Die Polymerschicht kann somit bis eine Tiefe von einigen Mikrometern verändert werden.

Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde die Ausbildung einer sehr schwachen Absorptionsbande bei etwa 1725 cm^{-1} beobachtet, die mit längerer Bestrahlungsdauer wieder nahezu verschwand. Sie ist einer Carbonylgruppe zuzuordnen. Parallel dazu konnte eine sehr schwache Absorptionsbande bei etwa 1700 cm^{-1} beobachtet werden, die den an Wasserstoff gebundenen Carbonylgruppen zugeordnet werden kann, vornehmlich über Silanolgruppen, die bei der Bestrahlung gebildet wurden.²⁰⁵

6.2 Mechanistische Betrachtungen zu der Bestrahlung von Poly(dimethylsiloxan) mit dem KrF*-Excimer-Laser (248 nm) und dem Nd:YAG-Laser (266 nm)

Sauerstoff zeigt bei 248 nm und 266 nm keine Absorption, erst unterhalb von 242.4 nm photodissoziiert molekularer Sauerstoff in Sauerstoffatome. Der Mechanismus der Oxidation von PDMS bei 248 und 266 nm muss daher vom eingestrahnten Laserlicht initiiert werden. In der Literatur wird mehrfach das Inkubationsverhalten von Polymeren beschrieben, das auftritt, wenn das Material bei der eingestrahnten Laserwellenlänge nur sehr schwach absorbiert. Bei Inkubation wird ein schwach absorbierendes Material durch photochemische und/oder thermische Reaktionen in ein Material umgewandelt, das einen wesentlich höheren Absorptionsquerschnitt hat. Anschließend findet Ablation wie bei einem stark absorbierenden Material statt. Für das Inkubationsverhalten von Poly(methylmethacrylat) (PMMA) bei Einstrahlung von Licht mit einer Wellenlänge von 248 nm (KrF*-Excimer-Laser) in Luft wurde ein Mechanismus von Stuke et al.^{79,213,214} vorgeschlagen. Sie beschreiben eine Ein-Photonen-Absorption in der Carbonylseitengruppe, gefolgt von einem Photoabbau, der in einem ungesättigten Polymerrückgrat und Seitenketten-Fragmenten endet.

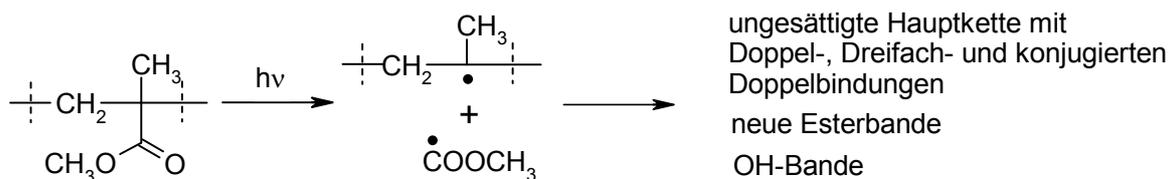


Abbildung 6.7 : Mechanismus der Inkubation von PMMA bei Bestrahlung mit einem KrF*-Excimer-Laser.

In IR-Experimenten detektierten sie eine ungesättigte Hauptkette sowie Methylformiat und Methanol. Methanol entsteht zusammen mit Kohlenmonoxid bei der Zersetzung von Methylformiat. Der Photoabbau des Polymers erfolgt über radikalische Zwischenstufen. Das partiell konjugierte Polymerrückgrat ist verantwortlich für die erhöhte und zu längeren Wellenlängen verschobene Absorption. Diese führt schließlich zur Ablation des Polymerrückgrats.

Der Vergleich der Bestrahlung von PDMS mit 266 nm bzw. 248 nm hat zu der Annahme geführt, dass es sich bei der Inkubation um einen thermisch induzierten Prozess und/oder einen Multi-Photonen-Absorptions-Prozess handelt. Die kleinere Pulslänge des Nd:YAG-Lasers (266 nm) würde für beide Prozesse die niedrigere Ablationsschwelle im Vergleich zum KrF*-Excimer-Laser erklären. Bei Kombination des mit dem von Stuke et al. vorgeschlagenen Mechanismus kann vermutet werden, dass die Bestrahlung von PDMS mit dem Nd:YAG-Laser (266 nm, 4.7 eV) zu einem Bruch der Siliziummethylbindung führt. Das freie Radikal am Polymerrückgrat kann mit Luftsauerstoff oder Wasserdampf unter Ausbildung einer Silanolgruppe reagieren. Benachbarte Silanolgruppen können anschließend zu neuen Si-O-Si-Brücken kondensieren. Diese Umwandlung von organischem Polymer in anorganisches Siliziumoxid erhöht auch die Rauigkeit der Oberfläche. Vermehrte Existenz von Si-O-Bindungen und die Rauigkeit sind verantwortlich für die erhöhte Absorption, welche schließlich zur Ablation führt. Die Methylradikale können mit Luftsauerstoff oder Wasserdampf zu Methanol umgesetzt werden.

Im Falle der Bestrahlung von PDMS mit dem KrF*-Excimer-Laser (248 nm, 5 eV) ist der Sachverhalt etwas differenzierter. Bei der Inkubation wurde die Ausbildung optischer Fehlstellen im Innern des Polymers beobachtet, die auf Verunreinigungen zurückzuführen sein könnten. Es ist wesentlich weniger Luftsauerstoff vorhanden. Dieser ist entweder schon direkt in der Polymerschicht gelöst oder gelangt durch Diffusionsprozesse von der Oberfläche in tiefere Schichten. Es ist zu vermuten, dass die Inkubation unter Luftausschluss zur Ausbildung von amorphem Kohlenstoff mit geringen Anteilen an kristallinem Kohlenstoff, mikrokristallinem Siliziumcarbid und mikrokristallinem Silizium führt. Der Nachweis von Siliziumoxid gelang nicht, hierfür wären entsprechende IR-spektroskopische Untersuchungen der optischen Fehlstellen notwendig gewesen. Die generierten optischen Fehlstellen sind verantwortlich für die erhöhte Absorption bei 248 nm, die schließlich zur Ablation des Materials führt. Bei der Ablation führen Bindungsbrüche in Gegenwart von

Luftsauerstoff unter anderem zur Oxidation des Materials. Die Ablationsprodukte bestehen aus amorphem Kohlenstoff mit kristallinen Anteilen und amorphem Siliziumoxid.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Methode zur photochemischen Oberflächenmodifizierung von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) zu SiO_x , die entgegen den bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren eine Verwendung in der Computer-to-Plate Driographie ermöglicht. Zu den beschriebenen Verfahren gehören beispielsweise die Pyrolyse von hochmolekularem PDMS⁴⁶, die UV-Bestrahlung von Langmuir-Blodgett-Filmen aus funktionalisiertem PDMS⁴⁷, die Behandlung von PDMS mit Radiowellen- oder Mikrowellen-Sauerstoffplasma⁵⁰ und die PLD von SiO_2 durch Ablation von PDMS in Sauerstoff⁵¹⁻⁵³. Für die photochemische Oberflächenmodifizierung wurden drei Strahlungsquellen im UV und Vakuum-UV-Bereich auf ihren möglichen Einsatz hin untersucht:

- Nd:YAG-Laser (266 nm)
- KrF*-Excimer-Laser (248 nm)
- Xe₂*-Excimer-Lampe (172 nm)

Die drei Vorgehensweisen unterschieden sich grundsätzlich in der Art der Strahlungsquelle, zum einen kamen Laser, zum anderen eine Lampe zum Einsatz. Der Vorteil der Laser in der Computer-to-Plate Driographie ist der, dass auf den Einsatz einer Maske verzichtet werden kann, da der Querschnitt des Laserstrahls auf die jeweiligen Bedürfnisse individuell eingestellt werden kann. Beim Einsatz der Lampe bedarf es dagegen einer Maske.

Bei der Bestrahlung von PDMS mit dem frequenzvervierten Nd:YAG-Laser (266 nm) wurde vor Ablation ein ausgeprägtes Inkubationsverhalten beobachtet, d.h. das Material wird vor Ablation modifiziert ($F_0 = 210 \text{ mJ/cm}^2$, $\alpha_{\text{eff}} = 48\,900 \text{ cm}^{-1}$). Die Inkubation ist mit einer Änderung in der chemischen Struktur des Polymers verknüpft. Bei den Untersuchungen mittels der UV-Vis-Spektroskopie, der DRIFT-Spektroskopie, dem XPS und der Raman-Mikroskopie zeigte sich, dass bei der Inkubation an der Oberfläche O-H- und Si-O-Gruppen gebildet werden. Außerdem war ein Anstieg der Rauigkeit der bestrahlten Oberfläche festzustellen. Die Ablationsprodukte erwiesen sich als SiO_x und amorpher Kohlenstoff mit kristallinen Anteilen. Da das Profil des Laserstrahls des verwendeten Nd:YAG-Lasers keine homogene Verteilung aufwies, und sich nachhaltig Ablationsprodukte um die bestrahlte Fläche herum ablagerten, wurde eine Nutzung dieser Methode für die Computer-to-Plate Driographie als nicht sinnvoll erachtet. Der Einsatz eines Homogenisators könnte an dieser Stelle eine Verbesserung bewirken.

