

## **Grenzflächenmodifizierung und –analyse im Polypropylen-Kupfer-Verbund**

### **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Peter Crimmann  
geb. am 05.04.1970 in Leipzig

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. Dr. rer. nat. habil. H. Pöllmann

Gutachterin / Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. G. Leps
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. R. Mehnert
3. Prof. Dr.-Ing. habil. G. Nutsch

Halle (Saale), 18.02.2003

**urn:nbn:de:gbv:3-000004809**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000004809>]

# INHALTSVERZEICHNIS

## ABKÜRZUNGEN, FORMELZEICHEN, SYMBOLE

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	HINTERGRUND .....	1
1.2	AUFGABENSTELLUNG .....	2
<b>2</b>	<b>ASPEKTE DER ADHÄSION .....</b>	<b>3</b>
2.1	GRUNDLAGEN .....	3
2.2	ADHÄSIONSTHEORIEN .....	4
2.2.1	MECHANISCHE VERANKERUNG .....	5
2.2.2	ELEKTROSTATISCHE THEORIE .....	5
2.2.3	DIFFUSIONSTHEORIE .....	5
2.2.4	ADSORPTIONSTHEORIE .....	6
<b>3</b>	<b>OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG .....</b>	<b>11</b>
3.1	GRUNDLAGEN .....	11
3.2	MECHANISCHE VORBEHANDLUNG .....	11
3.3	NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG .....	12
3.3.1	GRUNDLAGEN .....	12
3.3.2	EFFEKTE DER PLASMABEHANDLUNG .....	13
3.3.3	PLASMAGASE .....	15
3.3.4	PLASMAQUELLEN .....	17
<b>4</b>	<b>HAFTVERMITTLERSCHICHTEN .....</b>	<b>19</b>
4.1	PLASMAPOLYMERISATION .....	19
4.1.1	GRUNDLAGEN .....	20
4.1.2	PHYSIK UND CHEMIE .....	20
4.1.3	ANWENDUNGEN .....	23
4.2	LEITFÄHIGE POLYMERE .....	23
4.2.1	GRUNDLAGEN .....	23
4.2.2	PHYSIK UND CHEMIE .....	24
4.2.3	POLYTHIOPHEN .....	26
4.2.4	ANWENDUNGEN .....	28

<b>5</b>	<b>METALLISIEREN VON KUNSTSTOFFEN .....</b>	<b>29</b>
5.1	GALVANISCHES METALLISIEREN .....	29
5.2	PVD-VERFAHREN .....	30
5.2.1	VAKUUMBEDAMPFEN .....	31
5.2.2	WEITERE VERFAHREN .....	32
<b>6</b>	<b>ANALYSEVERFAHREN .....</b>	<b>33</b>
6.1	VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG .....	33
6.1.1	RAUHEITSMESSUNG .....	33
6.1.2	RANDWINKELMESSUNG .....	34
6.1.3	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE .....	35
6.1.4	RASTERKRAFTMIKROSKOPIE .....	35
6.1.5	RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE .....	37
6.2	VERFAHREN ZUR HAFTFESTIGKEITSBESTIMMUNG .....	40
<b>7</b>	<b>PROBENMATERIAL .....</b>	<b>42</b>
<b>8</b>	<b>PROBENPRÄPARATION .....</b>	<b>43</b>
8.1	MECHANISCHE VORBEHANDLUNG .....	43
8.2	NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG .....	44
8.3	HAFTVERMITTLERSCHICHTEN .....	45
8.3.1	POLYTHIOPHEN .....	46
8.3.2	DIAMINOCYCLOHEXAN .....	47
8.4	METALLISIERUNG .....	48
8.5	VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG .....	49
8.5.1	RANDWINKELMESSUNG .....	49
8.5.2	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE .....	49
8.5.3	RASTERKRAFTMIKROSKOPIE .....	49
8.5.4	RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE .....	50
8.6	HAFTFESTIGKEITSBESTIMMUNG .....	51
<b>9</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>52</b>
9.1	OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG .....	52
9.1.1	RANDWINKEL / OBERFLÄCHENSpannung .....	52
9.1.1.1	NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG .....	53
9.1.1.2	HAFTVERMITTLERSCHICHTEN .....	56
9.1.1.3	ZUSAMMENFASSUNG .....	58
9.1.2	RASTERKRAFTMIKROSKOPIE .....	59
9.1.2.1	NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG .....	60
9.1.2.2	HAFTVERMITTLERSCHICHT .....	63

9.1.2.3	ZUSAMMENFASSUNG .....	65
9.1.3	RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE .....	65
9.1.3.1	NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG .....	66
9.1.3.2	HAFTVERMITTLERSCHICHT .....	69
9.2	HAFTFESTIGKEIT DES VERBUNDES POLYPROPYLEN-KUPFER .....	72
9.2.1	OBERFLÄCHENRAUHEIT .....	72
9.2.2	HAFTFESTIGKEITSPRÜFUNG .....	74
9.2.2.1	VERBUND POLYPROPYLEN-POLYTHIOPHEN-KUPFER .....	74
9.2.2.2	VERBUND POLYPROPYLEN-DIAMINOCYLOHEXAN-KUPFER .....	76
9.2.2.3	ZUSAMMENFASSUNG .....	80
<b>10</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>82</b>
10.1	SUBSTRATMATERIAL .....	83
10.2	NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG .....	83
10.3	HAFTVERMITTLERSCHICHTEN .....	88
10.4	VERBUND POLYPROPYLEN-KUPFER .....	91
10.4.1	VERBUND POLYPROPYLEN-POLYTHIOPHEN-KUPFER .....	91
10.4.2	VERBUND POLYPROPYLEN-DIAMINOCYLOHEXAN-KUPFER .....	95
<b>11</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>98</b>
<b>12</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>101</b>
<b>13</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>104</b>

## ANHANG

# ABKÜRZUNGEN, FORMELZEICHEN, SYMBOLE

## ABKÜRZUNGEN:

<i>A</i>	- Anode
<i>ABS</i>	- Acrylnitril-Butadien-Styren
<i>AES</i>	- Auger-Elektronenspektroskopie
<i>AFM</i>	- Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
<i>BE</i>	- Bindungsenergie
<i>bzw.</i>	- Beziehungsweise
<i>ca.</i>	- Circa
<i>CASING</i>	- Crosslinking via Activated Species of Inert Gases
<i>CHA</i>	- Concentric Hemispherical Analyzer
<i>CMA</i>	- Cylindrical Mirror Analyzer
<i>CVD</i>	- Chemische Dampfphasen-Abscheidung (Chemical Vapour Deposition)
<i>DACH</i>	- Diaminocyclohexan
<i>DMS-E</i>	- Direktmetallisierungsverfahren
<i>DSC</i>	- Wärmefluß Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
<i>E</i>	- Elektrolyt
<i>ECR</i>	- Electron Cyclotron Resonance
<i>ESCA</i>	- Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse
<i>FAT</i>	- Fixed Analyzer Transmission
<i>FET</i>	- Feldeffekttransistor (Field Effect Transistor)
<i>FRR</i>	- Fixed Retardation Ratio
<i>FWHM</i>	- Halbwertsbreite (Full-Width at Half Maximum)
<i>HF</i>	- Hochfrequenz
<i>ICP</i>	- Selbstleitender Kunststoff (Intrinsically Conducting Polymer)
<i>inkl.</i>	- inklusive
<i>K</i>	- Kathode
<i>K<math>\alpha</math></i>	- Linienstrahlung der K-Serie
<i>LED</i>	- Leuchtdiode (Light Emitting Diode)
<i>LMWOM</i>	- Niedermolekulare Substanz (Low-Molecular-Weight Oxidized Molecules)
<i>MW</i>	- Mikrowelle
<i>PAC</i>	- Polyacetylen
<i>PAni</i>	- Polyanilin
<i>PAT</i>	- Poly(3-alkylthiophen)
<i>PAz</i>	- Polyazulen
<i>PE</i>	- Polyethylen
<i>PEDT</i>	- Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
<i>PF</i>	- Polyfuran
<i>PFB</i>	- Pentafluorbenzaldehyd
<i>PP</i>	- Polypropylen
<i>PPP</i>	- Poly(p-phenylen)
<i>PPS</i>	- Poly(phenylensulfid)
<i>PPV</i>	- Poly(p-phenylenvinylen)
<i>PPy</i>	- Polypyrrol
<i>PSe</i>	- Polyselenophen
<i>PT</i>	- Polythiophen

<i>PVD</i>	- Physikalische Dampfphasen-Abscheidung (Physical Vapour Deposition)
<i>REM</i>	- Rasterelektronenmikroskopie
<i>SFM</i>	- Rasterkraftmikroskopie (Scanning Force Microscopy)
<i>Sp</i>	- Spannungsquelle
<i>STM</i>	- Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)
<i>UPS</i>	- Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
<i>UV</i>	- Ultraviolett
<i>VUV</i>	- Vakuum Ultraviolett
<i>WBL</i>	- Schwache Grenzschicht (Weak Boundary Layer)
<i>XPS</i>	- Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
<i>z.B.</i>	- Zum Beispiel

### LATEINISCHE BUCHSTABEN:

<i>A</i>	- Fläche [mm] ( $A_g$ : geometrische Oberfläche; $A_w$ : wahre Oberfläche)
<i>A</i>	- Integrationskonstante
<i>b</i>	- Konstante
<i>B</i>	- Magnetische Induktion [T]
<i>d</i>	- Durchmesser [mm]
$e^-$	- Elektronenladung
<i>E</i>	- Energie [J] ( $E_B$ : Bindungsenergie der Elektronen; $E_K$ : Kinetische Energie)
$E_0$	- Peakzentrum
<i>F</i>	- Kraft [N] ( $F_a$ : äußere Kraft; $F_i$ : innere Kraft; $F$ : Auflagekraft, Abreißkraft))
<i>F</i>	- Faraday-Konstante [96485 C mol <sup>-1</sup> ]
$F(E)$	- Intensität bei Bindungsenergie $E$
<i>G</i>	- Abgedampfte Menge [g cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
<i>H</i>	- Peakmaximum
$h\nu$	- Photonenenergie [J]
<i>k</i>	- Benetzungskoeffizient
<i>k</i>	- Federkonstante [N m <sup>-1</sup> ]
<i>K</i>	- Proportionalitätsfaktor (Elektrochemisches Äquivalent) [g C <sup>-1</sup> ]
$K_A$	- Dissoziationskonstante
$K_i$	- Reaktionsraten
<i>l</i>	- Meßstrecke [mm] ( $l_e$ : Einzelmeßstrecke; $l_m$ : Maximale Meßstrecke; $l_{mw}$ : Welligkeitsmeßstrecke; $l_i$ : Taststrecke )
<i>m</i>	- Stoffmenge [g]
<i>m</i>	- Mischungsrate
<i>M</i>	- Adsorbiertes Monomergasmolekül
<i>M</i>	- Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]
<i>n</i>	- Elektrodenreaktionswertigkeit
<i>n</i>	- Teilchenzahl
<i>n</i>	- Dichte [m <sup>-3</sup> ] ( $n_e$ : Elektronendichte; $n_i$ : Ionendichte; $n_o$ : Neutralgasdichte)
<i>p</i>	- Druck [mbar] [Pa]

$p_D$	- Sättigungsdampfdruck [mbar]
$P$	- Polymerisiertes Endprodukt
$P$	- Leistung [W]
$Q$	- Ladungsmenge [C]
$Q_D$	- Verdampfungswärme [J]
$R$	- Gaskonstante [ $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]
$R$	- Rauheitskenngrößen [ $\mu\text{m}$ ] ( $R_a$ : Arithmetischer Mittenrauhwert; $R_{max}$ : Maximale Rauhtiefe; $R_q$ (=RMS): Quadratischer Mittenrauhwert; $R_z$ : Gemittelte Rauhtiefe)
$R\cdot$	- Freies Radikal
$RMS$	- Quadratischer Mittenrauhwert (siehe $R_q$ )
$t$	- Zeit [s]
$T$	- Temperatur [K] [ $^{\circ}\text{C}$ ] ( $T_e$ : der Elektronen; $T_i$ : der Ionen; $T_n$ : der Neutralgasteilchen)
$V$	- Molvolumen [ $\text{m}^3$ ] ( $V_g$ : der Dampfphase; $V_{fl}$ : der verdampften Flüssigkeit)
$V_B$	- Vertikalmeßbereich
$W$	- Arbeit [mN/m] ( $W_a$ , $W_{sl}$ : Adhäsionsarbeit; $W_c$ : Kohäsionsarbeit)
$W_t$	- Wellentiefe [ $\mu\text{m}$ ]
$x$	- Ionisierungsgrad [%]
$z$	- Auslenkung des Biegebalkens [ $\mu\text{m}$ ]
$Z$	- Kernladungszahl
$Z_i$	- Einzelrauhtiefen

### GRIECHISCHE BUCHSTABEN:

$\beta$	- Konstante [ $0,0001247 \text{ m}^2 \text{ mN}^{-2}$ ]
$\Delta_A$ , $\Delta_B$	- Parameter für die organische Säure (A) bzw. organische Base (B)
$\phi$	- Austrittsarbeit [J]
$\gamma$	- Oberflächenspannung [ $\text{mN m}^{-1}$ ] ( $\gamma_s$ ( $\gamma_{sv}$ , $\gamma_1$ ): des Festkörpers; $\gamma_l$ ( $\gamma_{lv}$ , $\gamma_2$ ): der Flüssigkeit; $\gamma^p$ ( $\gamma^{AB}$ ): polarer Anteil (Säure-Base-Anteil); $\gamma^d$ ( $\gamma^{LW}$ ): disperser Anteil (London-Van der Waals-Anteil); $\gamma^+$ : Lewis-Säure Parameter; $\gamma^-$ : Lewis-Base Parameter; $\gamma_{Cu}$ : von Kupfer; $\gamma_{PP}$ : von Polypropylen)
$\gamma_{sl}$ , $\gamma_{12}$	- Grenzflächenspannung [ $\text{mN m}^{-1}$ ]
$\eta$	- Stromausbeute [%]
$\lambda_c$	- Grenzwellenlänge [ $\mu\text{m}$ ]
$\pi$	- Spreitdruck [ $\text{mN m}^{-1}$ ]
$\pi$	- Konstante [3,1415927]
$\theta$	- Kontaktwinkel / Randwinkel [ $^{\circ}$ ]
$\sigma$	- Festigkeit [Pa] ( $\sigma_H$ : Adhäsionsfestigkeit; $\sigma_V$ : Verbundfestigkeit; $\sigma_z$ : Abreißfestigkeit)
$\sigma$	- Leitfähigkeit [ $\text{S cm}^{-1}$ ]
$\Psi$	- Parameter [ $\text{mN m}^{-1}$ ]

## CHEMISCHE SYMBOLE:

<i>Ag</i>	- Silber
<i>Al</i>	- Aluminium
<i>AlCl<sub>3</sub></i>	- Aluminiumchlorid
<i>Ar</i>	- Argon
<i>AsB<sub>5</sub></i>	- Arsenborid
<i>Br<sub>2</sub></i>	- Brom
<i>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub></i>	- Diaminocyclohexan
<i>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CHO</i>	- Pentafluorobenzaldehyd
<i>CF<sub>x</sub></i>	- Fluorkohlenstoff
<i>-C≡N</i>	- Nitrilverbindung
<i>&gt;C=O</i>	- Carbonylgruppe
<i>-COOH</i>	- Carboxylgruppe
<i>=C-O-O-(HR)</i>	- Peroxidische Verbindung
<i>CO<sub>2</sub></i>	- Kohlendioxid
<i>Cu</i>	- Kupfer
<i>Cu<sup>2+</sup></i>	- 2-fach positiv geladenes Kupferion
<i>CuSO<sub>4</sub></i>	- Kupfersulfat
<i>FeCl<sub>3</sub></i>	- Eisen(III)chlorid
<i>H<sub>2</sub></i>	- Molekularer Wasserstoff
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	- Schwefelsäure
<i>He</i>	- Helium
<i>HXR (A)</i>	- Organische Säure
<i>I<sub>2</sub></i>	- Iod / Jod
<i>IEPS</i>	- Isoelektrischer Punkt des Metalloxids
<i>K</i>	- Kalium
<i>KMnO<sub>4</sub></i>	- Kaliumpermanganat
<i>Me</i>	- Metall
<i>MeO</i>	- Metalloxid
<i>Mg</i>	- Magnesium
<i>MOH</i>	- Metallhydroxid
<i>MnO<sub>2</sub></i>	- Manganoxid
<i>N<sub>2</sub></i>	- Molekularer Stickstoff
<i>Na</i>	- Natrium
<i>-NH<sub>2</sub>, =NH, ≡N</i>	- Amine
<i>NH<sub>3</sub></i>	- Ammoniak
<i>-NO<sub>2</sub>, -NO</i>	- Nitroverbindungen
<i>NO<sub>x</sub></i>	- Stickoxide
<i>O<sub>2</sub></i>	- Molekularer Sauerstoff
<i>-OH</i>	- Hydroxylgruppe
<i>S</i>	- Schwefel
<i>Si</i>	- Silizium
<i>SiC</i>	- Siliziumkarbid
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	- 2-fach negativ geladenes Sulfation
<i>TeBr<sub>4</sub></i>	- Tellurbromid
<i>TeJ<sub>4</sub></i>	- Tellurjodid
<i>Ti</i>	- Titan
<i>YR (B)</i>	- Organische Base



# 1 EINLEITUNG

## 1.1 HINTERGRUND

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten sind Polyolefine die bedeutendsten der in Massen hergestellten Kunststoffe. Im Jahre 1995 wurden weltweit 53,6 Millionen Tonnen Polyolefine hergestellt. Dies entsprach 47 % der gesamten Kunststoffproduktion. Zu erwarten ist, daß die Produktionsmenge weiter ansteigt und bis zum Jahre 2005 der Polyolefinanteil an der dabei insgesamt gestiegenen Produktion von Kunststoffen auf 55 % wachsen wird /1/. Speziell Polypropylen genießt dabei aufgrund der Vielseitigkeit in seiner Anwendung und dem dabei konkurrenzfähigen Preis zusehende Beachtung /2/.

In bestimmten Bereichen der Anwendung von Polymeren spielen die Wechselwirkungen ihrer Oberfläche mit anderen Materialien eine wichtige Rolle, so z.B. beim Polymer-Metall-Verbund, das als metallisiertes Bauteil in verschiedenen Gebieten wie in der Leiterplattentechnik oder der Automobilindustrie zum Einsatz kommt. Spezielle Oberflächeneigenschaften hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, Hydrophilie, Rauheit, Kristallinität, Bedruck- oder Beklebarkeit sind für den Erfolg der Anwendungen erforderlich. Ein Großteil polymerer Materialien (so auch Polypropylen) besitzen oft diese Eigenschaften nicht. Ihre Vorteile bezüglich chemischen und physikalischen Verhaltens, Verarbeitbarkeit und ihr niedriger Preis sind jedoch nicht von der Hand zu weisen, weshalb für die kunststoffverarbeitende Industrie Oberflächenmodifikationen mehr und mehr wichtig werden. So bleiben im Polymer-Metall-Verbund die positiven Eigenschaften des Polymeren grundlegend erhalten, da zur Beseitigung negativer Oberflächeneigenschaften, wie die elektrische Isolation oder die elektrostatische Aufladung, nur geringe Schichtdicken des Metalls notwendig sind.

In den letzten Jahren wurde viel investiert, um Oberflächenbehandlungen zu entwickeln, welche die Eigenschaften der polymeren Oberfläche verändern, ohne das Bulk-Material zu beeinflussen. Übliche Verfahren sind z.B. das Ätzen, die Corona-Entladung oder die Niederdruckplasmabehandlung. Letztere besitzen gegenüber dem Ätzen den Vorteil einer wesentlich besseren Umweltverträglichkeit. Außerdem wird der Arbeitsschutz vor weit weniger Probleme gestellt. In der vorliegenden Arbeit steht die Niederdruckplasmabehandlung im Mittelpunkt der Verfahren zur Oberflächenmodifizierung des Polymersubstrates.

Diese Vorbehandlungsmethode bewirkt eine verbesserte Haftung für einen anschließenden Metallisierungsprozeß. Der Wahl der Vorbehandlung kommt ein hoher Stellenwert zu, da sich die Eigenschaften der Kontaktpartner Polymer und Metall drastisch unterscheiden, was sich in den sehr stark voneinander unterscheidenden Oberflächenspannungen des Polymers (für Polypropylen  $\gamma_{PP} \approx 29 \text{ mN/m}$ ) und des Metalls (für Kupfer  $\gamma_{Cu} \approx 1650 \text{ mN/m}$ ) widerspiegelt. Dabei erlauben genaue Kenntnisse der Haftprinzipien ein gezieltes Eingreifen in den Beschichtungsprozeß.

## 1.2 AUFGABENSTELLUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Realisierung einer festhaftende Beschichtung von *Polypropylensubstraten* mit *Kupfer*. Dazu sind hinsichtlich des Umweltaspektes geeignete Modifizierungsverfahren auszuwählen, welche die Polypropylenoberfläche derart verändern, daß eine erfolgreiche Verkupferung durchgeführt werden kann. Dabei sind die Oberflächenzustände auf der Basis der Theorie der Adhäsion zu charakterisieren. Die Beurteilung des Schichtsystems soll hinsichtlich mechanischer, chemischer und physikalischer Einflüsse der Vorbehandlungen erfolgen. Außerdem ist eine mechanische Prüfung der Haftfestigkeiten der Kupferschichten durchzuführen.

Aufgrund der bereits erwähnten positiven Eigenschaften fällt die Wahl des Polymersubstrates auf das Polypropylen /2/. Kupfer zeichnet sich durch ausgezeichnete elektrische und thermische Eigenschaften aus. Außerdem sind die Metallisierungsverfahren leicht realisierbar.

Eine Metallisierung ohne eine Vorbehandlung ist unmöglich, da das Polypropylen unpolar ist, d.h. es sind keine Funktionalitäten vorhanden. Aus diesem Umstand resultieren umfangreiche Untersuchungen zur Oberflächenmodifizierung. Neben der mechanischen (Schleifen) und physikalischen (Niederdruckplasma) Vorbehandlung werden hydrophile Zwischenschichten auf dem Polypropylen favorisiert.

Die *mechanische Vorbehandlung* ermöglicht eine gleichmäßigere Oberflächenrauheit sowie eine vergrößerte spezifische Oberfläche, was einen besseren Haftgrund zur Folge hat.

Durch die *Niederdruckplasmabehandlung* wird eine Funktionalisierung (durch reaktive Plasmagase wie Sauerstoff oder Stickstoff) bzw. eine Vernetzung (durch Edelgase wie Argon oder Helium) und somit eine höhere Benetzbarkeit der Polypropylenoberfläche erreicht. Aus theoretischen Überlegungen bewirkt eine höhere Benetzung eine bessere Adhäsion der Verbundpartner.

Eine weitere Überlegung zielt auf den Einsatz von *Haftvermittlerschichten* zwischen dem Kunststoffsubstrat und der Kupferschicht. Sehr gute Ergebnisse konnten dabei bereits mit Polythiophen und Acrylsäure erzielt werden /3,4/. Neben dem mittels eines chemischen Prozesses abgeschiedenen leitfähigen *Polythiophen* soll in dieser Arbeit das durch Plasmopolymerisation aufgebrachte *Diaminocyclohexan* zum Einsatz kommen. Durch die Verwendung polymerer Zwischenschichten werden neben der Grenzfläche Polypropylen / Kupfer auch die Grenzflächen zwischen dem Polypropylen und den Zwischenschichten betrachtet.

Die Verwendung eines leitfähigen Polymers erlaubt den Einsatz des elektrochemischen Verkupferungsprozesses. Außerdem wird die Metallisierung der modifizierten Polypropylensubstrate durch das Vakuumbedampfen (PVD-Verfahren) realisiert.

Neben der Haftfestigkeitsprüfung werden zur Charakterisierung der Polypropylenoberflächen die oberflächensensitiven Meßverfahren der Rauheits- und Randwinkelmessung sowie REM, AFM und XPS angewendet.

## 2 ASPEKTE DER ADHÄSION

### 2.1 GRUNDLAGEN

Ziel des Beschichtens von Kunststoffen mit dünnen Schichten ist die Änderung spezifischer Eigenschaften der Oberfläche, welche sich unterteilen lassen in elektrische, magnetische, tribologische, mechanische, chemische und optische Eigenschaften. Für die Handhabung, die Weiterverarbeitung sowie für Gebrauchsfähigkeiten eines beschichteten Kunststoffes ist die Haftung der Schicht von größter Bedeutung. Diese muß im festen Verbund mit dem Substrat die an sie gestellten fertigungstechnischen Anforderungen erfüllen /5/.

Die „Haftung“ definiert sich in der aus zwischenmolekularen Wechselwirkungen an den Phasengrenzen resultierenden Erscheinung, die als Widerstand gegenüber einer trennenden Beanspruchung des Verbundes auftritt. Sie ist durch eine bestimmte Festigkeit charakterisiert, welche als Haft- oder Adhäsionsfestigkeit  $\sigma_H$  (Gleichung (2.1)) bezeichnet wird.

$$\sigma_H = \frac{F_i}{A_w} \quad (2.1)$$

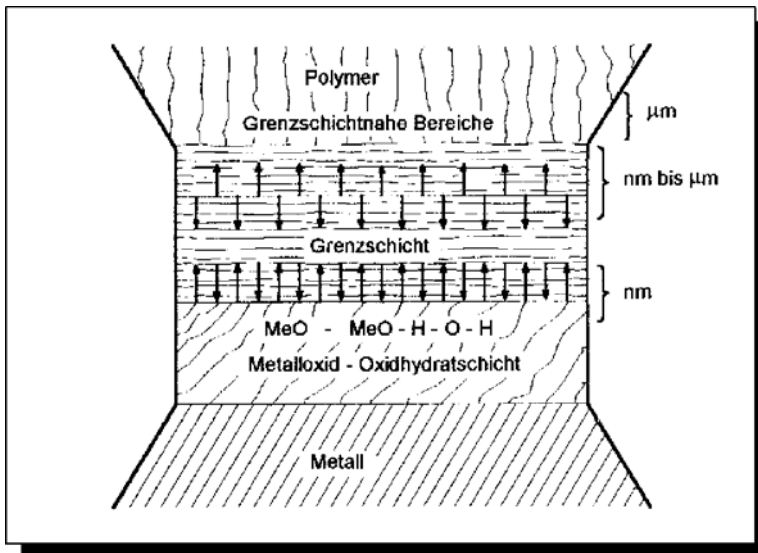
$F_i$  ist die experimentell nicht zugängliche innere Kraft pro Flächeneinheit (Haftkraft), und  $A_w$  ist die beim Bruch gebildete wahre Oberfläche. Die Haftkraft und somit die Haftfestigkeit läßt sich mit den bekannten Prüfmethode nicht direkt messen. Es wird immer ein summarischer Ausdruck für eine mechanische Festigkeit bestimmt, die sogenannte Verbundfestigkeit  $\sigma_V$ :

$$\sigma_V = \frac{F_a}{A_g} \quad (2.2)$$

$F_a$  ist die meßbare äußere Kraft pro Flächeneinheit und  $A_g$  die bestimmbare geometrische Oberfläche. Bei der Trennung des Verbundes wird allgemein der Adhäsions-, der Kohäsions- bzw. der Mischbruch unterschieden. Da aus dem Wert  $\sigma_V$  die Bruchart nicht hervor geht, ist die mechanische Prüfung immer mit den Bruchcharakteristiken zu kombinieren /6-9/.

Die zur Haftung führenden Vorgänge zwischen flüssigen und festen bzw. zwischen festen Phasen wird als „Adhäsion“ bezeichnet, die sich als Zustand der zwischen zwei in Kontakt tretenden kondensierten Phasen ausbildenden Grenzflächenschicht definiert. Im wesentlichen zeichnet sich dieser Zustand durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, der durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht hervorgerufen wird /7-10/. In Anlehnung an die Bezeichnungen bei der Adsorption wird in „Adhärens“ (Substrat) und „Adhäsiiv“ (Beschichtungsmaterial) unterschieden /8/. Die Adhäsion an der Phasengrenze zwischen zwei identischen Polymeren wird als „Autohäsion“ bezeichnet /8,10/.

Der Aufbau der Grenzflächenschicht für einen Metall-Polymer-Verbund ist in *Bild 2.1* abgebildet. Darin stellt das Metall das Substrat und das Polymere das Beschichtungsmaterial dar. Umgekehrt ist dies bei einem Polymer-Metall-Verbund der Fall, welcher Gegenstand dieser Arbeit ist. Die nicht homogene Grenzflächenschicht weist andere Strukturen als die Volumenphasen der Kontaktpartner auf. Ihr Aufbau und ihre Größe ist von der chemischen Struktur des Polymeren und der Beschaffenheit seiner Oberfläche, der Art und Zusammensetzung des abgeschiedenen Metalls und äußeren Einflußgrößen beim Herstellungsprozeß abhängig /7-9/.



*Bild 2.1:*  
Schematische Darstellung  
des Schichtaufbaus eines  
Metall-Polymer-Verbun-  
des /9,11/

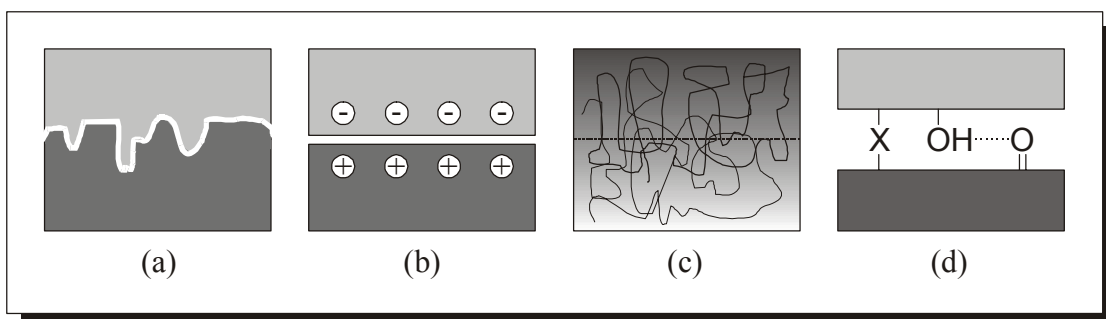
Für eine gute Haftung sind die folgenden Grundvoraussetzungen zu beachten /13/:

- guter Kontakt zwischen den Körpern,
- keine schwachen Grenzschichten (weak boundary layers – WBL),
- Vermeidung von Spannungskonzentrationen, die zur Enthftung führen können.

Diese Forderungen stehen mit einer großen Zahl von Faktoren in Verbindung, welche die Mechanismen der Adhäsion bestimmen. Diese Faktoren sind in verschiedenen Modellen und Theorien zusammengefasst.

## 2.2 ADHÄSIONSTHEORIEN

Zur Erklärung der Adhäsion sind im Laufe der Jahre viele Modelle aufgestellt worden, welche als „Adhäsionstheorien“ bezeichnet werden. In der Literatur variiert die Anzahl der Modelle, die zur Interpretation der Adhäsion an der Phasengrenze zu Rate gezogen werden.



*Bild 2.2:* schematische Darstellung der Adhäsionsmechanismen: (a) mechanische Verankerung; (b) elektrostatische Theorie; (c) Diffusionstheorie; (d) Adsorptionstheorie /14/

BISCHOF führt zwei Hauptmodelle zur Interpretation der Adhäsion auf – das mechanische und das spezifische Modell. Letzteres beinhaltet dabei die Polarisations-, die Diffusions-, die elektrostatische und die thermodynamische Theorie, sowie die Theorie der chemischen Bindung /8,9/. An anderer Stelle werden vier Modelle genannt. Diese sind die mechanische Verankerung, die Adsorptions-, die Diffusions- und die elektrostatische Theorie /10-14/. Schließlich werden von SCHULTZ & NARDIN sechs Adhäsionsmodelle favorisiert. Neben den vier eben genannten Modellen werden hier noch die Theorien der chemischen Bindung und der schwachen Grenzschichten erwähnt /15,16/.

Nachfolgend wird auf die vier Adhäsionsmodelle näher eingegangen, deren schematische Darstellungen in *Bild 2.2* abgebildet sind.

### 2.2.1 MECHANISCHE VERANKERUNG

Die älteste Theorie beinhaltet die „Verkrallung“ der Kontaktpartner. Das Adhäsiv dringt in Poren, Hohlräume und Vertiefungen (Kavernen) einer stark strukturierten Oberfläche des Adhärenten nach dem sogenannten Druckknopfprinzip ein. Diese Theorie ist nicht generell anwendbar. Bedingt ist dies durch den Umstand, daß auch auf einer sehr glatten Oberfläche eine gute Haftung zu erreichen ist /7-19/. Zusammenfassend wurde festgestellt, daß eine Erhöhung der Verbundfestigkeit durch eine Oberflächenaufrauung gewöhnlich durch eine effiziente Beseitigung von schwachen Grenzschichten, verbessertem Grenzflächenkontakt (größere Kontaktfläche, bessere Benetzung) und eine Steigerung der energiedissipativen Mechanismen im Adhäsiven gekennzeichnet ist /13/.

Beispiele, bei denen diese Theorie zur Anwendung kommt, sind das Ausfüllen von Löchern in Zähnen, die Teflonbeschichtung von Bratpfannen /14/, die Haftung zwischen Gummi und textilen Stoffen /10,15,16/ und die chemische /10/ und elektrochemische /8/ Metallisierung von Polymeren (z.B. ABS).

### 2.2.2 ELEKTROSTATISCHE THEORIE

Die elektrostatische Theorie (auch bekannt als elektronische-, elektrische Doppelschicht- oder Parallelplatten-Kondensator-Theorie) geht davon aus, daß die Haftung zwischen zwei Festkörpern durch eine elektrische Doppelschicht gegeben ist, die durch Elektronentransport zum Ausgleich der Fermi-Level entsteht. In diesem Fall kann die Verbindung Adhäsiv-Adhärens als Kondensator angesehen werden. Die Trennung der Teile des Kondensators führt zu einer Ladungstrennung und einer Potentialdifferenz, die sich bis zur eintretenden Entladung erhöht. Aus den elektrostatischen Kräften entlang dieser elektrischen Doppelschicht resultiert die Adhäsionsfestigkeit /10-16,21/. Die bei Versagensprozessen beobachteten elektrischen Phänomene sind eher die Folge als die Ursache für hohe Bindungsfestigkeiten /15,16/.

### 2.2.3 DIFFUSIONSTHEORIE

Die Diffusionstheorie basiert auf der Annahme, daß es entlang der Grenzfläche zu einer gegenseitigen Diffusion (Interdiffusion) von Makromolekülen, Kettensegmenten oder Polymerketten kommt, welche eine relativ hohe Beweglichkeit und gegenseitige Löslichkeit

besitzen. Diese Diffusion kann innerhalb eines Polymers (Autohäsion) oder zwischen zwei Polymeren (Heterohäsion) erfolgen. Das Polymere sollte oberhalb seiner Glasübergangstemperatur existieren und keine wesentlichen Vernetzungen aufweisen /8-16,20,21/. Das Gebiet der gegenseitigen Diffusion wird als Grenzflächenschicht (Interphase) bezeichnet (Bild 2.3). Diese „Interphase“ ist definiert als eine Region zwischen zwei in Kontakt befindlichen Phasen. Diese Region kann variieren in der Zusammensetzung und/oder der Struktur und/oder den Eigenschaften, sowie sich in diesen Punkten von den beiden im Kontakt befindlichen Phasen unterscheiden /22/. Im Gegensatz dazu wird der Bereich zwischen zwei in Kontakt befindlichen Phasen, bei denen es zu keine gegenseitige Diffusion kommt, als Grenzfläche oder „Interface“ bezeichnet.

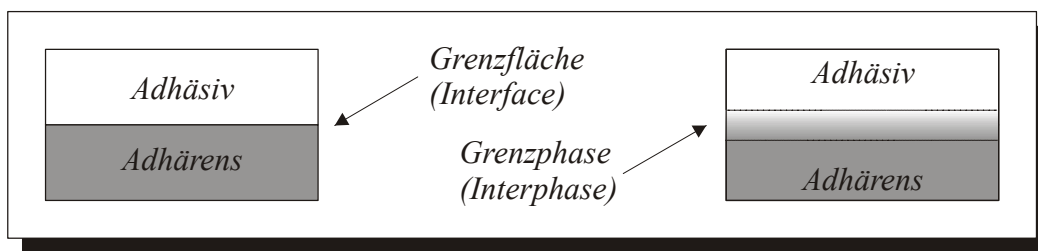


Bild 2.3: schematische Veranschaulichung der Grenzfläche und Grenzflächenschicht /14/

Ein Beispiel, in denen die Mechanismen dieser Theorie eine wichtige Rolle spielen, ist das Schweißen und Heißkleben von Kunststoffen /14/. Bezogen auf den Polymer-Metall-Verbund ist die Adhäsion durch Diffusion dann interessant, wenn dem Metallieren des Polymeren eine Beschichtung mit einem anderen Polymeren zur Haftvermittlung vorausgeht.

## 2.2.4 ADSORPTIONSTHEORIE

Das Adsorptions- oder thermodynamische Modell ist heutzutage die am meisten angewandte Theorie zur Erklärung von Adhäsionsphänomenen. Es beinhaltet, daß sich das Adhäsiv aufgrund interatomarer und intermolekularer Kräfte entlang der Grenzfläche festhaftend mit dem Substrat verbindet, einen engen Kontakt vorausgesetzt /7-16/. Diese Kräfte, oder auch Wechselwirkungen, betreffen *Primär-* und *Sekundärbindungen*. In gewisser Hinsicht sind diese Begriffe ein Maß der relativen Kräfte der Bindungen. Neben diesen Bindungstypen können die Wechselwirkungen auch *Donator-Akzeptor-Bindungen* beinhalten. Diese werden auch als *Säure-Base-Wechselwirkungen* bezeichnet und wirken entlang einer Grenzfläche. Letztere werden in Brønstedt- und in Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen unterteilt, wobei man im Falle Brønstedt von Protonen-Donator (Säure) und –Akzeptor (Base) und im Falle Lewis von Elektronen-Donator (Base) und –Akzeptor (Säure) spricht /12/. Die den verschiedenen Bindungstypen zuzuordnenden Bindungen sowie deren Energien sind in *Tabelle 2.1* aufgeführt.

Der Wirkungsbereich der Bindungstypen liegt zwischen 0,1 und 0,5 nm. Die Festigkeiten der Säure-Base-Wechselwirkungen liegen zwischen denen der Primär- und Sekundärbindungen. Während van der Waals-Kräfte allgegenwärtig sind, Wasserstoffbrückenbindungen und Säure-Base-Wechselwirkungen oft auftreten, werden Oberflächen und Grenzflächen, welche kovalent zueinander gebunden sind, selten beobachtet /14/.

*Tabelle 2.1: Bindungstypen und typische Bindungsenergien, aus /12,23/*

<i>Bindungstypen</i>	<i>Bindungsenergie [kJ/mol]</i>
<i>Primärbindungen</i>	
- ionische	600-1100
- kovalente	60-700
- metallische	110-350
<i>Sekundärbindungen</i>	
- Wasserstoffbrückenbindungen	
- Wasserstoffbrückenbindungen inklusive Fluor	> 40
- Wasserstoffbrückenbindungen ohne Fluor	10-25
- van der Waals Bindungen	
- Dipol-Dipol-( <i>Keesom</i> -)Wechselwirkungen	4-20
- Dipol-induzierte Dipol-( <i>Debye</i> -)Wechselwirkungen	< 2
- unpolare Dispersionskräfte ( <i>London-Wechselwirkungen</i> )	0,08-40
<i>Donator-Akzeptor-Bindungen</i>	
- Brønstedt-Säure-Base-Wechselwirkungen	> 1000
- Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen	> 80

Im Verbund Polymer/Metall geht man in der Regel davon aus, daß die Metalloberfläche mit einer Oxid- und/oder Hydratschicht bedeckt ist. In einem Modell, das die in der Grenzfläche zwischen hydratisierten Oxidschichten und polaren organischen Verbindungen (organisch-anorganische Materialien) auftretenden Wechselwirkungen auf die Dispersions- und Säure-Base-Wechselwirkungen reduziert, wird von folgenden Gleichungen ausgegangen:



Darin steht *MOH* für das Metallhydroxid, *HXR* für die organische Säure (mit *X* z.B. = O, S) und *YR* für die organische Base (mit *Y* z.B. = N) /24/. Die Festigkeit der Wechselwirkungen zwischen organischen und anorganischen Materialien (z.B. Polymer/Metalloxid) läßt sich durch eine von BOLGER /25/ vorgeschlagene Theorie berechnen. Sie definiert einen Parameter  $\Delta$  für organische Säuren (*A*) und Basen (*B*):

$$\Delta_A = IEPS(B) - pK_A(A) \quad (2.5)$$

$$\Delta_B = pK_A(B) - IEPS(A) \quad (2.6)$$

Darin ist  $K_A$  die Dissoziationskonstante der organischen Spezies und *IEPS* der isoelektrische Punkt einer Oberfläche /25-27/.

Drei mögliche Wertebereiche für  $\Delta$  sind definiert:

- $\Delta \ll 0$ : vernachlässigbare Säure-Base-Wechselwirkungen,
- $\Delta \approx 0$ : ähnliche Säure-Base- und Dispersions-Wechselwirkungen,
- $\Delta > 0$ : überwiegend Säure-Base-Wechselwirkungen, vielleicht infolge von chemischem Angriff oder (Metall-)Korrosion.

In der Adsorptionstheorie, die auch als Benetzungstheorie bezeichnet wird, ist die zum Trennen eines Verbundes aufzuwendende Arbeit durch die folgende von DUPRÉ entwickelte thermodynamische Definition charakterisiert /28-31/.

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.7 \text{ a})$$

bzw.

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.7 \text{ b})$$

Dabei ist  $W_a$  die reversible spezifische Adhäsionsarbeit zwischen zwei Festkörpern (z.B. das System Polymer-Metall),  $W_{sl}$  die thermodynamische Adhäsionsarbeit im System Fest-körper-Flüssigkeit /32/,  $\gamma_1$  ( $\gamma_s$ ) und  $\gamma_2$  ( $\gamma_{lv}$ ) die Oberflächenspannungen des Adhärens und des Adhäsiv und  $\gamma_{12}$  ( $\gamma_{sl}$ ) die Grenzflächenspannung. Im Idealfall wären  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_j$ , somit  $\gamma_{12} = 0$  und die Adhäsionsarbeit gleich der Kohäsionsarbeit  $W_c$  /17,33/.

$$W_a = W_c = 2\gamma_j \quad (2.8)$$

Zur Bestimmung der Oberflächenspannungen bzw. der Grenzflächenspannung existieren zahlreiche Verfahren. Ein weit verbreitetes Verfahren ist die Methode des liegenden Tropfens (sessile drop), bei der im Dreiphasensystem fest / flüssig / gasförmig der Randwinkel (oder auch Kontaktwinkel)  $\theta$  als Maß für die Benetzbarkeit eines Werkstoffes angesehen werden kann. Dieser Randwinkel wird aus dem Profil eines Flüssigkeitstropfens auf einer ebenen Festkörperoberfläche ermittelt (Bild 2.4).

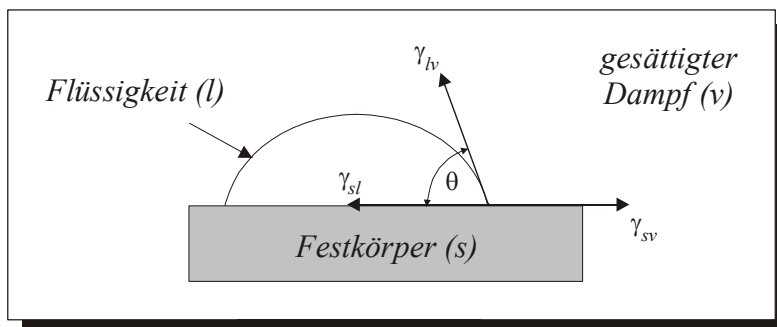


Bild 2.4: Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche im Gleichgewicht

Das Kräfteverhältnis das am Kontaktpunkt der drei Phasen fest (s), flüssig (l) und gasförmig (v) existiert, wird durch die YOUNG'sche Gleichung (Gleichung (2.9)) beschrieben, wobei die Indizes jeweils die beiden Phasen bezeichnen, zwischen denen die Grenzflächenspannung besteht /10,12,15-18,34,35/.



$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.9)$$

Anstelle von  $\cos \theta$  wird der Benetzungskoeffizient  $k$  eingesetzt, wenn die Extremfälle der vollständigen Benetzung ( $k \geq +1$ ) und Nichtbenetzung ( $k \leq -1$ ) auftreten. Daraus folgt, daß die Gleichung (2.9) streng genommen nur für die teilweise Benetzung ( $k = \pm 1$ ) gilt /36/.

Der Term  $\gamma_{sv}$ , der die freie Oberflächenenergie des Substrates ( $s$ ) gegenüber dem umgebenden Dampf darstellt, ist niedriger als  $\gamma_s$ , die Oberflächenenergie des Festkörpers gegenüber Vakuum. Diese Verringerung ist durch den Spreitdruck  $\pi$  des Dampfes auf der Festkörperoberfläche definiert ( $\pi = \gamma_s - \gamma_{sv}$ ). In den meisten Fällen, besonders in Verbindung mit Polymermaterialien, kann  $\pi$  vernachlässigt und  $\gamma_s$  an Stelle von  $\gamma_{sv}$  verwendet werden /15,16,33/. Ebenso kann mit  $\gamma_{lv}$  verfahren werden, somit ist  $\gamma_{lv} = \gamma_l$ .

Zur Lösung der Gleichung (2.9) wurden zahlreiche Ansätze entwickelt. Zum Beispiel geht eine von ZISMAN entwickelte empirische Methode davon aus, daß die Oberflächenspannung eines Festkörpers gleich der höchsten Oberflächenspannung einer solchen Flüssigkeit ist, welche spontan auf dem Festkörper spreitet. Dabei kann durch Extrapolation von  $\gamma_{lv}$  auf  $\theta = 0$  (vollständige Benetzung  $\rightarrow$  Spreitung) die kritische Oberflächenspannung  $\gamma_c$  für die Benetzbarkeit eines Werkstoffes ermittelt werden (Gleichung (2.10) – darin stellt  $b$  eine Konstante dar) /37/.

$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_l) \quad (\gamma_c = \lim_{\cos \theta \rightarrow 1} \gamma_l) \quad (2.10)$$

Weitere Methoden zur Berechnung der Oberflächenspannung eines Festkörpers sind die Zusatzgleichung von DRIEDGER, NEUMANN, SELL /38/ oder die Iteration von NEUMANN /39/. Diese Verfahren ermöglichen allerdings nur die Berechnung der Oberflächenspannung  $\gamma_{sv}$ . Aus theoretischen Überlegungen wurde eine Aufspaltung der Oberflächenspannung in einen dispersen ( $\gamma^d$ ) und einen polaren ( $\gamma^p$ ) Anteil vorgenommen (Gleichung (2.11)).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.11)$$

Während der disperse Anteil die Dispersionskräfte (London-Wechselwirkungen) beinhaltet, gehen in den polaren Anteil alle Nichtdispersionskräfte, wie z.B. die Keesom- und Debye-Wechselwirkungen oder auch die Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen ein /15,16/. Die Auftrennung der Oberflächenspannung in die beiden Anteile ist vor allem hinsichtlich der Adhäsion von Bedeutung, da ein gutes adhäsives Verhalten eines Festkörpers mit einem hohen polaren Anteil einher geht. Unpolare Materialien (z.B. Polypropylen) weisen hingegen nur niedrige bis gar keine polaren Anteile auf.

Zur Berechnung der dispersen und polaren Anteile der Oberflächenspannung einer Festkörpers sind verschiedene Ansätze entwickelt worden. Nachfolgend einige Beispiele:

RABEL entwickelte eine Auswertemöglichkeit auf Basis des geometrischen Mittels /40/. BUSSCHER berücksichtigt den Spreitdruck  $\pi_e$  für die Berechnung von  $\gamma_{sv}^p$ . Hierbei muß allerdings der Wert für  $\gamma_{sv}^d$  bekannt sein /41/. SCHULTZ ging von der Annahme aus, daß die YOUNG'sche Gleichung auch für das System von zwei flüssigen und einer festen Phase gilt, wobei sich die beiden flüssigen Phasen nicht mischen /42,43/. Schließlich wurde von WU eine Gleichung zur Berechnung der Grenzflächenspannung hergeleitet. Er gelangte zur Verwendung des harmonischen Mittels, deren Kombination mit der YOUNG'schen Gleichung auf ein System von zwei quadratischen Gleichungen führt, welche simultan gelöst werden können /44/.

Ein weiteres Konzept zur Berechnung des polaren Anteils der Oberflächenspannung ist die Säure-Base-Methode. Dabei werden die in der Gleichung (2.11) verwendeten Indizes  $d$  und  $p$  durch  $LW$  und  $AB$  ersetzt (Gleichung (2.12)):

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (2.12)$$

Darin entspricht  $\gamma^{LW}$  der dispersen oder in diesem Fall der London-van der Waals-Komponente,  $\gamma^{AB}$  der polaren oder Säure-Base(Acid-Base)-Komponente. Diese Komponente wird nach *van OSS*, *GOOD* und *CHAUDHURY* in den Lewis-Säure-  $\gamma^+$  und den Lewis-Base-Parameter  $\gamma^-$  unterteilt /45,46/. Diese stehen in folgender Beziehung zueinander:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (2.13)$$

Um  $\gamma^+$  und  $\gamma^-$  eines Festkörpers über die Randwinkelmessung zu bestimmen, sind drei Testflüssigkeiten notwendig, deren Werte für  $\gamma^d$ ,  $\gamma^+$  und  $\gamma^-$  bekannt sein müssen. Eine der Flüssigkeiten wird dabei immer Wasser sein /26/.

Der Randwinkel ist von Heterogenitäten, adsorbierten Fremdstoffen und der Rauheit abhängig. Deshalb ist es in der Praxis schwierig, aufgrund des Benetzungsgrades Aussagen über die Adhäsion zu formulieren. Im allgemeinen kann man allerdings feststellen, daß eine gute Voraussetzung zur Adhäsion gegeben ist, wenn die Oberflächenspannung eines Werkstoffes  $\gamma_o$  kleiner, oder höchstens gleich der kritischen Oberflächenspannung ist ( $\gamma_o \leq \gamma_c$ ). Nur in diesem Fall wird eine Substanz einer Oberfläche adsorbiert /37/.

**Bezogen auf den Polymer-Metall-Verbund ist der Randwinkel bzw. die Oberflächenspannung somit eine notwendige, aber keine hinreichende Größe zur Interpretation der adhäsiven Eigenschaften des Polymers. Das bedeutet, eine gute Benetzbarkeit stellt die Grundlage für eine gute Haftung dar, man kann von der Benetzbarkeit eines Polymers nicht direkt auf seine Haftfähigkeit in einem Polymer-Metall-Verbund schließen (siehe dazu auch DAYSS /3/).**

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Bestimmung Oberflächenspannung (Iteration nach NEUMANN) sowie deren polaren Anteils (Ansatz von FISCHER) aus der Randwinkelmessung sind noch einmal im Kapitel zu den Analyseverfahren aufgeführt (Kap. 6.1.2 „Randwinkelmessung“).

## 3 OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG

### 3.1 GRUNDLAGEN

Die Adhäsion bzw. die Haftfähigkeit eines Materials hängt in starkem Maße von dessen Oberflächenbeschaffenheit ab. Die schlechten Oberflächeneigenschaften der Polyolefine (z.B. PP, PE), welche in einer aus den niedrigen Oberflächenenergien resultierenden schlechten Adhäsion begründet sind, wirken sich negativ auf die Einsatzmöglichkeiten dieser Materialien aus. Ohne eine entsprechende Vorbehandlung ist ein Bekleben, Bedrucken oder Metallisieren nicht möglich. Unter Beibehaltung der vorteilhaften Werkstoffeigenschaften schafft die Modifizierung bzw. Aktivierung der Oberfläche die Voraussetzung eines Kontakts zweier Partner sowie die Ausbildung einer Grenzfläche. Die Auswahl der Vorbehandlungsmethode für Polyolefine (Beispiele in *Tabelle 3.1*) wird neben ihrem späteren Einsatz auch von ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten bestimmt. Die unterschiedlichen Verfahren dienen hauptsächlich der Verbesserung der adhäsiven Eigenschaften des Polymers, hervorgerufen durch das Entfernen von Verunreinigungen oder schwacher Grenzschichten (Reinigen), der Erzeugung einer größeren spezifischen Oberfläche (mechanische Vorbehandlung) und dem Aktivieren sowie Funktionalisieren der Polymeroberfläche (physikalische, chemische und thermische Vorbehandlung).

Obwohl z.B. ein Ätzen der Polyolefinoberfläche die Adhäsion des Kunststoffes wesentlich verbessert /37/, sollte aus Sicht des Umweltschutzes darauf verzichtet werden /47/. Ebenfalls bedenklich ist das Beflammen, da hier mit hochexplosiven Gasen umgegangen wird. Außerdem ist dieses Verfahren zum Behandeln komplexer Oberflächen nicht geeignet /14/. Eine Alternative bietet die Plasmatechnik, und hier vor allem die Niederdruckplasmabehandlung /48,49/. In verschiedenen Fällen reicht allerdings die Plasmabehandlung nicht aus, weshalb die Substrate zuvor einer mechanischen Vorbehandlung unterzogen werden.

<i>Vorbehandlung</i>	<i>Verfahren</i>	<i>Tabelle 3.1:</i>
Reinigen	Lösungsmittel, Tenside	<i>Methoden zur Vorbehandlung von Kunststoffen, aus /50/</i>
Mechanische Vorbehandlung	Schmirkeln, Sandstrahlen	
Physikalische Vorbehandlung	Corona, Plasma, Laser	
Chemische Vorbehandlung	Ätzen	
Thermische Vorbehandlung	Beflammen	

### 3.2 MECHANISCHE VORBEHANDLUNG

Bei der mechanischen Vorbehandlung, die durch Strahlen, Schmirkeln oder Schleifen erfolgen kann, wird fast ausschließlich die Morphologie der Oberfläche verändert. Die chemische Struktur des Bulkmaterials ändert sich kaum /51/. Durch den Materialabtrag werden Verunreinigungen entfernt und eine aufgerauhte, chemisch aktive Oberfläche erzeugt /37/. Die damit verbundene größere spezifische Oberfläche erhöht den Wechselwirkungsbereich des Substratmaterials für z.B. die nachfolgende Modifizierung im Niederdruckplasma

/52/. Der mechanischen Vorbehandlung von Kunststoffen sollte eine Reinigung z.B. im Ultraschall folgen, um auf der Oberfläche verbliebene Schleif- oder Strahlpartikel zu entfernen. Empfehlenswert ist eine sofortige Weiterbehandlung des z.B. geschliffenen Material, da das Aufrauhen eine höhere Empfindlichkeit der Oberfläche gegenüber einer erneuten Verunreinigung zur Folge hat.

### 3.3 NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG

Als Plasma, dessen Name LANGMUIR einführte, wird das gasförmige Gemisch aus elektrisch geladenen Ionen, Elektronen und, soweit noch vorhanden, elektrisch neutralen Atomen bzw. Molekülen bezeichnet /53/. Plasmen existieren in einem weiten Temperatur- und Druckbereich, wobei sie stets ungefähr die gleiche Konzentration an positiven und negativen Ladungsträgern besitzen. Im allgemeinen lassen sie sich in die drei Klassifikationen unterteilen. Im *Hochdruckplasma*, auch *heißes Plasma* genannt, sind die Elemente im thermischen Gleichgewicht, oft bei Temperaturen  $> 10000\text{ °C}$  (Beispiel: thermonukleares Plasma) /54/. Diese Gleichgewichts- oder thermischen Plasmen werden auch als „dichte“ Plasmen bezeichnet /55/. Das *gemischte Plasma* wird bei Atmosphärendruck gebildet, und es besitzt Hochtemperaturelektronen, die bei mittleren Temperaturen ( $\sim 100$  bis  $1000\text{ °C}$ ) existieren (Beispiel: Corona-Entladung). Das *Niederdruckplasma*, oder auch *kaltes Plasma*, ist nicht im thermischen Gleichgewicht. Während das Neutralgas bei Raumtemperatur existiert, kann die Temperatur (die kinetische Energie) der freien Elektronen im ionisierten Gas um das 10- bis 100-fache höher liegen /54/. Diese Nichtgleichgewichts- oder nichtisothermen Plasmen werden auch als „dünne“ Plasmen bezeichnet /47,55/.

#### 3.3.1 GRUNDLAGEN

*Tabelle 3.2: Nichtisotherme Plasmaentladung, aus /47/*

Anregungsart $\Rightarrow$		Radiofrequenz	Mikrowellenfrequenz	
		(HF-Entladung)	ohne Magnetfeld („isotropes Plasma“)	im Magnetfeld („ECR-Plasma“)
Anregungsfrequenz	[Hz]	13,56 MHz	2,45 GHz	2,45 GHz
Druckbereich	[Pa]	$\sim 10$	$\leq 1$	$\leq 0,1$
Ionisationsgrad	[%]	$\leq 0,01$	1	10
Dissoziationsgrad	[-]	niedrig/moderat	hoch	hoch
Elektronenenergie	[eV]	einige eV	1 bis 10	1 bis 10
Elektronentemperatur	[K]	$10^4$ bis $10^5$	$10^4$ bis $10^5$	$10^4$ bis $10^5$
Neutralgastemperatur	[K]	$\approx 300$	$\approx 300$	$\approx 300$
Ladungsträgerdichte	[ $\text{cm}^{-3}$ ]	$10^9$ bis $10^{10}$	$10^{10}$ bis $10^{11}$	$10^{10}$ bis $10^{12}$

Als eine der wesentlichen Kenngrößen eines Plasmas kann die Konzentration bzw. Dichte  $n$  der verschiedenen Plasmateilchen (Ionen ( $n_i$ ), Elektronen ( $n_e$ ) und Neutralteilchen ( $n_o$ )) in einem bestimmten Volumen angesehen werden. Eine weitere Kenngröße ist der Ionisierungsgrad  $x$  eines Plasmas. Dieser gibt an, wie viele der vorhandenen Neutralteilchen ionisiert sind. Im Reaktor kann das Prozeßgas als ideales Gas angesehen werden /53,55/. Gängige Werte für die Ionendichte (oder Ladungsträgerdichte) und den Ionisierungsgrad (oder Ionisationsgrad) sind in *Tabelle 3.2* aufgeführt.

Auch wenn im Niederdruckplasma kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, werden den Teilchensorten im Plasma Temperaturen zugeordnet. Man unterscheidet die Temperatur der Elektronen  $T_e$ , der Ionen  $T_i$  und der Neutralgasteilchen  $T_n$ , wobei  $T_e \gg T_i \approx T_n$  gilt /47,56/. Im Niederdruckplasma sind somit bei niedrigen Gastemperaturen Hochtemperaturprozesse möglich. Außerdem wird ein hoher Grad der Dissoziation und der Anregung der Gasspezies, und somit eine extrem hohe chemische Reaktivität des Plasmas erreicht, welche ohne das Plasma bei solch niedrigen Temperaturen nicht erreichbar ist. Im Gegensatz dazu herrscht im isothermen Plasma nahezu ein Temperaturngleichgewicht ( $T_e \approx T_i \approx T_n$ ) /47/.

Die Ionisierung der Gasatome wird durch Stoßprozesse mit den Elektronen realisiert. Der Vorgang setzt bei einem Schwellenwert ein und durchläuft ein Maximum. Dieser Schwellenwert wird als Ionisationsenergie (*Tabelle 3.3*) bezeichnet, welche für das Valenzband der Alkalimetalle klein, für ein Elektron aus der abgeschlossenen Schale eines Edelgases groß ist und für die Elemente einer Gruppe im Periodensystem mit wachsender Ordnungszahl abnimmt.

H	13,6	O	13,6
H <sub>2</sub>	15,4	O <sub>2</sub>	11,2
C	11,2	He	24,6
N	14,5	Ne	21,5
N <sub>2</sub>	15,8	Ar	15,7

*Tabelle 3.3:*

*Ionisationsenergien einiger  
Atome und Moleküle in [eV],  
aus /53,57/*

Um eine hohe Qualität und Reproduzierbarkeit des Plasmaprozesses zu gewährleisten, sind folgende Parameter zu beachten /58/:

- die Natur des zu verwendenden Plasmagases oder der Gasmischung,
- der Gasdruck und die Durchflußrate,
- die Ladungsträgerdichte,
- die Oberflächentemperatur und das elektrische Potential des Werkstückes,
- die Anregungsfrequenz der Energiequelle.

### 3.3.2 EFFEKTE DER PLASMABEHANDLUNG

Bei der Plasmabehandlung von Kunststoffoberflächen werden vier Haupteffekte beobachtet. Diese Effekte ergeben zusammen eine komplexe Synergie, d.h. jeder dieser Effekte ist stets gegenwärtig, doch kann einer gegenüber den anderen begünstigt werden. Dies ist abhängig vom Substratmaterial, der Gaschemie, dem Reaktordesign und der Wahl der Parameter, die in Kap 3.3.1 aufgelistet sind. Die vier Effekte sind /58,59/:

1. Reinigen der Oberfläche,
2. Ablation (oder Ätzen) der Oberfläche,
3. Vernetzen (oder Verzweigen) oberflächennaher Moleküle,
4. Modifizieren der Oberflächenstruktur,

zu 1.) Der *Reinigungsprozeß* ist einer der Hauptgründe für eine verbesserte Adhäsion der plasmabehandelten Oberflächen. Gegenüber anderen Reinigungsverfahren besitzen die Plasmagase die Fähigkeit, eine Vielzahl von Verunreinigungen, z.B. Antioxidantien, Weichmacher, Lösungsmittel, von der Oberfläche zu entfernen, wobei die Behandlungszeit mit dem Plasma von der Dicke der Verunreinigungsschicht abhängig ist. Vor allem das Sauerstoff-Plasma ist hier zu nennen. Allerdings verunreinigt jede gesäuberte Schicht von neuem, wenn sie der umgebenden Atmosphäre ausgesetzt wird /58,59/.

zu 2.) Der Unterschied des *Plasmaätzens* gegenüber dem Reinigungsprozeß liegt in einem größeren Materialabtrag, weshalb stärker verunreinigte Oberflächen geätzt werden. Außerdem werden durch diesen Prozeß schwachen Grenzschichten entfernt, die während der Fertigung entstanden sind.

Durch das Plasmaätzen kann die Topographie eines Polymermaterials derart verändert werden, daß die neu erhaltene Oberflächenmorphologie zu einer verbesserten mechanischen Verankerung und zu einem größeren für chemische oder molekulare Wechselwirkungen empfänglichen Gebiet führen kann /58,59/.

zu 3.) Einer der ersten erkannten Effekte der Plasmabehandlung einer Polymeroberfläche ist die *Vernetzung* oder Verzweigung oberflächennaher Moleküle. In diesem Zusammenhang wurde der Begriff CASING (Cross-linking via Activated Species of INert Gases) eingeführt. Dies bedeutet, daß sich auf der Polymeroberfläche, die Edelgasplasmen (z.B. Argon, Helium) ausgesetzt wird, freie Radikale, aber keine neuen chemischen Funktionalitäten aus der Gasphase bilden. VUV-Photonen oder Ionenbeschuß können C-C- oder C-H-Bindungen aufbrechen. Die unter diesen Bedingungen erzeugten freien Radikale können nur mit anderen Oberflächenradikalen oder durch Kettentransportreaktionen reagieren. Sie neigen deswegen dazu, wirklich stabil zu sein /58-60/. Die Vernetzungsreaktion führt zur Ausbildung neuer kovalenter Bindungen und somit zum Entstehen größerer Polymer-Struktureinheiten. Die molare Masse des Polymers wird erhöht /61/.

zu 4.) Der stärkste und auch der am häufigsten erwähnte Effekt des Plasmas ist die *Modifizierung* der Oberfläche. Durch die Behandlung mit reaktiven Gasplasmen (z.B. Sauerstoff, Stickstoff) wird die Oberflächenregion des Polymersubstrats absichtlich geändert. Neue chemische Funktionalitäten entstehen, die in Wechselwirkungen mit den Adhäsiven oder anderen auf der Polymeroberfläche abgeschiedenen Materialien treten /58,59/.

