

Hochrateabscheidung von Siliziumoxid- und Zinkoxidschichten mittels Mikrowellenplasma-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidung auf Polycarbonat

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Csaba-Stefan Merli

aus Sathmar, Rumänien

Hauptberichter:

Prof. Dr. T. Hirth

Mitberichter:

Prof. Dr. U. Stroth

Tag der mündlichen Prüfung:

07.12.2015

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie
der Universität Stuttgart

2016

*Alle sagten es geht nicht.
Da kam einer, der wusste das nicht
und hat es einfach gemacht.*

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	9
Abbildungsverzeichnis	13
Tabellenverzeichnis	17
Kurzfassung	19
Abstract	21
1 Einleitung und Problemstellung	23
2 Stand der Technik zum Witterungsschutz von Polycarbonat	27
2.1 Eigenschaften von Polycarbonat	28
2.2 Abbaumechanismen von Polycarbonat	29
2.3 Witterungsschutz von Polycarbonat	33
2.3.1 Kratzschutzbeschichtungen	34
2.3.2 Organische UV-Absorber	35
2.3.3 Anorganische UV-Absorber	39
3 Plasmaphysikalische Grundlagen	43
3.1 Eigenschaften von Plasmen	44
3.1.1 Klassifizierung	48
3.2 Duo-Plasmaline	49
3.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung	51
4 Experimenteller Aufbau	55
4.1 Das Plasmodul	55
4.2 Durchführung der Schichtabscheidung	60

4.2.1	Abscheidung der Kratzschuttschichten	61
4.2.2	Abscheidung der UV-Schutzschichten	61
5	Methoden zur Schichtdiagnostik	63
5.1	Schichtdickenmessung	63
5.2	Chemische Analysemethoden	64
5.2.1	FTIR-Spektroskopie	64
5.2.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	67
5.3	Optische Charakterisierungsmethoden	69
5.3.1	Photospektrometrie	69
5.3.2	Streulichtmessung	70
5.3.3	Gelbwertsbestimmung	71
5.4	Methoden zur Strukturuntersuchung	72
5.4.1	Rasterelektronenmikroskopie	73
5.4.2	Röntgendiffraktometrie	75
5.5	Mechanische Analysemethoden	77
5.5.1	Haftungsprüfung und Kochtest	77
5.5.2	Taber-Abraser-Test	78
5.6	Bewitterungsprüfung	79
6	Untersuchungen zur Abscheidung von Siliziumoxidschichten	81
6.1	Bestimmung der Abscheideraten	82
6.2	Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Schichteigenschaften	88
6.2.1	Chemische Zusammensetzung	88
6.2.2	Optische Eigenschaften	94
6.2.3	Morphologie	97
6.2.4	Schichthaftung	98
6.2.5	Abriebwiderstand	102
7	Untersuchungen zur Abscheidung von Zinkoxidschichten	105
7.1	Bestimmung der Abscheideraten	106
7.2	Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Schichteigenschaften	107
7.2.1	Chemische Zusammensetzung	108
7.2.2	Optische Eigenschaften	110
7.2.3	Morphologie	117

8 Kombination von Siliziumoxid- und Zinkoxidschichten	121
8.1 Entwicklung des Schichtaufbaus	122
8.2 Optische Eigenschaften	125
8.3 Haftung und Abriebwiderstand	128
8.4 Ergebnisse der beschleunigten Bewitterung	130
8.5 Zusammenfassung zur Abscheidung von UV- und Kratzschuttschichten	136
9 Untersuchungen zur Aufskalierung des Verfahrens	139
9.1 Entwurf und Umsetzung des Anlagenkonzepts	140
9.2 Bestimmung der Abscheideraten	145
9.3 Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Schichteigenschaften . .	149
9.3.1 Chemische Zusammensetzung	149
9.3.2 Optische und mechanische Eigenschaften	152
9.4 Zusammenfassung zur Aufskalierung des Verfahrens	154
10 Zusammenfassung und Ausblick	157
10.1 Zusammenfassung	157
10.2 Ausblick	160
Literaturverzeichnis	161
Danksagung	175
Curriculum Vitae	177
Eidesstattliche Versicherung	179

Abkürzungsverzeichnis

<i>A</i>	Absorbanz
α	Absorptionskoeffizient, Einfallswinkel, Ausdehnungskoeffizient (kontextbezogen)
Ar	Argon
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl.: attenuated total reflection)
BPA	Bisphenol A
BSE	rückgestreute Elektronen (engl.: backscattered electrons)
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit, Konzentration (kontextabhängig)
CD	engl.: compact disc
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
cw	Dauerstrichmodus (engl.: continuous wave)
<i>d</i>	Dicke
DEZ	Diethylzink
DVD	engl.: digital versatile disc
<i>E</i>	Extinktion, Energie, elektrische Feldstärke (kontextabhängig)
<i>e</i>	Elementarladung
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_λ	stoffspezifischer Absorptionskoeffizient
ESCA	Photoelektronenspektroskopie (engl.: electron spectroscopy for chemical analysis)
ESIPT	engl.: excited state intramolecular proton transfer
<i>F</i>	Gasfluss
<i>f</i>	Frequenz
FTIR	Fouriertransform-Infrarotspektroskopie

H	Trübung (engl.: Haze), Wasserstoff (kontextbezogen)
h	Plancksches Wirkungsquantum
H_2O	Wasser
HALS	Inhibitoren (engl.: hindered amine light stabilizers)
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
I	Intensität
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
IR	Infrarot
\vec{k}	Wellenvektor
k_B	Boltzmannkonstante
KRS-5	Thalliumbromidiodid
L	Länge, Ausdehnung
λ	Wellenlänge
m	Masse, Beugungsordnung
MW	Mikrowelle
N	Teilchenzahl
n	Brechungsindex, Ladungsträgerdichte (kontextbezogen)
N_2	Stickstoff
ν	Frequenz
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
ω	Kreisfrequenz
O_2	Sauerstoff
OLED	organische Leuchtdiode
PbS	Bleisulfid
PC	Polycarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl.: plasma enhanced chemical vapor deposition)
q	Ladung
P	Leistung
p	Druck
Φ	elektrisches Potential, Austrittsarbeit (kontextbezogen)
ϕ	Phase
R	Reflexion, Rate (kontextbezogen)
r	Abstand, Radius

REM	Rasterlektronenmikroskop
S	relative spektrale Intensität
SE	Sekundärelektronen
SiO_x	Siliziumoxid
T	Transmission, Temperatur, Periodendauer (kontextbezogen)
t	Zeit
TiO_2	Titandioxid
UV	Ultraviolett
v	Geschwindigkeit
WOM	Weather-Ometer, Bewitterungsprüfgerät
X	Ionisationsgrad
x	Auslenkung, Abstand
X, Y, Z	Tristimuluswerte
x, y, z	Normalbeobachterfunktionen
Xe	Xenon
XRD	Röntgendiffraktion (engl.: X-ray diffraction)
XPS	Photoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
YI	Gelbwert (engl.: yellowness index)
Z	Ladungszahl
ZnO	Zinkoxid

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturformel von Bisphenol A-Polycarbonat.	28
2.2	Transmissionsspektrum von Polycarbonat	30
2.3	Absorbanz von BPA-PC bei der Photooxidation	32
2.4	Aktivierungsspektrum für die Vergilbung von PC	33
2.5	Beispiele organischer UV-Absorber	36
2.6	Transmission und Gelbwert von ungeschütztem und lackiertem PC während der künstlichen Bewitterung	38
2.7	Bandstruktur eines direkten und indirekten Halbleiters	40
3.1	Schematische Darstellung der Duo-Plasmaline	50
4.1	Schematische Darstellung des Plasmoduls	56
4.2	Schematische Darstellung der Peripherie des Plasmoduls	58
5.1	Methode zur Messung der Schichtdicke mit dem Tastschnittverfahren	64
5.2	Schema der Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers	66
5.3	Bragg-Beugung am Kristallgitter	75
5.4	Funktionsprinzip des Taber-Abraser-Tests	79
6.1	Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom HMDSO-Fluss bei verschie- denen Mischungsverhältnissen	83
6.2	Abscheiderate bei Variation des Mischungsverhältnisses	84
6.3	Abscheiderate in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung	85
6.4	Vergleich der Schichtdickenhomogenität bei zwei unterschiedlichen Abständen zwischen Plasmaquelle und Substrat	86
6.5	Vergleich der Abscheideraten bei zwei unterschiedlichen Abständen zwischen Plasmaquelle und Substrat	87
6.6	FTIR-Absorptionsspektren bei verschiedenen Mischungsverhältnissen	89

6.7	Verhältnis Si-CH ₃ /Si-O-Si in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis	91
6.8	Verhältnis Si-CH ₃ /Si-O-Si in Abhängigkeit von der Leistung . . .	92
6.9	Elementare Zusammensetzung der SiO _x -Schichten	93
6.10	Foto eines mit SiO _x beschichteten PC-Substrates	94
6.11	Transmissions- und Reflexionsspektrum einer SiO _x -Schicht	95
6.12	Transmission und Trübung der SiO _x -Schichten	96
6.13	REM-Aufnahme der Bruchkante einer SiO _x -Stapelschicht	97
6.14	Ergebnisse des Klebebandabzuges nach dem Kochtest	99
6.15	Vergleich einer quarzartigen und einer polymerartigen Schicht nach dem Kochtest	100
6.16	Mikroskopaufnahmen vom Gitterschnitt nach dem Kochtest mit anschließendem Klebebandabzug	101
6.17	Abhängigkeit von ΔH nach 1000 Zyklen Taber-Test von der Schichtdicke	102
6.18	Abhängigkeit der Streulichtzunahme ΔH vom Mischungsverhältnis nach 1000 Zyklen Taber-Test	103
6.19	Fotos von beschichteten Proben nach dem Taber-Test	104
7.1	Abscheideraten der ZnO-Schichten	106
7.2	Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung einer ZnO-Schicht . . .	108
7.3	Elementare Zusammensetzung der ZnO-Schichten und das Verhältnis O/Zn in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis	109
7.4	Fotos eines mit ZnO beschichteten PC-Substrates	111
7.5	Transmission T und Extinktion E von ZnO-Schichten bei Variation des Mischungsverhältnisses	112
7.6	Transmission T und Extinktion E von ZnO-Schichten bei Variation der Schichtdicke	113
7.7	Extinktion pro Dicke in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und Extinktion in Abhängigkeit von der Dicke	114
7.8	Position der Absorptionskante in Abhängigkeit von O ₂ /DEZ	115
7.9	Tauc-Plots von ZnO-Schichten bei unterschiedlichen O ₂ /DEZ	116
7.10	Bandlücke der ZnO-Schichten über das Mischungsverhältnis	117
7.11	XRD-Spektren der ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen	118

7.12	Intensität des Beugungspeaks bei $2\theta = 34,3^\circ$ und Kristallitgröße in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.	119
7.13	REM-Aufnahmen der Bruchkante von ZnO-Schichten	120
8.1	Schematische Darstellung der untersuchten Schichtkombinationen . . .	123
8.2	REM-Aufnahme im Querschnitt einer kombinierten ZnO- und SiO _x -Schicht	124
8.3	Fotos eines mit dem Schichtaufbau SiO _x -ZnO-SiO _x beschichteten M 2808-Substrates	126
8.4	Vergleich der Transmissionsspektren von M 2808, AS4700 und dem Schichtsystem SiO _x -ZnO-g(SiO _x)	128
8.5	Extinktion, Gelbwert und Trübung der verschiedenen Schichtsysteme über der Bewitterungszeit	133
8.6	Bewitterte Proben mit einem unbewitterten M 2808-Substrat	134
8.7	Mikroskopaufnahmen der an den Pinholes aufgetretenen Schäden . . .	135
8.8	Fotos der bewitterten Probe 1273	136
9.1	Schematische Darstellung der aufskalierten Anlage	141
9.2	Foto der aufskalierten Anlage	142
9.3	Schematische Darstellung des Beschichtungsmoduls im Querschnitt . .	143
9.4	Foto des Gasverteilersystems	144
9.5	Dynamische Abscheideraten bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Variation des HMDSO-Flusses	146
9.6	Profil der stationären Abscheiderate in der Beschichtungszone	147
9.7	Schichtdickenverteilung in Fahrtrichtung und quer dazu	148
9.8	Foto einer beschichteten 1 m × 0,55 m großen PC-Platte	148
9.9	Vergleich der Verhältnisse Si(CH ₃)/Si – O – Si von Schichten aus dem Plasmodul und der aufskalierten Anlage	149
9.10	FTIR-Spektren einer stationär abgeschiedenen Schicht am Rand und in der Mitte der Beschichtungszone	150
9.11	Profile der Schichtdicke d und des Verhältnisses Si(CH ₃)/Si-O-Si über die Beschichtungszone bei stationärer Beschichtung	151

Tabellenverzeichnis

4.1	Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Präkursoren HMDSO und DEZ sowie von Sauerstoff.	62
6.1	Zusammenstellung der Lage und Schwingungsart der wichtigsten Infrarotabsorptionsbanden.	90
6.2	Vergleich der Abriebfestigkeit von PC, AS4700, Glas und der SiO _x -Schichten	104
8.1	Optische Eigenschaften für die verschiedene Schichtaufbauten.	127
8.2	Ergebnisse der Adhäsions- und Taber-Tests für die verschiedenen Schichtsysteme.	129
8.3	Ergebnisse der beschleunigten Bewitterung	131
9.1	Testergebnisse bezüglich Transmission, Trübung, Abriebwiderstand und Haftungsprüfung	153

Kurzfassung

Polycarbonat (PC) gehört heute zu den am häufigsten eingesetzten Kunststoffen. Für Anwendungen im Außenbereich muss die Oberfläche jedoch vor dem photochemischen Abbau und Zerkratzung geschützt werden, was heute durch nasschemische Lackierungen geschieht. Durch den Einsatz von plasmatechnologischen Beschichtungsprozessen soll jedoch eine energie- und ressourcenschonendere Alternative zu den Lackierverfahren bereitgestellt sowie verbesserte Schichteigenschaften ermöglicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein Mikrowellenplasmaverfahren zur Abscheidung von transparenten UV- und Kratzschuttschichten auf PC untersucht. Die jeweiligen Schutzfunktionen werden dabei von auf Zinkoxid (ZnO) bzw. Siliziumoxid (SiO_x) basierenden Schichten übernommen. Es sollten möglichst hohe Abscheideraten erzielt werden, um konkurrenzfähig mit den gängigen Lackierverfahren zu sein.

Die Abscheidung wurde zunächst für beide Schichttypen einzeln untersucht. Bei den SiO_x -Kratzschuttschichten konnten sehr hohe Abscheideraten von bis zu $90 \mu\text{m}/\text{min}$ erreicht werden. Die Schichten wiesen eine hohe Transparenz und Klarheit sowie eine gute Haftung auf dem PC auf. Bei optimalen Abscheideparametern übertrifft der Abriebwiderstand den der heutigen Standardlacke. Für die ZnO-Schichten konnten Abscheideraten von bis zu $700 \text{nm}/\text{min}$ erreicht werden. Neben einer hohen Transparenz im sichtbaren Bereich hatten die Schichten, abhängig von den Abscheideparametern, eine hohe Absorption im UV-Bereich.

Anschließend wurden die beiden Schutzfunktionen in einem Mehrschichtaufbau zusammengeführt. Das Schichtsystem hatte eine gute Haftung, eine hohe Transparenz und Klarheit sowie einen hohen Abriebwiderstand. In Bewitterungstest konnte eine, im Vergleich zum Lack, verbesserte Schutzfunktion gegenüber dem photochemischen Abbau gezeigt werden.

Es wurden zudem erste Versuche zur Aufskalierung des Verfahrens auf industriübliche Beschichtungsflächen von $0,5 \text{m}^2$ durchgeführt.

Abstract

Polycarbonate (PC) is today one of the most widely used plastics. For outdoor applications the surface must be protected against photodegradation and scratching which is done today by lacquering. By using plasma technology coating processes, however, an energy and resource-efficient alternative to the lacquering as well as improved film properties are expected.

In the present work, a microwave plasma process for the deposition of transparent UV- and scratch protection coatings on PC was examined. The protection functions are adopted by layers based on zinc oxide (ZnO) and silicon oxide (SiO_x), respectively. High deposition rates should thereby be achieved in order to be competitive with the lacquering processes.

The deposition was first examined separately for both layer types. For the SiO_x scratch protection coatings very high deposition rates of up to $90 \mu\text{m}/\text{min}$ could be achieved. The layers showed a high transparency and clarity as well as a good adhesion to the PC. Under optimum deposition parameters, the abrasion resistance exceeds that of today's standard lacquers. For the ZnO layers deposition rates of up to $700 \text{nm}/\text{min}$ could be achieved. In addition to a high transparency in the visible region the layers had a high absorption in the UV region, depending on the deposition parameters.

Subsequently, the two protection functions have been combined in a multilayer system. The coating system had a good adhesion, a high transparency and clarity as well as a high abrasion resistance. An improved protection against photodegradation compared to lacqueres was shown in weathering tests.

Furthermore, first investigations of the scaling up of the process to industry-standard coating areas of $0,5 \text{m}^2$ have been conducted.