Bei der Bestrahlung von PDMS mit dem KrF*-Excimer-Laser (248 nm) wurde vor Ablation ebenfalls ein ausgeprägtes Inkubationsverhalten beobachtet. Im Gegensatz zur Bestrahlung mit dem Nd:YAG-Laser ist die Ablationsschwelle mit $F_0 = 940 \text{ mJ/cm}^2$ wesentlich höher. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass es sich bei der Inkubation um einen thermisch induzierten oder einen Multi-Photonen-Absorptions-Prozess handelt, wobei sich beide Prozesse weder gegenseitig ein- noch ausschließen. Weiterhin ist im Vergleich mit der Bestrahlung mit dem Nd:YAG-Laser der effektive Absorptionskoeffizient mit $\alpha_{\text{eff}} = 32\,700 \text{ cm}^{-1}$ etwas kleiner. Der höhere effektive Absorptionskoeffizient mit gleichzeitig geringerer Pulslänge bei 266 nm ($\tau_{266 \text{ nm}} = 6 \text{ ns}$, $\tau_{248 \text{ nm}} = 25 \text{ ns}$) ist ein Indiz für den Multi-Photonen-Absorptions-Prozess. Der höhere Absorptionskoeffizient steht für eine bessere Absorption weiterer Photonen. Die Charakteristika der Inkubation bei beiden Laserwellenlängen weisen ebenfalls Unterschiede auf. So wurde bei der Bestrahlung mit 248 nm keine Modifizierung an der Oberfläche sondern die Ausbildung optischer Fehlstellen bis zu 250 μm tief in der polymeren Schicht beobachtet. Die Größe der dabei erzeugten Fehlstellen betrug zum Teil mehr als 200 μm . Ursache hierfür könnten Verunreinigungen in der Polymerschicht sein. Hinweise auf die Bildung optischer Fehlstellen bei der Bestrahlung mit dem Nd:YAG-Laser (266 nm) lieferte nur eine einzige Probe. Für verbindliche Aussagen ist die Untersuchung mehrerer Proben

bzw. mehr Zeit notwendig. Aus ramanspektroskopischen Untersuchungen dieser Fehlstellen wurde im Einklang mit der Literatur geschlossen, dass diese aus amorphem Kohlenstoff mit mikrokristallinen Anteilen, mikrokristallinem Siliziumcarbid und mikrokristallinem Silizium bestehen. Die Charakterisierung der Ablationsprodukte gelang mittels der ATR-FTIR-Spektroskopie und der konfokalen Raman-Mikroskopie. Die beobachteten Schwingungsbanden dürften der Literatur zufolge amorphem Kohlenstoff mit mikrokristallinen Anteilen und amorphem SiO_x ($x \approx 1.5$) zuzuordnen sein. Außerdem gibt es Hinweise für die Existenz von mikrokristallinem Silizium und mikrokristallinem Siliziumcarbid. Für gesicherte Aussagen wären allerdings weiterführende Untersuchungen beispielsweise mit Hilfe der IR-Spektroskopie und des XPS notwendig. Da die Modifizierung des Polymers vor der Ablation nicht an der Oberfläche sondern in tieferen Schichten des Polymers stattfindet, kommt es zu keiner Änderung des Benetzungsverhaltens an der Oberfläche. Hinzu kommt, dass sich bei Ablation die Ablationsprodukte um den Ablationskrater herum ablagern. Aus diesen Gründen wird der KrF^* -Excimer-Laser in der Computer-to-Plate Driographie vermutlich nicht zum Einsatz kommen.

Die Bestrahlung von PDMS mit der Xe_2^* -Excimer-Lampe (172 nm) in Luft führte schließlich zu einer bemerkenswerten Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche. Dies konnte bereits in ersten Benetzungsexperimenten gezeigt werden. Innerhalb von 1 – 2 min Bestrahlung war eine komplette Benetzung der Oberfläche mit Wasser erreicht. Mittels IR-Spektroskopie, XPS, Ellipsometrie und Neutronen-Reflektometrie gelang der Nachweis, dass bei der Bestrahlung Siliziumoxid gebildet wird. Das molare Verhältnis von O und Si erreicht annähernd den Wert 2. AFM-Aufnahmen zeigten eindrucksvoll, dass unter Verwendung einer Maske eine Strukturierung mit einer Auflösung im Mikrometer-Bereich möglich ist. Erste driographische Drucktests der bestrahlten Oberflächen erbrachten hervorragende Ergebnisse. Die Bebilderung der PDMS-Druckplatten mit der Xe_2^* -Excimer-Lampe führte zu einem ansprechenden Druckbild, wobei eine Bestrahlungsdauer von nur 30 Sekunden bei einer Intensität von 10.4 mW/cm^2 nötig war. Vor einem industriellen Einsatz sind jedoch noch weitere Optimierungsschritte hinsichtlich der Bestrahlungsdauer, der Intensität und dem Einsatz einer geeigneten Maske notwendig. Die beobachtete Oberflächenrekonstruktion der bestrahlten PDMS-Schichten könnte durch eine mögliche

Wiederverwendung einen zusätzlichen wirtschaftlichen und ökologischen Nutzen erbringen.

Mögliche Alternativen zum Nd:YAG-, und KrF*-Excimer-Laser bzw. zur Xe₂*-Excimer-Lampe für die Verwendung in der Computer-to-Plate Driographie bilden der ArF*-Excimer-Laser (193 nm) sowie der F₂*-Excimer-Laser (157 nm). Die Wellenlängen beider Laser könnten jeweils ausreichend sein, um eine ähnliche Modifikation der Oberfläche wie mit der Xe₂*-Excimer-Lampe zu erreichen. Auf den Einsatz einer Maske könnte dann verzichtet werden.

Mechanistischen Betrachtungen ergaben, dass sowohl die Strahlung selbst, als auch Ozon für die Oxidation von PDMS bei Bestrahlung mit der Xe₂*-Excimer-Lampe verantwortlich sein dürften. Das Ozon greift dabei die C-H-Bindung der Methylgruppen an, während die Strahlung sämtliche Bindungen im Polymer brechen kann. Die resultierenden Fragmente reagieren mit Sauerstoff, OH-Radikalen oder abstrahieren H-Atome von benachbarten Methyl-Gruppen. Hierbei kommt es zur Ausbildung von Silanol-Gruppen. Benachbarte Silanol-Gruppen kondensieren unter Ausbildung von neuen Si-O-Si-Brücken.

Bei der Bestrahlung von PDMS mit dem Nd:YAG-Laser werden bei der Inkubation Haupt- und Seitenketten-Bindungen gebrochen, was vermutlich auf einen thermisch induzierten Prozess und/oder einen Multi-Photonen-Absorptions-Prozess zurückzuführen ist. Da diese Bindungsbrüche an der Oberfläche des Polymers stattfinden, können die Fragmente entsprechend mit Luftsauerstoff reagieren. Es kommt zur Ausbildung von Silanol-Gruppen und Si-O-Si-Brücken.

Während der Inkubation bei der Bestrahlung von PDMS mit einem KrF*-Excimer-Laser werden optische Fehlstellen von mehreren 100 µm Tiefe im Polymer erzeugt. In diesen Schichttiefen ist kaum Sauerstoff vorhanden. Es resultieren daher keine Oxidationsprodukte, sondern nur Produkte aus Bindungsbrüchen: Siliziumcarbid, Silizium und Kohlenstoff. Kommt es zur Ablation, steht Sauerstoff als Reaktionspartner zur Verfügung. Die Ablationsprodukte bestehen aus amorphem Kohlenstoff mit mikrokristallinen Anteilen und Siliziumoxid.

8 Experimenteller Teil

8.1 *Bestrahlungseinheiten*

8.1.1 *Nd:YAG-Laser*

Zur Bestrahlung der Polymerproben mit 266 nm wurde der frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser (Quantel Brilliant , 1 Hz, $\tau = 6$ ns) am Paul-Scherrer-Institut in Villigen, Schweiz, verwendet. Der Laserstrahl wurde mit einer sphärischen Linse ($f = 400$ mm) auf die Probenoberfläche fokussiert.

8.1.2 *KrF*-Excimer-Laser*

Zur Bestrahlung der Polymerproben mit 248 nm wurde der KrF*-Excimer-Laser (Lambda Physik (Göttingen) LPX 220i, 1 Hz, $\tau = 25$ ns) an der Universitée de Bordeaux I, Frankreich, verwendet. Der Laserstrahl wurde über 2 Spiegel, einen Attenuater und einen Homogenisator durch eine Blende auf eine sphärische Linse ($f = 200$ mm) geleitet und von dort auf die Probenoberfläche fokussiert.

8.1.3 Xe₂*-Excimer-Lampe

Zur Bestrahlung der Polymerproben mit 172 nm wurde die wassergekühlte Xe₂*-Excimer-Lampe (Ø 3 cm, Länge 30 cm) am Paul-Scherrer-Institut in Villigen, Schweiz, verwendet. Der Fülldruck der Lampe betrug 750 mbar, das Lampenmaterial bestand aus Quarz Suprasil I. Die Lampe wurde mit dem Hochspannungsgenerator HPG-2 (eni Power Systems, Inc., Rochester, USA) und einer Wechselspannung von 10 kV und Frequenzen zwischen 170 und 280 kHz betrieben. Sie war in einer doppelbödigen vakuumtauglichen Aluminium-Apparatur montiert, die von der Werkstatt des Instituts für Technische Chemie der TU München angefertigt worden war. Die emittierte Strahlung hatte eine Wellenlänge von 172 nm mit einer Halbwertsbreite von 12 nm.