Ein weiterer Effekt, der mit einer Behandlung im Plasma in Verbindung gebracht werden kann, ist eine Nachfolgereaktion der modifizierten Oberfläche an Luft (post plasma reaction). Nach der Plasmabehandlung (unabhängig vom verwendeten Gas) befinden sich noch freie, ungebundene Radikale auf der Oberfläche. In zahlreichen Veröffentlichungen (z.B. /62-65/) wird über ex-situ XPS-Analysen nachgewiesen, daß bei einem Kontakt der modifizierten Substrate mit Luft, der Sauerstoff der Atmosphäre mit den Radikalen reagiert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Sauerstoff in seinem Grundzustand ein Diradikal mit zwei ungepaarten Elektronen ist /66/. GERENSER führt dabei aus, daß diese Reaktion recht schnell abläuft, und gibt den Einbau von atmosphärischen Sauerstoff in eine modifizierte Polyethylen-Oberfläche mit 30 s an /67/.

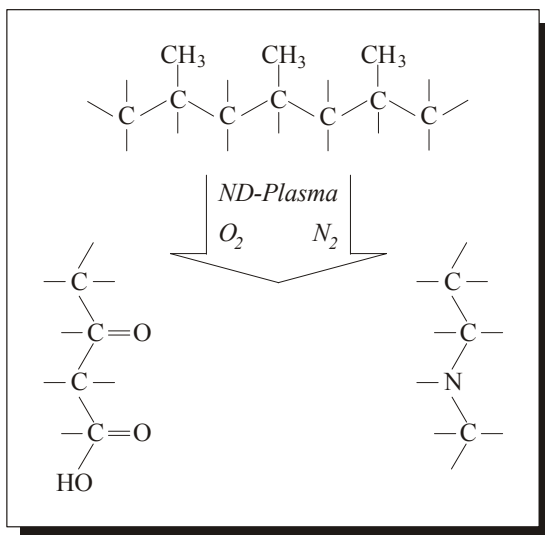
Im Gegensatz dazu ist mit einem Einbau von atmosphärischem Stickstoff aufgrund seiner hohen Bindungsenergie ( $946 \text{ kJ mol}^{-1}$  – die von Sauerstoff beträgt  $494 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und der damit verbundenen Reaktionsträgheit nicht zu rechnen.

### 3.3.3 PLASMAGASE

Heutzutage werden eine Vielzahl an Gasen bzw. Gasmischungen (z.B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ , Ar, He,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ) zur Modifizierung von Polymeroberflächen genutzt. Nachfolgend werden drei dieser Gase näher betrachtet.

*Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ):* Das der am häufigsten verwendeten Plasmagase ist Sauerstoff, wie die Beispiele in /68-77/ verdeutlichen. Es besteht aus drei Arten von Ladungsträgern; den Elektronen sowie den positiven und negativen Ionen. In der Glimmentladung ist die vorherrschende Spezies das  $\text{O}_2^+$ -Ion mit geringen Anteilen an  $\text{O}^+$ , während das negative  $\text{O}^-$ -Ion zehnmal häufiger auftritt als das  $\text{O}_2^-$ -Ion /78/.

Die verbesserte Benetzbarkeit wird hauptsächlich auf die Oxidation der unmittelbaren Oberfläche zurückgeführt. C-C- und C-H-Bindungen werden durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt, wodurch sich der Anteil polarer Gruppen auf der Oberfläche erhöht /48/. Solche sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sind z.B. Carbonyl- ( $>\text{C}=\text{O}$ ), Carboxyl- ( $-\text{COOH}$ ), Hydroxyl- ( $-\text{OH}$ ) und peroxidische ( $=\text{C}-\text{O}-\text{O}-(\text{H},\text{R})$ ) Gruppen /79/. Am Beispiel des unpolaren Polypropylen wird in *Bild 3.1* die Wirkung verdeutlicht. Man geht davon aus, daß die Ausbildung der funktionellen Gruppen durch Abspaltung der tertiären  $\text{CH}_3$ -Gruppen unter Anlagerung von Sauerstoff erfolgt /80/.



*Bild 3.1:* Aktivierung der Polymeroberfläche im Sauerstoff- und Stickstoffplasma am Bsp. Polypropylen (Modellvorstellung), aus /80/

Ein negatives Phänomen des Sauerstoffplasmas ist die „Überbehandlung“ der Polymeroberfläche. Dies kann zu übermäßigen Bindungsbrüchen und Oxidationen führen, die sich in einer massiven Ausbildung von niedermolekularen Spezies („low-molecular-weight oxidized molecules“ (LMWOM)) widerspiegelt, welche als feste Trümmer oder flüssige Tröpfchen auf der Oberfläche zu erkennen sind /59/. Folglich erscheint die Oberfläche aufgeraut.

Der Beginn der übermäßigen Ausbildung der LMWOM ist abhängig vom Polymer, der Plasmaquelle und der verwendeten Plasmaleistung, weshalb eine allgemeine Angabe zur Behandlungszeit nicht möglich ist. GERENSER gibt z.B. eine optimale Behandlung für Polyethylen von 15 s an, bei Verwendung einer HF-Quelle mit einer Leistung von 10 W und einem Arbeitsdruck von ca.  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar /81/. Der Nachweis der LMWOM's gestaltet sich insgesamt schwierig, da sie die gleichen Elemente und funktionellen Gruppen wie die modifizierte Polymeroberfläche enthalten. Eine Möglichkeit neben der optischen Betrachtung ist das Waschen der Proben in Lösungsmitteln (z.B. destilliertes Wasser /82/, Aceton oder 2-Propanol /73/). Dadurch verringert sich der Sauerstoffanteil in der Oberfläche, was sich in einem kleineren O/C-Verhältnis ausdrückt. Dieser ausgewaschene Anteil kann hauptsächlich den LMWOM zugeordnet werden.

Abschließend sei noch die Feststellung von HARTH und HIBST erwähnt (am Beispiel des Polypropylens), daß mit der durch die übermäßige Behandlung im Sauerstoffplasma erfolgten Aufrauung der Oberfläche eine Abnahme der Benetzbarkeit einher geht, was sich in einer mit der Zeit zunehmenden Erhöhung des Randwinkels widerspiegelt /83/.

*Stickstoff ( $N_2$ ):* Neben Sauerstoff zählt auch Stickstoff zu den reaktiven Gasplasmen, die zur Modifizierung und damit zur Verbesserung der Adhäsion einer Polymeroberfläche genutzt werden /52,80-88/. In Stickstoffentladungen wird die Komplexität des „aktiven Stickstoffs“ der Existenz metastabiler elektronisch angeregter Zustände zugeschrieben, die unterhalb der Dissoziationsenergie des  $N_2$ -Moleküls im Grundzustand liegen /78/. Durch eine Behandlung im  $N_2$ -Plasma erhält man stickstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Oberfläche (*Bild 3.1*). Dies können z.B. Amine ( $-NH_2$ ;  $=NH$ ;  $\equiv N$ ), Nitro- ( $-NO_2$ ,  $-NO$ ) oder Nitrilverbindungen ( $-C\equiv N$ ) sein /79/. Diese Gruppen können zur Erhöhung der Polarität eines Substrates beitragen, wobei dieser Effekt kleiner als der mit dem Sauerstoffplasma erreichbare ist /80/. Wird allerdings ein im Stickstoffplasma modifiziertes Substrat den Raumbedingungen (Luft) ausgesetzt, kommt es zu der in Kap. 3.3.2 beschriebenen Nachfolgereaktion mit dem Luftsauerstoff. Folglich sind auf einer derart modifizierten Oberfläche neben den stickstoffhaltigen stets auch sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen nachweisbar (z.B. /89/).

Im Gegensatz zum Sauerstoff bewirkt Stickstoff ähnlich wie die Edelgase eine Vernetzung der Oberfläche (CASING). Stickstoffgemische werden ebenfalls als Plasmagase genutzt, so z.B. Stickoxide ( $NO_x$ ) /90/ oder Ammoniak ( $NH_3$ ) /91,92/.

*Helium ( $He$ ):* Das Heliumplasma bewirkt (wie auch alle anderen Edelgasplasmen) keinen Einbau funktioneller Gruppen in die Polymeroberfläche, da die Heliumatome nicht mit dieser reagieren. Die aufgebrochenen Polymerketten rekombinieren und bilden neue Strukturen aus. Durch diesen in Kap. 3.3.2 beschriebenen Vorgang des Vernetzens (CASING) bildet sich auf der gesamten Oberfläche ein Netzwerk makroskopischer Ketten aus. Die damit verbundene Verringerung des Alterungsprozesses der Oberfläche ist durch die Abnahme der Benetzbarkeit eines plasmabehandelten Materials über die Zeit definiert /92-93/.

Ein weiterer Effekt, der mit den Edelgasplasmen (und hier vor allem Helium) erzielt wird, ist die Senkung des Oberflächenwiderstandes des Polymers. Während durch reaktive Plasmen keine signifikanten Änderungen des Widerstandes nachweisbar sind, verringert sich der Oberflächenwiderstand durch Edelgasplasmen um 7 bis 10 Größenordnungen (*Bild 3.2*). Allerdings ist dies stark von den Behandlungsbedingungen abhängig. So läßt sich als Beispiel für Helium sagen, je höher das HF-Potential, desto niedriger der Oberflächenwiderstand. Die Verwendung eines HF-Bias führt zu einer Energieerhöhung der Ionen, die auf eine Probenoberfläche treffen. Durch das HF-Potential wird außerdem der Ionenfluß erhöht, allerdings um einen geringeren Betrag. Deshalb führen stärkere Behandlungen (mit höherer Ionenenergie und höherem Ionenfluß) zu niedrigeren Oberflächenwiderständen /95,94/.



Weiterhin stellen COLLAUD COEN U.A. fest, daß eine vom Plasmagas abhängige Sättigung der Widerstandsverringerung nach einer Behandlungszeit von 15 bis 30 s eintritt /94/.

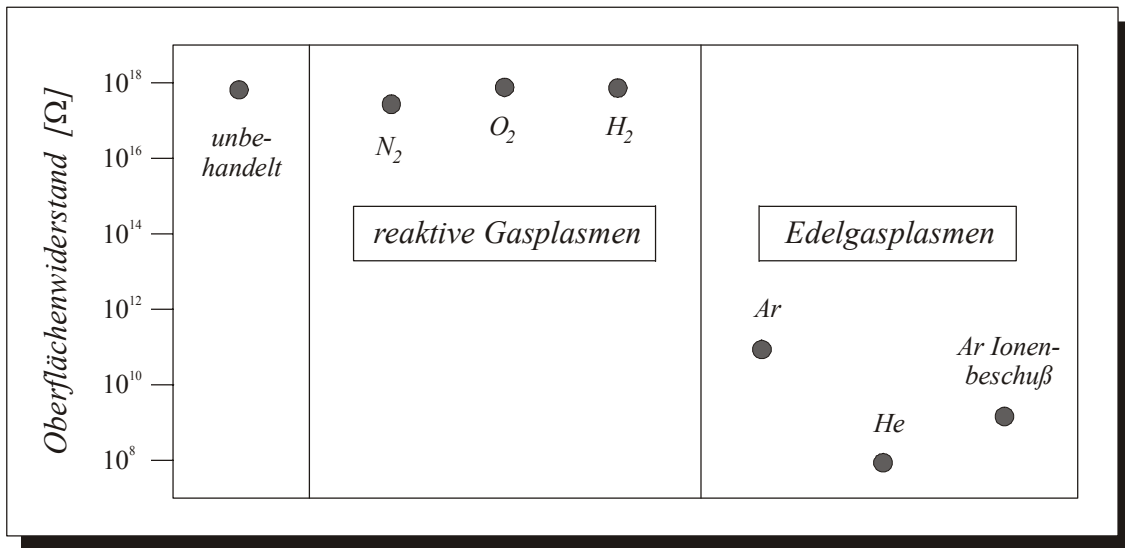


Bild 3.2: Minimale Oberflächenwiderstände von Polypropylen als Funktion verschiedener Plasmabehandlungen, aus /95/

### 3.3.4 PLASMAQUELLEN

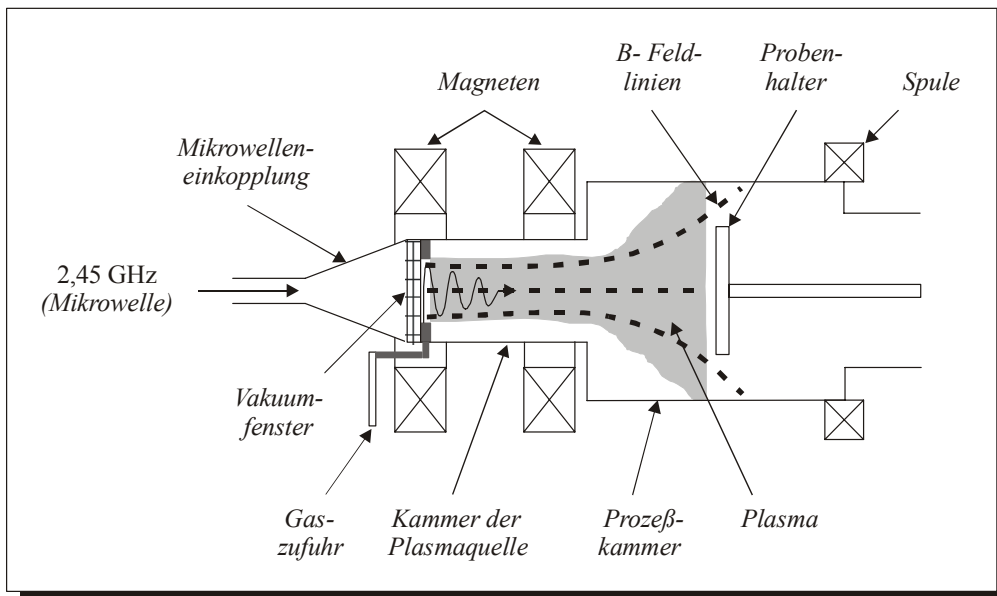


Bild 3.3: Typische Divergenzfeld-ECR-Plasmaquelle, aus /100/

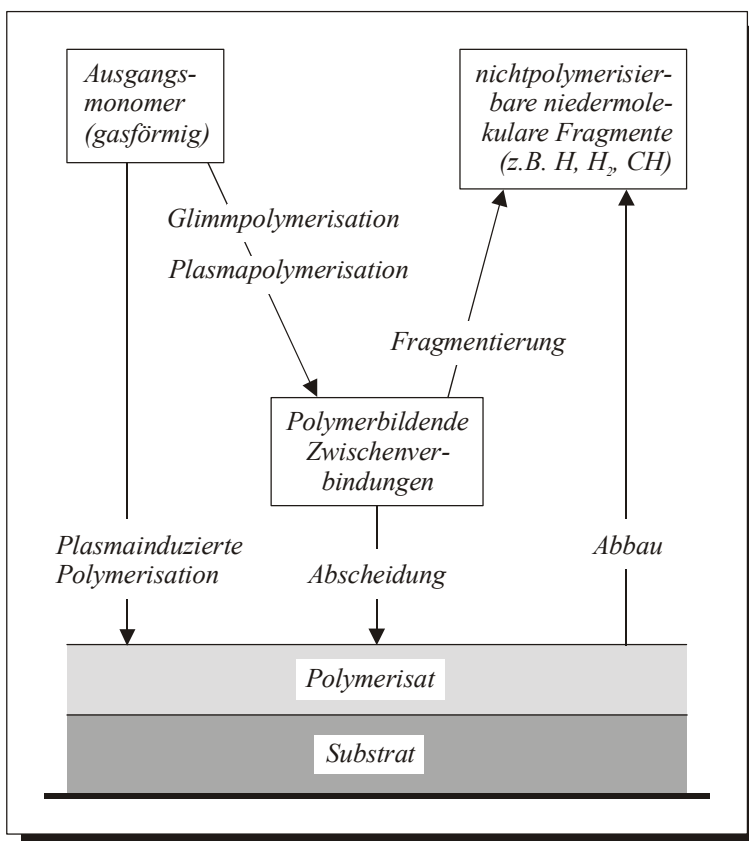
Kommerzielle Plasmasysteme arbeiten normalerweise im Niederfrequenz- (40 bis 450 kHz), Hochfrequenz- (HF; 13,56 oder 27,12 MHz) oder im Mikrowellenbereich (MW; 915 MHz oder 2,45 GHz) /58/. Mit dem Mikrowellenplasma wird ein Maximum an reaktiven Teilchen erzeugt. Außerdem zeichnet sich dieses Plasma durch den höheren Ionisationsgrad, die höhere Elektronentemperatur und Radikalkonzentration gegenüber den anderen Systemen aus /96/. Man unterscheidet beim Mikrowellenplasma zwischen isotropem (ohne Magnetfeld) und anisotropem (im Magnetfeld) Plasma. Im magnetisierten, anisotropen Plasma ergibt sich bei einer bestimmten magnetischen Induktion  $B$  (87,5 mT für 2,45 GHz /97/) eine Synchronisation der Elektronen-Kreisfrequenz, die sogenannte Elektron-Cyclotron-Resonanzfrequenz (ECR). Durch den ECR-Effekt werden die Ladungsdichte und der Ionisationsgrad um eine Größenordnung erhöht /61/, die Zündleistung dagegen verringert (z.B. beträgt diese für Argon bei 10 Pa (2,45 GHz) ca. 0,1 % derjenigen ohne Magnetfeld) /98/. Weitere Vorteile des ECR-Plasmas sind die niedrige Sputterrate der geladenen Teilchen und die elektrodenlose Energieeinkopplung. Eine effiziente Einkopplung ist jedoch nur bei Drücken niedriger  $\approx 1$  Pa ( $10^{-2}$  mbar) möglich /99/.

*Bild 3.3* zeigt eine typische Divergenzfeld-ECR-Plasmaquelle. Der Prozeß findet in einer zylindrischen Vakuumkammer statt, die häufig in das Plasmaquellengebiet und die eigentliche Prozeßkammer unterteilt wird. In letzterer wird die Probe eingebracht /100/.

## 4 HAFTVERMITTLERSCHICHTEN

Ein Verbund entsteht, wenn zwei Oberflächen in Kontakt treten, wobei deren Abstand zueinander möglichst gering sein sollte. Eine Möglichkeit der Haftungsverbesserung ist die Angleichung der Oberflächenspannungen der Kontaktpartner. Beim Kunststoff-Metall-Verbund (am Beispiel des unpolaren Polypropylen und des hochpolaren Kupfers) ist der zu überbrückende Abstand zwischen den Oberflächenspannungen von Polypropylen ( $\gamma_{PP} = 29 \text{ mN/m}$ ) und Kupfer ( $\gamma_{Cu} = 1650 \text{ mN/m}$ ) sehr hoch. Durch eine Modifizierung im Niederdruckplasma ist eine Angleichung nur bedingt zu erreichen, weshalb eine Zwischenschicht erzeugt werden muß, die der Funktionsfähigkeit beider Kontaktpartner gerecht wird. Solch eine Zwischenschicht kann durch Plasmapolymerisation (Kap 4.1) oder durch eine chemische Beschichtung mit einem leitfähigen Polymer (Kap 4.2) hergestellt werden. Für letzteres ist z.B. ein seit einigen Jahren kommerziell angewandtes Verfahren das Direktmetallisierungsverfahren, welches von der Firma Blasberg (heute Teil der Enthone-OMI (Deutschland) GmbH) entwickelt wurde. //101// Bei diesem Verfahren wird das leitfähige Polythiophen auf die Oberfläche des Kunststoffsubstrates abgeschieden.

### 4.1 PLASMAPOLYMERISATION



*Bild 4.1: Reaktionswege der Plasmapolymerisation //102-104/*

### 4.1.1 GRUNDLAGEN

Mit Plasmapolymerisation wird eine berührungslose Beschichtungsmethode bezeichnet, bei der Monomergas in einem Plasma unter Einwirkung von Ionen, Elektronen, und Photonen derart angeregt wird, daß es sich als polymerer Überzug auf einer Festkörperoberfläche niederschlägt. Seit über 50 Jahre sind die Grundzüge des Verfahrens bekannt. Im Gegensatz zur konventionellen Polymerisation lassen sich z.B. auch chemische Verbindungen ohne Doppelbindungen polymerisieren (z.B. Methan, Ethan). Grundsätzlich können alle organischen Gase und Dämpfe sowie Flüssigkeiten im Plasma polymerisiert werden, deren Dampfdrücke  $> 100 \text{ Pa}$  (1 mbar) bei  $20^\circ\text{C}$  sind. Die Aufwachsrate sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schicht lassen sich in weiten Grenzen durch Variation der Verfahrensparameter wie Druck, Durchfluß, Plasmaleistung und Frequenz der angelegten Spannung sowie durch die Wahl eines geeigneten Monomers nach Wunsch reproduzierbar einstellen. So können auch sehr dünne (z.B. im Bereich von 10 nm) porenfreie Schichten, welche meist hoch vernetzt sind, hergestellt werden. Plasmapolymere sind, verglichen mit konventionell hergestellten Polymeren, thermisch ungewöhnlich stabil /56,98,103-110/.

Eine schematische Darstellung der Plasmapolymerisation zeigt *Bild 4.1*. Nach diesem Schema lassen sich zwei zu polymeren Produkten führende Reaktionswege unterscheiden. Die *plasmainduzierte Polymerisation* (oder auch *molekulare Polymerisation*) gleicht im wesentlichen der herkömmlichen Polymerisation. Sie wird von aktiven Spezies aus der Gasphase initiiert und läuft als Kettenwachstumsreaktion weiter. Die eigentliche *Plasmapolymerisation*, welche auch die Bezeichnung *Fragmentpolymerisation* trägt, wird als Stufenreaktion formuliert, bei der sich zwei reaktive Spezies (das reaktive Monomere und das energiereiche Niederdruckplasma) zu einem höher molekularen Gebilde verbinden /111/.

Die verfahrenstechnisch wichtigen Merkmale der Plasmapolymerisation sind /108/:

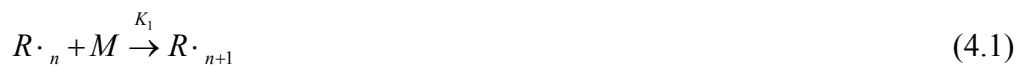
- Gasphasenprozeß,
- keine Probleme durch Trocknen und Lösungsmittel,
- geringe Erwärmung des Substrats,
- Schichtzusammensetzung kontinuierlich veränderbar (auch während der Beschichtung),
- unlösliche, weitgehend pinholefreie Schichten mit oft guter Haftung und
- Batch- oder In-line-Betrieb.

### 4.1.2 PHYSIK UND CHEMIE

Bei einem Druck von  $10^{-1}$  bis 10 mbar (10 bis  $10^3 \text{ Pa}$ ) wird das Monomergas in einem Glimmentladungsplasma angeregt. Durch die Energien der Ionen im Kathodenfallgebiet und der Elektronen ( $\approx 10 \text{ eV}$ ) können chemische Bindungen aufgespalten und die Reaktionen in Gang gesetzt werden. Diese Energien ermöglichen die niedrigen Prozeßtemperaturen. Die Gasentladung in den Monomerdämpfen kann sowohl durch Gleichstrom als auch durch Wechselstrom angeregt werden. Während beim Gleichstrombetrieb mit einer Erwärmung der Elektroden zu rechnen ist, was eine Zerstörung der Filme bewirken kann, verringern sich diese Schwierigkeiten im Wechselstrombetrieb mit zunehmender Frequenz. Üblicherweise werden Gleich- oder Wechselspannung im HF-Bereich (13,56 MHz) verwendet. Wesentlich höhere Abscheideraten lassen sich durch die Verwendung von Mikrowellen (z.B. 2,46 GHz) erreichen, da dort die Ionisationsdichte im Plasma und die mittlere kinetische Energie der Plasmaelektronen höher sind /108/.

Im ersten Schritt der Plasmapolymersation geben die im Plasma vorhandenen energiereichen Ionen und Elektronen ihre Energie durch unelastische Stöße an die Monomer- bzw. Trägergasmoleküle ab. Es bilden sich angeregte Moleküle, Ionen und Radikale. Anschließend treffen Moleküle auf die Substratoberfläche auf. Diese werden zum Teil adsorbiert. Ist die Adsorptionsenergie höher als die Kondensationsenergie und der Sättigungsdampfdruck bedeutend größer als der Arbeitsdruck, stellt sich im Gleichgewicht eine monomolekulare Bedeckung der zu beschichtenden Oberfläche ein. Der Polymerisationsprozeß wird durch auftreffende Monomerionen eingeleitet. Das dadurch gestörte Diffusionsgleichgewicht ermöglicht die weitere Anlagerung neuer Moleküle.

Der Polymerisationsprozeß in der Adsorptionsschicht der Festkörperfläche verläuft etwa folgendermaßen ab (schematisch):



$K_i$  sind die Reaktionsraten,  $R \cdot$  die freien Radikale,  $M$  das adsorbierte Monomergasmolekül und  $P$  ist das polymerisierte Endprodukt, deren Menge von den Bindungsenergien in der Molekülstruktur des verwendeten Monomers abhängt /102,108,109/.

Ein Unterscheidungsmerkmal der Monomere liegt im Schichtwachstum. Relativ schnell wachsende Schichten ergeben Verbindungen wie Styrol, Acrylnitril, Ferrocen und Acrylate, während Siloxane, Silazane, Ethylen oder auch Propylen eher langsamer polymerisieren.

Die Qualität einer Schicht und ihre Aufwachs geschwindigkeit werden in erster Linie durch das Monomer bzw. die Monomermischung, in zweiter Linie durch Verfahrensparameter wie Druck, Durchflußrate, elektrische Leistung, Frequenz und die Position des Substrats im Reaktor bestimmt. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit kann man in vielen Fällen durch Zumischung inerte r Gase zu den Monomeren erreichen.

Eine Nebenreaktion, die bei der Plasmapolymersation auftritt, ist die Reaktion mit Gasresten im Reaktor, im wesentlichen mit Sauerstoff. Unabhängig davon reagieren die Radikale in Plasmapolymerschichten mit dem Sauerstoff und dem Wasserstoff der Luft. Diese Radikale wandeln sich in Peroxidradikale, die zu Hydroperoxiden oder Diperoxiden weiter reagieren können. Diesen Sekundärreaktionen liegen weitere Modifizierungen zu Grunde, die harte und steife Produkte ergeben /108/.

Typische Verläufe für den Einfluß von Druck, Leistung, Durchfluß und Frequenz zeigen die Diagramme in den *Bildern* 4.2 und 4.3. Niedrige Monomer-Durchflußraten sind der Beschichtungsrate direkt proportional, da im Reaktor ein Überschuß an reaktionsfähigen Gasteilchen herrscht. Bei hohen Durchflußraten besteht ein Überschuß des Monomers, weshalb die Abscheiderate abnimmt (*Bild* 4.2) /56/.

Mit wachsendem Druck steigt zunächst die Aufwachsrate linear und erreicht dann eine durch die Leistungsdichte gegebene Sättigung (*Bild* 4.3a). Ähnlich verhält es sich mit der Leistung, die ebenfalls zuerst linear ansteigt, und anschließend eine durch die Durchflußrate des Monomers gegebene Sättigung erreicht. Der Einfluß der Versuchsparameter auf die Schichtqualität läßt sich in Kennlinienfeldern nach Art des *Bildes* 4.3b zusammenfassen (Bsp. Ethylen) /56,108/. Wie bereits erwähnt, sind Plasmapolymere in der Regel hochgradig vernetzt. Durch variierte Plasmaparameter läßt sich die starke Quervernetzung allerdings vermeiden, und lineare Plasmapolymere mit spezifischen Eigenschaften herstellen /112/.

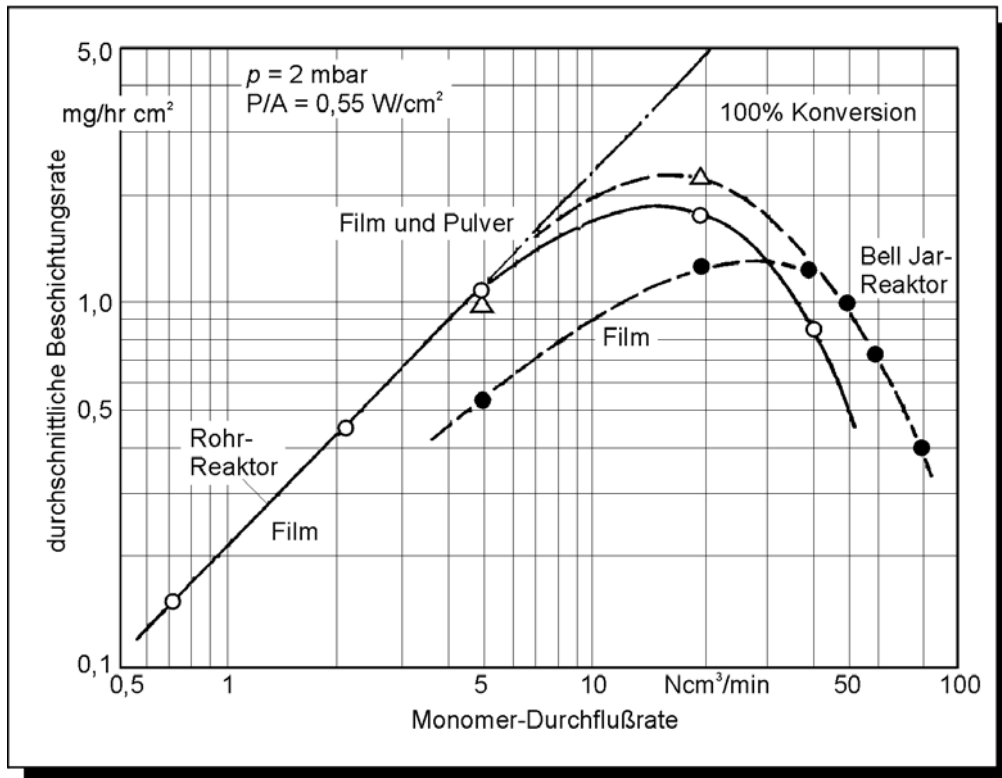


Bild 4.2: Aufwachsrate in Abhängigkeit von der Monomerströmung für zwei Reaktoren /108/

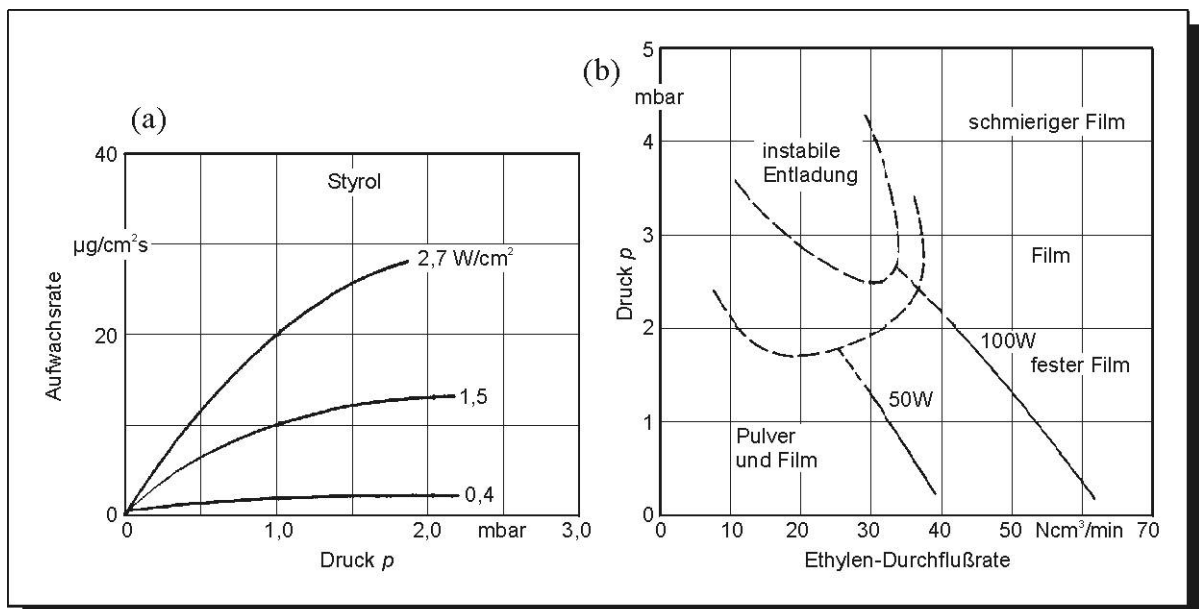


Bild 4.3: (a) Aufwachsrate in Abhängigkeit vom Druck und der Leistung; (b) Kennfeld für die Plasmapolymerisation von Ethylen /56,108/

### 4.1.3 ANWENDUNGEN

Plasmapolymerschichten erfreuen sich einer vielfältigen Anwendungsbreite. Ein Aspekt der Anwendung ist die Erzeugung hydrophiler Plasmapolymerschichten (z.B. aus Acrylsäure /106/, Diaminocyclohexan /113/ oder Allylalkohol /114,115/) auf hydrophoben Materialien (z.B. Polyolefine) zur *Haftvermittlung*. Außerdem wird die Plasmpolymerisation für den *Korrosionsschutz* bei metallischen Materialien genutzt /116/.

Ein Anwendungsgebiet sind *semipermeable Membranen*, welche zur Wasseraufbereitung und zur Meerwasserentsalzung verwendet werden. Hierbei haben durch Plasmapolymerisation hergestellte Membranen gegenüber gegossenen organischen Membranen Vorteile hinsichtlich der Wasserdurchflußrate, Salzzurückhaltung, Pin-Hole-Freiheit und Degradation /56,98,102/. Zur Erzeugung von *Antireflexschichten* kommen unter anderem Fluorkohlenstoffe (CF<sub>x</sub>) zum Einsatz /56,103,117/. Auf *elektronischen Bauteilen* werden zum Schutz vor Feuchtigkeit und Kontamination plasmapolymerisierte Schichten aus z.B. Siloxanen erzeugt /56/. Außerdem finden leitfähige Plasmapolymerschichten in der Lackiertechnik Verwendung /107/.

Neben dem Gebiet der *pharmazeutischen Technik* (z.B. Herstellung von Depotpharmaka) ist es vor allem die *biomedizinische Technik*, in der Plasmapolymerschichten Verwendung finden. (Stichworte: Biokompatibilität, antithrombogene Eigenschaften) /102,112,118/.

## 4.2 LEITFÄHIGE POLYMERE

### 4.2.1 GRUNDLAGEN

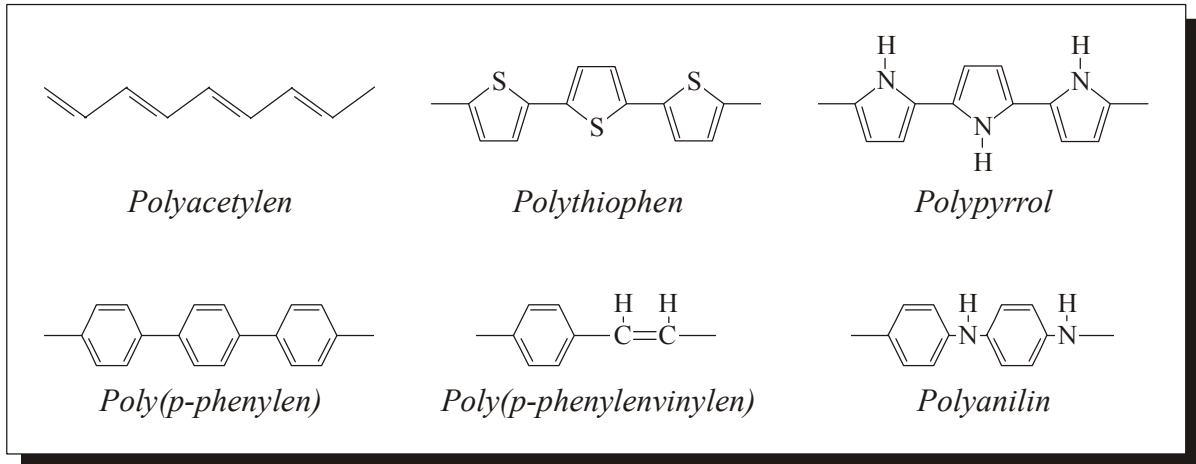
Herkömmliche Kunststoffe sind Isolatoren. Gegenüber anderen Materialien besitzen sie die Vorteile einer leichten Verarbeitbarkeit, geringer Dichte sowie guter chemischer Beständigkeit. Allerdings verfügen sie über keine Leitfähigkeit. Die „elektrisch leitfähigen Kunststoffe“ vereinen alle die genannten Eigenschaften, weshalb sie somit ein Bindeglied zwischen den Kunststoffen und den Metallen darstellen. Diese Materialklasse kann man unterteilen in die „extrinsisch leitenden Kunststoffe“ (mit Leitpartikeln gefüllte herkömmliche Kunststoffe) und die „intrinsisch leitenden Kunststoffe“ (ICP).

Im Jahre 1977 gelang es der Gruppe um SHIRAKAWA, MACDIARMID und HEEGER erstmals ein intrinsisch leitendes Polymer (das Polyacetylen (PAC)) herzustellen /119/, wofür sie im Jahre 2000 den Chemie-Nobelpreis erhielten. Diese Entdeckung ermöglichte die Synthese einer Vielzahl anderer leitfähiger Polymere, da sich beim PAC gezeigt hat, daß es unter Raumbedingungen sehr instabil ist. Zu diesen Polymeren zählen das Poly(p-phenylen) (PPP), das Poly(p-phenylenvinyl) (PPV), das Polypyrrol (PPy), das Poly(phenylensulfid) (PPS), das Polyanilin (PAni) das Polythiophen (PT /120/), das Polyfuran (PF), das Polyselenophen (PSe) und schließlich Polyaromate wie Polyazulen (PAz) /121-127/.

Allen ICP gemein ist das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen (*Bild 4.4*). Allerdings sind sie im Grundzustand ebenso Isolatoren, wie die herkömmlichen Kunststoffe. Erst durch das Aufbrechen der Doppelbindungen und die Versorgung mit Gegenionen (Anionen; Kationen) lassen sie sich in den leitfähigen Zustand überführen. Dieser oxidative bzw. reduktive Vorgang wird als „Dotieren“ bezeichnet /121,123,128-130/. Es bilden sich Ladungsinseln, die einander schließlich überlappen und so durchgehende Leitungsbänder ausbilden. Das Dotieren ist als chemische Veränderung des ursprünglich nichtleitenden Polymers zu sehen, bei der es einen Salzcharakter erhält, also ionische Gruppen trägt. In

diesem Zusammenhang spricht man auch von „Polymeren Salzen“ /131/. Weitere Merkmale der ICP neben der Leitfähigkeit sind die hohe chemische Beständigkeit, aber auch eine schlechte Verarbeitbarkeit.

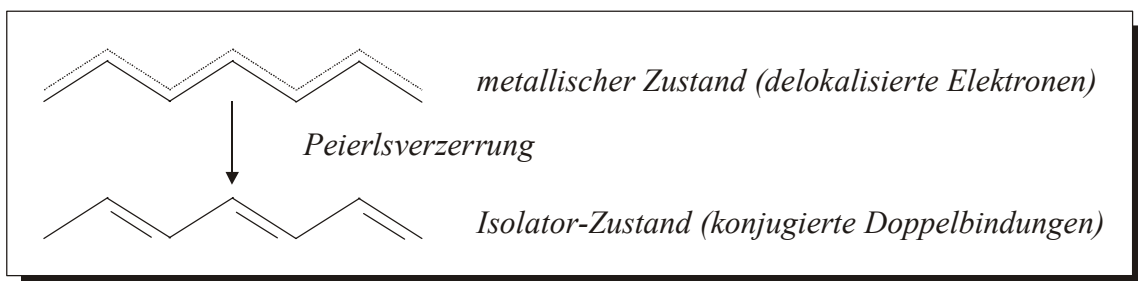
Im nachfolgenden Kapitel wird kurz auf die Mechanismen des Dotierens sowie auf die Synthese der leitfähigen Polymere eingegangen.



*Bild 4.4: Basisstruktur der wichtigsten ICP /in Anlehnung an 132,133/*

#### 4.2.2 PHYSIK UND CHEMIE

Polyacetylen stellt aufgrund seiner Symmetrie das geeignete Objekt zur Diskussion der Physik der konjugierten Doppelbindungen ( $\pi$ -Bindungen) dar. Wie bereits erwähnt, ist das PAC in seinem Grundzustand ein Isolator. Dies liegt darin begründet, daß es auch bei einem ausreichend langem  $\pi$ -Systems zur Bindungslokalisierung (Separierung in Doppel- und Einfachbindungen) kommt. Dieser Vorgang wird als Peierlsverzerrung bezeichnet (*Bild 4.5*). Damit ist eine Trennung vom vollbesetztem Valenz- ( $\pi$ -Band) und leerem Leitungsband ( $\pi^*$ -Band) verbunden /132/. Die zwischen den Bändern entstandene Energielücke ließe sich durch eine thermische Aktivierung vermeiden, welche allerdings die Temperaturbeständigkeit der ICPs übersteigen würde.



*Bild 4.5: Wirkung der Peierlsverzerrung auf PAC im neutralen, undotierten Zustand /134/*



Eine andere Möglichkeit, um die Peierlsverzerrung zu beseitigen, ist der bereits erwähnte Vorgang des *Dotierens*. Dabei werden die Doppelbindungen aufgebrochen, Elektronen freigesetzt und sogenannte *Solitonen* geschaffen. Das Konzept der Solitonen ist ein physikalisches Modell, das den Ladungstransport entlang einer Polymerkette beschreibt. Solitonen bewirken eine lokale Unterdrückung der Peierlsverzerrung. Je mehr Solitonen geschaffen werden, desto häufiger ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie miteinander in Wechselwirkung treten. Dadurch verschwindet schließlich die Energielücke in den Bändern, und die Verzerrung verschwindet. Dieses Konzept kann allerdings nur für das Dotieren des PAC angewendet werden, da in diesem Fall die Energie unabhängig von der Anordnung in der Polymerkette ist (entarteter Zustand) /134-139/. Bei den anderen leitfähigen Polymeren versagt das Soliton-Konzept, da Strukturen unterschiedlicher Energie voneinander getrennt werden (nichtentarteter Zustand). In diesem Fall spricht man von *Polaronen*, welche im Gegensatz zu den Solitonen keine topologischen Anregungen sind und außerdem keinen entarteten Zustand im Polymer benötigen. Die Polaronen sind Bindungsdoppelfehler, die den nichtentarteten Zustand stabilisieren. Sie bestehen aus einem neutralen und einem positiv geladenen Soliton /134-137,140/.

Bei den *Dotierungsreaktionen* unterscheidet man zwischen dem *p*-Typ Dotieren (Oxidation) – die Reaktion des Polymeren mit einem Oxidator (der Akzeptor trägt Elektronen) – und dem *n*-Typ Dotieren (Reduktion) – die Reaktion des Polymeren mit einem Reducer (der Donator trägt Elektronen) /141,142/. Diese Reaktionen können auf chemischem, elektrochemischem oder photochemischen Wege bzw. durch Ionenimplantation erfolgen /142/.

*Chemisches Dotieren* erfolgt durch Oxidation oder Reduktion des Polymeren, wobei durch die Oxidation positive und durch die Reduktion negative Ladungszustände auf den makromolekularen Ketten erzeugt werden. Das Dotierungsmittel liefert die oxidations- oder reduktionsstabilen Gegenionen, die zur Kompensation der Ladungen zwischen den makromolekularen Ketten eingelagert werden. Die Dotierungsmittel (Reaktionspartner) werden entweder über die Gasphase (z.B. AsB<sub>5</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>), als Lösung oder Suspension (z.B. FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TeJ<sub>4</sub>, TeBr<sub>4</sub>), als oxidative Dotierung (z.B. Chloranil) oder als reduktive Dotierung (z.B. Na/K-Legierungen) eingesetzt. Die *elektrochemische Dotierungsreaktion* bietet gegenüber der chemisch verlaufenden den Vorteil der von einem Reaktionspartner unabhängigen Steuerung der Dotierung durch den Elektrolyten. Durch eine gezielte Einstellung des Elektrodenpotentials läßt sich die Dotierung sauber vornehmen und der Oxidations- oder Reduktionsgrad des Polymeren gezielt einstellen /143/.

Die *Synthese* von ICPs läßt sich als Kombination der Ausbildung eines konjugierten polymeren Doppelbindungssystems (aus Monomeren) und anschließender Erzeugung von Überschußladungen (Dotieren) auffassen. Zum Erzeugen des Doppelbindungssystems stehen eine Vielzahl präparativer Methoden zur Verfügung /144/.

Zur Herstellung des PAC wird die *metallorganische Katalyse* verwendet. Die Polymerisation erfolgt dabei mit Hilfe der Ziegler-Natta-Katalysatoren (Shirakawa-Katalysator; Hatano-Katalysator), der Cobald-Nickel-Katalysatoren (Luttinger-Katalysator; Reppe-Kontakt), der Lewis-Säure-Katalysatoren sowie nach der Tsuchida-Methode /145-148/.

Die *oxidative Polymerisation* (chemisch oder elektrochemisch) wird bevorzugt bei fünfgliedrigen heterozyklischen Monomeren (z.B. Pyrrol, Thiophen, Furan) angewandt, aber auch bei Aromaten (z.B. Benzol), ferner bei Anilin. Zunächst entsteht aus dem Monomeren das Radikalkation, welches mit einem zweiten dimerisiert. Das Dimere besitzt durch das ausgedehnte  $\pi$ -System ein kleineres Oxidationspotential, wird dadurch gegenüber dem Monomeren bevorzugt oxidiert und der weiteren Reaktion zugeführt, bis die Polymerisation abbricht bzw. beendet wird. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad erhöht sich die Wahr-

scheinlichkeit, daß die gebildeten Radikalkationen auch über andere Positionen als die 2- oder 5-Stellung verknüpft oder vernetzt werden können. Bei 3,4-Derivaten ist eine Vernetzung über die 2- oder 5-Stellung hinaus nicht mehr möglich, weshalb dort ein niedrigerer Polymerisationsgrad erreicht wird. Die chemische Polymerisation kann durch Oxidationsmittel erfolgen, die ein ausreichend hohes Oxidationspotential und eine geringe substituierende chemische Aktivität besitzen, sowie oxidationsstabile Gegenionen bilden /143-145,149,150/. Die bei der oxidativen Polymerisation auftretenden Fehlverknüpfungen und Vernetzungen lassen sich bei der *reduktiven Kupplung* (Grignard-Katalyse) von halogenierten Aromaten oder Heterozyklen vermeiden. Für diesen Reaktionstyp hat sich eine nickelkatalysierte Grignardreaktion als geeignet erwiesen. Erzeugte Polymere zeigen im undotierten Zustand häufig bessere Verarbeitbarkeit und Löslichkeit /143,145/. Weitere Syntheseverfahren sind die Eliminierungsreaktionen und die Wittig-Reaktion /144/.

Um die *Stabilität* der leitfähige Polymere zu gewährleisten, ist auf die Monomer- und Gegenionenwahl und die jeweiligen Herstellungsbedingungen zu achten. Gegenionen werden zur Kompensation freier Ladungen eingebracht (durch Oxidation und Reduktion werden Ladungen auf der Kette erzeugt).

Aufgrund der hohen Anzahl an Doppelbindungen besitzen undotierte leitfähige Polymere eine hohe Reaktivität, weshalb Vernetzungsreaktionen infolge Oxidation und Addition unter Raumbedingungen leicht möglich sind. Eine Ausnahme bildet das sehr oxidations- und temperaturbeständige PPP. Diese Reaktivität spielt bei den dotierten Polymeren aufgrund des bereits oxidierten Zustandes nur noch eine untergeordnete Rolle.

Bezüglich der Stabilität der Leitfähigkeit gibt es große Unterschiede zwischen dem PAC und den Polyheterozyklen. Während PAC einen starken Leitfähigkeitsverlust bereits nach 24 h verzeichnet, bleibt die Leitfähigkeit von Polyheterozyklen auch nach mehreren Tagen noch sehr stabil (z.B. PPy, in /122/). Die zeitliche Stabilität wird auch durch den Dotierungsgrad beeinflusst, welcher die Leitfähigkeit bestimmt. Bei ihrer Abnahme sinkt auch die Stabilität.

Durch Säuren bzw. Basen läßt sich die Leitfähigkeit der Polymere beeinflussen. Während durch den Einbau von Sulfat- bzw. Hydrogensulfationen die Leitfähigkeit verbessert werden kann, sinkt diese durch den Einbau von Hydroxidionen (Basebehandlung), da im Austausch Dotierungsmittel aus dem Polymer herausdiffundiert /136/.

Die Alterung der Polymere ist durch Diffusion gekennzeichnet. Der Diffusionsvorgang stellt einen thermisch aktiven Vorgang dar, d.h. bei Steigerung der Temperatur ist mit einem zeitlich katalysierten Verlust der Leitfähigkeit zu rechnen. Eine weitere Einflußgröße auf die Leitfähigkeit stellt der Diffusionsweg dar. So nimmt die Leitfähigkeit schneller ab, je kleiner der Diffusionsweg ist, weshalb dickere Polymerfilme als stabiler angesehen werden können.

### 4.2.3 POLYTHIOPHEN

Das in dieser Arbeit verwendete leitfähige Polymer ist das Polythiophen (PT) /151-160/. Seine hohe Stabilität, sowohl im dotierten als auch im undotierten Zustand, führte zu Entwicklungen für verschiedene Anwendungen (z.B. als Leiter, Elektrodenmaterial oder organischer Halbleiter). Begrenzt werden die Anwendungsmöglichkeiten durch die Unlöslichkeit und die Unschmelzbarkeit des PTs und einiger seiner Derivate /157/.

PT ist durch das Schwefel-Heteroatom in der zyklischen C-H-Verbindung charakterisiert (*Bild 4.6a* zeigt das Monomere inkl. der Nomenklatur des S- und der C-Atome). Dieses Polymer mit heteroaromatischen Einheiten ist im Grundzustand nichtentartet und besitzt somit zwei mögliche Strukturtypen, die aromatische und die quinoide (*Bild 4.6b*) /156/. Die

effektive Hauptkonjugationslänge des PT ist hauptsächlich durch die Stereoregularität der  $\alpha$ - $\alpha'$ -Kopplung im Polymeren (2,5-Position) bestimmt /153/.

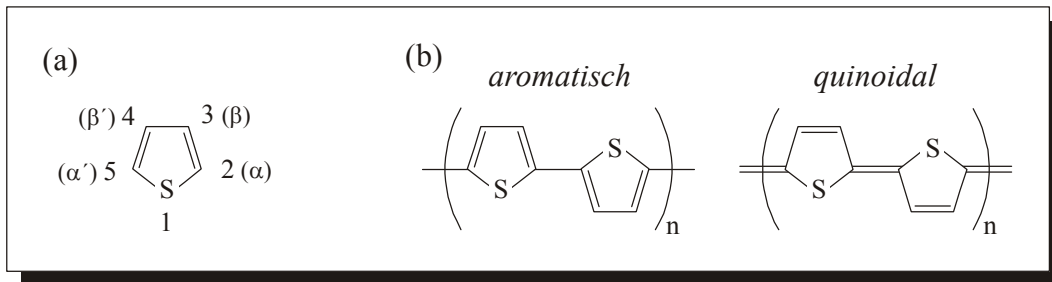


Bild 4.6: (a) Thiophenmonomer /155/; (b) Strukturen des Polythiophen /156/

Die Synthese von PT erfolgt im allgemeinen über die elektrochemische Polymerisation (bevorzugte Methode), die chemische Polymerisation oder die Grignard-Kopplung /151-158/. Während das neutrale PT eine Leitfähigkeit von ca.  $10^{-8}$  S/cm aufweist, kann diese durch das Dotieren auf Werte zwischen 1 bis 100 S/cm erhöht werden /158/.

Das breite Anwendungsspektrum bedeutet weitreichende Modulationen in Form, Struktur und Eigenschaft des PTs, um den verschiedensten Anforderungen gerecht zu werden. Eine große Gruppe dieser Derivate sind die substituierten PTs. 1986 wurde von ELSENBAUMER U. A. /161,162/ ein chemisch stabiles, lösliches PT entwickelt – das Poly(3-alkylthiophen) (PAT) /155-159,163-168/. Der Substituent dieser Polythiophene befindet sich an der 3-Ring Position (siehe Bild 4.6a). Neben den Alkylketten sind die Arylgruppen (z.B. Poly(3-phenylthiophen) – Bild 4.7a), die Ether- und Polyetherketten bzw. die Redoxgruppen als Substituenten in der 3-Position des PT von Interesse /153/.

Eine andere Gruppe sind die disubstituierten Polythiophene, bei denen sich die Substituenten an der 3,4-Position (siehe Bild 4.6a) befinden. Gegenüber den monosubstituierten Polymeren besitzen sie ein höheres Oxidationspotential, eine größere optische Bandlücke aber eine niedrigere Leitfähigkeit. Sie wirken stabilisierend auf die oxidierte Form des Polymers. Durch eine Zyklisierung zwischen der 3-, und 4-Position können sterische Hindernisse verringert werden. Substituenten in dieser Position verhindern das Auftreten einer  $\alpha$ - $\beta$ -Kopplung während der Elektropolymerisation, welche normalerweise die Leitfähigkeit verringern und ein Grund der Überoxidationseffekte des leitfähigen Polymers bei höheren Potentialen ist. Ein Vertreter dieser Gruppe ist das in Bild 4.7b dargestellte Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDT) /153-156,169-171/. Es zeichnet sich durch eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit (ca. 300 S/cm) und eine hohe Stabilität im oxidierten Zustand. Vor allem in den letzten Jahren hat sich das Interesse am PEDT und dessen Derivaten stark erhöht /172/.

Ein weitere Typus des substituierten PTs sind die leitfähigen Polymere mit niedrigem Bandabstand („low band gap conducting polymers“). Der Bandabstand der meisten leitfähigen Polymere ist  $> 2$  eV (z.B. PPP 2,7 eV; PPV 2,4 eV; PT 2,0 bis 2,1 eV; PPy 3,2 eV). Davon ausgehend wird dieses Polymer als eines definiert, dessen Bandabstand  $< 1,5$  eV ist. Das verschmolzene Ringsystem, welches einen oder mehrere Ringe beinhalten kann, ist eine Charakteristik dieser Polymere. Ein Beispiel ist das Poly(isothianaphten) – Bild 4.7c /173/.

Abschließend sei noch erwähnt, daß es auch eine große Gruppe von Copolymeren des Thiophens gibt, z.B. Copolymeren mit substituiertem Thiophen, mit anderen leitfähigen Polymeren (z.B. Pyrrol) /174/ oder Pfropfcopolymeren mit herkömmlichen Kunststoffen (z.B. mit Polystyren /175,176/).

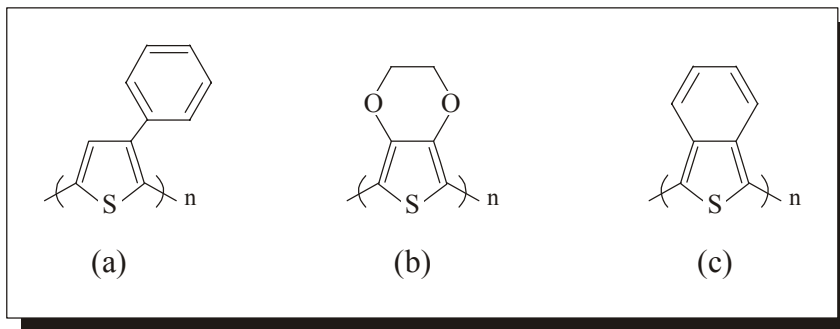


Bild 4.7: Beispiele für substituierte Polythiophene

#### 4.2.4 ANWENDUNGEN

Seit der Entdeckung der leitfähigen Polymere sind die diskutierten Möglichkeiten ihrer Anwendung immer vielfältiger geworden, z.B. für *elektronische Bauteile*, *antistatische Beschichtungen*, *Sicherungen*, *Sensoren*, *Batterien* oder zum *Korrosionsschutz*.

In *elektronischen Bauteilen* werden ICPs z.B. in Leuchtdioden (LED) /177-181/ sowie als aktive Komponenten in Feldeffekttransistoren (FET) verwendet. Letztere können in komplett und teilweise organische Transistoren unterschieden werden /180-186/. Weitere Anwendungsgebiete sind die *Photovoltaik* /187,188/ und die *Mikroelektronik*, wo diese Polymere z.B. in Schaltverbindungen, zum Schutz vor elektrostatischer Aufladung oder zur elektromagnetischen Abschirmung eingesetzt werden /189-193/. Die metallische Leitfähigkeit der ICPs ermöglicht ihren Einsatz als *antistatische Beschichtung* auf Verpackungen. /194,195/ Im *Korrosionsschutz* zur Passivierung von Metalloberflächen kommt vor allem PAni zum Einsatz /196,197/, aber auch PPy und PT werden verwendet /198,199/.

Neben vielen weiteren Anwendungen sei hier noch die Beschichtung von Textilien erwähnt. Während der Oberflächenwiderstand einer normalen Kunstfaser ca.  $10^9$  bis  $10^5 \Omega$  beträgt, verringert sich dieser durch die Beschichtung mit einem leitfähigen Polymer auf 1 bis  $10^2 \Omega$ . Man spricht dann auch von *elektrisch leitfähigen Textilien* /200/.

Seit einiger Zeit sind Produkte auf der Basis der leitfähigen Polymere kommerziell erhältlich und werden bereits technisch in Spezialanwendungen eingesetzt. Beispiele hierfür sind der Einsatz im *Korrosionsschutz* /201/ oder die *Durchkontaktierung* oder *Direktmetallisierung* von Leiterplatten /101,202-204/ Das letztgenannte Verfahren (DMS-E Verfahren) wird auch in dieser Arbeit zur Beschichtung von Polypropylen mit einem leitfähigen Polymer verwendet. Das darin enthaltene Polythiophen ist das in *Bild 4.7b* dargestellte PEDT (siehe Kap. 8.3.2).

## 5 METALLISIEREN VON KUNSTSTOFFEN

Die Nachfrage nach galvanisierten Kunststoffen wächst, aufgrund einer Reihe von Vorteilen gegenüber den galvanisierten metallischen Materialien. Diese sind u.a. die unkomplizierte Verarbeitbarkeit, die vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten, das geringe Gewicht und die verminderte Umweltbelastung aufgrund einer geringeren Abwassermenge /205/.

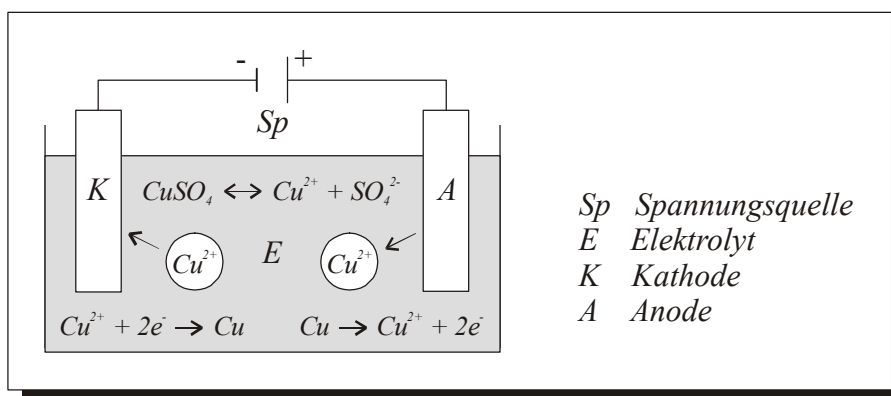
Im allgemeinen versteht man unter dem Metallisieren von Kunststoffen (und anderen elektrischen Nichtleitern) die Abscheidung von Metall auf der Oberfläche des Substrates. Man unterscheidet dabei *Trockene Verfahren* (z.B. PVD, CVD, Ionenimplantieren), *Nasse Verfahren* (chemische sowie elektrochemische Metallabscheidung), *kombinierte Verfahren* (Kombination aus Trockenem und Nassen Verfahren), *Lackieren mit metallpulverhaltigen Anstrichstoffen* sowie das selten genutzte *Aufkleben mit metallisierten textilen Flächengebilden* /206/.

Durch die metallische Beschichtung läßt sich das Einsatzgebiet der Kunststoffe erhöhen, so z.B. als thermischer Schutz gegen lokale Wärmeeinwirkung (Raumfahrt), für dekorative Anwendung durch optisch brillante und reflektierende Oberflächen (Kosmetik-Verpackung), zur Abschirmung gegen magnetische Felder (Elektronik) sowie durch Reduktion der Gaspermeation (Verpackungsfolien) /207/.

Im folgenden wird auf die Erzeugung von Metallschichten durch elektrochemische und PVD-Verfahren eingegangen.

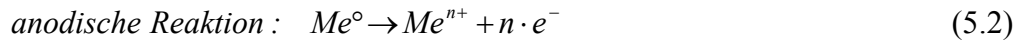
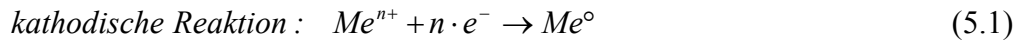
### 5.1 GALVANISCHES METALLISIEREN

Unter galvanisch Metallisieren versteht man die Abscheidung von Metallionen auf der Elektrode. Hervorgerufen durch das Anlegen einer Gleichspannung in einem Elektrolyten (wäßrige Lösungen von Salzen, Säuren oder Basen, die den elektrischen Strom leiten können) wandern Metallionen von der positiv geladenen Anode (Beschichtungsmaterial) zur negativ geladenen Kathode (zu beschichtendes Material), an der die Metallabscheidung erfolgt. Dieser Vorgang wird Elektrolyse genannt. *Bild 5.1.* stellt eine Elektrolysezelle für das Beispiel Kupfer dar.



*Bild 5.1: Elektrolyseschema für CuSO<sub>4</sub>-Elektrolyse mit Cu-Anode /208/*

Die positiven Ionen, die zur Kathode wandern, werden als Kationen und die negativen Ionen, die sich zur Anode bewegen, als Anionen bezeichnet /37,208-210/. In einfacher Form lassen sich die Reaktionen der galvanischen Metallabscheidung durch die Gleichungen (5.1) und (5.2) beschreiben /37/.



Bei Stromfluß werden durch die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt Ladungen transportiert. Durch das 1. FARADAY'sche Gesetze (Gleichung (5.3)) kann dieser Vorgang, der mit Stoffumsatz verbunden ist, beschrieben werden. Es besagt, daß die umgesetzte Stoffmenge  $m$  der Ladungsmenge  $Q$  über die Zeit Proportional ist. Werden die Stoffmengen  $m_{real}$  (praktisch umgesetzte Stoffmenge) und  $m_{theor.}$  (nach dem FARADAY'schen Gesetz bestimmte Stoffmenge) ins Verhältnis gesetzt, erhält man die Stromausbeute  $\eta$  eines Elektrolyten (Gleichung (5.4)) /210/.

$$m = K \cdot Q \quad \text{mit} \quad \left( K = \frac{M}{n \cdot F} \right) \quad (5.3)$$

$$\eta = \frac{m_{real}}{m_{theor.}} \cdot 100\% \quad (5.4)$$

Da in der Praxis meist noch Nebenreaktionen (z.B. Wasserstoffmitabscheidung) ablaufen, ist die Stromausbeute (bzw. der Wirkungsgrad) stets kleiner als 100 %, in der Regel bei ca. 95 %. Eine Ausnahme bildet das Verchromen, bei dem der Wirkungsgrad weit unter 50 % liegt. Aus ökonomischen Gründen erfolgt hier die Chromabscheidung aus dem Elektrolyten und nicht von der Anode.