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Polycarbonat (PC) gehört zu den am häufigsten eingesetzten technischen Kunststoffen. Aufgrund seiner besonderen mechanischen, optischen und chemischen Eigenschaften findet es Verwendung unter anderem als Gehäuse- und Verpackungsmaterial, als Substrat für optische Speichermedien oder als optisches Basismaterial für Brillengläser und Linsen. Da PC eine hohe Transparenz besitzt und außerdem leichter und schlagzäher als Glas ist, wird es immer mehr im Automobil- und Architekturbereich eingesetzt. Für Außenanwendungen muss die empfindliche Oberfläche jedoch durch geeignete Beschichtungen vor dem Photoabbau durch UV-Strahlung und mechanischer Schädigung, wie zum Beispiel Zerkratzung, geschützt werden.

Dies geschieht heute standardmäßig durch nasschemische Lackierungen. Die Klarlacke basieren meistens auf Polysiloxanen, die den Kratzschutz ermöglichen, und enthalten einen oder mehrere organische UV-Absorber. Die Polysiloxanlacke können zum einen aufgrund ihres organischen Charakters den steigenden Anforderungen an die Kratzfestigkeit oft nicht genügen und zum anderen ist die Langlebigkeit der Lackierungen infolge des Photoabbaus der organischen UV-Absorber begrenzt. Die nasschemischen Lackiermethoden sind angesichts der nötigen Aushärtung bzw. Trocknung der Lacke relativ energieintensiv und aufgrund der entstehenden Chemieabfälle wenig ressourcenschonend.

Deshalb wird in dieser Arbeit ein Plasmaprozess im Niederdruck zur Abscheidung von kratzfesten und UV-absorbierenden Beschichtungen auf PC untersucht, in Hinblick auf die Anwendung von beschichtetem PC als Verglasung und Verscheibung in der Architektur. Bei der Plasmabeschichtung werden die in der Regel gasförmigen Ausgangsstoffe mit Hilfe eines Plasmas chemisch umgesetzt und als feste Schicht auf

dem Substrat abgeschieden. Diesen Prozess nennt man plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD, engl.: plasma enhanced chemical vapor deposition). Die Vorteile von Plasmabeschichtungsverfahren sind eine hohe Effizienz bei der Umsetzung der eingesetzten Ausgangsmaterialien sowie eine hohe Prozesskontrolle. Der Nachteil jedoch ist die in der Regel geringe Beschichtungsrate, wodurch die Plasmaverfahren oft nicht konkurrenzfähig gegenüber anderen Beschichtungsverfahren sind und den Weg in die industrielle Anwendung nicht immer finden.

Das Ziel dieser Arbeit war es deshalb, ein PECVD-Verfahren zu entwickeln und zu untersuchen, welches eine Abscheiderate von $> 3 \mu\text{m}/\text{min}$ besitzt und auch auf großen, industrierelevanten Substratflächen von einigen m^2 anwendbar ist. Um diese Ziele zu erreichen, wurde in dieser Arbeit eine Mikrowellenplasmaquelle, die sog. Duo-Plasmaline, verwendet, die sehr gut skalierbar ist und aufgrund ihrer hohen Plasmadichte eine hohe Effizienz für die chemische Umsetzung der Ausgangsstoffe bietet.

Die Kratzschutz- und UV-Schutzfunktionen sollten hierbei von den auf den anorganischen Materialien Siliziumoxid (SiO_x) und Zinkoxid (ZnO) basierenden Beschichtungen übernommen werden. Dadurch sollte eine verbesserte Kratzfestigkeit und eine erhöhte Langlebigkeit im Außeneinsatz gegenüber den heute eingesetzten Lacken erreicht werden. Neben der Anforderung nach einer Hochrateabscheidung müssen diese Beschichtungen auch einigen wichtigen qualitativen Ansprüchen genügen. Sie müssen zum Beispiel eine gute Haftung auf dem PC-Substrat aufweisen, eine hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und eine hohe Absorption im UV-Bereich sowie eine geringe Lichtstreuung besitzen und eine hohe Abriebfestigkeit haben.

Im Folgenden werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen sowie die Ergebnisse der Hochrateabscheidung der UV- und Kratzschuttschichten auf PC vorgestellt. Dazu wird zunächst in Kapitel 2 der Stand der Technik zum Witterungsschutz von PC dargestellt. Es werden dabei die Eigenschaften und Photoabbaumechanismen von PC erläutert und anschließend auf die Kratzschutz- und auf die organischen bzw. anorganischen UV-Schutzbeschichtungen eingegangen. In Kapitel 3 folgt eine Darstellung der physikalischen Grundlagen von Plasmen und der in dieser Arbeit eingesetzten Mikrowellenplasmaquelle sowie ein Überblick über die PECVD. Der experimentelle Aufbau für die grundlegenden Untersuchungen zur Hochrateabscheidung auf kleiner Fläche und die Durchführung der Beschichtungen werden in Kapitel 4 erläutert. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Bestimmung

der Schichteigenschaften folgen in Kapitel 5.

In den Kapiteln 6 und 7 werden die Ergebnisse der einzeln untersuchten SiO_x - und ZnO-Schichten dargestellt und diskutiert, bevor in Kapitel 8 auf die Kombination der beiden Schichttypen zu einem UV- und Kratzschuttschichtsystem auf PC eingegangen wird. In Kapitel 9 werden schließlich erste Ergebnisse zur Aufskalierung des Abscheideverfahrens auf industrierelevante Beschichtungsflächen vorgestellt.

Kapitel 2

Stand der Technik zum Witterungsschutz von Polycarbonat

Polycarbonat (PC) gehört aufgrund seiner besonderen Eigenschaften, wie der hohen Schlagzähigkeit und der hohen Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich, zu den am vielfältigsten eingesetzten Kunststoffen. Aus dem Alltag ist PC vor allem als Substratmaterial von optischen Datenträgern (CD, DVD, Blu-Ray) bekannt. Darüber hinaus findet es aber auch Anwendung als Gehäusematerial für elektronische Geräte oder wird als Linsenmaterial im optischen Bereich verwendet. Im Außenbereich wird PC unter anderem als Streuscheibe in Autoscheinwerfern, als Flugzeugfenster sowie zur Verglasung und Verscheibung in der Architektur eingesetzt. Hier sind allerdings geeignete Schutzsysteme erforderlich, um das Material vor mechanischen Gebrauchsschäden, wie zum Beispiel Zerkratzung, sowie vor Umwelteinflüssen, darunter vor allem der UV-Strahlung der Sonne, zu schützen.

In diesem Kapitel werden die grundlegende Eigenschaften von Polycarbonat erläutert und auf die Abbaumechanismen bei UV-Bestrahlung eingegangen. Anschließend wird ein kurzer Überblick über den Stand der Technik und Wissenschaft bezüglich des Witterungsschutzes von PC gegeben.

2.1 Eigenschaften von Polycarbonat

Es gibt verschiedene Varianten von Polycarbonaten, die jedoch alle Polyester der Kohlensäure sind. Sie bestehen aus linearen Ketten mit aromatischen oder aliphatischen Dihydroxyverbindungen und zählen zu den technischen Thermoplasten. Das am weitesten verbreitete Polycarbonat ist das Bisphenol A-Polycarbonat, das aus Bisphenol A (BPA) und Phosgen durch das Phasengrenzflächen- oder Schmelzesterungsverfahren hergestellt wird. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese findet sich z.B. in *Schnell und Bottenbruch* [1]. Die Strukturformel von BPA-PC ist in Abb. 2.1 dargestellt.

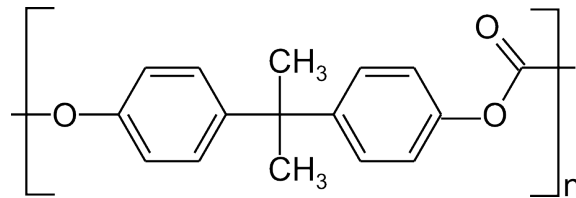


Abbildung 2.1: Strukturformel von Bisphenol A-Polycarbonat.

Polycarbonat hat eine amorphe Struktur mit einer geringen Kristallinität. Aufgrund der relativ langen und verwinkelten Wiederholungseinheit ist die Beweglichkeit der Polymerketten stark eingeschränkt, woraus eine relativ hohe Glasübergangstemperatur von 150 °C [2], eine hohe Wärmeformbeständigkeit sowie eine hohe Steifheit, Festigkeit und Schlagzähigkeit resultiert. Der Schmelzbereich liegt bei 220 °C bis 260 °C. PC hat eine geringe Dichte von ca. 1,2 g/cm³ [2] und eine hohe glasähnliche Transparenz von $T \approx 88\%$ bei 4 mm Plattendicke. Der Brechungsindex liegt mit $n = 1,58$ bis 1,59 bei $\lambda = 550$ nm für Kunststoffe relativ hoch, weshalb es oft für optische Anwendungen eingesetzt wird. Reines PC besitzt aufgrund einer leichten Absorption im blauen Spektralbereich einen geringen Gelbwert (engl.: yellowness index) von $YI \approx 2\%$, was durch optische Aufheller kompensiert werden kann.

Im UV-Bereich ($\lambda < 380$ nm) kommt es zu einer starken Absorption durch das PC, was eine chemische Zersetzung, Vergilbung und Trübung zur Folge hat (siehe Abschnitt 2.2). Die dabei entstehenden Oxidationsprodukte absorbieren die UV-Strahlung noch stärker als das PC selbst, sodass ein Selbstschutzeffekt eintritt. Die Schädigung tritt nur an der Oberfläche auf, das darunter befindliche Material wird nicht beschädigt. PC zählt deshalb zu den UV- und witterungsstabilsten technischen

Thermoplasten [2]. Allerdings ist die UV-induzierte Vergilbung und Trübung für die meisten Anwendungen unerwünscht, weshalb es durch geeignete Maßnahmen vor UV-Strahlung geschützt werden muss.

Die Oberfläche von PC weist eine relativ geringe Abriebbeständigkeit auf. Selbst mit Papiertüchern können mikroskopische und makroskopische Kratzer erzeugt werden, die zu einer deutlichen Lichtstreuung und damit zur Trübung des Materials führen. Aus diesem Grund muss die PC-Oberfläche für die meisten Anwendungen durch kratzfeste Schichten gegen mechanische Schädigungen geschützt werden.

PC ist in vielen Lieferformen erhältlich, darunter als Granulat, als Folie, Massivplatte, Stegdoppelplatte und Rundstab. Formteile können mittels Spritzguss, Extrusion sowie Kalt- und Warmformen hergestellt werden. Die optischen und mechanischen Eigenschaften von PC können mit einer Vielzahl von funktionellen Additiven an bestimmte Anwendungsanforderungen angepasst werden, wie zum Beispiel mittels Farbstoffen, Lichtdiffusern, optischen Aufhellern, UV-Absorbern oder Glasfaserverstärkung.

PC ist von einer Reihe von Herstellern erhältlich, wie zum Beispiel *Bayer MaterialScience*, *GE Plastics* und *Mitsubishi Gas Chemical*. Die in dieser Arbeit verwendeten PC Substrate wurden von Bayer MaterialScience bezogen und waren vom Typ *Makrolon 2808* (kurz M 2808) und *Makrolon GP Clear 099*. Makrolon 2808 ist ein spritzgegossenes, reines BPA-PC ohne Additive. Makrolon GP Clear 099 ist ein extrudiertes Material mit einem optischen Aufheller und UV-Absorber als Additiv.

2.2 Abbaumechanismen von Polycarbonat

Polycarbonat kann unter verschiedenen Einflüssen, wie Hitze, Feuchtigkeit und energiereicher Strahlung zersetzt werden. Thermolyse, thermische Oxidation, Hydrolyse, Photolyse und Photooxidation sind dabei die wichtigsten Abbaumechanismen, die unter anderem von *A. Factor* detailliert beschrieben werden [3].

Die Hydrolyse und der thermische Abbau spielen vor allem bei der Herstellung und Verarbeitung von PC eine wichtige Rolle. So muss zum Beispiel das PC vor dem Verarbeiten wegen des hydrolytischen Abbaus gründlich getrocknet werden. Bei Temperaturen von über 340 °C kommt es unter anderem zur Reduktion der Molekülmassen durch thermolytischen Abbau [3]. Bei konstant hohen Temperaturen über 100 °C oder bei Verarbeitungstemperaturen von 220 °C bis 230 °C, wie es bei

Schmelzverfahren der Fall ist, kommt es bei Anwesenheit von Sauerstoff zur Thermooxidation, was zur Vergilbung des PC führt [1, 3]. Die Thermooxidation kann durch Zugabe von sauerstoffbindenden Phosphiten oder Phosphinen unterdrückt werden [2].

Der wichtigste Abbaumechanismus bei der Außenanwendung von PC ist der photochemische Abbau. In Abb. 2.2 ist das Transmissionsspektrum von M 2808 im Vergleich zum terrestrischen Sonnenspektrum dargestellt. Mit sinkender Wellenlänge steigt die Absorption des PC im UV-Bereich ($\lambda < 380$ nm) und die Lichtstrahlung wird absorbiert. Durch die Photoabbaumechanismen kommt es zu Kettenbrüchen, Abbau der Monomereinheiten und die Bildung stark färbender Reaktionsprodukte, woraus dann die Vergilbung, Trübung und mechanische Schädigung resultieren. Der photochemische Abbau ist ein komplexes Zusammenspiel aus mehreren Reaktionspfaden, an deren Enden charakteristische Reaktionsprodukte stehen. Sie hängt ab von der Wellenlänge der Strahlungsquelle und kann in photolytische sowie photooxidative Reaktionen unterteilt werden [3, 4].

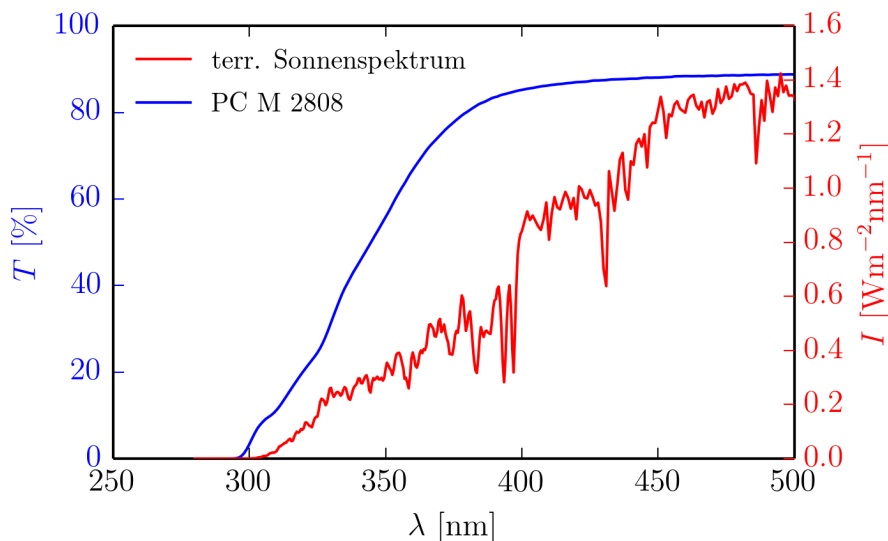


Abbildung 2.2: Transmission von PC M 2808 ($d = 3$ mm) und spektrale Intensität des terrestrischen Sonnenspektrums (direkte, senkrechte Bestrahlung, aus [5]).

Bei der Photolyse absorbieren die chromophoren aromatischen Einheiten UV-Licht im Bereich $\lambda = (270 \pm 7,5)$ nm und werden dadurch auf einen angeregten Zustand angehoben [6]. Die angeregten Zustände führen dann zum Bruch der C-O Einfachbindung, woraus die Bildung von Phenoxy- und Carbonylradikalen resul-

tiert. Bei Ausschluss von Sauerstoff kommt es anschließend zu zwei sog. Photo-Fries-Umlagerungsreaktionen, bei denen Phenylsalicylat und Dihydroxibenzophenon entstehen. Konkurrierend dazu können unter Abspaltung von CO und CO₂ nach der Radikalbildung verschiedene Phenolverbindungen entstehen, die zu einer Vergilbung führen. Ein detailliertes Reaktionsschema wird von *Rivatton und Gardette* beschrieben [4].

Wie in Abb. 2.2 zu sehen, klingt unterhalb von 300 nm die Intensität des terrestrischen Sonnenpektrums fast auf Null ab, weshalb zu erwarten wäre, dass die Photo-Fries-Umlagerungsreaktionen, die hauptsächlich bei $\lambda < 300$ nm stattfinden, bei der natürlichen Bewitterung von PC keine große Rolle spielen. Die Absorption der aromatischen Einheiten klingt jedoch kontinuierlich mit zunehmender Wellenlänge ab, sodass bis $\lambda = 320$ nm eine nicht verschwindende Absorption gemessen werden konnte [7]. In der Tat wurden auch geringe Mengen an Reaktionsprodukten, die den Photo-Fries-Umlagerungen zugeordnet werden konnten, bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 300$ nm nachgewiesen [4, 8].