Zur Bestimmung der Bestrahlungsdichte der Lampe wurde ein Optometer X9 ausgestattet mit einer VUV-Photodiode in Verbindung mit einem subtraktiven Langpass-Filter (MvL-B-01-04-A) der Firma Gigahertz-Optik sowie dem 172 nm Standard Bandpass-Filter 172-N-1D (Halbwertsbreite 20 +/- 7.5 nm) der Firma Acton Research in Acton, USA verwendet.

8.2 Analytische Methoden und Geräte

8.2.1 Statische Kontaktwinkelmessungen

Die statischen Kontaktwinkelmessungen mit der „sessile drop“ Methode wurden entweder am Kontaktwinkel-Goniometer G2 (Fa. Krüss, Hamburg) am Paul-Scherrer-Institut in Villigen, Schweiz, oder am Kontaktwinkel-Goniometer DSA 10HS (Fa. Krüss, Hamburg) an der TU München durchgeführt. Das DSA 10HS war mit einer Hochgeschwindigkeitskamera ausgestattet.

Aus einer Spritze wird mit einer feinen Kanüle ein Wassertropfen von etwa 4 µl auf die zu vermessende Oberfläche gesetzt. Der Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Filmoberfläche wird an 5-10 Tropfen bestimmt und der Mittelwert gebildet. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Für die Kontaktwinkelmessungen wurden mit Hilfe einer Millipore-Anlage gereinigtes Wasser und Diiodmethan (stabilisiert über Kupfer, Aldrich) verwendet.

8.2.2 Infrarotspektroskopie

Die in Kapitel 5.3 beschriebenen ATR-FTIR-Messungen wurden mit einem Perkin Elmer 2000 FT-IR Spektrometer mit der oberflächensensitiven ATR-Multi-Reflexionseinheit der Firma Specac am Paul-Scherrer-Institut in Villigen, Schweiz, durchgeführt. Das Spektrometer war mit einem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor ausgestattet. Als Reflexionseinheit wurde ein Zinkselenid-Kristall verwendet. Der Einstrahlwinkel betrug 45° , die Anzahl der Reflektionen an der Grenzfläche betrug 6. Die DRIFT-Spektren wurden mit einem Bruker 55s FTIR-Spektrometer mit der DRIFT-Einheit der Firma Specac aufgenommen. Das Spektrometer war mit einem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor ausgestattet. Die Polymer-Proben wurden in einem Pulverprobenhalter mit SiC-vorbereitet. Als Hintergrundspektrum wurde der mit einer sehr dünnen Schicht von SiC gefüllte Probenhalter verwendet.

Die in Kapitel 4.3.2 erwähnten ATR-Spektren wurden mit einem Nicolet Magna-IR 560 Spektrometer an der Universitée de Bordeaux I, Frankreich, aufgenommen. Als ATR-Einheit diente ein ATR-Objektiv der Firma Spectra-Tech (15- und 25-fache Vergrößerung); die Einheit war mit einem Zinkselenid-Kristall als ATR-Mono-Reflexionseinheit ausgestattet. Das Spektrometer arbeitete mit einem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor.

Sämtliche Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} und 64 bis 254 Scans pro Probe aufgenommen.

8.2.3 Raman-Spektroskopie

Die in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Raman-Spektren wurden mit dem konfokalen Raman-Mikroskop Labram Dilor am Paul-Scherrer-Institut in Villigen, Schweiz, durchgeführt. Das Objektiv hatte eine 100fache Vergrößerung und der Kr^+ -Ionen-Laser emittierte bei einer Wellenlänge von 530.9 nm mit einer Leistung von etwa 1 W.

Die in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Raman-Spektren wurden mit dem konfokalen Raman-Mikroskop Labram Image an der Universitée der Bordeaux I, Frankreich, durchgeführt. Das Objektiv konnte auf eine 10, 50 oder 100fache Vergrößerung eingestellt werden, die konfokale Blende wurde mit einem Durchmesser von 100

oder 200 μm verwendet. Der verwendete Argon-Krypton-Ionen-Laser emittierte bei einer Wellenlänge von 514.5 nm mit einer Leistung von etwa 1 W.

8.2.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die XPS-Messungen wurden mit einem ESCALAB 220i XL-Spektrometer der Firma Thermo VG Scientific am Paul-Scherrer-Institut in Villigen, Schweiz, durchgeführt. Zur Aufnahme der Spektren wurden die Proben mit monochromatischer Mg-K_{α} -Strahlung (1253.6 eV) mit einer Gesamtleistung von 100 W angeregt. Die Aufladungskorrektur erfolgte über die C1s-Photolinie des aliphatischen Kohlenstoffs, dessen Bindungsenergie auf 285.0 eV als Referenzpunkt festgelegt wurde.

8.2.5 Spektroskopische Ellipsometrie

Die ellipsometrischen Untersuchungen wurden mit dem Spektrometer MOSS Model ES 4G der Firma Sopra, Frankreich, am Paul-Scherrer-Institut in Villigen, Schweiz, durchgeführt. Der Einfallswinkel betrug 70° , als Lichtquelle wurde eine Xenon-Lampe (75 W) verwendet. Die Energien wurden von 1.5 – 4.5 eV in Intervallen von 0.05 eV abgefahren. Das Ellipsometer registriert $\tan(\psi)$ und $\cos(\Delta)$ als Funktion der Energie (Wellenlänge), indem es das Photo-Signal mittels der Hadamard-Funktion entsprechend transformiert. Der Polarisator rotierte mit einer Frequenz von 40 Hz, während der Analysator fixiert blieb. Der Lichtstrahl wird über einen optischen Leiter vom Analysator zum Monochromator geleitet, der als dispersive Einheiten ein Prisma und ein Beugungsgitter hat. Die Software zur Datenerfassung und Auswertung stammte von SOPRA. Die Auswertung der Daten erfolgte über ein Einschichtmodell mit $k = 0$.

8.2.6 Neutronen-Reflektometrie

Die Untersuchungen mit Hilfe der Neutronen-Reflektometrie wurden am AMOR (engl. *apparatus for multi option reflectometry*) durchgeführt, das am Ausgang der Quelle für kalte Neutronen am Swiss Spallation Neutron Source SINQ in Villigen, Schweiz,

positioniert war.^{180,181,215} Die Spektren wurden im Flugzeit-Modus aufgenommen. Die Wellenlänge der kalten Neutronen reichte von 0.13 bis 1.3 nm.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Kalkulationsprogramm Parratt32, Version 1.5.2.¹⁸³⁻¹⁸⁵ Es wurde zwischen 1997 und 1999 von Christian Braun am Hahn-Meitner-Institut in Berlin-Wannsee entwickelt.

8.2.7 Quarzmikrobalance

Die Untersuchungen mit der Methode der Quarzmikrobalance wurden mit Schwingquarzen durchgeführt, die mit Silberelektroden bedampft waren (Quarz 4,9152 MHz/HC -49/U, Firma Conrad). Die Schwingquarze wurden mit einem Metallgehäuse geliefert, das für die Experimente entfernt wurde. Die Frequenz der Schwingquarze wurde mit einem Frequenzzähler (Votcraft MXC-2800) gemessen.

8.2.8 Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächenaufnahmen der durch TEM-Grids (Plano W. Plannet GmbH) bestrahlten Polymerproben mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie wurden mit einem NanoScope III der Fa. Digital Instruments, Inc., an der TU München aufgenommen. Die Aufnahmen wurden mit der NanoScope III 5.12r3 Auswertungssoftware der gleichen Firma ausgewertet.

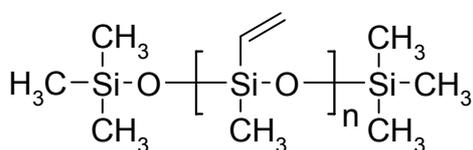
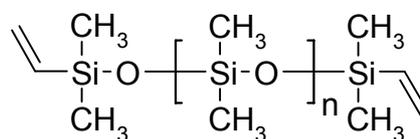
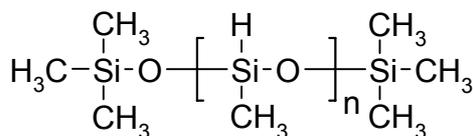
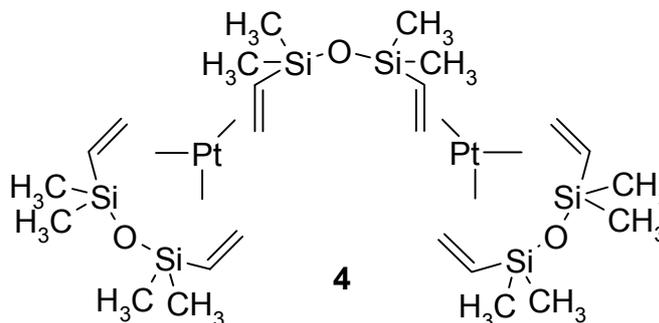
Zur Messungen der Topographie und der Phasenverschiebung wurden die Oberflächen im „tapping mode“ mit einer Siliziumnitrid-Spitze (Länge: 125 µm, Federkonstante: 40 N/m, Frequenz: 300 kHz) abgetastet. Die Bildauflösung betrug jeweils 512 x 512 Messpunkte.

8.2.9 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchungen mittels der Transmissionselektronenmikroskopie wurden von C. Sandu am LPMCN der Université Claude Bernard - Lyon1 in Villeurbanne Cedex, Frankreich, durchgeführt.