Für die elektrochemische Metallisierung von Kunststoffen ist eine leitfähige Oberfläche des Kunststoffsubstrates eine notwendige Voraussetzung. Diese kann z.B. durch die Beschichtung mit einem leitfähigen Kunststoff (siehe Kap. 4.2) erzeugt werden (z.B. mit PANi oder PPy) /221/. Eine weitere Möglichkeit ist die vorherige Metallabscheidung durch PVD-Verfahren.

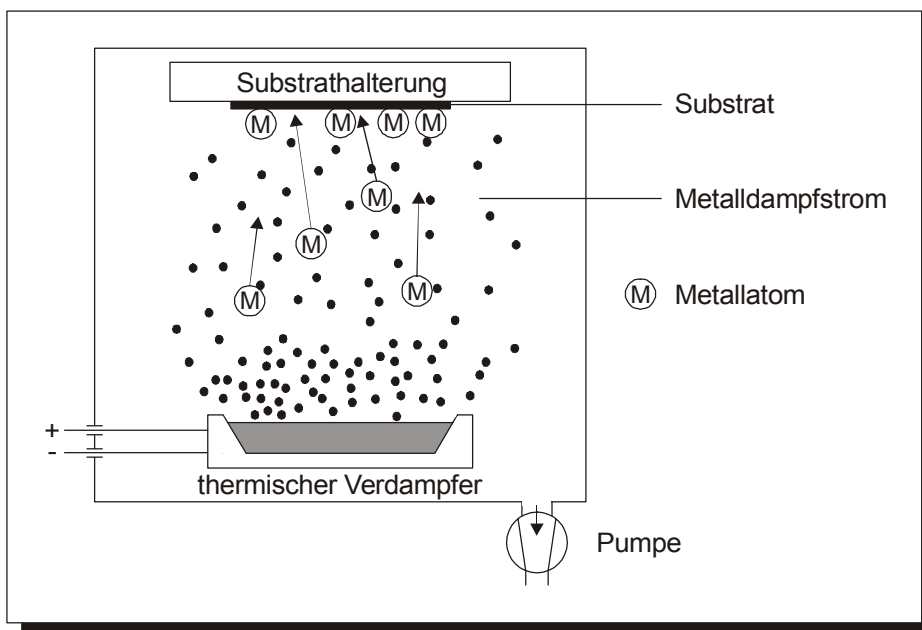
## 5.2 PVD-VERFAHREN

Die PVD-Verfahren werden unterteilt in Aufdampfverfahren (Evaporation, Verdampfen – an anderer Stelle wird „Verdampfen“ /210/ auch als „Aufdampfen“ /209/ oder „Bedampfen“ /56/ bezeichnet –) und Aufstäubungsverfahren (Zerstäuben, Sputtern) sowie das Ionenplattieren /56,209-220/. Im Gegensatz zu den CVD-Verfahren (die Substrattemperatur liegt typischerweise bei 700 bis 1100°C) setzt bei den PVD-Verfahren die Abscheidung prinzipiell keine bestimmte Temperatur für das Substrat voraus /210/. Es können mit PVD temperaturempfindliche Werkstoffe beschichtet werden, da außerdem die Prozeßtemperatur den Wert 500°C nicht überschreitet. Häufig werden diese Verfahren in plasmagestützte und nicht plasmagestützte Verfahren unterteilt, wobei im konventionellen Sinne das Bedampfen im Hochvakuum als nicht plasmagestütztes Verfahren eingestuft wird.

### 5.2.1 VAKUUMBEDAMPFEN

Neben dem Galvanischen Metallisieren ist das Vakuumbedampfen Bestandteil dieser Arbeit, weshalb in diesem Kapitel näher auf dieses Verfahren eingegangen werden soll.

Beim Bedampfen wird das Beschichtungsmaterial thermisch mittels Widerstandheizung oder Hochfrequenzheizung oder durch Elektronen- bzw. Laserstrahlen aufgeschmolzen und zum Verdampfen gebracht (Bild 5.2). Die in der Gasphase befindlichen Atome bzw. Moleküle des Verdampfungsmaterials breiten sich im Vakuum geradlinig aus und kondensieren als Schicht auf dem Substrat /5,212,217/. Der Vorgang erfolgt im allgemeinen im Hochvakuum von etwa  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mbar (0,01 bis 1 Pa). Der geringe Druck stellt ein notwendiges Kriterium dar, um eine geradlinige Ausbreitung der Dampfteilchen ohne Stoßprozesse zu gewährleisten. Außerdem muß das Verhältnis der Stoßraten von Restgas- und Dampfteilchen am Substrat hinreichend klein sein /56/.



*Bild 5.2: schematischer Prozessablauf beim Bedampfen im Hochvakuum /5/*

Eine wichtige Kenngröße dieses Prozesses ist der Dampfdruck (oder Sättigungsdampfdruck), der ausreichend hoch sein muß, damit eine gewünschte Verdampfungsgeschwindigkeit erreicht wird. In einem Gleichgewichtszustand, in dem sowohl die feste als auch die dampfförmige Phase in einem abgeschlossenen System nebeneinander bestehen, sind die Verdampfungs- und Kondensationsrate gleich. Der Sättigungsdampfdruck  $p_D$  läßt sich nach der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON wie folgt berechnen:

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{\Delta Q_D}{T(V_g - V_{fl})} \quad (5.5)$$

Das Molvolumen der Dampfphase ist wesentlich größer als das der anderen Phasen. Man erhält für  $(V_g - V_{fl}) \approx V_g = RT/p_D$ , da man beim Hochvakuumbedampfen für die Dampfdrücke die Gesetze für ideale Gase anwenden kann. Außerdem kann die Verdampfungswärme  $Q_D$  in

dem für die Aufdampftechnik interessanten Bereich als konstant angesehen werden. Somit folgt nach Integration:

$$\ln p_D = A' - \frac{\Delta Q_D}{RT} \quad \text{und} \quad p_D = A e^{-\frac{B}{T}} \quad (5.6)$$

Gleichung (5.6) gilt in guter Näherung für Dampfdrücke bis zu  $\approx 1$  mbar /211/. Die je Zeit- und Flächeneinheit abdampfende Menge  $G$  (in  $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) berechnet sich zu:

$$G = 0,044 \cdot p_D \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (5.7)$$

Bei einem Vakuum von z.B.  $10^{-2}$  mbar entspricht die Abdampfrate nach Gleichung (5.7)  $G = 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  /56,211/.

Die geringen Energien der Dampfteilchen führen zu keiner hohen Temperaturbelastung des Substrates, weshalb auch Kunststoffe beschichtet werden können /210-216/.

## 5.2.2 WEITERE VERFAHREN

Beim *Sputtern* (auch Kathodenzerstäubung genannt) werden die bei 1 bis 5 kV in einem Glimmentladungsplasma ( $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar (0,1 bis 1 Pa)) erzeugten Edelgasionen auf einem als Kathode gepolten flächigen Target (Beschichtungsmaterial) geschossen. Durch Stoßprozesse (Impulsübertragung) werden Einzelatome, Moleküle oder Atomgruppen von diesem Target abgestäubt und auf der Oberfläche des Substrates (Anode) kondensiert. Beschichtungsmaterialien sind sowohl Metalle und Legierungen als auch anorganisch-nichtmetallische Materialien. Neben Edelgasen werden auch reaktive Gase beim Sputtern verwendet. Dieses reaktive Sputtern führt zur Bildung von z.B. Carbiden, Nitriden oder Oxiden /37,56,209-217/. Zu den Zerstäubungsverfahren zählen das Diodesputtern (einfachste Form), das Magnetron-Sputtern (Hochleistungskathodenzerstäubung – hinter dem Target ist eine Magnetkonfiguration angebracht) /210,211,213,222/ oder das Bias-Sputtern (dem Substrat wird eine kleine negative Ladung gegeben) /209/. Die mit nur sehr geringen Abscheideraten herstellbaren Sputterschichten sind wegen der hohen Teilchenenergien sehr haftfest, jedoch nicht sehr gleichmäßig in der Schichtdicke.

Das *Ionenplattieren* ist eine Kombination aus Vakuumbedampfen und Sputtern. Zwischen dem Substrat (Kathode) und der Verdampfungsquelle (Anode) wird im Vakuum (0,1 bis 1 Pa) ein Plasma erzeugt (Spannung 1 bis 5 kV). Der Rezipient ist mit Inertgas (z.B. Ar) oder wie bei der reaktiven Hartstoffbeschichtung einem Gemisch aus Inert- und Reaktivgas (z.B. Ar + N<sub>2</sub>) gefüllt. Das aufzudampfende Material wird teilweise ionisiert und gegen das Substrat hin beschleunigt. Vor und während der Abscheidung ist die zu beschichtende Oberfläche einem Ionenbombardement ausgesetzt. Es bilden sich Zwischenschichten als Übergangszonen zwischen Substrat und Überzug, die zu hohen Haftfestigkeiten führen. Als Beschichtungswerkstoffe finden außer reinen Metallen und Metalllegierungen, auch Nichtmetalle wie Oxide, Hartstoffe und Gleitstoffe Anwendung /56,209-214,217,218/.



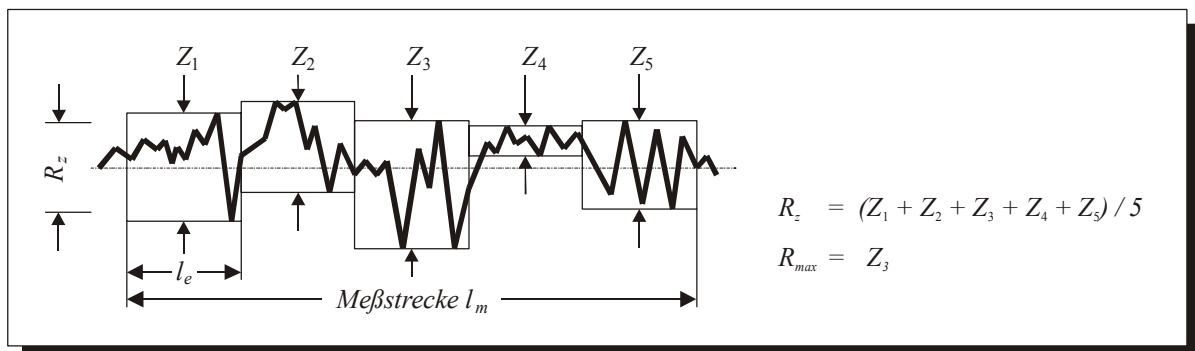
## 6 ANALYSEVERFAHREN

Zur Charakterisierung von Verbundsystemen sind die Eigenschaften der einzelnen Kontaktpartner von Bedeutung. Die Wechselwirkungen zwischen den Verbundpartnern wird durch deren Oberfläche bzw. Kontaktfläche bestimmt. Aus der Vielzahl der Analyseverfahren zur Oberflächencharakterisierung wurden die Methoden *REM*, *AFM* und *XPS* sowie die *Rauheits-* und die *Kontaktwinkelmessung* ausgewählt. Die Bestimmung der Haftfestigkeit der Kupferschichten auf den Polypropylensubstraten erfolgte nach dem *Abreißversuch*.

### 6.1 VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG

#### 6.1.1 RAUHEITSMESSUNG

In einigen Fällen ist eine mechanische Aufrauung der Kunststoffoberfläche notwendig, um eine haftfeste Beschichtung mit einem Metall zu gewährleisten. Zur Beurteilung der aufgerauhten Oberfläche werden Rauheitsprofile und –meßgrößen aufgenommen. Dazu stehen eine Vielzahl an Meß- und Prüfverfahren zur Verfügung, die Gestaltabweichungen der Oberfläche erfassen. Eine in der Praxis häufig verwendete Methode ist das Tastschnittverfahren (DIN EN ISO 4287 /223/ und DIN EN ISO 4288 /224/).



*Bild 6.1: Auswertung der Rauheitswerte  $R_z$  und  $R_{max}$ ; in Anlehnung an /225/*

Bei diesem Verfahren wird die dreidimensionale Oberfläche in einem zweidimensionalen Profilschnitt abgetastet. Zur Erfassung der Feingestaltabweichung dient im allgemeinen eine feine Diamant-Tastspitze. Oberflächenabweichungen werden von der Tastspitze formgetreu erfaßt, führt man das Tastsystem mit Hilfe eines Vorschubgerätes über die Oberfläche. Mit Hilfe eines elektronischen Wandler werden die durch die Profilzerklüftung der Oberfläche bedingten vertikalen Lageveränderungen in elektrische Signale umgewandelt und dem Meß- und Auswerterechner zugeleitet. Oberflächenkennwerte sind z.B. die Wellentiefe  $W_t$  und Rauheitskenngrößen  $R_z$ ,  $R_{max}$  und  $R_a$ , deren Werte durch eine festgelegte Meßstrecke  $l_m$  (unterteilt in fünf aufeinander folgende Einzelmeßstrecken  $l_e$ ) mit bestimmt wird (*Bild 6.1*):

- die „*Gemittelte Rauhtiefe*  $R_z$ “ ist der Mittelwert aus den Einzelrauhtiefen der Einzelmeßstrecken  $l_e$ . Sie gibt Auskunft über die durchschnittliche vertikale Oberflächenzerklüftung,
- die „*Maximale Rauhtiefe*  $R_{max}$ “ ist die größte Einzelrauhtiefe ( $Z_i$ ) aus den Einzelmeßstrecken  $l_e$ . (in *Bild 6.1* entspricht  $R_{max}$  somit  $Z_3$ ),
- der „*Arithmetische Mittenrauhwert*  $R_a$ “ definiert den arithmetischen Mittelwert aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der mittleren Linie innerhalb der Meßstrecke  $l_m$ ,
- die „*Wellentiefe*  $W_i$ “ stellt den Abstand zwischen zwei parallelen Begrenzungslinien dar, die das Welligkeitsprofil innerhalb der Welligkeitsmeßstrecke  $l_{mw}$  einschließen /225/.

## 6.1.2 RANDWINKELMESSUNG

Die Randwinkelmessung (Kontaktwinkelmessung) ist ein gängiges Verfahren zur Beurteilung der Benetzbarkeit bzw. zur Ermittlung von Oberflächenspannungen eines Materials. In dieser Arbeit wird dabei das Augenmerk auf die Methode des liegenden Tropfens gelegt (*Bild 2.4*). Grundlage dieser Methode ist die YOUNG'sche Gleichung (Gleichung (2.9) in Kap. 2.2.4). Mit Hilfe des gemessenen Randwinkels  $\theta$  und der bekannten Oberflächenspannung der Tropfenflüssigkeit  $\gamma_{lv}$  kann die Oberflächenspannung des Festkörpers  $\gamma_{sv}$  sowie deren disperser ( $\gamma_{sv}^d$ ) und polarer ( $\gamma_{sv}^p$ ) Anteil bestimmt werden.

Gegenstand dieser Arbeit zur Bestimmung von  $\gamma_{sv}$  ist die Iteration von NEUMANN /39/, welche für plasmabehandelte Materialien anwendbar ist. In Gleichung (6.1) ist  $\beta$  eine Konstante mit dem Wert  $0,0001247 \text{ (m/mN)}^2$ :

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (6.1)$$

Zur Berechnung des polaren Anteils der Oberflächenspannung findet ein Ansatz von FISCHER Verwendung /226/. Er nutzte die Gleichung zur Berechnung der Grenzflächenspannung von WU /44/:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \frac{4\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d}{\gamma_{lv}^d + \gamma_{sv}^d} - \frac{4\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p}{\gamma_{lv}^p + \gamma_{sv}^p} \quad (6.2)$$

Wird der Ausdruck der Grenzflächenspannung  $\gamma_{sl}$  in Gleichung (6.2) durch die Gleichungen von DUPRÉ (Gleichung (2.7)) und YOUNG (Gleichung (2.9)) ersetzt, ergibt sich vereinfacht

$$\gamma_{lv} (1 + \cos\theta) - \frac{4\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d}{\gamma_{lv}^d + \gamma_{sv}^d} = \frac{4\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p}{\gamma_{lv}^p + \gamma_{sv}^p} \quad (6.3)$$

Zwar kann Gleichung (6.3) nicht nach  $\gamma_{sv}^p$  aufgelöst werden, jedoch ist eine Berechnung der linken Seite möglich, für die FISCHER den Parameter  $\Psi$  einsetzte. Es ergibt sich

$$\gamma_{sv}^p = \frac{\gamma_{lv}^p \Psi}{4\gamma_{lv}^p - \Psi} \quad (6.4)$$

Mit der Gleichung (6.4) läßt sich der polare Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers berechnen, der vor allem für plasmabehandelte Proben von Interesse ist.

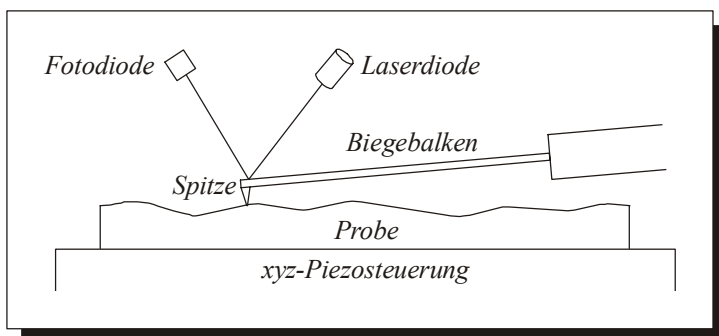
### 6.1.3 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die *Rasterelektronenmikroskopie* (REM) dient in erster Linie der Untersuchung von Oberflächen sowie oberflächennaher Strukturen von massiven Proben. Im Vakuum wird mittels einer Kathode ein monochromatischer Elektronenstrahl erzeugt, welcher die Probe abrastert. Innerhalb des Wechselwirkungsvolumens wird Strahlung aus der Probe freigesetzt, wobei es sich vornehmlich um Sekundär- und Rückstreuелеktronen sowie Auger-Elektronen handelt, die je nach Einstellung des Detektors getrennt gemessen werden können. Üblicherweise wird bei geringen Vergrößerungen ( $\leq 1000$ -fach) mit den höherenergetischen Rückstreuелеktronen unter einer asymmetrischen Detektion und bei höheren Vergrößerungen mit den niederenergetischen Sekundärelektronen gearbeitet. Da für eine zufriedenstellende Abbildung eine leitfähige Oberfläche notwendig ist, müssen Polymerproben vor der Untersuchung im REM mit einer leitenden Schicht (z.B. Gold/Palladium oder Kohlenstoff) versehen werden /227,228/. Die Verwendung der REM-Technik in dieser Arbeit erfolgte hinsichtlich der topographischen Änderung der Polypropylenoberfläche durch den Auftrag einer Haftvermittlerschicht.

### 6.1.4 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Die *Rasterkraftmikroskopie* (AFM – Atomic Force Microscopy oder SFM – Scanning Force Microscopy) ist eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM – Scanning Tunneling Microscopy), die im Gegensatz zur STM oder auch REM die Abbildung elektrisch isolierender Oberflächen ohne Aufbringen einer elektrisch leitenden Beschichtung erlaubt. Mit der AFM können bildliche Darstellungen von Oberflächen und Querschnitten angefertigt werden. Darüber hinaus gestattet sie eine numerische Erfassung der Oberflächentopographie. Im Unterschied zur STM wird bei der AFM nicht der Tunnelstrom, sondern die Kraft zwischen einer Spitze und der Probe mittels der durch sie verursachte Auslenkung des Biegebalkens gemessen /229-235/.

Das Funktionsschema der AFM ist in *Bild 6.2* dargestellt. Die Probe befindet sich auf einem piezoelektrisch in x, y und z verstellbaren Tisch. Sie wird einer Abtastspitze (10 nm Verrundungsradius) angenähert. Dabei treten atomare Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe auf, welche zu einer Auslenkung des Biegebalkens im Nanometer-Bereich führen. Der Auslenkung läßt sich die Auflagekraft der AFM-Spitze zuordnen (typischerweise im Bereich von  $10^{-9}$  N). Für die Erzeugung eines optimalen Bildes ist dabei die Quantifizierung der Wechselwirkungen zwischen der Abtastspitze und der Probe wichtig. Je nach Probenmaterial beträgt die laterale Auflösung 0,1 bis 10 nm und die vertikale 0,1 nm /232-236/.



*Bild 6.2: Wirkungsweise der Rasterkraftmikroskopie, /232/*

Unter Berücksichtigung der Federkonstanten  $k$  und der Auslenkung  $z$  des Biegebalkens läßt sich nach dem HOOK'schen Gesetz die Auflagekraft  $F$  berechnen /233,237/:

$$F = -k \cdot z \quad (6.5)$$

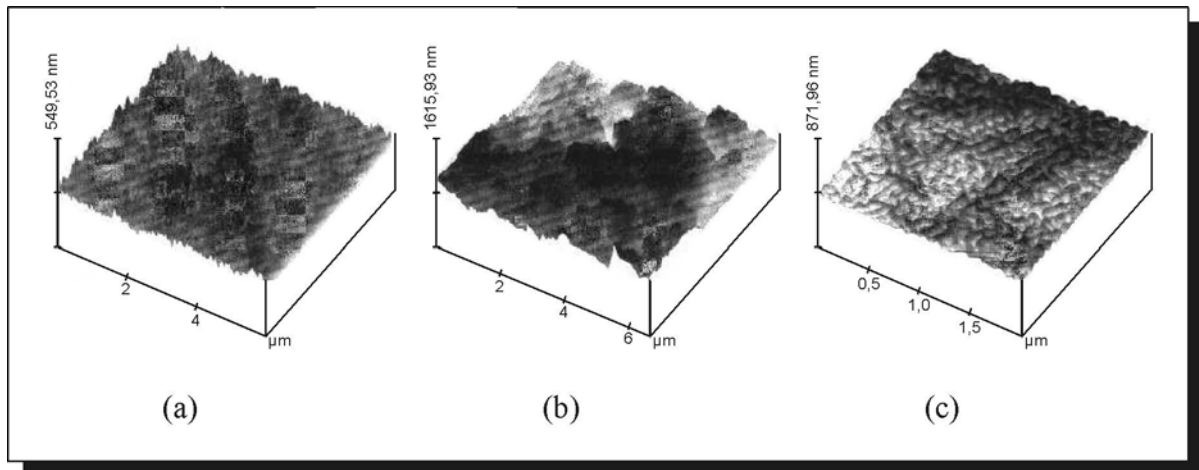
Für die atomare Auflösung werden Van-der-Waals Kräfte gemessen, die zwischen allen Atomen und somit auch zwischen Nichtleitern auftreten. Diese Kräfte werden je nach dem Abstand zwischen der Probe und der Tastspitze in verschiedenen Regionen gemessen. Dementsprechend haben sich unterschiedliche Abbildungsmodi etabliert, z.B. der Kontaktmodus, der Nichtberührende Modus oder der Tippende Modus.

Beim Kontaktmodus („contact mode“) befindet sich die Tastspitze im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche. Es werden die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen der Tastspitze und der Oberfläche betrachtet. Eine Verletzung der Probenoberfläche wird durch einen konstanten Abstand von 0,4 nm zwischen Probe und Spitze vermieden. Dieser Modus ermöglicht den Zugang zu weiteren Informationen über Eigenschaften des Probenmaterials, wie Elastizität oder Plastizität. Üblicherweise wird der Kontaktmodus zur Beurteilung der Oberflächenmorphologie genutzt.

Beim Nichtberührenden Modus („non contact mode“) befindet sich der Biegebalken in einem Abstand von ca. 2 bis 100 nm über der Probe und schwingt mit seiner Eigenfrequenz. Bei der Annäherung an die Probe kommt es infolge der weitreichenden Van-der-Waals Kräfte zu Wechselwirkungen mit dem Potential der Probenoberfläche und somit zu einer Änderung der Schwingungsfrequenz. Außerdem können bei diesem Modus magnetostatische (bei einer magnetischen Probe) und elektrostatische Kräfte (bei einer Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe) eine Rolle spielen. Der Nichtberührende Modus ist bei der Abbildung magnetischer Domänen oder elektronischer Geräte von besonderem Interesse.

Der Tippende Modus („tapping mode“) stellt eine Synthese der beiden erst genannten Modi dar. Der Biegebalken wird derart in Schwingungen versetzt, daß er jeweils nur kurz auf die Probe aufschlägt. Die Oberflächenstruktur wird dann über die Änderung der Schwingungsfrequenzen detektiert. Dieser Modus hat sich für die Abbildung kleiner Teilchen auf planaren Substraten als vorteilhaft erwiesen /235,237,238/.

Die AFM bietet die Möglichkeit, die durch Modifizierungen im Niederdruckplasma erzeugten Veränderungen der Oberflächenmorphologie darzustellen. DORN U.A. /231/ stellt fest, daß sich eine durch die Behandlung im Stickstoffplasma hervorgerufene Änderung der Oberflächentopographie von Polypropylen bereits nach kurzer Zeit (6 s) einstellt und über einen längeren Zeitraum (10 min) kaum verändert. COLLAUD U.A. vergleicht in /95/ die Änderungen einer Polypropylenoberfläche durch die Behandlung im Stickstoff- und im Heliumplasma (Bild 6.3), sowie in /239/ durch die Behandlung in den reaktiven Gasplasmen Sauerstoff und Stickstoff und in den Edelgasplasmen Helium, Argon und Xenon. Sie führt aus, daß durch das Sauerstoff- und Stickstoffplasma die Oberflächentopographie und die Rauheit verändert werden, die Basismorphologie aber weitgehend erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu führen die Edelgasplasmen zu einer drastischen Modifizierung der Oberflächenmorphologie infolge der Ausbildung eines Netzwerks makroskopischer Ketten.



*Bild 6.3: AFM-Bilder von unbehandeltem und im Plasma behandeltem Polypropylen (135 s bei einem HF-Potential zwischen  $-120$  und  $-160$  V): (a) unbehandelt, (b) Stickstoffplasma bei  $0,04$  Pa, (c) Heliumplasma bei  $0,1$  Pa, /95/*

### 6.1.5 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Zu den Techniken der Photoelektronenspektroskopie zählen die XPS (*Röntgen-Photoelektronenspektroskopie*) und die UPS (*Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie*). Während bei der XPS das weiche Röntgenlicht als Sonde dient, ist dies bei der UPS das kurzwellige UV-Licht /241-244/. Bei beiden Verfahren gilt die grundlegende Energiegleichung

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (6.6)$$

Darin ist  $E_K$  die kinetische Energie der Photoelektronen,  $h\nu$  die Photonenenergie,  $E_B$  die Bindungsenergie der Elektronen und  $\phi$  die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Festkörperverband /245-248/. Während sich bei der UPS nur die auf den äußeren Schalen eines Moleküls befindlichen Valenzelektronen entfernen lassen, können durch die XPS auch die tiefer liegenden und somit fester gebundenen Rumpfelektronen herausgeschlagen werden /240,244/. In vielen Publikationen wird die XPS auch mit ESCA (*Elektronenspektroskopie für chemische Analyse*) bezeichnet /242-246,249/. Die Elektronenspektroskopie deckt im Prinzip einen weiten Bereich verschiedener Anwendungen ab. Da ESCA aber ursprünglich im Bereich der XPS entwickelt wurde, bezieht sie sich noch heute eher darauf als auf irgendeine andere Technik.

Die XPS stellt eine geeignete oberflächensensitive Technik für die Charakterisierung der elektronischen und chemischen Struktur einer modifizierten Polymeroberfläche dar. Die am häufigsten verwendeten Anodenmaterialien sind Magnesium und Aluminium, deren Quantenenergien  $Mg K\alpha = 1253,6$  eV und  $Al K\alpha = 1486,6$  eV betragen. Es gibt mehrere Gründe, weshalb diese beiden Materialien die am häufigsten verwendeten Röntgenquellen darstellen. Beide zeichnen sich durch eine niedrige Halbwertsbreite (fwhm) für die nichtmonochromatisierte Röntgenstrahlung aus ( $0,70$  eV für  $Mg K\alpha$  und  $0,85$  eV für  $Al K\alpha$ ). Wird eines der beiden Materialien als Anode verwendet, lassen sich die Peaks aller Elemente aufnehmen, die mit XPS nachgewiesen werden können. Dies beinhaltet alle Elemente mit einer Kernladungszahl  $Z > 2$ . Seltener werden Röntgenquellen aus den Elementen Si ( $1739$  eV), Ag ( $2984$  eV) und Ti ( $4510$  eV) verwendet. Mit Hilfe eines Quarz-Monochromators ist es

möglich, monochromatisierte Al  $K\alpha$ -Strahlung zu verwenden. Die Halbwertsbreite läßt sich dadurch auf Werte  $< 0,3$  eV verringern /245-252/.

Nachfolgend sind einige der Leistungsparameter für die XPS-Analyse aufgeführt:

- Probenmaterial: Alle vakuumkompatiblen Materialien; möglichst flache Proben,
- Elementnachweis: Alle außer Wasserstoff und Helium,
- Nachweisgrenze: 0,1 Atom-% einer Monolage,
- laterale Auflösung: 5 mm bis  $< 100$   $\mu\text{m}$ ; bei spezieller Instrumentierung bis 5  $\mu\text{m}$  (small-spot XPS).

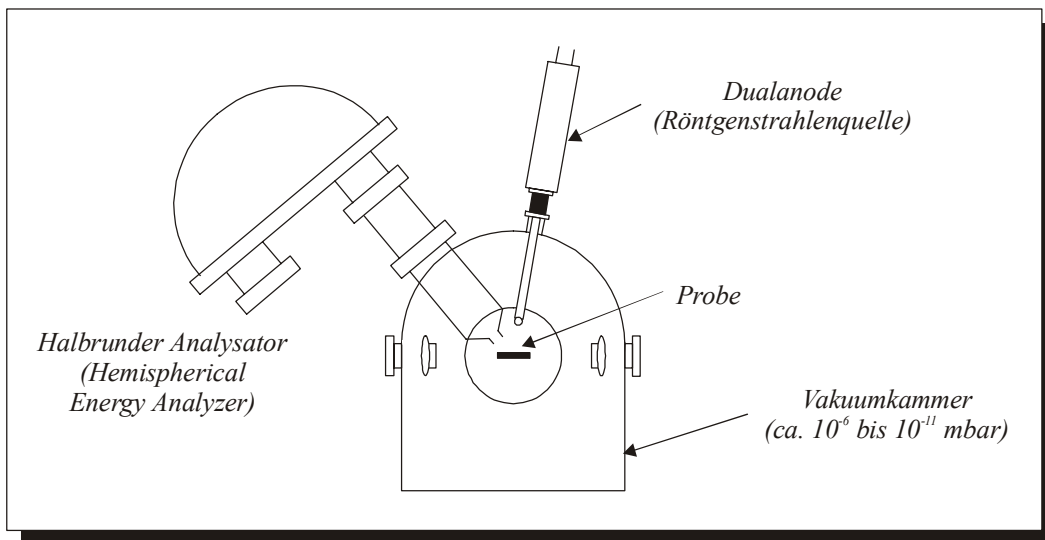
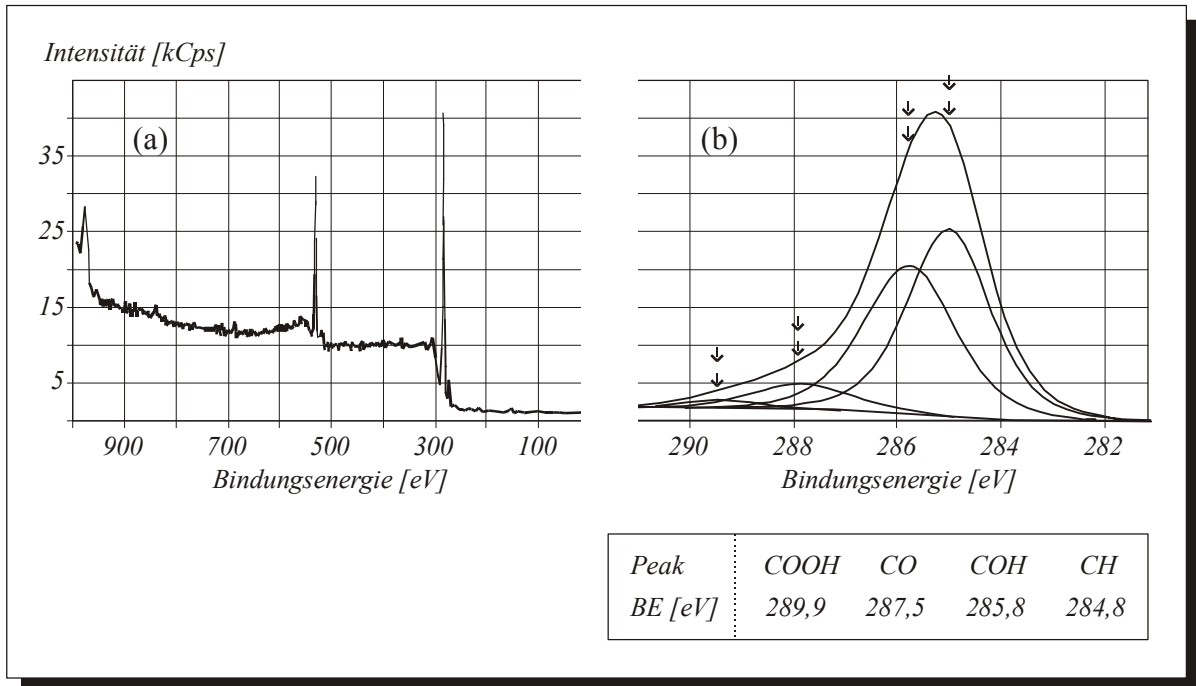


Bild 6.4: schematischer Aufbau einer XPS-Apparatur, aus /253/

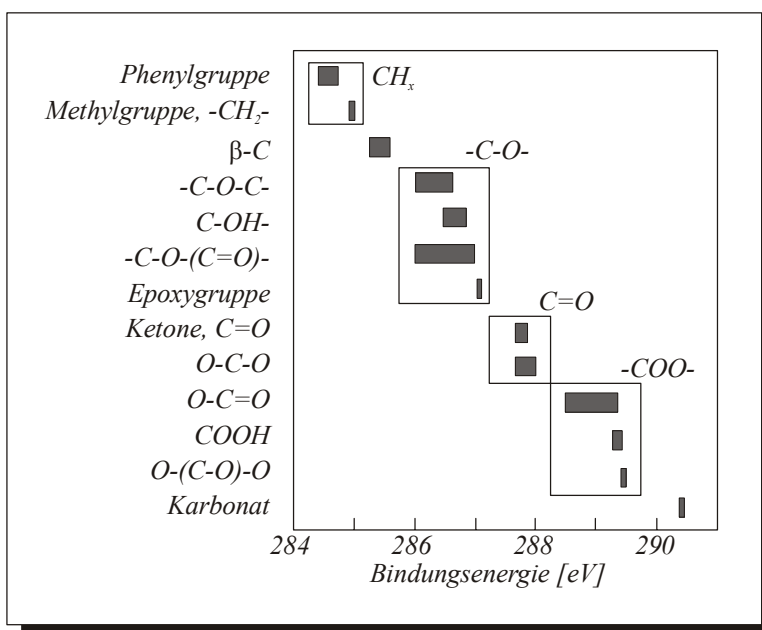
Der schematische Aufbau einer XPS-Apparatur ist in *Bild 6.4* dargestellt. Wesentliche Bestandteile sind die Probenkammer, die Röntgenquelle und der Analysator. Üblicherweise arbeiten diese Anlagen im Vakuum vom Niederdruckbereich bis zum Ultrahochvakuum ( $10^{-5}$  mbar bis  $10^{-11}$  mbar). Zur Messung der Energieverteilung der von den Proben emittierten Elektronen werden im wesentlichen zwei Arten von Analysatoren verwendet, der vor allem bei der AES (*Auger Elektronenspektroskopie*) genutzte CMA (*cylindrical mirror analyzer*) und der hauptsächlich bei der XPS eingesetzte CHA (*concentric hemispherical analyzer*). Der Analysator wiederum kann in zwei Modi betrieben werden. Im FAT Modus (*fixed analyzer transmission*) ist die völlige Auflösung unabhängig von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen, was die leichte Quantifizierung elektronenspektroskopischer Daten ermöglicht. Mit dem FRR Modus (*fixed retardation ratio*) sind Peaks niedriger kinetischer Energie leichter detektierbar /245-247,254/.

Die bei der XPS emittierten Photoelektronen werden nach ihren kinetischen Energien analysiert. Die Oberflächenempfindlichkeit der Methode beruht auf der geringen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen mit typischen Energien zwischen 100 eV und 1000 eV in Festkörpern. Für Polymere ergibt sich eine Informationstiefe von etwa 30 Å bis 100 Å /255/. Zur schnellen Identifikation einzelner Elemente werden Übersichtsspektren aufgenommen. Bei höherer Energieauflösung ist die Messung exakter Bindungsenergien möglich. Es können z.B. C1s-, O1s- oder N1s-Spektren aufgenommen werden. In *Bild 6.5* sind ein Über-

sichts- und ein C1s-Spektrum von O<sub>2</sub>-Plasma behandeltem Polypropylen dargestellt. Neben dem für PP charakteristischen Kohlenstoffpeak bei ca. 285 eV ist ein der Plasmabehandlung zuzuordnender Sauerstoffpeak detektiert (Bild 6.5a). Der Kohlenstoffpeak beinhaltet mehrere Schultern (angedeutet durch die Pfeile), welche sich durch Fitten in die einzelnen sauerstoffhaltigen Verbindungen aufspalten lassen (Bild 6.5b). Die daraus resultierenden Bindungsenergien (BE) sind in der Tabelle darunter aufgelistet.



**Bild 6.5:** XPS-Spektren von O<sub>2</sub>-Plasma behandeltem Polypropylen:  
(a) Übersichtsspektrum, (b) gefittetes C1s-Spektrum, aus /78/



**Bild 6.6:**  
ESCA-Bindungsenergien für ausgewählte Kohlenstoffspezies mit und ohne Sauerstofffunktionalisierung, aus /55,255/

*Bild 6.6* zeigt eine Übersicht der Bindungsenergien von Kohlenstoffspezies für verschiedene Sauerstofffunktionalisierungen, welche auf der Grundlage von Daten aus dem Spektrenkatalog von BEAMSON und BRIGGS /256/ erstellt worden ist. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich für Funktionalisierungen mit F, S oder N. Mittels XPS lassen sich allerdings die in *Bild 6.6* aufgeführten funktionellen Gruppen nicht einzeln detektieren, da sich in ihren Bindungsenergien teilweise überlagern (*Tabelle 6.1*). Somit begrenzt sich die XPS auf eine Strukturgruppenanalyse. Dies bedeutete, daß bestimmten Bindungsenergien immer nur die gleiche Anzahl an Bindungen der Kohlenstoffspezies mit dem Sauerstoff zugeordnet werden konnten. Die (–C–O)-Spezies (z.B. Hydroxyl- oder Ethergruppen) waren durch eine Einfachbindung, die (–C=O)-Spezies (z.B. Carbonylgruppen) durch zwei Einfachbindungen oder eine Doppelbindung und schließlich die (–COO)-Spezies (z.B. Carboxyl- oder Estergruppen) durch eine Einfach- und eine Doppelbindung oder drei Einfachbindungen charakterisiert. Für die genaue Detektierung einzelner Gruppen ist eine der Plasmabehandlung nachfolgende chemische Derivatisierung notwendig /55-259/.

Die Oberflächenkonzentration der funktionalisierten Elemente (z.B. O, N oder F) kann für plasmabehandelte Polymeroberflächen mit der XPS genau bestimmt werden /255/.

*Tabelle 6.1: Bindungsenergien von Kohlestoffspezies für verschiedene Sauerstofffunktionalisierungen, bezogen auf den gesättigten Kohlenwasserstoff (C1s = 285,00 eV), /246,256/*

<i>Funktionelle Gruppen</i>	<i>chemische Verschiebung</i>		
	<i>minimal</i>	<i>maximal</i>	<i>im mittel</i>
<i>C – O – C</i>	1,13	1,75	1,45
<i>C – OH</i>	1,47	1,73	1,55
<i>C = O</i>	2,81	2,97	2,90
<i>O – C – O</i>	2,83	3,06	2,93
<i>O – C = O</i>	4,18	4,33	4,26
<i>O – (C – O) – O</i>	4,30	4,34	4,32

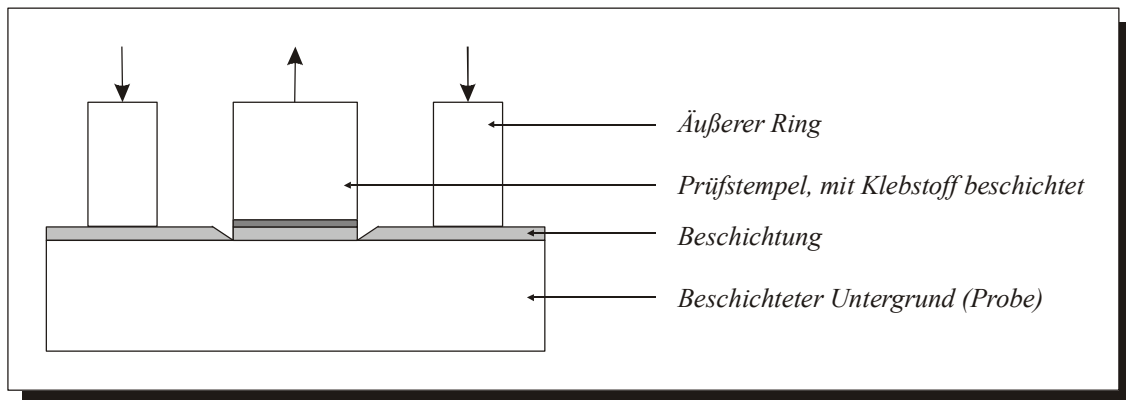
## 6.2 VERFAHREN ZUR HAFTFESTIGKEITSBESTIMMUNG

Zur Bestimmung der Haftfestigkeit im Polymer-Metall-Verbund sind eine große Anzahl von Prüfverfahren gebräuchlich, die grob in qualitative (z.B. *Gitterschnittprüfung*, *Tiefung nach Erichsen*) und quantitative Methoden (z.B. *Abreiß-*, *Zugscher-*, *Stirnzugversuch*) eingeteilt werden können. Bei fast allen Verfahren handelt es sich um zerstörende Prüfungen.

In dieser Arbeit findet der *Abreißversuch* /260,261/ Verwendung. Nach DIN EN 24624 /260/ ist das Prüfergebnis die minimale Zugspannung, die aufgewendet werden muß, um die schwächste Grenzfläche (Adhäsionsbruch) oder die schwächste Komponente (Kohäsionsbruch) der Prüfanordnung zu brechen. Dabei können beide Brucharten gleichzeitig auftreten. Je nach Art des Verbundsystems sind mehrere Prüfanordnungen möglich. Für flexible und dünne Substrate wird das Doppelstempelsystem eingesetzt. Dabei wird auf beiden Seiten der



zu untersuchenden Probe je einem Prüfstempel (Stahl; 20 mm Durchmesser) verklebt. Eine Zentriervorrichtung dient zur Sicherstellung der genauen coaxialen Ausrichtung der Prüf-anordnung während des Verklebens. Für starre Untergründe ist die Einstempelanordnung (Bild 6.7) geeignet. Der Wahl des Klebstoffs (z.B. auf Basis von Cyanacrylat oder Epoxidharz) fällt eine entscheidende Rolle zu. So müssen die Kohäsions- und Adhäsionseigenschaften des Klebstoffes besser sein, als die der zu prüfenden Beschichtung. Außerdem darf keine Unverträglichkeit zur Beschichtung bestehen.



*Bild 6.7: Prüf-anordnung für starre Untergründe, nach /260/*

Bei der Durchführung des Versuches ist zu beachten, daß die Zugkraft gleichmäßig über die Prüffläche ohne Biegemoment und die Zugspannung mit einer Geschwindigkeit (maximal 1 MPa/s) senkrecht zur Ebene des beschichteten Untergrundes aufgebracht wird. Der Bruch sollte innerhalb 90 s nach Beginn der Spannungsaufnahme erfolgen.

Ermittelt wird die Abreißfestigkeit  $\sigma_z$ , die durch die Gleichung (6.7) gegeben ist. Darin ist  $F$  die Abreißkraft [in N] und  $d$  der Durchmesser des Prüfstempels [in mm].

$$\sigma_z = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (6.7)$$

Neben der Abreißfestigkeit (Haftfestigkeit) sind die Bruchbilder von Interesse, die Angaben zur Bruchart (Adhäsions-, Kohäsions- oder Mischbruch) liefern.

## 7 PROBENMATERIAL

Als Substrat sind die folgenden drei verschiedenen Typen von *isotaktischem Polypropylen* gewählt worden (*Tabelle 7.1* beinhaltet einige Eigenschaften sowie die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Abkürzungen der Probenmaterialien):

- *Novolen 1102 H*                    - (BASF AG); ohne Füll- und Verstärkungsstoffe,
- *Novolen 1184 L*                    - (BASF AG); enthält Nukleierungsmittel und Antielektrostatika  
und verfügt über spezielle Verarbeitungsstabilisatoren gegen  
Wärmeeinwirkung,
- *Exxelor PO 1015*                    - (Exxon Chemical); gefropft mit 0,4% Maleinsäureanhydrid,

Für die Untersuchungen zur *Haftfestigkeit* sowie für die *Rauheits-* und *Randwinkelmessung* sind gepreßte Proben der Abmessung 40 x 40 x 4 mm verwendet worden. Folien der Stärke 50 µm kamen bei den oberflächenanalytischen Verfahren *REM*, *AFM* und *XPS* zum Einsatz.

Dem *mechanischen Aufrauhen* der Proben folgte die *Niederdruckplasmabehandlung* zur Verbesserung der Adhäsion. Anschließend wurden *Haftvermittlerschichten* aus Diaminocyclohexan (mittels Plasmapolymerisation) oder Polythiophen (in einem chemischen Prozeß) auf die Substrate aufgetragen. Im letzten Schritt erfolgte die *Metallisierung* (Kupfer) im Vakuum mittels Bedampfen sowie im Falle der mit Polythiophen beschichteten Proben zusätzlich in einem galvanischen Prozeß.

*Tabelle 7.1: Verwendete Polypropylen-Typen mit einigen charakteristischen Eigenschaften*

<i>Probenmaterial</i>	<i>Abkürzung</i>	<i>Dichte</i> <sup>1</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	<i>Schmelz- temperatur</i> <sup>2</sup> [°C]	<i>Schmelzindex</i> 230°C/2,16 kg <sup>1</sup> [g/10min]
<i>Novolen 1102 H</i>	<b>N 02</b>	0,907	163	1,85
<i>Novolen 1184 L</i>	<b>N 84</b>	0,908	163	5,39
<i>Exxelor PO 1015</i>	<b>E 15</b>	0,90	154	1,50

<sup>1</sup> Herstellerangaben

<sup>2</sup> mittels DSC bestimmt

## 8 PROBENPRÄPARATION

Es wurden drei verschiedene Polypropylen-Kupfer-Verbunde hergestellt, die sich anhand des Materials für die polymere Zwischenschicht unterscheiden. Nachfolgend sind die Verbunde aufgeführt, sowie die bei der Herstellung konstant gehaltenen und variierten Parameter:

---

### 1. Polypropylen-Kupfer-Verbund (PP/Cu)

- konstante Parameter: Metallisierung (Bedampfen),
- variierende Parameter: mechanische Vorbehandlung, Niederdruckplasmabehandlung,

---

### 2. Polypropylen-Polythiophen-Kupfer-Verbund (PP/PT/Cu)

(Bild A1 → Anhang, Seite A1)

- konstante Parameter: Zwischenschicht aus Polythiophen,
- variierende Parameter: mechanische Vorbehandlung, Niederdruckplasmabehandlung, Metallisierung (Galvanisch, Bedampfen),

---

### 3. Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer-Verbund (PP/DACH/Cu)

- konstante Parameter: Zwischenschicht aus Diaminocyclohexan, Metallisierung (Bedampfen),
  - variierende Parameter: mechanische Vorbehandlung, Niederdruckplasmabehandlung, Plasmapolymerisation.
- 

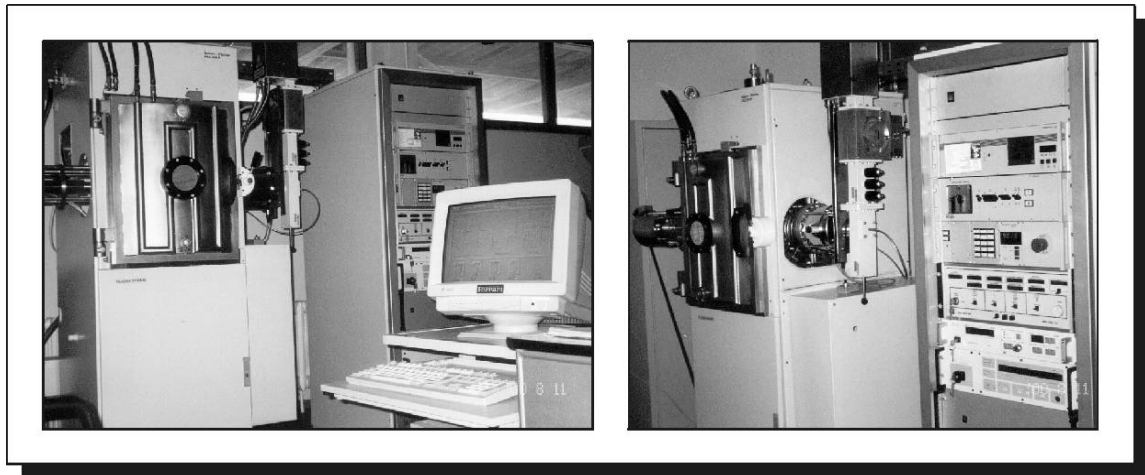
### 8.1 MECHANISCHE VORBEHANDLUNG

Da es insgesamt recht schwierig war, eine ausreichend haftfeste Kupferschicht auf die Polypropylensubstrate (gepreßte Platte) abzuscheiden, wurde zu Vergleichszwecken eine mechanische Aufrauung einzelner Proben durchgeführt. Dazu fand das SiC-Schleifpapier der Körnungen 500 (mittlere Korngröße 30 µm) und 220 (mittlere Korngröße 65 µm) Verwendung. Daran anschließend wurden die Proben zuerst im Ultraschallbad (10 min mit destilliertem Wasser) und dann mit Alkohol gereinigt, um Schleifmittelreste von der Probenoberfläche zu beseitigen, sowie 24 h bei 80°C getrocknet.

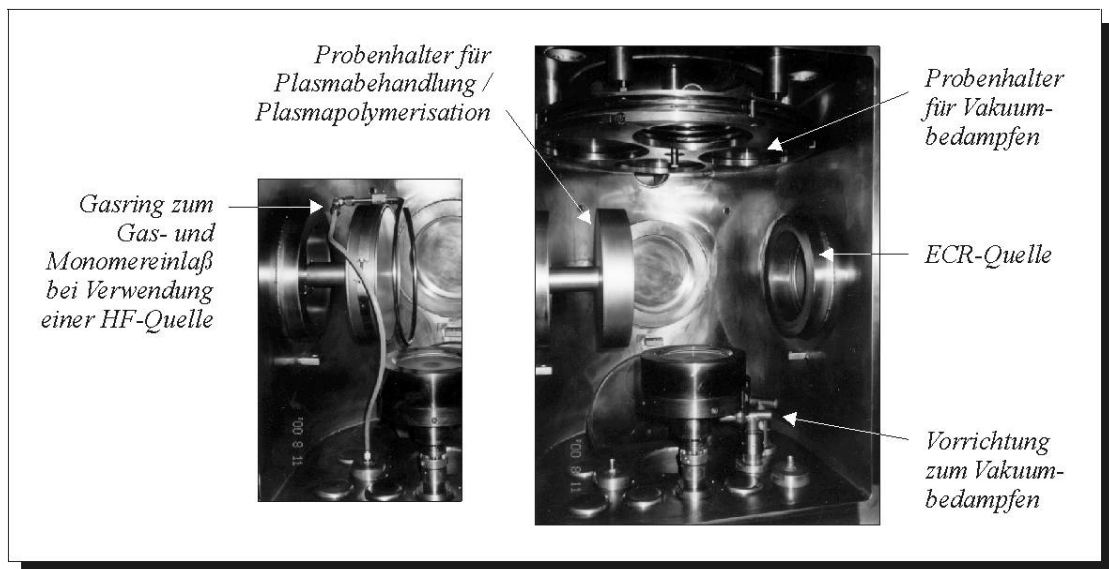
Unter Verwendung des in Kap. 6.1.1 beschriebenen Tastschnittverfahrens fand die Messung der Oberflächenrauheit und die Bestimmung der Rauheitskenngrößen  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$  und  $W_t$  am Rauheitsmeßgerät „Perthometer S3P“ (Fa. Mahr) statt (siehe Kap. 9.2.1).

## 8.2 NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG

Die Plasmabehandlung unter Verwendung der reaktiven Gase *Sauerstoff*, *Stickstoff* und des Edelgases *Helium* erfolgte in der *Plasmalaboranlage PLS 500 P* der Fa. Pfeiffer / Roth & Rau (*Bild 8.1*) mittels einer ECR-Quelle (Mikrowellenanregung  $\rightarrow$  2,45 GHz) für die Verbunde PP-Cu und PP-PT-Cu sowie einer HF-Quelle (Radiowellenanregung  $\rightarrow$  13,56 MHz) für den Verbund PP-DACH-Cu.



*Bild 8.1: Plasmalaboranlage PLS 500 P*



*Bild 8.2: Probenkammer der Plasmalaboranlage PLS 500 P*

Zur Ermittlung der optimalen Versuchsparameter wurden Vorversuche durchgeführt, deren Beurteilung über die *Randwinkelmessung* erfolgte. Die Leistung der ECR-Quelle richtete sich nach dem bestehenden Arbeitsdruck. Für die Gase Sauerstoff und Stickstoff ergaben sich die effektivsten Leistungen im Bereich um 300 W und für Helium um 400 W. Die Durchflußraten beschränkten sich bezüglich anlagentechnischer Grenzen auf maximal 50 ml/min für reaktive

Gase bzw. 150 ml/min für Edelgase. Es galt zu beachten, daß mit zunehmender Durchflußrate auch der Prozeßdruck anstieg. Um den erforderlichen Prozeßdruck (*Tabelle 8.1*) einzuhalten, waren maximal 85 ml/min möglich. Daraus ableitend wurden für Sauerstoff und Stickstoff 50 ml/min und für Helium 85 ml/min gewählt, da bei letzterem die niedrigere Rate nicht ausreichte, um das Gas zu zünden.

Die Polypropylenproben wurden auf einem seitlich verschiebbaren Substrathalter befestigt, dessen Durchmesser dem der ECR-Quelle entsprach (siehe *Bild 8.2*). Der Abstand zwischen dem Substrathalter und der Quelle wurde mit 130 mm für die reaktiven Gase und 200 mm für Helium ermittelt.

Die endgültig verwendeten Versuchsparameter sind in *Tabelle 8.1* aufgelistet. Neben der Plasmabehandlung mit den Einzelgasen wurden die Gaskombinationen Helium/Sauerstoff und Helium/Stickstoff gewählt. Hierbei erfolgte stets zuerst die Behandlung mit dem Edelgas. Nach Beendigung des Plasmaprozesses wurde der Rezipient belüftet, die Proben entnommen und diese den nachfolgenden Beschichtungsverfahren zugeführt.

Zur Plasmabehandlung der Polypropylensubstrate des Verbundes PP-DACH-Cu wurde eine HF-Quelle verwendet, da diese auch bei der Plasmapolymerisation zum Einsatz kam (siehe Kap. 8.3.2). Außerdem konnte dadurch ein Belüften des Rezipienten zwischen der Niederdruckplasmabehandlung und der Plasmapolymerisation vermieden werden. Von den in *Tabelle 8.1* aufgeführten Prozeßparametern wurden der Prozeßdruck, die Durchflußrate und die Prozeßzeit übernommen. Außerdem wurde für die verwendeten Gase Sauerstoff, Stickstoff und Helium eine Leistung von 300 W gewählt. Der Gaseinlaß in die Prozeßkammer erfolgte über einen Gasring, welcher an dem Probenhalter (für Plasmabehandlung / Plasmapolymerisation) angebracht wurde (siehe *Bild 8.2*).

*Tabelle 8.1: Parameter für die Plasmabehandlung (Verbund PP-PT-Cu)*

---

- Mikrowellenanregung:	2,45 GHz
- Prozeßdruck $p$ :	3 bis $5 \cdot 10^{-3}$ mbar
- Magnetfeld $I$ : (Einkopplung eines ECR-Magneten)	4 A
- Leistung $P$ :	300 W ( $O_2$ , $N_2$ ); 400 W ( $He$ )
- Durchflußrate:	50 ml/min ( $O_2$ , $N_2$ ); 85 ml/min ( $He$ )
- Prozeßzeit $t$ :	10 bis 60 s

---

### 8.3 HAFTVERMITTLERSCHICHTEN

Neben dem reinen Polypropylen-Kupfer-Verbund kamen zwei weitere Verbunde zum Einsatz, bei denen zwischen der Plasmabehandlung und der Metallisierung eine polymere Zwischenschicht zur Haftvermittlung aufgebracht wurde. Zum ersten war dies eine mittels eines chemischen Prozesses aufgetragene Schicht aus dem leitfähigen Polymer *Polythiophen* (Kap. 8.3.1.). In einer weiteren Versuchsreihe wurde über eine Plasmapolymerisation das *Diaminocyclohexan* auf den Substratoberflächen abgeschieden (Kap 8.3.2).

### 8.3.1 POLYTHIOPHEN

Zur Beschichtung des plasmabehandelten Polypropylens mit Polythiophen wurde das *DMS-E Verfahren (Direktmetallisierungsverfahren)* der Enthone OMI GmbH angewendet. Dieser chemische Prozeß läuft in mehreren Schritten ab, die detailliert in *Tabelle 8.2* aufgeführt sind. Der Oberflächenreinigung („Konditionierung“) folgte die Belegung der Oberfläche mit  $\text{MnO}_2$  („Oxidative Konditionierung“). Dieser Schritt stellte die Grundlage für die Beschichtung mit dem Thiophenmonomer dar, welches im dritten Teil („Katalyse“) auf die Probenoberfläche aufgebracht wurde. Im gleich darauf folgenden vierten Schritt („Fixierung“) wurde das Monomer polymerisiert und dotiert, wobei sich das  $\text{MnO}_2$  völlig auflöste. Die Polythiophenschicht zeigte eine charakteristische Blaufärbung. Bei dem in diesem Verfahren verwendeten Thiophen handelte es sich um das *3,4-ethylendioxythiophen* (siehe *Abb. 4.7b*).

Vorversuche zeigten, daß ein einmaliger Durchlauf der in *Tabelle 8.2* aufgeführten Schritte zu keiner ausreichend dicken Schicht für die anschließende galvanische Verkupferung führten, weshalb die Schritte 2 bis 5 ein zweites Mal wiederholt wurden.

*Tabelle 8.2: Polythiophenbeschichtung (chemischer Prozeß nach dem DMS-E Verfahren)*

- 
1. *Konditionierung*: in Tensidlösung → 60 °C, 4 min;  
(Reinigung der Oberfläche sowie Verbesserung der Benetzbarkeit)  
Spülen in Leitungswasser (Kaskadenspülung)
  2. *Oxidative Konditionierung*: in Kaliumpermanganatlösung (60 g/l  $\text{KMnO}_4$ ) → 88 - 92°C, 3 min; (Belegung mit  $\text{MnO}_2$  (Braunstein))  
Spülen in Leitungswasser (Kaskadenspülung)
  3. *Katalysieren*: in Monomerlösung (3,4-ethylendioxythiophen) → 25 °C, 2 min  
(Belegung mit Monomerfilm)
  4. *Fixieren*: in wäßriger Lösung polymerisierter Sulfonsäuren → 25 °C, 2 min  
(Polymerisation und Dotierung)  
Spülen in destilliertem Wasser
  5. Trocknen im Kaltluftstrom
- 

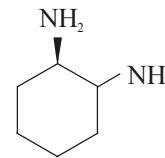
Die Polythiophenschichten wurden über die Messungen der Oberflächenwiderstände nach DIN 53482 charakterisiert. In dieser Vorschrift sind zwei Leitsilberstriche (Länge 25 mm, Breite 1,5 mm) im Abstand von 2 mm auf die Probenoberfläche aufzutragen. Die Messung erfolgte nach einer Trocknungszeit von 24 h unter Raumbedingungen durch das *Meßgerät Voltakraft M 3650 B*. Dabei wurden die Punktelektroden des Gerätes mittig auf die Leitsilberstriche aufgesetzt und der Widerstandswert direkt abgelesen. Anhand dieser Werte konnten über die Qualität der Schichten Aussagen getroffen werden, wobei zu beachten galt, daß für eine anschließende erfolgreiche galvanische Verkupferung der Oberflächenwiderstand < 100 k $\Omega$  sein mußte. Nach dem oben beschriebenen zweimaligen Durchlauf des Beschichtungsprozesses konnten Oberflächenwiderstände der Polythiophenschicht im Bereich von 5 bis 15 k $\Omega$  ermittelt werden.

### 8.3.2 DIAMINOCYCLOHEXAN

Zur Erzeugung einer hydrophilen Zwischenschicht auf den plasmabehandelten Proben wurde in der *Plasmalaboranlage PLS 500 P* mittels *Plasmapolymerisation* eine Schicht aus dem Monomer Diaminocyclohexan erzeugt. Nachfolgend sind einige Produktangaben aufgeführt:

Produkt: *1,2-Diaminocyclohexan* (> 99 %; Isomergemisch zur Synthese)

- Summenformel:  $C_6H_{14}N_2$
- Molare Masse: 114,19 g/mol
- Dichte:  $0,95 \text{ g/cm}^3$
- Siedepunkt:  $183 \text{ }^\circ\text{C}$
- Flammpunkt:  $75 \text{ }^\circ\text{C}$
- Dampfdruck:  $346,6 \text{ hPa}$  ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ )



Nach der Erzeugung eines Ausgangsvakuums von 2 bis  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar wurde das in einem Glaskolben erhitzte Monomer in die Kammer eingelassen und ein HF-Plasma gezündet. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Druckschwankungen und der damit verbundenen ungleichmäßigen Behandlung kam die ECR-Quelle nicht zum Einsatz. Mit Hilfe einer automatischen Anpassung ließ sich die HF-Quelle ausgesprochen gut auf minimal reflektierte Leistung einstellen und ein sehr gleichmäßiges Plasma erzeugen. Das Monomer gelangte ebenfalls über den am linken Probenhalter (*Bild 8.2*) angebrachten Gasring in die Probenkammer, über dem bereits die vorherige Plasmabehandlung erfolgte (siehe Kap. 8.2). Die Regelung der Durchflußrate erfolgte über ein Dosierventil. Dabei wurde die Rate derart variiert, daß der Arbeitsdruck konstant bei  $1,0$  bis  $1,4 \cdot 10^{-2}$  mbar über die gesamte Behandlungszeit gehalten werden konnte. Während der Plasmapolymerisation sowie anschließend über einen Zeitraum von 30 min wurde in die Vakuumpumpen ein Sperrgas ( $N_2$ ) eingelassen, um darin eine Kondensation des Monomeren zu verhindern. Die Versuchsparameter sind in *Tabelle 8.3* aufgelistet. Im Anschluß erfolgte die Belüftung des Rezipienten, die Entnahme der Proben und eine Reinigung der Zuleitungen.

*Tabelle 8.3: Parameter für die Plasmapolymerisation*

- Hochfrequenzanregung:	13,56 MHz
Monomertemperatur:	120 °C
- Prozeßdruck $p$ :	$1,0$ bis $1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar
- Leistung $P$ :	100 und 300 W
- Durchflußrate:	max. 2,5 ml/min
- Prozeßzeit $t$ :	60 und 180 s
- Sperrgas ( $N_2$ ):	0,5 bar

## 8.4 METALLISIERUNG

Die beiden verwendeten Verfahren zur Beschichtung der Polypropylensubstrate mit Kupfer waren die *galvanische Verkupferung* und das *Vakuumbedampfen*.