Für Wellenlängen $\lambda > 300$ nm spielt die Photooxidation eine dominierende Rolle und findet bei Anwesenheit von Sauerstoff statt. Zwei wesentliche Prozesse sind die Seitenkettenoxidation der Dimethylgruppen und die Ringoxidation der aromatischen Gruppen, wobei die Seitenkettenoxidation als der dominierende Prozess angesehen wird [3, 9]. Die Seitenkettenoxidation wird durch ein Radikal initiiert, über dessen Ursprung in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert wird. Es wurden hierbei Radikale aus der direkten Photolyse vorgeschlagen [3], chromophore Verunreinigungen, die Photonen auch bei höheren Wellenlängen absorbieren können, sowie Charge-Transfer-Komplexe von PC und Sauerstoff [10]. Die Seitenkettenoxidation führt über verschiedene Reaktionsschritte zur Bildung von Hydroperoxid, welches sich thermisch oder durch photonische Anregung zersetzen kann und weitere Radikale bildet. Die Radikale setzen dann neue Oxidationsschritte in Gang, sodass der ganze Prozess autokatalytisch abläuft. Bei der Seitenkettenoxidation werden unter anderem auch aromatische und aliphatische Ketone, aliphatische Säuren und zyklische Anhydride gebildet [4]. Zusätzlich finden an den Reaktionsprodukten der Seitenkettenoxidation Ringoxidationsprozesse statt, die zu stark färbenden Spezies führen [3].

Da viele Photooxidationsprodukte das UV-Licht stärker absorbieren als PC, kommt es zu einem Selbstschutzeffekt, wodurch der Abbau auf einen kleinen, oberflächennahen Bereich beschränkt wird. Die Zersetzungstiefe wird in der Literatur

mit einem Bereich zwischen $0,2\ \mu\text{m}$ [11] und $25\ \mu\text{m}$ angegeben [3].

Wegen der zunehmenden UV-Absorption durch die Photooxidationsprodukte steigt auch die Absorbanz im UV-Bereich mit steigender Bestrahlungszeit an. In Abb. 2.3 ist die Absorbanz eines unstabilierten BPA-PC-Films für unterschiedliche Bestrahlungszeiten dargestellt. Die Flanke der Absorbanz ragt dabei mit zunehmender Bestrahlungszeit immer weiter in den sichtbaren Bereich ($\lambda > 380\ \text{nm}$) hinein. Aufgrund der verstärkten Absorption im blauen Bereich kommt es zu einem gelblichen Farbeindruck. Als quantitativen Wert für die Vergilbung wird der sog. Gelbwert *YI* (yellowness index) angegeben (siehe Kapitel 5.3.3). Er hängt ab von der Art sowie von der Dauer der Bestrahlung und beträgt für PC bei natürlicher Bewitterung nach ca. 2 Jahren 9 bis 11 % [2, 12].

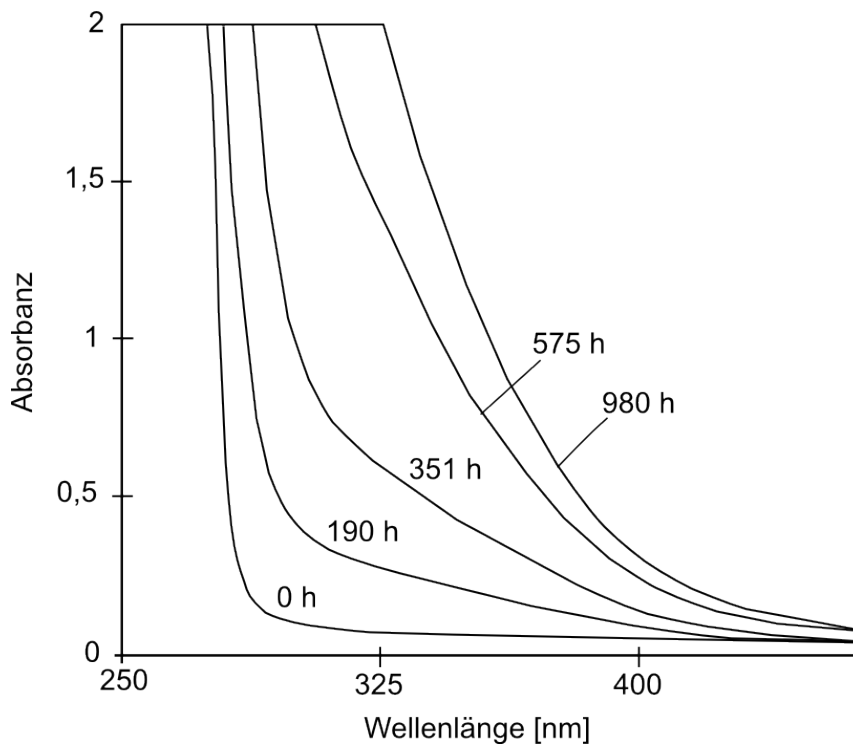


Abbildung 2.3: Absorbanz eines unstabilierten BPA-PC-Films über die Wellenlänge bei der Photooxidation mit $\lambda > 300\ \text{nm}$ nach unterschiedlichen Zeiten (eigene Darstellung nach [4]).

Ein Beispiel für die zeitliche Entwicklung des *YI* ist in Abb. 2.6 dargestellt. Das Aktivierungsspektrum für die Vergilbung von PC bei natürlicher Bewitterung erstreckt sich nach *A. L. Andradý* über einen Bereich von $290\ \text{nm}$ bis $370\ \text{nm}$ und

hat ein Maximum bei etwa 330 nm [13]. Die Abb. 2.4 zeigt dazu die Änderung des YI in verschiedenen, mittels optischer Filter definierten Wellenlängenbereichen bei natürlicher Bewitterung in Miami.

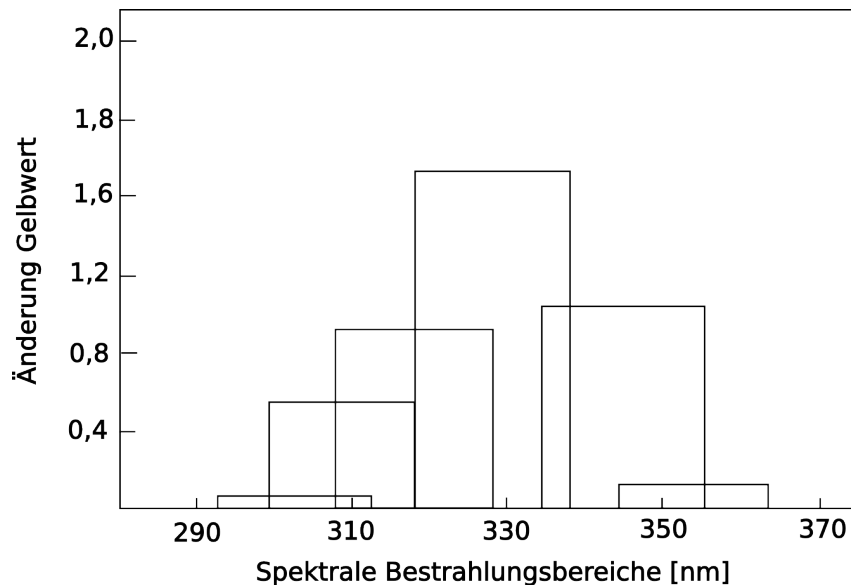


Abbildung 2.4: Aktivierungsspektrum für die Änderung des Gelbwertes (yellowness index) von PC (0,7 mm Dicke) in unterschiedlichen, mittels optischer Filter definierten Wellenlängenbereichen bei natürlicher Bewitterung in Miami (eigene Darstellung nach [13]).

Für einen effizienten Schutz von PC gegenüber UV-induzierten Schäden bei Außenanwendungen sind demnach breitbandige UV-Absorber nötig, die die Strahlungsenergie in unschädlicher Weise, z.B. auf thermische Art, dissipieren. Die Absorption sollte dabei möglichst am Übergang vom sichtbaren in den UV-Bereich beginnen, d.h. für $\lambda \leq 380$ nm, um auch die langwellige Flanke des Aktivierungsspektrums aus Abb. 2.3 zu unterdrücken.

2.3 Witterungsschutz von Polycarbonat

Der Witterungsschutz von PC muss im Wesentlichen zwei Schutzfunktionen besitzen: einen Schutz vor mechanischer Beanspruchung (Abrieb, Zerkratzung) sowie einen UV-Schutz, um den photochemischen Abbau zu verhindern.

2.3.1 Kratzschutzbeschichtungen

Die kommerzielle Kratzschutzbeschichtung von PC wird heute hauptsächlich in Form von nasschemischen Lackierungen aufgebracht. Die verwendeten Lacke bestehen aus einem Lösungsmittel, aus einem Bindemittel basierend auf Acrylaten, Polyurethanen oder meistens aus Polysiloxanen sowie einem oder mehreren in der Lösung als Additiv vorliegenden UV-Absorbern. Bei der Aushärtung mittels UV-Bestrahlung oder auf thermische Weise verflüchtigt sich das Lösungsmittel und das Bindemittel wird vernetzt. Die Auftragung des Lackes erfolgt mittels Sprüh-, Tauch- oder Flutverfahren und die Schichtdicken liegen bei 5 μm bis 15 μm . Kratzfeste Lackierungen auf PC sind von einer Reihe von Herstellern erhältlich, wie zum Beispiel von *Momentive Performance Materials*, die mit dem Lack *Silfort UVHC7000* einen der leistungsfähigsten Kratzschutzbeschichtungen anbieten.

Die Abriebfestigkeit der heutigen Standardlacke nach 1000 Zyklen im Taber-Abrasions-Test (siehe Kapitel 5.5.2), gemessen als Änderung der Lichtstreuung ΔH , beträgt $\Delta H = 8\%$ bis $9,8\%$ [14], was eine wesentliche Verbesserung im Vergleich zu ungeschütztem PC darstellt ($\Delta H = 49,7\%$, [15]) aber deutlich höher liegt als Werte von Glas ($\Delta H = 0,5\%$ bis 1%).

Für viele Anwendungen ist die Abriebfestigkeit von Lacken noch nicht ausreichend, weshalb weiter an der Entwicklung neuer Beschichtungssysteme gearbeitet wird. Dabei gibt es Bestrebungen, die nasschemischen Lacke komplett durch alternative Beschichtungstechnologien, wie chemische Gasphasenabscheidung (CVD, engl.: chemical vapor deposition), Sputterverfahren oder Atmosphären- und Niederdruckplasmaverfahren, zu ersetzen. Ziel ist die Abscheidung glasartiger Schichten auf SiO_2 -Basis, die aufgrund ihres anorganischen Charakters eine höhere Härte als die Polysiloxanlacke besitzen. Da bei diesen Technologien weniger Chemikalien eingesetzt werden und die Umsetzung effizienter ist, erhofft man sich außerdem eine ressourcenschonendere und umweltfreundlichere Alternative zu den herkömmlichen Lackiermethoden.

Um jedoch mit den nasschemischen Verfahren konkurrieren zu können, müssen diese Beschichtungstechnologien den hohen Anforderungen nach der Anwendbarkeit auf PC, Skalierbarkeit auf großen Flächen, Wirtschaftlichkeit und optimaler Schichtqualität genügen. Für eine ausreichende mechanische Stabilität ist eine Mindestschichtdicke von einigen Mikrometern nötig. Die Beschichtung muss daher mit einer hohen Rate von $> 1 \mu\text{m}/\text{min}$ abgeschieden werden können [16], um die Pro-

zesszeit gering zu halten und damit für den industriellen Einsatz attraktiv zu sein.

Sputterverfahren bieten zwar eine hohe Prozesskontrolle, eine gute Schichtqualität und eine gute Skalierbarkeit, haben aber eine relativ geringe Abscheiderate von nur einigen 100 nm/min [17, 18]. Klassische CVD-Prozesse bei Atmosphärendruck, wie sie zum Beispiel auch für die Beschichtung für Architekturglas eingesetzt werden, haben zwar eine hohe Abscheiderate von bis zu 12 $\mu\text{m}/\text{min}$ [19], benötigen aber hohe Temperaturen von einigen 100 °C, womit sie für PC nicht geeignet sind. Mit Atmosphärendruckplasmen lassen sich ebenfalls hohe Abscheideraten von bis zu 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ erreichen [20], allerdings sind diese Verfahren aufgrund der hohen Menge an verwendeten Träger- und Verdünnungsgasen (Argon oder Helium) weniger wirtschaftlich als Niederdruckplasmaprozesse [21]. Unter den Niederdruckplasmaverfahren besitzen Mikrowellenplasmen und induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasmen (ICP, engl.: inductively coupled plasma) aufgrund ihrer hohen Plasmadichte das größte Potential für die Abscheidung von Kratzschuttschichten mit einer hohen Rate. ICP-Quellen sind jedoch aufgrund der eingesetzten Magnetspulen in ihrer Skalierbarkeit eingeschränkt. *Schmauder et al.* konnten mit einem Mikrowellenplasmaverfahren eine Abscheiderate von 1,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ für Siliziumoxidschichten erzielen [16], die später auf bis zu 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ gesteigert werden konnte [22].

Ein Schichtsystem, welches eine mittels PECVD hergestellte, glasartige SiO_2 -Schicht besitzt, wurde von der Firma *Exatec* entwickelt und ist unter dem Markennamen *Exatec 900* erhältlich. Es besteht aus einer Grundierung auf Acrylbasis und einer polysiloxanbasierten Hartschicht, die beide UV-Absorber enthalten. Darauf besitzt das System eine 2 μm bis 3 μm dicke SiO_2 -Deckschicht und weist mit $\Delta H \leq 2\%$ nach 1000 Zyklen Taber-Test eine gute Abriefestigkeit auf. Durch die Verwendung von zwei verschiedenen Beschichtungstechnologien ist die Herstellung allerdings teurer als die der Standardlacke, weshalb es sich auf dem Markt bisher nicht durchgesetzt hat.

2.3.2 Organische UV-Absorber

Der UV-Schutz von PC kann erzielt werden, indem entweder das UV-Licht vom Material ferngehalten wird oder indem angeregte Zustände deaktiviert oder freie Radikale eingefangen werden, bevor sie zu weiteren chemischen Reaktionen führen [12]. Letzteres kann durch Inhibitoren (engl.: hindered amine light stabilizers, HALS) erreicht werden, die selbst kein UV-Licht absorbieren, sondern durch Einfang eines

Radikals den Oxidationszyklus stoppen. Zur Stabilisierung von PC werden in der Regel jedoch UV-Absorber eingesetzt.

Heute werden vor allem organische UV-Absorber eingesetzt, die entweder als Additiv der PC-Matrix beigefügt werden oder in einer Lackschicht enthalten sind. Die Auswahl eines geeigneten UV-Absorbers hängt von vielen Faktoren ab, wie von dessen thermischer Beständigkeit, der Flüchtigkeit, der chemischen Verträglichkeit mit der Matrix, der Lage der Absorption sowie der Stabilität bei UV-Bestrahlung. Für den Einsatz in transparenten Kunststoffen wie PC muss der UV-Absorber ebenfalls transparent sein und darf das Licht nicht streuen. Außerdem darf der Energiedissipationsmechanismus die Matrix nicht weiter schädigen.

Unter den kommerziell erhältlichen organischen Absorberklassen spielen Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenylbenzotriazole, Cyanoacrylate und Hydroxyphenyltriazine eine wichtige Rolle [12, 23]. In Abb. 2.5 sind Beispiele von kommerziell erhältlichen organischen UV-Absorbern aus den vier Klassen dargestellt. Die chromophoren Grundgerüste können durch Substituenten erweitert werden, um zum Beispiel die Flüchtigkeit zu reduzieren oder die Anbindung in eine Matrix zu verbessern.

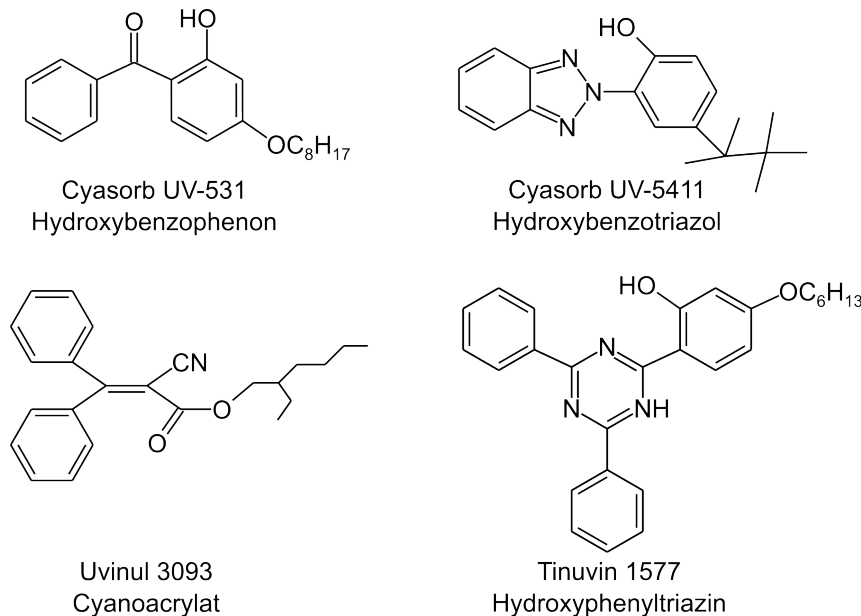


Abbildung 2.5: Beispiele organischer UV-Absorber aus den vier Absorberklassen. Die chromophoren Grundgerüste werden durch speziell angepasste Substituenten an die Löslichkeit im PC angepasst.