8.3 Synthese der PDMS-Oberflächen

Die Synthese von vernetzten PDMS-Filmen erfolgte über die palladiumkatalysierte Hydrosilylierung. Ausgangssubstanzen hierfür bildeten mit Vinylgruppen funktionalisierte Poly(dimethylsiloxan)e (ABCR) (**1**, **2**). Als Vernetzer fungierte ein Poly(methylhydrosiloxan) (AGFA) (**3**). Als Katalysator wurde der Karstedt-Katalysator (ABCR) (**4**) in Kombination mit einem Inhibitor (AGFA) verwendet, der als funktionelle Gruppen eine Alkohol- und eine Alkin-Einheit besitzt. Die Ausgangssubstanzen wurden ohne weitere Vorbehandlungen in Isooctan bei Raumtemperatur schrittweise zu einer Lösung definierter Zusammensetzung (12 Gew.-%) vermischt. Dies war die Basis-Lösung für alle weiteren Schritte zur Herstellung von PDMS-Filmen.

**1****2****3****4**

8.3.1 PDMS-Filme für Kontaktwinkelmessungen, ATR-FTIR-Spektroskopie, XPS

Für die in Kapitel 5.2 vorgestellten Kontaktwinkel-, ATR-FTIR-Messungen und die in Kapitel 5.3 beschriebenen XPS-Messungen wurden PDMS-Filme mit Poly(ethylenterephthalat) als Substrat von der Firma AGFA-Gevaert NV (Mortsel, Belgien) bereitgestellt. Die Filme wurden durch bar-coating mit obiger Ausgangslösung hergestellt. Während des Verdampfens des Lösemittels vernetzt das PDMS. Abschließend wurden die Filme noch weitere 5 min bei 100°C getrocknet. Die resultierenden PDMS-Filme hatten eine Schichtdicke von etwa 8 μm und wurden ohne weitere Vorbehandlungen verwendet.

8.3.2 PDMS-Filme für UV-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie, XPS, ATR-FTIR-Spektroskopie

Für die in Kapitel 3.3 besprochenen Experimente zur UV-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und XPS und die in Kapitel 4.3.2 beschriebenen ATR-FTIR-Messungen wurde die Ausgangslösung (12 Gew.-%) in Petrischalen (Material: Poly(styrol)) gegossen. Als Substrat wurde, wegen der leichteren Handhabung des fertigen PDMS-Films, ein Objektträger aus Glas oder Quarz (Suprasil I) eingelegt. Während des Verdampfens des Lösemittels vernetzt das PDMS. Abschließend wurden die Filme noch weitere 5 min bei 100°C getrocknet. Die resultierende Schichtdicke wurde mit einem Profilometer (Dektak 8000) vermessen und zu etwa 250µm bestimmt.

8.3.3 PDMS-Filme für die DRIFT-Spektroskopie

DRIFT-Spektroskopie (Kapitel 3.3.2) wurde an Proben durchgeführt, die mittels der modifizierten SiC-Technik hergestellt wurden. Hierfür wurde eine dünne Schicht SiC-Pulver (400 meshes) in einen Pulverprobenhalter gefüllt. Nach Aufnahme des Hintergrundspektrums wurden 5 Tropfen der Ausgangslösung (12 Gew.-%) hinzugefügt. Während des Verdampfens des Lösemittels vernetzt das PDMS. Abschließend wurden die Filme noch weitere 5 min bei 100°C getrocknet.

8.3.4 PDMS-Filme für die Ellipsometrie, Neutronen-Reflektometrie, Quarzmikrobalance, Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Ellipsometrie, Neutronen-Reflektometrie, Quarzmikrobalance, und die Transmissionselektronenmikroskopie wurde die Ausgangslösung (12 Gew.-%) auf etwa 0.5 bis 6 Gew.-% verdünnt. Die Lösungen wurden anschließend mittels Spincoaten auf Silizium-Wafer (Wacker Siltronic AG) bzw. Quarzkristalle aufgebracht. Die Schichtdicke wurde dabei über die Konzentration der verdünnten Ausgangslösung und/oder die Umdrehungsgeschwindigkeit des Spincoaters (5000 – 7000 U/min) eingestellt. Während des Verdampfens des Lösemittels vernetzt das PDMS. Abschließend wurden die Filme noch weitere 5 min bei 100°C getrocknet.

9 Anhang

9.1 Tabellen zu Kapitel 3.3

Tabelle 9.1 : Änderung der Abtragtiefe mit der Pulszahl für verschiedene Intensitäten F . Der Messfehler in der Abtragtiefe beträgt $\pm 3 \mu\text{m}$.

$F /(\text{mJ}/\text{cm}^2)$	<i>Pulszahl</i>	<i>Abtragtiefe /μm</i>
467	100	12.1
467	150	14.5
467	200	22.9
467	250	38.3
837	100	24.3
837	150	39.8
837	170	44.1
837	200	53.6
2158	30	14.1
2158	70	36.8
2158	100	41.7
2158	150	74.6

Tabelle 9.2 : Änderung der Abtragsrate $d(F)$ mit zunehmender Intensität F .

F /(mJ/cm ²)	$d(F)$ /(nm/Puls)	$\Delta d(F)$ /nm
892	303	36
467	174	50
676	222	31
837	290	25
2158	479	85

9.2 Tabellen zu Kapitel 4.3

Tabelle 9.3 : Änderung der Abtragstiefe mit der Pulszahl für verschiedene Intensitäten F .

F /(J/cm ²)	Pulszahl	Abtragstiefe / μ m	Δ Abtragstiefe / μ m
1.9	300	63	10
1.9	400	91	13
1.9	500	108	18
1.9	600	136	14
1.4	500	41	8
1.4	600	61	16
1.4	700	91	16
1.4	800	68	20
4.3	100	44	5
4.3	200	83	7
4.3	300	110	5
4.3	400	151	17

Tabelle 9.4 : Änderung der Abtragsrate $d(F)$ mit zunehmender Intensität F .

F /(mJ/cm ²)	$d(F)$ /(µm/Puls)	$\Delta d(F)$ /(µm/Puls)
968	0.0004	0.0000
1370	0.1097	0.0823
1503	0.1490	0.0470
1505	0.1478	0.0553
1946	0.2357	0.0169
2273	0.2550	0.0175
2391	0.2857	0.0390
2858	0.3351	0.0085
3571	0.4053	0.0331
4326	0.3494	0.0176

9.3 Tabellen zu Kapitel 5.3

Tabelle 9.5 : Statischer Kontaktwinkel (*c.a.*) von Wasser auf bestrahlten PDMS-Oberflächen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer *t*. Der Fehler eines jeden Messpunktes ergibt sich aus der Standardabweichung von jeweils mindestens fünf Einzelmessungen.

$I_{Exp} / (mW/cm^2)$	t / s	<i>c.a.</i> /Grad	$\Delta c.a.$ /Grad
26.6	0	113.4	0.3
26.6	10	96.8	0.2
26.6	20	87.4	1.8
26.6	30	68.0	4.2
26.6	40	48.1	3.6
26.6	50	32.8	1.9
26.6	60	7.0	3.0
16.6	0	113.4	0.3
16.6	30	95.0	1.3
16.6	60	78.8	1.0
16.6	90	55.8	2.4
16.6	120	31.8	2.1
16.6	150	16.9	3.3
16.6	180	5.0	-
16.6	300	5.0	-
10.4	0	113.4	0.3
10.4	30	96.7	1.3
10.4	60	89.7	0.8
10.4	90	79.0	1.8
10.4	120	61.9	1.1
10.4	150	42.8	2.3
10.4	180	29.4	1.4
10.4	210	9.8	-
10.4	270	5.0	-

Tabelle 9.6 : Statischer Kontaktwinkel (*c.a.*) von Diiodmethan auf bestrahlten PDMS-Oberflächen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer *t*. Der Fehler ($\Delta c.a.$) eines jeden Messpunktes ergibt sich aus der Standardabweichung von jeweils mindestens fünf Einzelmessungen.

$I_{Exp} / (mW/cm^2)$	t / s	<i>c.a.</i> /Grad	$\Delta c.a.$ /Grad
16.6	0	99.5	0.5
16.6	30	80.9	0.9
16.6	60	71.3	2.3
16.6	90	59.9	2.8
16.6	120	46.2	1.9
16.6	150	42.5	2.4
16.6	180	40.4	1.6
16.6	300	42.6	2.3
10.4	0	99.5	0.5
10.4	30	82.3	1.7
10.4	60	77.1	1.4
10.4	90	72.4	1.0
10.4	120	65.5	1.9
10.4	150	53.9	1.8
10.4	180	49.9	2.1
10.4	210	41.2	2.2
10.4	270	42.6	2.0

Tabelle 9.7 : γ_s , γ_s^d und γ_s^p in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer t für verschiedene Intensitäten I_{Exp} .

I_{Exp} /(mW/cm ²)	t /s	γ_s /(mN/m)	γ_s^d /(mN/m)	γ_s^p /(mN/m)
16.6	0	8.9	7.5	1.4
16.6	30	17.6	12.8	4.8
16.6	60	26.5	13.2	13.3
16.6	90	44.7	12.5	32.3
16.6	120	63.8	13.8	50.0
16.6	150	72.5	13.3	59.2
16.6	180	75.7	13.4	62.3
16.6	300	76.3	12.4	63.9
10.4	0	8.9	7.5	1.4
10.4	30	16.7	12.5	4.3
10.4	60	20.3	13.4	6.9
10.4	90	26.2	12.5	13.7
10.4	120	39.7	11.1	28.6
10.4	150	56.0	12.2	43.8
10.4	180	66.7	11.5	55.2
10.4	210	74.9	13.3	61.6
10.4	270	76.3	12.4	63.9

Tabelle 9.8 : Oberflächenkonzentration der OH-Gruppen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer nach Cassie und Israelachvili & Gee (I&G).