Voraussetzung für den galvanischen Prozess war eine leitfähige Oberfläche des Substrates. Aus diesem Grund wurden nur die mit Polythiophen beschichteten Proben unter Verwendung eines schwefelsauren Mattkupferelektrolyten metallisiert (*Tabelle 8.4*). Die Messung der Schichtdicke erfolgte nach dem Wirbelstromverfahren mittels des *Handmeßgerätes Isoscope MP3 Cu* (Fa. Fischer). Dieses Gerät ist speziell zur Schichtdickenmessung von Kupferschichten auf nichtleitenden Grundwerkstoffen ausgelegt. Die Proben wurden nach der vollständigen Verkupferung dem Elektrolyten entnommen. Die Messung der Schichtdicken erfolgte an dem für die Haftfestigkeitsuntersuchungen relevanten Bereich im Zentrum der Proben. Bezogen auf alle verkupferten Substrate wurden dabei Schichtdicken zwischen 10 und 30  $\mu\text{m}$  gemessen. Auf den einzelnen Proben variierten die Dicken um max. 5  $\mu\text{m}$ .

Zur Durchführung des Bedampfungsprozesses diente die *Plasmalaboranlage PLS 500 P* (siehe *Bild 8.2*). Dabei wurde eine definierte Menge Kupfer auf einem sogenannten Verdampfungsschiffchen (Material Wolfram) in die Dampfphase überführt und gleichmäßig auf der Probenoberfläche abgeschieden. Die Prozeßbedingungen sind in *Tabelle 8.5* aufgelistet.

*Tabelle 8.4: Prozeßbedingungen zur galvanischen Verkupferung*

- Mattkupferelektrolyt „Cuprostar“:	70 g/l Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) 200 g/l Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 50 ml/l Zusatzmittel LP1 (wäßrige Zubereitung eines Polyethers)
- Anodenmaterial:	Kupfer („Cuprophos“)
- Badbewegung:	ja
- Temperatur:	20 °C
- Stromdichte:	2 $\text{A}/\text{dm}^2$ ,
- Schichtdicke:	10 bis 30 $\mu\text{m}$

*Tabelle 8.5: Prozeßbedingungen für das Vakuumbedampfen*

- Widerstandsverdampfer	2 kVA
- Kupfer (99,99 %):	0,053 g
- Prozeßdruck $p$ :	$\leq 2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar
- Abstand Quelle-Substrat:	200 mm
- Schichtdicke:	250 $\pm$ 3 nm (Ermittlung über Röntgenfluoreszenzanalyse)



## 8.5 VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG

### 8.5.1 RANDWINKELMESSUNG

Zur Beurteilung des Benetzungszustandes wurden die Randwinkel der unbehandelten und der oberflächenmodifizierten Polypropylensubstrate aufgenommen. Die Vorbereitung der Proben gliederte sich in folgende Schritte:

- Reinigung: Ultraschallbad (destilliertes Wasser)
- Trocknung: 24 h, 80 °C
- Oberflächenbehandlung: ND-Plasma / Plasmapolymersation / Polythiophenbeschichtung
- Auslagerung: 24 h, Exsikkator (Raumbedingungen).

Anschließend erfolgte die Randwinkelmessung am *Optical Contact Angle Measuring System OCA 20* mittels der *Methode des liegenden Tropfens*. Als Testflüssigkeit diente bidestilliertes Wasser (3 µl je Tropfen). Eine dem Meßsystem angeschlossene Auswertesoftware (SCA 20) ermöglichte die Bestimmung der Randwinkel. Pro Oberflächenmodifizierung wurden an 6 bis 8 Tropfen insgesamt ca. 200 Meßwerte genommen und ausgewertet.

Die Bestimmung der Oberflächenspannungen erfolgte nach dem Verfahren der *Iteration nach Neumann* (Gleichung 6.1). Der polare Anteil der Oberflächenspannungen wurde nach dem Ansatz von *Fischer* (Gleichung 6.4) ermittelt.

### 8.5.2 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die Untersuchungen erfolgten an den mit den Haftvermittlerschichten Polythiophen bzw. Diaminocyclohexan versehenen Substraten des Polypropylens N 84 im *Rasterelektronenmikroskop JEOL 35C*. Begründet in der Notwendigkeit einer hohen Leitfähigkeit der zu untersuchenden Oberflächen, wurden die Proben mit einer dünnen Kohle- und Goldschicht überzogen.

### 8.5.3 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Die Untersuchungen fanden am *Multimode Rasterkraftmikroskop Nanoscope IIIa* (Fa. Digital Instruments) statt. Unter Verwendung einer Resonanzfrequenz von ca. 400 kHz wurden die Probenoberflächen mit einer Silizium-Spitze (Krümmungsradius ca. 10 nm) abgetastet. Als Abbildungsmodus diente der *tapping mode*. Es wurden parallel Höhen- (height image) und Phasenprofile (phase image) des unbehandelten, im Plasma modifizierten (MW-Anregung) und mit Diaminocyclohexan plasmapolymersierten Polypropylens N 84 aufgenommen.

Neben der Anfertigung von 3-dimensionalen Darstellungen erfolgten an den Höhenprofilen Rauheitsmessungen („Section Analysis“). Dabei wurden neben dem Rauheitsprofil folgende Kenngrößen ermittelt: der arithmetischer Mittenrauhwert  $R_a$ , die gemittelte Rauhtiefe  $R_z$ , die maximale Rauhtiefe  $R_{max}$  sowie der quadratische Mitterrauhwert  $R_q$  (= RMS).

### 8.5.4 RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Die XPS-Messungen wurden am Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) e.V. Abteilung Elektronenstrahltechnik in Leipzig durchgeführt. Dabei erfolgten an einem Gerät vom Typ *SAGE 100* (Fa. Specs) die Aufnahme von Übersichtsspektren (im Bereich von 0.2 bis 800 eV) der plasmabehandelten und plasmapolymersierten Proben, bei einem Vakuum von  $10^{-8}$  mbar und einer Anregung mit der  $MgK\alpha$ -Strahlung (155 bis 170 W). Anhand dieser Spektren konnten die Anteile der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in den Oberflächen ermittelt werden. Bei den im Sauerstoffplasma behandelten Proben wurde außerdem eine Fittung der C1s-Peaks vorgenommen. Dies ermöglichte die Bestimmung der Lage und der Anteile der in den Oberflächen vorhandenen sauerstofffunktionellen Gruppen. Die Berechnung der Kurven erfolgte über die Gauss-Lorentz-Funktion. Diese mathematische Funktion konnte wie folgt beschrieben werden /256/:

$$\frac{F(E)}{H} = m e^{[-4 \ln(2x^2)]} + \frac{(1-m)}{(1+4x^2)} \quad (8.1)$$

$$x = \frac{(E - E_0)^2}{(FWHM)^2} \quad (8.2)$$

Darin waren  $F(E)$  die Intensität bei der Bindungsenergie  $E$ ;  $H$  das Peakmaximum;  $E_0$  das Peakzentrum;  $FWHM$  die Halbwertsbreite und  $m$  die Mischungsrate ( $1 = 100\%$  Gauss;  $0 = 100\%$  Lorentz).

Die XPS-Analyse der mit Diaminocyclohexan plasmapolymersierten Proben ermöglichte nur die Ermittlung der Elementanteile für Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Für die Bestimmung der Anteile an Aminogruppen wurden die Proben nach der Plasmapolymersation einer chemischen Derivatisierung mit Pentafluorobenzaldehyd (PFB) unterzogen (Tabelle 8.6). Dabei lief folgende chemische Reaktion ab:



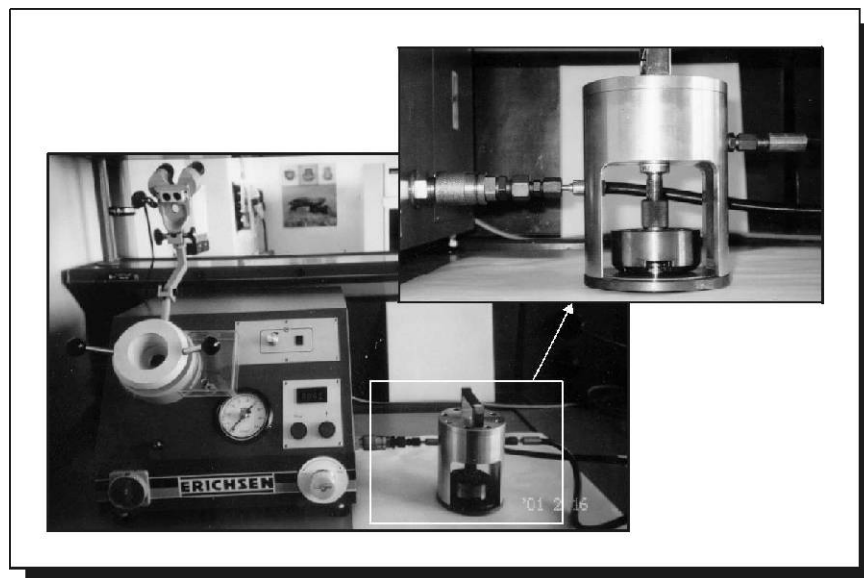
Anhand dieser Gleichung war zu erkennen, daß pro funktioneller Gruppe ( $-NH_2$ ) sieben Kohlenstoff- und fünf Fluoratome hinzu kamen. Somit ergab sich ein F/N-Verhältnis von 5,0, wenn alle in den Oberflächen befindlichen Stickstoffatome den primären Aminogruppen zugeordnet werden konnten /257,258/. Eine Fittung der C1s-Peaks erfolgte nur an den plasmapolymersierten Proben, die nicht derivatisiert wurden.

*Tabelle 8.6: Chemische Derivatisierung mit Pentafluorobenzaldehyd, nach /257/*

Lösung	Temperatur	Zeit
1. <i>Auslagerung in Pentafluorobenzaldehyd:</i> (chemische Lösung: 3 ml PFB (0,1 M) in 150 ml n-Pentan)	35 bis 40 °C	2 h
2. <i>Waschen:</i> in 300 ml n-Pentan	33 °C	12 h
3. <i>Extrahieren:</i> in 300 ml n-Pentan (Soxhlet-Apparatur)	33 °C	12 h

## 8.6 HAFTFESTIGKEITSBESTIMMUNG

Die Haftfestigkeitsmessungen erfolgten nach dem *Abreißversuch* (DIN EN 24624) mit der *Lack- und Farben-Prüfmaschine Modell 202* der Fa. Erichsen (*Bild 8.3*). Aufgrund der Wahl der Einstempelanzordnung (siehe *Bild 8.3, kleines Bild*) wurden die verkupferten Proben an einer Seite mit einem Stahlstempel (Durchmesser 20 mm) mittels eines Cyanacrylatklebstoffes verklebt. Dieser Klebstoff ermöglichte eine Fixierung innerhalb von Sekunden. Da die Endfestigkeit jedoch erst nach 24 h erreicht war, erfolgte die Auslagerung der Proben für 24 h unter Last (bei Raumbedingungen). Die Prüfmaschine ermöglichte neben der lastunabhängigen Steigerung der Abzugsspannung bis zum Bruch auch das direkte Ablesen der Abreißfestigkeiten am Gerät. Als Abzugsgeschwindigkeit wurden 4 mm/min gewählt.



*Bild 8.3: Lack- und Farben-Prüfmaschine Modell 202;  
(kleines Bild: Einspannvorrichtung für die Einstempelanzordnung)*

## 9 ERGEBNISSE

Die Gliederung dieses Kapitels wurde unter Berücksichtigung der verwendeten Verfahren zur Oberflächenanalyse bzw. zur Bestimmung der Haftfestigkeit einer Kupferschicht auf den Polypropylensubstraten vorgenommen.

Entsprechend den durchgeführten Methoden zur Oberflächencharakterisierung gliederte sich der erste Teil des Kapitels in die *Randwinkelmessungen* und der daraus erfolgten Ermittlung der *Oberflächenspannungen*, die *Rasterkraftmikroskopie (AFM)* und die *Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)*. Zur besseren Übersicht befindet sich jeweils am Ende der Unterkapitel eine Zusammenfassung, worin die Erkenntnisse aus den einzelnen Verfahren noch einmal kompakt dargelegt wurden.

Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigte sich mit der *Bestimmung der Haftfestigkeit* der Kupferschicht auf den modifizierten Polypropylensubstraten mittels des Abreißversuches. Dem vorangestellt waren *Rauheitsmessungen* der Probenmaterialien, da für Vergleichszwecke unterschiedliche Oberflächenrauheiten des Polypropylens gewählt wurden.

### 9.1 OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG

#### 9.1.1 RANDWINKEL / OBERFLÄCHENSPIANNUNG

Mittels der Randwinkelmessung ließ sich die durch die Modifizierung im Niederdruckplasma hervorgerufene Verbesserung der Benetzbarkeit beurteilen, welche sich in einem verringerten Randwinkel bzw. einer vergrößerten Oberflächenspannung widerspiegelte. Anhand zahlreicher Vorversuche konnte außerdem eine Abschätzung der Wirkung der einzelnen Plasma-gase auf die Adhäsion vorgenommen werden.

Die Berechnung dieser Oberflächenspannungen  $\gamma_{sv}$  erfolgte durch das Verfahren der Iteration nach NEUMANN (Gleichung (9.1)) /39/, und der polare Anteil ( $\gamma_{sv}^p$ ) wurde nach dem Ansatz von FISCHER (Gleichung (9.2)) /226/ ermittelt (siehe auch Kap. 6.1.2).

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (9.1)$$

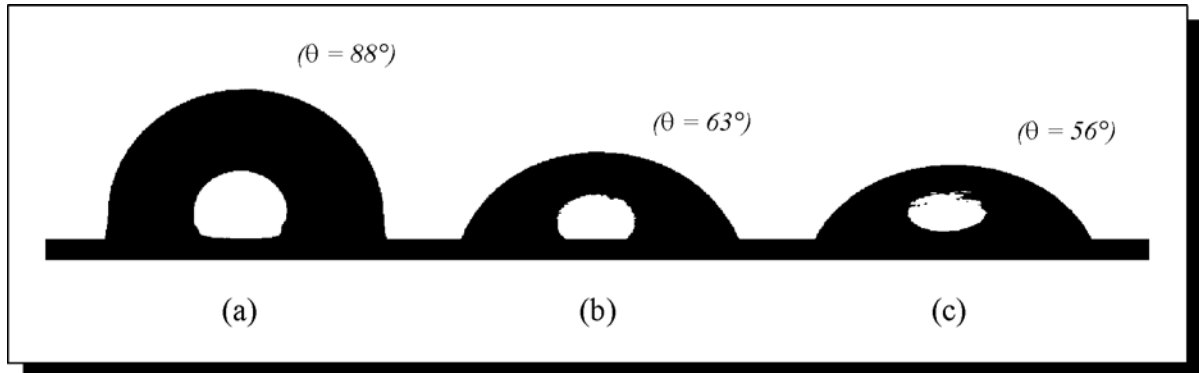
$$\gamma_{sv}^p = \frac{\gamma_{lv}^p \Psi}{4\gamma_{lv}^p - \Psi} \quad (9.2)$$

Neben den Randwinkeln  $\theta$  war zur Berechnung von  $\gamma_{sv}$  die Oberflächenspannung der Testflüssigkeit  $\gamma_{lv}$  sowie deren polarer ( $\gamma_{lv}^p$ ) und disperser ( $\gamma_{lv}^d$ ) Anteil von Bedeutung. Für das verwendete bidestillierte Wasser gingen folgende Werte in die Berechnung ein (die Bestimmung erfolgte mittels Tensiometer):

$$\begin{aligned} \gamma_{lv}: & 72,80 \text{ mN/m} \\ \gamma_{lv}^p: & 51,00 \text{ mN/m} \\ \gamma_{lv}^d: & 21,80 \text{ mN/m} \end{aligned}$$

### 9.1.1.1 NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG

Nach den in *Tabelle 8.1* (Kap. 8.2) aufgeführten Parametern wurde die Plasmabehandlung der einzelnen Polypropylensubstrate durchgeführt. Dabei waren die variierenden Größen die Prozeßgase und die Prozeßzeit. Mit Hilfe der Niederdruckplasmabehandlung konnte die Benetzbarkeit der Polypropylenoberflächen erhöht werden, was sich in verringerten Randwinkeln  $\theta$  (*Bild 9.1*) bzw. erhöhten Oberflächenspannungen  $\gamma$  zeigte. Die detaillierten Ergebnisse sind in den *Tabellen A1* und *A2* (*Anhang, Seite A2* und *A3*) aufgeführt.



*Bild 9.1:* Tropfen aus bidestilliertem Wasser auf modifiziertem Polypropylen (Substrat N 84);  
(a) unbehandelt, (b) Plasmabehandlung 60s  $O_2$ , (c) Plasmabehandlung 10s  $O_2$

Bereits im unbehandelten Zustand waren Unterschiede bei den Randwinkeln für die verschiedenen Materialien festzustellen (N 02:  $\theta = 92^\circ$ ; N 84:  $\theta = 88^\circ$ ; E 15:  $\theta = 82^\circ$ ). Entsprechend lagen die Oberflächenspannungen  $\gamma$  bei 28 mN/m (N 02), 30 mN/m (N 84) und 34 mN/m (E 15). Durch die Plasmabehandlung konnte  $\theta$  auf Werte zwischen  $72,5$  bis  $46,5^\circ$  verringert und dadurch  $\gamma$  auf 40 bis 56 mN/m erhöht werden. Im Vergleich der Änderungen der Oberflächenspannungen bezogen auf die Probenmaterialien ergaben sich zum Teil signifikante Unterschiede. Dabei konnte bezüglich der Benetzbarkeit folgendes Verhältnis festgestellt werden:  $E\ 15 > N\ 84 \geq N\ 02$ .

Bezogen auf das verwendete Plasmagas ergaben sich unterschiedliche Verhaltensweisen im Hinblick auf die Prozeßzeit. Dazu wurden die für die Einzelgasplasmen ermittelten Randwinkel (*Bild 9.2*) bzw. Oberflächenspannungen (*Bild 9.3*) der verwendeten Substrate grafisch dargestellt. Bei der Behandlung mit dem Plasmagas **Sauerstoff** konnte bereits nach 10 s eine wesentliche Verbesserung der Benetzbarkeit erreicht werden, wohingegen eine Verlängerung der Prozeßzeiten wieder zu einer Verringerung der Oberflächenspannungen führte. Dieses Verhalten konnte darauf zurückgeführt werden, daß bereits nach einer kurzen Behandlungszeit eine Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff eintrat (siehe dazu auch die XPS-Analysen in Kap. 9.1.3.1). Die Plasmabehandlung über diese Zeit hinaus führte zu einer zunehmenden Ätzung der Oberflächen und zu einer Abtragung oberflächennaher Bereiche, was eine Verschlechterung der Benetzbarkeit nach sich zog. Insgesamt zeigte Sauerstoff im Vergleich mit den anderen Plasmagasen die schlechteste Benetzbarkeit nach einer Behandlungszeit von 60 s, weshalb auf eine Plasmabehandlung darüber hinaus verzichtet wurde.

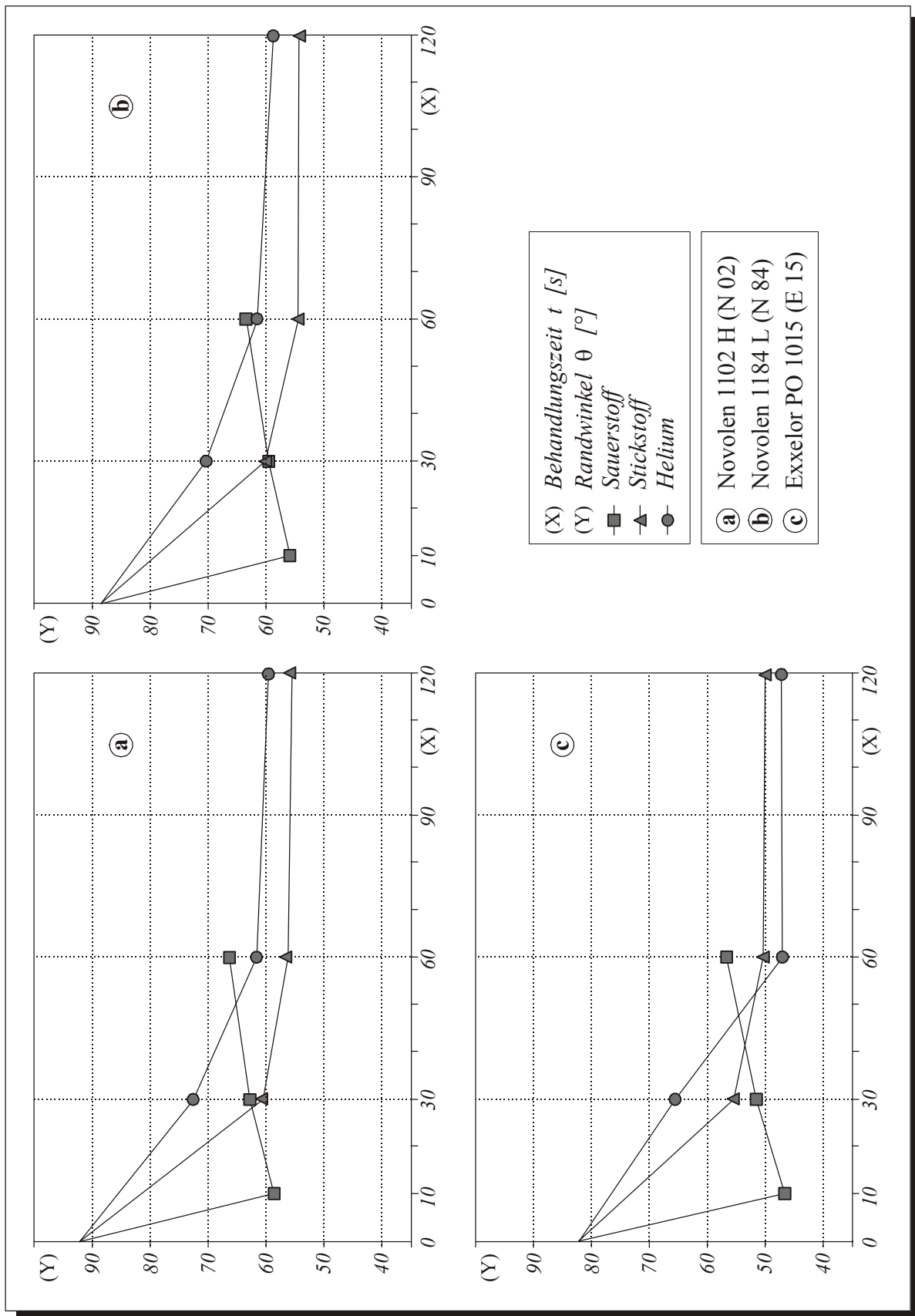


Bild 9.2: Veränderung der Randwinkel durch die Niederdruckplasmabehandlung

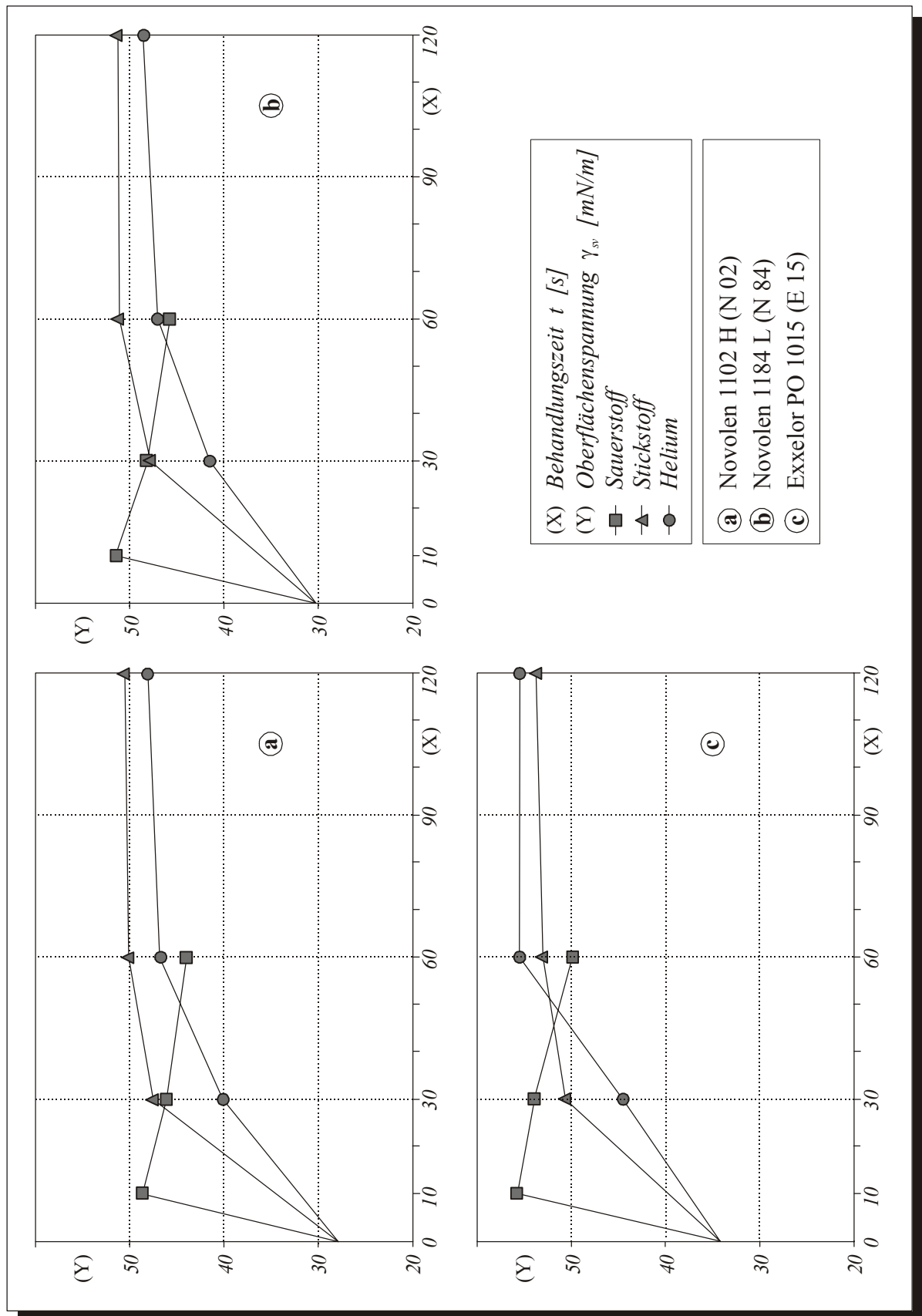


Bild 9.3: Änderung der Oberflächenspannungen durch die Niederdruckplasmabehandlung

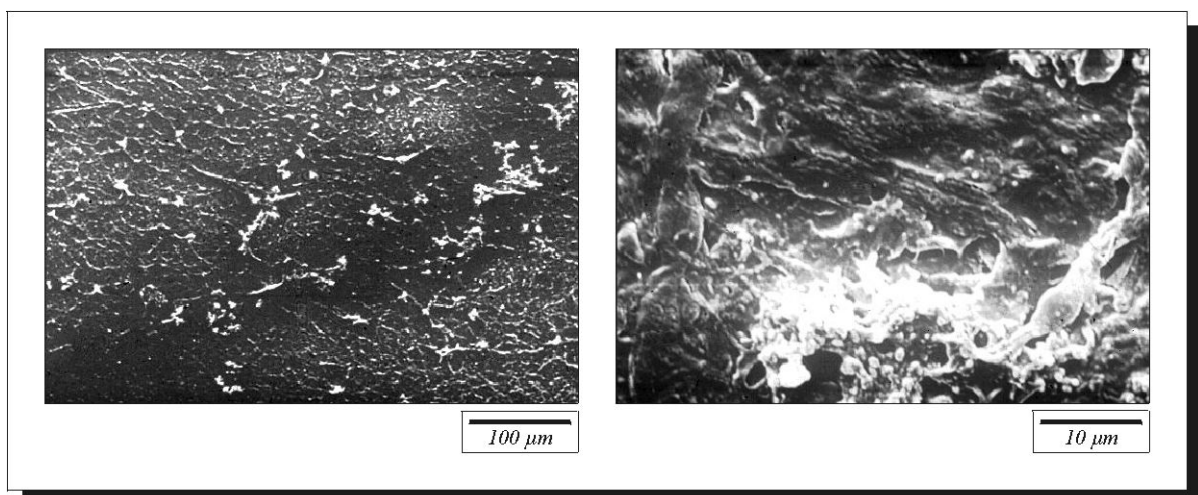
Im Gegensatz zum Plasmagas Sauerstoff konnte bei den Gasen **Stickstoff** und **Helium** eine kontinuierliche Verbesserung der Benetzbarkeit über die Zeit festgestellt werden (*Bild 9.2* und *9.3*). Bei diesen vernetzend wirkenden Plasmagasen erhöhte sich mit zunehmender Behandlungszeit der Vernetzungsgrad der Polymeroberfläche und somit die Benetzbarkeit. Mittels Stickstoff waren bereits nach 30 s Oberflächenspannungen von ca. 48 bis 50 mN/m und nach 60 s von ca. 50 bis 53 mN/m erreicht. Eine Behandlung darüber hinaus erbrachte allerdings keine wesentliche Verbesserung. Ein ähnliches Verhalten wurde mit Helium festgestellt, wobei hier allerdings die erhaltenen Spannungswerte mit Ausnahme von 60 und 120 s für E 15 (ca. 55 mN/m) niedriger gegenüber den im Stickstoff modifizierten Proben. Anhand der erzielten Ergebnisse wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen das Hauptaugenmerk auf die Behandlungszeit von 60 s gelegt.

### 9.1.1.2 HAFTVERMITTLERSCHICHTEN

Vor den Randwinkelmessungen wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur optischen Beurteilung der Haftvermittlerschichten aus Polythiophen und Diaminocyclohexan angefertigt. Bei den Randwinkel- bzw. Oberflächenspannungsmessung konnten keine signifikanten Unterschiede in den Werten hinsichtlich der unterschiedlichen Materialien bzw. der davor durchgeführten Plasmabehandlungen festgestellt werden, weshalb auf eine derartige Unterteilung verzichtet wurde. Die detaillierte Auflistung der Ergebnisse erfolgte im *Anhang auf der Seite A4* (für Polythiophen in *Tabelle A3*; für Diaminocyclohexan in *Tabelle A4*).

#### POLYTHIOPHEN (PT):

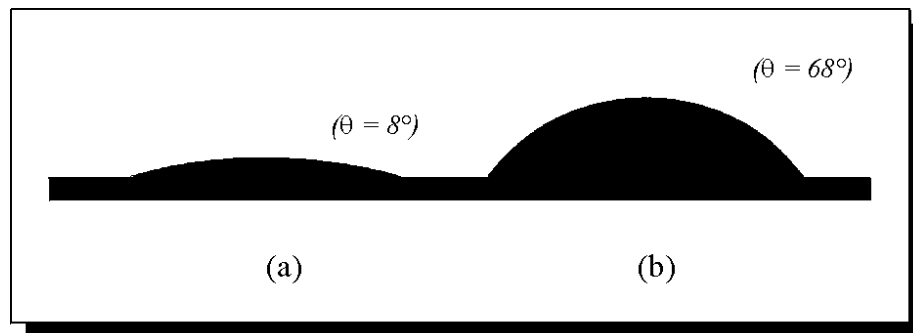
Die REM-Aufnahmen der Polythiophenschichten (*Bild 9.4*) zeigten eine netzartige, ungeordnete Struktur, welche auf die statistische Verteilung des  $\text{MnO}_2$  (Braunstein) zurückzuführen war.



*Bild 9.4: Beschichtung aus Polythiophen auf PP → Substrat: N 84;  
(Verfahren: DMS-E Prozeß, zweimaliger Durchlauf)*



Die Randwinkelmessungen auf diesen Schichten stellten sich aufgrund der nach wenigen Sekunden erfolgten vollständigen Benetzung der Oberfläche als schwierig heraus (*Bild 9.5a*). Im Gegensatz zu der in Kap. 8.5.1 angegebenen Anzahl der Meßwerte konnten auf den Polythiophenschichten nur ca. 5 Meßwerte pro Tropfen (bei insgesamt 6 Tropfen) aufgenommen werden. Die Bestimmung der Randwinkel erfolgte ca. 5 s nach Aufbringung des Wassertropfens. Bereits nach  $\approx 30$  s kam es zu einer fast vollständigen Benetzung ( $\theta < 4^\circ$ ), weshalb die in *Tabelle A1* angegebenen Werte auf die Messung der Randwinkel kurz nach der Aufbringung des Tropfens auf die Probenoberfläche bezog. Die errechneten Oberflächenspannungen waren mit  $\gamma_{PT} = 72$  mN/m denen der verwendeten Testflüssigkeit fast identisch. Wie bereits erwähnt, kam es schon nach wenigen Sekunden zur vollständigen Benetzung des Wassertropfens auf der Polythiophenoberfläche. Deshalb konnte davon ausgegangen werden, daß die Oberflächenspannung des Polythiophens größer der Oberflächenspannung des bidestillierten Wassers war. Diese hohen Werte spiegelten die Leitfähigkeit dieses selbstleitenden Polymers wider.



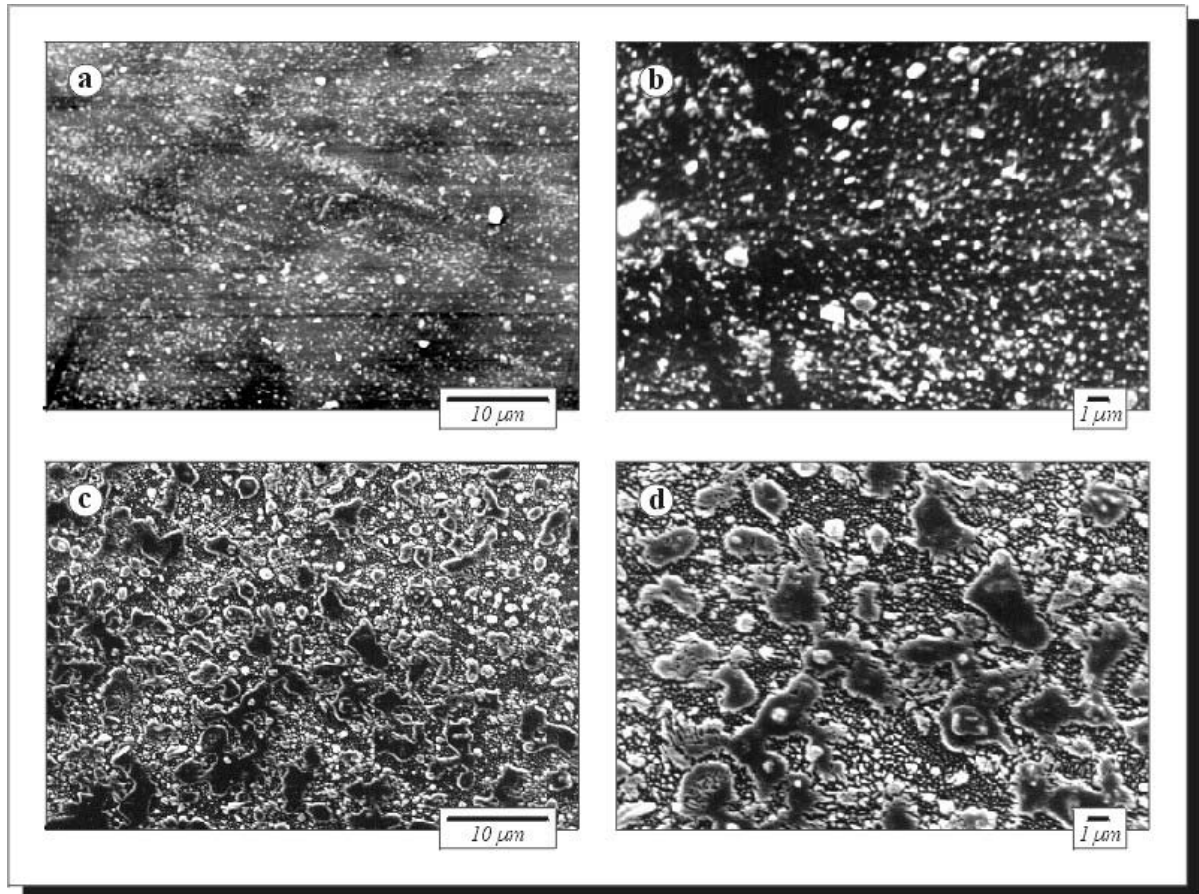
*Bild 9.5: Tropfen aus bidestilliertem Wasser auf beschichtetem Polypropylen (Substrat N 84); Beschichtung: (a) Polythiophen, (b) Diaminocyclohexan*

### **DIAMINOCYCLOHEXAN (DACH):**

Die Plasmapolymerschichten aus Diaminocyclohexan wurden vor der Randwinkelmessung ebenfalls mittels der Rasterelektronenmikroskopie beurteilt. Nach einer Plasmapolymerisation von 60 s zeigten die Schichten eine statistische Verteilung des verwendeten Monomers auf der Oberfläche (*Bild 9.6a* und *9.6b*). Die aus den Aufnahmen zu vermutenden Ungleichmäßigkeiten in der Schichtdicke konnten durch Analysen mittels AFM bestätigt werden (siehe Kap. 9.1.2.2). Eine Verlängerung der Polymerisation auf 180 s führte zu einem verstärkten Schichtaufbau. Teilweise konnte bereits eine in sich geschlossene Schicht festgestellt werden (*Bild 9.6c* und *9.6d*). Dies ließ eine höhere Haftfestigkeit der Kupferschichten vermuten. Aufgrund technischer Gegebenheiten war sowohl eine Plasmapolymerisation länger als 180 s als auch eine genaue Bestimmung der Schichtdicken über die verbrauchte Menge an Monomer nicht möglich.

Die Benetzbarkeit der Schichten aus Diaminocyclohexan waren gegenüber der Polythiophenschichten wesentlich geringer (*Bild 9.5b*). Die errechneten Oberflächenspannungen lagen in einem Bereich von  $\gamma_{DACH} = 40$  bis 43 mN/m. Außerdem zeigten sie sich weitgehend unabhängig von den Prozeßzeiten und den Leistungen der HF-Quelle. Dies ließ den Schluß zu, daß bereits nach 30 s und einer Leistung von 100 W eine hinsichtlich der Benetzbarkeit ausreichend dichte Schicht vorhanden war, da sich mit zunehmender Prozeßzeit (60 bzw. 180 s) sowie einer höheren Leistung von 300 W die Oberflächenspannungen nur unwesentlich

erhöhten. Im Bezug auf die Haftfestigkeit der Kupferschichten lag die Vermutung nahe, daß mit zunehmenden Schichtdicken höhere Haftungen erzielt werden konnten, weshalb in den weiteren Untersuchungen auf die Prozeßzeit von 30 s verzichtet und nur Plasmapolymerschichten mit einer Behandlungszeit von 60 und 180 s (bei HF-Leistungen von 100 und 300 W) erzeugt wurden.



*Bild 9.6: Plasmapolymerschicht aus Diaminocyclohexan auf dem PP-Substrat N 84 (HF-Leistung: 300 W) → (a), (b) nach 60 s; (c), (d) nach 180 s*

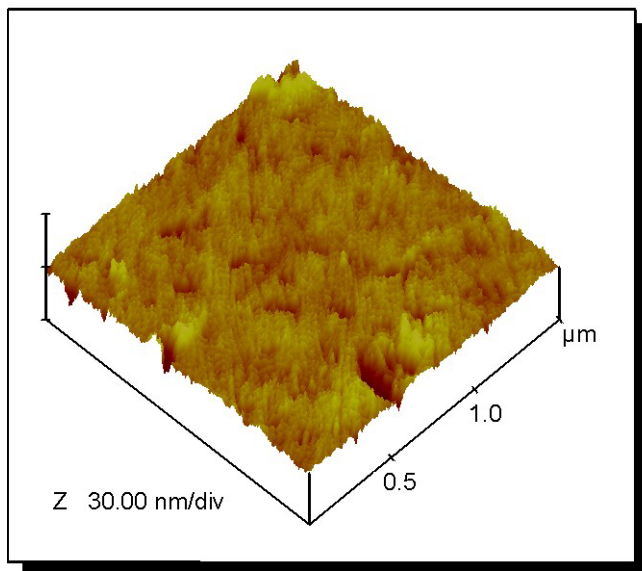
### 9.1.1.3 ZUSAMMENFASSUNG

Durch die Niederdruckplasmabehandlung konnte die Benetzbarkeit der Polypropylensubstrate verbessert werden, was sich neben den höheren Oberflächenspannungen vor allem auch in deren höheren polaren Anteilen widerspiegelte. Schlußfolgernd aus den Ergebnissen der Randwinkelmessung war mit vergleichsweise hohen Haftfestigkeiten der Kupferschicht auf den Polypropylensubstraten bei Plasmabehandlungen von 10 s Sauerstoff sowie 60 s Stickstoff bzw. 60 s Helium zu rechnen. Abgeleitet aus diesen Erkenntnissen wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf diese Behandlungszeiten das Hauptaugenmerk gelegt. Des weiteren erfolgte zu Vergleichszwecken die Verwendung der Plasmabehandlungen 60 s Sauerstoff und der Gaskombination 60 s Helium / 10 s Sauerstoff. Außerdem war mit höheren Haftfestigkeiten bei den Materialien E 15 und N 84 gegenüber N 02 zu rechnen.

Die Ergebnisse aus den Randwinkelmessungen der Haftvermittlerschichten waren sehr unterschiedlich. Die hohen Oberflächenspannungen des Polythiophens spiegelten deren gute Leitfähigkeit wider. Hierbei war mit einer größeren Affinität der Schicht zum Kupfer als zum Polypropylen zu rechnen. Die erhaltenen Oberflächenspannungen des Diaminocyclohexans lagen im Bereich der Spannungen der Plasmabehandlungen. Daraus schlußfolgernd war, im Hinblick auf die Benetzungstheorie der Adhäsion mit einer relativ guten Haftung des DACHS zum Polypropylen zu rechnen.

### 9.1.2 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) bot die Möglichkeit der optischen Erfassung der modifizierten Oberflächen sowie die Bestimmung deren Oberflächenrauheit. AFM-Analysen erfolgten am unbehandelten, im Plasma modifizierten (MW-Anregung) und mit Diaminocyclohexan plasmapolymersierten Polypropylen N 84. Dazu wurden neben den parallel aufgenommenen Höhen- und Phasenprofilen, dargestellt in den *Bildern A2a bis A2i (Anhang, Seite A5 bis A10)*, die dazugehörigen 3-dimensionalen Höhenprofile angefertigt. Die Wahl der Plasmamodifizierungen richtete sich nach den aus den Randwinkelmessungen gewonnenen Erkenntnissen zum Benetzungsverhalten (siehe Kap. 9.1.1.3). Es wurden die folgenden Behandlungen für die Analysen mittels AFM gewählt: 10 s Sauerstoff, 60 s Stickstoff und 60 s Helium sowie für vergleichende Untersuchungen 60 s Sauerstoff, 30 s Helium und die Gaskombination 60 s Helium / 10 s Sauerstoff. Die Messung der Oberflächenrauheit erfolgte an den Höhenprofilen. Die grafischen Darstellungen sowie die Rauheitswerte wurden den jeweiligen Modifizierungen hinzugefügt (siehe *Bilder A2*).

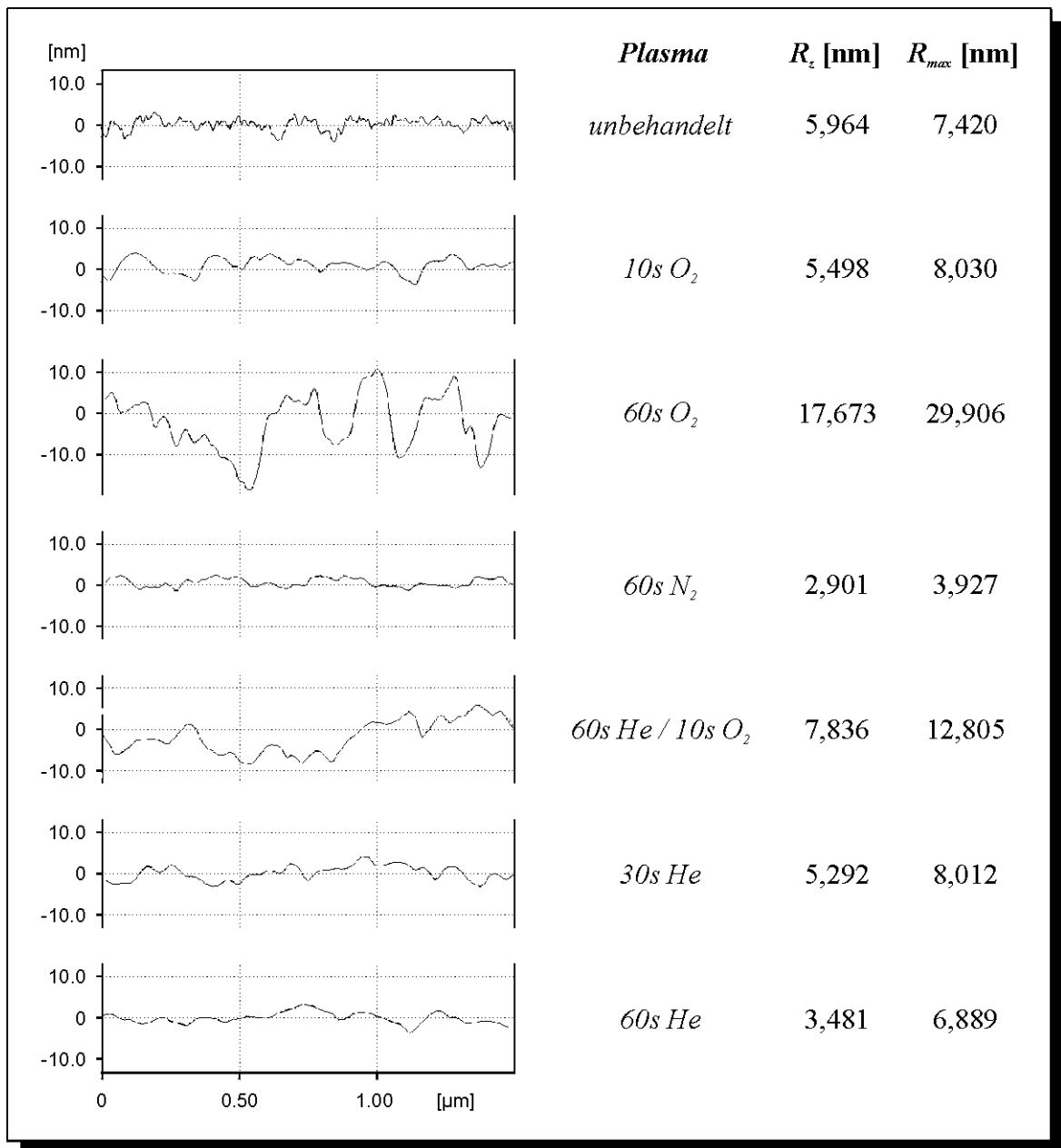


*Bild 9.7:*  
AFM-Aufnahme des unbehandelten Polypropylens N 84  
(3D Höhenprofil)

Die Struktur der Oberfläche des unbehandelten Polypropylens N 84 (*Bild A2a* und *9.7*) war hauptsächlich auf die Herstellungsbedingungen zurückzuführen. Sie zeichnete sich durch eine ebene aber relativ raue Oberfläche mit einer mittleren Rauhtiefe  $R_z$  von 6 nm aus.

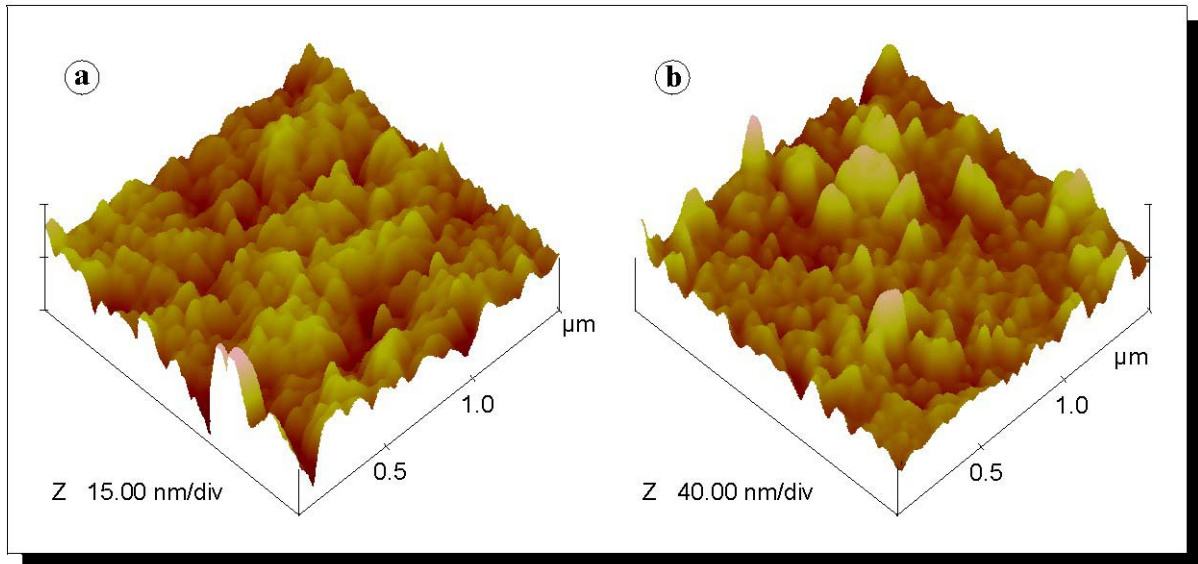
### 9.1.2.1 NIEDERDRUCKPLASMA BEHANDLUNG

Die Behandlung der Polypropylensubstrate im Niederdruckplasma führte z.T. zu drastischen Veränderungen in der Oberflächenstruktur. Dies wurde sowohl durch die optische Analyse der AFM-Aufnahmen als auch durch die Bestimmung der Oberflächenrauheit deutlich. Zur besseren Übersicht wurden die aus den Höhenprofilen erhaltenen Rauheitsprofile, mittleren Rauhtiefe  $R_z$  und maximalen Rauhtiefe  $R_{max}$  noch einmal in *Bild 9.8* zusammengefaßt. Allerdings stellen die gemessenen Rauheiten keine absoluten Werte dar, da sie nur auf einer Länge von  $1,5 \mu\text{m}$  erfaßt wurden. Sie ermöglichen aber die Beurteilung der durch die Plasmabehandlungen erfolgten topographischen Änderungen der Oberflächen.



*Bild 9.8:* Rauheitsprofile, mittlere Rauhtiefe  $R_z$  und maximale Rauhtiefe  $R_{max}$  nach unterschiedlichen Plasmabehandlungen (Oberflächenanalyse der AFM-Aufnahmen)

Durch die Verwendung des reaktiven Plasmagases **Sauerstoff** (*Bild A2b* und *A2c*) traten morphologische Veränderungen auf, welche die Topographie und die Oberflächenrauheit änderten, die Basismorphologie des Polypropylens aber nicht beeinflussten. Im Vergleich der 3-dimensionalen Höhenprofile nach der Sauerstoffbehandlung (*Bilder 9.9*) mit dem unbehandelten Polypropylen (*Bild 9.7*) waren diese topographischen Veränderungen deutlich zu erkennen.



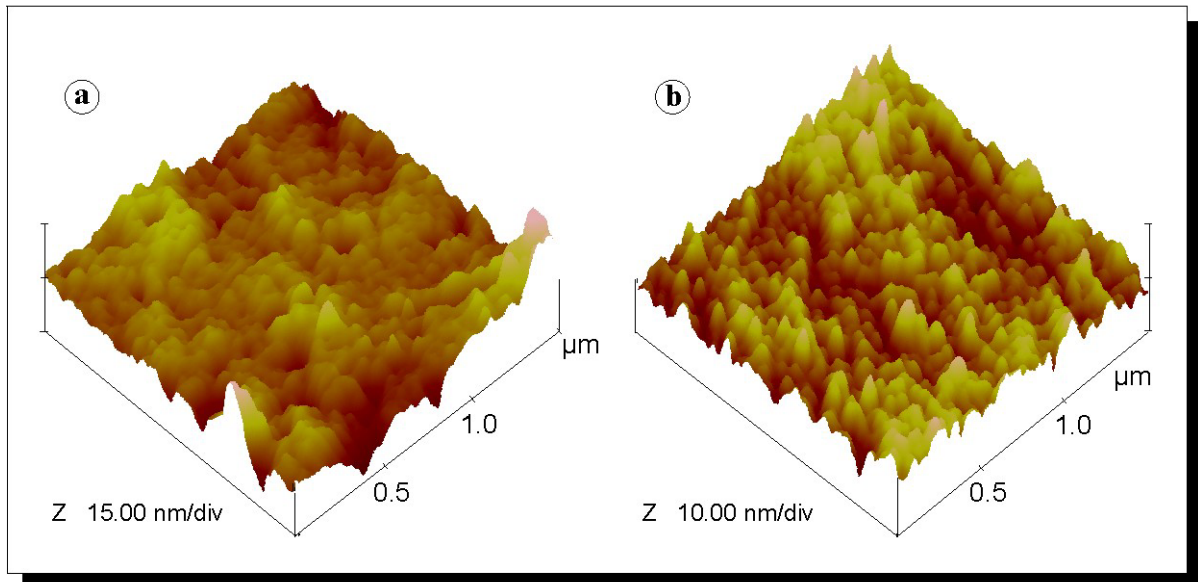
*Bild 9.9: AFM-Aufnahme nach unterschiedlicher Plasmabehandlung (3D-Höhenprofil): (a) 10 s Sauerstoff ( $O_2$ ); (b) 60 s Sauerstoff ( $O_2$ )*

Das Sauerstoffplasma führte zu einer mit der Behandlungszeit zunehmenden Aufrauung der Substratoberfläche (*Bild 9.8*). Bereits nach 10 s war der Einfluß der Plasmabehandlung zu erkennen, obwohl bezüglich der Oberflächenrauheit im Vergleich zum unbehandelten Polypropylen kaum Unterschiede auftraten. Allerdings wurden die im unbehandelten Zustand vorhandenen Rauheitsspitzen abgetragen. Das Phasenprofil der AFM-Aufnahme zeigte eine gleichmäßige Oberflächenstruktur (*Bild A2b, rechts*).

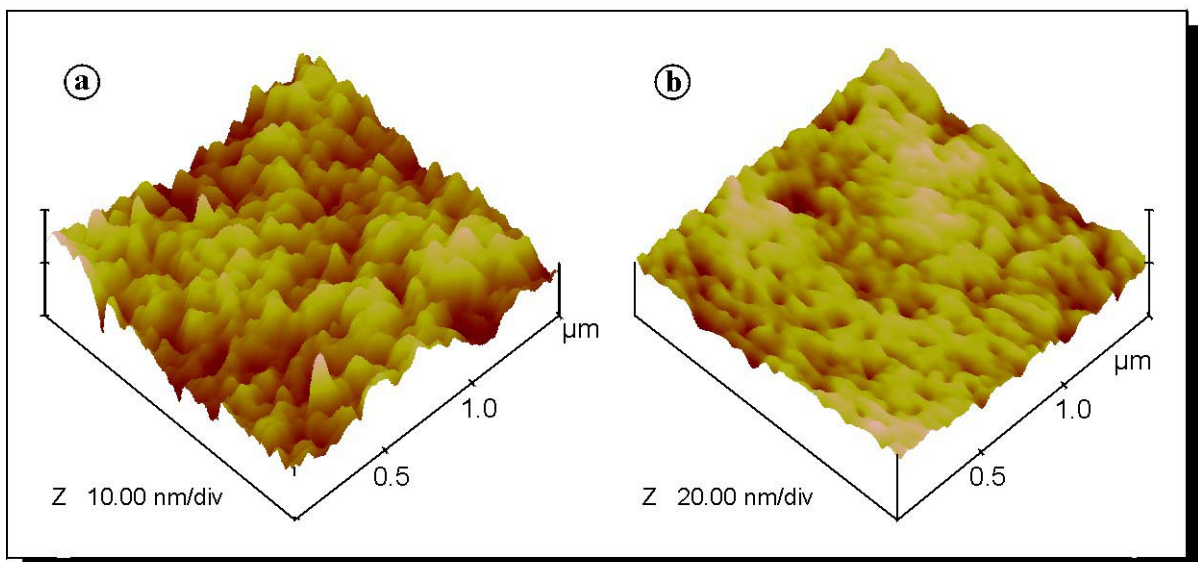
Nach einer Behandlungszeit von 60 s hingegen konnte eine deutliche Veränderung der Oberflächenstruktur hin zu einer wesentlich rauheren Oberfläche festgestellt werden, wie aus dem Vergleich der Höhenprofile in *Bild 9.9* und den Rauheitswerten in *Bild 9.8* hervorging. Die starke Aufrauung war auf die bereits im Zusammenhang mit der Randwinkelmessung erwähnte Überbehandlung und der daraus resultierenden Ätzung der Oberfläche zurückzuführen (Kap. 9.1.1.1). Dies führte zu Aufschmelzungen der oberflächennahen Bereiche und zu einer übermäßigen Bildung niedermolekularer Spezies (siehe Kap. 3.3.3), wie aus dem Phasenprofil deutlich wurde (*Bild A2c, rechts*).

Ähnlich dem Sauerstoff traten auch bei der Verwendung des reaktiven Plasmagases **Stickstoff** (*Bild A2d*) morphologische Veränderungen auf, welche die Topographie und die Oberflächenrauheit änderten, die Basismorphologie des Polypropylens aber nicht beeinflussten. Die topographischen Veränderungen waren aber weniger ausgeprägt, wie auch aus dem 3-dimensionalen Höhenprofil ersichtlich (*Bild 9.10a*). Dies spiegelte sich auch in den Rauheitsprofilen und Rauheitswerten wider, welche niedriger waren als die der unbehandelten Probe (*Bild 9.8*).

Es kam somit zu einer Einebnung der Oberfläche durch das Stickstoffplasma. Das lag darin begründet, daß Stickstoff im Gegensatz zum Sauerstoff eine Vernetzung der oberflächennahen Moleküle bewirkte, welche zur Ausbildung neuer kovalenter Bindungen und zum Entstehen größerer Polymer-Struktureinheiten führte (siehe Kap. 3.3.2). Somit konnte auch nach einer Behandlungszeit von 60 s noch eine gleichmäßige Oberflächenmorphologie nachgewiesen werden (siehe Phasenprofil der AFM-Aufnahme → *Bild A2d, rechts*).



*Bild 9.10: AFM-Aufnahme nach unterschiedlicher Plasmabehandlung (3D-Höhenprofil): (a) 60 s Stickstoff ( $N_2$ ); (b) 60 s Helium (He) & 10 s Sauerstoff ( $O_2$ )*



*Bild 9.11: AFM-Aufnahme nach unterschiedlicher Plasmabehandlung (3D-Höhenprofil): (a) 30 s Helium (He); (b) 60 s Helium (He)*

Im Gegensatz zu den reaktiven Gasplasmen führte das Edelgas **Helium** (*Bild A2f* und *A2g*) zu einer drastischen Veränderung der Oberflächenmorphologie. Auf der gesamten Oberfläche bildete sich ein Netzwerk makroskopischer Ketten, was auf die stark vernetzende Wirkung des Edelgases zurückzuführen war. Die derart modifizierte Oberfläche zeigte sich allerdings erst nach einer längeren Behandlungszeit. Während nach 30 s noch eine Topographie ähnlich den reaktiven Gasplasmen festgestellt wurde (*Bild 9.11a*), war nach 60 s die durch das Edelgas hervorgerufene starke Vernetzung der Oberfläche deutlich zu erkennen (*Bild 9.11b*). In den Phasenprofilen der *Bilder A2f* und *A2g* zeigte sich der Vernetzungsgrad in einer mit der Behandlungszeit zunehmend feineren Struktur der modifizierten Oberflächen.

Ähnlich dem Stickstoffplasma bewirkte die Vernetzung durch das Helium eine Verringerung der Oberflächenrauheit, wobei festgestellt wurde, daß mit zunehmender Behandlung die Rauheit abnahm (*Bild 9.8*). Damit konnte für das verwendete Material der Schluß gezogen werden, daß sich mit zunehmenden Vernetzungsgrad die Oberflächenrauheit des Polypropylens verringerte.

Bei der verwendeten Plasmagaskombination **Helium/Sauerstoff** (*Bild A2e*) vereinten sich die vernetzende Wirkung des Heliums und die abbauende Wirkung des Sauerstoffs. Die Oberfläche zeigte eine der Sauerstoffbehandlung ähnliche Struktur, welche allerdings durch die Behandlung im Helium feiner ausfiel (siehe auch *Bild 9.10b*).

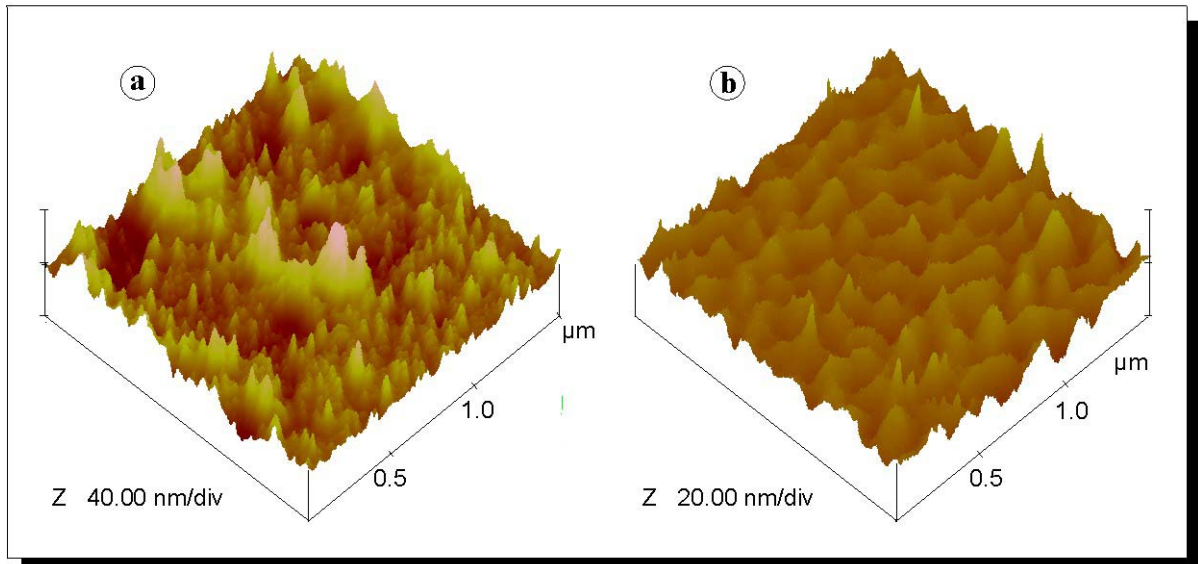
Bei der Betrachtung der Rauheit fiel die gegenüber den Einzelgasplasmen (60 s Helium und 10 s Sauerstoff) sowie der unbehandelten Probe wesentlich rauhere Oberfläche auf (*Bild 9.8*). Dies ließ den Schluß zu, daß es in diesem Fall bereits bei kürzeren Behandlungszeiten mit Sauerstoff (< 10 s) zu der Überbehandlung der Substrate kam. Durch das Heliumplasma wurde die Oberfläche nicht nur vernetzt, sondern auch freie Radikale erzeugt, welche allerdings nicht mit den Heliumatomen reagierten. Diese freien Radikale standen somit dem anschließend verwendeten Sauerstoffplasma zur Verfügung. Es wurde deshalb vermutet, daß auf dieser gegenüber einer unbehandelten Probe wesentlich reaktiveren Oberfläche die Sauerstoffsättigung eher erreicht wurde. Diese Vermutung bestätigte auch das Phasenprofil der AFM-Aufnahme (*Bild A2e, rechts*). Auf dieser Aufnahme konnten bereits erste Anzeichen einer Ätzung festgestellt werden, welche auf der Oberfläche nach der reinen Sauerstoffbehandlung bei gleicher Behandlungszeit von 10 s (*Bild A2b, rechts*) noch nicht vorhanden waren.