Der UV-Schutzmechanismus von organischen UV-Absorbern erfolgt durch die Anregung der chromophoren Einheit in einen angeregten Zustand. Besitzt der UV-Absorber eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, kann ein Protonentransfer stattfinden, wobei das Molekül im angeregten Zustand verbleibt. Das Molekül kann seine Energie in Form von Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder Wärme abgeben. Durch einen weiteren Protonenaustausch wird das Molekül schließlich in seinen Ausgangszustand überführt [12]. Dieser sogenannte ESIPT-Prozess (engl.: excited state intramolecular proton transfer) ist reversibel und wichtig für die Stabilität des UV-Absorbers.

Die umgebende Polymermatrix sowie die beim Photoabbau auftretenden Radikale und Oxidationsprodukte stören diesen Prozess jedoch, was zu einer Zersetzung des UV-Absorbers selbst führt. Der UV-Absorber wird mit der Zeit abgebaut und hat somit eine begrenzte Lebensdauer. Die Abbaurate hängt dabei wesentlich von der Absorberklasse, der Substitution und der verwendeten Matrix ab [23]. Die höchste Lebensdauer unter den UV-Absorbern haben dabei die Hydroxybenzophenone und Hydroxyphenyltriazine [12].

Die UV-Absorber können homogen in die Polymermatrix eingebaut werden, allerdings beträgt die Eindringtiefe der UV-Strahlung in das PC nur wenige Mikrometer [9, 24], sodass nur die oberflächennahen Absorbermoleküle eine Rolle spielen. Wegen der geringen Konzentration der UV-Absorber an der Oberfläche kommt es dann trotzdem zu einem photochemischen Abbau des PC, was mit geeigneten Additiven lediglich etwas verlangsamt werden kann [12].

Einen effizienteren Schutz vor UV-Strahlung bieten Schichten auf der Substratoberfläche, die einen UV-Absorber in möglichst hoher Konzentration enthalten [24]. Bei ausreichender Absorption können diese einen Großteil des UV-Lichts stoppen, bevor es das PC erreicht. Wichtig dabei ist auch, dass bei einer nicht ausreichenden Absorption die Grenzfläche zwischen PC und Beschichtung zersetzt und die Schicht dadurch delaminieren kann.

Da reine organische UV-Absorberschichten eine zu geringe mechanische Stabilität aufweisen, werden sie in die Matrix eines Lacksystems eingebaut, wobei sie entweder in der haftvermittelnden Grundierung und/oder in der kratzfesten Deckschicht vorliegen. Die Schutzwirkung eines Lacksystems bei der künstlichen Bewitterung von PC zeigt Abb. 2.6. Wie zu sehen ist, sinkt die Transmission von ungeschütztem PC deutlich während der Bewitterung, während die Vergilbung immer mehr zunimmt. Beim lackierten PC ändert sich die Transmission hingegen wenig

und der Gelbwert steigt nur langsam an.

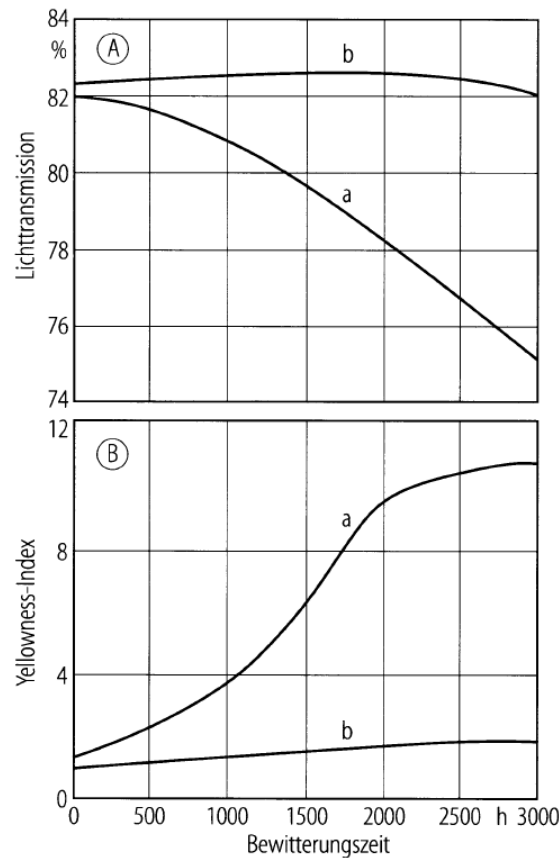


Abbildung 2.6: Transmission und Gelbwert YI von ungeschützten (a) und lackierten (b) PC-Stegeplatten während der künstlichen Bewitterung mit einem Xenon-Weatherometer (aus [2]). 1000 h Bewitterungszeit entsprechen ca. 1 Jahr natürlicher Freibewitterung im mitteleuropäischen Klima.

Die Entwicklung von UV-stabilen und kratzfesten Klarlackbeschichtungen wurde seit den 1980er Jahren von dem Wunsch vorangetrieben, Glasbauteile in Automobilen, wie die Streuscheiben der Scheinwerfer oder gar die Fenster, durch das leichtere Polycarbonat zu ersetzen. 1989 wurde von *GE Silicones* ein Lacksystem, bestehend aus dem Decklack *AS4000* mit der Grundierung *SHP401* auf den Markt gebracht, die für die damaligen Verhältnisse einen guten UV- und Kratzschutz aufwies [25]. Die Kratzfestigkeit und der UV-Schutz werden von *AS4000* bereitgestellt, *SHP401* wirkt als Haftvermittler. Der Decklack *AS4000* basiert auf Polysiloxan und enthält kolloidale SiO_2 -Nanopartikel zur Erhöhung der Abriebfestigkeit sowie einen organischen UV-Absorber. Die Grundierung *SHP401* besteht aus einem Acrylpolymer.

Dieses Lacksystem konnte die Vorgaben des amerikanischen Verkehrsministeriums bezüglich der Witterungsbeständigkeit von 3 bis 5 Jahren erfüllen [25], hatte aber eine noch zu geringe Lebensdauer im Vergleich zu Automobilen.

Die Weiterentwicklung führte zu einem Lacksystem mit dem Decklack *AS4700* und der Grundierung *SHP470*, welches eine deutlich höhere Lebensdauer aufwies. Es wurden dabei neue und stabilere UV-Absorber in der Grundierung und im Decklack verwendet und deren Konzentration wurde hinsichtlich der Minimierung der bei der Bewitterung häufig auftretenden Mikrorisse optimiert [25]. Das Lacksystem wird heute unter dem Markennamen *Silfort AS4700/SHP470* von Momentive Performance Materials vertrieben und standardmäßig zur Witterungsstabilisierung von Polycarbonat eingesetzt. Es zählt heute zu den leistungsfähigsten Lacken. Der Hersteller gibt die Bewitterbarkeit des Lacksystems mit mindestens 5 Jahren an, wobei in beschleunigten Bewitterungstests auch 7 Jahre erreicht wurden [25]. Das bereits erwähnte Schichtsystem *Exatec 900* von der Firma *Exatec* erreicht eine Witterungsstabilität von 10 Jahren.

2.3.3 Anorganische UV-Absorber

Für manche Anwendungen, wie zum Beispiel im Architekturbereich, besitzen Lacke eine noch nicht ausreichende Lebensdauer, was vor allem an der Zersetzung der organischen UV-Absorber liegt. Als Alternative zu den organischen UV-Absorbern bieten sich anorganische UV-Absorber an, die aufgrund ihres Absorptions- und Energiedissipationsmechanismus keinen Photoabbau aufweisen. Dazu zählen Metalloxide wie Titandioxid TiO_2 , Ceroxid CeO_2 oder Zinkoxid ZnO . Es handelt sich dabei um Festkörper mit einer Halbleiterbandstruktur, bei denen die Energiezustände der Elektronen in Bänder aufgespalten sind. In Abb 2.7 sind schematisch die Bandstrukturen für einen direkten und indirekten Halbleiter dargestellt. Das höchste voll besetzte Energieband wird Valenzband und das niedrigste unbesetzte Band als Leitungsband bezeichnet. Valenzband und Leitungsband sind energetisch durch eine Bandlücke mit der Energie E_g voneinander getrennt, in dem es keine erlaubten Energiezustände gibt.

Damit ein Elektron die Bandlücke überwinden und in das Leitungsband gelangen kann, muss seine Energie $E > E_g$ sein, was auf thermische Weise oder durch Absorption eines Photons erfolgen kann. Bei der Lichtabsorption muss die Energie des Photons größer sein als die der Bandlücke, d.h. $h\nu > E_g$, um das Elektron in das

Leitungsband anzuheben. Im Valenzband entsteht dann eine positiv geladene Leerstelle, die auch Defektelektron oder Loch genannt wird. Für $h\nu < E_g$ kommt es zu keiner Lichtabsorption, da aufgrund des energetisch vollbesetzten Valenzbandes die Elektronen die Photonenenergie nicht aufnehmen können. Der Halbleiter ist also für $h\nu < E_g$ transparent und für $h\nu > E_g$ absorbierend. Für die Verwendung eines geeigneten anorganischen UV-Absorbers ist also dessen Bandlücke E_g von Bedeutung. Um eine Absorption im UV-Bereich, also unterhalb von 380 nm, zu erreichen, ist ein Material mit einer Bandlücke von $E_g = 3,26$ eV nötig. ZnO hat eine Bandlücke von 3,1 eV bis 3,4 eV [26, 27], was einer Absorptionskante im Bereich zwischen 400 nm und 365 nm entspricht und somit gut für den Einsatz als UV-Absorber auf PC geeignet ist. Der genaue Wert der Bandlücke hängt jedoch auch von der Kristallinität des Materials ab und nimmt mit zunehmender Kristallinität ab [28].

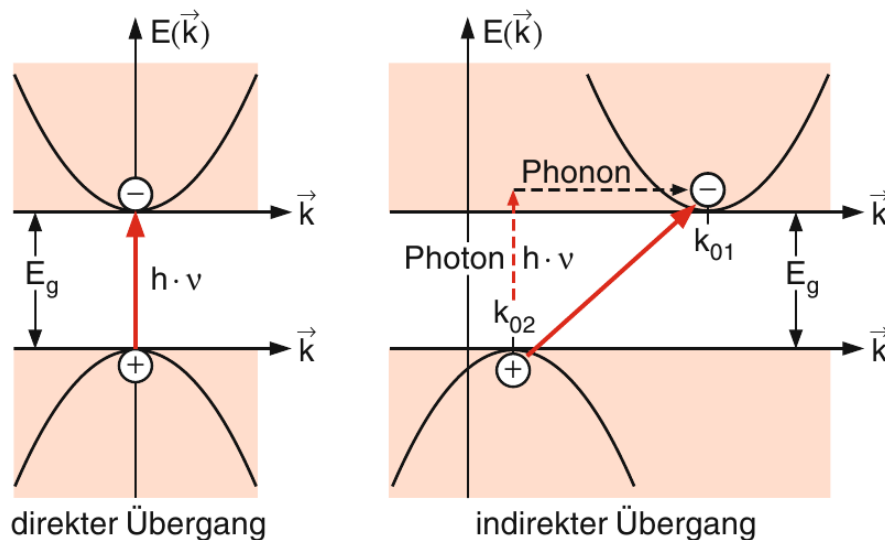


Abbildung 2.7: Bandstruktur eines Halbleiters mit dem Valenzband (unten) und dem Leitungsband (oben) im Energie-Wellenvektor-Raum $E(\vec{k})$. Eingezeichnet sind der direkte und indirekte Bandübergang eines Elektrons bei der Absorption eines Photons mit der Energie $h\nu$ (aus [29]).

Man unterscheidet zwischen direkter und indirekter Bandlücke. Bei der direkten Bandlücke befindet sich das Minimum des Leitungsbandes direkt über dem Maximum des Valenzbandes (siehe Abb 2.7 links). Ein Valenzbandelektron kann hier ohne Änderung des Wellenvektors ($\Delta k = 0$) direkt in das Leitungsband angeregt werden. Bei der indirekten Bandlücke sind das Minimum des Leitungsbandes und

das Maximum des Valenzbandes verschoben, sodass ein zusätzlicher Impulsübertrag ($\Delta k > 0$) bei der Anregung eines Elektrons stattfinden muss, was durch die Erzeugung oder Vernichtung von Phononen (Gitterschwingungen) geschieht. Indirekte Bandübergänge haben deshalb eine geringere Wahrscheinlichkeit und damit eine schwächere Absorption als direkte Bandübergänge. Beispiele für Halbleiter mit einer direkten bzw. indirekten Bandlücke sind ZnO bzw. TiO₂. *Giancaterina et al.* konnten durch einen Vergleich zeigen, dass ZnO-Beschichtungen auf Polyetheretherketon (PEEK) aufgrund ihrer höheren Absorption einen besseren UV-Schutz aufwiesen als TiO₂ [30].

Die Relaxation von Elektronen und Löchern erfolgt entweder über Rekombination, wobei ungerichtete Strahlung entsteht, oder thermisch, wobei die Energie über viele Zwischenschritte an das Gitternetzwerk in Form von Phononen abgegeben wird. Die Schutzwirkung von anorganischen UV-Absorbern beruht also auf physikalischen Prozessen wie Reflexion, Streuung und Umwandlung von UV-Strahlung in thermische Energie [31]. Im Gegensatz zu organischen UV-Absorbern, bei denen photoinduzierte chemische Reaktionen ablaufen, kommt es bei den anorganischen UV-Absorbern zu keinem Abbau des Materials. Hinsichtlich der Langlebigkeit des UV-Schutzes ist dies ein entscheidender Vorteil. Es ist jedoch bekannt, dass anorganische UV-Absorber, vor allem TiO₂ und etwas schwächer ZnO, in Verbindung mit O₂ und H₂O eine photokatalytische Aktivität besitzen, die zu einer Zersetzung eines organischen Substrates oder einer Matrix führen kann [32]. In diesem Fall muss die Grenzfläche durch photokatalytisch inaktive Materialien, wie zum Beispiel Al₂O₃, geschützt werden [33, 34].

Anwendungen finden anorganische UV-Absorber heute zum Beispiel in Kosmetika, Sonnenschutzcremes [35] oder Holzlackierungen [31], in denen die UV-Absorber als Pigmente enthalten sind. Für die Beschichtung von Oberflächen mit zum Beispiel ZnO gibt es verschiedene Methoden wie das Sol-Gel-Verfahren [36], die chemische Gasphasenabscheidung [37], die Molekularstrahlepitaxie [38], das Magnetronsputtern [39, 30] und die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung [40, 41]. Die Abscheidung von ZnO-basierten UV-Schutzschichten auf Polycarbonat mittels Magnetronsputtern wurde unter anderem von *Moustaghfir et al.* untersucht und eine gute, schichtdickenabhängige Schutzwirkung der ZnO-Schichten festgestellt [42, 43]. Es wurden anschließend Kombinationsschichten aus Al₂O₃ und ZnO von der Form PC-Al₂O₃-ZnO-Al₂O₃ abgeschieden, um einerseits die photokatalytische Schädigung der PC-ZnO-Grenzfläche zu verhindern und um andererseits die Nanohärte der

Oberfläche zu erhöhen [33, 34]. Da die Gesamtschichtdicke jedoch nur 150 nm betrug, kann davon ausgegangen werden, dass die Abriebfestigkeit des Schichtsystems nicht ausreichend war.

Kapitel 3

Plasmaphysikalische Grundlagen

Als Plasma bezeichnet man einen Zustand der Materie, bei dem die Atome oder Moleküle eines Gases vollständig oder teilweise ionisiert vorliegen. Es handelt sich dabei um ein Gemisch aus Elektronen, Ionen und in der Regel auch neutralen Teilchen, darunter Radikale und angeregte Atome bzw. Moleküle. Durch das Vorliegen von freien Ladungsträgern ergibt sich eine Reihe neuer Eigenschaften, die es von einem neutralen Gas unterscheiden.

In der Natur kommen Plasmen in einem großen Temperatur- und Druckbereich vor. So liegt der leuchtende und damit sichtbare Teil des Universums im Plasmazustand vor, zum Beispiel in Form von Sternen. Auf der Erde treten Plasmen in natürlicher Form u.a. als Blitze, Polarlichter und in der Ionosphäre auf.

Um sich Plasmen technisch nutzbar zu machen, wurde eine Reihe von Methoden zur Erzeugung entwickelt. Technische Plasmen haben ein weites Anwendungsgebiet und sind aus vielen Fertigungsprozessen nicht mehr wegzudenken. Dabei dienen sie nicht nur als Lichtquellen in Leuchtstofflampen oder Plasmabildschirmen, sondern spielen auch eine Schlüsselrolle in vielen weiteren Technologien, bei denen Materialoberflächen chemisch oder physikalisch verändert oder beschichtet werden müssen. Die Entwicklung von plasmatechnischen Prozessen wird vor allem von der Halbleiterindustrie angetrieben, wo Plasmen bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen und Computerchips eingesetzt werden. Darüber hinaus werden Plasmen in vielen Bereichen des täglichen Lebens eingesetzt. In der Verpackungsindustrie werden Kunststofffolien mit Plasmen vorbehandelt, um sie besser verklebbar oder bedruckbar zu machen. Lebensmittelverpackungen werden mit dünnen Barrierschichten versehen, um die Haltbarkeit zu steigern. Mit Plasmaprozessen abgeschiedene Antirefle-

xionsschichten sorgen für eine höhere Qualität von optischen Linsen und superharte Schichten verringern den Abrieb und damit den Verschleiß von z.B. Werkzeugen.