I_{Exp} /(mW/cm ²)	t /s	I&G /(%OH)	Cassie /(%OH)
16.6	0	0.0	0.0
16.6	30	12.9	22.2
16.6	60	29.2	42.3
16.6	90	57.1	68.7
16.6	120	84.1	89.3
16.6	150	95.3	96.9
16.6	180	99.6	99.7
16.6	300	99.6	99.7
10.4	0	0.0	0.0
10.4	30	11.5	20.1
10.4	60	17.8	28.8
10.4	90	29.0	42.1
10.4	120	49.5	62.1
10.4	150	72.7	80.9
10.4	180	86.3	90.8
10.4	210	98.4	99.0
10.4	270	99.6	99.7

Tabelle 9.9 : γ_s in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration der OH-Gruppen nach Cassie und Israelachvili & Gee (I&G).

I_{Exp} /(mW/cm^2)	γ_s /(mN/m)	I&G /(%OH)	Cassie /(%OH)
16.6	8.9	0.0	0.0
16.6	17.6	12.9	22.2
16.6	26.5	29.2	42.3
16.6	44.7	57.1	68.7
16.6	63.8	84.1	89.3
16.6	72.5	95.3	96.9
16.6	75.7	99.6	99.7
16.6	76.3	99.6	99.7
10.4	8.9	0.0	0.0
10.4	16.7	11.5	20.1
10.4	20.3	17.8	28.8
10.4	26.2	29.0	42.1
10.4	39.7	49.5	62.1
10.4	56.0	72.7	80.9
10.4	66.7	86.3	90.8
10.4	74.9	98.4	99.0
10.4	76.3	99.6	99.7

Tabelle 9.10 : Kontaktwinkel (*c.a.*) in Abhängigkeit von der Lagerzeit t_L für verschiedene Lagerbedingungen (Luft, Wasser, Argon) nach Bestrahlung in Luft (16.6 mW/cm^2 , 5 min).

Lagermedium	t /h	<i>c.a.</i> /Grad
	0	5.8
Luft	1.8	19.0
Luft	18.9	35.8
Wasser	2.0	13.1
Wasser	19.5	10.2
Argon	2.2	8.9
Argon	19.0	29.6

Tabelle 9.11 : Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Lagerzeit t_L für verschiedene Lagertemperaturen (Raumtemperatur, 50°C) in Luft und Bestrahlungsdauern t (16.6 mW/cm²).

t /s	Raumtemperatur		50°C	
	t_L /h	c.a. /Grad	t_L /h	c.a. /Grad
70	0.0	67.0	0.0	67.0
120	0.6	32.3	0.6	32.3
150	0.6	6.8	0.6	6.8
70	19.0	84.5	36.0	85.9
120	19.0	47.2	36.0	74.1
150	18.5	32.4	36.0	62.5
70	113.5	90.1	70.0	89.4
120	113.5	51.6	70.0	80.1
150	112.1	38.7	70.0	77.8

9.4 Tabellen zu Kapitel 5.5

Tabelle 9.12 : Verlauf der Verhältnisse der atomaren Konzentrationen von O/Si und C/Si mit der Bestrahlungsdauer t (16.6 mW/cm²).

t /h	C/Si /Atom-%	O/Si /Atom-%
0	1.70	0.91
0.5	1.18	1.19
1	0.98	1.41
1.5	0.83	1.54
2	0.76	1.52
2.5	0.69	1.66
3	0.64	1.66
4	0.52	1.72
5	0.49	1.72
15	0.34	1.78
30	0.10	1.93

Tabelle 9.13 : Verlauf der Halbwertsbreite (*FWHM*) des O1s- und des Si2p-Signals in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer t (16.6 mW/cm²).

t /h	<i>FWHM</i> O1s /eV	<i>FWHM</i> Si2p /eV
0	1.30	1.40
0.5	1.57	1.74
1	1.63	1.85
1.5	1.73	2.01
1.6	1.84	2.14
2.5	1.82	2.17
3	1.86	2.20
4	1.83	2.16
5	1.81	2.14
15	1.70	1.94
30	1.65	1.71

9.5 Tabellen zu Kapitel 5.6

Tabelle 9.14 : Verlauf der Schichtdicken verschiedener PDMS-Filme auf Silizium mit der Bestrahlungsdauer t (16.6 mW/cm²).

t /min	<i>Schichtdicke</i> /nm				
0	52.5	118.2	232.7	430.1	729.7
1	46.5	108.5	220.5	396.7	690.0
3	42.2	97.2	203.8	360.2	637.4
5	39.1	91.6	186.0	329.1	629.0
9	36.0	88.0	175.6	310.9	562.0
15	35.4	81.4	168.4	294.9	525.7
25	36.4	80.0	165.7	283.8	481.6
40	31.0	76.8	160.2	274.0	476.3
60	29.5	74.2	157.9	264.7	470.1
90	-	70.5	-	253.4	-

Tabelle 9.15 : Verlauf der relativen Schichtdicken verschiedene PDMS-Filme auf Silizium mit der Bestrahlungsdauer t (16.6 mW/cm²).

t /min	<i>relative Schichtdicke</i>				
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1	0.89	0.92	0.95	0.92	0.95
3	0.80	0.82	0.88	0.84	0.87
5	0.74	0.77	0.80	0.77	0.86
9	0.69	0.74	0.75	0.72	0.77
15	0.67	0.71	0.72	0.69	0.72
25	0.69	0.68	0.71	0.66	0.66
40	0.59	0.65	0.69	0.64	0.65
60	0.56	0.63	0.68	0.62	0.64
90	-	0.60	-	0.59	-
	53 nm	118 nm	233 nm	430 nm	730 nm

Tabelle 9.16 : Verlauf des Brechungsindex n mit der Bestrahlungsdauer t für zwei verschiedene Schichtdicken (16.6 mW/cm²).

t /min	<i>Brechungsindex</i>	
0	1.405	1.404
1	1.425	1.410
3	1.435	1.420
5	1.437	1.432
9	1.430	1.437
15	1.440	1.438
25	1.445	1.440
40	1.446	1.441
60	1.446	1.443
90	1.440	-
	118 nm	233 nm

9.6 Tabellen zu Kapitel 5.7

Tabelle 9.17 : Änderung der relativen Schichtdicke mit der Bestrahlungsdauer t für verschiedene PDMS-Schichten auf Silizium im Vergleich mit den Ergebnissen aus den ellipsometrischen Messungen (Kapitel 5.6).

Intensität /(mW/cm²)	t /min	Schichtdicke /nm	relative Schichtdicke	relative Schichtdicke (Ellipsometrie)	
				min	max
16.6	0	202	1.00		
	5	144	0.71	0.75	0.85
16.6	0	113	1.00		
	2	106	0.94	0.84	0.92
	5	91	0.81	0.75	0.85
	10	85	0.75	0.68	0.77
10.4	0	202	1.00		
	5	155	0.77		
10.4	0	113	1.00		
	5	105	0.93		

Tabelle 9.18 : Verlauf der Streulängendichte $n \cdot b$ in Abhängigkeit von der Schichttiefe für verschiedene bestrahlte PDMS-Schichten. Die Schichtdicke vor der Bestrahlung betrug 113 nm.

Intensität + Bestrahlungsdauer	Schichttiefe /nm	$n \cdot b$ /(10^{-4} /nm²)
16.6 mW/cm ² 2 min	3.0	1.14
	13.4	1.70
	33.1	1.46
	57.4	0.10
	77.7	0.95
	95.8	1.93
16.6 mW/cm ² 5 min	5.3	1.27
	18.5	1.50
	37.4	1.02
	59.6	0.79
	79.3	1.27
	89.2	2.22
16.6 mW/cm ² 10 min	2.8	1.27
	14.0	1.51
	33.2	1.12
	54.7	0.74
	73.5	1.34
	83.5	2.19
10.4 mW/cm ² 5 min	3.8	1.36
	14.2	1.43
	32.2	1.28
	56.0	0.06
	76.9	1.00
	95.3	1.96

Tabelle 9.19 : Verlauf der Streulängendichte $n \cdot b$ in Abhängigkeit von der Schichttiefe für eine bestrahlte PDMS-Schicht (16.6 mW/cm², 5 min). Die Schichtdicke vor der Bestrahlung betrug 113 nm.

Schicht-Nr.	Schichtdicke /nm	Schichttiefe /nm	Standardabweichung /nm	Fehlerbalken*		$n \cdot b$ /(10 ⁻⁴ /nm ²)
				links	rechts	
6	10.5	5.3	0.6	5.9	7.1	1.27
5	16.0	18.5	1.8	9.8	21.3	1.50
4	21.8	37.4	13.3	24.2	23.9	1.02
3	22.6	59.6	13.0	24.3	15.7	0.79
2	16.8	79.3	4.4	12.8	17.7	1.27
1	3.0	89.2	9.3	10.8	4.2	2.22
0 (Si-Wafer)		90.7	2.7			

*Rechenbeispiel zu Fehlerbalken links = 5.9 nm = 10.5 nm / 2 + 0.6 nm

*Rechenbeispiel zu Fehlerbalken rechts = 7.1 nm = 10.5 nm / 2 + 1.8 nm

*Rechenbeispiel zu Fehlerbalken links = 24.2 nm = 21.8 nm / 2 + 13.3 nm

*Rechenbeispiel zu Fehlerbalken rechts = 23.9 nm = 21.8 nm / 2 + 13.0 nm

Tabelle 9.20 : Verlauf der Streulängendichte $n \cdot b$ in Abhängigkeit von der Schichttiefe für verschiedene bestrahlte PDMS-Schichten. Die Schichtdicke vor der Bestrahlung betrug 113 bzw. 202 nm.