### 9.1.2.2 HAFTVERMITTLERSCHICHT

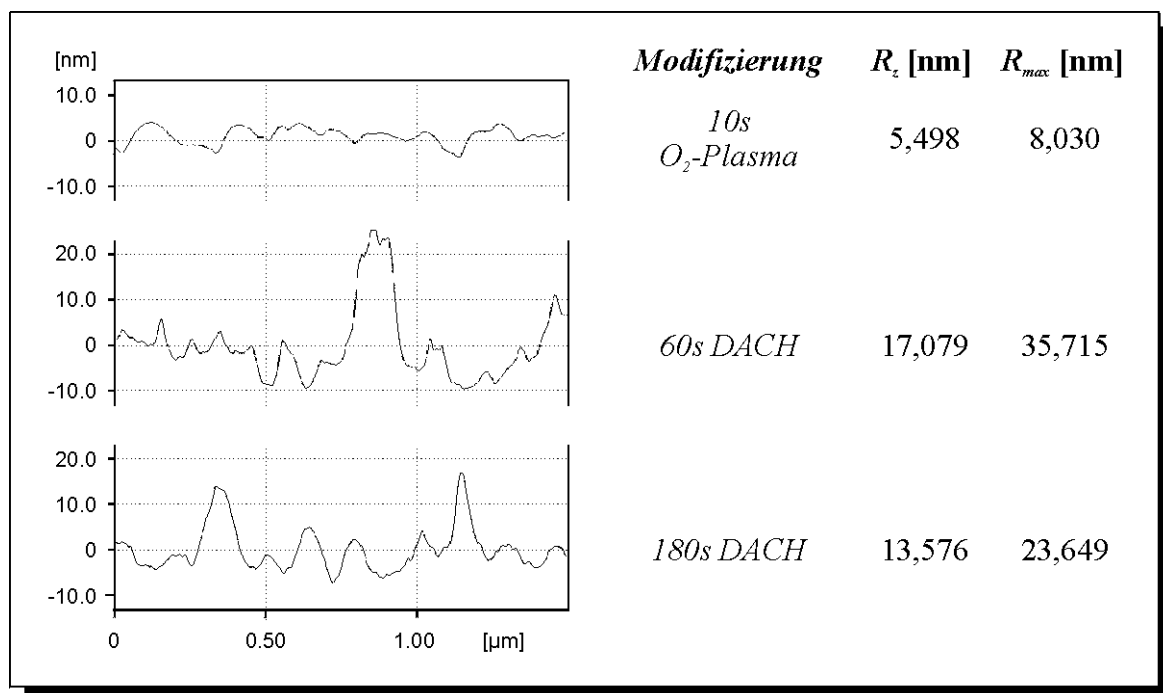
Mittels Rasterkraftmikroskopie wurden die nach einer Behandlungszeit von 60 s (*Bild A2h*) und 180 s (*Bild A2i*) erhaltenen Plasmapolymerschichten (Leistung der HF-Quelle jeweils 300 W) des Monomers **Diaminocyclohexan** untersucht. In beiden Fällen erfolgte eine vorherige Plasmabehandlung mit 10 s Sauerstoff.

Durch die Randwinkelmessung wurde festgestellt, daß die Benetzbarkeit der Plasmapolymerschichten weitgehend unabhängig von der Behandlungszeit und der Leistung der HF-Quelle waren (Kap. 9.1.1.2). Folglich konnte davon ausgegangen werden, daß bereits nach einer kurzen Behandlungszeit eine geschlossene Schicht auf dem Substrat erzeugt wurde. Die AFM-Aufnahme der Plasmapolymerschicht nach 60 s bestätigte diese Annahme. Im Phasenprofil (*Bild A2h, rechts*) konnte gegenüber der unbehandelten (*Bild A2a*) und mit 10 s Sauerstoffplasma (*Bild A2c*) behandelten Probe eine wesentlich andere Morphologie festgestellt werden. Auffällig waren die Spitzen in der Plasmapolymerschicht (helle Stellen im Höhenprofil – siehe auch *Bild 9.12a*). Diese Spitzen stellten Bereiche hoher Polymerkonzentration

auf der Substratoberfläche dar. Daraus ergaben sich relativ hohe Rauheitswerte, wie aus dem *Bild 9.13* zu entnehmen war. In diesem Bild wurden zur besseren Übersicht neben den analysierten Plasmapolymerschichten noch einmal die Rauheitswerte des im Sauerstoffplasma (10 s) behandelten Polypropylens dargestellt.



*Bild 9.12: AFM-Aufnahme(3D-Höhenprofil) nach Plasmapolymersation mit Diaminocyclohexan (DACH): (a) 60 s; (b) 180 s*



*Bild 9.13: Rauheitsprofile, mittlere Rauhtiefe  $R_z$  und maximale Rauhtiefe  $R_{max}$  des im Plasma behandelten (10 s  $O_2$ ) und plasmapolymersierten (DACH) Polypropylens N 84 (Oberflächenanalyse der AFM-Aufnahmen)*



Aus diesen Ergebnissen konnte die Schlußfolgerung gezogen werden, daß der Schichtaufbau des Plasmapolymersats keineswegs gleichmäßig erfolgte (siehe auch *REM-Bilder 9.6*). Mit zunehmender Prozeßzeit kam es allerdings zu einer Einebnung der Schicht, wie dies aus den Höhenprofilen in *Bild 9.12* und den Rauheitswerten in *Bild 9.13* hervorging.

### 9.1.2.3 ZUSAMMENFASSUNG

Mittels der Rasterkraftmikroskopie konnten zum Teil drastische Veränderungen in der Oberflächentopographie festgestellt werden. Die Behandlung im Sauerstoffplasma ergab nach 10 s eine gleichmäßige Morphologie und dem unbehandelten Polypropylen ähnliche Rauheit. Dem gegenüber war die Oberflächenmorphologie nach 60 s stark angegriffen, was mit einem Anstieg der Oberflächenrauheit einher ging. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Randwinkelmessungen war die dabei ermittelte Verringerung der Benetzbarkeit auf diese Ätzung der Oberfläche (verbunden mit der übermäßigen Bildung niedermolekularer Spezies) zurückzuführen.

Stickstoff und Helium führten aufgrund ihrer Vernetzungswirkung zu einer Verringerung der Oberflächenrauheit über die Zeit. Im Hinblick auf die Randwinkelmessung bedeutete dies, je größer der Vernetzungsgrad, desto niedriger die Rauheit und desto höher die Benetzbarkeit.

Die AFM-Analyse der Haftvermittlerschicht ergab eine mit zunehmender Zeit gleichmäßigere Schicht des Plasmapolymersates Diaminocyclohexan auf dem Polypropylensubstrat. Bereits nach der Polymerisation von 60 s wurde eine geschlossene Schicht festgestellt, wie der Vergleich mit der vorher durchgeführten Plasmabehandlung 10 s Sauerstoff zeigte.

### 9.1.3 RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Unter Verwendung der in Kap. 8.5.4 angegebenen Bedingungen wurden Übersichtsspektren des unbehandelten und im Plasma modifizierten (MW-Anregung) Polypropylens N 84 aufgenommen (*Bilder A3a bis A3f (Anhang, Seite A11 und A12)*) und die Anteile der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in den Probenoberflächen ermittelt. Außerdem erfolgte die Fittung der C1s-Peaks der im Sauerstoffplasma behandelten Proben. Dies ermöglichte die Bestimmung der sauerstofffunktionellen Gruppen.

Des Weiteren wurden Übersichtsspektren des mit Diaminocyclohexan bei einer HF-Leistung von 300 W plasmapolymersierten Polypropylens N 84 aufgenommen (*Bilder A4a bis A4d (Anhang, Seite A13 und A14)*). Die vorhergehende Plasmabehandlung erfolgte mit 10 s Sauerstoff oder 60 s Stickstoff. Durch eine vor der XPS durchgeführte chemische Derivatisierung mit Pentafluorobenzaldehyd wurde neben den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff auch Fluor ermittelt. Der Fluorgehalt ließ einen Rückschluß auf den Anteil an Aminogruppen in den plasmapolymersierten Proben zu. Bei den nicht derivatisierten Substraten wurde ebenfalls eine Fittung der C1s-Peaks vorgenommen.

### 9.1.3.1 NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG

In *Tabelle 9.1* wurden die aus der XPS-Analyse ermittelten Anteile an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff nach den Plasmabehandlungen zusammengefaßt. Bedingt durch technische Voraussetzungen waren die Proben zwischen der Plasmamodifizierung und der XPS den Raumbedingungen ausgesetzt, weshalb sich die Ergebnisse auf das Verfahren der *ex-situ XPS* beziehen.

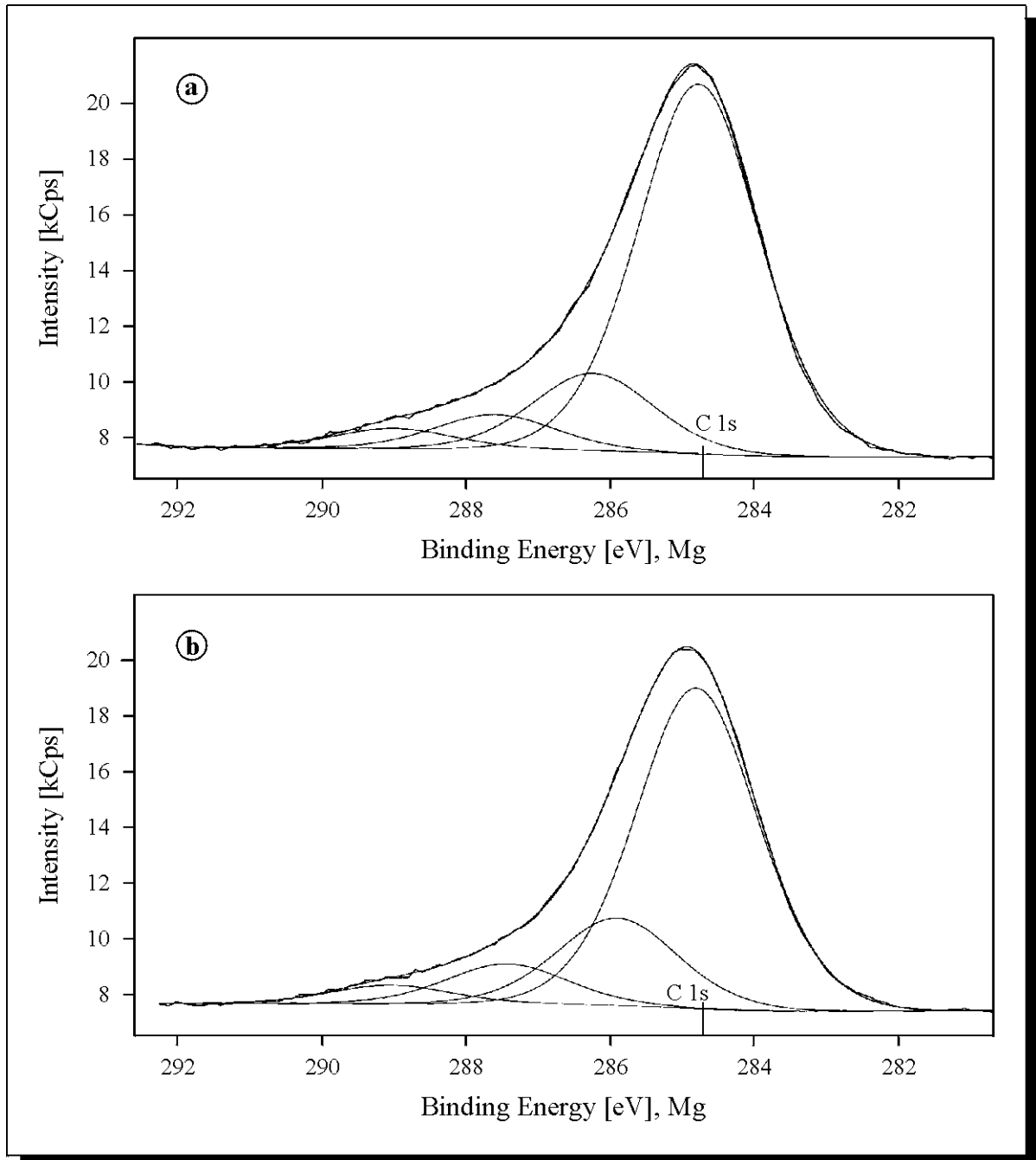
Die Analyse der im Plasmagas **Sauerstoff** behandelten Proben (*Bild A3b* und *A3c*) wies einen von der Behandlungszeit weitgehend unabhängigen Sauerstoffgehalt in den Oberflächen aus. Sowohl nach 10 s als auch nach 60 s lag der Anteil bei 15 bis 16 %. Dies ließ den Schluß zu, daß bei dem untersuchten Polypropylen N 84 und den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen zur Plasmamodifizierung (Kap. 8.2) die Sauerstoffsättigung der Oberfläche nach ca. 10 s erreicht war. Die Behandlung darüber hinaus führte somit zur verstärkten Ätzung der Oberfläche und der übermäßigen Ausbildung niedermolekularer Spezies. Diese Spezies konnten aber mit XPS nicht nachgewiesen werden, da sie die gleichen Elemente und funktionellen Gruppen enthielten wie die modifizierte Polypropylenoberfläche. Die aus diesen Ergebnissen aufgestellte Vermutung der Wirkung des Sauerstoffs auf die Substratmaterialien wurde im Vergleich mit der Literatur (Kap. 3.3.3) sowie im Zusammenhang mit den aus den durchgeführten Randwinkelmessungen und AFM-Analysen erhaltenen Resultaten aufgestellt. Der Stickstoffgehalt in den modifizierten Oberflächen wurde auf Verunreinigungen zurückgeführt, weshalb er vernachlässigt werden konnte.

*Tabelle 9.1: Elementanteile an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in der Probenoberfläche nach unterschiedlicher Plasmabehandlung; (alle Angaben in [Atom-%])*

<i>Plasmamodifizierung</i>	<i>Element</i>		
	<i>Kohlenstoff</i>	<i>Sauerstoff</i>	<i>Stickstoff</i>
<i>keine</i>	100	-	-
<i>10s O<sub>2</sub></i>	82,7 ± 1,7	15,6 ± 0,9	1,7 ± 0,7
<i>60s O<sub>2</sub></i>	82,5 ± 2,0	15,9 ± 1,5	1,6 ± 0,7
<i>60s N<sub>2</sub></i>	71,3 ± 1,2	11,2 ± 0,1	17,5 ± 1,1
<i>60s He</i>	76,2 ± 1,5	13,4 ± 1,3	10,4 ± 1,2
<i>60s He &amp; 10s O<sub>2</sub></i>	80,7 ± 0,8	15,5 ± 0,5	3,8 ± 0,5

Bei den im Sauerstoffplasma modifizierten Proben erfolgte die Fittung der C1s-Peaks. Beispiele der daraus erhaltenen Kurven waren in den *Bildern 9.14a* und *9.14b* dargestellt. Durch die Kenntnis der chemischen Struktur des Polypropylens sowie aus Erfahrungswerten wurde eine Anpassung mit vier Subpeaks angesetzt. Anhand Literaturangaben waren die Bindungsenergien der verschiedenen Kohlenstoffspezies bekannt (siehe *Bild 6.6* und *Tabelle 6.1* in Kap. 6.1.5). Über die Gauss-Lorentz-Funktion (Gleichung (8.1) in Kap. 8.5.4) erfolgte die Berechnung der einzelnen Subpeaks. Optimale Werte konnten dabei mit der Verwendung einer Halbwertsbreite von 2,07 eV sowie einer Mischungsrate  $m = 0,6$  erzielt werden. Dies

entsprach einem Lorentz-Anteil von 40 %, wie dies auch in den Ergebnissen in *Tabelle 9.2* dargestellt wurde. Neben diesen beiden Größen beinhaltete diese Tabelle auch die Bindungsenergien, die maximalen Intensitäten sowie die prozentualen Anteile der ermittelten Kohlenstoffspezies. Letztere ausgedrückt in der Flächengröße. Es wurde festgestellt, daß diese Anteile der nach 10 s Sauerstoffplasma ermittelten Kohlenstoffspezies mit denen nach 60 s fast identisch waren.



*Bild 9.14: gefittete C1s-Peaks nach der Sauerstoffplasmabehandlung ((a) 10 s, (b) 60 s)*

Mit ca. 17 bis 18 % war der Anteil der (C–O)-Bindungen am höchsten. Hierbei handelte es sich um Hydroxyl- bzw. Ethergruppen. Mit ca. 8 % war der Anteil der (C=O)-Bindungen (z.B. Carbonylgruppen) wesentlich niedriger. Am niedrigsten lag mit ca. 4,5 % der Anteil der (O–C=O)-Bindungen. Bei diesen Bindungen konnte es sich z.B. um Carboxyl- bzw. Estergruppen handeln. Eine genauere Definierung der sauerstofffunktionellen Gruppen war nicht möglich, da sie sich in ihren Bindungsenergien teilweise überlagerten (*Tabelle 6.1*). Zur exakten Bestimmung der einzelnen Gruppen sowie deren prozentualen Anteile wäre eine chemische Derivatisierung notwendig, die an dieser Stelle aber nicht durchgeführt wurde.

*Tabelle 9.2: Kohlenstoffspezies in den Oberflächen nach 10 s bzw. 60 s Sauerstoffplasma*

<i>Kohlenstoffbindung</i>	<i>Intensität [Cps]</i>	<i>Bindungsenergie [eV]</i>	<i>FWHM [eV]</i>	<i>Lorentz [%]</i>	<i>Fläche [Atom-%]</i>
<i>Plasmamodifizierung 10 s Sauerstoff</i>					
<i>C – C</i>	13557	<b>284,8</b>	2,07	40	<b>71,4 ± 2,2</b>
<i>C – O</i>	3197	<b>286,1</b>	2,07	40	<b>16,8 ± 1,2</b>
<i>C = O</i>	1442	<b>287,5</b>	2,07	40	<b>7,6 ± 0,7</b>
<i>O – C = O</i>	805	<b>289,0</b>	2,07	40	<b>4,2 ± 0,4</b>
<i>Plasmamodifizierung 60 s Sauerstoff</i>					
<i>C – C</i>	11887	<b>284,8</b>	2,07	40	<b>69,0 ± 2,0</b>
<i>C – O</i>	3150	<b>285,9</b>	2,07	40	<b>18,3 ± 1,3</b>
<i>C = O</i>	1437	<b>287,4</b>	2,07	40	<b>8,4 ± 0,5</b>
<i>O – C = O</i>	734	<b>289,1</b>	2,07	40	<b>4,3 ± 0,3</b>

Unter den zu Beginn dieses Kapitels aufgeführten Bedingungen der ex-situ XPS war bei der Analyse der im **Stickstoff**plasma behandelten Proben neben dem Stickstoff auch Sauerstoff festgestellt worden (*Tabelle 9.1*). Der Stickstoffgehalt war auf den durch die Plasmabehandlung vollzogenen Einbau stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen zurückzuführen. Dagegen gelangte der ermittelte Anteil an Sauerstoff durch die Nachfolgereaktion der auf den modifizierten Substraten noch vorhandenen freien Radikale mit dem Luftsauerstoff in die Oberfläche (siehe Kap. 3.3.2).

Im **Helium**plasma selbst wurden keine funktionellen Gruppen eingebaut, da die Heliumatome nicht mit der Polymeroberfläche reagierten. Allerdings bewirkte Helium die Bildung freier Radikale auf der Oberfläche. Der in *Tabelle 9.1* aufgeführte Sauerstoffgehalt war auf die bereits im Zusammenhang mit dem Stickstoffplasma erwähnte Nachfolgereaktion der modifizierten Oberfläche mit dem Luftsauerstoff zurückzuführen.

Der ermittelte Stickstoffanteil in den Oberflächen konnte allerdings nicht vollständig geklärt werden. Stickstoff war gegenüber dem Sauerstoff weitaus weniger reaktiv, weshalb es laut Literaturangaben (Kap. 3.3.2) bei der Reaktion der modifizierten Polypropylensubstrate an Luft eigentlich nur zu einer Reaktion mit dem atmosphärischen Sauerstoff kommen sollte. Eine Reaktion mit atmosphärischen Stickstoff wurde aufgrund seiner Reaktionsträgheit weitgehend ausgeschlossen. Es wurde vermutet, daß sich Stickstoffs durch die höhere Reaktivität der Polymeroberfläche (bedingt durch die hohe Ionisierungsenergie des Heliums von 24,6 eV) einbauen ließ.

### 9.1.3.2 HAFTVERMITTLERSCHICHT

Die Untersuchung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie erfolgte an den nach 60 s (*Bild A4a*) und 180 s (*Bild A4b* und *A4c*) erhaltenen Plasmapolymerschichten des Monomers **Diaminocyclohexan** (DACH). Die in den Oberflächen ermittelten Elementanteile an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff sowie das nach der chemischen Derivatisierung enthaltene Fluor wurden in den *Tabellen 9.3* und *9.5* zusammengefaßt. Die Tabellen beinhalteten neben den Angaben zur Dauer der Plasmapolymersation auch die zuvor durchgeführten Behandlungen im Niederdruckplasma.

*Table 9.3: Elementanteile an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Fluor in den Probenoberflächen nach Plasmapolymersation mit Diaminocyclohexan (DACH) – ohne chemische Derivatisierung – (alle Angaben in [Atom-%])*

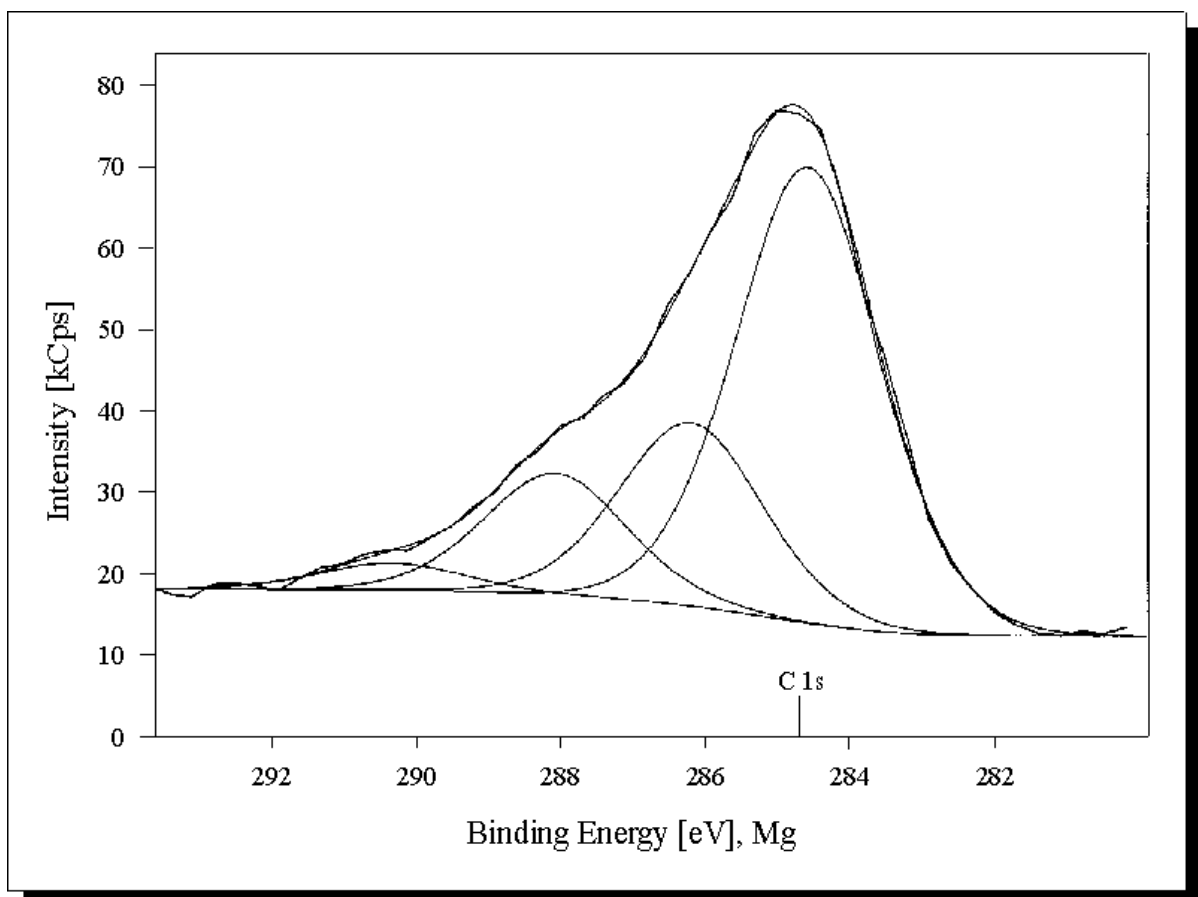
<i>Plasmapolymersation</i>	<i>Elemente</i>			
	<i>Kohlenstoff</i>	<i>Sauerstoff</i>	<i>Stickstoff</i>	<i>Fluor</i>
<i>160s DACH (vorher: 10s O<sub>2</sub>)</i>	72,1 ± 1,0	24,8 ± 0,7	3,1 ± 0,3	-
<i>180s DACH (vorher: 10s O<sub>2</sub>)</i>	73,7 ± 0,2	23,3 ± 0,3	3,0 ± 0,3	-
<i>180s DACH (vorher: 60s N<sub>2</sub>)</i>	78,7 ± 0,6	13,7 ± 0,6	7,6 ± 0,6	-

Aus den XPS-Analysen der nicht derivatisierten Proben ging ein relativ hoher Sauerstoffanteil in den Oberflächen hervor (*Table 9.3*). Speziell bei den im Stickstoffplasma behandelten Substraten war dieser Anteil auf die Nachfolgereaktion der Plasmapolymerschicht DACH mit dem Sauerstoff der Luft zurückzuführen, da es zwischen der Modifizierung im Niederdruckplasma und der Plasmapolymersation zu keiner Belüftung der Probenkammer kam. In der Literatur wurde erwähnt, daß plasmapolymersiertes DACH an der Atmosphäre oxidiert und sich in die Oberfläche Hydroxyl- und Carbonylgruppen einbauen. Der Sauerstoffanteil auf den mit dem Sauerstoffplasma modifizierten Substraten (ca. 24 %) war deutlich höher als auf denen, die mit dem Stickstoffplasma (ca. 13,5 %) behandelt wurden. Daraus ging hervor, daß sich dieser Anteil aus dem aus der Plasmamodifizierung und dem aus der Nachfolgereaktion

eingebrauchten Sauerstoff zusammensetzte. Ähnlich verhielt es sich mit dem Stickstoffanteil in den Oberflächen, der bei ca. 3 % nach der Behandlung im Sauerstoff- und ca. 7,5 % nach der Behandlung im Stickstoffplasma lag.

Die Eindringtiefe bei der XPS lag bei ca. 4 bis 6 nm. Es wurde ein Gebiet von 1 x 1 cm pro Probe abgerastert. Da davon ausgegangen werden konnte, daß die DACH-Schicht dicker als 6 nm war (auf jeden Fall nach 180 s), wurden auch Teile der im Plasma behandelten Oberflächen analysiert. Dies ließ den Schluß zu, daß die Schichten aus dem plasmapolymersierten Diaminocyclohexan zumindest nanoskopisch betrachtet nicht dicht waren.

Die Fittung erfolgte an den Proben mit den Modifizierungen 10 s Sauerstoffplasma und 180 s Plasmapolymersation (*Bild 9.15*). Die Grundlagen zur Ermittlung der Subpeaks waren die gleichen, die bereits bei der reinen Sauerstoffplasmabehandlung (Kap. 9.1.3.1) Verwendung fanden. In der Gauss-Lorentz-Funktion wurde ebenfalls eine Mischungsrate  $m = 0,6$  gewählt (Lorentz-Anteil 40 %). Die Halbwertsbreite betrug 2,44 eV. In *Tabelle 9.4* wurden die Ergebnisse zusammengefaßt. Nach diesen Modifizierungen waren ebenfalls die Anteile der (C–O)-Bindungen mit 23,5 % am höchsten. Dem gegenüber standen niedrigere Gehalte an (C=O)-Bindungen (15 %) und (COO)-Bindungen (3,7 %). Die in der Summe größeren Anteile der sauerstofffunktionellen Gruppen im Vergleich zur reinen Plasmabehandlung gingen mit dem höheren Sauerstoffgehalt der Oberflächen nach der Plasmapolymersation konform (*Tabelle 9.3* im Vergleich mit *Tabelle 9.1*).



*Bild 9.15: gefittete Funktion des C1s-Peaks nach der Plasmapolymersation 180 s DACH (HF-Leistung: 300 W; vorher Plasmabehandlung 10 s Sauerstoff)*

*Tabelle 9.4: Kohlenstoffbindungen in den Oberflächen nach Plasmamodifizierung im Sauerstoffplasma (10 s) und Plasmapolymerisation mit DACH (180 s bei 300 W)*

<i>Kohlenstoffbindung</i>	<i>Intensität [Cps]</i>	<i>Bindungsenergie [eV]</i>	<i>FWHM [eV]</i>	<i>Lorentz [%]</i>	<i>Fläche [Atom-%]</i>
<i>C – C</i>	59000	<b>284,7</b>	2,44	40	<b>57,5 ± 1,0</b>
<i>C – O</i>	24010	<b>286,3</b>	2,44	40	<b>23,5 ± 1,7</b>
<i>C = O</i>	15740	<b>288,2</b>	2,44	40	<b>15,3 ± 0,5</b>
<i>O – C = O</i>	3867	<b>290,3</b>	2,44	40	<b>3,7 ± 0,2</b>

Zur Bestimmung der Anteile an primären Aminogruppen ( $-\text{NH}_2$ ) in den Oberflächen wurde eine chemische Derivatisierung der Proben mit Pentafluorbenzaldehyd durchgeführt. Die Zusammenfassung der mittels XPS ermittelten Elementgehalte erfolgte in *Tabelle 9.5*. Daraus wurden mittlere F/N-Verhältnis von 1,07 (60 s DACH) und 0,98 (180 s DACH) ermittelt. Da für einen 100 %-igen  $\text{NH}_2$ -Anteil am Gesamtgehalt Stickstoff ein F/N-Verhältnis von 5,0 vorausgesetzt wurde (siehe Kap. 8.5.4), ergaben sich, bezogen auf den Stickstoffgehalt mittlere prozentuale Anteile an  $\text{NH}_2$  von 21,4 % (60 s DACH) bzw. 19,6 % (180 s DACH). **Somit konnte der Anteil primärer Aminogruppen in den plasmapolymerisierten Proben, unabhängig von der Prozeßzeit der Plasmapolymerisation, mit  $0,9 \% \pm 0,2$  bestimmt werden.**

*Tabelle 9.5: Elementanteile an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Fluor in den Probenoberflächen nach Plasmapolymerisation mit Diaminocyclohexan (DACH) – mit chemischer Derivatisierung – (alle Angaben in [Atom-%])*

<i>Plasmapolymerisation</i>	<i>Elemente</i>			
	<i>Kohlenstoff</i>	<i>Sauerstoff</i>	<i>Stickstoff</i>	<i>Fluor</i>
<i>160s DACH (vorher: 10s O<sub>2</sub>)</i>	72,9 ± 2,3	18,4 ± 1,4	4,2 ± 0,7	4,5 ± 1,4
<i>180s DACH (vorher: 10s O<sub>2</sub>)</i>	73,5 ± 3,1	17,8 ± 2,0	4,4 ± 0,5	4,3 ± 1,5

## 9.2 HAFTFESTIGKEIT DES POLYPROPYLEN-KUPFER-VERBUND

Zu Vergleichszwecken wurden die verwendeten Substratmaterialien mit unterschiedlichen Oberflächenrauheiten versehen, weshalb in diesem Kapitel zur Bestimmung der Haftfestigkeit der Kupferschichten auf den modifizierten Polypropylensubstraten die Bestimmung der Oberflächenrauheit vorangestellt wurde (Kap. 9.2.1). Insgesamt war aber das Bestreben, auf die mechanische Vorbehandlung verzichten zu können. Deshalb wurde bei der Bestimmung der Haftfestigkeiten das Hauptaugenmerk auf die ungeschliffenen Substrate gelegt (Kap. 9.2.2).

### 9.2.1 OBERFLÄCHENRAUHEIT

Nach dem in Kap. 6.1.1 beschriebenen Tastschnittverfahren wurden die Oberflächenrauheiten der Substratmaterialien bestimmt (*Tabelle A5 (Anhang, Seite A16)*). Die dabei angefertigten Meßprotokolle beinhalteten neben technischen Daten zur Versuchsdurchführung (Taststrecke  $l_t$ , Meßstrecke  $l_m$ , Vertikalmeßbereich  $V_B$ , Grenzwellenlänge  $\lambda_c$ ) die Rauheitskenngrößen  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$  und  $W_t$  (*Bild 9.17*). Den Meßprotokollen waren zweidimensionale Rauheitsprofile beigelegt (*Bild 9.18*). In *Bild 9.19* wurden die Veränderungen der Oberflächen rasterelektronenmikroskopisch dargestellt.

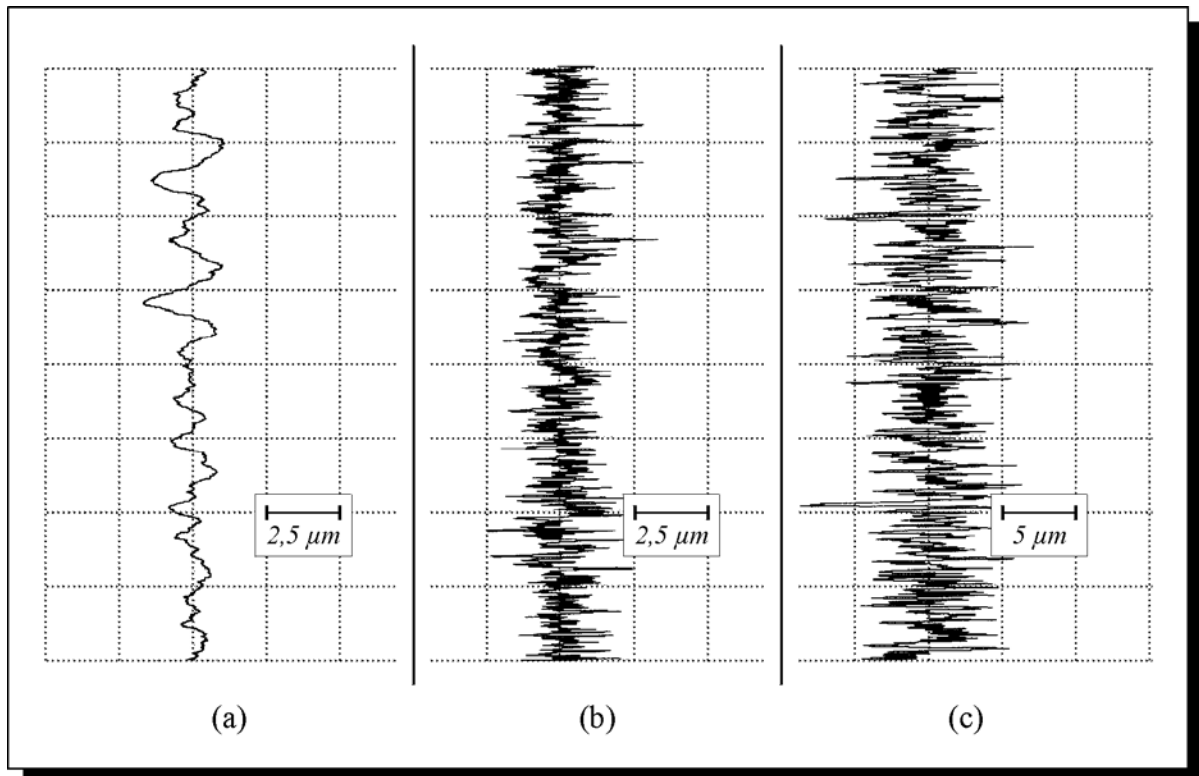
Die ungeschliffenen Proben besaßen aufgrund der Herstellungsbedingungen bereits eine Grundrauigkeit ( $R_z \approx 2,5 \mu\text{m}$ ), die durch die mechanische Vorbehandlung wesentlich erhöht wurde. Die mittlere Rauhtiefe  $R_z$  erhöhte sich bei Verwendung eines Schleifpapiers der Körnung 500 auf ca.  $5,3 \mu\text{m}$  und der Körnung 220 auf ca.  $13,2 \mu\text{m}$ .

Im Gegensatz dazu verringerte sich die Welligkeit  $W_t$  der Materialien durch den Schleifprozeß (von ca.  $5 \mu\text{m}$  auf ca.  $1,2$  bzw.  $2,2 \mu\text{m}$ ). Dies lag darin begründet, daß die mechanische Aufrauung eine gleichmäßigere Oberflächenrauheit erzeugte. Theoretische Überlegungen gingen davon aus, daß dadurch sowie durch die beim Schleifen entstandene größere spezifische Oberfläche ein besserer Haftgrund vorhanden sei.

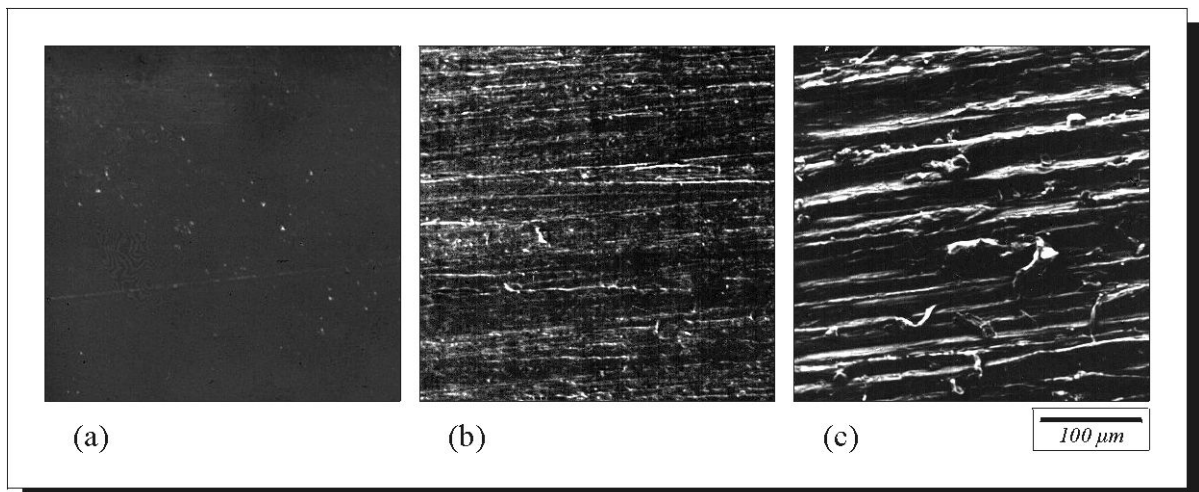
$l_t$ 5.600 mm		$l_m$ 4.000 mm		$V_B$ 250.0 $\mu\text{m}$		$\lambda_c$ 0.800 mm	
$R_a$	0.40 $\mu\text{m}$	$R_a$	0.60 $\mu\text{m}$	$R_a$	1.80 $\mu\text{m}$		
$R_z$	2.03 $\mu\text{m}$	$R_z$	4.70 $\mu\text{m}$	$R_z$	12.66 $\mu\text{m}$		
$R_{max}$	2.70 $\mu\text{m}$	$R_{max}$	4.94 $\mu\text{m}$	$R_{max}$	15.00 $\mu\text{m}$		
$W_t$	14.57 $\mu\text{m}$	$W_t$	0.93 $\mu\text{m}$	$W_t$	1.97 $\mu\text{m}$		
R Profil	pos	R Profil	pos	R Profil	pos		
vertikal	2.500 $\mu\text{m}$	vertikal	2.500 $\mu\text{m}$	vertikal	5.000 $\mu\text{m}$		
horizontal	500.0 $\mu\text{m}$	horizontal	500.0 $\mu\text{m}$	horizontal	500.0 $\mu\text{m}$		
(a)		(b)		(c)			

*Bild 9.17: Meßprotokolle zur Messung der Oberflächenrauigkeit bei unterschiedlicher mechanischer Vorbehandlung: (a) unbehandelt, (b) Körnung 500, (c) Körnung 220 (Polypropylen N 84)*





*Bild 9.18: Rauheitsprofile zu den in Bild 9.17 dargestellten Meßprotokollen:  
(a) unbehandelt, (b) Körnung 500, (c) Körnung 220*



*Bild 9.19: Probenoberfläche nach unterschiedlicher mechanischer Vorbehandlung;  
(a) unbehandelt (gepresste Platte); (b) geschliffen mit Körnung 500; (c) geschliffen mit  
Körnung 220 (Substrat: N 84)*

## 9.2.2 HAFTFESTIGKEITSPRÜFUNG

Zur Charakterisierung der Polypropylen-Kupfer Verbunde diente der in Kap. 8.6 beschriebene Abreißversuch. Für den *Polypropylen-Polythiophen-Kupfer (PP-PT-Cu) Verbund* wurden die galvanische Verkupferung und das Vakuumbedampfen gewählt. Bei den Verbunden *Polypropylen-Kupfer (PP-Cu)* und *Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer (PP-DACH-Cu)* kam hingegen nur das Vakuumbedampfen zum Einsatz. Die ermittelten Abreißfestigkeiten wurden in den Tabellen A6 bis A12 (Anhang, Seite A16 bis A19) zusammengefaßt.

### 9.2.2.1 VERBUND POLYPROPYLEN-POLYTHIOPHEN-KUPFER

Im ersten Versuchsteil erfolgte *keine mechanische Vorbehandlung* der Proben. Es konnten unabhängig vom Substratmaterial, der Plasmabehandlung sowie der Metallisierung keine auswertbaren Ergebnisse erzielt werden ( $\sigma_z < 0,5 \text{ MPa}$ ), weshalb im weiteren Verlauf die Proben mit SiC-Schleifpapier unterschiedlicher Körnung vorbehandelt wurden.

Die Verwendung des *Schleifpapiers der Körnung 500* führte zur verbesserten Haftung der Kupferschichten, was sich in höheren Abreißfestigkeiten widerspiegelte (Tabelle A6). Dabei konnten Unterschiede sowohl hinsichtlich der verwendeten Polypropylensubstrate als auch der Plasmamodifizierung festgestellt werden. Beim Polypropylen N 02 waren die Werte im Vergleich zu den beiden anderen PP-Typen stets niedriger. Dies deutete darauf hin, daß sowohl die Zusatzstoffe im Polypropylen N 84 als auch die Pfropfung des Polypropylens E 15 die Polarität dieser Materialien erhöhten. Dabei war die Wirkung der Modifizierungen hinsichtlich der Schichthaftungen ähnlich, da sich die für die jeweilige Plasmabehandlung ermittelten Werte kaum unterschieden. Einen Einfluß der Metallisierungsverfahren auf die Festigkeiten konnte nicht festgestellt werden.

Einen weiteren Einfluß auf die Haftung der Kupferschichten übten die Modifizierungen im Niederdruckplasma aus. Dabei wurden die höchsten Abreißfestigkeiten durch die Behandlungen 10 s Sauerstoff (N 02: 1,0-1,2 MPa; N 84, E 15: 1,3-1,5 MPa) sowie der Gaskombination Helium / Sauerstoff (N 02: 1,1-1,2 MPa; N 84, E 15: 1,5-1,6 MPa) erzielt. Bei allen anderen verwendeten Plasmabehandlungen lagen die Festigkeiten z.T. wesentlich niedriger.

Der Vergleich der im Sauerstoff modifizierten Substrate bestätigte die im Zusammenhang mit den oberflächenanalytischen Verfahren aufgestellte Vermutung, daß die kurze (10 s) gegenüber der langen (60 s) Behandlungszeit zu einer besseren Haftung führte. Je nach Substrat war die Festigkeit nach 10 s Sauerstoff doppelt bis fast dreimal höher als nach 60 s Sauerstoff.

Auch die Behandlungen 60 s Stickstoff und 60 s Helium führten ebenso wie die Gaskombination Helium / Stickstoff nur zu geringen Abreißfestigkeiten. Dabei waren die Festigkeiten nach den Modifizierungen mit den Gaskombination denen der Einzelgase Sauerstoff und Stickstoff ähnlich. Dies ließ vermuten, daß der Einfluß des Heliums in einer Plasmagaskombination, unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen, auf die Haftung der Kupferschicht gering ist.

Insgesamt waren die erhaltenen Werte aber relativ niedrig, weshalb ein dritter Teilversuch durchgeführt wurde, bei dem ein Schleifpapier größerer Körnung zum Einsatz kam.

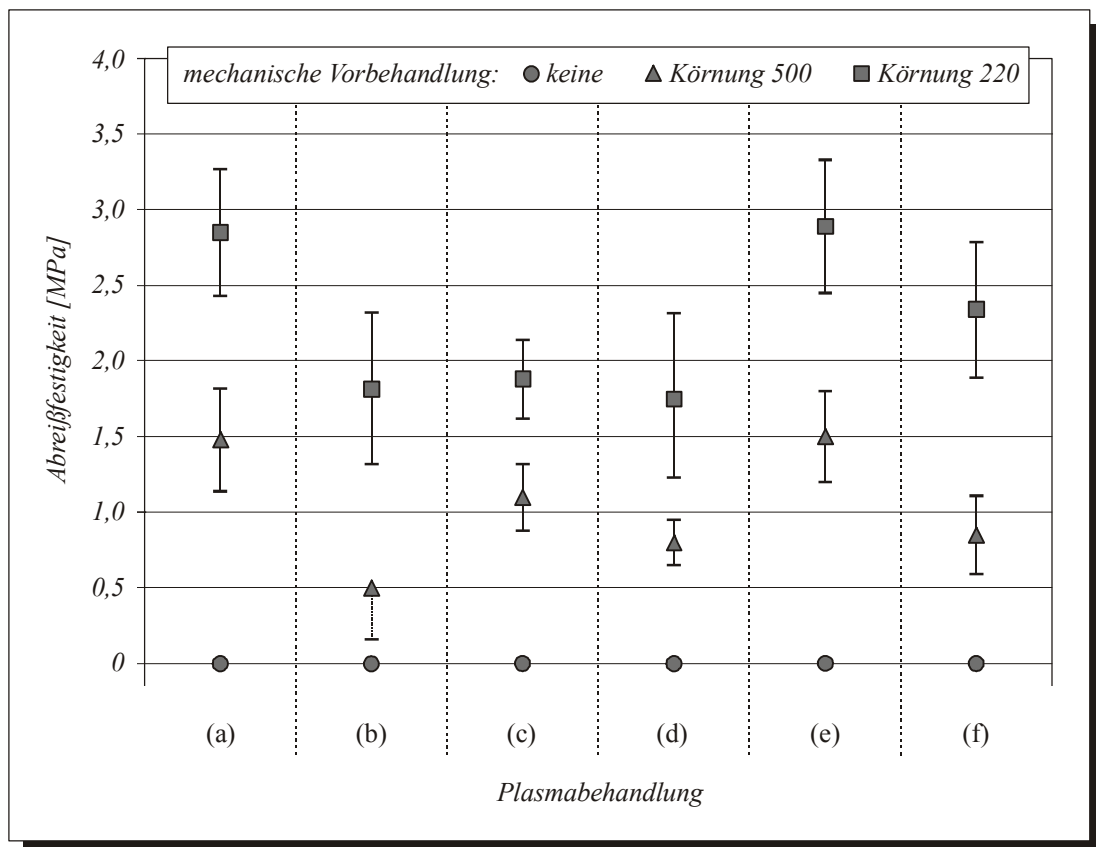
Bei denen mit dem *Schleifpapier der Körnung 220* vorbehandelten Substraten wurden die Festigkeiten der Kupferschichten wesentlich erhöht. Dabei traten die Einflußgrößen Substratmaterial, Plasmamodifizierung und Metallisierung in der gleichen Weise auf, wie im vorhergehenden Absatz bei dem verwendeten feineren Schleifpapiers bereits diskutiert wurde.

Die höchsten Abreißfestigkeiten wurden auch bei diesem Teilversuch mit den Modifizierungen 10 s Sauerstoff (N 02: 1,9-2,2 MPa; N 84, E 15: 2,8-3,0 MPa) sowie der Kombination 60 s Helium / 10 s Sauerstoff (N 02: 1,9-2,1 MPa; N 84, E 15: 2,8-3,1 MPa) gemessen.

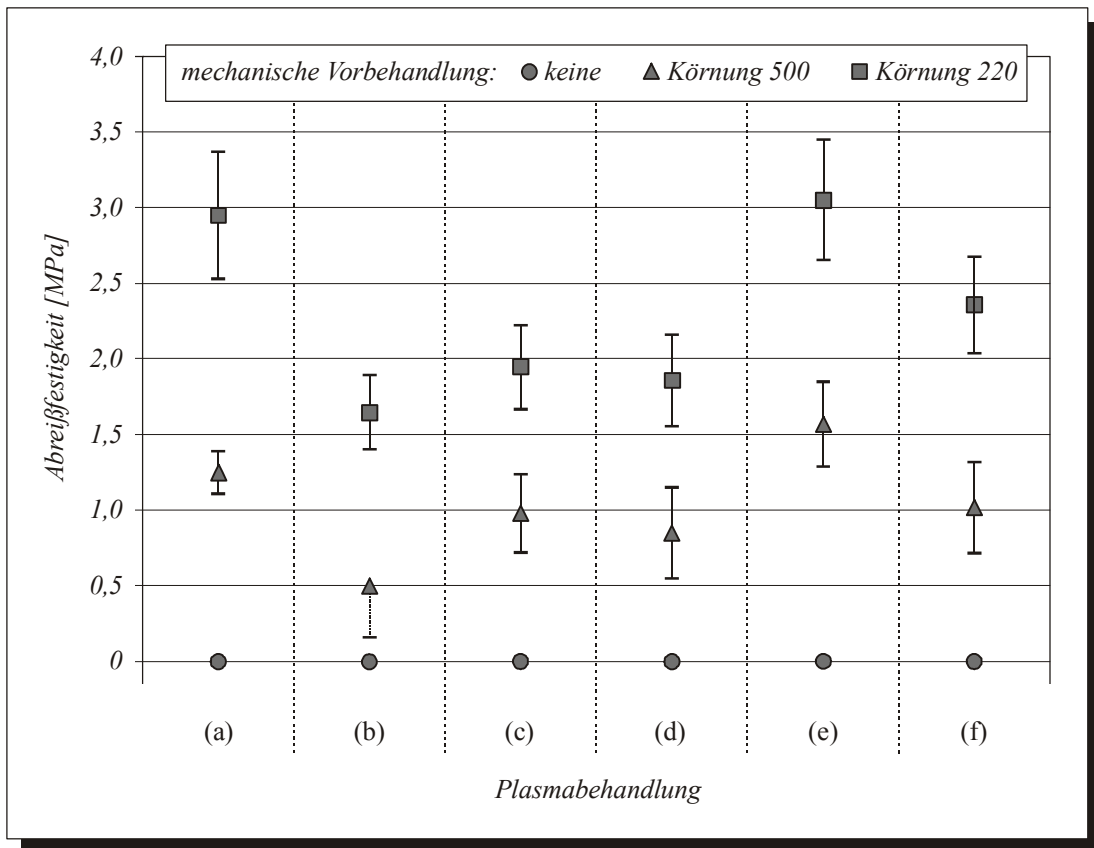
Der Vergleich der Abreißfestigkeiten bezüglich der Plasmamodifizierungen führten zu dem gleichen Ergebnis, das bereits im vorhergehenden Absatz beschrieben wurde. Die nach der Behandlung 60 s Sauerstoff erzielten Festigkeiten waren gegenüber denen nach 10 s Sauerstoff weitaus niedriger, für die Substrate N 84 und E 15 sogar um mehr als 1 MPa. Auch die Behandlungen mit Stickstoff und Helium ergaben niedrigere Abreißfestigkeiten.

Insgesamt konnten somit nur mit den Polypropylensubstraten N 84 und E 15 für die Plasma-behandlungen 10 s Sauerstoff sowie deren Kombination mit 60 s Helium zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Die *Bilder 9.20* und *9.21* verdeutlichen am Beispiel des Substrates N 84 noch einmal die dargelegten Ergebnisse aus den Haftfestigkeitsuntersuchungen am Polypropylen-Polythiophen-Kupfer Verbund mittels des Abreißversuches.

**Bei allen untersuchten Proben wurden reine Adhäsionsbrüche festgestellt. Die Trennung der Verbunde trat dabei ausschließlich an der Grenzfläche Polypropylen / Polythiophen auf. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, daß nach erfolgtem Abriß keinerlei Leitfähigkeit bzw. Reste von Polythiophen auf den Polypropylenoberflächen nachgewiesen wurde.**



*Bild 9.20: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  im Verbund Polypropylen-Polythiophen-Kupfer (Substrat N 84) bei variierender mechanischer Vorbehandlungen und Plasmamodifizierung (a) 10 s Sauerstoff; (b) 60 s Sauerstoff; (c) 60 s Stickstoff; (d) 60 s Helium; (e) 60 s Helium / 10 s Sauerstoff; (f) 60 s Helium / 60 s Stickstoff) sowie galvanischer Verkupferung*



*Bild 9.21: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  im Verbund Polypropylen-Polythiophen-Kupfer (Substrat N 84) bei variierender mechanischer Vorbehandlungen und Plasmamodifizierung (a) 10 s Sauerstoff; (b) 60 s Sauerstoff; (c) 60 s Stickstoff; (d) 60 s Helium; (e) 60 s Helium / 10 s Sauerstoff; (f) 60 s Helium / 60 s Stickstoff) sowie Vakuumbedampfen mit Kupfer*

### 9.2.2.2 VERBUND POLYPROPYLEN-DIAMINOCYCLOHEXAN-KUPFER

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Herstellung eines Polypropylen-Kupfer Verbundes, bei dem eine hohe Haftfestigkeit der Kupferschicht ohne die mechanische Vorbehandlung der Polypropylensubstrate zu erreichen war. Dies wurde mit dem leitfähigen Polymer Polythiophen als Haftvermittlerschicht nicht erreicht. Die Wahl der anderen Haftvermittlerschicht fiel auf das plasmapolymersierte Diaminocyclohexan (DACH), da mit der Plasmapolymersation (am Beispiel der Acrylsäure) bereits gute Ergebnisse aus der Literatur zu entnehmen waren.

Für die Modifizierung im Niederdruckplasma wurden die Behandlungen 10 s Sauerstoff und 60 s Helium / 10 s Sauerstoff gewählt, welche bereits beim PP-PT-Cu Verbund zu den besten Ergebnissen führten. Zusätzlich kam die Plasmabehandlung 60 s Stickstoff zum Einsatz. Weitere variierende Größen waren die Leistung der zur Plasmapolymersation eingesetzten HF-Quelle und die Prozeßzeit.

### Plasmapolymerisation: 60 s bei 100 W

Für die *ungeschliffenen Proben* konnten unabhängig vom Substratmaterial und der Plasma-behandlung keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Die ermittelten Festigkeiten lagen alle unter 1 MPa, weshalb auf eine detaillierte Auflistung verzichtet wurde.

Somit erfolgte bei diesen Proben eine mechanische Vorbehandlung mit dem *Schleifpapier der Körnung 220* (auf die Körnung 500 wurde in diesem Fall verzichtet). Anhand der erhaltenen Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  (*Tabelle A8*) stellte sich Sauerstoff (mit der Behandlungszeit 10 s) als das effektivste Plasmagas heraus. Der Einfluß des Substratmaterials fiel geringer aus (N 02:  $\sigma_z = 2,5 \pm 0,4 \text{ MPa}$ ; N 84 und E 15:  $\sigma_z = 2,7 \pm 0,3 \text{ MPa}$ ). Die beiden anderen Plasmabehandlungen führten zu niedrigeren Festigkeiten, wobei kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Plasmagase und der Substrate festgestellt wurde ( $\sigma_z$ : 2,0-2,3 MPa).

Insgesamt konnten allerdings nur relativ geringe Festigkeiten erzielt werden, welche auch nur im Zusammenhang mit einer starken Aufrauung des Substrates möglich waren. Deshalb wurden für weitere Versuche die Bedingungen der Plasmapolymerisation geändert.

### Plasmapolymerisation: 60 s bei 300 W

Die Erhöhung der HF-Leistung führte zu einer deutlichen Anhebung der Haftfestigkeiten der Kupferschichten (siehe *Tabelle A9*), da sie eine höhere Abscheidungsrate und eine größere Fragmentierung des Monomers ermöglichte. Signifikante Unterschiede traten durch die mechanische Vorbehandlung sowie die gewählten Plasmabehandlungen auf. Der Einfluß des Substrates fiel auch in diesem Fall gering aus.

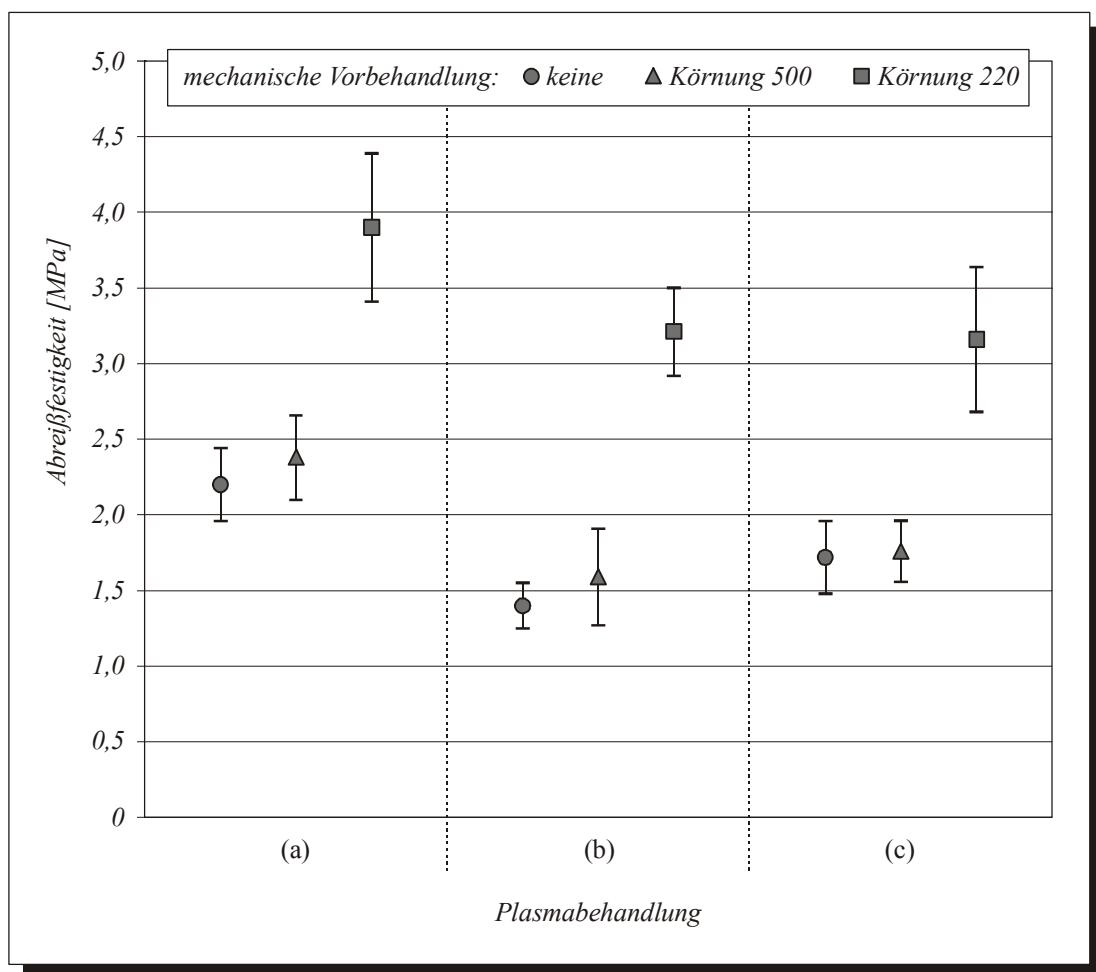
Bei den *ungeschliffenen Substraten* konnten gegenüber den zuvor durchgeführten Versuchen deutlich höhere Festigkeiten festgestellt werden. Durch die Plasmabehandlung 10 s Sauerstoff wurden Abreißfestigkeiten von  $1,9 \pm 0,2 \text{ MPa}$  (Substrat N 02) sowie  $2,2 \pm 0,2 \text{ MPa}$  (Substrate N 84 und E 15) bestimmt. Demgegenüber waren allerdings die Festigkeiten nach den Plasmabehandlungen 60 s Stickstoff und 60 s Helium / 10 s Sauerstoff weitaus niedriger. Sie lagen durchschnittlich 0,4 bis 0,8 MPa unter den ermittelten Werten nach der reinen Sauerstoffmodifizierung (*Tabelle A9*). Es fiel auf, daß im Gegensatz zum Verbund Polypropylen-Polythiophen-Kupfer die Gaskombination Helium / Sauerstoff zu niedrigeren Festigkeiten führte als die reine Sauerstoffbehandlung. Es wurde vermutet, daß sich die Modifizierung mit dem vernetzenden Plasmagas Helium negativ auf die Haftung der DACH-Schicht auswirkte.

Die Verwendung des plasmapolymerisierten Diaminocyclohexans als Haftvermittlerschicht ermöglichte die Abscheidung einer fest haftenden Kupferschicht auf das Polypropylen, ohne daß die Substrate einer mechanischen Vorbehandlung unterzogen werden mußten. Es wurden Abreißfestigkeiten von ca. 2 MPa ermittelt. Somit waren Haftfestigkeiten erreicht, die mit der niedrigeren HF-Leistung erst nach der starken Aufrauung der Substratoberflächen ermittelt wurden. Da diese Werte aber immer noch relativ gering ausfielen, erfolgte für vergleichende Untersuchungen auch bei diesem Teilversuch die mechanische Vorbehandlung mit dem bereits bei den anderen Versuchen verwendeten SiC-Schleifpapier.

Die Vorbehandlung der Substrate mit dem *Schleifpapier der Körnung 500* ergab keine signifikanten Änderungen in den Festigkeiten gegenüber den nicht geschliffenen Proben. *Bild 9.22* verdeutlichte dies am Beispiel des Polypropylens N 84. Durch die Aufrauung der Oberfläche wurde zwar die Rauheit erhöht (die mittlere Rauhtiefe stieg durchschnittlich von 2,5  $\mu\text{m}$  auf 5,2  $\mu\text{m}$ ), gleichzeitig aber die Welligkeit der Oberfläche reduziert (von durchschnittlich 4  $\mu\text{m}$

auf Werte um  $1\ \mu\text{m}$ ), wie aus den Werten in *Tabelle A5* hervorging. Somit wirkten sich diese Veränderungen der Oberflächentopographie in diesem Fall nicht auf die Haftfestigkeit aus.

Die Verwendung des *Schleifpapiers der Körnung 220* führte dagegen zu deutlich höheren Abreißfestigkeiten (siehe *Tabelle A9*). Dies ging konform mit den anderen durchgeführten Versuchsreihen. Bei den Proben die vor der Plasmapolymersation 10 s im Sauerstoffplasma behandelt wurden, betragen die ermittelten Abreißfestigkeiten durchschnittlich 4 MPa (N 02:  $\sigma_z = 3,7 \pm 0,5\ \text{MPa}$ ; N 84:  $\sigma_z = 3,9 \pm 0,5\ \text{MPa}$ ; E 15:  $\sigma_z = 3,9 \pm 0,3\ \text{MPa}$ ). Im Gegensatz dazu lagen allerdings die Festigkeiten nach den Plasmabehandlungen mit Stickstoff und der Gaskombination im Mittel nur knapp über 3 MPa. Somit bestätigte sich auch bei diesem Teilversuch die Effektivität der Oberflächenmodifizierung im Sauerstoffplasma (bei kurzen Behandlungszeiten) hinsichtlich einer hohen Haftfestigkeit von Kupferschichten auf Polypropylen (siehe auch *Bild 9.22*).