In diesem Kapitel werden die grundlegenden physikalischen Eigenschaften von technisch angewandten Plasmen erläutert. Anschließend wird das Funktionsprinzip der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) dargestellt.

3.1 Eigenschaften von Plasmen

Plasmen bestehen aus einem Gemisch aus Elektronen, Ionen und bei nicht vollständig ionisierten Plasmen aus neutralem Gas. Das Verhältnis der Ionendichte n_i zur Gesamtgasdichte $n_i + n_g$ nennt man den Ionisationsgrad

$$X = \frac{n_i}{n_i + n_g}, \quad (3.1)$$

wobei n_g die Neutralgasdichte ist. Eine wichtige Eigenschaft von Plasmen ist die sogenannte *Quasineutralität*. Das bedeutet, dass die positiven und negativen Ladungsdichten auf makroskopischen Skalen gleich sind und das Plasma neutral geladen erscheint. In der *Plasmanäherung* gilt

$$n_e \approx \sum_i Z_i n_i, \quad (3.2)$$

wobei n_e die Elektronendichte, n_i die Ionendichte und Z_i die Ladungszahl der Ionensorte i sind. Lokal können Störungen der Quasineutralität vorliegen, z.B. aufgrund von Ladungstrennung durch elektrische Felder.

Den freien Ladungsträgern haben die Plasmen auch ihre besonderen Eigenschaften zu verdanken. Während in normalen Gasen die Wechselwirkung der Teilchen auf Stöße zwischen den nächsten Nachbarn beschränkt ist, führen die elektrischen und (bei bewegten Ladungen) magnetischen Felder zu einer langreichweitigen Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern. Resultierend daraus reagiert ein Plasma kollektiv auf Störungen, wie elektrische und magnetische Felder, auf elektromagnetische Wellen oder auf Objekte, die in Kontakt mit dem Plasma stehen.

Wird zum Beispiel eine Überschussladung q_0 in das Plasma eingebracht, wird sie vom Plasma abgeschirmt und ihr Potential Φ fällt schneller ab als das Coulomb-

Potential. Das abgeschirmte Potential lässt sich durch das *Debye-Hückel-Potential*

$$\Phi(r) = \frac{q_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} e^{-\sqrt{2}r/\lambda_D} \quad (3.3)$$

beschreiben [44]. Hierbei sind ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, r der Abstand zur Ladung und

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 T_e}{e^2 n_e}} \quad (3.4)$$

die sogenannte (Elektronen-) *Debye-Länge*, wobei T_e die Elektronentemperatur ist¹. Die Debye-Länge gibt die Abschirmlänge an, bei der das Potential auf das $1/e$ -fache abfällt. Die Abschirmung von Ladungen ist eine wesentliche Eigenschaft von Plasmen, weshalb man definitionsgemäß erst von einem Plasma sprechen kann, wenn dessen Ausdehnung

$$L \gg \lambda_D \quad (3.5)$$

ist. Die Anzahl der an der Abschirmung beteiligten Ladungsträger innerhalb einer Kugel mit dem Debye-Radius wird als *Plasmaparameter*

$$N_D = n_e \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\epsilon_0}{e^2} \right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{n}} \quad (3.6)$$

bezeichnet. Einsetzen von typischen Dichte- und Temperaturwerten für technische Niederdruckplasmen ($n_e = 10^{16} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 1 \text{ eV}$) ergibt

$$N_D = 2 \cdot 10^4 \gg 1. \quad (3.7)$$

Die Abschirmung funktioniert also nur, wenn viele Teilchen daran beteiligt sind.

Tritt in einem Plasma eine Ladungstrennung auf, werden die Ladungsträger aufgrund des entstandenen elektrischen Feldes versuchen, diese wieder auszugleichen. Wegen der Trägheit bewegen sie sich über die Gleichgewichtsposition hinaus, sodass wieder ein rücktreibendes elektrisches Feld entsteht. Nimmt man die Ionen aufgrund ihrer viel höheren Masse als ortsfest an, erhält man als Bewegungsgleichung für die Elektronen

$$m_e \frac{d^2 \delta x}{dt^2} = -\frac{e^2}{\epsilon_0} n_e \delta x, \quad (3.8)$$

¹In der Plasmaphysik werden Temperaturen in eV angegeben, es gilt $T [\text{eV}] = k_B T_K$ mit der Boltzmannkonstanten k_B und der Temperatur T_K in Kelvin. 1 eV entsprechen etwa 11600 K.

wobei $\frac{e}{\epsilon_0}n_e\delta x = E_0$ das elektrische Feld bei einer Ladungsverschiebung um δx ist. Wegen der Analogie zum harmonischen Oszillator spricht man hier von einer *Plasmaoszillation*, deren Eigenfrequenz als *Plasmafrequenz*

$$\omega_{\text{pe,pi}} = \sqrt{\frac{e^2 n_{\text{e,i}}}{\epsilon_0 m_{\text{e,i}}}} \quad (3.9)$$

für Elektronen und Ionen bezeichnet wird. Die Plasmafrequenz gibt an, bis zu welcher Frequenz das Plasma auf zeitlich veränderliche elektrische Felder reagieren kann und ist somit auch für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Plasmen von Bedeutung. Wegen der geringeren Masse und der höheren Mobilität der Elektronen ist $\omega_{\text{pi}} \ll \omega_{\text{pe}}$. Das heißt die Elektronen können elektrischen Feldern mit wesentlich höheren Frequenzen folgen, weshalb oft nur $\omega_{\text{pe}} = \omega_{\text{p}}$ als Plasmafrequenz angegeben wird. Für Anregungsfrequenzen mit $\omega_{\text{pi}} \ll \omega \leq \omega_{\text{pe}}$, wie zum Beispiel bei Mikrowellenplasmen, werden hauptsächlich Elektronen durch das elektrische Feld ausgelenkt, die Ionen bleiben wegen ihrer höheren Masse fast bewegungslos. Daraus resultiert eine selektive Heizung der Elektronen.

Wird eine elektromagnetische Welle mit der Frequenz ω in ein Plasma eingestrahlt, dessen Dichteprofil kontinuierlich von außen nach innen ansteigt, dann gibt es zunächst einen Bereich, in dem $\omega > \omega_{\text{p}}$ ist. Hier können die Elektronen dem Wechselfeld nicht schnell genug folgen und die Welle kann sich im Plasma ausbreiten. Steigt die Dichte nun weiter an, sodass $\omega = \omega_{\text{p}}$ wird, dann schwingen die Elektronen resonant mit dem Wechselfeld und schirmen die Welle ab – es kommt zur Reflexion. Die Dichte, bei der das geschieht, nennt man die *kritische Dichte* oder *Cutoff-Dichte*

$$n_{\text{c}} = \frac{\epsilon_0 m_{\text{e}}}{e^2} \omega^2. \quad (3.10)$$

Eine Welle mit $\omega < \omega_{\text{p}}$ kann sich somit nicht im Plasma ausbreiten, sondern wird an der Cutoff-Dichte reflektiert.

Dies ist insbesondere auch für die Heizung von Plasmen mit elektromagnetischen Wellen von Bedeutung, denn dadurch wird die erreichbare Plasmadichte auf die Cutoff-Dichte begrenzt. Da die Cutoff-Dichte von der eingestrahelten Frequenz abhängt, können mit unterschiedlichen Frequenzen auch unterschiedlich dichte Plasmen erzeugt werden. Während zum Beispiel ein Plasma bei der häufig verwendeten Radiofrequenz von $f = \omega/2\pi = 13,56 \text{ MHz}$ eine Cutoff-Dichte von $n_{\text{c}} = 2,2 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$ hat, liegt sie bei einem Mikrowellenplasma mit $f = 2,45 \text{ GHz}$

um vier Größenordnungen höher bei $n_c = 7,2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Dies ist für technische Anwendungen ein wichtiger Punkt, denn mit dichteren Plasmen lässt sich der Umsetzungsgrad von plasmaunterstützten chemischen Prozessen erhöhen.

In der Realität können die Dichten von mit elektromagnetischen Wellen erzeugten Plasmen auch um bis zu einer Größenordnung höher sein als die Cutoff-Dichte. Ursache dafür sind Stöße der Elektronen mit den schweren Spezies, die das kollektive Abschirmverhalten stören, sodass die Welle auch in überdichte Bereiche eindringen kann, wo sie absorbiert wird.

Stöße spielen bei der Erzeugung und Heizung von Plasmen eine wichtige Rolle. Es ist zum einen ersichtlich, dass ohne Ionisationsstöße keine Plasmen erzeugt bzw. aufrechterhalten werden können. Zum anderen ist die mittlere Energieaufnahme der Elektronen in einem stoßfreien Plasma bei der Anregung mit einer sinusförmigen Welle Null. Unter Berücksichtigung von Stößen ergibt sich nach [45] die Bewegungsgleichung für ein Elektron

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -eE(t) - m_e\nu \frac{dx}{dt}. \quad (3.11)$$

Dabei sind ν die mittlere Stoßfrequenz für Elektronen-Neutralteilchenstöße, die zu einem Impulsübertrag führen, und $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ die Feldstärke der Welle. Als Lösung für die Elektronengeschwindigkeit erhält man

$$v(t) = \frac{e}{m_e} \frac{E_0}{\sqrt{\nu^2 + \omega^2}} e^{i(\omega t + \phi)}. \quad (3.12)$$

Die Phasenverschiebung zwischen der Geschwindigkeit und der anregenden Welle ist $\phi = \arctan(-\omega/\nu)$. Für ein stoßfreies Plasma, also für $\nu = 0$, ist $\phi = -\pi/2$, die Geschwindigkeit hinkt der Anregung um 90° hinterher. Die mittlere Leistungsaufnahme der Elektronen

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T -eE(t)v(t) dt \quad (3.13)$$

während einer Periode T ist dadurch Null. Stößt das Elektron jedoch mit einem Neutralteilchen, so ändert sich seine Phase bezüglich der anregenden Welle und kann dadurch im Mittel Energie aufnehmen. Für $\nu > 0$ gilt nach [45]

$$\bar{P} = 2\nu \overline{E_{\text{kin}}} > 0, \quad (3.14)$$

wobei $\overline{E_{\text{kin}}}$ die mittlere kinetische Energie des Elektrons ist. Hat ein Elektron genug

Energie aufgenommen, kann es sie über inelastische Stöße mit den Neutralteilchen, also über Ionisation, Dissoziation und Anregung, wieder abgeben.

3.1.1 Klassifizierung

Plasmen kommen in einem weiten Bereich bezüglich Temperatur, Dichte, Druck und Ionisationsgrad vor. Technische Plasmen werden häufig nach Art ihrer Erzeugung und der verwendeten Gase sowie anhand ihres thermischen Gleichgewichts und des verwendeten Druckbereichs eingeteilt.

Thermisches Gleichgewicht

- In Plasmen im *thermischen Gleichgewicht* sind die Elektronen-, Ionen-, und Neutralgastemperaturen gleich ($T_e = T_i = T_g$) und sie stehen im Strahlungsgleichgewicht mit ihrer Umgebung. Man spricht hierbei auch von „*heißen*“ Plasmen.
- Bei Plasmen im *lokalen thermischen Gleichgewicht* sind die Temperaturen der leichten und schweren Spezies lokal gleich ($T_e = T_i = T_g$), allerdings besteht kein Strahlungsgleichgewicht mit der Umgebung.
- Bei *nichtthermischen* Plasmen ist die Temperatur der Elektronen wesentlich höher als die der schweren Spezies ($T_e \gg T_i \approx T_g$). Man spricht hier auch von „*kalten*“ Plasmen, da die Temperaturen der Ionen und des Neutralgases in der Regel nicht viel höher liegen als die Raumtemperatur.

Druck

- Bei *Hochdruckplasmen* ist der Druck wesentlich höher als der Atmosphärendruck. Aufgrund des hohen Drucks ist die Stoßrate unter den leichten sowie schweren Spezies sehr hoch und ihre Temperaturen gleichen sich an. Es handelt sich hierbei um „*heiße*“ Plasmen. Der Ionisationsgrad ist sehr hoch ($X \approx 1$).
- Atmosphärendruckplasmen liegen ungefähr bei Normaldruck vor.
- In Niederdruckplasmen ist der Druck wesentlich niedriger als der Atmosphärendruck. Da Stöße relativ selten sind, liegen diese Plasmen in der Regel im thermischen Nichtgleichgewicht vor, es handelt sich also um kalte Plasmen. Der Ionisationsgrad ist niedrig ($X \leq 10^{-3}$).

Je nach Anwendungsgebiet werden heiße oder kalte Plasmen eingesetzt. Beim Plasmaschweißen oder in Hochdruck-Gasentladungslampen sind hohe Energien gefragt, weshalb heiße Plasmen eingesetzt werden. Zur schonenden Oberflächenbehandlung oder Beschichtung von temperaturempfindlichen Materialien, wie zum Beispiel Kunststoffen, werden typischerweise kalte Niederdruckplasmen verwendet.

3.2 Duo-Plasmaline

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Niederdruckplasmen mit Mikrowellen zu erzeugen. Dazu gehören die Einkopplung von Mikrowellen in einen Hohlraumresonator, in eine Wellenleiteranordnung oder das Einstrahlen in ein Vakuumgefäß mittels einer Hornantenne sowie magnetfeldunterstützte Plasmen oder surface-wave Plasmen. Einen Überblick liefert der Artikel von *Y. A. Lebedev* [46]. Die meisten dieser Methoden haben jedoch wesentliche Nachteile, wie zum Beispiel ein zu kleines Plasmavolumen, eine inhomogene Plasmaverteilung, eine zu geringe Plasmadichte oder eine begrenzte Skalierbarkeit.

Um diese Nachteile zu umgehen, wurde in den 90ern eine neue Mikrowellenplasmaquelle entwickelt, die sog. *Duo-Plasmaline* [47, 48, 49]. Ihr Aufbau ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

Die Duo-Plasmaline ist eine linear ausgedehnte Mikrowellenplasmaquelle zur Erzeugung von Plasmen im Niederdruck. Sie besteht aus einem mikrowellentransparen-ten, dielektrischen Rohr (üblicherweise aus Quarzglas, Duranglas oder Keramik) und ist in eine Vakuumkammer eingebaut. Das Innere des Rohres wird mit Kühlluft durchspült, um die thermische Belastung beim Betrieb zu reduzieren.

Die Duo-Plasmaline wird mit Mikrowellen bei $f = 2,45$ GHz betrieben, wobei die Einspeisung über Koaxialleiter an beiden Enden der Plasmaquelle erfolgt. Der Innenleiter erstreckt sich durchgehend über die Länge der Duo-Plasmaline. Der Außenleiter endet jedoch innerhalb des Vakuumgefäßes. Dadurch können die Mikrowellen in den Vakuumraum eindringen und die dort vorhandenen Gasatome bzw. -Moleküle ionisieren und somit das Plasma zünden. Das Plasma selber wirkt hierbei aufgrund seiner Leitfähigkeit als Außenleiter und schirmt die Mikrowellen an der weiteren Ausbreitung in die Vakuumkammer ab. Innerhalb des Rohrs kommt es zu keiner Plasmazündung, da die elektrische Feldstärke der Mikrowelle weit geringer ist als die Durchschlagspannung von Luft bei Atmosphärendruck.

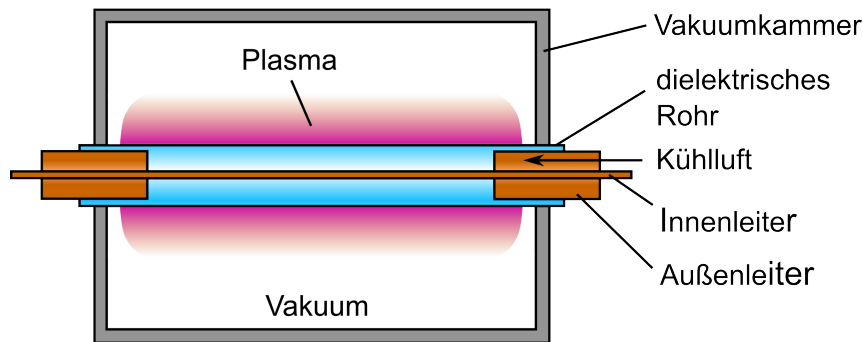


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Duo-Plasmaline. Ein mikrowellentransparentes dielektrisches Rohr ist in eine Vakuumkammer eingebaut. An beiden Enden des Rohres befinden sich Koaxialleiter, bestehend aus einem Innen- und einem Außenleiter. Der Innenleiter ist durchgängig, die Außenleiter enden innerhalb des Vakuumgefäßes. Beim Betrieb mit Mikrowelle von beiden Seiten kann im Vakuumbereich ein homogenes, zylindersymmetrisches Plasma erzeugt werden. Das Innere der Duo-Plasmaline wird mit Kühlluft bei Atmosphärendruck durchspült, sodass dort kein Plasma gezündet wird.