Intensität + Bestrahlungsdauer + Schichtdicke vor Bestrahlung	Schichttiefe /nm	$n \cdot b$ /(10^{-4} /nm²)
16.6 mW/cm ² 5 min 202 nm	9.9	1.28
	41.8	0.96
	72.7	2.00
	84.4	1.20
	102.2	2.36
	133.0	2.14
16.6 mW/cm ² 5 min 113 nm	5.3	1.27
	18.5	1.50
	37.4	1.02
	59.6	0.79
	79.3	1.27
	89.2	2.22
10.4 mW/cm ² 5 min 202 nm	7.2	1.43
	36.9	0.68
	69.7	1.60
	81.1	1.21
	83.8	2.50
	119.9	2.17
10.4 mW/cm ² 5 min 113 nm	3.8	1.36
	14.2	1.43
	32.2	1.28
	56.0	0.06
	76.9	1.00
	95.3	1.96

9.7 Tabellen zu Kapitel 5.8

Tabelle 9.21 : Massezunahme Δm der verschiedentlich beschichteten Quarzkristalle in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer t (16.6 mW/cm²).

t /s	Δm / μg						
	ohne PDMS	470 nm 5 min 100°C	500 nm 5h 100°C	530 nm 5 min 100°C	550 nm ohne	550 nm 5 min 100°C	780 nm 5 min 100°C
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	-0.11	0.00	-0.04	0.00	0.00	-0.18	0.02
20	0.16	0.31	0.59	-	0.42	-0.04	-
30	0.13	0.40	1.15	0.92	0.64	0.88	0.51
40	0.09	0.42	1.50	1.17	0.79	1.17	0.66
50	0.07	0.46	1.76	1.39	0.93	1.39	0.83
60	0.11	0.51	1.96	1.58	1.06	1.58	1.01
70	0.13	0.57	2.11	1.74	1.19	1.69	1.16
80	0.18	0.62	2.22	1.85	1.28	1.78	1.25
90	0.22	-	2.25	1.91	1.36	1.85	1.28
100	0.27	-	2.29	1.96	1.41	1.89	1.30
110	0.35	-	2.31	2.00	1.47	1.87	1.34
120	0.38	0.71	2.35	2.03	1.52	1.94	1.36
130	-	-	-	-	-	-	1.34
140	-	-	-	-	-	-	1.36
180	0.64	0.86	2.60	2.31	1.83	2.16	1.36
240	1.03	0.92	-	2.51	2.11	2.33	-
300	3.10	-	-	2.64	2.46	2.47	-

10 Literaturverzeichnis

- [1] Fritsche, H. P. *Cross-Media-Publishing, Planung und Realisierung*; Galileo Press: Bonn, **2001**; 15-34.
- [2] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/Hoehlen.htm>, Seilnachts Chemie-Homepage, Chemieunterricht und Chemiedidaktik, Lexikon der Farbstoffe und Pigmente, **2003**.
- [3] <http://www.hieroglyphen-info.de>, Hieroglyphen-info.de, **1999-2002**.
- [4] <http://www.printprocess.de>, Drucklexikon, Heidelberg, **2003**.
- [5] Gorur, R.; Cherney, E.; Burnham, J. *Outdoor Insulation*; College of Engineering and Applied Science, Arizona State University, **1998**.
- [6] Campbell, B. *Dow Corning Corporation Paper* **1996**.
- [7] Rahimi, A.; Shokrolahi, P. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 843-847.
- [8] Reller, A.; Braungart, M.; Soth, J.; von Uexküll, O. *Gaia* **2000**, 9, 13-24.
- [9] Seyferth, D. *Organometallics* **2001**, 20, 4978-4992.
- [10] Burkus, F. S., II; Amarasekera, J. *Rubber World* **2000**, 222, 26-35.
- [11] Hill, R. M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 255-261.
- [12] Oestreich, S.; Struck, S. *Macromol. Symp.* **2002**, 187, 333-342.
- [13] Gill, I.; Ballesteros, A. *Trends Biotechnol.* **2000**, 18, 469-479.
- [14] Abbasi, F.; Mirzadeh, H.; Katbab, A.-A. *Polym. Int.* **2001**, 50, 1279-1287.
- [15] Rochow, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1772-1774.
- [16] Voorhoeve, R. J. H. *Organosilanes: Precursors to Silicones*; Elsevier: Amsterdam, **1967**.
- [17] Holleman, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 34. Ed.; de Gruyter: New York, **1995**.
- [18] Lewis, L. N.; Lewis, N. *Chem. Mater.* **1989**, 1, 106-114.
- [19] Lewis, L. N.; Uriarte, R. J. *Organometallics* **1990**, 9, 621-625.
- [20] Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G. *Platinum Met. Rev.* **1997**, 41, 66-75.
- [21] Lewis, L. N.; Lewis, N.; Uriarte, R. J. *Adv. Chem. Ser.* **1992**, 230, 541-549.
- [22] Karstedt, B. D. *Ger. Offen.* **1973**, DE 2307085, *Chem. Abstr.* 80:16134.
- [23] Lewis, L. N.; Sumpter, C. A.; Stein, J. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1996**, 6, 123-144.

- [24] Lewis, L. N.; Sumpter, C. A.; Davis, M. J. *Inorg. Organomet. Polym.* **1995**, *5*, 377-390.
- [25] Lewis, L. N.; Stein, J.; Colborn, R. E.; Gao, Y.; Dong, J. J. *Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 221-227.
- [26] Speier, J. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407-447.
- [27] *Chemie Brockhaus abc*, 5th. Ed.; Jakubke, H.-D.; Jeschkeit, H. Eds.; VEB F. A. Brockhaus Verlag: Leipzig, **1987**.
- [28] Friede, B.; Jansen, M. J. *Non-Cryst. Solids* **1996**, *204*, 202-203.
- [29] Stetter, F.; Friz, M. *Chem.-Ztg.* **1973**, *97*, 138-145.
- [30] Potter, H. N. **1907**, US 875675, *Chem. Abstr.* 2:5161.
- [31] Potter, H. N. **1907**, US 875286, *Chem. Abstr.* 2:5142.
- [32] Bhave, R. R. *Inorganic Membranes: Synthesis and Applications*; Van Nostrand Reinhold: New York, **1991**.
- [33] Lopata, E. S. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38*, 1047-1048.
- [34] Tropsha, Y. G. *Eur. Pat. Appl.* **1997**, EP 787826, *Chem. Abstr.* 127:210413.
- [35] Harvey, N. G.; Tropsha, Y. G.; Burkett, S. L.; Clarke, R. P.; Wong, B. S. *Eur. Pat. Appl.* **1997**, EP 787827, *Chem. Abstr.* 127:210414.
- [36] Barry, A. *Chem. Tech.* **1983**, *13*, 532-555.
- [37] Yang, P.; Wirnsberger, G.; Huang, H. C.; Cordero, S. R.; McGehee, M. D.; Scott, B.; Deng, T.; Whitesides, G. M.; Chmelka, B. F.; Buratto, S. K.; Stucky, G. D. *Science* **2000**, *287*, 465-467.
- [38] Uhlmann, D. R.; Suratwala, T.; Davidson, K.; Boulton, J. M.; Teowee, G. J. *Non-Cryst. Solids* **1997**, *218*, 113-122.
- [39] Niwano, M.; Kinashi, K.; Saito, K.; Miyamoto, N.; Honma, K. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 56-61.
- [40] Joubert, O.; Hollinger, G.; Fiori, C.; Devine, R. A. B.; Paniez, P.; Pantel, R. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 6647-6651.
- [41] Klumpp, A.; Sigmund, H. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *43*, 301-303.
- [42] Vig, J. R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985**, *3*, 1027-1034.
- [43] Bhushan, B.; Gupta, B. *Handbook of Tribology*; McGraw-Hill Inc.: New York, **1991**.
- [44] Nyman, M. D.; Desu, S. B.; Peng, C. H. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1636-1640.
- [45] Maruyama, T.; Tago, T. *Thin Solid Films* **1993**, *232*, 201-203.
- [46] Seyferth, D. *Adv. Chem. Ser.* **1990**, *224*, 565-591.
- [47] Mirley, C. L.; Koberstein, J. T. *Langmuir* **1995**, *11*, 1049-1052.
- [48] Kalachev, A. A.; Mathauer, K.; Höhne, U.; Möhwald, H.; Wegner, G. *Thin Solid Films* **1993**, *228*, 307-311.
- [49] Kim, J.; Chaudhury, M. K.; Owen, M. J. *J. Coll. Interf. Sci.* **2000**, *226*, 231-236.
- [50] Hillborg, H.; Ankner, J. F.; Gedde, U. W.; Smith, G. D.; Yasuda, H. K.; Wikstrom, K. *Polymer* **2000**, *41*, 6851-6863.
- [51] Okoshi, M.; Kuramatsu, M.; Inoue, N. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **2001**, *40*, L41-L42.
- [52] Okoshi, M.; Kuramatsu, M.; Inoue, N. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2002**, *41*, 1395-1399.
- [53] Okoshi, M.; Kuramatsu, M.; Inoue, N. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *197-198*, 772-776.
- [54] Stockburger, D. *Ozon Therapie, Grundlagen und Technik der Ozonbehandlung*, 1. Ed.; Foitzick Verlag, **2002**.
- [55] Siemens, W. *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* **1857**, *102*, 66-122.