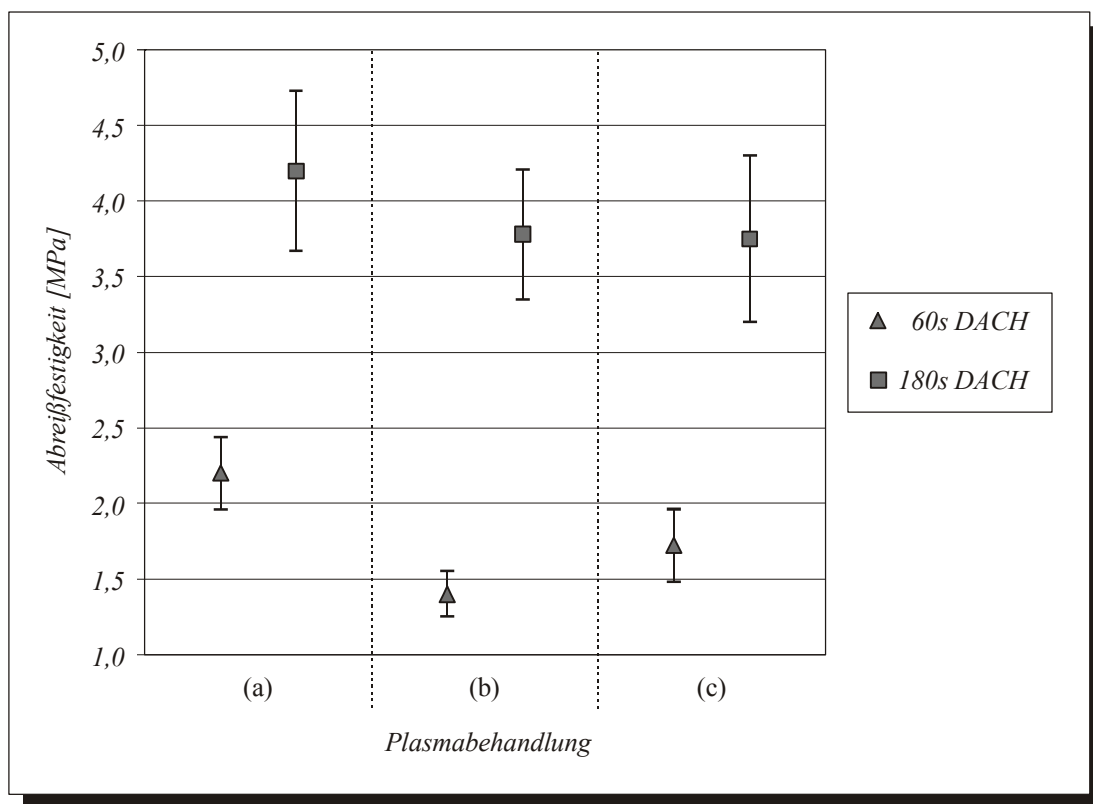


*Bild 9.22:* Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  im Verbund Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer (Substrat N 84) bei variierender mechanischer Vorbehandlung und Plasmamodifizierung (a) 10 s Sauerstoff; (b) 60 s Stickstoff; (c) 60 s Helium / 10 s Sauerstoff), Plasmapolymersation 60 s bei 300 W und Kupfer Vakuumbedampfen

### Plasmapolymerisation: 180 s bei 300 W

Die Erhöhung der HF-Leistung ergab bereits eine deutliche Verbesserung in den Haftfestigkeiten der Kupferschichten. Für die ungeschliffen Substrate waren diese Werte allerdings mit ca. 2 MPa noch relativ gering. Die Vermutung war, daß dies auch der geringen Schichtdicke der plasmapolymerisierten Schicht aus Diaminocyclohexan lag (siehe *Bild 9.6*). Aus diesem Grund wurde für diesen Teilversuch die Zeit der Plasmapolymerisation verlängert.

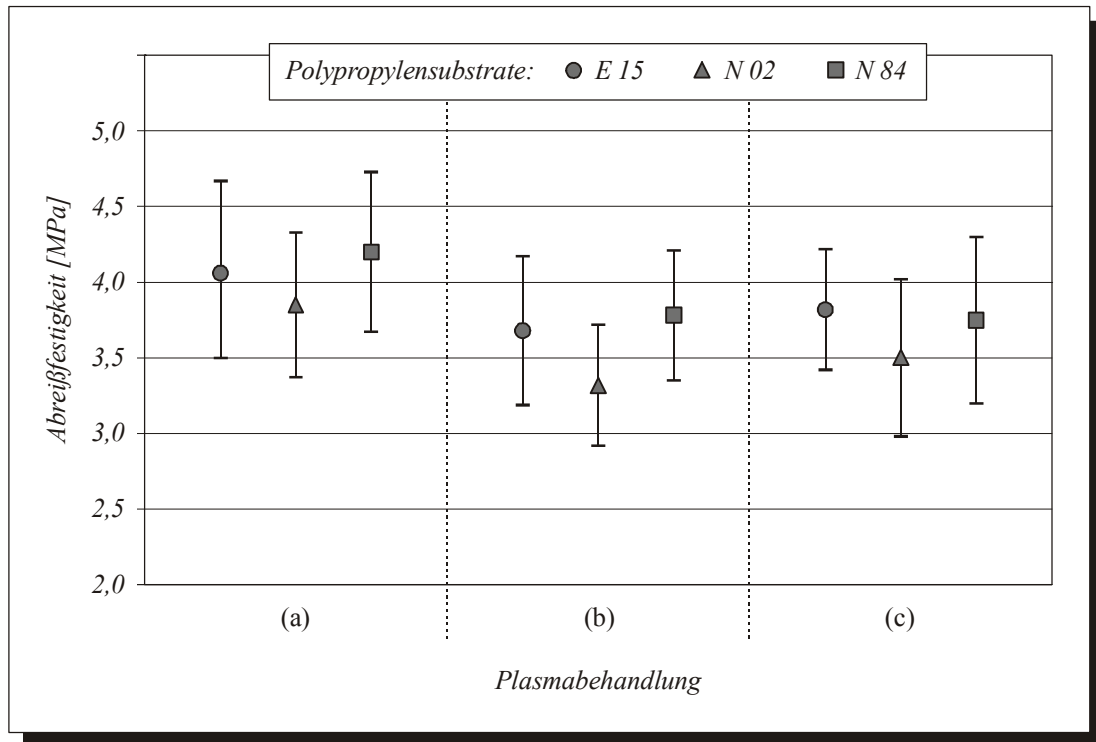
Die Ergebnisse aus den Abreißversuchen der *ungeschliffenen Proben* wurden in *Tabelle A10* zusammengefaßt. Die Verlängerung der Plasmapolymerisation auf 180 s ermöglichte eine wesentlich stärkere Haftung des Kupfers auf den Polypropylensubstraten. Teilweise konnten Abreißfestigkeiten erzielt werden, die mehr als doppelt so hoch waren wie nach 60 s Plasmapolymerisation (siehe *Bild 9.23* am Beispiel des Polypropylens N 84).



*Bild 9.23: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  im Verbund Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer (Substrat N 84) bei variierender Plasmamodifizierung ((a) 10 s Sauerstoff; (b) 60 s Stickstoff; (c) 60 s Helium / 10 s Sauerstoff), Plasmapolymerisation 60 s bzw. 180 s, 300 W und Kupfer Vakuumbedampfen; keine mechanische Vorbehandlung*

Für die effektive Plasmamodifizierung von 10 s Sauerstoff wurden teilweise Werte erzielt, die deutlich über 4 MPa lagen (N 02:  $\sigma_z = 3,8 \pm 0,5 \text{ MPa}$ ; N 84:  $\sigma_z = 4,2 \pm 0,5 \text{ MPa}$ ; E 15:  $\sigma_z = 4,1 \pm 0,6 \text{ MPa}$ ). Dagegen war die ermittelte Festigkeit nach den Modifizierungen im Stickstoffplasma und der Gaskombination geringer. Hier konnten Festigkeiten von im Mittel 3,3-3,5 MPa (für N 02) bzw. 3,7-3,8 MPa (für N 84 und E 15) bestimmt werden. In *Bild 9.24* wurden noch einmal die gewonnenen Ergebnisse für den Polypropylen-Diaminocyclohexan-

Kupfer Verbund bei einer Plasmapolymerisation von 180 s bei 300 W HF-Leistung grafisch dargestellt. Darin waren die Einflußfaktoren Substratmaterial und Plasmamodifizierung enthalten. Die Mittelwerte für das Substrat N 02 waren zwar alle niedriger gegenüber den beiden anderen Materialien, doch kam es in den durch die Standardabweichungen bedingten Wertebereichen zu Überschneidungen.



*Bild 9.24: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  im Verbund Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer; keine mechanische Vorbehandlung, variierende Plasmamodifizierung ((a) 10 s Sauerstoff; (b) 60 s Stickstoff; (c) 60 s Helium / 10 s Sauerstoff), Plasmapolymerisation 180 s bei 300 W und Kupfer Vakuumbedampfen*

### 9.2.2.3 ZUSAMMENFASSUNG

Es erfolgte die Herstellung eines Polypropylen-Polythiophen-Kupfer- (PP-PT-Cu) und eines Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer-Verbundes (PP-DACH-Cu). Dabei übten sowohl die Oberflächenmodifizierungen im Niederdruckplasma als auch die zur Haftvermittlung dienenden polymeren Zwischenschichten einen starken Einfluß auf die Hafteigenschaften des Kupfers aus. Das Ziel war die Herstellung eines Verbundes, der eine hohe Haftfestigkeit der Kupferschichten ohne eine mechanische Vorbehandlung des Polypropylens ermöglichte. Mit dem PP-DACH-Cu-Verbund wurde dies erreicht. Hierbei spielten die Prozeßbedingungen der Plasmapolymerisation eine große Rolle. Im Falle der Polymerisation über 180 s (bei einer Leistung der HF-Quelle von 300 W) wurden Abreißfestigkeiten von  $\geq 4$  MPa (bei einer vorherigen Modifizierung in 10 s Sauerstoffplasma) erreicht. Dies stellte den höchsten erzielten Wert für die Haftfestigkeit der Kupferschichten auf den Polypropylensubstraten dar. Plasmamodifizierungen in Stickstoff und der Gaskombination Helium / Sauerstoff führten zu



geringeren Festigkeiten. Ebenso wurde dies nach der Plasmapolymerisation bei kürzerer Zeit (60 s) sowie niedriger HF-Leistung (100 W) festgestellt.

Beim PP-PT-Cu Verbund konnte eine hohe Abreißfestigkeit nur im Zusammenhang mit einer mechanischen Vorbehandlung erreicht werden. Erst das Schleifen der Substrate mit dem Schleifpapier der Körnung 220 führte zu maximalen Festigkeiten von 3 MPa, wobei auch in diesem Fall die Modifizierung im Niederdruckplasma einen starken Einfluß hatte. Die höchsten Werte wurden nur mit den Behandlungen im Sauerstoffplasma (10 s) und der Gaskombination Helium / Sauerstoff erreicht. Alle anderen verwendeten Plasmamodifizierungen sowie mechanische Vorbehandlungen führten zu weitaus niedrigeren Werten. Im Falle der ungeschliffenen Substrate konnte keine auswertbare Abreißfestigkeit ermittelt werden. Ein Unterschied in den Haftfestigkeiten der Kupferschichten hinsichtlich der Metallisierungsverfahren war nicht festgestellt worden.

## 10 DISKUSSION

Das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit lag bei der Herstellung eines Polypropylen-Kupfer-Verbundes. Dabei galt das Bestreben, die ursprünglich unpolaren Polypropylensubstrate derart zu modifizieren, daß eine fest haftende Kupferschicht abgeschieden werden konnte.

Als Substratmaterial wurden drei Polypropylentypen unterschiedlicher Zusammensetzung gewählt. Zur Modifizierung der Substratoberfläche stellt die Niederdruckplasmabehandlung ein wichtiges Verfahren dar. Dabei kamen die Plasmagase Sauerstoff, Stickstoff und Helium zum Einsatz. Voruntersuchungen zeigten, daß die Plasmabehandlung nicht ausreicht, um eine hohe Festigkeit der Kupferschichten zu erhalten. Deshalb wurde in einigen Versuchsreihen eine mechanische Vorbehandlung durchgeführt, um eine größere spezifische Oberfläche zu erhalten. Die Festigkeiten der Kupferschichten im Polypropylen-Kupfer-Verbund (PP-Cu-Verbund) waren aber sehr gering, weshalb polymere Zwischenschichten aus Polythiophen (PT) bzw. Diaminocyclohexan (DACH) zur Haftvermittlung eingesetzt wurden. Damit konnten die aus den Abreißversuchen nach DIN EN 24624 ermittelten Abreißfestigkeiten in Abhängigkeit vom Substratmaterial, der Modifizierung im Niederdruckplasma und der mechanischen Vorbehandlung wesentlich verbessert werden. Während beim Polypropylen-Polythiophen-Kupfer-Verbund (PP-PT-Cu-Verbund) die mechanische Vorbehandlung der Substrate für eine hohe Abreißfestigkeit unerlässlich war, konnte beim Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer-Verbund (PP-DACH-Cu-Verbund), abhängig von den Prozeßparametern der Plasmapolymersation, auf die mechanische Vorbehandlung verzichtet werden.

Die Diskussion der im Kap. 9 aufgeführten Ergebnisse erfolgt im Zusammenhang mit dem Adhäsionsverhalten der entwickelten Verbunde, wobei der Einfluß der Substratmaterialien (Kap. 10.1), der Modifizierungen im Niederdruckplasma (Kap. 10.2) und der Haftvermittlerschichten (Kap. 10.3) hinsichtlich der Verbesserung der Adhäsion bzw. Haftung für den Verbund betrachtet wird. Schließlich werden im Kap. 10.4 die ermittelten Abreißfestigkeiten in den Verbunden PP-Cu, PP-PT-Cu und PP-DACH-Cu unter Betrachtung der durchgeführten Modifizierungen diskutiert. Ein wichtiger Aspekt sind dabei die Grenzflächen. Diese beinhalten im Verbund PP-Cu die Fläche zwischen dem Substrat PP und Kupfer, im Verbund PP-PT-Cu die Grenzflächen PP/PT und PT/Cu sowie im Verbund PP-DACH-Cu die Flächen PP/DACH und DACH/Cu. Die entstandenen Bruchbilder werden einer detaillierten Betrachtung unterzogen, da der Bruch stets an der schwächsten Stelle im Verbund erfolgt.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß für die Untersuchungen unterschiedliche Proben-dimensionen gewählt wurden. Wie bereits erwähnt, kamen für die Rauheits- und Randwinkel-messungen und die Haftfestigkeitsprüfungen gepreßte Platten und für die Analysen mittels AFM und XPS Polypropylenfolien zum Einsatz (siehe Kap. 7). Des weiteren wurde in den Oberflächenanalysen die mechanische Vorbehandlung nicht berücksichtigt. Somit ist eine direkte Korrelation der Ergebnisse aus Randwinkel-messung, AFM, XPS mit denen der Haft-festigkeitsprüfung nicht 100%-ig möglich.

## 10.1 SUBSTRATMATERIAL

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polypropylensubstrate sind Homopolymere, die sich in ihren Zusätzen unterscheiden (siehe Kap. 7). Der Einfluß dieser Zusätze läßt sich über die Benetzbarkeit der Oberflächen mittels Randwinkelmessung sowie über die Haftfestigkeit im Verbund beurteilen. Bezogen auf den gemessenen Randwinkel ist folgendes Verhältnis festgestellt worden:  $E 15 < N 84 < N 02$ . Die höchsten Oberflächenspannungen sind dementsprechend beim Material E 15 ermittelt worden (*Tabellen A1 und A2*). Die Unterschiede in diesen Werten ist dabei auf die Modifizierungen in den Substratmaterialien zurückzuführen, da die ermittelten Differenzen zwischen den Oberflächenspannungen im unbehandelten Zustand und nach den Plasmamodifizierungen für alle verwendeten Polypropylentypen nahezu identisch sind.

Der aus den Beurteilungen der Benetzbarkeit ermittelte größere Grad der Hydrophilie bei den Substraten N 84 und E 15 hat auch einen positiven Einfluß auf die ermittelten Haftfestigkeiten der Kupferschichten (siehe Kap. 10.4). Für beide Materialien sind die Werte z.T. wesentlich höher als beim Substrat N 02. Allerdings läßt sich diese Aussage nicht pauschal vertreten. Genau genommen ist sie nur für den Verbund PP-PT-Cu zutreffend. Bei diesem Verbund sind deutliche Unterschiede in den Festigkeiten bezogen auf das Substrat festgestellt worden. Hinsichtlich der Abreißfestigkeit gilt folgendes Verhältnis:  $N 02 < N 84 \approx E 15$ . Beim Verbund PP-DACH-Cu treten diese Unterschiede kaum auf (obwohl auch diesem Fall die mittlere Festigkeit im Verbund des Substrats N 02 am niedrigsten ist). Als Grund für diese durch die Zwischenschicht hervorgerufenen Differenzen, wird die Oberflächenspannung der beteiligten Materialien vermutet. PP und DACH besitzen ähnliche Oberflächenspannungen, weshalb die Festigkeitsunterschiede abhängig vom Material gering ausfallen. Im Gegensatz dazu ist die Oberflächenspannung des PTs deutlich höher als die der PP-Substrate. In diesem Umstand werden auch die vom Probenmaterial abhängigen Unterschiede in den Festigkeiten des PP-PT-Cu-Verbundes vermutet.

**Der gezielte Einbau von Zusatzstoffen (N 84) bzw. die Pfropfung des Polypropylens mit Maleinsäureanhydrid (E 15) ermöglicht dem an sich recht hydrophoben Polymer einen höheren Grad der Hydrophilie zu verleihen. Der Einfluß des Materials auf die Festigkeit im PP-Cu-Verbund ist in Abhängigkeit zur verwendeten polymeren Zwischenschicht sowie deren Oberflächenspannungen im Vergleich zu denen des Polypropylens zu sehen.**

## 10.2 NIEDERDRUCKPLASMABEHANDLUNG

Die Niederdruckplasmabehandlung stellt die Grundlage für die Modifizierung des Polypropylens dar, um eine fest haftende Kupferschicht auf den Substraten abscheiden zu können. Deshalb wird in diesem Teil der Diskussion ausführlich auf die Ergebnisse aus diesen Behandlungen eingegangen. Das Niederdruckplasma ermöglicht die Modifizierung bzw. Funktionalisierung temperaturempfindlicher, unpolarer Polymere. Ein entscheidender Vorteil dieses Verfahrens gegenüber chemischen Vorbehandlungsmethoden, wie das Beizen mit Chromschwefelsäure, ist die Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche auf umweltfreundlichem Wege.

Der durchgeführten Oberflächenmodifizierung sind aus anlagentechnischer Sicht Grenzen gesetzt, welche einen Einfluß auf die Variationen der Prozeßparameter ausüben. So sind für die reaktiven Gase nur Durchflußraten von maximal 50 ml/min möglich. Daraus ergeben sich

optimale Versuchsbedingungen bei einer Mikrowellenleistung um die 300 W. Höhere Leistungen führen zu einem inhomogenen und instabilen Plasmaleuchten. Aufgrund der hohen Ionisationsenergie des Heliums /53,57/ muß eine höhere Durchflußrate gewählt werden, da die Menge von 50 ml/min wie bei den reaktiven Gasen nicht ausreicht. Zu beachten gilt dabei, daß der Durchfluß den Prozeßdruck direkt beeinflusste. Um den optimalen Druck der durchgeführten Plasmabehandlung einzuhalten ( $3 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  → Kap. 8.2) wurde in Vorversuchen für das Helium eine Durchflußrate von 85 ml/min ermittelt. Ebenso kam aufgrund der hohen Ionisationsenergie des Heliums die höhere Mikrowellenleistung von 400 W zum Einsatz.

Zur Beurteilung der durch die Niederdruckplasmabehandlung hervorgerufene Verbesserung der Benetzbarkeit dient die Randwinkelmessung. Dabei zeigen die verwendeten Plasmagase unterschiedliche Verhaltensweisen über die Zeit. Ebenso ist eine Abhängigkeit der Werte von den Substratmaterialien ermittelt worden, welche allerdings auf die Modifizierungen der Substrate zurückzuführen ist (siehe Kap. 10.1). Generell führt die Behandlung im Niederdruckplasma zur Erhöhung der Oberflächenspannung und dadurch zu verbesserten adhäsiven Eigenschaften der Polypropylensubstrate.

Neben den Randwinkelmessungen erfolgt die Beurteilung der im Plasma modifizierten Substrate mittels REM, AFM und XPS. Nachfolgend wird auf die verwendeten Plasmagase Sauerstoff, Stickstoff und Helium ausführlich eingegangen.

## PLASMAGAS SAUERSTOFF:

Anhand sowohl der Randwinkelmessungen als auch der Bestimmung der Abreißfestigkeiten stellt sich Sauerstoff als das effektivste Plasmagas heraus, wie dies auch aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen hervorgeht (z.B. /61/). Allerdings muß hierbei die Einschränkung einer kurzen Behandlungszeit gemacht werden. Deutlich wird dies an den Oberflächenspannungen (*Tabelle A2*), die bereits nach einer kurzer Zeit (im vorliegenden Fall 10 s) einen signifikanter Anstieg zeigen. Mit der Sauerstoffmodifizierung über diese Zeit hinaus wird allerdings eine stetige Verringerung der Oberflächenspannungen registriert. Parallel zu dieser verschlechterten Benetzbarkeit kann durch die AFM eine drastische Veränderung der Oberflächentopographie hin zu einer geätzten und zerstörten Oberfläche festgestellt werden (Vergleich der *Bilder A2b* und *A2c*).

In mehreren Veröffentlichungen wird bereits auf dieses Phänomen der „Überbehandlung“ hingewiesen (z.B. /58,59,81/). Im Sauerstoffplasma kommt es bereits nach kurzer Zeit zur Sättigung der Oberflächen, wobei dieser Zeitpunkt von verschiedenen Faktoren abhängt (Substrat, Plasmaquelle, Plasmaleistung). Die Behandlung darüber hinaus führt zu übermäßigen Bindungsbrüchen und Oxidationen und zur Ausbildung kurzkettiger, oxidierten Materialien, sogenannter niedermolekularer Spezies (LMWOM), welche laut LISTON /59/ als flüssige Tropfen bzw. feste Trümmer zu erkennen sind. Die AFM-Analysen deuten auf dieses Verhalten hin. Während nach der Plasmabehandlung mit 10 s Sauerstoff im Phasenprofil eine gleichmäßig modifizierte Oberfläche zu erkennen ist (*Bild A2b*), zeigt sich nach der Modifizierung über 60 s ein völlig anderes Bild. Die Oberfläche ist stark geätzt und deutlich lassen sich dunkle Inseln erkennen (*Bild A2c, Phasenprofil*). Es kann angenommen werden, daß es sich dabei um die LMWOMs handelt. Neben der morphologischen Veränderung der Substratoberfläche bringt die längere Sauerstoffmodifizierung einen verhältnismäßig drastischen Anstieg der Oberflächenrauheit mit (*Bild 9.8*). Diese Aufrauung ist darauf zurückzuführen, daß sich die LMWOMs als Schicht auf den Probenoberflächen ablagern. In diesem Zusammenhang sei auf XIAO /73/ sowie FOERCH U.A. /82/ verwiesen, welche durch Waschungen in verschiedenen Lösungsmitteln diese Schichten entfernen konnten.

Mit der Randwinkelmessung kann ebenfalls auf das Vorhandensein der niedermolekularen Spezies geschlossen werden. HARTH und HIBST /83/ erwähnen, daß die aus der übermäßigen Behandlung resultierende Aufrauhung mit höheren Randwinkeln und damit verschlechterten Benetzbarkeit einher geht. Dies bestätigt die Resultate aus den Randwinkel- (*Tabelle A1* und *Bild 9.2*) bzw. Oberflächenspannungsmessungen (*Tabelle A2* und *Bild 9.3*). Gegenüber den unbehandelten Substraten werden hohe Oberflächenspannungen nach den Modifizierungen 10 s Sauerstoff gemessen, welche sich nach den längeren Behandlungszeit 30 s und 60 s wieder verringern. Damit wird nachgewiesen, daß es unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen zur Überbehandlung der Substrate durch eine Plasmabehandlung > 10 s Sauerstoff kommt. Ableitend aus diesen Ergebnissen erfolgte bei den nachfolgenden Untersuchungen die Beschränkung auf die Sauerstoffmodifizierungen 10 s und 60 s.

Die XPS ermöglicht die Analyse der modifizierten Oberflächen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung. Es besteht allerdings nicht die Möglichkeit, den Einfluß der Behandlungszeit auf die Oberflächentopographie und die Ausbildung von niedermolekularen Spezies nachzuweisen, da die LMWOMs die gleichen chemischen Elemente und funktionellen Gruppen beinhalten wie das modifizierte Polymer selbst /82/.

Es werden ausschließlich ex-situ XPS-Untersuchungen durchgeführt, d.h. zwischen den Plasmabehandlungen und der XPS sind die Proben den Raumbedingungen ausgesetzt. Dies ermöglicht die Nachfolgereaktion der modifizierten Substrate an Luft, wie sie zahlreichen Veröffentlichungen (z.B. /62-65/) beschrieben wird. Die nach den Plasmabehandlungen noch vorhandenen freien Radikale auf den modifizierten Oberflächen reagieren mit dem Luftsauerstoff. Die Reaktionsfreudigkeit des Sauerstoffs liegt darin begründet, daß er in seinem Grundzustand ein Diradikal mit zwei ungepaarten Elektronen ist /66/. Im Gegensatz dazu ist mit einer Reaktion des atmosphärischen Stickstoffs aufgrund seiner durch eine hohe Bindungsenergie bedingten Reaktionsträgheit nicht zu rechnen. Die zuletzt gemachte Aussage kann mit der XPS bestätigt werden. Der aus den Übersichtsspektren ermittelte Stickstoffanteil liegt bei ca. 1 % (*Tabelle 9.1*). Dieser geringe Anteil ist auf Verunreinigungen in der Plasmakammer zurückzuführen, weshalb er vernachlässigt werden kann. Der Sauerstoffanteil ist mit 15,6 % (nach 10 s Sauerstoff) bzw. 15,9 % (nach 60 s Sauerstoff) bestimmt worden. In diesen Werten spiegelt sich die These wider, daß es im Sauerstoffplasma bereits nach der kurzen Behandlungszeit zu einer Absättigung der Oberfläche kommt, da sich der Anteil dieses Elements zwischen 10 und 60 s nicht erhöht.

Bei der Fittung der C1s-Peaks wird eine Anpassung mit vier Subpeaks angesetzt (*Bild 9.14*). Diese Subpeaks entsprechen den im Kap. 6.1.5 interpretierten Strukturgruppen, deren prozentualen Anteile mittels XPS ermittelt werden. Eine genaue Bestimmung der in den Oberflächen enthaltenen Sauerstofffunktionalitäten ist nicht möglich, da sie sich innerhalb der jeweiligen Strukturgruppen in ihren Bindungsenergien kaum unterscheiden. Hierfür sind chemische Derivatisierungen notwendig. So lassen sich z.B. Hydroxylgruppen mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) /55,257-259/, Carbonylgruppen mit Hydrazinverbindungen bzw. Carboxylgruppen mit einem Gemisch aus Trifluorethanol (TFE), Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Pyridin nachweisen. Im Rahmen dieser Arbeit sind allerdings diesbezüglich keine Untersuchungen durchgeführt worden.

Den größten Anteil nehmen mit 17 bis 18 % die (–C–O)–Bindungen ein, welche bei einer Bindungsenergie von ca. 286,0 eV detektiert wurden (*Tabelle 9.2*). Zu dieser Strukturgruppe gehören z.B. Hydroxyl- oder Ethergruppen. BRIGGS U.A. /246,256/ geben, bezogen auf den gesättigten Kohlenwasserstoff (285,00 eV), deren mittlere Bindungsenergien mit 286,45 eV bzw. 286,55 eV an (*Tabelle 6.1*). Der Anteil des bei der Bindungsenergie von 287,5 eV ermittelten (–C=O)–Peaks fällt mit 7,5 bis 8,5 % geringer aus. Hierbei handelt es sich z.B. um Carbonylgruppen. Den niedrigsten Anteil von ca. 4,3 % nehmen die bei einer Energie von

289,1 eV detektierten (–COO)-Bindungen ein. Hierzu zählen z.B. die Carboxyl- oder Estergruppen /246,256/.

*Zusammenfassend* kann festgestellt werden, daß die in dieser Arbeit durchgeführten Niederdruckplasmabehandlungen mit 10 s Sauerstoff zu einer ausgezeichneten Modifizierung der Polypropylenoberflächen hinsichtlich einer verbesserten Adhäsion führen. Längere Plasmabehandlungen (bis 60 s Sauerstoff) bewirken dagegen eine Schädigung der Oberflächen, was sich in einer geringeren Benetzbarkeit und somit schlechteren Hafteigenschaften ausdrückt. Die Bestätigung findet diese Feststellungen in den Untersuchungen zur Haftfestigkeit der Kupferschichten (siehe dazu die Kap. 10.4). Hierbei muß allerdings noch gesagt werden, daß, trotz der durch die lange Prozeßzeit im Sauerstoffplasma gekennzeichnete Schädigung der Substratoberfläche, die Benetzbarkeit und somit auch die adhäsiven Eigenschaften im Vergleich zu einem unbehandelten Polypropylen besser sind.

## PLASMAGAS STICKSTOFF:

Im Gegensatz zum Sauerstoff verhält sich das reaktive Plasmagas Stickstoff bezüglich der Verbesserung der Benetzbarkeit völlig anders. Mit zunehmender Behandlungszeit werden kleinere Randwinkel (*Tabelle A1* und *Bild 9.2*) und dementsprechend höhere Oberflächenspannungen (*Tabelle A2* und *Bild 9.3*) ermittelt. Dies bedeutet, daß es über die gesamte Zeit zu einer, wenn auch mit der Zeit abnehmenden, Funktionalisierung der Oberflächen kommt. In diesem Zusammenhang erwähnen COLLAUD U.A. eine vom Druck und der Behandlungszeit abhängige maximale Sättigungskonzentration an Stickstoff von 45 % /86,95/. In dieser Arbeit ist der Stickstoffanteil mit ca. 18 % nach 60 s Behandlung mit diesem Plasma ermittelt. Ableitend aus den Ergebnissen der Randwinkelmessungen wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen das Hauptaugenmerk auf diese Behandlungszeit gelegt.

Neben dem Einbau funktioneller Gruppen bewirkt dieses Plasmagas die Vernetzung der Oberfläche. Auf diesen CASING genannten Prozeß wurde bereits im Theorieteil (Kap. 3.3.2) eingegangen. Die Vernetzung stellt eine Barriere gegen die Ausbildung niedermolekularer Spezies und die Diffusion dieser in die Grenzfläche dar /58/, weshalb es beim Stickstoffplasma zu keiner Bildung der LMWOMs kommt.

Nach 60 s Stickstoffplasma kann mittels AFM eine gleichmäßig modifizierte Oberfläche dargestellt werden (*Bild A2d*). Dabei ist Oberflächentopographie ähnlich der nach den Plasmabehandlungen 10 s Sauerstoff erhaltenen (*Bild A2b*). Dies deutet darauf hin, daß die Modifizierungen mit den reaktiven Plasmagasen Stickstoff und Sauerstoff (abhängig von der Behandlungszeit) zu ähnlichen topographischen Änderungen in den Polypropylenoberflächen führen. Auffällig ist die nach dem Stickstoffplasma ermittelte geringere Oberflächenrauheit von ca. 2,9 nm gegenüber dem unbehandelten Substrat (ca. 6 nm). Darin spiegelt sich die vernetzende Wirkung dieses Plasmagases wider.

Die Analysen mit XPS erfolgen ebenso wie bei AFM nur an den mit 60 s Stickstoffplasma modifizierten Proben (*Bild A3d*). Aus den Elementanalysen (*Tabelle 9.1*) geht die bereits im Zusammenhang mit dem Sauerstoffplasma erwähnte Nachfolgereaktion an der Atmosphäre hervor. Der ermittelte Sauerstoffgehalt von ca. 11 % kann auf diese Reaktion zurückgeführt werden. Auf der anderen Seite ist der Stickstoffanteil von ca. 18 %, aufgrund der Reaktions-trägheit des atmosphärischen Stickstoffs, wahrscheinlich ausschließlich auf die Modifizierung im Plasma zurückzuführen, wie dies auch aus der Literatur hervorgeht /52/. Aus technischen Gründen konnte bei den Proben keine Fittung des C1s-Peaks durchgeführt werden. Allerdings geht aus den Literaturanalysen hervor, daß es beim Stickstoffplasma hauptsächlich zur Anbindung primärer Aminogruppen kommt /85,87,88/.

## PLASMAGAS HELIUM:

Das dritte verwendete Plasmagas war Helium. Wie alle Edelgase führt auch das Heliumplasma zur Vernetzung der Oberfläche (CASING), aber zu keinem Einbau funktioneller Gruppen, da die Heliumatome nicht mit der Polymeroberfläche reagieren. Aus der Literatur ist bekannt, daß durch das Heliumplasma die aufgebrochenen Polymerketten rekombinieren und sich neue Strukturen ausbilden (z.B. C=C) /92,93/. Die durch die Plasmamodifizierung mit dem Edelgas erzeugte hohe Radikalkonzentration auf den Probenoberflächen ermöglicht die bereits im Zusammenhang mit den beiden anderen verwendeten Plasmagasen erwähnte Nachfolgereaktion an Luft. Darin erklärt sich der mit XPS nach einer Plasmabehandlung von 60 s Helium ermittelte hohe Sauerstoffanteil von 13,4 % in den Oberflächen (*Tabelle 9.1*). Dem gegenüber gestaltet sich die Erklärung für den ebenfalls ermittelten Stickstoffgehalt von 10,4 % wesentlich schwieriger. Wie bereits erwähnt, ist mit einer Reaktion des atmosphärischen Stickstoffs auf den modifizierten Oberflächen aufgrund seiner Reaktionsträgheit nicht zu rechnen, was die XPS-Analysen nach der Sauerstoffmodifizierung bestätigen. Es wird vermutet, daß aufgrund der starken Vernetzungswirkung des Heliums sowie deren gegenüber den anderen Plasmagasen wesentlich höheren Ionisationsenergie (He: 24,6 eV; O<sub>2</sub>: 11,2 eV; N<sub>2</sub>: 15,8 eV – siehe /53,57/) eine größere Radikalkonzentration geschaffen wird, welche auch eine Reaktion mit dem atmosphärischen Stickstoffs ermöglichen könnte. In der Literatur sind zu diesem Thema unterschiedliche Aussagen zu finden. NOWAK U.A. /52/ schließen eine Reaktion mit dem Luftstickstoff aus. CHARBONNIER U.A. /65/ finden geringe Mengen an Stickstoff in den Oberflächen von PTFE, welche mit Plasmen von Argon, Helium und Wasserstoff behandelt worden. Dagegen haben sie aber keinen Stickstoff bei anderen, dem Polypropylen ähnlicheren, Polymeren (z.B. PS, PC) festgestellt. Schließlich vermuten MATIENZO U.A. /262/, daß die Reaktion des Stickstoffs mit den Radikalen der modifizierten Oberfläche das Resultat einer „Dissoziation und chemischen Einlagerung“ sein könnte. Die Beurteilung der Benetzbarkeit erfolgt durch die Randwinkel- bzw. Oberflächenspannungsmessungen. Ebenso wie beim Stickstoffplasma wird eine mit der Behandlungszeit zunehmend höhere Benetzbarkeit festgestellt, wobei deren Anstieg mit der Zeit abnimmt. Parallel dazu sind AFM-Aufnahmen angefertigt worden. Während aus den 2-dimensionalen Profilen nur geringe Unterschiede zwischen den Modifizierungen mit 30 s Helium (*Bild A2f*) und 60 s Helium (*Bild A2g*) festzustellen sind, zeigen die 3-dimensionalen Profile eine wesentliche Veränderung der Oberflächen durch die längere Behandlung auf (*Bild 9.11*). Nach 60 s ist ein dichtes Netzwerk makroskopischer Ketten deutlich zu erkennen, welches die Oberfläche vollständig bedeckt. Aus der Literatur geht hervor, daß diese Ketten einen Durchmesser von ca. 100 nm haben /94,95/. Die Veränderung auf der Oberfläche geht mit einer Verkleinerung der Rauheit einher (*Bild 9.8*). Die mittlere Rauhtiefe  $R_z$  verringert sich von ca. 5 nm (nach 30 s) auf ca. 3,5 nm (nach 60 s). Diese Zahlenwerte sind allerdings nicht absolut zu sehen. Einerseits sind die hierbei untersuchten Folien nicht für die Prüfung der Haftung im Verbund verwendet worden. Andererseits ist die untersuchte Fläche auf der Probe mit 1,5 µm Länge sehr gering. Trotzdem können die Werte qualitativ beurteilt werden. Aus ihnen ist die Tendenz zur Einebnung der Oberfläche mit der Zeit beim Heliumplasma zu erkennen.

*Zusammenfassend* kann sowohl für das Plasmagas Stickstoff als auch Helium festgestellt werden, daß unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen der Plasmamodifizierung eine deutliche Verbesserung der Benetzbarkeit bis zu einer Behandlungszeit von 60 s eintritt. Der kontinuierliche Anstieg der Benetzung ist hauptsächlich auf die Vernetzungswirkung beider Gase zurückzuführen, wie auch aus den AFM-Analysen hervorgeht. Im weiteren

Verlauf der Modifizierung (bis 120 s) wird nur noch eine geringfügig höhere Benetzbarkeit bestimmt, weshalb bei der Entwicklung der Polypropylen-Kupfer-Verbunde das Hauptaugenmerk auf die Behandlungszeit 60 s für die Plasmagase Stickstoff und Helium gelegt wird. Anhand des aus den XPS-Analysen ermittelten Sauerstoffgehalts kann die Nachfolgereaktion der modifizierten Oberflächen an Luft bewiesen werden. Somit ist bei allen im Niederdruckplasma (ECR-Plasma) behandelten Probenoberflächen ein Sauerstoffanteil von > 10 % vorhanden.

### **GASKOMBINATIONEN:**

Neben den Einzelgasplasmen erfolgt mittels Randwinkelmessung auch die Untersuchung der zwei Gaskombinationen 60 s Helium / 10 s Sauerstoff und 60 s Helium / 60 s Stickstoff. Die Gase werden dabei nacheinander in die Plasmakammer eingelassen, wobei stets zuerst die Modifizierung mit dem Edelgas erfolgt. Die Ergebnisse der Randwinkel bzw. der Oberflächenspannungen fallen sehr unterschiedlich aus. Während beim Substrat N 02 keine, beim Substrat E 15 geringe Unterschiede bezüglich der Gaskombination auftraten, sind beim Material N 84 gravierende Differenzen zwischen den Werten ermittelt worden. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Messungen der Einzelgasplasmen werden diese Unterschiede den Herstellungs- und Meßungenauigkeiten zugeordnet. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde hinsichtlich der geringeren Benetzung bei den Materialien N 84 und E 15 auf die Gaskombination Helium / Stickstoff verzichtet.

Bei den AFM-Aufnahmen der Kombination Helium / Sauerstoff fällt auf, daß die Oberfläche bereits nach 10 s des reaktiven Plasmagases erste Anzeichen der Anätzung zeigt (*Bild A2e*). Ebenso ist eine wesentlich höhere Oberflächenrauheit ermittelt worden, wie der Vergleich mit den Einzelgasplasmen verdeutlicht (*Bild 9.8*). Die Schlußfolgerung ist, daß durch die vor der Sauerstoffmodifizierung statt gefundene Behandlung im Heliumplasma eine hohe Radikalkonzentration auf den Oberflächen geschaffen wird, welche eine schnellere Reaktion mit dem Sauerstoff ermöglicht.

Die bei dieser Gaskombination durchgeführten XPS-Analysen ergeben einen Sauerstoffgehalt in den Oberflächen von 15,5 %, welcher dem nach der reinen Sauerstoffplasmabehandlung entsprach. Der Stickstoffanteil ist mit 3,8 % bestimmt worden.

**Die Niederdruckplasmabehandlung führt durch die Erzeugung funktioneller Gruppen auf den Polypropylenoberflächen zur Verbesserung der Adhäsion der Substrate, wobei neben dem Plasmagas auch die Prozeßzeit der Plasmabehandlung als entscheidende Einflußgröße bestimmt wurde.**

### **10.3 HAFTVERMITTLERSCHICHTEN**

Zur Haftvermittlung zwischen den im Plasma modifizierten Polypropylensubstraten und der Kupferschicht wurden polymere Schichten aus Polythiophen (PT) bzw. Diaminocyclohexan (DACH) auf die Substrate abgeschieden. Während das leitfähige PT über einen chemischen Prozeß aufgetragen wurde, erfolgte die Beschichtung mit dem DACH durch die Plasmapolymerisation.



## POLYTHIOPHEN:

Aufgrund der gravierenden Unterschiede zwischen den Oberflächenspannungen des Polypropylens und des Kupfers wurde das Polythiophen zur Haftvermittlung gewählt, das wegen seiner hohen Stabilität bereits in vielen Bereichen zur Anwendung kommt (z.B. /202-204/). Polythiophen weist neben der polymeren Struktur eine in seinem leitfähigen Charakter begründete hohe Oberflächenspannung auf, und stellt somit eine gute Haftgrundlage gegenüber dem Kupfer dar. Der im Kap. 8.3.1 beschriebene DMS-E Prozeß wurde für jede Probe zweimal durchgeführt, um den für die galvanische Abscheidung des Kupfers notwendigen elektrischen Widerstand von  $< 100 \text{ k}\Omega$  zu unterschreiten.

Die aus den Randwinkelmessungen ermittelten Oberflächenspannungen beziehen sich auf Messungen, die nach wenigen Sekunden nach Aufbringen des Tropfens angefertigt wurden (*Tabelle A3*). Diese Messungen beziehen sich auf Nichtgleichgewichtsbedingungen, da es bereits einige Sekunden später zur vollständigen Benetzung auf den Substratoberflächen kam. Dies läßt den Schluß zu, daß die Oberflächenspannungen des Polythiophens über denen der Testflüssigkeit von  $\gamma_w = 72,80 \text{ mN/m}$  liegen. Die Verwendung anderer gängiger Testflüssigkeiten (z.B. Glycerol oder  $\alpha$ -Bromnaphthalin) ist aufgrund ihrer gegenüber dem bidestillierten Wasser niedrigeren Oberflächenspannungen nicht empfehlenswert /28/.

Die hohen Oberflächenspannungen spiegeln die sehr gute Benetzbarkeit und die niedrigen Oberflächenwiderstände den leitfähigen Charakter der Polythiophenschichten wider. Dadurch ist eine gute Haftung zwischen dem Polythiophen und Kupfer erreicht. Die haftvermittelnde Wirkung zum Substrat Polypropylen ist dagegen geringer, wie die Untersuchungen zur Abreißfestigkeit beweisen (Kap. 10.4.1).

## DIAMINOCYCLOHEXAN:

In einer früheren Arbeit zum Polymer-Metall-Verbund wurde zur Erzeugung einer polymeren Zwischenschicht zur Haftvermittlung die Plasmapolymersation mit Acrylsäure genutzt /3,4/. Bei dem dabei hergestellten Polypropylen-Acrylsäure-Kupfer-Verbund konnte eine maximale Abreißfestigkeit von  $3,1 \pm 0,3 \text{ MPa}$  ermittelt werden. In diesem Fall war das Substrat mit dem SiC-Schleifpapier der Körnung 500 geschliffen worden. Der Verzicht der mechanischen Vorbehandlung des Polypropylens führte zu einer Abreißfestigkeit von  $1,2 \pm 0,1 \text{ MPa}$ . Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auch in dieser Arbeit die Plasmapolymersation verwendet. Die Wahl fiel auf das 1,2-Diaminocyclohexan, welches bereits in Studien zur Biokompatibilität zur Anwendung kam /112/.

Die Ergebnisse aus den Randwinkel- bzw. Oberflächenspannungsmessungen sind mit denen nach den Plasmabehandlungen vergleichbar. Für die Oberflächenspannung ergeben sich Werte von *40 bis 44,5 mN/m* (*Tabelle A4*). Darin zeigt sich die hinsichtlich der Benetzbarkeit weitgehende Unabhängigkeit der Schichten von den Prozeßparametern der Plasmapolymersation (Leistung der HF-Quelle, Prozeßzeit). Dies deutet darauf hin, daß sich bereits bei der Verwendung einer niedrigen HF-Leistung (100 W) sowie einer kurzen Prozeßzeit (30 s) eine im makroskopischen Sinne geschlossene Schicht auf den Substratoberflächen gebildet hat. Diese Interpretation hängt mit der Tropfengeometrie des bidestillierten Wassers zusammen, welche mit einem mittleren Durchmesser von 5 mm stets ein relativ großes Gebiet bedecken. Bereits die Analysen mittels REM zeigen, daß die Prozeßzeit einen wesentlichen Einfluß auf die Schichtgeometrie hat (*Bilder 9.6*). Somit ist die Verwendung weitere Verfahren zur Charakterisierung der Plasmapolymerschichten erforderlich. Aufgrund der ähnlichen Oberflächenspannungen des DACHs und des im Plasma modifizierten Polypropylens, ist,

schlußfolgernd aus der Benetzungstheorie der Adhäsion, mit einer guten Benetzbarkeit zwischen dem Substrat und der Plasmapolymerschicht zu rechnen.

Die Analyse mittels AFM erfolgt an den plasmapolymersierten Proben, welche vorher einer Plasmabehandlung mit 10 s Sauerstoff unterzogen werden. Die Aufnahmen zeigen bereits nach der Prozeßzeit 60 s DACH (*Bild A2h*) eine gegenüber der Plasmabehandlung (*Bild A2b*) wesentlich veränderte Oberflächenmorphologie. Außerdem fällt die relativ hohe Rauheit auf (*Bild 9.13*), was auf die Ungleichmäßigkeit der Schichten hindeutete. Mit Erhöhung der Prozeßzeit der Plasmapolymersation auf 180 s verringert sich die Oberflächenrauheit, weshalb es neben dem Aufbau zu einer Einebnung der DACH-Schichten kommt.

Zur Bestimmung der nach der Plasmapolymersation auf den Oberflächen enthaltenen Funktionalitäten sind mittels XPS Übersichtsspektren aufgenommen und Elementanalysen durchgeführt worden. Die Parameter des Beschichtungsprozesses waren die HF-Leistung von 300 W und die Prozeßzeiten 60 s bzw. 180 s. Um den Einfluß der Modifizierung im Niederdruckplasma zu dokumentieren, erfolgten Behandlungen mit 10 s Sauerstoff sowie 60 s Stickstoff. In den Ergebnissen aus den Elementanalysen fällt der relativ hohe Sauerstoffanteil von 23 bis 25 % in den DACH-Schichten bei vorheriger Modifizierung im Sauerstoffplasma auf (*Tabelle 9.3*). Der Stickstoffanteil des eigentlich stickstofffunktionellen Plasmapolymers fällt mit ca. 3 % relativ gering aus. Der hohe Sauerstoffgehalt ist auf die starke Neigung des DACHs zur Oxidation an Luft zurückzuführen. In diesem Zusammenhang schreiben GÖLANDER U.A. /113/, daß durch diese Oxidation Hydroxyl- und Carbonylgruppen in die Oberfläche sowie in das Schichtmaterial eingebaut werden. Bezüglich der Prozeßdauer der Plasmapolymersation sind keine Unterschiede in den Elementgehalten festgestellt worden. Somit ist der Anteil der funktionellen Gruppen auf den DACH-Schichten unabhängig von der Prozeßzeit der Plasmapolymersation bzw. der Schichtdicke des Plasmapolymersats.

Die Elementanalysen der DACH-Schichten bei vorheriger Modifizierung im Stickstoffplasma ergeben mit 13,7 % wesentlich geringere Sauerstoffanteile im Vergleich zu den vorab im Sauerstoffplasma behandelten Proben. Dem gegenüber ist mit 7,6 % allerdings ein höherer Stickstoffgehalt ermittelt worden.

Die Unterschiede in den Elementgehalten, in Abhängigkeit von der Plasmabehandlung, können nicht genau aufgeklärt werden. Eine mögliche Erklärung kann in den Unterschieden der DACH-Schichtdicken gefunden werden (siehe REM-Aufnahmen in *Bild 9.6* und AFM-Analysen in den *Bildern 9.12* und *9.13*). Es wird angenommen, daß in Teilbereichen die DACH-Schicht dünner war als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bei der XPS-Analyse (4 bis 6 nm). Somit wird nicht nur das Plasmapolymers sondern teilweise auch die plasmamodifizierte Substratoberfläche analysiert. Allerdings kann diese Vermutung nicht bewiesen werden, da die genaue Bestimmung der DACH-Schichtdicke nicht möglich war.

Einer weiteren Vermutung liegt die hohe Reaktivität des Diaminocyclohexans zugrunde. Es wird angenommen, daß während der Plasmapolymersation Teile der durch die Behandlung im Niederdruckplasma erzeugten Funktionalitäten auf den Substratoberflächen in die DACH-Schicht eingebaut werden. Dies könnte die für den Verbund PP-DACH-Cu ermittelten hohen Abreißfestigkeiten begründen, welche im Gegensatz zum PP-PT-Cu-Verbund auch ohne die mechanische Vorbehandlung erreicht wurden (siehe Kap. 10.4.2).

**Durch die Verwendung der polymeren Zwischenschichten aus Polythiophen bzw. Diaminocyclohexan wird eine gute bis sehr gute Haftvermittlung zwischen dem Polypropylen und dem Kupfer erreicht.**

## 10.4 DER POLYPROPYLEN-KUPFER-VERBUND

Am Beispiel des Systems Polypropylen-Kupfer wurde das Adhäsionsverhalten als Funktion der Grenzflächeneigenschaften im Polymer-Metall-Verbund untersucht. Unter Berücksichtigung der durchgeführten Modifizierungen erfolgte dabei die Charakterisierung der Substratmaterialien mittels Randwinkelmessung, REM, AFM und XPS, deren Ergebnisse in den vorherigen Diskussionpunkten beurteilt wurden.

Zur Untersuchung der Haftfestigkeit im Verbund fiel die Wahl auf den Abreißversuch. Aus der erhaltenen Abreißfestigkeit erfolgt eine Beurteilung der durchgeführten Modifizierungen der Polypropylensubstrate hinsichtlich ihres Einflusses auf die Haftung der Kupferschichten. Des Weiteren wird untersucht, inwieweit Korrelationen zwischen den vorab durchgeführten oberflächensensitiven Analysen und der Haftfestigkeit im Verbund bestehen.

Die erste Versuchsreihe beinhaltet den reinen Polypropylen-Kupfer-Verbund (ohne polymere Zwischenschicht). Die variierenden Größen, die Einfluß auf die Adhäsion bzw. Festigkeit im Verbund ausübten, sind hierbei das Substratmaterial, die mechanische Vorbehandlung sowie die Modifizierung im Niederdruckplasma. Bei diesem Verbund erfolgt das Aufbringen der Kupferschicht ausschließlich durch den Bedampfungsprozeß.

Die Schwachstelle des Verbundes stellt die Grenzfläche PP / Cu dar, d.h. der Bruch erfolgte stets zwischen dem Polypropylen und dem Kupfer. Es liegt ein reiner Adhäsionsbruch vor, da nach dem Abreißen kein Kupfer auf dem Polypropylen nachgewiesen wurde. Die Haftung der Kupferschichten fiel sehr gering aus. Die ermittelten Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  lagen in einem Bereich  $\leq 0,8 \text{ MPa}$ , und somit innerhalb der Meßgenauigkeit der Prüfmaschine. Diese niedrigen Werte ermöglichen es nicht, die Einflüsse der durchgeführten Modifizierungen auf das Adhäsionsverhalten der Polypropylensubstrate zu charakterisieren.

*Zusammenfassend* kann festgehalten werden, daß die durch die mechanische Aufrauung erzeugte größere spezifische Oberfläche und die durch die Niederdruckplasmabehandlung erhaltene bessere Benetzbarkeit der Polypropylensubstrate nicht ausreicht, um eine hohe Festigkeit (in diesem Fall Abreißfestigkeit) der Kupferschichten zu erhalten. Aus diesem Grund sind polymere Zwischenschichten zur Haftvermittlung eingesetzt worden.

### 10.4.1 VERBUND POLYPROPYLEN-POLYTHIOPHEN-KUPFER

Das bereits von DAYSS /3/ zur Herstellung eines Polypropylen-Polythiophen-Kupfer-Verbundes (PP-PT-Cu-Verbund) verwendete Polythiophen stellt ein geeignetes Polymer zur Haftvermittlung dar. Ein Vorteil des Polythiophens liegt in seinem leitfähigen Charakter, der die direkte Abscheidung einer galvanischen Kupferschicht auf dem Substrat ermöglicht. Neben dem galvanischen Prozeß wurde für diesen Verbund das Vakuumbedampfen zum Verkupfern der Substrate gewählt. Aus den ermittelten Abreißfestigkeiten geht hervor, daß sowohl die mechanische Vorbehandlung als auch die Modifizierung im Niederdruckplasma einen starken Einfluß auf die Festigkeiten im Verbund ausüben (*Tabelle A6* und *A7*). Ebenfalls variieren die Werte bezogen auf das verwendete Substrat (bei gleicher Vorbehandlung). Dem gegenüber zeigen sich die Abreißfestigkeiten weitgehend unabhängig vom Metallisierungsverfahren. Die Vielzahl der Variationen in den durchgeführten Modifizierungen erfordert eine genaue Betrachtung bezüglich ihres Einflusses auf die Festigkeit im Verbund.

In Kap. 10.1 wurde bereits auf die unterschiedliche Benetzbarkeit der verwendeten Substrate mit dem Polythiophen eingegangen. Bezüglich der ermittelten Abreißfestigkeiten besteht eine gute Korrelation zwischen der Benetzbarkeit und der Festigkeit. In beiden Fällen sind die niedrigsten Werte beim Substrat N 02 festgestellt worden. Die Verbunde mit den Materialien N 84 und E 15 ermöglichen eine um ca. 20 bis 30 % höhere Abreißfestigkeiten. Ein Unterschied in den Festigkeiten bei diesen beiden Polypropylensubstraten konnte allerdings nicht festgestellt werden. Aus diesen Ergebnissen ist die Schlußfolgerung gezogen worden, daß die gegenüber dem Substrat N 02 höheren Oberflächenspannungen der Materialien N 84 und E 15 eine bessere Benetzung mit dem Polythiophen und somit eine stärkere Haftung im Verbund ermöglichen.

Als eine sehr wichtige Einflußgröße auf die Festigkeit im PP-PT-Cu-Verbund stellt sich die mechanische Vorbehandlung der Substrate heraus. Beim Verzicht auf diese Modifizierung sind die ermittelten Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  unabhängig von der Plasmabehandlung mit Werten von  $\leq 0,5 \text{ MPa}$  sehr niedrig. Als ein wichtiger Grund für die schlechte Haftung dürfte die hohe Welligkeit der ungeschliffenen Proben im Bereich von 4 bis 7  $\mu\text{m}$  anzusehen sein. Die großen Differenzen dieser Werte spiegeln außerdem den Nachteil der Fertigung der Substrate als gepreßte Platte wider, obwohl die Proben in dieser Form schnell und einfach herzustellen sind.

Der Einfluß der mechanischen Vorbehandlung wird in der Steigerung der Festigkeit durch das Aufrauen der Substrate deutlich. Die Proben wurden mit einem SiC-Schleifpapier der Körnungen 500 (mittlere Korngröße 30  $\mu\text{m}$ ) und 220 (mittlere Korngröße 65  $\mu\text{m}$ ) geschliffen. Dadurch erhöhen sich die mittleren Rauhtiefen  $R_z$  von 2,2 bis 2,8  $\mu\text{m}$  für das ungeschliffene Material auf 5,1 bis 5,5  $\mu\text{m}$  (Körnung 500) bzw. 12,2 bis 14,4  $\mu\text{m}$  (Körnung 220). Dem gegenüber steht die deutliche Verringerung der Welligkeit auf durchschnittlich 1,1  $\mu\text{m}$  bzw. 2,2  $\mu\text{m}$ . Die höhere Rauheit bedeutet eine größere spezifische Oberfläche bzw. eine größere Kontaktfläche, welche einen höheren Einfluß auf die chemischen und physikalischen Prozesse der nachfolgenden Modifizierungen haben. Aus der Literatur geht außerdem hervor, daß die Oberflächenaufrauung die bezüglich der Haftung negativen schwachen Grenzschichten entfernt [13]. Somit bedeuten die größere Oberflächenrauheit auch höhere Abreißfestigkeiten. Dementsprechend erhöht sich die Festigkeit im Verbund PP-PT-Cu auf 0,5 bis 1,6  $\text{MPa}$  (Körnung 500) und 1,1 bis 3,0  $\text{MPa}$  (Körnung 220). Die großen Differenzen in den Werten bei gleicher mechanischer Vorbehandlung sind neben dem Substratmaterial auf die Plasmamodifizierung zurückzuführen.

Insgesamt wird festgehalten, daß für die in dieser Arbeit angefertigten PP-PT-Cu-Verbunde die mechanische Aufrauung ein notwendiges Kriterium für eine gute Haftung darstellt. Dabei ist im Rahmen der durchgeführten mechanischen Vorbehandlung eine eindeutige Korrelation zwischen dem Schleifen der Substrate und der Abreißfestigkeit festzustellen: je höher die Oberflächenrauheit desto stärker die Haftung im Verbund.

Neben dem Einfluß des Substratmaterials und der mechanischen Vorbehandlung geht aus den Abreißfestigkeiten in den Tabellen A6 und A7 auch der deutliche Einfluß der Plasmamodifizierung auf die Haftung im PP-PT-Cu-Verbund hervor. Die höchsten Werte sind mit max. 3,0  $\text{MPa}$  nach der Modifizierung 10 s Sauerstoff- sowie 60 s Helium- / 10 s Sauerstoffplasma ermittelt worden. Die anderen Plasmamodifizierungen führen zu niedrigeren Festigkeiten.

Der Vergleich der unterschiedlichen Sauerstoffbehandlungen bestätigt die im Zusammenhang mit der Charakterisierung der modifizierten Polypropylenoberflächen in Kap. 10.2 sowie in der Literatur getroffenen Aussagen zum Einfluß dieses Plasmagases auf die adhäsiven Eigenschaften des Polymers. Die nach der längeren Prozeßzeit (60 s) erfolgte Überbehandlung mit Sauerstoff führt also nicht nur zur Zerstörung oberflächennaher Bereiche sowie der

Verschlechterung der Benetzbarkeit, sondern auch zu einer deutlichen Verringerung der Haftfestigkeit im Verbund. Die ermittelten Abreißfestigkeiten nach der Plasmamodifizierung 60 s sind durchschnittlich 40 % niedriger, als die Festigkeiten nach der Behandlung mit 10 s Sauerstoff. Somit besteht für das Plasmagas Sauerstoff ein direkter Bezug zwischen der Benetzbarkeit der modifizierten Polypropylenoberfläche und der Festigkeit im Verbund, d.h. niedrigere Oberflächenspannungen bedeuten auch geringere Abreißfestigkeiten.

Diese Aussage kann aber beim Vergleich der verschiedenen Plasmabehandlungen untereinander nicht bestätigt werden. Aufgrund der fast identischen Oberflächenspannungen nach den Modifizierungen 10 s Sauerstoff- und 60 s Stickstoffplasma hätte man mit einer ähnlichen Haftung im Verbund rechnen können. Allerdings sind durchschnittlich 20 bis 30 % niedrigere Abreißfestigkeiten bei den stickstoff- gegenüber den sauerstoffmodifizierten Verbunden festgestellt worden. Die erhaltenen Abreißfestigkeiten nach dem Stickstoffplasma sind außerdem nur unwesentlich höher als nach den Behandlung 60 s Sauerstoff bzw. 60 s Helium. Während die Ursache der geringeren Haftung nach der Modifizierung 60 s Sauerstoffplasma möglicherweise in der Überbehandlung der Substrate mit Sauerstoff liegt, kann dieser Umstand für die niedrigere Haftung des Verbundes nach den Behandlungen im Stickstoff- bzw. Heliumplasma gegenüber 10 s Sauerstoffplasma nicht zurate gezogen werden, wie dies auch die AFM-Untersuchungen belegen. Eine mögliche Klärung dieses Sachverhaltes können die XPS-Analysen liefern. Alle Proben haben unabhängig vom verwendeten Plasmagas einen Sauerstoffgehalt  $> 10\%$  in der Oberfläche. Dem gegenüber variiert der Stickstoffanteil von  $\approx 1\%$  (nach Sauerstoffplasma) bis  $> 10\%$  (nach Stickstoff- und Heliumplasma). Höhere Abreißfestigkeiten sind dort ermittelt worden, wo der Stickstoffanteil in den Polypropylenoberflächen niedrig ist. Dies läßt die Vermutung zu, daß eine bessere Wechselwirkung des Polythiophens zu den sauerstofffunktionellen als zu den stickstofffunktionellen Gruppen besteht.

Ein wichtiger Aspekt zur Beurteilung der adhäsiven Eigenschaften des Verbundes ist die Analyse der nach den Abreißversuchen entstandenen Bruchbilder. Der Bruch erfolgt dabei stets an der schwächsten Stelle. Beim PP-PT-Cu-Verbund ist dies in allen durchgeführten Versuchen die Grenzfläche PP / PT gewesen. Des weiteren ist in allen Fällen ein reiner Adhäsionsbruch beobachtet worden, da nach dem Bruch weder Polythiophen noch Kupfer auf den Polypropylenoberflächen mehr nachgewiesen werden konnte. Zur Erklärung der Haftung zwischen PP und PT ist die Adsorptionstheorie zu nennen (siehe Kap. 2.2.4). Eine wichtige Größe dieses Modells stellt die Oberflächenspannung dar. Dabei sind für eine gute Benetzung bzw. Haftung zwischen den Kontaktpartnern nicht nur hohe sondern auch ähnliche Oberflächenspannungen von Bedeutung. Aufgrund der Unterschiede in den Werten zwischen dem modifizierten Polypropylen ( $44 - 55 \text{ mN/m}$ ) und dem Polythiophen ( $> 72 \text{ mN/m}$ ) wird davon ausgegangen, daß zwischen den beiden Polymeren ausschließlich physikalische Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken- bzw. Van der Waals Bindungen) bestehen. Eine chemische Bindung kann ausgeschlossen werden. Bestärkt wird dieser Umstand dadurch, daß die Leitfähigkeit des Polythiophens nicht nur die Polarität sondern auch den polymere Charakter verändert, und somit ein stärkerer Bezug zum Metall (Kupfer) als zum Polymer (Polypropylen) besteht. Für die Haftung zwischen PT und Cu kann das Adsorptions- oder auch thermodynamische Modell nur bedingt verwendet werden, da die Oberflächenspannungen beider Kontaktpartner sehr große Unterschiede aufweisen ( $\gamma_{PT} > 72 \text{ mN/m}$ ;  $\gamma_{Cu} \approx 1650 \text{ mN/m}$ ). Dem gegenüber wird bereits in der Literatur auf die chemische Bindung zwischen dem Schwefelatom des Polythiophens und Kupfer hingewiesen [263]. Somit dürfte in diesem Fall die Oberflächenspannung allein nicht entscheidend für die gute Haftung sein.