Die erreichbare Elektronendichte ist mit $n_e = 7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ um bis zu einer Größenordnung höher als die kritische Dichte n_c [49]. Eine hohe Plasmadichte bedeutet auch eine hohe Dichte an reaktiven Spezies, was für die Effizienz bei Oberflächenbehandlungs- und Abscheidungsprozessen von Vorteil ist. Die Radialverteilung der Elektronendichte sinkt nach außen exponentiell innerhalb von wenigen cm ab [50, 51]. Die axiale Dichteverteilung ist über einen großen Bereich sehr homogen [52], wobei eine Mindestleistung an Mikrowelle nötig ist, um ein geschlossenes Plasma zu erhalten. Sie hängt ab vom Druck, der Gasart und der Länge der Duo-Plasmaline [50, 51].

Aufgrund ihrer longitudinalen Ausdehnung kann die Duo-Plasmaline sehr gut linear auf mehrere Meter Länge skaliert werden. Eine Duo-Plasmaline mit einer Länge von 3 m wurde bereits zu Demonstrationszwecken verwirklicht [53, 54]. Durch die Parallelschaltung mehrerer Duo-Plasmalines kann zudem ein Array mit einer großen Plasmafläche erzeugt werden. Realisiert wurde eine Anlage mit einem Array aus 8 Duo-Plasmalines und einer Beschichtungsfläche von $0,5 \text{ m}^2$ [22]. Die Duo-Plasmaline eignet sich daher sehr gut für die großflächige Oberflächenbehandlung bzw. Schichtabscheidung mit hoher Rate.

3.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Die *plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung* (PECVD, engl.: plasma enhanced chemical vapor deposition) ist ein chemisches Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten aus der Gasphase. Im Gegensatz zur konventionellen chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) wird eine chemische Reaktion jedoch nicht durch eine hohe Gas- oder Substrattemperatur eingeleitet, sondern durch ein Plasma. Das Plasma bietet aufgrund seiner besonderen Eigenschaften eine Reihe von neuen Möglichkeiten für chemische Abscheideverfahren. Wegen der selektiven Heizung der Elektronen können sich Plasmen weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden, d.h. während die Temperatur der Elektronen sehr hoch sein kann, ist die Temperatur der schweren Spezies oft nicht viel höher als die Raumtemperatur. Dadurch können chemische Reaktionen, bei denen im Normalfall sehr hohe Temperaturen benötigt werden, auch bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, oder es können Reaktionen durchgeführt werden, die bei der normalen CVD nicht möglich sind [55].

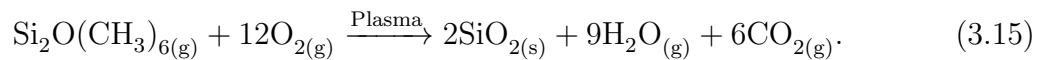
Die Elektronen in einem Plasma sind sehr energiereich und können durch Stöße mit den Neutralteilchen chemisch reaktive Spezies in einer hohen Konzentration erzeugen. Sie haben in der Regel eine Temperatur um $T_e = 1 \text{ eV} \approx 11600 \text{ K}$, die deutlich geringer ist als die erste Ionisierungsenergie der Elemente (z. B. 15,8 eV für Argon [56]). Allerdings gibt es immer auch eine Elektronenpopulation aus dem hochenergetischen Teil der Energieverteilung, deren Energien für die Ionisation ausreicht.

Bei der Wechselwirkung der Elektronen und den schweren Spezies untereinander kommt es neben den verschiedenen Ionisationsmechanismen auch zu Anregung, Dissoziation, (dissoziativem) Elektroneneinfang, Ladungsübertragung, Rekombination sowie Photoemission [55]. Das Plasma besteht deshalb aus einer Vielzahl von Spezies, wie Elektronen, positiven und negativen Ionen, freien Radikalen, angeregten (metastabilen) Teilchen, Photonen und neutralen Teilchen [57]. Die Energie der Elektronen wird somit zur Erzeugung eines „Plasma-Zoos“ [58] von chemisch reaktiven Spezies genutzt, ohne dabei die Gastemperatur wesentlich zu erhöhen. Mithilfe dieser reaktiven Spezies können nun chemische Reaktionen durchgeführt werden, die zur Bildung einer festen Schicht auf einem Substrat führen.

Die Art der abgeschiedenen Schichten hängt wesentlich von den verwendeten Ausgangsstoffen ab. Für die Abscheidung einer Schicht mit einer bestimmten elementaren Zusammensetzung müssen die Ausgangsstoffe diese Elemente enthalten und das Reaktionsprodukt muss als kondensierte Phase vorliegen.

Für die PECVD eignen sich allgemein Ausgangsstoffe, die bei Raumtemperatur als Gase vorliegen oder leicht verdampfbar sind. Einen Überblick über eine Vielzahl von Ausgangsstoffen und den daraus abgeschiedenen Schichten liefert zum Beispiel das Buch von *Konuma* [59]. Wichtige Ausgangsstoffe stellen unter anderem rein organische Verbindungen wie Ethylen, Acetylen oder Styrol dar, die als hochvernetzte organische Schichten abgeschieden werden können [60], sowie metallorganische Verbindungen zur Abscheidung von Metalloxid- oder Nitridschichten. Ein großer Teil der Metalle im Periodensystem kann flüchtige metallorganische Verbindungen bilden [61], die für die Schichtabscheidung mit PECVD genutzt werden können.

Ein Beispiel ist die Abscheidung von Siliziumdioxid (SiO_2) aus Gasgemischen von Sauerstoff und Siloxanen, wie beispielsweise Disiloxan, Hexamethyldisiloxan (HMDSO) oder Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS). Eine stark vereinfachte Reaktionsgleichung für die Umsetzung von HMDSO lautet



Aus den beiden Ausgangsgasen werden mit Hilfe des Plasmas neben der festen SiO_2 -Schicht die flüchtigen Produkte H_2O und CO_2 gebildet, welche abgepumpt werden können. Oftmals werden den Reaktivgasen auch Inertgase wie Ar oder He beigegeben, zum Beispiel als Trägergas oder zur Änderung der Plasmaeigenschaften, die aber ebenfalls nicht in die Schicht eingebaut werden.

Die Reaktionsgleichung 3.15 ist sehr vereinfacht, denn im Plasma findet eine Vielzahl von chemischen Prozessen statt, die sich unterteilen lassen in Prozesse der aktiven und passiven Plasmazone sowie Oberflächenprozesse. In der *aktiven Plasmazone* finden Ionisation, Dissoziation und Radikalbildung statt, wodurch reaktive Spezies gebildet werden. Bei intensiven Plasmen mit hohen Energien kann es zu einer vollständigen Dissoziation, also zu einer atomaren Zerlegung der Ausgangsmoleküle kommen. In der *passiven Plasmazone* kommt es zu Rekombination und der Bildung schichtformender Spezies. Radikale können hier aufgrund ihrer höheren Lebensdauer weitere Reaktionen durchführen. Auf der Substratoberfläche kommt es zur Adsorption, Migration und der Bildung von Keimzellen des Schichtwachstums.

Konkurrierende Prozesse sind die Desorption und Ätzprozesse.

Die Schichteigenschaften können sich dadurch deutlich von denen des Reinmaterials (z.B. Quarz) unterscheiden. So können mit PECVD hergestellte Schichten oft eine andere chemische Zusammensetzung aufweisen. Das abgeschiedene Siliziumoxid (SiO_x) aus Gl. 3.15 kann zum Beispiel unterstöchiometrisch sein, mit $x < 2$, oder es können bei nicht vollständiger Umsetzung Kohlenwasserstoffgruppen in die Schicht eingebaut werden ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$). Außerdem ist das abgeschiedene Material in der Regel irregulär, d.h. die chemische Zusammensetzung, die Vernetzung, die Morphologie oder die Kettenlänge bei Plasmapolymereen können lokal unterschiedlich sein [62]. Dies hat auch Einfluss auf die mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten. Das muss nicht zwingend als Nachteil angesehen werden, denn dadurch ergeben sich auch neue Schichteigenschaften, die auf konventionelle Weise nicht erreichbar wären. Mittels der Beschichtungsparameter, wie Gasfluss, Druck, elektrische Leistung oder Substrattemperatur, können die Schichteigenschaften gezielt optimiert und an eine bestimmte Anwendung angepasst werden.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Das Risiko, einen nicht ausreichend untersuchten Plasmaprozess direkt auf einen großflächigen, industriellen Maßstab umzusetzen, ist wegen den hohen Anlagenkosten sehr groß. Deshalb wurden die grundlegenden Untersuchungen zur Abscheidung der Kratzschutz- und UV-Schutzschichten sowie deren Kombination in einer kompakten Laboranlage, dem sog. *Plasmodul*[®], und auf einer Fläche von 10 cm × 15 cm durchgeführt.

Das Plasmodul ist ein Niederdruckgefäß mit einem modularen Aufbau für die plasmatechnologische Oberflächenbehandlung und Schichtabscheidung [63]. Es besteht aus verschiedenen Modulen, wie zum Beispiel Modulen für die Plasmaquelle, Substrathalter, Gaszuführungen, Pumpanschlüssen, Abstandshalter sowie für Diagnosezugänge. Die Module können nahezu beliebig kombiniert, angeordnet und damit an die jeweilige Aufgabenstellung angepasst werden. Die in dieser Arbeit verwendete Plasmodul-Anordnung und deren Peripherie wurden auf eine hohe Leistungsfähigkeit ausgelegt [64]. In diesem Kapitel wird der Aufbau und die Funktionsweise der Beschichtungsapparatur dargestellt.

4.1 Das Plasmodul

In Abb. 4.1 ist der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Plasmodul-Anordnung dargestellt. Er besteht aus einem Quellenmodul (d) mit einem Array aus vier Duo-Plasmalines (l). Die Duo-Plasmalines haben eine Länge von jeweils 28 cm, einen Durchmesser von 1,5 cm und einen Abstand von 4 cm zueinander. Unterhalb des Quellenmoduls befinden sich neben einem Abstandsring (e) und der Bodenplatte (h)

die Module für die Gaszuführung (f), für die Präkursoren HMDSO (Hexamethyldisiloxan, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$) bzw. DEZ (Diethylzink, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) sowie für den Sauerstoff (g). Die Zufuhr der Prozessgase erfolgt somit räumlich getrennt voneinander. An der Außenseite der Gaszuführungsmodule sind Anschlüsse für die jeweiligen Gasleitungen installiert. Über dem Quellenmodul sind das Substrathaltermodul (c), das Modul für Diagnosezugänge (b) und der Anschluss für die Vakuumpumpe (a) angebracht. Die Abstände der einzelnen Module zueinander können durch Abstandsringe verändert werden. Im Standardaufbau beträgt der Abstand der Duo-Plasmalines zum Substrathalter 8 cm.

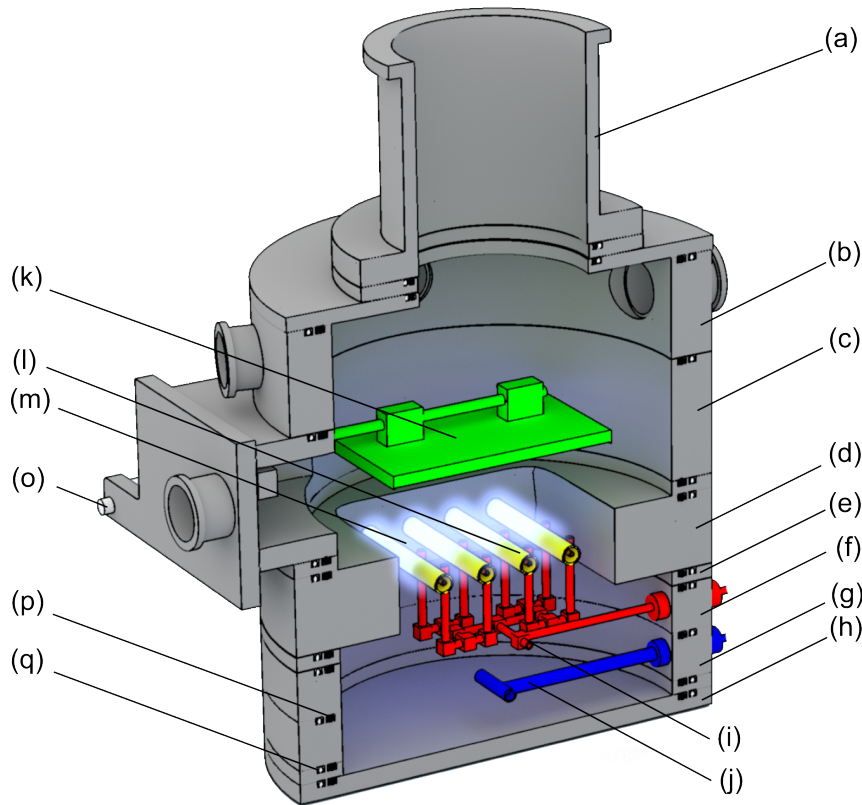


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Beschichtungsreaktors *Plasmodul*. (a) Anschluss für die Vakuumpumpe, (b) Modul für Diagnosezugänge, (c) Substrathaltermodul, (d) Quellenmodul, (e) Abstandsring, (f) Modul für die Präkursor-Gaszuführung, (g) Modul für die O_2 -Gaszuführung, (h) Bodenplatte, (i) Gasauslass für den Präkursor, (j) Gasauslass O_2 , (k) Substrathalter (l) Array aus 4 Duo-Plasmalines, (m) Plasmazone, (o) Schienenführung für den Substrathalter, (p) Dichtring, (q) Mikrowellenabschirmung

Die Gaszuführung für den Präkursor (i) ist aus 5 mm dicken Edelstahlrohren aufgebaut und besitzt 16 Gasauslässe, deren Enden sich mittig zwischen den Duo-Plasmalines auf gleicher Höhe befinden. Bei einer Anordnung der Gasauslässe unterhalb der Plasmaquelle würden zu hohe Verluste durch die Abscheidung auf den Duo-Plasmalines selber entstehen. Würden sich die Gasauslässe über der Plasmaquelle (remote-Anordnung) befinden, kommen die Präkursoren nicht mehr mit dem Plasma in Kontakt, wodurch die Umsetzung sinkt. Die Zuleitungen der Gasauslässe sind fraktal aufgebaut, um eine homogene Gasverteilung an allen Auslässen zu gewährleisten. Die Gaszuführung für den Sauerstoff (j) besteht aus einem Rohr, welches sich in der Mitte des Plasmoduls in zwei Teile horizontal aufteilt. Der Sauerstoff verteilt sich zunächst homogen im unteren Bereich der Kammer und strömt dann aufwärts in Richtung der Vakuumpumpe. Dabei muss der Sauerstoff durch die Plasmazone (m) hindurch, die sich um die Duo-Plasmalines bildet. Da die Plasmazone aufgrund der höheren Temperatur eine höhere Zähigkeit besitzt, entsteht im unteren Bereich eine Druckerhöhung, die das Gas durch die Plasmazone hindurchbefördert. Die dabei entstehenden reaktiven Sauerstoffspezies strömen weiter nach oben, wo sie mit den Präkursormolekülen reagieren.

Der Substrathalter (k) besteht aus einer Kupferplatte mit einer Fläche von $17,5\text{ cm} \times 17,5\text{ cm}$, an dessen Unterseite mittels Klammern die Substrate befestigt werden können. Er verfügt über eine Schienenführung (o) zum Be- und Entladen der Substrate. Das Modul für die Diagnosezugänge besitzt mehrere Anschlussflansche für die Installierung von Diagnosemethoden und Messgeräten. Am Diagnostikmodul sind ein Manometer zur Druckmessung und ein Ventil zur Belüftung der Anlage angebracht. Die einzelnen Module besitzen eine Dichtfläche auf der Unterseite und zwei Nuten auf der Oberseite für den Einsatz von Dichtringen (p) zur Vakuumdichtung zwischen den Modulen und elastischen Metalldrahtgeflechtringen (q) zur Abschirmung der Mikrowelle. Die Gesamthöhe des Plasmoduls ohne Pumpstutzen beträgt 40 cm und der Durchmesser 35 cm.