- [56] Braun, D.; Gibalov, V.; Pietsch, G. *Plasma Sources Sci. Technol.* **1992**, *1*, 166-174.
- [57] Eliasson, B.; Kogelschatz, U. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1991**, *19*, 309-323.
- [58] Kogelschatz, U.; Eliasson, B. *Handbook of Electrostatic Processes*; Chang, J. S.; Kelley, A. J.; Crowley, J. M., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: Basel, Hong Kong, **1995**; 581-605.
- [59] Yasui, K.; Kuzumoto, M.; Ogawa, S.; Tanaka, M.; Yagi, S. *IEEE J. Quantum Electron.* **1989**, *25*, 836-840.
- [60] Eliasson, B.; Kogelschatz, U. *Appl. Phys. B* **1988**, *B 46*, 299-303.
- [61] Kogelschatz, U.; Eliasson, B.; Egli, W. *J. Phys. IV* **1997**, *7*, C4/47-C44/66.
- [62] Kogelschatz, U.; Eliasson, B. *Phys. Bl.* **1996**, *52*, 360-362.
- [63] Kogelschatz, U.; Eliasson, B. *Laser und Optoelektronik* **1990**, *4*.
- [64] Kogelschatz, U. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *54*, 410-423.
- [65] Gellert, B.; Kogelschatz, U. *Appl. Phys. B* **1991**, *52*, 14-21.
- [66] Kogelschatz, U.; Eliasson, B.; Egli, W. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1819-1828.
- [67] Kogelschatz, U. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1667.
- [68] Weber, H.; Herziger, G. *Laser - Grundlagen und Anwendungen*; Physik Verlag: Weinheim, **1972**.
- [69] Lange, W. *Einführung in die Laserphysik*, 2. Ed.; Wissenschaftliche Buchgesellschaft: Darmstadt, **1994**.
- [70] Andrews, D. L. *Lasers in Chemistry*, 3. Ed.; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, **1997**.
- [71] Gordon, J. P.; Zeiger, H. J.; Townes, C. H. *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 1264-1274.
- [72] Maiman, T. H. *Nature* **1960**, *187*, 493-494.
- [73] Johnson, L. F.; Nassau, K. **1962**, BE 619946, *Chem. Abstr.* 58:43977.
- [74] Ewing, J. J.; Brau, C. A. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **1975**, *12*, 129-132.
- [75] Koechner, W. *Solid-State Laser Engineering*; Springer Verlag: Berlin und Heidelberg, **1996**.
- [76] Rhodes, C. K., Ed. *Excimer Lasers*, 2nd ed.; Springer-Verlag: New York, 1984.
- [77] Sauerbrey, R.; Pettit, G. H. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 421-423.
- [78] Sutcliffe, E.; Srinivasan, R. *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 3315-3322.
- [79] Kueper, S.; Stuke, M. *Appl. Phys. A* **1989**, *A49*, 211-215.
- [80] Srinivasan, R.; Braren, B.; Casey, K. G. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 1842-1847.
- [81] Kleber, W.; Bautsch, H.-J.; Bohm, J. *Einführung in die Kristallographie*, 17. Ed.; Verlag Technik GmbH: Berlin, **1990**.
- [82] Demtröder, W. *Laser Spectroscopy*, 2. Ed.; Springer Verlag: Berlin, **1996**.
- [83] Jellinek, H. H. G.; Srinivasan, R. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3048-3051.
- [84] Cain, S. R.; Burns, F. C.; Otis, C. E.; Braren, B. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 5172-5178.
- [85] Cain, S. R.; Burns, F. C.; Otis, C. E. *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 4107-4117.
- [86] Mihailov, S.; Duley, W. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1988**, *957*, 111-118.
- [87] Yeboah, S. A.; Wang, S. H.; Griffiths, P. R. *Applied Spectroscopy* **1984**, *38*, 259-264.
- [88] Morvan, J.; Camelot, M.; Zecchini, P.; Roques-Carmes, C. *J. Coll. Interf. Sci.* **1984**, *97*, 149-156.
- [89] Launer, P. J. *Silicon Compounds, Register and Review*, 4. Ed.; Arkles, B., Ed.; Petrarch Systems: Bristol PA, **1987**; 100-103.
- [90] Perkampus, H.-H. *Lexikon Spektroskopie*; Verlag Chemie: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1993**; 611-613.

- [91] Levsen, K. *Physikalische Methoden in der Chemie*; Schröder, B.; Rudolph, J., Eds.; Verlag Chemie: Weinheim, **1985**; 229-242.
- [92] Perkampus, H.-H. *Lexikon Spektroskopie*; Verlag Chemie: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1993**; 579-583.
- [93] Schrader, B. *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4th. Ed.; Verlag Chemie: Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, **1980**; 303-372.
- [94] Smekal, A. *Naturwissenschaften* **1923**, *11*, 873-875.
- [95] Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, *121*, 501-502.
- [96] Landsberg, G.; Mandelstam, L. *Compt. rend.* **1928**, *187*, 109-111.
- [97] Lutz, H., "*Dissertation*", Universität Karlsruhe (TH), **2001**.
- [98] Lersmacher, B.; Lydtin, H.; Knippenberg, W. F. *Chem. Ing. Tech.* **1970**, *42*, 659-669.
- [99] Glezer, E. N.; Mazur, E. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 882-884.
- [100] Day, D.; Gu, M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2404-2406.
- [101] Yamasaki, K.; Juodkasis, S.; Watanabe, M.; Sun, H. B.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1000-1002.
- [102] Watanabe, M.; Juodkasis, S.; Sun, H.-B.; Matsuo, S.; Misawa, H.; Miwa, M.; Kaneko, R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3957-3959.
- [103] Watanabe, M.; Juodkasis, S.; Sun, H. B.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 13-15.
- [104] Glezer, E. N.; Milosavljevic, M.; Huang, L.; Finlay, R. J.; Her, T. H.; Callan, J. P.; Mazur, E. *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 2023-2025.
- [105] Yamasaki, K.; Juodkasis, S.; Lippert, T.; Watanabe, M.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 325-329.
- [106] Du, D.; Liu, X.; Korn, G.; Squier, J.; Mourou, G. *Springer Ser. Chem. Phys.* **1994**, *60*, 236-238.
- [107] Stuart, B. C.; Feit, M. D.; Rubenchik, A. M.; Shore, B. W.; Perry, M. D. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 2248-2251.
- [108] Stuart, B. C.; Feit, M. D.; Herman, S.; Rubenchik, A. M.; Shore, B. W.; Perry, M. D. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **1996**, *13*, 459-468.
- [109] Ihlemann, J.; Wolff, B.; Simon, P. *Appl. Phys. A* **1992**, *A54*, 363-368.
- [110] Lucovsky, G.; Wong, C. K.; Pollard, W. B. *J. Non-Cryst. Solids* **1983**, *59-60*, 839-846.
- [111] Pai, P. G.; Chao, S. S.; Takagi, Y.; Lucovsky, G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1986**, *4*, 689-694.
- [112] Tsu, D. V.; Lucovsky, G.; Davidson, B. N. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1989**, *40*, 1795-1805.
- [113] Bruneel, J. L.; Lassegues, J. C.; Sourisseau, C. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 815-828.
- [114] Jayes, L.; Hard, A. P.; Sene, C.; Parker, S. F.; Jayasooriya, U. A. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 742-746.
- [115] Volz, K.; Baba, K.; Hatada, R.; Ensinger, W. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *136*, 197-201.
- [116] Neri, F.; Trusso, S.; Vasi, C.; Barreca, F.; Valisa, P. *Thin Solid Films* **1998**, *332*, 290-294.
- [117] Palma, C.; Rossi, M. C.; Sapia, C.; Bemporad, E. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *138-139*, 24-28.
- [118] Hobert, H.; Dunken, H. H.; Urban, S.; Falk, F.; Stafast, H. *Vib. Spectrosc.* **2002**, *29*, 177-182.
- [119] Ward, Y.; Young, R. J.; Shatwell, R. A. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 55-66.