*Zusammenfassend* kann festgehalten werden, daß die Verwendung der polymeren Zwischenschicht aus Polythiophen als Haftvermittler zu höheren Festigkeiten im PP-PT-Cu-Verbund gegenüber dem Verbund PP-Cu führt. Die maximalen Abreißfestigkeiten liegen bei 2,2 MPa (Material N 02) bzw. 3,0 MPa (Material N 84 und E 15). In diesen Werten wird der positive Einfluß der Modifizierungen der Substrate N 84 und E 15 auf die Haftung im Verbund PP-PT-Cu gegenüber dem Substrat N 02 deutlich.

Für die Vorbehandlung der Probenmaterialien stellen sowohl das Aufrauen der Substrate als auch die Niederdruckplasmabehandlung notwendige aber keine hinreichenden Bedingungen für eine gute Haftung dar. Hinsichtlich der durchgeführten mechanischen Vorbehandlung besteht eine direkte Korrelation zur Haftung im Verbund: je größer die Oberflächenrauheit desto höher die Festigkeit. Bezüglich der Niederdruckplasmabehandlung stellt sich Sauerstoff als das effektivste Plasmagas heraus. Die höchsten Abreißfestigkeiten sind nach den Modifizierungen mit 10 s Sauerstoff und der Gaskombination 60 s Helium / 10 s Sauerstoff erzielt worden. Eine längere Sauerstoffbehandlung (60 s) und auch die Modifizierung mit Stickstoff und Helium führen zu einer niedrigeren Festigkeit. Für den Sauerstoff bestätigen sich darin die in der Literatur und den durchgeführten Oberflächenanalysen gewonnenen Erkenntnisse zum negativen Einfluß der Überbehandlung auf die adhäsiven Eigenschaften des Polymersubstrats. Für dieses Plasmagas ist im Hinblick auf die Prozeßzeit der Plasmabehandlung folgende Korrelation gefunden worden: eine kurze Behandlungszeit (10 s) führt zu einer besseren Benetzung, zu einer gleichmäßigen Oberflächenmorphologie und zu einer höheren Festigkeit im Verbund. Dem gegenüber führt eine lange Behandlungszeit (60 s) zu einer schlechteren Benetzung, einer ungleichmäßigen Oberflächenmorphologie und dadurch zu einer niedrigeren Festigkeit im Verbund.

Der Vergleich der verschiedenen Plasmagase untereinander, hinsichtlich einer Korrelation zwischen Benetzung und Haftung, fällt hingegen schwieriger aus. So sind ähnliche Oberflächenspannungen nach der Behandlung 10 s Sauerstoff und 60 s Stickstoff ermittelt worden, die Abreißfestigkeiten der im Stickstoffplasma behandelten Verbunde sind gegenüber den sauerstoffmodifizierten teilweise deutlich niedriger. Beim Stickstoff- wie auch beim Heliumplasma wird vermutet, daß der gegenüber der Sauerstoffmodifizierung wesentlich höhere Stickstoffgehalt in den Probenoberflächen eine Ursache für die schlechtere Benetzung zwischen Polypropylen und Polythiophen und somit der niedrigen Festigkeiten im Verbund ist. Bestärkt wird diese Vermutung darin, daß in dem Verfahren zur Polythiophenbeschichtung die Oxidation des Substrats (mit  $\text{MnO}_2$ ) die Grundlage zur Beschichtung mit dem Thiophenmonomer darstellt. Es wird angenommen, daß die nach der Plasmamodifizierung in den Oberflächen vorhandenen sauerstofffunktionellen Gruppen diesen Prozeß fördern, die stickstofffunktionellen Gruppen hingegen behindern.

**In Abhängigkeit vom Substrat, der mechanischen Vorbehandlung und der Plasmamodifizierung sind beim Verbund Polypropylen-Polythiophen-Kupfer Festigkeiten von bis zu 3,0 MPa ermittelt worden. Sowohl das Aufrauen der Substrate als auch die Plasmabehandlung stellen hierbei notwendige aber keine hinreichende Modifikationen für eine gute Haftung im Verbund dar.**

### 10.4.2 VERBUND POLYPROPYLEN-DIAMINOCYCLOHEXAN-KUPFER

Obwohl beim Verbund PP-PT-Cu bereits eine Abreißfestigkeit von max.  $3,0\text{ MPa}$  erzielt wurde, sind diese Ergebnisse nur bedingt zufriedenstellend, da für das Erlangen der hohen Festigkeit die mechanische Vorbehandlung der Polypropylensubstrate unumgänglich ist. Aus diesem Grund wurde ein zweiter Verbund mit einer Plasmapolymerschicht zur Haftvermittlung hergestellt. Die Plasmapolymersation stellt eine gute Alternative zum leitfähigen Polymer dar, wie dies bereits DAYSS /3,4/ am Beispiel der Acrylsäure dargelegt. In der vorliegenden Arbeit wurden hydrophile Plasmapolymerschichten aus 1,2-Diaminocyclohexan (DACH) erzeugt. Aus den Randwinkelmessungen geht hervor, daß die Benetzbarkeit dieser Schichten mit denen der Niederdruckplasmabehandlungen vergleichbar ist.

Die ermittelten Abreißfestigkeiten sind in Abhängigkeit vom Substrat, der mechanischen Vorbehandlung, der Modifizierung im Niederdruckplasma sowie der Parameter der Plasmapolymersation in den *Tabellen A8 bis A10* aufgeführt. In diesen Werten spiegelt sich vor allem die Bedeutung der Plasmapolymersation für die Haftfestigkeit im Verbund Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer (PP-DACH-Cu) wider. Durch die Wahl geeigneter Parameter (hohe eingekoppelte HF-Leistung, lange Prozeßzeit) sind Abreißfestigkeiten von  $> 4,0\text{ MPa}$  erzielt worden, wobei auf die mechanische Vorbehandlung der Substrate verzichtet werden konnte.

Hinsichtlich der mechanischen Vorbehandlung ergibt sich beim Verbund PP-DACH-Cu die gleiche Korrelation, welche für den PP-PT-Cu-Verbund ermittelt wurde (steigende Haftung mit zunehmender Oberflächenrauheit).

Dagegen fällt der Einfluß des Substratmaterials wesentlich geringer aus. Teilweise ist sogar kein Einfluß festzustellen. Bezogen auf die Mittelwerte der Abreißfestigkeiten ist aber auch bei diesem Verbund die niedrigste Haftung für das Substrat N 02 ermittelt worden. Der im Vergleich zum PP-PT-Cu-Verbund geringe Einfluß des Substrats auf die Haftung ist vermutlich auf die geringen Unterschiede in der Benetzbarkeit der plasmamodifizierten Polypropylenoberflächen und des DACHs zurückzuführen. Die ähnlichen Oberflächenspannungen bedeuten eine gegenüber dem PT bessere Benetzung des DACHs auf dem Polypropylen.

Neben der mechanischen Vorbehandlung und dem Substratmaterial stellen vor allem Niederdruckplasmabehandlung und die Plasmapolymersation Einflußgrößen im Hinblick auf die Haftfestigkeit im PP-DACH-Cu-Verbund dar. Nachfolgend werden beide Größen ausführlich betrachtet.

Aufgrund der beim PP-PT-Cu-Verbund gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses der Modifizierung im Niederdruckplasma auf die adhäsiven Eigenschaften der Polypropylensubstrate wurde auf einen Großteil der Behandlungen verzichtet. Zur Auswertung kommen nur die Plasmabehandlungen 10 s Sauerstoff, 60 s Stickstoff und die Gaskombination 60 s Helium / 10 s Sauerstoff. Beim PP-DACH-Cu-Verbund besteht allerdings der Unterschied, daß das Aufbringen der polymeren Zwischenschicht direkt nach der Plasmabehandlung erfolgt, d.h. die plasmamodifizierten Proben sind der Atmosphäre nicht ausgesetzt. Die durchgeführten ex-situ XPS-Analysen der Plasmamodifizierung können somit nicht zur Interpretation der Funktionalitäten auf den Substratoberflächen genutzt werden. Es kann aber angenommen werden, daß die Behandlung im Stickstoffplasma hauptsächlich nur zum Einbau stickstofffunktioneller Gruppen und die Behandlung im Heliumplasma zu keinem Einbau funktioneller Gruppen führt, wie dies aus in-situ XPS-Untersuchungen in der Literatur hervorgeht /81/. Somit führt die verwendete Gaskombination Helium / Sauerstoff sowie die reine Sauerstoffbehandlung nur zum Einbau sauerstofffunktioneller Gruppen in die Probenoberflächen.

Die höchste Abreißfestigkeit ist beim Verbund PP-DACH-Cu nach der Plasmamodifizierung 10 s Sauerstoff erzielt worden. Das bedeutet, daß für das verwendete Polymer Polypropylen unabhängig von der Art der polymeren Zwischenschicht Sauerstoff das effektivste Plasmagas zur Verbesserung der Adhäsion darstellt.

Dem gegenüber fällt die Festigkeit nach der Plasmamodifizierung mit der Gaskombination Helium / Sauerstoff geringer aus. Wie bereits angesprochen, verblieben die Proben zwischen der Plasmabehandlung und der Plasmapolymersation im Vakuum. Es wird davon ausgegangen, daß die geringere Festigkeit nach der Behandlung mit der Gaskombination im Vergleich zur reinen Sauerstoffmodifizierung auf das Heliumplasma zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung liefern die AFM-Untersuchungen. Diese zeigen eine rauhere Substratoberfläche nach der Modifizierung mit der Gaskombination (*Bild 9.8*). Es wird vermutet, daß die geringere Haftung im Verbund auf die, im Gegensatz zur reinen Sauerstoffbehandlung, bereits beginnende Ausbildung niedermolekularer Substanzen auf den Substratoberflächen zurückzuführen ist (siehe dazu auch Kap. 10.2, Abschnitt „Gaskombinationen“).

Mit den zur Verfügung stehenden Verfahren war eine genaue Analyse für die Ursachen der durch die unterschiedlichen Plasmabehandlungen hervorgerufenen Differenzen in der Abreißfestigkeit im Verbund PP-DACH-Cu nicht möglich. Deshalb kann auch der Grund für die gegenüber dem Sauerstoffplasma etwas geringere Haftung der im Stickstoffplasma modifizierten Substrate nur vermutet werden. Aufgrund der von GÖLANDER U.A. /113/ erwähnten hohen Affinität des DACHs zum Sauerstoff wird davon ausgegangen, daß stärkere Wechselwirkungen des Plasmapolymersats mit den sauerstoff- als mit den stickstofffunktionellen Gruppen bestehen.

Zwischen der Abreißfestigkeit und den Parametern der Plasmapolymersation besteht eine eindeutige Korrelation. Je höher die eingekoppelte HF-Leistung und je höher die Prozeßzeit, desto stärker ist auch die Haftung im Verbund.

Die Verwendung einer HF-Leistung von 100 W und einer Prozeßzeit von 60 s führt nur zu einer vergleichsweise geringen Haftung im Verbund. Während der Verzicht auf die mechanische Vorbehandlung der Polypropylensubstrate keinen auswertbaren Ergebnisse liefert, ist durch das Schleifen der Substrate (Körnung 220) eine Abreißfestigkeit von max.  $2,7 \text{ MPa}$  (abhängig vom Substratmaterial und der Plasmabehandlung) erhalten worden.

Eine deutliche Steigerung der Festigkeit im Verbund ist mit der Erhöhung der HF-Leistung auf 300 W verbunden. Dadurch wird es möglich, auch wellige, nicht mechanisch vorbehandelte Polypropylensubstrate haftfest mit dem Kupfer zu beschichten. In Abhängigkeit vom Substrat und der Plasmabehandlung ist bei einer Prozeßzeit der Plasmapolymersation von 60 s eine Abreißfestigkeit von max.  $2,2 \text{ MPa}$  erhalten worden. Diese Werte können durch die mechanische Vorbehandlung auf  $4 \text{ MPa}$  (Schleifen mit Körnung 220) gesteigert werden. Die höhere HF-Leistung ermöglicht eine größere Fragmentierung des Plasmapolymers, was eine stärkere Anbindung an die modifizierte Polymeroberfläche bedeutet.

Neben der Leistung der Plasmaquelle beeinflusst auch die Prozeßzeit die Haftung. Durch die Verlängerung der Plasmapolymersation auf 180 s (HF-Leistung 300 W) erhöht sich die Festigkeit in den nicht mechanisch vorbehandelten Verbunden auf max.  $4,2 \text{ MPa}$ . Die längere Prozeßzeit ermöglicht die Herstellung einer deutlich dickeren DACH-Schicht (*Bild 9.6*). Außerdem kann davon ausgegangen werden, daß lange Prozeßzeiten mehr und mehr die Homogenität der Schicht sichern, und dadurch den Anteil an Fehlstellen verringern. Eine homogenere Schicht bedeutet in diesem Fall eine bessere Anbindung an das Substrat und somit eine höhere Haftung im Verbund. Diese hohen Werte der Festigkeit stellen eine deutliche Steigerung gegenüber den Ergebnissen von DAYSS /3/ dar, wo die Acrylsäure als Plasmapolymerschicht zur Haftvermittlung verwendet wurde. Der Vergleich der unterschiedlichen Prozesse zur Erzeugung der polymeren Zwischenschicht legen den Schluß nahe, daß



die stärkere Anbindung des DACH an die Polypropylenoberfläche neben den zwischenmolekularen Kräften durch chemische Bindungen gesichert wird.

Die Analysen der Bruchbilder nach den Abreißversuchen führen zu ähnlichen Ergebnissen wie beim Verbund PP-PT-Cu (siehe Kap. 10.4.1). Auch für den Verbund PP-DACH-Cu ist die Haftung zwischen der polymeren Zwischenschicht und dem Kupfer höher als zwischen dem Polypropylen und Diaminocyclohexan. Die gute Benetzung zwischen diesen beiden Kontaktpartnern wird in dem hohen Sauerstoffanteil der DACH-Schicht ( $\approx 24\%$ ) und die dadurch möglichen chemischen Bindungen der Form C-O-Cu vermutet. Ein Beweis für diese Bindung konnte allerdings nicht erbracht werden. Des Weiteren dürfte eine gute Anbindung des Kupfers auch durch die Aminogruppen des DACHs gewährleistet sein.

Der wesentlichste Unterschied im Bruchverhalten des Verbundes PP-DACH-Cu gegenüber PP-PT-Cu besteht darin, daß der Bruch nicht ausschließlich in der Grenzfläche PP / DACH auftritt. Diese Grenzfläche stellt nur für den Fall einer niedrigen HF-Leistung zur Plasmapolymerisation (100 W) die Schwachstelle im Verbund dar. Hierbei liegt ein reiner Adhäsionsbruch vor. Für die Verbunde, bei denen die höhere HF-Leistung zum Aufbringen der Haftvermittlerschicht Verwendung fand, wird von einer Kombination aus Adhäsions- und Kohäsionsbruch ausgegangen, da der Bruch sowohl in der Grenzfläche PP / DACH als auch in der polymeren Zwischenschicht auftrat. Allerdings ist der Anteil des Kohäsionsbruches wesentlich geringer, da prozentual betrachtet in 80–90 % der Fälle der Bruch in der Grenzfläche PP / DACH beobachtet wurde. Trotzdem läßt dieser Umstand und auch die hohe Festigkeit im PP-DACH-Cu-Verbund vermuten, daß zwischen Polypropylen und Diaminocyclohexan nicht nur physikalische sondern auch chemische Wechselwirkungen bestehen.

*Zusammenfassend* kann folgendes festgehalten werden: Die Verwendung der Plasmapolymer-schicht aus Diaminocyclohexan zur Haftvermittlung führt zu einer hohen Festigkeit im Polypropylen-Kupfer-Verbund. Ein wichtiger Aspekt ist hierbei, daß im Gegensatz zum PP-PT-Cu-Verbund auf die mechanische Vorbehandlung der Substrate verzichtet werden kann. Des Weiteren ist durch die gezielte Oberflächenmodifizierung des Polypropylens die Schwachstelle der Verbunde (die Grenzfläche PP / polymere Zwischenschicht) zumindest teilweise beseitigt worden. Die Festigkeit im PP-DACH-Cu-Verbund ist hauptsächlich von den Parametern der Plasmapolymerisation abhängig, wobei die Abreißfestigkeit mit höherer HF-Leistung und längerer Prozeßzeit zunimmt. Neben der Plasmapolymerisation beeinflusst auch die Plasmamodifizierung die Festigkeit. Die höchsten Werte sind durch die Behandlung mit 10 s Sauerstoff erzielt worden.

**Die Haftung im Verbund Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer wird hauptsächlich durch die Parameter der Plasmapolymerisation beeinflusst. Die durchgeführten Modifikationen ermöglichen Abreißfestigkeiten von bis zu 4,2 MPa. Im Gegensatz zum Verbund PP-PT-Cu stellt die mechanische Vorbehandlung des Polypropylens keinen notwendigen Faktor für eine gute Haftung im Verbund dar.**

## 11 ZUSAMMENFASSUNG

Das zunehmende Interesse am Einsatz von Polymer-Metall-Verbunden sowie die Diskussion der Wechselwirkungen zwischen den Kontaktpartnern bei der Verwendung des Polypropylens als Matrixmaterial führte zur Aufgabenstellung dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang wird der Beitrag der Vorbehandlungen und Metallisierungsverfahren dargelegt und diskutiert. Die Analyse der Grenzflächen bildet hierbei einen bedeutenden Aspekt der Untersuchungen.

Zur Herstellung der Polymer-Metall-Verbunden sind drei verschiedene Polypropylensubstrate als Matrixmaterial verwendet worden. Der Einfluß der unterschiedlichen Modifizierungen, wie der Einsatz von Zusatzstoffen (Material N 84) sowie die Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid (Material E 15) wirken sich positiv auf die Haftung aus. Dies wird jedoch hauptsächlich beim PP-PT-Cu-Verbund deutlich, wohingegen dieser Einfluß beim PP-DACH-Cu-Verbund geringer ausfällt.

Insgesamt wird festgestellt, daß Modifizierungen der Matrixmaterialien eine Verbesserung für die Verbundfestigkeit darstellen können. In den Überlegungen zur Herstellung eines Polymer-Metall-Verbundes hoher Festigkeit sollte diese Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

Die *mechanische Vorbehandlung* der Substrate stellt eine der verwendeten Vorbehandlungsmethoden dar. Das in dieser Arbeit verwendete SiC-Schleifpapier der Körnungen 500 und 220 führt zu einer vergrößerten spezifischen, chemisch reaktiven Oberfläche. Zwischen der Oberflächenrauheit und der Festigkeit im Verbund ist eine direkte Korrelation festgestellt worden. Je höher die Rauheit, desto größer die Verbundfestigkeit. Die mechanische Vorbehandlung reicht allerdings allein nicht aus, um eine ausreichend hohe Haftung zu erhalten. Deshalb sind weitere Vorbehandlungen betrachtet worden. Das mechanische Adhäsionsmodell ist zumindest im Falle des Polypropylen-Kupfer-Verbundes nicht geeignet, um eine optimale Festigkeit und qualitativ hochwertige Schichten zu sichern.

Ein Hauptaugenmerk in der Probenpräparation wurde auf die *Niederdruckplasmabehandlung* gelegt. Die Plasmagase Sauerstoff, Stickstoff und Helium wurden verwendet, wobei die besten Ergebnisse hinsichtlich der Festigkeit im Verbund mit dem Sauerstoff erzielt worden. Dieses reaktive Gas ermöglicht während des Plasmaprozesses den Einbau sauerstofffunktioneller Gruppen in die Substratoberfläche. Mittels XPS ist hierbei ermittelt worden, daß diese Sauerstofffunktionalitäten hauptsächlich die (C-O)-Bindungen (Hydroxyl- bzw. Ethergruppen) beinhalten. Es muß hier angemerkt werden, daß der Einfluß der Plasmabehandlung auf die Festigkeit im Verbund erst durch die Verwendung einer polymeren Zwischenschicht deutlich wird, da die beim reinen Polypropylen-Kupfer-Verbund erzielte Abreißfestigkeit mit  $\leq 0,8$  MPa sehr niedrig ausfällt. Allerdings stellt sich die Niederdruckplasmabehandlung als ein notwendiges Vorbehandlungsverfahren zum Erzielen einer ausreichend guten Anbindung der polymeren Zwischenschicht auf dem Polypropylen dar.

Für das Plasmagas Sauerstoff ist eine direkte Korrelation zwischen der Benetzung und der Festigkeit im Verbund festgestellt worden. Eine kurze Behandlungszeit ermöglicht einen hohen Grad der Benetzung und eine hohe Festigkeit. Mit zunehmender Prozeßdauer (in der vorliegenden Arbeit bis max. 60 s) verschlechtern sich sowohl die Benetzbarkeit des Substrats als auch die Festigkeit im Verbund. Darin wird deutlich, daß die Bestimmung einer optimalen Behandlungszeit mit Sauerstoff von entscheidender Bedeutung für die Festigkeit ist. Für das in dieser Arbeit verwendete Polypropylen sind dies 10 s. Durch eine längere Behandlung mit diesem Plasmagas kommt es zur Ausbildung niedermolekularer Substanzen (LMWOMs) auf der Oberfläche, welche durch eine geringe Haftung mit dem Substrat gekennzeichnet sind.

Einen Hinweis auf die LMWOMs liefern die AFM-Analysen. Neben einer deutlichen Verschlechterung der Oberflächenmorphologie von der kurzen zur langen Behandlungszeit ist auch eine vergleichsweise starke Aufrauung der Oberfläche zu verzeichnen.

Die nach den Behandlungen mit den Plasmagasen Stickstoff und Helium ermittelten Abreißfestigkeiten fallen geringer aus. Es wird vermutet, daß sich bei einer Plasmamodifizierung des Polypropylens die mittels XPS bei beiden Gases ermittelten stickstofffunktionellen Gruppen verantwortlich zeigen.

Für das verwendete Polymer Polypropylen kann der durch die Plasmabehandlung erzielte haftungsverbessernde Effekt durch eine Kombination mit der mechanischen Vorbehandlung gesteigert werden. Dies bedeutet, daß neben der Veränderung der Topographie (größere spezifische Oberfläche) eine größere Oberflächenspannung, und somit die Erhöhung des Anteils an polaren Gruppen in der Oberfläche, einen entscheidenden Einfluß auf die Haftung haben.

Die bereits erwähnte geringe Abreißfestigkeit im reinen PP-Cu-Verbund führt zur Verwendung polymerer Zwischenschichten zur Haftvermittlung.

Die chemisch synthetisierte *Polythiophenschicht* ist stark hydrophil, was sich in einer hohen Oberflächenspannung ausdrückt. Außerdem besitzt sie eine ausreichend hohe Leitfähigkeit, wodurch die direkte galvanische Verkupferung ermöglicht wird. Neben dem galvanischen Prozeß ist das Kupfer-Vakuumbdampfen verwendet worden. Ein Einfluß des Metallsierungsverfahrens auf die Festigkeit im Verbund kann nicht festgestellt werden. Für den Verbund PP-PT-Cu stellt das mechanische Aufrauen der Substrate einen notwendigen Faktor für eine gute Haftung im Verbund dar. Mit zunehmender Rauheit der Polypropylenoberflächen sind, in Abhängigkeit vom Substrat und der Plasmamodifizierung, Abreißfestigkeiten von max. 3,0 MPa erzielt worden. In allen Fällen tritt der Bruch des Verbundes an der Grenzfläche Polypropylen / Polythiophen auf. Dieser kann als reiner Adhäsionsbruch angesehen werden. Zwischen beiden Polymeren sind somit nur physikalische Wechselwirkungen wahrscheinlich. Wesentlich stärkere Wechselwirkungen bestehen zwischen dem Polythiophen und Kupfer. Dabei sind sogar chemische Bindungen wahrscheinlich.

Obwohl die ermittelte maximale Abreißfestigkeit insgesamt als zufriedenstellend angesehen werden kann, bedarf es angesichts der notwendigen mechanischen Aufrauung der Substrate weiterer Untersuchungen, da das Ziel darin besteht einen Polypropylen-Kupfer-Verbund herzustellen, bei dem auf das Schleifen des Substratmaterials verzichtet werden kann.

Hinsichtlich der Haftvermittlung zeigt die über den Plasmapolymerisationsprozeß hergestellte Schicht aus *Diaminocyclohexan* ausgezeichnete Eigenschaften. Als wichtige Einflußgrößen stellen sich die Leistung der Plasmaquelle und die Prozeßzeit heraus. Die Korrelation zwischen den Parametern der Plasmapolymerisation und der Festigkeit im Verbund besteht darin, daß die Abreißfestigkeit mit zunehmender HF-Leistung und Prozeßzeit größer wird. Als Gründe hierfür werden angenommen, daß die höhere HF-Leistung eine stärkere Fragmentierung der DACH-Schicht und somit eine bessere Anbindung an das Polypropylen nach sich zieht (chemische Bindung). Die längere Prozeßzeit ermöglicht die Erzeugung einer größeren und homogeneren Schicht, welche sich positiv auf die Haftung auswirkt. Neben den Parametern der Plasmapolymerisation beeinflusst auch beim Verbund PP-DACH-Cu ebenso wie beim PP-PT-Cu-Verbund die mechanische Vorbehandlung die Haftung deutlich. Der wohl wichtigste Aspekt ist allerdings, daß beim PP-DACH-Cu-Verbund die Abscheidung einer fest haftenden Kupferschicht ohne ein mechanisches Schleifen der Substrate möglich ist. Mit einer Leistung von 300 W und einer Zeit von 60 s für die Plasmapolymerisation beträgt die Abreißfestigkeit max. 2,2 MPa. Mit zunehmender Aufrauung der Polypropylensubstrate (vergleichbar dem Verbund PP-PT-Cu) ist diese auf max. 3,9 MPa gesteigert worden. Durch die Verlängerung des Plasmapolymerisationsprozesses auf 180 s beträgt die Festigkeit der

Verbunde aus den nicht mechanisch vorbehandelten Substraten  $\leq 4,2$  MPa. Diese Werte verdeutlichen die gegenüber dem Poly-thiophen wesentlich stärkeren Wechselwirkungen des Diaminocyclohexans mit Polypropylen. Der Bruch dieses Verbundes erfolgt hauptsächlich in der Grenzschicht PP / DACH, d.h. in geringem Maße ist ein Bruch in der polymeren Zwischenschicht beobachtet worden. Deshalb und aufgrund der hohen Festigkeitswerte wird vermutet, daß sich für die Haftung zwischen den beiden Polymeren sowohl physikalische Wechselwirkungen als auch, wenn auch nur zu einem geringen Teil, chemische Bindungen verantwortlich zeigen. Die Haftung zwischen dem Diaminocyclohexan und Kupfer ist stärker. In diesem Fall werden hauptsächlich chemische Bindungen vermutet. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts der DACH-Schicht ( $\approx 24$  %) können diese in der Form C-O-Cu bestehen.

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung eines Polypropylen-Kupfer-Verbundes ausreichender Festigkeit, ohne daß die Substrate einer mechanischen Vorbehandlung unterzogen werden mußten. Mit dem plasmapolymersierten Diaminocyclohexan als haftvermittelte Zwischenschicht ist dies gelungen. Entscheidend sind hierbei die Parameter der Plasmapolymersation. Ausblickend kann gesagt werden, daß der Verbund trotz der guten Ergebnisse weiterer Untersuchungen bedarf. Es ist zu vermuten, daß die Abreißfestigkeit durch die Verlängerung der Prozeßzeit, welche aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden konnte, weiter erhöht werden kann. Eine Erhöhung der Leistung der HF-Plasmaquelle ist aufgrund der dadurch starken thermischen Belastung des Substrats nicht zu empfehlen.

Die mechanische Vorbehandlung führt ebenso wie die Niederdruckplasmabehandlung grundsätzlich zu einer Verbesserung der Festigkeit im Verbund. Beide Vorbehandlungsmethoden stellen notwendige aber keine hinreichenden Verfahren zur Haftungsverbesserung dar.

Hinsichtlich der Haftvermittlung weist die Plasmapolymerschicht deutliche Vorteile gegenüber einer Schicht aus dem selbstleitenden Polythiophen auf.

Eine Verbindung zwischen den praktischen Ergebnissen und den Adhäsionsmodellen ist nur bedingt festzustellen. Zu favorisieren ist die Adsorptionstheorie. Die darin aufgeführten Wechselwirkungen erklären die Benetzung bzw. Festigkeit zweier Kontaktpartner. Für die Grenzfläche Polypropylen / polymere Zwischenschicht sind die physikalischen Wechselwirkungen zu favorisieren. Diese dürften Van der Waals-Kräfte beinhalten. Außerdem werden mit Wasserstoffbrückenbindungen und Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen gerechnet. Mit einer chemischen Bindung ist zwischen Polypropylen und Polythiophen nicht und zwischen Polypropylen und Diaminocyclohexan in geringem Maße zu rechnen. Dagegen dürfte diese Form der Wechselwirkung für die Grenzflächen Polythiophen / Kupfer und Diaminocyclohexan / Kupfer favorisiert werden.

## 12 CONCLUSION

The increasing interests in the use of polymer-metal compounds as well as the discussion of the interactions between substrate and layer (using polypropylene as matrix material) led to the setting of tasks for this work. The contribution of the pretreatments and the metallization processes is discussed. The interface analysis represents an important aspect of the investigations.

For the production of the polymer-metal compounds three different polypropylene substrates were used. The use of additives (material N 84) as well as grafting with maleic acid anhydride (material E 15) affect the strength in the compounds positively. However this influence is to be recognized with the PP-PT-Cu compound as with the PP-DACH-Cu compound. Altogether it was stated that the modifications in the matrix materials can represent an improvement for the bond strength. In the considerations for the production of a polymer-metal compound of high adhesion this possibility should be considered.

One of the surface modifications is the *mechanical pretreatment*. The SiC sandpaper of the granulations 500 and 220 used in this work leads to an increased specific, chemically reactive surface. Between the surface roughness and the bond strength in the compound a direct correlation was determined. The more highly the roughness the more largely the bond strength. However the mechanical pretreatment is not sufficient alone in order to receive a satisfying adhesion. Therefore further pretreatment were used. The mechanical adhesion model is not suitable (at least in the case of the polypropylene-copper compound), in order to secure an optimal strength and qualitatively high-quality layers.

One of the important surface modification in this work is the *low pressure plasma treatment*. The plasma gases oxygen, nitrogen and helium were used. The best results as to the strength were obtained with oxygen. During the plasma process oxygen functional groups are built into the substrate surface by this reactive plasma gas. By means of the XPS analysis it was determined that this functionalities mainly contain (C-O)-bindings (hydroxyl- and/or ether groups). But it must be said, that the influence of the plasma treatment on the adhesion becomes clear only by the use of a polymeric intermediate layer, because the obtained pull-off strength fails very low at the pure polypropylene copper compound ( $\leq 0,8$  MPa). However the low pressure plasma treatment places itself as a necessary pretreatment process in order to achieve a good adhesion between the polymeric intermediate layer and the polypropylene. For the plasma gas oxygen it was determined a direct correlation between the wettability of the plasma treated substrate and the pull-off strength of the compound. A short treatment time makes a high degree of wettability and a high strength possible. With increasing process time (in the available work max. to 60 s) worsen both the wettability of the substrate and the bond strength. This result shows that the optimal treatment time in the oxygen plasma represents an important aspect regarding a good adhesion. The optimal treatment time in this work are 10 s. By a longer treatment with this orifice gas it comes to the development of low-molecular-weight-oxidized-molecules (LMWOM's) on the surface, which are characterized by a small adhesion on the substrate. The AFM analyses supply a reference to the LMWOM's. A clear degradation of the surface morphology and a comparatively strong graining of the surface are to be registered from the short to the long treatment time. The pull-off strength determined after the treatments with the plasma gases nitrogen and helium are smaller. It is assumed that the nitrogen functional groups are responsible, which are determined with XPS after the plasma modification of the polypropylene with both gases.

The combination mechanical pretreatment / plasma modification can improve the adhesion-improving effect with the used polymer polypropylene. This means that both the change of the topography (larger specific surface) and a larger surface tension (with a increased part of the polar groups) have a important influence of the adhesion.

As previously mentioned, the small pull-off strength in the pure PP-Cu compound leads to the use of polymeric intermediate layers for the adhesion mediation.

The chemically synthesized *polythiophene layer* is strongly hydrophilic, which is expressed in a high surface tension. In addition it possesses a sufficiently high conductivity, whereby the direct galvanic copper plating is possible. Beside the galvanic process the vacuum evaporation is used. An influence of the metallization process on the pull-off strength can't be determined. Mechanical roughening of the substrate represents a necessary factor for a good adhesion in the PP-PT-Cu compound. With increasing roughness of the polypropylene surface a pull-off strength of max. 3,0 MPa were obtained. Beside the surface roughness the values are depend from the substrate (type of polypropylene) and the plasma modifications. In all cases the compound breaks in the interface polypropylene / polythiophene. The break can be regarded as pure adhesion break. Between both polymers thus only physical interactions are probable. Between polypropylene and copper exist substantially stronger interactions. Even chemical bondings are probable.

The determined maximum pull-off strength can be regarded as satisfactory. In view of the necessary mechanical roughening of the substrates it requires further investigations, because the aim of this work is the production of a polypropylene-copper compound without mechanical pretreatment of the polypropylene.

The layer from *diaminocyclohexane*, manufactured during a plasma polymerization process, has excellent adhesion characteristics. The power of the plasma source and the process time turn out as important factors of influence. The correlation between the parameters of the plasma polymerization and the strength consists of the fact that the pull-off strength becomes larger with increasing RF-power and process time. It is assumed that the higher RF-power involves a stronger fragmentation of the DACH layer and therefore a better bonding to the polypropylene (chemical bonding). Larger and homogeneous layers can be produced by the longer process time, which positively affects the adhesion. Beside the parameters of the plasma polymerization the mechanical pretreatment affects the adhesion clearly also at the compound PP-DACH-Cu just like at the PP-PT-Cu compound. The probably most important aspect with the production of the group is that the mechanical pretreatment of the substrates is not necessary in order to achieve a high adhesive strength. During the use of a RF-power of 300 W and a process time of 60 s a maximum pull-off strength of 2,2 MPa is determined. With increasing roughness of the polypropylene surfaces (comparably with compound PP-PT-Cu) the pull-off strength also increases (max. to 3,9 MPa). By the extension of the plasma polymerization process on 180 s the strength in the compound of the mechanically not pretreated substrates is determined with  $\leq 4.2$  MPa. These values explain the substantially stronger interactions of the diamino-cyclohexane with the polypropylene opposite to the polythiophene. The break of this com-pound takes place mainly in the boundary layer PP / DACH, i.e. in a small degree a break in the polymeric intermediate layer was observed. Therefore and due to the high values of the pull-off strength it is assumed, that for the adhesion between these two polymers both physical interactions and chemical bondings (even if only to a small part) are responsible. The adhesion between the diaminocyclohexane and the copper is stronger. In this case mainly chemical bondings are assumed. These can exist in the form C-O-Cu due to the high oxygen content of the DACH layer ( $\approx 24$  %).

The aim of this work was the production of a polypropylene-copper-compound of a sufficient strength without a mechanical pretreatment of the substrates. This is succeeded by the use of an intermediate layer of a plasmapolymerized diaminocyclohexane, whereby the parameters of the plasmapolymerization are of decisive importance. Despite the good results it must be said that the compound requires further investigations. It is to be assumed that the pull-off strength can be further increased by the extension of the process time, which couldn't be accomplished for technical reasons. An increase of the power of the plasma source (RF) isn't recommended due to the strong thermal load of the substrate.

In principle the mechanical pretreatment just like the low pressure plasma treatment leads to an improvement of the strength in the compound. Both pretreatment methods represent necessary however no sufficient processes for the adhesion improvement. Regarding to the adhesion the plasma polymer layer exhibits clear advantages in relation to a layer from the intrinsically conducting polythiophene.

A connection between the practical results and the adhesion models is to be determined only conditionally. The adsorption theory is to be favored. The interactions specified in this theory explain the wetting and/or the strength of two contact partners. Physical interactions are to be favored for the boundary layer polypropylene / polymeric intermediate layer. These interactions contain e.g. Van der Waals forces. In addition hydrogen bonds and Lewis acid-base interactions can be contained. With chemical bondings is not to be counted between polypropylene and polythiophene but between polypropylene and diaminocyclohexane in a small degree. However this form of the interactions might be favored for the interfaces polythiophene / copper as well as diaminocyclohexane / copper.

## 13 LITERATUR

- 
- 1 W. Kaminsky; *Spektrum der Wissenschaft* (1997), Nr. 2; 85
  - 2 M.J. Balow; in „*Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*“ (H.G. Karian); Marcel Dekker, Inc., New York (1999); 1
  - 3 E. Days; *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg (1998)
  - 4 E. Days, G. Leps, J. Meinhardt; *Journal f. Oberflächentechnik – JOT* 40 (2000) 11 (*Sonderheft Dünne Schichten*), II
  - 5 D.A. Mann; „*Plasmamodifikation von Kunststoffoberflächen zur Haftfestigkeitssteigerung von Metallschichten*“; Springer Verlag, Berlin (1994)
  - 6 J. Ruf; „*Organischer Metallschutz*“; Vincentz Verlag, Hannover (1993); 363
  - 7 C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle, R.D. Schulze; *Acta Polymerica* 40 (1989); 214
  - 8 C. Bischof, W. Possart; „*Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen*“; Akademie Verlag, Berlin (1983)
  - 9 C. Bischof; *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 24 (1993); 33
  - 10 D.E. Packham; „*Handbook of Adhesion*“; Longman Scientific & Technical, Harlow – Essex, UK (1992)
  - 11 S. Bletsch; „*Untersuchungen zum Haftverhalten von Kunststoffen an beheizten Oberflächen im Hinblick auf die Entwicklung eines Sortierverfahrens für Kunststoffgemische*“; Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag, Aachen (1995)
  - 12 A.J. Kinloch; „*Adhesion and Adhesive*“; Chapman and Hall, London (1987); 56
  - 13 P. Groening, M. Collaud Coen; in *Congress Papers / European Coating Show '99*; ISBN 3-87870-550-6 (1999); 5
  - 14 A. Nihlstrand; *Dissertation*, Chalmers University of Technology Göteborg (1996)
  - 15 J. Schultz, M. Nardin; in „*Handbook of Adhesive Technology*“ (A. Pizzi, K.L. Mittal); Marcel Dekker, Inc., New York (1994); 19
  - 16 J. Schultz, M. Nardin; in „*Adhesion Promotion Technique*“ (K.L. Mittal, A. Pizzi); Marcel Dekker, Inc., New York (1999); 1
  - 17 J. Springer, F. Förster; *Metalloberfläche* 38 (1984); 482
  - 18 G. Schammler, J. Springer; in *10. Ulmer Gespräche*; Leuze Verlag, Saulgau/Württ. (1988); 10
  - 19 D.A. Packham; in „*First International Congress on Adhesion Science and Technology – invited Papers*“ (W.J. van Ooij, H.R. Anderson, Jr.); VSP, Utrecht (1998); 81
  - 20 L.-H. Lee; in „*Fundamentals of Adhesion*“ (L.-H. Lee); Plenum Press, New York (1991); 1
  - 21 L.-H. Lee; in „*Adhesive Bonding*“ (L.-H. Lee); Plenum Press, New York (1991); 1
  - 22 L.H. Sharpe; in „*The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*“ (G. Akozali); Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993); 1
  - 23 R.D. Adams, J. Comyn, W.C. Wake; „*Structural Adhesive Joints in Engineering*“; Chapman and Hall, London (1997); 169
  - 24 H.-J. Jacobasch, K. Grundke, S. Schneider, A. Janke; *Farbe + Lacke* 99 (1993); 602
  - 25 J.C. Bolger; in „*Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*“ (K.L. Mittal); Plenum Press, New York (1983); 3
  - 26 M. M. Chehimi; in „*Adhesion Promotion Technique*“ (K.L. Mittal, A. Pizzi); Marcel Dekker, Inc., New York (1999); 27
  - 27 J.F. Watts; in „*Handbook of Surface and Interface Analysis*“ (J.C. Rivière, S. Myhra); Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 781
  - 28 W. Gutowski; in „*Fundamentals of Adhesion*“ (L.-H. Lee); Plenum Press, New York (1991); 87
  - 29 J.E.E. Baglin; in „*Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*“ (Y. Pauleau); Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995); 111



- 
- 30 P.S. Ho, R. Haight, R.C. White, B.D. Silverman, F. Faupel; in „*Fundamentals of Adhesion*“ (L.-H. Lee); Plenum Press, New York (1991); 383
- 31 C.A. Dahlquist; in „*Coatings Technology Handbook*“ (D. Satas); Marcel Dekker, Inc., New York (1991); 51
- 32 P. Dalet, E. Papou, J.-J. Villenave; *J. Adhesion Sci. Technol.* 13 (1999); 857
- 33 S. Wu; „*Polymer Interface and Adhesion*“; Marcel Dekker, Inc., New York (1982); 1
- 34 W. Göpel, C. Ziegler; „*Einführung in die Materialwissenschaften*“; B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart · Leipzig (1996); 112
- 35 A.W. Adamson, A.P. Gast; „*Physical Chemistry of Surfaces*“; J. Wiley & Sons, New York (1997); 347
- 36 G.A. Somorjai; „*Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*“; J. Wiley & Sons, New York (1994); 296
- 37 Autorenkollektiv; „*Kunststoff-Metallisierung*“, Leuze Verlag, Saulgau (1991)
- 38 O. Driedger, A.W. Neumann, P.-J. Sell; *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift Polymere* 204 (1965); 101
- 39 A.W. Neumann, D. Li; *Colloid Polym. Sci.* 270 (1992); 498
- 40 W. Rabel; *Farbe und Lacke* 77 (1971); 10
- 41 H.J. Busscher, A.W.J. van Pelt, H-P de Jong, J. Arends; *J. Colloid Interf. Sci.* 95 (1983) 1; 23
- 42 J. Schultz, K. Tsutumi, J.-B. Donnet; *J. Colloid Interf. Sci.* 59 (1977) 2; 272
- 43 J. Schultz, K. Tsutumi, J.-B. Donnet; *J. Colloid Interf. Sci.* 59 (1977) 2; 277
- 44 S. Wu; *J. Polym. Sci., Part C* (1971) 4; 19
- 45 C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury; *Langmuir* 4 (1988); 884
- 46 R.J. Good, M.K. Chaudhury, C. Yeung; in „*First International Congress on Adhesion Science and Technology – invited Papers*“, *Festschrift in Honor of Dr. K.L. Mittal* (W.J. van Ooij, H.R. Anderson, Jr.); VSP, Utrecht (1998); 181
- 47 A. Brunold, F. Kleinert, R. Schnabel, S. Marinow; *Journal f. Oberflächentechnik -JOT* (1996) 8; 42
- 48 G. Liebel; *Metalloberfläche* 45 (1991); 443
- 49 H. Grünwald; *Metalloberfläche* 48 (1994); 615
- 50 V. Goudeva-Koleva, J. Kanzler, H. Münstedt, W. Klobe; *Metalloberfläche* 54 (2000) 2; 18
- 51 M. Rasche; *Adhäsion* (1986), Nr. 3; 25
- 52 S. Nowak, O.M. Küttel; *Mat. Sci. Forum* 140-142 (1993); 705
- 53 G. Janzen; „*Plasmatechnik*“; Hüthig Buch Verlag Heidelberg (1992)
- 54 S.L. Kaplan, P.W. Rose; in „*Coatings Technology Handbook*“ (D. Satas); Marcel Dekker, Inc., New York (1991); 295
- 55 S. Mähl; *Dissertation*, Universität Osnabrück (1998)
- 56 R.A. Haefer; „*Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*“, *Teil I*; Springer Verlag, Berlin (1989);
- 57 *Brockhaus – ABC Physik, Band 1 (A – Ma)*; VEB F.A. Brockhaus Verlag, Leipzig (1989); 426
- 58 M.R. Wertheimer; in „*Adhesion Promotion Technique*“ (K.L. Mittal); Marcel Dekker, Inc., New York (1999); 139
- 59 E.M. Liston, L. Martinu, M.R. Wertheimer; in „*Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion*“ (M. Strobel, C.S. Lyons, K.L. Mittal); VSP Utrecht (1994); 3
- 60 F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse; in „*Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion*“ (M. Strobel, C.S. Lyons, K.L. Mittal); VSP Utrecht (1994); 167
- 61 R.A. Haefer; „*Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*“, *Teil II*; Springer Verlag, Berlin (1991); 138
- 62 J. Lub, F.C.B.M. van Vroonhoven, E. Bruninx, A. Benninghoven; *Polymer* 30 (1989); 40
- 63 N. Inagaki, S. Tasaka, H. Kawai; *J. Adhesion Sci. Technol.* 3 (1989); 637

- 
- 64 T.R. Gengenbach, X. Xie, R.C. Chatelier, H.J. Griesser; in „*Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion*“ (M. Strobel, C.S. Lyons, K.L. Mittal); VSP Utrecht (1994); 123
- 65 M. Charbonnier, M. Romand, M. Alami, T.M. Duc; in „*Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*“ (K.L. Mittal); VSP Utrecht (2000); 3
- 66 Römpp; Lexikon Chemie
- 67 L.J. Gerenser; *J. Adhesion Sci. Technol.* 1 (1987); 303
- 68 J. Friedrich, I. Loeschke; *Acta Polymerica* 37 (1986); 687
- 69 W.L. Wade Jr., R.J. Mammone, M. Binder; *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991); 1589
- 70 L.J. Dogué, R. Förch, N. Mermilliod; *J. Adhesion Sci. Technol.* 9 (1995); 1531
- 71 A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johannson; *Polymer* 38 (1997); 1557
- 72 A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johannson; *Polymer* 38 (1997); 3591
- 73 G.Z. Xiao; *J. Adhesion Sci. Technol.* 11 (1997); 655
- 74 U. Moosheimer; *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 29 (1998); 345
- 75 A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johannson; in „*First International Congress on Adhesion Science and Technology – invited Papers*“, *Festschrift in Honor of Dr. K.L. Mittal* (W.J. van Ooij, H.R. Anderson, Jr.); VSP, Utrecht (1998); 285
- 76 H. Sung-Spitzl; *Galvanotechnik* 90 (1999); 3426
- 77 T. Zeiler, S. Kellermann, H. Münstedt; *J. Adhesion Sci. Technol.* 14 (2000); 619
- 78 P. Wittenbeck; *Dissertation*, Universität Bayreuth (1994)
- 79 E. Prinz; *10. Ulmer Gespräch*; Leuze Verlag, Saulgau/Württ. (1988); 22
- 80 H. Hansmann; *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 24 (1993); 49
- 81 L.J. Gerenser; *J. Adhesion Sci. Technol.* 7 (1993); 1019
- 82 R. Foerch, G. Kill, M.J. Walzak; *J. Adhesion Sci. Technol.* 7 (1993); 1077
- 83 K. Harth, H. Hibst; *Surface and Coatings Technology* 59 (1993); 305
- 84 R.E. Marchant, C.J. Chou, C. Khoo; in „*Plasma Polymerization and Plasma Treatment of Polymers*“ (H.K. Yasuda); *J. Appl. Polym. Sci. – Appl. Polym. Symposium* 42 (1988); 125
- 85 F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse; *Macromol. Chem.* 192 (1991); 1589
- 86 M. Collaud, S. Nowak, O.M. Küttel, P. Gröning, L. Schlapbach; *J. Appl. Surface Science* 72 (1993); 19
- 87 F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse; *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994); 1047
- 88 F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse; *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994); 1291
- 89 B. Mutel, J. Grimblot, O. Dessaux, P. Goudmand; *Surf. Interface Anal.* 30 (2000); 401
- 90 N. Inagaki, S. Tasaka, J. Ohkubo, H. Kawai; in „*Plasma Polymerization and Plasma Interactions with Polymeric Materials*“ (H.K. Yasuda); *J. Appl. Polym. Sci. – Appl. Polym. Symposium* 46 (1990); 399
- 91 J.-C. Lin, S.L. Cooper; in „*Plasma Deposition of Polymeric Thin Films*“ (M.J. Danilich, B.E. Marchant); *J. Appl. Polym. Sci. – Appl. Polym. Symposium* 54 (1994); 157
- 92 M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, I. Mabile-Rouger, J. Amouroux, M. Gheorgiu, D. Bouchier; *J. Adhesion Sci. Technol.* 9 (1995); 923
- 93 F. Arefi-Khonsari, M. Tatoulian, N. Shahidzadeh, M. Chehimi, J. Amouroux, D. Leonard, P. Bertrand; in „*First International Congress on Adhesion Science and Technology – invited Papers*“, *Festschrift in Honor of Dr. K.L. Mittal* (W.J. van Ooij, H.R. Anderson, Jr.); VSP, Utrecht (1998); 329
- 94 M. Collaud Coen, P. Groening, G. Dietler, L. Schlapbach; *J. Appl. Phys.* 77 (1995); 5695
- 95 M. Collaud, P. Groening, S. Nowak, L. Schlapbach; in „*Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*“ (K.L. Mittal); VSP Utrecht (1995); 87
- 96 W. Möhl; *Kunststoffe* 81 (1991); 577
- 97 J. Reece Roth; „*Industrial Plasma Engineering; Volume 1: Principles*“; Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1995)

- 
- 98 J. Weichart; „Herstellung und Charakterisierung von Plasmapolymerschichten für die Stofftrennung“; VDI Verlag, Düsseldorf (1992)
- 99 S. Nowak, P. Gröning, O.M. Küttel, M. Collaud, G. Dietler; *J. Vac. Sci. Technol. A* 10(6) (1992); 3419
- 100 H.M. Anderson; in „Materials and Processes for Surface and Interface Engineering“ (Y. Pauleau); Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995); 1
- 101 Patent der Firma Blasberg Oberflächentechnik GmbH Nr. PCT/EP/89/00204, vom (08.09.1989)
- 102 H. Biederman, Y. Osada; „Plasma Polymerization Process“; Elsevier, Amsterdam (1992); 37
- 103 P. Plein; *Dissertation*, RWTH Aachen (1988)
- 104 R.H. Ludwig; *Dissertation*, RWTH Aachen (1989)
- 105 H. Grünwald; *Dissertation*, Universität Tübingen (1987)
- 106 T.-M. Ko, S.L. Cooper; *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (1993); 1601
- 107 H. Grünwald, G. Stipan; *Metalloberfläche* 48 (1994); 718
- 108 H. Frey; „Vakuum-Beschichtung 1 – (Plasmaphysik – Plasmadiagnostik – Analytik)“; VDI Verlag, Düsseldorf (1995)
- 109 N. Inagaki; „Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization“; Technomic Publishers Company, Inc., Lancaster (1996); 101
- 110 G. Grundmeier, M. Stratmann; *Materials and Corrosion* 49 (1998); 150
- 111 H. Steinhauser; *Dissertation*, Universität Köln (1986)
- 112 B. Lassen, C.-G. Gölander, A. Johansson, H. Elwing; *Clinical Materials* 11 (1992); 99
- 113 C.-G. Gölander, M.W. Rutland, D.L. Cho, A. Johansson, H. Ringblom, S. Jönsson, H.K. Yasuda; *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993); 39
- 114 S. Yuan, R.E. Marchant; in *J. Appl. Polym. Sci. – Appl. Polym. Symposium 54* (M.J. Danilich, R.E. Marchant); Wiley & Sons, Inc, New York (1994); 77
- 115 A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johansson; *J. Adhesion Sci. Technol.* 10 (1996); 123
- 116 F. Garbassi, E. Occhiello; *J. Adhesion Sci. Technol.* 13 (1999); 65
- 117 M.J. O’Keefe, J.M. Rigbee; in „Polymer / Inorganic Interfaces“ (R.L. Opila, F.J. Boerio, A.W. Czanderna); Material Research Society, Pittsburgh (1993); 179
- 118 J.-C. Lin, S.L. Cooper; in *J. Appl. Polym. Sci. – Appl. Polym. Symposium 54* (M.J. Danilich, R.E. Marchant); Wiley & Sons, Inc, New York (1994); 157
- 119 H. Shirakawa, E.J. Louis, A. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977); 578
- 120 G. Tourillon, F. Garnier; *J. Electroanal. Chem.* 135 (1981), 173
- 121 S. Roth, H.-J. Mair; *Gummi, Fasern, Kautschuk (GAK)* 48 (1995), 634
- 122 H. Münstedt; in „Elektrisch leitende Kunststoffe“ (H.-J. Mair, S. Roth), Hanser Verlag, München (1989), 237
- 123 S. Roth; in „Elektrisch leitende Kunststoffe“ (H.-J. Mair, S. Roth), Hanser Verlag, München (1989), 253
- 124 B. Weßling; in „Elektrisch leitende Kunststoffe“ (H.-J. Mair, S. Roth), Hanser Verlag, München (1989), 483
- 125 P. Bäuerle; *Adv. Mat.* 5 (1993), 879
- 126 H. Münstedt; *Kunststoffe* 81 (1989), 510
- 127 S. Roth; *Galvanotechnik* 85 (1994), 3618
- 128 A. Kruse, A. Baalman; „Elektrisch leitfähige Plasmapolymere“
- 129 P. Yam; *Spektrum der Wissenschaft* 10 (1995), 98
- 130 G. Hauf; *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 23 (1992), 157
- 131 B. Weßling; *Spektrum der Wissenschaft* (1995), 110
- 132 K. Menke, S. Roth; *Chemie in unserer Zeit* 20 (1986), 1

- 
- 133 D. Baeriswyl, D.K. Campbell, S. Mazumdar; in „*Conjugated Conducting Polymers*“ (H. Kiess), Springer-Verlag, Berlin (1992), 7
- 134 S. Roth; „*One-dimensional Metals*“, VCH Verlagsgesell. mbH, Weinheim (1995)
- 135 K. Menke, S. Roth; *Chemie in unserer Zeit* 20 (1986), 33
- 136 A. Müller; *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Witteberg (1995)
- 137 S. Curran, A. Stark-Hauser, S. Roth; in „*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*“, Vol 2 (H.S. Nalwa), John Wiley & Sons, New York (1997), 1
- 138 T. Morgenstern; *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1998)
- 139 J.L. Brédas, B. Themans, J.M. André; *Synth. Met.* 9 (1984), 265
- 140 M. Henzler, W. Göpel; „*Oberflächenphysik des Festkörpers*“; B.G. Teubner, Stuttgart (1994), 598
- 141 I.V. Krivoshei, V.M. Skorobogatov; „*Polyacetylene and Polyarylenes*“, *Polymer Monographs Vol. 10*, Gordon Breach Science Publishers (1991)
- 142 M. Aldissi; „*Inherent Conducting Polymers*“, NDC – Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA (1989), 40
- 143 K. Menke; in „*Elektrisch leitende Kunststoffe*“ (H.-J. Mair, S. Roth), Hanser Verlag, München (1989), 265
- 144 W. Sauerer; *Kunststoffe* 81 (1991), 694
- 145 W. Sauerer; *Galvanotechnik* 85 (1994), 1467
- 146 H. Naarmann; in „*Elektrisch leitende Kunststoffe*“ (H.-J. Mair, S. Roth), Hanser Verlag, München (1989), 297
- 147 H. Shirakawa; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 197
- 148 A. Echte; „*Handbuch der Polymerchemie*“, 679
- 149 F. Beck; *Metalloberfläche* 46 (1992), 177
- 150 H. Naarmann; in „*Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*“ (M. Aldissi), Kluwer Academic Publishers (1993), 1
- 151 G. Tourillon; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1986); 293
- 152 K. Kaeriyama; in „*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*“, Vol 2 (H.S. Nalwa), John Wiley & Sons, New York (1997), 271
- 153 J. Roncali; *Chem. Rev.* 92 (1992), 711
- 154 J. Roncali; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 311
- 155 G. Zotti; in „*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*“, Vol. 2 (H.S. Nalwa), John Wiley & Sons, New York (1997), 137
- 156 G. Schopf, G. Koßmehl; „*Electrically Conducting Polymers*“, Springer Verlag (1997)
- 157 K.E. Geckeler, N. Arsalani; in „*Polymeric Materials Encyclopedia*“, Vol. 9 (J.C. Salamone), CRC Press, Boca Raton (1996), 6911
- 158 R.D. McCullough, P.C. Ewbank; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 225
- 159 D. Curtis, M.D. McClain; in „*Polymeric Materials Encyclopedia*“, Vol. 9 (J.C. Salamone), CRC Press, Boca Raton (1996), 6918
- 160 E.J. Samuelsen, J. Mårdalen; in „*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*“, Vol 3 (H.S. Nalwa), John Wiley & Sons, New York (1997), 87
- 161 R.L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, R. Oboodi; *Synth. Met.* 15 (1986), 169
- 162 G.G. Miller, R.L. Elsenbaumer; *J. Chem. Soc., Chem Commun.* (1986), 1346
- 163 P. Bäuerle; *Adv. Mat.* 8 (1996), 214
- 164 M.R. Andersson, Q. Pei, T. Hjertberg, O. Inganäs, O. Wennerström, J.-E. Österholm; *Synth. Met.* 55-57 (1993), 1227
- 165 T.-A. Chen, R.D. Rieke; *Synth. Met.* 60 (1993), 175

- 
- 166 T. Kawai, M. Nakazono, R. Sugimoto, K. Yoshino; *Synth. Met.* 55-57 (1993), 1232
- 167 P. Bäuerle, G. Götz, M. Hiller, S. Scheib, T. Fischer et. al.; *Synth. Met.* 61 (1993), 71
- 168 K. Yoshino, S. Morita, T. Kawai, H. Araki, X.H. Yin, A.A. Zakhidov; *Synth. Met.* 55-57 (1993), 2991
- 169 G. Heywang, F. Jonas; *Adv. Mat.* 4 (1992), 116
- 170 F. Jonas, G. Heywang; *Electrochim. Acta* 39 (1994), 1345
- 171 M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas; *J. of Electroanal. Chem.* 369 (1994), 87
- 172 L. Groenedaal, J. Heinze, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds; *Adv. Mat.* 12 (2000), 481
- 173 M. Pomerantz; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 277
- 174 J.P. Ferrais, D.J. Guerrero; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 259
- 175 T. Olinga, B. François; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 12 (1991), 575
- 176 B. François, T. Olinga; *Synth. Met.* 55-57 (1993), 3489
- 177 A. Brown et. al.; in „*Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*“ (M. Aldissi), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993); 87
- 178 R.H. Friend, N.C. Greenham; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 823
- 179 G. Leising; in „*Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*“ (M. Aldissi), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993); 117
- 180 W. Graupner, S. Roth; in „*Conducting Polymers – Transport Phenomena*“ (J. Przulski, S. Roth), Trans Tech Publishers (1993); 229
- 181 R. Lazzaroni, C. Fredriksson, A. Calderone, J.L. Brédas et. al.; in „*Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*“ (M. Aldissi), Kluwer Academic Publishers (1993), 135
- 182 D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier; in „*Electronic Properties of Polymers*“ (H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 107, Springer Verlag, Berlin (1992); 452
- 183 P. Delannoy, G. Horowitz; in „*Electronic Properties of Polymers*“ (H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 107, Springer Verlag, Berlin (1992); 466
- 184 F. Garnier et. al.; in „*Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*“ (M. Aldissi), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993); 107
- 185 Ch. Kranz, M. Ludwig, H.E. Gaub, W. Schuhmann; *Adv. Mat.* 7 (1995), 568
- 186 F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou; in „*Electronic Properties of Polymers*“ (H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 107, Springer Verlag, Berlin (1992); 458
- 187 W.U. Huynh, X. Peng, A.P. Alivisatos; *Adv. Mat.* 11 (1999), 923
- 188 H. Ago, K. Petritsch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend; *Adv. Mat.* 11 (1999), 1281
- 189 B. Weßling; *Kunststoffe* 80 (1990), 323
- 190 H.-J. Mair; *Kunststoffe* 82 (1992), 1318
- 191 H.-J. Mair; Gummi, Fasern, Kautschuk GAK (1993), 406
- 192 M. Angelopoulos et. al.; in „*Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*“ (M. Aldissi), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993); 147
- 193 M. Angelopoulos; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 921
- 194 G. Beyer; Gummi, Fasern, Kautschuk GAK 46 (1993), 282
- 195 S. Roth, W. Graupner; *Synth Met* 55-57 (1993); 3623
- 196 B. Weßling; *Materials and Corrosion* 47 (1996), 439
- 197 B. Weßling; *Adv. Mat.* 6 (1994), 226
- 198 W.K. Lu, S. Basak, R.L. Elsenbaumer; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 881

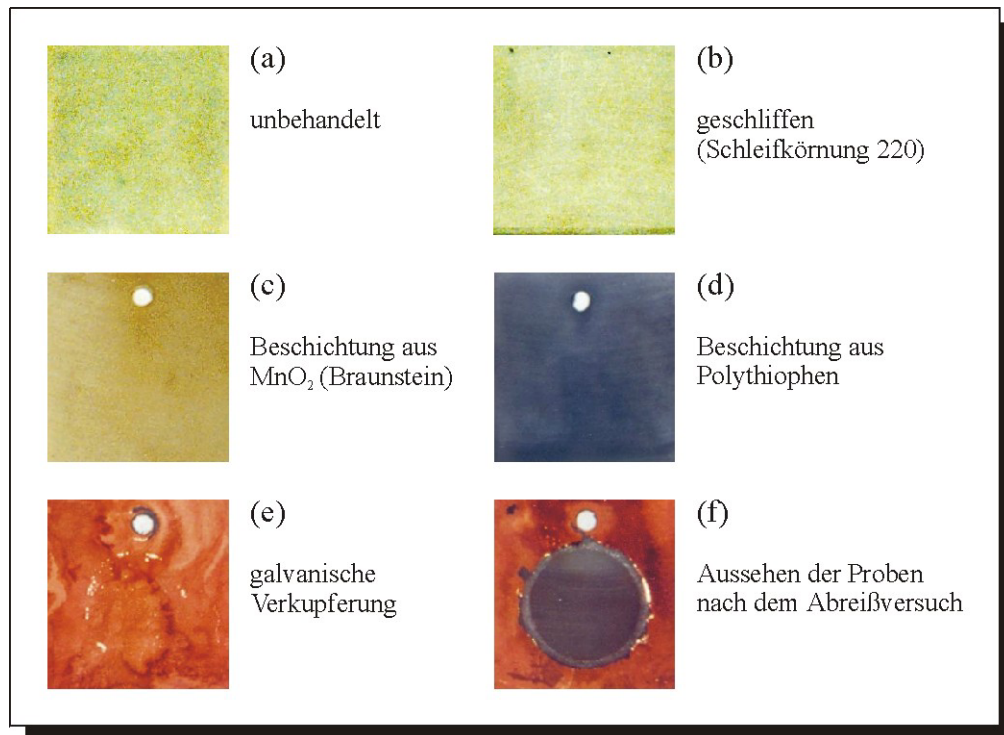
- 
- 199 V.-T. Troung, P.K. Lai, B.T. Moore, R.F. Mussat, M.S. Russo; *Synth. Met.* 110 (2000), 7
- 200 H.H. Kuhn, A.D. Child; in „*Handbook of Conducting Polymers*“ (T.A. Skotheim), Marcel Dekker, Inc., New York (1998); 993
- 201 Zipperling; *Polyanilin – das organische Metall* -, Produktinformationen (1997)
- 202 J. Hupe, G.D. Wolf, F. Jonas; *Galvanotechnik* 86 (1995); 3404
- 203 D. Schattka, S. Winkels, J.W. Schultze; *Metalloberfläche* 51 (1997), 823
- 204 D. Schattka; in „*ECASIA '97 – 7<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis*“ (I. Olefjord, L. Nyborg, D. Briggs); J. Wiley & Sons, Chichester (1997); 787
- 205 A. Möbius, E. Tolls; *Metalloberfläche* 54 (2000), Nr. 2; 23
- 206 H. Ebneith; „*Metallisieren von Kunststoffen*“, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim (1995)
- 207 aus dem Lehrgang der Techn. Akademie (TA) Esslingen für Hersteller und Anwender von metallischen Kunststoffen, 01./02.10.1998; *Galvanotechnik* 90 (1999), 102
- 208 Autorenkollektiv; „*Galvanotechnisches Fachwissen*“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1982)
- 209 K.-P. Müller; „*Praktische Oberflächentechnik*“, Vieweg Verlag, Braunschweig (1999)
- 210 H.A. Jehn; „*Galvanische Schichten*“, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim (1999)
- 211 G. Kienel, K. Röhl; „*Vakuumbeschichtung 2 – Verfahren und Anlagen*“, VDI Verlag, Düsseldorf (1995)
- 212 E. Bode; „*Funktionelle Schichten*“, Hoppenstedt Technik Tabellen Verlag, Darmstadt (1989)
- 213 H.K. Pulker; „*Verschleißschutzschichten unter Anwendung der CVD/PVD-Verfahren*“, Expert Verlag, Sindelfingen (1985)
- 214 H.K. Pulker; „*Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD*“, Expert Verlag (1989)
- 215 C.T. Wan, K.A. Taylor, D.L. Chambers, G.T. Susi; in „*Metallized Plastics 2*“ (K.L. Mittal), Plenum Press, New York (1991), 81
- 216 B. Aufderheide; in „*Coatings Technology Handbook*“ (D. Satas), Marcel Dekker Inc, (1991), 217
- 217 H. Simon, M. Thoma; „*Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe*“, Hanser Verlag, München (1989)
- 218 T. Flottmann, W. Lohmann; in „*Metallized Plastics 2*“ (K.L. Mittal), Plenum Press, New York (1991), 97
- 219 M.J. O’Keefe, J.M. Rigsbee; in „*Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*“ (Y. Pauleau), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995), 151
- 220 J.M. Rigsbee; in „*Surface Modification Engineering – Vol: 1 Fundamental Aspects*“ (R. Kossowsky), CRC Press, Boca Raton (1989), 232
- 221 D.M. Lenz, M.E.R. Schultz, C.A. Ferreira; *J. Polym. Engineering* 16 (1997), 295
- 222 O. Knotek, F.Löffler; in „*Metallized Plastics 2*“ (K.L. Mittal), Plenum Press, New York (1991), 141
- 223 DIN EN ISO 4287 – Beuth Verlag Berlin, 10/1998
- 224 DIN EN ISO 4288 – Beuth Verlag Berlin, 04/1998
- 225 M. Sander; „*Oberflächenmeßtechnik für den Praktiker*“, Feinprüf Perthen GmbH (1993)
- 226 W. Fischer; *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1997)
- 227 S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo; „*Electron Microscopy*“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997); 305
- 228 L. Reimer; „*Scanning Electron Microscopy*“, Springer-Verlag, Berlin (1998)
- 229 S.N. Magonov, H.-J. Cantow; in „*Polymer Analysis and Characterization IV*“ (H.G. Barth, J. Janca); *J. Appl. Polym. Sci. – Appl. Polym. Symposium* 51 (1992); 3
- 230 R. Colton, W.R. Barger, D.R. Baselt, S.G. Corcoran, D.D. Koleske, G. U Lee; in „*First International Congress on Adhesion Science and Technology – invited Papers*“ (W.J. van Ooij, H.R. Anderson, Jr.); VSP, Utrecht (1998); 21