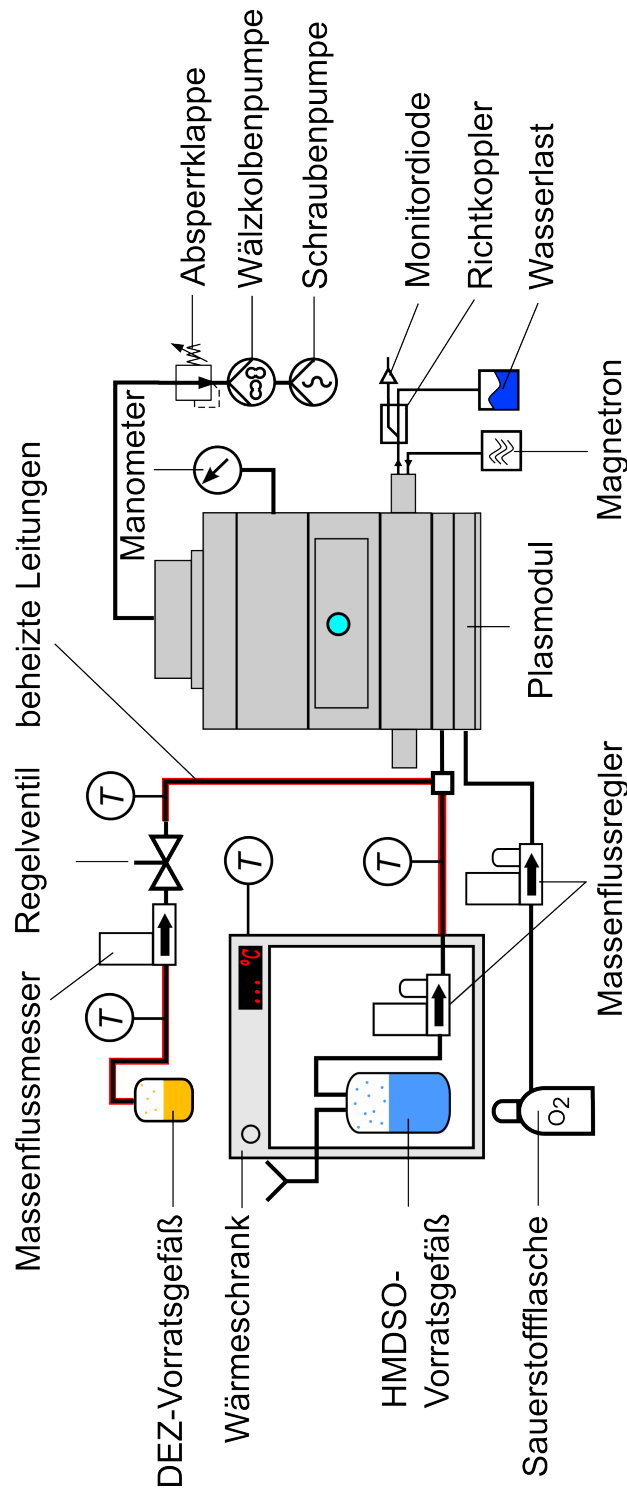


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Peripherie des Plasmoduls. Eingezeichnet sind das Plasmodul, die Gasversorgung, das Pumpsystem sowie die Mikrowellenversorgung (nur auf einer Seite eingezeichnet).

Die Anlagenperipherie für das Plasmodul ist in Abb. 4.2 dargestellt. Für die Abscheidung der SiO_x -Schichten steht ein HMDSO-Verdampfersystem, bestehend aus einem beheizbaren Wärmeschrank mit einem integrierten HMDSO-Vorratsgefäß und einem Massenflussregler mit einem maximalen Gasfluss von 2,3 slm bzw. 1 kg/h Flüssigkeitsmenge zur Verfügung. Der hohe Gasfluss erlaubt bei einer geeigneten Umsetzung der Monomere eine hohe Abscheiderate. Zur Abscheidung der ZnO-Schichten wurde ein vakuumdichtes, beheizbares Vorratsgefäß für das DEZ eingesetzt. Der erreichbare Gasfluss hängt hier vom Dampfdruck des DEZ und damit von der eingestellten Temperatur ab. Der DEZ-Fluss wird mittels eines Regelventils eingestellt und kann mit einem Massenflussmessgerät bestimmt werden. Die Zuleitungen der Präkursoren HMDSO und DEZ zum Plasmodul sind beheizt, um Kondensation zu vermeiden. Zur Umsetzung der metallorganischen Monomere zu den entsprechen Metalloxiden wurde eine O_2 -Versorgung mit einem Fluss von bis zu 25 slm verwendet, der über einen Massenflussregler gesteuert werden kann.

Das Pumpsystem besteht aus einer Schraubenvorpumpe und einer Wälzkolbenpumpe mit einer Saugleistung von $2000 \text{ m}^3/\text{h}$. Der Gasdruck bestimmt die mittlere freie Weglänge der reaktiven Spezies und ist somit ganz entscheidend für die Prozessqualität. Die hohe Pumpleistung des Vakuumsystems erlaubt auch bei den hohen geforderten Gasflüssen einen Betrieb im angestrebten Niederdruck von $p < 1 \text{ mbar}$. Die Saugleistung der Pumpen kann nicht geregelt werden, stattdessen kann der Druck mit Hilfe eines Absperrklappenventils (Butterfly-Ventil) eingestellt werden. Bei offenem Ventil hängt der Druck in der Beschichtungskammer von den verwendeten Gasflüssen ab. Er wird über einen Penning-Pirani-Vakuummeter gemessen.

Die Mikrowelle, mit der das Duo-Plasmaline-Array betrieben wird, wird von zwei Magnetrons mit einer Leistung von jeweils 3 kW cw (continuous wave, Dauerstrichmodus) gespeist. Im gepulsten Betrieb kann die Pulsleistung bis zu 6 kW bei einer mittleren Leistung von 3 kW betragen. Die Mikrowelle aus einem Magnetron wird zunächst über einen Rechteckhohlleiter an einen koaxialen Modenwandler geleitet und anschließend mit einem Koaxialsplitter auf die vier Duo-Plasmalines verteilt. Die longitudinale Leistungsdichte pro Meter Plasmaline beträgt bei einer Plasmalinelänge von 28 cm und 1 kW cw Mikrowellenleistung $0,89 \text{ kW/m}$. Die reflektierte Mikrowellenleistung wird über einen Richtkoppler und eine Monitordiode gemessen, bevor sie in einer Wasserlast absorbiert wird.

4.2 Durchführung der Schichtabscheidung

Für eine optisch hochwertige und defektfreie Schichtabscheidung ist eine saubere und staubfreie Substratoberfläche unerlässlich. Staubpartikel und andere Verunreinigungen wirken als Keimzellen für ein verändertes Schichtwachstum und führen zu Schichtdefekten, wie zum Beispiel Pinholes oder zu verminderter Schichthaftung. Vor jeder Beschichtung steht daher als erstes ein Reinigungsschritt.

Die Substrate sind in der Regel in Schutzhüllen oder Abdeckfolien aus Plastik verpackt, bei deren Entfernung sich die Substrate elektrostatisch aufladen können. Die Restladungen können zur Anziehung von Staub- bzw. Pulverpartikeln vor und während der Abscheidung führen, was die optische Qualität der Beschichtung beeinträchtigt. Die Ladungsträger auf der Substratoberfläche müssen daher zunächst neutralisiert werden, was mittels einer Koronaentladung geschieht. Die Oberfläche wird anschließend mit ölfreier Druckluft abgeblasen, um verbleibende Staubpartikel zu entfernen. Das Reinigen mit Tüchern führt aufgrund der weichen PC-Oberfläche schnell zur Zerkratzung und wird daher vermieden.

Vor dem Einbau des Substrates in die Beschichtungskammer können, je nach Bedarf, schmale Kapton-Klebestreifen zur Schichtdickenmessung oder Aluminiumfolien für die Infrarotspektroskopie aufgeklebt werden. Beim Einbau wird das Substrat an die Unterseite des Substrathalters mit Hilfe von zwei Klemmen befestigt. Die Probenpräparation und der Einbau sollten zügig erfolgen, um die Bildung eines dünnen Wasserfilms auf der Oberfläche, der zu einer verminderten Schichthaftung führen kann, zu vermeiden. Die Beschichtungskammer sollte ebenfalls frei von Feuchtigkeit gehalten werden, was durch das Entfeuchten der Luft mittels einer Trockenpatrone beim Belüften geschieht.

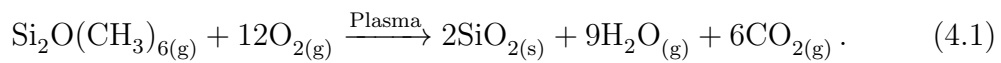
Beim Abscheideprozess werden nicht nur die Substrate beschichtet, sondern auch die Wände der Beschichtungskammer. Diese Schichten können je nach Reinigungszyklus einige Millimeter dick werden und haben eine lockere, pulverartige Konsistenz. Die Partikel können bei plötzlichen Druckstößen aufgewirbelt werden und auf dem Substrat landen. Beim Abpumpen der Vakuumkammer ist deshalb darauf zu achten, dass keine Luft von außen angesaugt wird. Das Einstellen der Gasflüsse sollte zudem nicht stoßartig, sondern kontinuierlich erfolgen.

Wenn der Ausgangsdruck von $p_0 \leq 0,01$ mbar erreicht ist, kann mit der Beschichtung begonnen werden.

4.2.1 Abscheidung der Kratzschuttschichten

Als Siliziumquelle für die Abscheidung der Kratzschuttschichten wird HMDSO (Hexamethyldisiloxan, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$) verwendet. Einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften von HMDSO liefert Tab. 4.1. HMDSO liegt bei Raumtemperatur und Normaldruck als Flüssigkeit vor und hat einen relativ hohen Dampfdruck von 20 hPa bei 20 °C, womit es leicht verdampfbar ist. Um einen möglichst hohen Gasfluss zu erreichen, wird es auf 70 °C aufgeheizt.

Die vereinfachte Reaktionsgleichung für den Abscheideprozess ist



Die HMDSO-Monomere werden vom Plasma (teilweise) dissoziiert und reagieren mit den ebenfalls entstehenden reaktiven Sauerstoffspezies, darunter vor allem Radikale, weiter. Bei einer vollständigen, stöchiometrischen Umsetzung bildet sich eine feste SiO_2 -Schicht auf dem Substrat, die restlichen Reaktionsprodukte sind flüchtig und werden von der Vakuumpumpe abgesaugt.

Die Schichteigenschaften sowie die tatsächliche chemische Zusammensetzung können unter anderem über das Mischungsverhältnis O_2/HMDSO beeinflusst werden, welches mit

$$\text{O}_2/\text{HMDSO} = \frac{F_{\text{O}_2}}{2,3 \cdot 10^{-3} F_{\text{HMDSO}}} \quad (4.2)$$

berechnet werden kann. Dabei sind F_{O_2} und F_{HMDSO} die Gasflüsse von Sauerstoff und HMDSO in slm (Standardliter pro Minute) bzw. g/h und $2,3 \cdot 10^{-3}$ der Umrechnungsfaktor des HMDSO-Flusses von g/h nach slm. Da es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Präkursoren bei Raumtemperatur und Normaldruck um Flüssigkeiten handelt, werden die Flüsse in g/h angegeben.

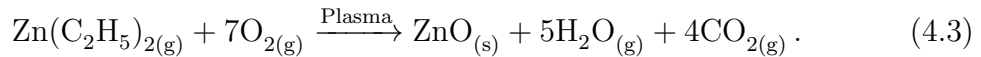
Das HMDSO und der Sauerstoff werden gemeinsam in die Beschichtungskammer eingeleitet. Wenn ein stabiler, von den Gasflüssen abhängiger Arbeitsdruck erreicht ist, kann das Plasma gezündet werden und der Beschichtungsprozess beginnt.

4.2.2 Abscheidung der UV-Schutzschichten

Als Zinkquelle für die Abscheidung der ZnO-basierten UV-Schutzschichten wird Diethylzink (DEZ, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) als Präkursor verwendet. Eine Übersicht über die Eigenschaften von DEZ ist in Tab 4.1 aufgelistet. DEZ liegt bei Raumtemperatur als

Flüssigkeit vor und hat einen Dampfdruck von 21 hPa bei 20 °C, womit es ebenfalls leicht verdampfbar ist. Das Vorratsgefäß wird zwischen 25 °C und 40 °C beheizt, um ausreichende Gasflüsse zu erzielen. Da der DEZ-Fluss bei dem vorliegenden Versuchsaufbau nicht zusätzlich über einen Massenflussregler gesteuert wird, hängt er hauptsächlich von der eingestellten Heiztemperatur ab. Der Fluss wird über ein Massenflussmessgerät gemessen und aufgezeichnet.

Die vereinfachte Reaktionsgleichung für den Abscheideprozess ist



Die Reaktion verläuft analog zu der von HMDSO (Gl. 4.2). Die DEZ-Moleküle werden mit Hilfe des Plasmas und der reaktiven Sauerstoffspezies zu einer festen ZnO-Schicht auf dem Substrat umgesetzt. Die flüchtigen Nebenprodukte können von der Vakuumpumpe aus dem System entfernt werden.

Das Mischungsverhältnis O₂/DEZ, über das die Schichteigenschaften gesteuert werden können, errechnet sich aus

$$\text{O}_2/\text{DEZ} = \frac{F_{\text{O}_2} [\text{slm}]}{3,03 \cdot 10^{-3} F_{\text{DEZ}} [\text{g/h}]}, \quad (4.4)$$

wobei F_{O_2} und F_{DEZ} die Gasflüsse von Sauerstoff und DEZ in slm bzw. g/h sind.

Bei der Durchführung der Beschichtung werden das DEZ und das O₂ gemeinsam in die Beschichtungskammer gegeben. Nach dem Erreichen eines konstanten DEZ-Flusses kann die Beschichtung durch Zünden des Plasmas gestartet werden.

Tabelle 4.1: Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Präkursoren HMDSO und DEZ sowie von Sauerstoff.

	Hexamethyldisiloxan	Diethylzink	Sauerstoff
Abkürzung	HMDSO	DEZ	
Summenformel	Si ₂ O(CH ₃) ₆	Zn(C ₂ H ₅) ₂	O ₂
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	gasförmig
Molare Masse	162,38 g/mol	123,52 g/mol	32 g/mol
Dichte	0,76 g/cm ³	1,21 g/cm ³	
Dampfdruck	20 hPa	21 hPa	
Siedepunkt	101 °C	117 °C	-183 °C
Reinheit	≥ 98,5 %	99,992 %	99,995 %

Kapitel 5

Methoden zur Schichtdiagnostik

In diesem Kapitel werden die eingesetzten diagnostischen Methoden zur Ermittlung der Schichteigenschaften beschrieben. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Bestimmung der Beschichtungsdicke, der chemischen Zusammensetzung, der optischen Eigenschaften und der Morphologie. Des Weiteren wurden die Haftfestigkeit und die Abriebfestigkeit der Schichten sowie die Langzeitstabilität des kombinierten UV- und Kratzschutzsystems bei beschleunigter Bewitterung überprüft.

5.1 Schichtdickenmessung

Die Dicke der abgeschiedenen Schichten wurde nach dem Tastschnittverfahren mit einem *Perthometer C5D* von der Firma *Perthen GmbH* vermessen. Die Methode funktioniert taktil, d.h. eine kleine Tastspitze aus Hartmetall wird über die zu messende Oberfläche verfahren und folgt dabei der Oberflächenkontur (siehe Abb. 5.1 a)). Die vertikale Auslenkung der Tastspitze wird über ein Messsystem erfasst und zusammen mit der horizontalen Auslenkung ein Profil daraus erstellt.

Zur Messung der Schichtdicke wird zunächst die Oberfläche des Substrates mit einem schmalen Klebestreifen (typischerweise 1 mm Breite) abgeklebt. Nach der Beschichtung wird der Klebestreifen abgezogen und es entstehen zwei Stufen zwischen dem Substrat und der Schichtoberfläche. Das Stufenprofil wird nun mit dem *Perthometer* vermessen. In Abb. 5.1 b) ist beispielhaft ein solches Profil dargestellt. Aus der Höhendifferenz zwischen Substrat und Schicht kann nun zusammen mit der eingestellten Skalierung die Schichtdicke bestimmt werden. Die Schichtdicke wird mit Hilfe von Ausgleichsgeraden an beiden Stufen ermittelt und der Mittelwert gebildet.

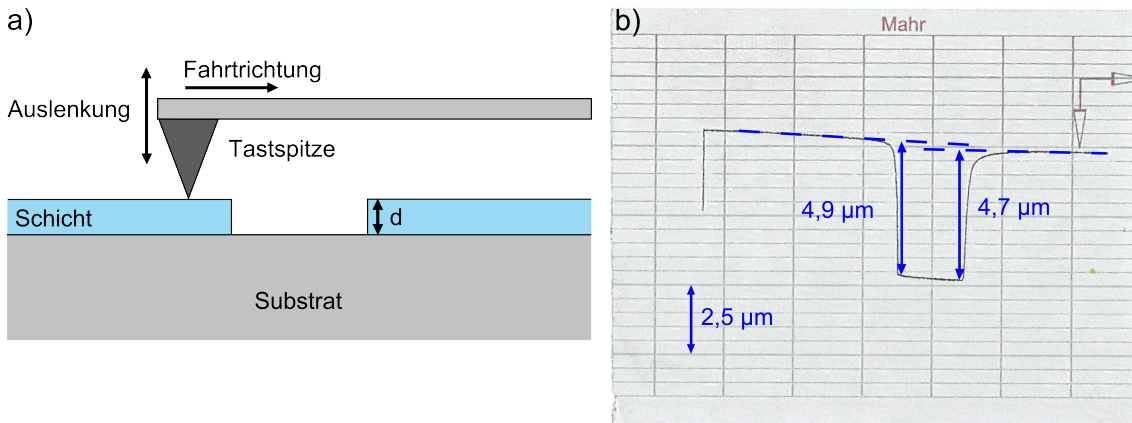


Abbildung 5.1: a) Messung der Schichtdicke mit dem Tastschnittverfahren. Eine Tastspitze wird über eine zuvor maskierte Stelle der Probe geführt und folgt dabei den Konturen der Oberfläche. Die vertikale und horizontale Auslenkung wird aufgezeichnet und die Schichtdicke d aus der Höhendifferenz zwischen Schicht und Substrat bestimmt. b) Beispiel eines gemessenen Stufenprofils mit der ausgewerteten Schichtdicke.