- [120] Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crutzen, P. J.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Troe, J.; Watson, R. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, *11*, 327-496.
- [121] Eliasson, B.; Kogelschatz, U. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **1986**, *19*, 1241-1247.
- [122] Eliasson, B.; Hirth, M.; Kogelschatz, U. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1421-1437.
- [123] Wesley, G. L.; Forbes, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 3139-3152.
- [124] Driscoll, J. N.; Warneck, P. *Photochem. Photobiol.* **1971**, *13*, 283-287.
- [125] Warneck, P. *J. Opt. Soc. Am.* **1966**, *56*, 408-409.
- [126] Zhang, J. Y.; Boyd, I. W.; Esrom, H. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *109/110*, 482-486.
- [127] Hatchard, C. G.; Parker, C. A. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1956**, *A235*, 518-536.
- [128] Saltzman, B. E.; Gilbert, N. *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 1914-1920.
- [129] Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Interfaces*, 5th. Ed.; Wiley: New York, **1990**.
- [130] Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747.
- [131] Rabel, W. *Farbe + Lack* **1971**, *77*, 997-1006.
- [132] Kaelble, D. H. *J. Adhes.* **1970**, *2*, 66-88.
- [133] Kaelble, D. H. *Physical Chemistry of Adhesion*; Wiley: New York, **1971**.
- [134] Wenzel, R. N. *J. Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988-994.
- [135] Wenzel, R. N. *J. Phys. Colloid Chem.* **1949**, *53*, 1466-1467.
- [136] Baxter, S.; Cassie, A. B. D. *J. Text. Inst.* **1945**, *36*, T67-90.
- [137] Cassie, A. B. D. *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, *No. 3*, 11-16.
- [138] Cassie, A. B. D.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546-551.
- [139] Israelachvili, J. N.; Gee, M. L. *Langmuir* **1989**, *5*, 288-289.
- [140] Bautista, M. C.; Rubio, J.; Oteo, J. L. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 1595-1600.
- [141] Chappell, P. J. C.; Williams, D. R. *J. Coll. Interf. Sci.* **1989**, *128*, 450-457.
- [142] Gorur, R. S.; Johnson, L. A.; Hervig, H. C. *IEEE Trans. Power Delivery* **1991**, *6*, 1366-1373.
- [143] Hillborg, H.; Gedde, U. W. *Polymer* **1998**, *39*, 1991-1998.
- [144] Vlastos, A.; Gubanski, S. *IEEE Trans. Power Delivery* **1991**, *6*, 888-890.
- [145] Owen, M. J.; Smith, P. J. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1994**, *8*, 1063-1075.
- [146] Toth, A.; Bertoti, I.; Blazso, M.; Banhegyi, G.; Bognar, A.; Szaplanczay, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *52*, 1293-1307.
- [147] Morra, M.; Occhiello, E.; Marola, R.; Garbassi, F.; Humphrey, P.; Johnson, D. *J. Coll. Interf. Sci.* **1990**, *137*, 11-24.
- [148] Urban, M. W.; Stewart, M. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *39*, 265-283.
- [149] Gorur, R. S.; Karady, G. G.; Jagota, A.; Shah, M.; Yates, A. M. *IEEE Trans. Power Delivery* **1992**, *7*, 525-538.
- [150] Kim, S.-H.; Cherney, E. A.; Hackam, R.; Rutherford, K. G. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1994**, *1*, 106-123.
- [151] Murakami, T.; Kuroda, S.-i.; Osawa, Z. *J. Coll. Interf. Sci.* **1998**, *202*, 37-44.
- [152] Fateh-Alavi, K.; Gallstedt, M.; Gedde, U. W. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74*, 49-57.
- [153] Lamb, R. N.; Furlong, D. N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, *78*, 61-73.
- [154] Moyses, S.; Spells, S. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2684-2689.
- [155] Shinomura, M.; Okumoto, H.; Kaito, A.; Ueno, K.; Shen, J.; Ito, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7483-7487.
- [156] Snively, C. M.; Koenig, J. L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3753-3755.
- [157] Buback, M.; Kowollik, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3211-3215.
- [158] Ozaki, Y.; Liu, Y.; Noda, I. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2391-2399.

- [159] Ren, Y.; Murakami, T.; Nishioka, T.; Nakashima, K.; Noda, I.; Ozaki, Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6307-6318.
- [160] Clerk, P.; Simon, S. *Strukturaufklärung Organischer Verbindungen*, 3rd. Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1986**.
- [161] Vasant, E. F.; Van der Voort, P.; Vrancken, K. C. *Studies in Surface Science and Catalysis: Vol. 93, Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*; Delmon, B.; Yates, J. T. Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, **1995**.
- [162] Smith, A. L. *Spectrochim. Acta* **1960**, *16*, 87-105.
- [163] Schnyder, B.; Lippert, T.; Koetz, R.; Wokaun, A.; Graubner, V.-M.; Nuyken, O. *Surf. Sci.* **2003**, *532-535*, 1067-1071.
- [164] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J. Ed.; Perkin-Elmer Corp.: Eden Praire, **1992**.
- [165] Hall, A. C. *Surf. Sci.* **1969**, *16*, 1-13.
- [166] Rothen, A. *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*; Passglia, E.; Stromberg, R. R.; Kruger, J., Eds.; NTIS: Springfield, **1964**; 7.
- [167] Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*; North-Holland: Amsterdam, **1977**.
- [168] Collins, R. W.; Kim, Y. T. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 887A-890A, 893A-900A.
- [169] Schmidt, W. *Optische Spektroskopie: Eine Einführung*, 2nd. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- [170] Azzam, R. M. A. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **1981**, *276*, 180-187.
- [171] Lee, K. H.; Khang, S. J. *Chem. Eng. Commun.* **1986**, *44*, 121-132.
- [172] Muisener, R. J., "Dissertation", University of Connecticut, **1999**.
- [173] *Handbook of Optical Constants of Solids, Vol. 1 and 2*; Palik, E. D. Ed.; Academic Press, Inc., **1985 and 1991**.
- [174] Fermi, E. *Collected Papers*; Segrè, E., Ed.; University of Chicago Press: Chicago, **1962**; Paper 217.
- [175] Fermi, E.; Zinn, W. H. *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 103.
- [176] Fermi, E.; Zinn, W. H. *Cambridge Conference*, 1947; Paper 220.
- [177] Russell, T. P. *Mater. Sci. Rep.* **1990**, *5*, 171-271.
- [178] Wallace, W. E.; Beck-Tan, N. C.; Wu, W. L.; Satija, S. J. *Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3798-3804.
- [179] Wu, W.; von Zanten, J. H.; Orts, W. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 771-774.
- [180] Clemens, D. *PSI-Proceedings 96-02*, 1996; 65-77.
- [181] Clemens, D.; Gross, P.; Keller, P.; Schlumpf, N.; Konnecke, M. *Physica B* **2000**, *276-278*, 140-141.
- [182] Klein, A. G.; Werner, S. A. *Rep. Prog. Phys.* **1983**, *46*, 259-335.
- [183] Névot, L.; Croce, P. *Rev. Phys. Appl.* **1980**, *15*, 761-779.
- [184] Parrat, L. G. *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 359-369.
- [185] Press, W.; Flannery, B.; Teukolsky, S.; Vetterling, W. *Numerical Recipes*; Cambridge University Press: Cambridge, **1986**.
- [186] Cefalas, A. C.; Sarantopoulou, E.; Gogolides, E.; Argitis, P. *Microelectron. Eng.* **2000**, *53*, 123-126.
- [187] Janata, J.; Josowicz, M.; DeVaney, D. M. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 207R-228R.
- [188] Weißmantel, C.; Lenk, R.; Forker, W.; Linke, D. *Kleine Enzyklopädie - Struktur der Materie*, 1st. Ed.; VEB Bibliographisches Institut: Leipzig, **1984**.
- [189] Grate, J. W.; Martin, S. J.; White, R. M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 940A-986A.
- [190] Grate, J. W.; Martin, S. J.; White, R. M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 987A-996A.
- [191] Sauerbrey, G. *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206-222.

- [192] Lange, R. H.; Blödorn, J. *Das Elektronenmikroskop TEM und REM, Leitfaden für Biologen und Mediziner*, Thieme: Stuttgart, **1981**.
- [193] Alexander, H. *Physikalische Grundlagen der Elektornenmikroskopie*, 3rd. Ed.; Teubner: Stuttgart, **1997**.
- [194] Ruska, E. *Phys. Bl.* **1987**, *43*, 271-281.
- [195] Hues, S. M.; Colton, R. J.; Meyer, E.; Guntherodt, H. J. *MRS Bull.* **1993**, *18*, 41-49.
- [196] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- [197] Fuchs, H. *Phys. Bl.* **1994**, *50*, 837-843.
- [198] Wiesendanger, R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*; Cambridge University Press: Cambridge, **1994**.
- [199] Phely-Bobin, T. S.; Muisener, R. J.; Koberstein, J. T.; Papadimitrakopoulos, F. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1257-1261.
- [200] Balykova, T. N.; Rode, V. V. *Usp. Khim.* **1969**, *38*, 662-686.
- [201] Lee, L.-H. *J. Adhes.* **1972**, *4*, 39-49.
- [202] Mirzadeh, H.; Khorasani, M.; Sammes, P. *Iran. Polym. J.* **1998**, *7*, 5-13.
- [203] Kim, H.; Urban, M. W. *Langmuir* **1996**, *12*, 1047-1050.
- [204] Kim, H.; Urban, M. W. *Langmuir* **1999**, *15*, 3499-3505.
- [205] Gaboury, S. R.; Urban, M. W. *Adv. Chem. Ser.* **1993**, *236*, 777-790.
- [206] Hollahan, J. R.; Carlson, G. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14*, 2499-2508.
- [207] Andrianov, K. A.; Sokolov, N. N. *Khim. Prom.* **1955**, 329-335.
- [208] Scala, L. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, *2*, 297-301.
- [209] Scala, L. C.; Hickam, W. M. *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 1583-1584.
- [210] Kuz'minskii, A. S.; Goldovskii, E. A. *Vysokomol. Soedin.* **1961**, *3*, 1054-1061.
- [211] Kuz'minskii, A. S.; Goldovskii, E. A.; Dudenkova, S. V.; Sunitsa, L. L.; Orlov, V. Y. *Int. Symp. Organosilicon Chem., Sci. Commun.* **1965**, 362-370.
- [212] Eliasson, B.; Kogelschatz, U. *Ozone Sci. Eng.* **1991**, *13*, 365-373.
- [213] Kueper, S.; Modaressi, S.; Stuke, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7514-7518.
- [214] Larciprete, R.; Stuke, M. *Appl. Phys. B* **1989**, *B42*, 181-184.
- [215] Clemens, D. *Physica B* **1996**, *221*, 507-513.