- 
- 231 L. Dorn, A. Hüttemann, J. Kirchner, A. Schmid, W. Wahono; *Adhäsion – Kleben & Dichten* 38 (1994), 3; 30
- 232 T. Gesang, R. Höper, W. Possart, O.-D. Hennemann; *Adhäsion – Kleben & Dichten* 39 (1995), 5; 40
- 233 A.A. Gewirth, J.R. LaGraff; in „*Handbook of Surface Imaging and Visualization*“ (A.T. Hubbard); CRC Press, Boca Raton (1995); 23
- 234 R.A. Hayes, J. Ralston; in „*Adhesion Promotion Techniques*“ (K.L. Mittal, A. Pizzi); Marcel Dekker, Inc., New York (1999); 121
- 235 S.N. Magonov, M.-H. Whangbo; „*Surface Analysis with STM and AFM*“; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1996)
- 236 G.J. Leggett; in „*Surface Analysis – The Principal Techniques*“ (J.C. Vickerman); J. Wiley & Sons, Chichester (UK) (1997); 393
- 237 U. Sindel; *Dissertation*, Universität Würzburg (1999)
- 238 J.W. Niemantsverdriet; „*Spectroscopy in Catalysis*“; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2000); 180
- 239 M. Collaud Coen, G. Dietler, S. Kasas, P. Gröning; *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996); 27
- 240 H.A. Perkampus; „*Lexikon Spektroskopie*“; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993)
- 241 H. Gräfen; „*Lexikon Werkstofftechnik*“; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1991); 719
- 242 J.M. Hollas; „*Modern Spectroscopy*“; J. Wiley & Sons Ltd., Chichester (UK) (1992)
- 243 T.L. Barr; „*Modern ESCA – the Principles and Practice of X-ray Photoelectron Spectroscopy*“; CRC Press, Boca Raton (1994)
- 244 J.M. Hollas; „*Moderne Methoden in der Spektroskopie*“; Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig (1995)
- 245 D. Briggs, M.P. Seah; „*Practical Surface Analysis (second edition) – Vol 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*“; John Wiley & Sons, Chichester (UK) (1990)
- 246 D. Briggs; „*Surface Analysis of Polymers by XPS and static SIMS*“; Cambridge University Press (1998)
- 247 N.H. Turner; in „*Encyclopedia of Analytical Chemistry*“, Vol. 15 (R.A. Meyers); J. Wiley & Sons, Chichester (UK) (2000); 13232
- 248 G.B. Hoflund; in: „*Handbook of Surface and Interface Analysis*“ (J.C. Rivière, S. Myhra); Marcel Dekker, Inc., New York (1998) 57
- 249 M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel; „*Angewandte Oberflächenanalyse*“; Springer Verlag, Berlin (1986); 221
- 250 G.C. Smith; „*Surface Analysis by Electron Spectroscopy*“; Plenum Press, New York (1994)
- 251 B.D. Ratner, D.G. Castner; in: „*Surface Analysis – The Principal Techniques*“ (J.C. Vickerman); J. Wiley & Sons, Chichester (UK) (1997); 43
- 252 P.M.A. Sherwood; in „*The Handbook of Surface Imaging and Visualization*“ (A.T. Hubbard); CRC Press, Boca Raton (1995); 875
- 253 S.S. Perry, G.A. Somorjai; *Anal. Chem.* 66 (1994); 403 A
- 254 H.-J. Hunger; „*Werkstoffanalytische Verfahren*“; Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1995); 365
- 255 W.E.S. Unger, A. Lippitz, J.F. Friedrich; *Materialprüfung* 7 (1995); 233
- 256 G. Beamson, D. Briggs; „*High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta ESCA300 Database*“; J. Wiley & Sons, Chichester (UK) (1992)
- 257 D.S. Everhart, C.N. Reilley; *Anal. Chem.* 53 (1981); 665
- 258 Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda; *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Chem.* 26 (1988); 559
- 259 A. Chilcoti, B.D. Ratner; in „*Surface Characterization of Advanced Polymers*“ (L. Sabbatini, P.G. Zambonin); VCH Verlagsgesell. mbH, Weinheim (1993), 221
- 260 DIN EN 24624 – Beuth Verlag Berlin, 09/1992
- 261 J. Sickfeld; in „*Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*“ (K.L. Mittal); Plenum Press, New York (1983); 543

- 
- 262 L.J. Matienzo, J.A. Zimmermann, F.D. Egitto; *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1994); 2662  
263 A. Lachkar, A. Selmani, E.Sacher, M. Leclerc, R. Mokhliss; *Synthetic Metals* 66 (1994); 209



## ANHANG



*Bild A1: Aussehen der Proben bei der Herstellung eines Polypropylen/Polythiophen/Kupfer Verbundes (Substratmaterial Novolen 1184 L)*

*Tabelle A1: Randwinkel  $\theta$  nach unterschiedlichen Modifizierungen der verwendeten Polypropylensubstrate im Niederdruckplasma (MW-Anregung); (Angaben in [°])*

Plasma-modifizierung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
- <i>unbehandelt</i>	92,2 ± 1,3	88,4 ± 1,3	82,1 ± 1,7
- <i>10s Sauerstoff</i>	58,6 ± 1,4	53,9 ± 1,4	46,5 ± 1,2
- <i>30s Sauerstoff</i>	62,8 ± 0,5	59,6 ± 0,3	51,4 ± 1,3
- <i>60s Sauerstoff</i>	66,3 ± 1,0	63,4 ± 0,8	56,6 ± 1,0
- <i>30s Stickstoff</i>	60,5 ± 1,0	60,0 ± 1,3	55,4 ± 1,2
- <i>60s Stickstoff</i>	56,2 ± 1,0	54,5 ± 1,2	51,3 ± 1,3
- <i>120s Stickstoff</i>	55,5 ± 1,4	54,3 ± 0,8	50,1 ± 1,7
- <i>30s Helium</i>	72,5 ± 0,4	70,3 ± 0,8	65,5 ± 1,4
- <i>60s Helium</i>	61,6 ± 0,8	61,5 ± 1,8	46,9 ± 0,5
- <i>120s Helium</i>	59,6 ± 1,2	58,8 ± 1,2	47,1 ± 1,1
- <i>60s Helium &amp; 10s Sauerstoff</i>	62,5 ± 1,0	48,6 ± 1,6	51,3 ± 1,3
- <i>60s Helium &amp; 60s Stickstoff</i>	61,8 ± 1,2	56,2 ± 1,9	53,2 ± 1,3

*Tabelle A2: Oberflächenspannungen  $\gamma_{sv}$  sowie der polare Anteil  $\gamma_{sv}^P$  nach unterschiedlichen Modifizierungen der verwendeten Polypropylensubstrate im Niederdruckplasma; (Angaben in [mN/m])*

Plasma-modifizierung	Polypropylensubstrate					
	N 02		N 84		E 15	
	$\gamma_{sv}$	$\gamma_{sv}^P$	$\gamma_{sv}$	$\gamma_{sv}^P$	$\gamma_{sv}$	$\gamma_{sv}^P$
- <i>unbehandelt</i>	27,9 ± 0,4	2,6	30,2 ± 0,5	3,5	34,2 ± 0,7	3,9
- <i>10s Sauerstoff</i>	48,7 ± 1,2	10,2	51,5 ± 1,3	11,6	55,8 ± 1,4	13,9
- <i>30s Sauerstoff</i>	46,2 ± 0,4	8,9	48,1 ± 0,2	9,9	52,9 ± 1,3	12,4
- <i>60s Sauerstoff</i>	44,0 ± 0,7	7,9	45,7 ± 0,6	8,7	49,9 ± 0,9	10,8
- <i>30s Stickstoff</i>	47,5 ± 0,8	9,6	47,8 ± 1,0	9,8	50,6 ± 1,1	11,2
- <i>60s Stickstoff</i>	50,1 ± 0,9	10,9	51,1 ± 1,1	11,4	53,0 ± 1,3	12,4
- <i>120s Stickstoff</i>	50,5 ± 1,3	11,1	51,3 ± 0,8	11,5	53,7 ± 1,8	12,8
- <i>30s Helium</i>	40,1 ± 0,2	6,2	41,5 ± 0,5	6,8	44,5 ± 0,9	8,2
- <i>60s Helium</i>	46,9 ± 0,6	9,3	47,1 ± 1,4	9,4	55,5 ± 0,6	13,8
- <i>120s Helium</i>	48,1 ± 1,0	9,9	48,6 ± 1,0	10,2	55,4 ± 1,3	13,7
- <i>60s Helium &amp; 10s Sauerstoff</i>	46,3 ± 0,7	9,0	54,6 ± 1,8	13,2	53,0 ± 1,3	12,4
- <i>60s Helium &amp; 60s Stickstoff</i>	46,8 ± 0,9	9,2	50,1 ± 1,7	10,9	51,9 ± 1,2	11,8

*Tabelle A3: Randwinkel  $\theta$  sowie Oberflächenspannungen  $\gamma_{sv}$  und deren polare Anteile  $\gamma_{sv}^P$  der Polypropylensubstrate nach der Beschichtung mit Polythiophen (PT)*

Chemische Beschichtung mit PT	Randwinkel $\theta$ [°]	Oberflächenspannung	
		$\gamma_{sv}$ [mN/m]	$\gamma_{sv}^P$ [mN/m]
- 1x Durchlauf*	8,1 ± 0,7	72,1 ± 6,2	21,1
- 2x Durchlauf*	7,7 ± 1,2	72,2 ± 11,3	21,1

\* diese Angaben geben wieder, wie oft der in Kap. 8.3.1 beschriebene DMS-E Prozess wiederholt wurde

*Tabelle A4: Randwinkel  $\theta$  sowie Oberflächenspannungen  $\gamma_{sv}$  und deren polare Anteile  $\gamma_{sv}^P$  der Polypropylensubstrate nach der Beschichtung mit Diaminocyclohexan (DACH)*

Plasmapolymerisation mit DACH	Randwinkel $\theta$ [°]	Oberflächenspannung	
		$\gamma_{sv}$ [mN/m]	$\gamma_{sv}^P$ [mN/m]
- 30s (100 W)*	72,9 ± 1,4	40,0 ± 0,8	6,1
- 60s (100 W)*	70,3 ± 0,9	41,6 ± 0,5	6,8
- 30s (300 W)*	70,7 ± 1,7	41,3 ± 1,0	6,7
- 60s (300 W)*	68,1 ± 1,2	42,9 ± 0,8	7,4
- 180s (300 W)*	65,5 ± 1,6	44,5 ± 1,1	8,2

\* in den Klammern wurde die jeweils verwendete Leistung der HF-Quelle angegeben

Bild A2: AFM-Aufnahmen sowie Rauheitsmessungen mittels AFM am Polymer N 84

(a) im unbehandelten Zustand

(b-g) nach der Behandlung im Niederdruckplasma (MW-Anregung)

(b) 10 s Sauerstoff; (c) 60 s Sauerstoff; (d) 60 s Stickstoff; (e) 60 s Helium / 10 s Sauerstoff;

(f) 30 s Helium; (g) 60 s Helium)

(h-i) nach Plasmapolymerisation; bei vorherige Plasmabehandlung 10 s Sauerstoff

(h) 60 s Diaminocyclohexan; (i) 180 s Diaminocyclohexan)

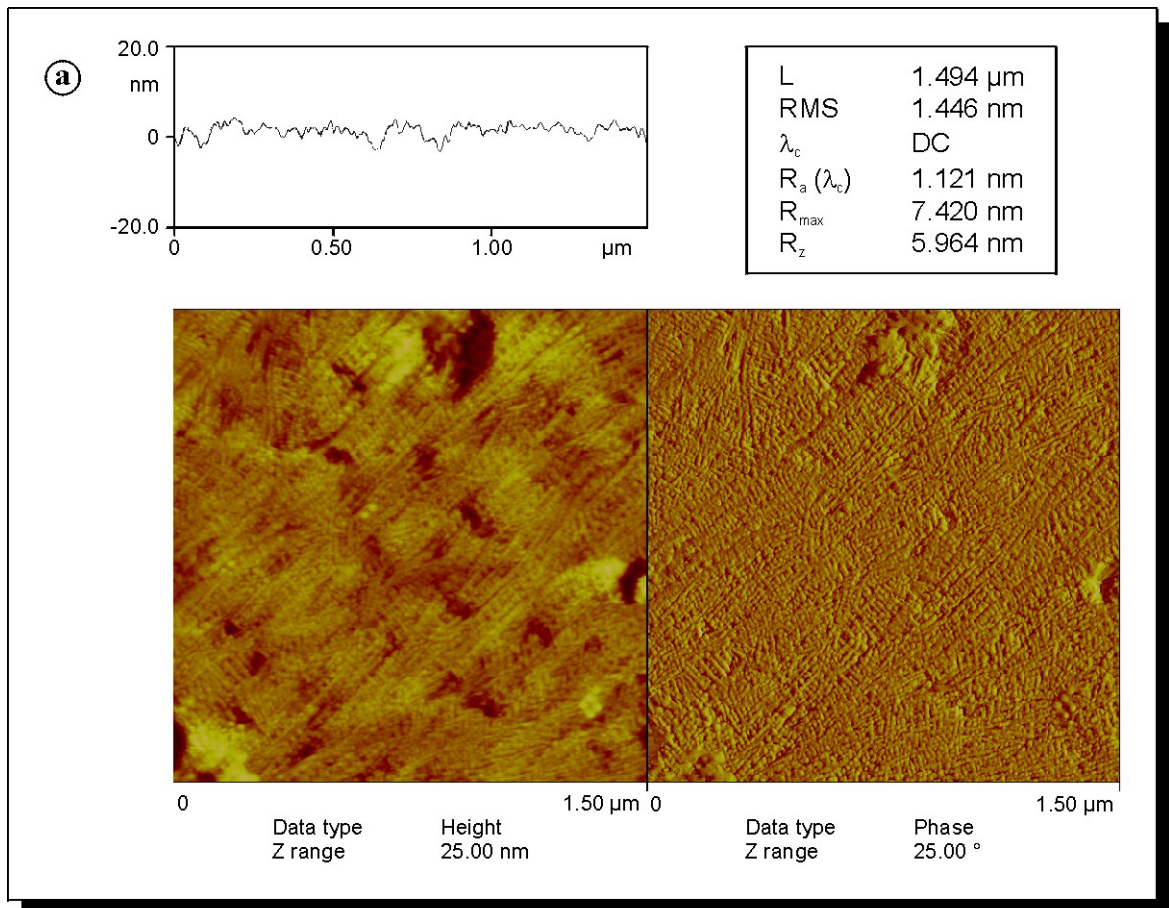
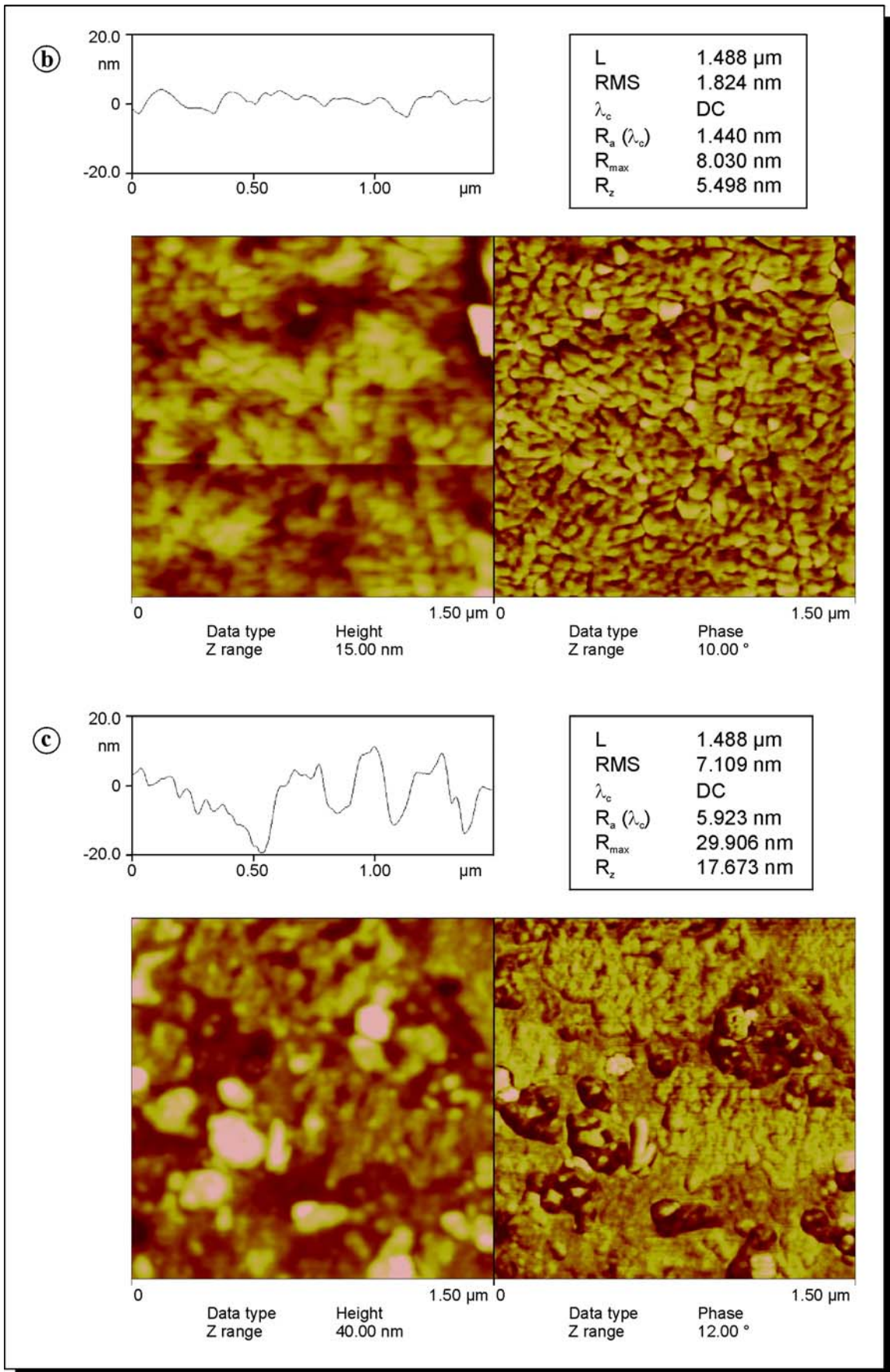
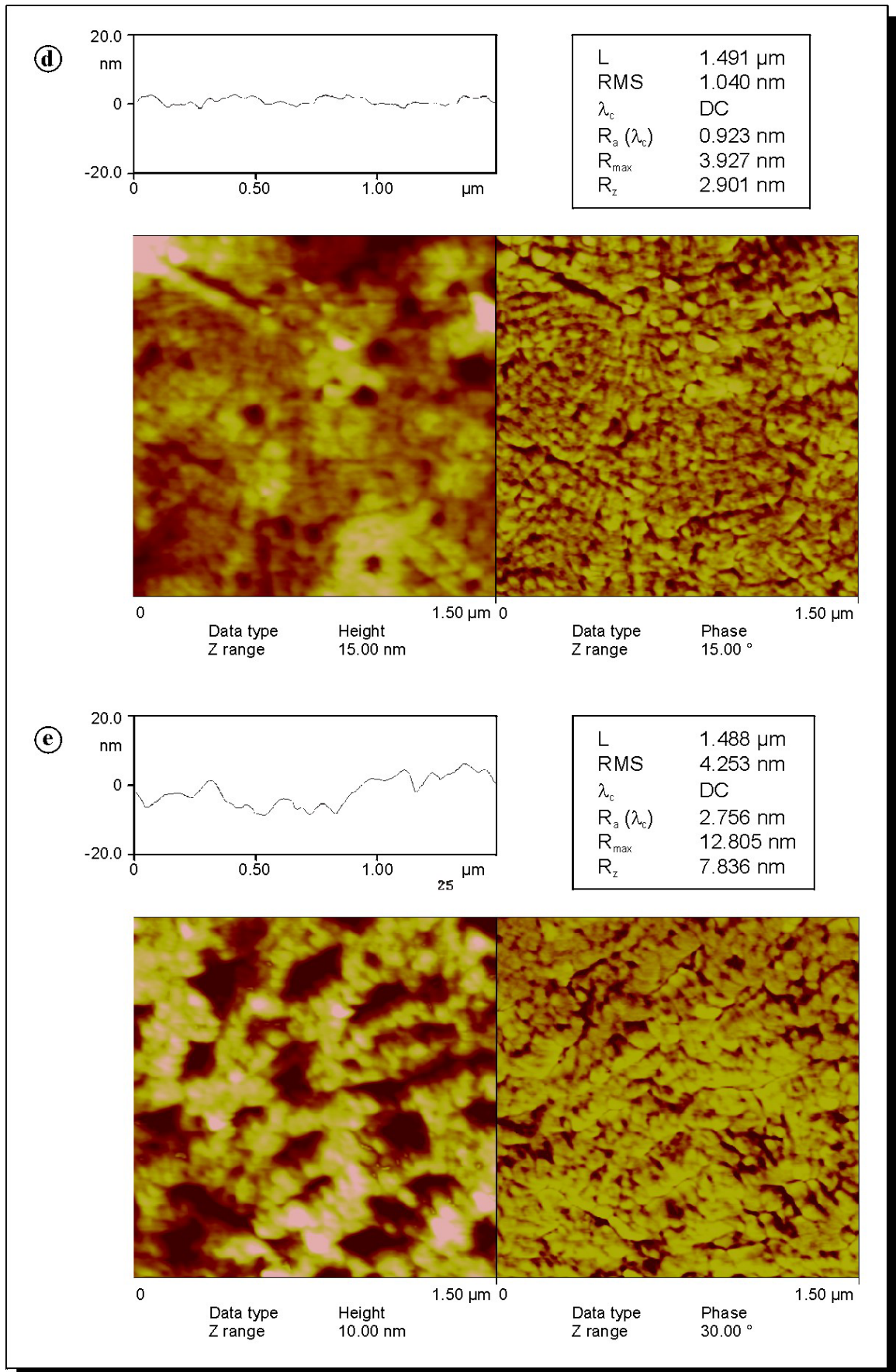


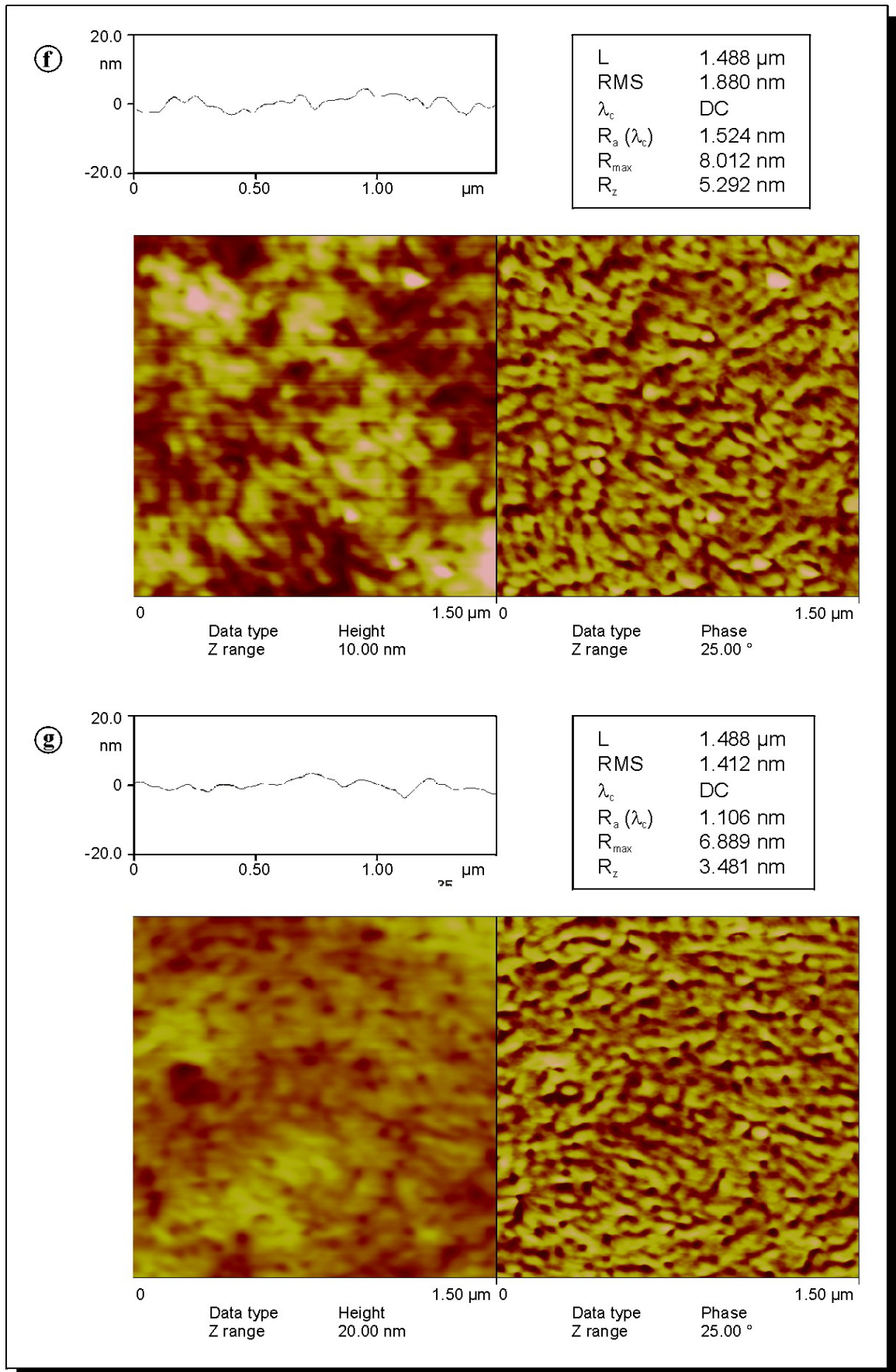
Bild A2: AFM – (a) unbehandeltes Polypropylen N 84



*Bild A2: AFM – (b) 10 s Sauerstoffplasma; (c) 60 s Sauerstoffplasma*

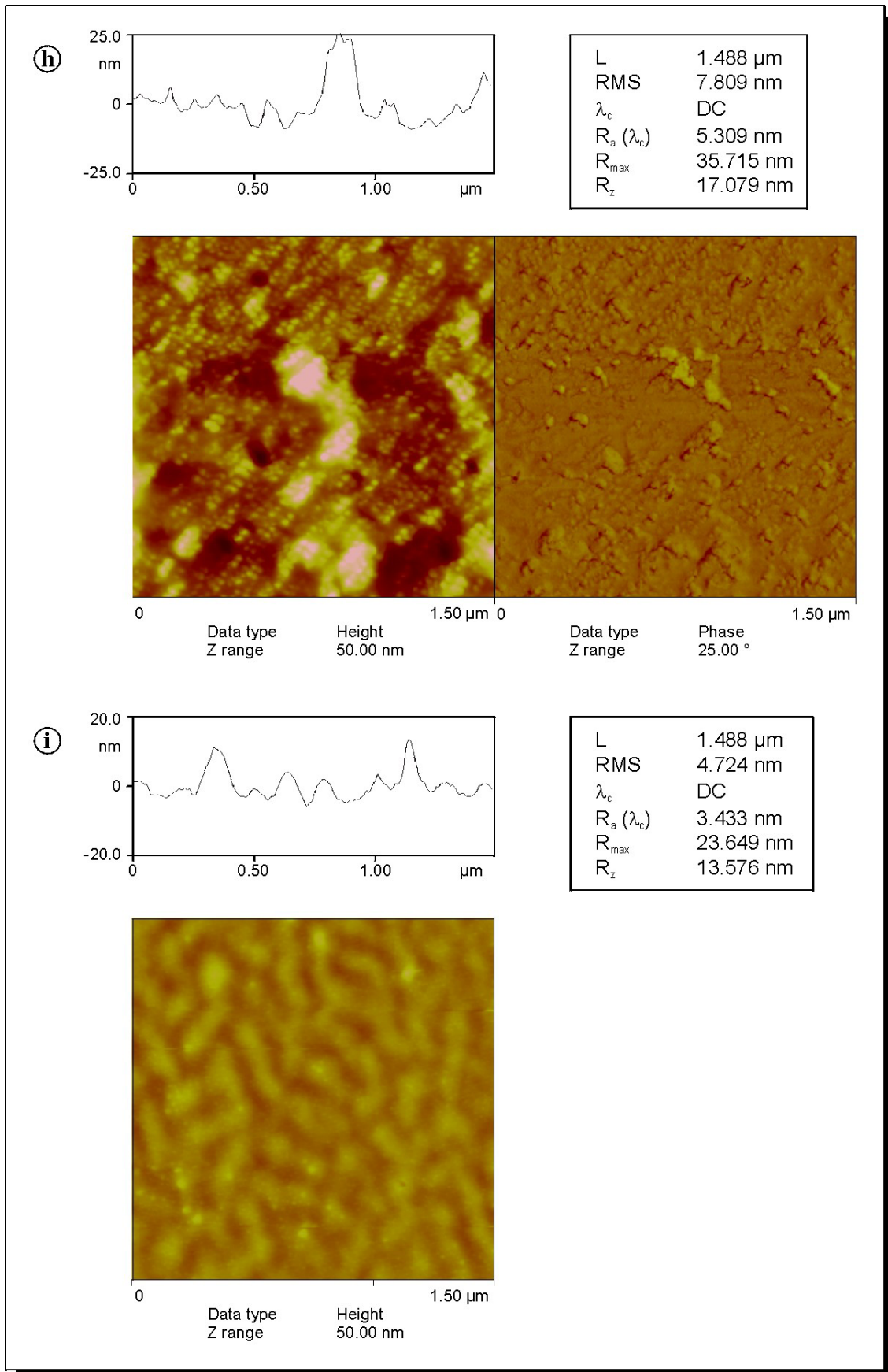


*Bild A2: AFM – (d) 60 s Stickstoffplasma, (e) 60 s Helium- / 10 s Sauerstoffplasma*

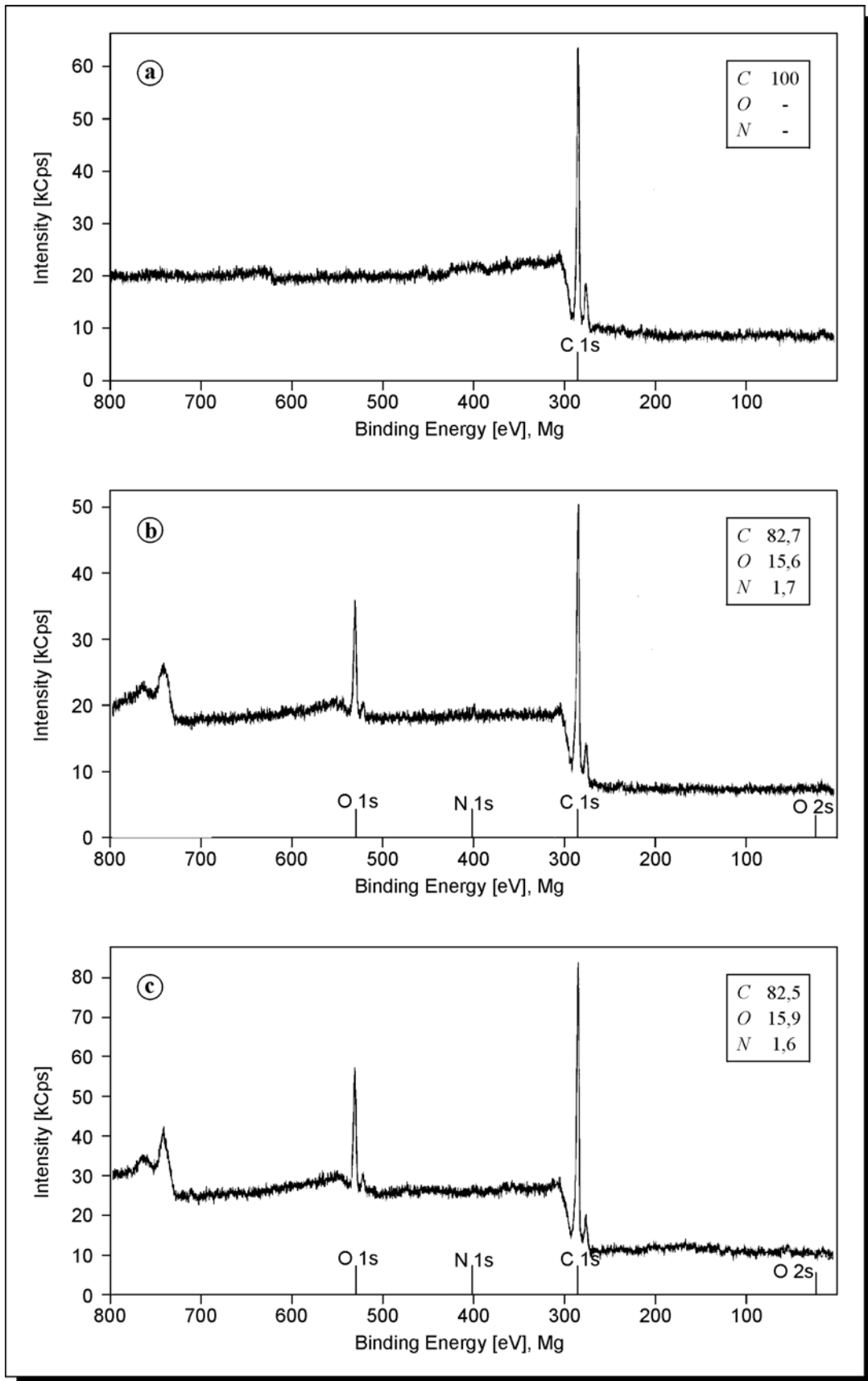


*Bild A2: AFM – (f) 30 s Heliumplasma; (g) 60 s Heliumplasma*

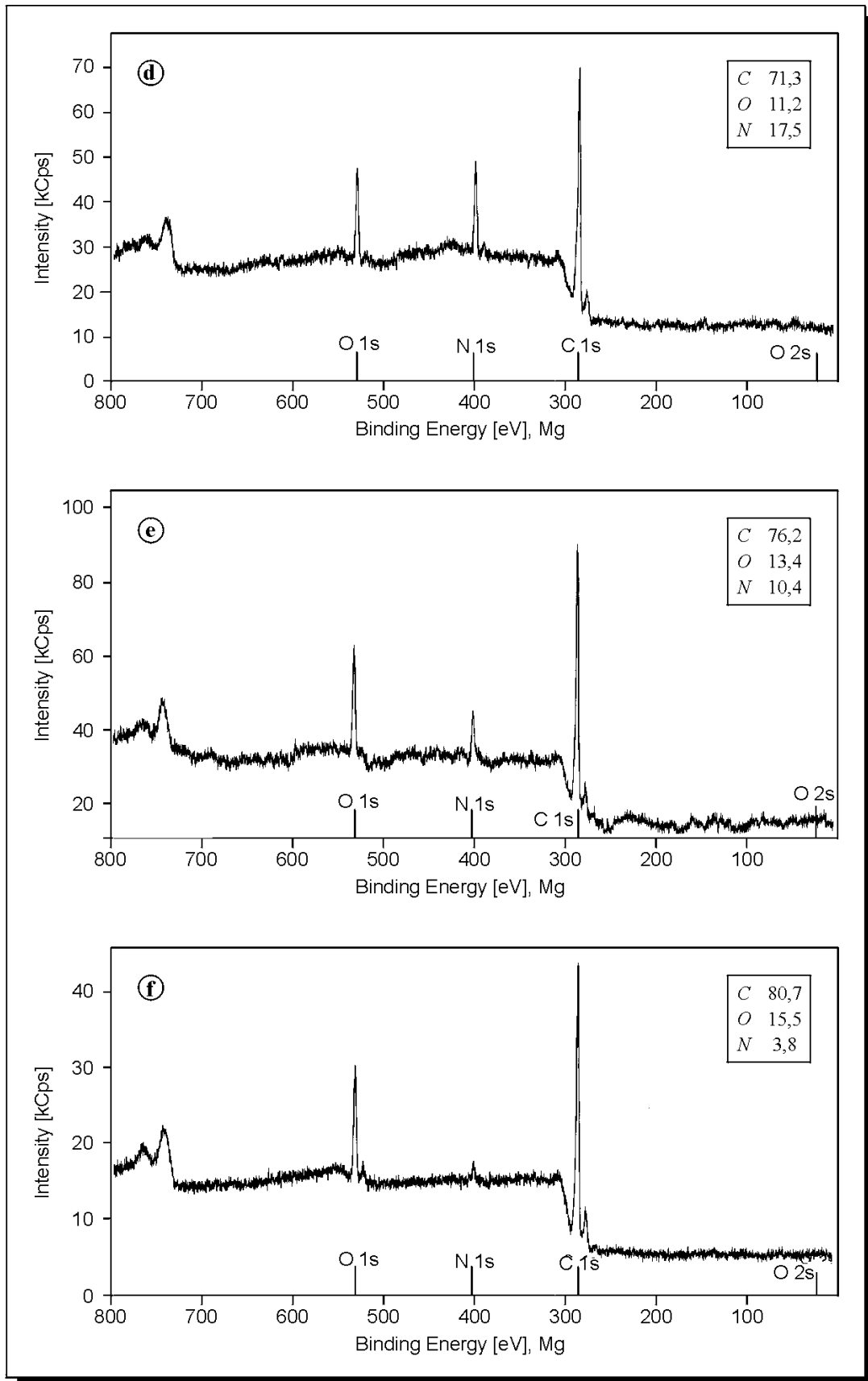




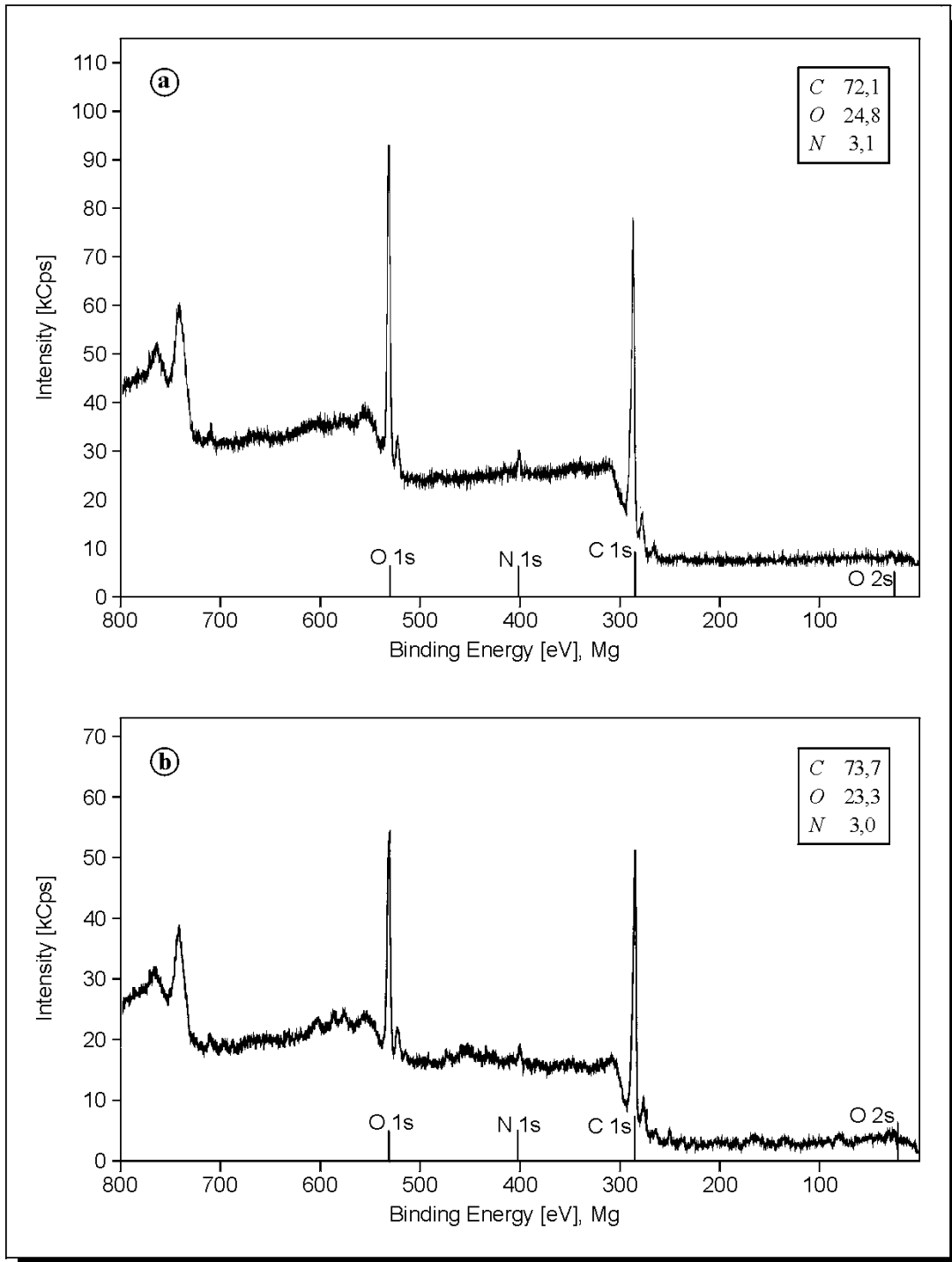
*Bild A2: AFM – (h) 60 s Diaminocyclohexan; (i) 180 s Diaminocyclohexan*



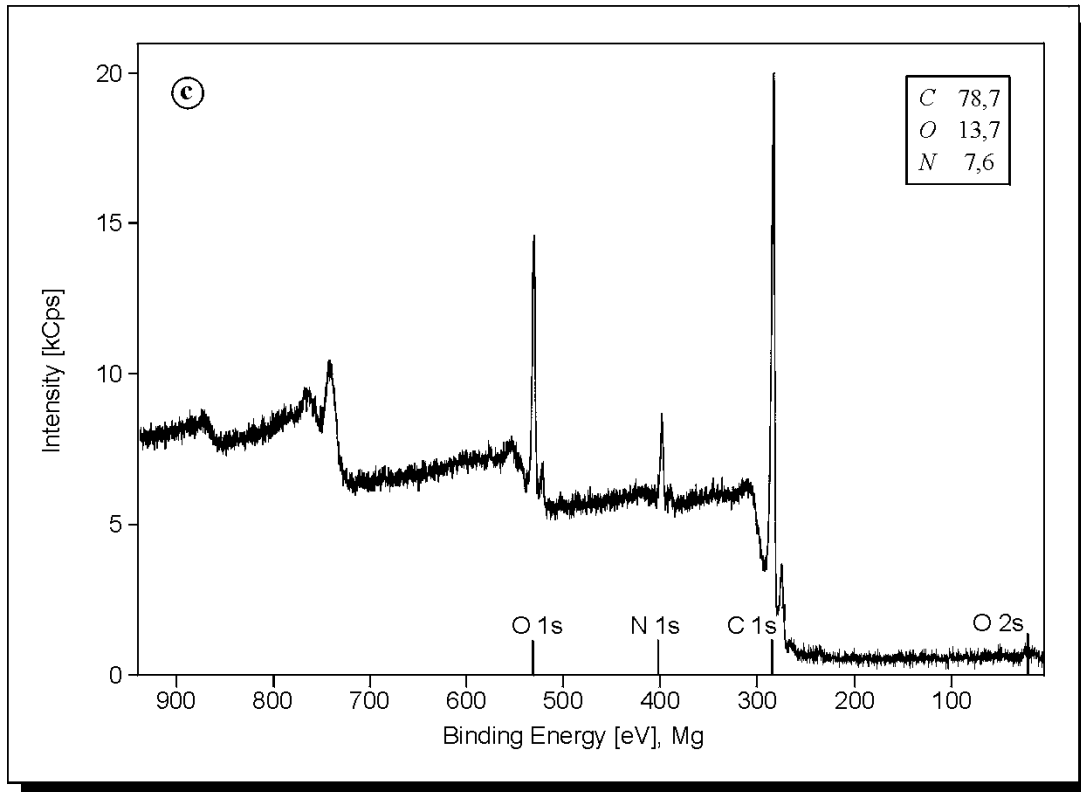
*Bild A3: XPS-Spektren (Übersichtsspektren) von Polypropylen inklusive Angaben zu den Elementanteilen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff [in Atom-%]; Plasmabehandlung: (a) unbehandelt, (b) 10 s Sauerstoff, (c) 60 s Sauerstoff*



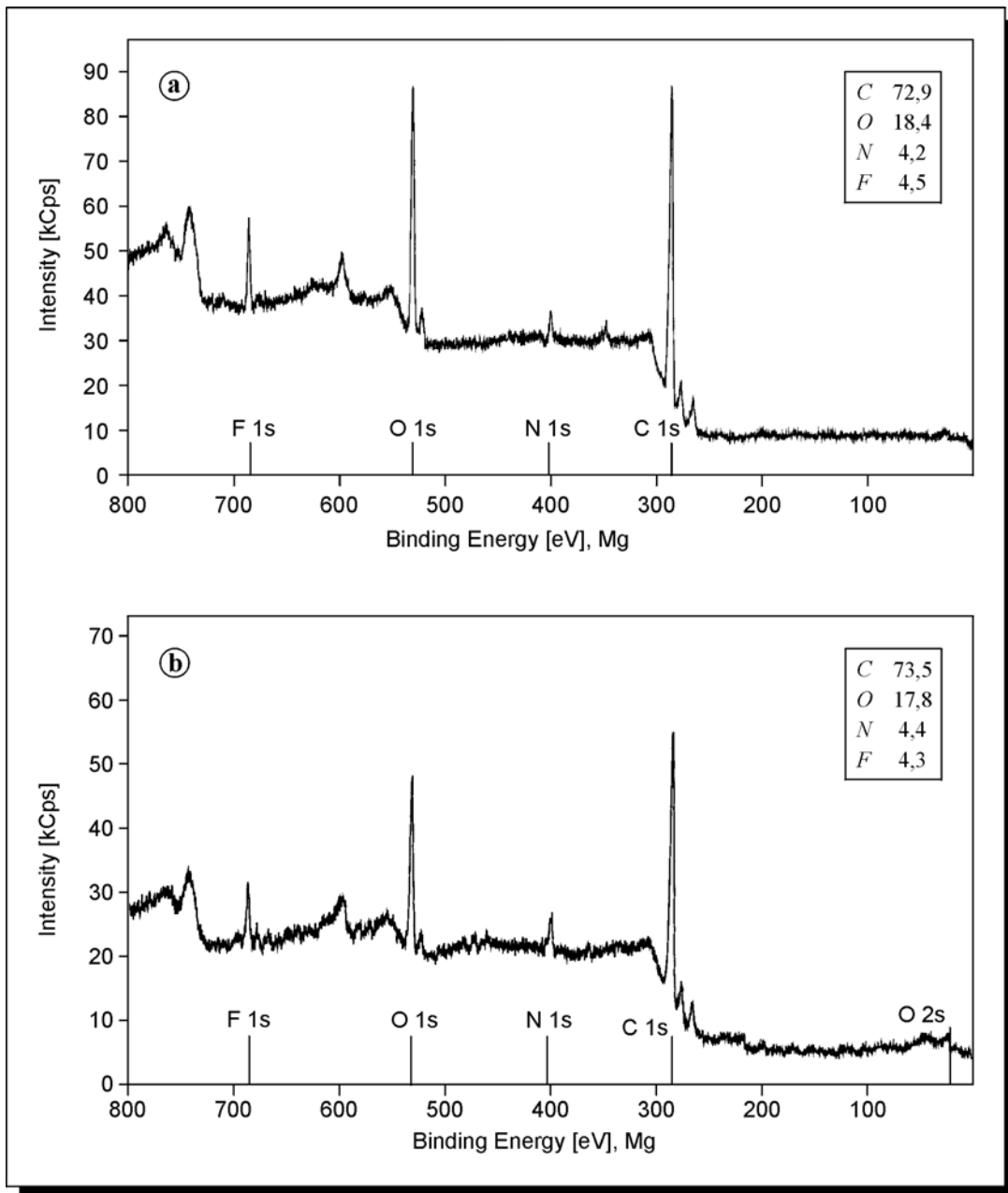
*Bild A3: XPS-Spektren (Übersichtsspektren) von Polypropylen inklusive Angaben zu den Elementanteilen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff [in Atom-%]; Plasmabehandlung: (d) 60 s Stickstoff, (e) 60 s Helium, (f) 60s Helium & 10s Sauerstoff*



*Bild A4: XPS-Spektren (Übersichtsspektren) des plasmapolymersierten Polypropylens bei vorheriger Plasmabehandlung 10 s Sauerstoff (inklusive der Elementanteile an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff [in Atom-%]; Plasmapolymersation: (a) 60 s Diaminocyclohexan, (b) 180 s Diaminocyclohexan*



*Bild A4: XPS-Spektren (Übersichtsspektren) des plasmapolymerisierten Polypropylens bei vorheriger Plasmabehandlung 60 s Stickstoff (inklusive der Elementanteile an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff [in Atom-%]; Plasmapolymerisation: (c) 180 s Diaminocyclohexan*



*Bild A5: XPS-Spektren (Übersichtsspektren) des plasmapolymersierten Polypropylens bei vorheriger Plasmabehandlung 10 s Sauerstoff und nachfolgender chemischer Derivatisierung mit Pentafluorobenzaldehyd (inklusive der Elementanteile an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Fluor [in Atom-%]);  
Plasmapolymersation: (a) 60 s Diaminocyclohexan, (b) 180 s Diaminocyclohexan*

*Tabelle A5: Rauheitskenngrößen sowie Wellentiefe der einzelnen Materialien nach unterschiedlicher mechanischer Vorbehandlung; (alle Angaben in [ $\mu\text{m}$ ])*

Schleifkörnung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
<i>Gemittelte Rauhtiefe <math>R_z</math></i>			
<i>unbehandelt</i>	$2,8 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$
<i>Körnung 500</i>	$5,5 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,9$	$5,2 \pm 0,7$
<i>Körnung 220</i>	$12,2 \pm 1,0$	$13,0 \pm 1,0$	$14,4 \pm 1,2$
<i>Maximale Rauhtiefe <math>R_{max}</math></i>			
<i>unbehandelt</i>	$3,5 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,3$
<i>Körnung 500</i>	$6,3 \pm 0,7$	$6,2 \pm 1,1$	$6,1 \pm 0,7$
<i>Körnung 220</i>	$14,3 \pm 1,7$	$15,7 \pm 1,5$	$16,9 \pm 1,3$
<i>Arithmetischer Mittenrauhwert <math>R_a</math></i>			
<i>unbehandelt</i>	$0,5 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
<i>Körnung 500</i>	$0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$
<i>Körnung 220</i>	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$
<i>Wellentiefe <math>W_t</math></i>			
<i>unbehandelt</i>	$3,9 \pm 1,5$	$5,1 \pm 2,2$	$6,8 \pm 2,2$
<i>Körnung 500</i>	$1,2 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,3$
<i>Körnung 220</i>	$2,1 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,6$

*Tabelle A6: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  des Verbundes Polypropylen-Polythiophen-Kupfer bei einer mechanischer Vorbehandlung mit Schleifpapier der Körnung 500 (mittlere Korngröße 30  $\mu\text{m}$ ) sowie unterschiedlichen Modifizierungen im Niederdruckplasma; (alle Angaben in [MPa])*

Metallisierung: *galvanisch Kupfer*

Plasmabehandlung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
- 10s Sauerstoff	1,2 $\pm$ 0,4	1,5 $\pm$ 0,3	1,5 $\pm$ 0,2
- 60s Sauerstoff	< 0,5	< 0,5	0,8 $\pm$ 0,2
- 60s Stickstoff	0,8 $\pm$ 0,3	1,1 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,1
- 60s Helium	< 0,5	0,8 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,3
- 60s Helium & - 10s Sauerstoff	1,1 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,3
- 60s Helium & - 60s Stickstoff	0,8 $\pm$ 0,2	0,9 $\pm$ 0,3	1,0 $\pm$ 0,3

Metallisierung: *Vakuumbedampfen mit Kupfer*

Plasmabehandlung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
- 10s Sauerstoff	1,0 $\pm$ 0,2	1,3 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,3
- 60s Sauerstoff	< 0,5	< 0,5	0,8 $\pm$ 0,2
- 60s Stickstoff	< 0,5	1,0 $\pm$ 0,3	1,0 $\pm$ 0,1
- 60s Helium	0,7 $\pm$ 0,2	0,9 $\pm$ 0,3	1,1 $\pm$ 0,3
- 60s Helium & - 10s Sauerstoff	1,2 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,3
- 60s Helium & - 60s Stickstoff	< 0,5	1,0 $\pm$ 0,3	1,1 $\pm$ 0,3



*Tabelle A7: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  des Verbundes Polypropylen-Polythiophen-Kupfer bei einer mechanischer Vorbehandlung mit Schleifpapier der Körnung 220 (mittlere Korngröße 65  $\mu\text{m}$ ) sowie unterschiedlichen Modifizierungen im Niederdruckplasma; (alle Angaben in [MPa])*

Metallisierung: *galvanisch Kupfer*

Plasmabehandlung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
- 10s Sauerstoff	<b>2,2 ± 0,4</b>	<b>2,9 ± 0,4</b>	<b>2,9 ± 0,3</b>
- 60s Sauerstoff	1,3 ± 0,3	1,8 ± 0,5	1,9 ± 0,4
- 60s Stickstoff	1,6 ± 0,2	1,9 ± 0,3	2,0 ± 0,4
- 60s Helium	1,4 ± 0,2	1,8 ± 0,5	1,7 ± 0,3
- 60s Helium & - 10s Sauerstoff	<b>2,1 ± 0,3</b>	<b>2,9 ± 0,4</b>	<b>3,0 ± 0,5</b>
- 60s Helium & - 60s Stickstoff	1,7 ± 0,3	2,3 ± 0,4	2,5 ± 0,3

Metallisierung: *Vakuumbedampfen mit Kupfer*

Plasmabehandlung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
- 10s Sauerstoff	<b>1,9 ± 0,3</b>	<b>3,0 ± 0,4</b>	<b>2,8 ± 0,3</b>
- 60s Sauerstoff	1,1 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2
- 60s Stickstoff	1,6 ± 0,2	2,0 ± 0,3	1,8 ± 0,3
- 60s Helium	1,4 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,9 ± 0,2
- 60s Helium & - 10s Sauerstoff	<b>1,9 ± 0,3</b>	<b>3,1 ± 0,4</b>	<b>2,8 ± 0,2</b>
- 60s Helium & - 60s Stickstoff	1,4 ± 0,2	2,4 ± 0,3	2,4 ± 0,2

*Table A8: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  des Verbundes Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer; mechanische Vorbehandlung: Körnung 220; Plasmapolymersation: 60 s bei 100 W (HF); (alle Angaben in [MPa])*

Plasmabehandlung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
- 10s Sauerstoff	2,5 ± 0,4	2,7 ± 0,4	2,7 ± 0,3
- 60s Stickstoff	1,9 ± 0,3	2,1 ± 0,3	2,2 ± 0,4
- 60s Helium & 10s Sauerstoff	2,0 ± 0,3	2,2 ± 0,2	2,3 ± 0,3

*Table A9: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  des Verbundes Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer; unterschiedliche mechanische Vorbehandlung; Plasmapolymersation: 60 s bei 300 W (HF); (alle Angaben in [MPa])*

Plasmabehandlung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
<i>mechanische Vorbehandlung: keine</i>			
- 10s Sauerstoff	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,3
- 60s Sauerstoff	-	1,8 ± 0,2	-
- 60s Stickstoff	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,5 ± 0,2
- 60s Helium & 10s Sauerstoff	1,5 ± 0,3	1,7 ± 0,3	1,6 ± 0,2
<i>mechanische Vorbehandlung: Körnung 500</i>			
- 10s Sauerstoff	2,2 ± 0,3	2,4 ± 0,3	2,4 ± 0,3
- 60s Stickstoff	1,4 ± 0,3	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,2
- 60s Helium & 10s Sauerstoff	1,5 ± 0,3	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,2
<i>mechanische Vorbehandlung: Körnung 220</i>			
- 10s Sauerstoff	<b>3,7 ± 0,5</b>	<b>3,9 ± 0,5</b>	<b>3,9 ± 0,3</b>
- 60s Stickstoff	3,0 ± 0,4	3,2 ± 0,3	3,0 ± 0,2
- 60s Helium & 10s Sauerstoff	3,1 ± 0,4	3,2 ± 0,5	3,2 ± 0,5

*Tabelle A10: Abreißfestigkeiten  $\sigma_z$  des Verbundes Polypropylen-Diaminocyclohexan-Kupfer; keine mechanischen Vorbehandlung; Plasmapolymerisation: 180 s bei 300 W (HF); (alle Angaben in [MPa])*

Plasmabehandlung	Polypropylensubstrate		
	N 02	N 84	E 15
- 10s Sauerstoff	<b>3,8 ± 0,5</b>	<b>4,2 ± 0,5</b>	<b>4,1 ± 0,6</b>
- 60s Sauerstoff	-	3,6 ± 0,5	-
- 60s Stickstoff	3,3 ± 0,4	3,8 ± 0,4	3,7 ± 0,5
- 60s Helium & - 10s Sauerstoff	3,5 ± 0,5	3,8 ± 0,6	3,8 ± 0,4

## **Danksagung**

Bei Herrn Prof. Leps möchte ich mich für die Bereitstellung des Promotionsthemas, die Betreuung während meiner Zeit als Doktorand und die vielen hilfreichen Diskussionen und Hinweise bedanken.

Allen Mitarbeitern der Professur Oberflächentechnik gilt mein Dank für ihre fachliche und moralische Unterstützung während meiner Promotion. Besonders Frau Dr. Dayss hat mir mit Hinweisen bei der Durchführung meiner Versuche und in zahlreichen Fachgesprächen sehr geholfen. Ich danke Frau Wicke für ihre unermüdliche Hilfe bei der Probenpräparation und Frau Pogert für ihre Unterstützung bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Ich danke den vielen Mitarbeitern anderer Professuren des FB Ingenieurwissenschaften für ihre Unterstützungen bei meinen Versuchen. Insbesondere Frau Dr. Funke (Professur Heterogene Polymere), Herrn Dr. Adhikari und Herrn Dr. Godehardt (Professur Allgemeine Werkstoffwissenschaften) und Frau Redel (Professur Kunststofftechnik).

Die XPS-Untersuchungen konnte ich nicht an der MLU Halle-Wittenberg durchführen. Mein Dank gilt Herrn Dr. Meinhardt vom Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig für seine Unterstützung bei diesen Analysen.

Einen besonderen Dank möchte ich meiner Frau für ihre Unterstützung, ihre Zuversicht und ihre Geduld mit mir aussprechen. Ich danke ihr, daß sie so viele Stunden allein mit unseren Kindern verbrachte und mir dadurch die volle Konzentration auf meine Promotion ermöglichte. Mein Dank gilt auch meinen Freunden, meinen Eltern und all meinen Verwandten für ihre Unterstützung.

Halle (Saale), 11.10.2002

### **Schriftliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Peter Crimmann, daß ich die Dissertation mit dem Titel "*Grenzflächenmodifizierung und –analyse im Polypropylen-Kupfer-Verbund*" selbständig verfaßt, und daß ich bei den der Dissertation zugrundeliegenden Arbeiten nur die Hilfe in Anspruch genommen habe, die ich in der Dissertation in Zitaten, Fußnoten oder einer Danksagung genannt und gewürdigt habe.

Peter Crimmann

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name Peter Crimmann  
Geburtstag 05.04.1970  
Geburtsort Leipzig  
Anschrift Demmeringstrasse 95  
04177 Leipzig  
Tel.: 0341 – 688 62 75  
Funk: 0162 – 601 00 62  
Familienstand verheiratet  
Kinder Zwei

### beruflicher Werdegang / Ausbildung:

seit 04/1999 *wissenschaftlicher Mitarbeiter* an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Fachbereich Ingenieurwissenschaften, Professur Oberflächentechnik  
10/1996 – 03/1999 *Stipendiat* an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Fachbereich Ingenieurwissenschaften, Professur Oberflächentechnik, Graduiertenkolleg „Heterogene Polymermaterialien“  
04/1996 – 09/1996 *Arbeitslosigkeit*  
09/1990 – 03/1996 *Studium* der Werkstoffwissenschaften an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Abschluß als *Diplom-Ingenieur für Werkstofftechnik* mit dem Prädikat „Gut“  
06/1989 – 09/1990 *Chemiearbeiter* in der Abwasserbehandlungsanlage des VEB Galvanotechnik Leipzig  
09/1986 – 06/1989 *Berufsausbildung mit Abitur:*  
Kommunale Berufsschule II Leipzig;  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife  
VEB Galvanotechnik Leipzig; Abschluß: Galvaniseur  
09/1976 – 08/1986 Polytechnische Oberschule „G.-E- Lessing“ Leipzig;  
Abschluß: Mittlere Reife  
Sprachkenntnisse: gute Englischkenntnisse; Französischkenntnisse