Wichtig bei dieser Methode ist ein ebenes Substrat, da sonst die Auswertung der Schichtdicke erheblich erschwert wird. Die Messgenauigkeit hängt hauptsächlich von dem eingestellten Messbereich und von der Ablesegenauigkeit beim Auswerten der Profile ab.

5.2 Chemische Analysemethoden

Die chemische Zusammensetzung der Beschichtungen wurde mit Infrarotspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt. Während die Infrarotspektroskopie Informationen über die vorhandenen chemischen Verbindungen liefert, kann mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie auch die elementare Zusammensetzung einer Probe ermittelt werden.

5.2.1 FTIR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) gehört heute zu einer der wichtigsten Methoden in der chemischen Analytik. Mit ihr lassen sich qualitative und quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung einer Probe treffen [65].

Das Funktionsprinzip beruht auf der Anregung von Rotations- und Schwin-

gungszuständen von Molekülen mit elektromagnetischen Wellen. Damit eine solche Wechselwirkung stattfinden kann, muss das Molekül ein Dipolmoment besitzen, andernfalls ist es IR-inaktiv. Außerdem können Schwingungen entlang des Symmetriezentrums nicht angeregt werden. Die Rotationsanregung spielt nur in Gasen und Flüssigkeiten eine Rolle. In Festkörpern fehlt den Molekülen diese Bewegungsform, sodass nur die Schwingungsanregung bleibt. Da die Anregungsenergien für die meisten Moleküle im leicht zugänglichen infraroten Bereich des Lichtspektrums ($\lambda = 800 \text{ nm}$ bis 1 mm) liegen, wird entsprechend IR-Licht verwendet.

Wird ein Molekül mit kontinuierlichen IR-Licht bestrahlt, so werden nur die mit den Übergängen resonanten Frequenzbereiche absorbiert und es entstehen Absorptionsbanden im IR-Spektrum. Die Energieniveaus der Rotations- und Schwingungszustände eines Moleküls sind charakteristisch für die jeweilige chemische Bindung. Aus den Positionen dieser Banden kann auf die in der Probe vorliegenden Bindungen geschlossen und eine qualitative Analyse der chemischen Zusammensetzung durchgeführt werden. Dazu werden die Spektren mit Referenzproben bekannter Zusammensetzung oder mit Werten aus Nachschlagewerken (z.B. [66, 67]) bzw. Datenbanken verglichen.

Eine quantitative Analyse ist über die Intensität der Banden möglich. Ein Lichtstrahl der Intensität I_0 wird beim Durchgang durch ein Medium abgeschwächt. Für die transmittierte Intensität I gilt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I = I_0 \exp(-\epsilon_\lambda^* cd) , \quad (5.1)$$

wobei ϵ_λ^* der stoffspezifische Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge λ , c die absorbierende Stoffkonzentration und d die Probendicke sind. Für quantitative Analysen wird die Absorbanz A angegeben, für die gilt:

$$A = \lg I_0/I = \epsilon_\lambda cd , \quad (5.2)$$

wobei $\epsilon_\lambda = \epsilon_\lambda^* \lg e$ der dekadische Absorptionskoeffizient ist. Bei einer gegebenen Probendicke ist die Absorbanz somit proportional zur Stoffkonzentration.

Die FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie) ist eine spezielle Methode der Infrarotspektroskopie. In Abb. 5.2 ist die Funktionsweise schematisch dargestellt. Der Hauptbestandteil eines FTIR-Spektroskops ist ein Interferometer, in den meisten Fällen handelt es sich um ein Michelson-Interferometer.

Mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels bzw. Strahlteilers BS wird der Strahl einer Lichtquelle S in zwei Teile aufgeteilt, auf einen festen Spiegel M1 und einen beweglichen Spiegel M2 gelenkt. Durch die Modulation der Wegstreckendifferenz x am beweglichen Spiegel entsteht bei der anschließenden Überlagerung der beiden Teilstrahlen konstruktive und destruktive Interferenz. Der Detektor D misst das resultierende Interferogramm in Abhängigkeit von der Auslenkung x . Durch eine Fourier-Transformation FT wird das Interferogramm per Computer in ein Spektrum umgerechnet. Man spricht in diesem Fall von einem Einkanalspektrum, weil nur der Kanal mit der Probe simultan gemessen wird. Zur Auswertung des Spektrums muss der Quotient mit dem Referenzspektrum einer Hintergrundmessung, d.h. ohne Probe, gebildet werden.

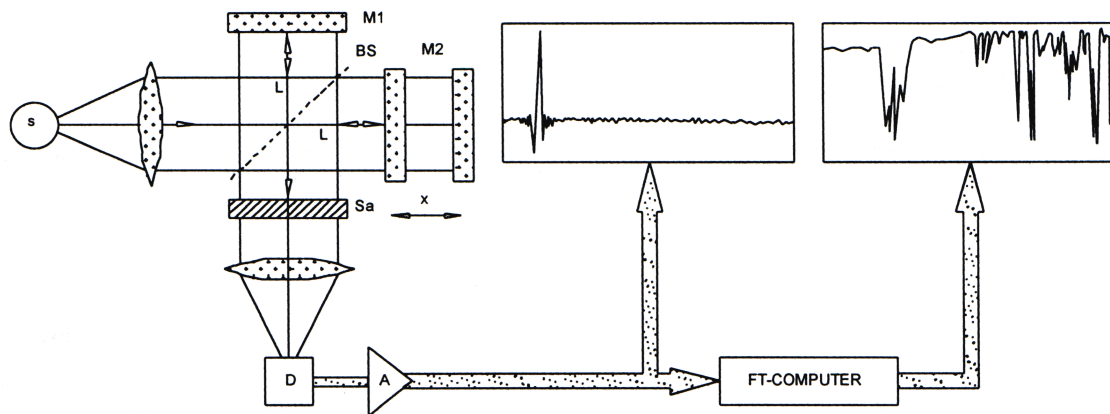


Abbildung 5.2: Schema der Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers (aus [68]). Dargestellt ist das Michelson-Interferometer mit der Lichtquelle S, dem Strahlteiler BS, dem festen Spiegel M1, dem um x beweglichen Spiegel M2, der Probe Sa, dem Detektor D und dem Verstärker A. Aus dem gemessenen Interferogramm wird durch Fouriertransformation mit Hilfe eines Computers das Spektrum errechnet.

Bei der Fourier-Transformation wird die Auslenkung x in die Wellenzahl $\bar{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} transformiert. Der Zusammenhang zwischen der Wellenzahl und der Wellenlänge λ bzw. Photonenenergie E ist

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc}, \quad (5.3)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit sind.

Ein Vorteil der FTIR-Spektroskopie besteht darin, dass, im Gegensatz zur disper-

siven IR-Spektroskopie, wo die Wellenlänge mittels Monochromatoren kontinuierlich geändert wird, alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen werden. Dieser als *Multiplex* bezeichnete Vorteil führt zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis und außerdem können die Messungen so schneller durchgeführt werden.

Die Proben in dieser Arbeit wurden mit der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR, engl.: attenuated total reflection) untersucht. Dabei wird die zu untersuchende Probe in Kontakt mit einem optisch dichteren Kristall gebracht. Der IR-Strahl wird unter einem bestimmten Winkel in den Kristall eingekoppelt, sodass es an der Grenzfläche zwischen Kristall und Probe zu einer Totalreflexion kommt. Für den Einfallswinkel muss $\alpha > \alpha_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ gelten, wobei α_c der für die Totalreflexion kritische Winkel und n_1 bzw. n_2 die Brechungsindizes des Kristalls bzw. der Probe sind. Ein Teil der IR-Strahlung dringt als evaneszente Welle in die Probe ein und wird dort, je nach vorliegenden Molekülbindungen, absorbiert. Bei der ATR mit Mehrfachreflexion geschieht dies an jedem Reflexionspunkt und erhöht dadurch die Signalintensität. Die Eindringtiefe der evaneszenten Welle beträgt wenige Wellenlängen (einige Mikrometer), wodurch sich die Methode gut zur Untersuchung dünner Schichten eignet. Die Eindringtiefe nimmt jedoch mit der Wellenlänge ab, sodass die Signalintensität bei höheren Wellenzahlen geringer wird.

In dieser Arbeit wurde das FTIR-Spektrometer *Vector 22* von der Fa. *Bruker GmbH* verwendet. Für die ATR-Messungen wurden die Schichten auf reflektierende Aluminiumfolie abgeschieden und die beschichtete Seite auf einen KRS-5-Kristall (Thalliumbromidiodid) gepresst, welcher einen hohen Brechungsindex von $n_1 = 2,37$ hat. Die Anzahl der Reflexionen der ATR-Einheit beträgt ca. 25, womit Absorptionsspektren mit einer hohen Intensität gewonnen werden können.

5.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. X-ray photoelectron spectroscopy, oder auch ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis, genannt) ist eine oberflächensensitive Methode zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse von verschiedenen Materialien. Das Funktionsprinzip beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, wobei Elektronen aus einem Material durch Bestrahlung mit Photonen ausgelöst werden. Durch die Messung der Energien und der Anzahl der ausgelösten Elektronen kann auf die chemische Zusammensetzung und die Stöchiometrie einer Probe geschlossen werden.

Bei der XPS wird eine Probe mit Photonen aus einer Röntgenquelle bestrahlt. In der Regel werden Al- K_α -Quellen mit Photonenenergien von $E_{\text{Ph}} = 1486,6 \text{ eV}$ oder Mg- K_α -Quellen mit $E_{\text{Ph}} = 1253,6 \text{ eV}$ verwendet [69]. Die Photonen haben eine ausreichend hohe Energie, um Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herauszulösen. Anschließend erfolgt ein Transport der Elektronen an die Oberfläche und schließlich der Austritt aus dem Material. Die kinetische Energie E_{kin} der ausgelösten Elektronen beträgt

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Ph}} - E_{\text{B}} - \Phi, \quad (5.4)$$

wobei Φ eine vom Spektrometer abhängige Größe ist und vor der Messung kalibriert wird. Die Bindungsenergie E_{B} eines Elektrons ist dabei charakteristisch für die elektronische Konfiguration des Elements, aus dem es herausgelöst wird. Aus der Messung der Energieverteilung der Elektronen kann somit auf die elementare Zusammensetzung des Materials geschlossen werden. Die Intensität der Signale entspricht dabei den relativen Konzentrationen der Elemente in der Probe. Da der Wirkungsquerschnitt des photoelektrischen Effekts von der Ordnungszahl der Elemente abhängt, muss dies bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden. Für Wasserstoff und Helium ist der Wirkungsquerschnitt zu klein, sodass diese Elemente nicht gemessen werden können. Da die Bindungsenergien zusätzlich von der chemischen Umgebung der Atome abhängen, kommt es zu einer chemischen Verschiebung der Signale, die wiederum Aufschluss über den Bindungszustand der Atome liefert.

Die Austrittswahrscheinlichkeit eines Elektrons hängt von seiner Energie und der Zusammensetzung des Festkörpers ab. Die Elektronen können beim Transport an die Oberfläche mehrfach gestreut oder reabsorbiert werden, wodurch die Informationstiefe auf einen Bereich von bis zu 10 nm beschränkt ist [69]. Es handelt sich somit um eine sehr oberflächensensitive Analysemethode. Neben der elastischen Elektronenstreuung kann auch inelastische Streuung auftreten, wobei Sekundärelektronen ohne diskrete Energieverteilung frei werden und zu einem kontinuierlichen Hintergrundsignal beitragen, welches zur Auswertung des Spektrums abgezogen werden muss.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird im Hochvakuum durchgeführt, um zum einen die Adsorption von Bestandteilen aus der Luft auf der Probenoberfläche zu vermeiden und zum anderen eine ausreichend hohe mittlere freie Weglänge für die Detektion der Elektronen zu gewährleisten. Das gesuchte Energiespektrum

der freigesetzten Elektronen wird in der Regel mit Halbkugelanalysatoren aufgenommen, die über eine einstellbare Gegenspannung nur Elektronen mit einer bestimmten Energie durchlassen. Die Elektronen, die den Analysator passieren, werden anschließend von einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert.

Wegen der geringen Informationstiefe ist in der Regel eine besondere Probenpräparation erforderlich, um eventuelle Verunreinigungen oder Kontaminationen durch dünne adsorbierte Filme zu entfernen. Eine Methode ist das Sputtern der Oberfläche mit Ar-Ionen, was ebenfalls unter Hochvakuum in der Messkammer stattfindet. Durch sukzessiven Sputterabtrag und Messen des Elektronenenergiespektrums kann zudem ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung ermittelt werden.

5.3 Optische Charakterisierungsmethoden

Da in dieser Arbeit die Abscheidung transparenter Schichten in Hinblick auf den Einsatz als Verscheibung bzw. Verglasung in der Architektur untersucht wurde, waren deren optische Eigenschaften wichtig. Die Beschichtungen sollten dabei eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und eine hohe Absorption im UV-Bereich sowie eine möglichst geringe Lichtstreuung und Gelbfärbung aufweisen. Die Messmethoden zur Untersuchung dieser Eigenschaften werden in diesem Abschnitt erläutert.

5.3.1 Photospektrometrie

Ein Photospektrometer ist ein Messgerät zur Bestimmung der spektralen Transmission, Reflexion und Absorption einer Probe. Dabei wird aus dem Licht einer oder mehrerer Leuchtquellen, z.B. mit Gittermonochromatoren, monochromatische Strahlung erzeugt und auf die Probe gelenkt. Die Wellenlänge kann in der Regel über einen weiten Bereich durchgestimmt werden.

In dieser Arbeit wurde ein Photospektrometer vom Typ *Hyper UV-310PC* der Firma *Shimadzu* verwendet. Der untersuchbare Spektralbereich erstreckt sich von 190 nm im UV-Bereich bis 3200 nm im nahen Infrarotbereich. Als Strahlungsquellen dienen eine Deuteriumlampe für den Wellenlängenbereich von 190 nm bis 300 nm und eine Halogenlampe für 300 nm bis 3200 nm. Durch ein System aus Spiegeln, Spalten und Gitterchromatoren wird monochromatisches Licht mit einer durchstimmbaren

Wellenlänge erzeugt. Als Detektoren werden ein Photomultiplier für den UV- und sichtbaren Wellenlängenbereich sowie eine PbS-Zelle für den Infrarotbereich verwendet.

Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um einen Zweistrahlphotometer, bei dem der Lichtstrahl in einen Probenkanal und einen Referenzkanal aufgeteilt wird. Anschließend werden die spektrale Strahlungsleistung des Probenkanals mit dem des Referenzkanals verglichen. Dies ist wichtig, da durch Alterung der Lichtquellen mit der Zeit Unterschiede in den Strahlungsleistungen entstehen können.

Bei der Transmissionsmessung wird die Probe senkrecht in den Strahlengang des Probenkanals eingebaut, für die Messung der Reflexion steht eine Reflexionseinheit zur Verfügung.

Die Messungen wurden auf den Substraten M 2808, GP Clear 099 und Quarz durchgeführt. Die Quarzsubstrate absorbieren erst unterhalb von 200 nm und wurden deshalb vor allem für die Absorptionsbestimmung der ZnO-Schichten im UV-Bereich eingesetzt.

Bei externen Messungen der spektralen Transmission und Reflexion wurde ein Photospektrometer von *Perkin Elmer*, Modell *LAMBDA 900* eingesetzt.

5.3.2 Streulichtmessung

Die Ermittlung des Streulichts bzw. der Trübung H (engl.: Haze) der Beschichtungen erfolgte mit einem *Haze Gard Plus* der Firma *Byk-Gardner*. Nach dem Standard ASTM D 1003 [70] ist die Trübung der Anteil des von einer Probe transmittierten Lichtes, der mehr als $2,5^\circ$ von dem ursprünglichen Strahl abweicht.

Das Messgerät besteht aus einer Lichtquelle, einer Ulbricht-Kugel sowie einem in der Kugel platzierten Detektor. Bei der Ulbricht-Kugel handelt es sich um eine Hohlkugel, deren Innenfläche mit einer diffus reflektierenden Beschichtung versehen ist. Ein eintreffender, gerichteter Lichtstrahl wird durch Mehrfachreflexion an den Wänden gleichmäßig in der Kugel verteilt. Die hier eingesetzte Ulbricht-Kugel besitzt eine Öffnung für den Eintritt des Lichtstrahls und eine Öffnung auf der gegenüberliegenden Seite für eine Lichtfalle. Der Detektor zur Messung der Lichtintensität ist in der Kugel senkrecht zur Strahlachse angebracht.

Die zu vermessende Probe wird vor die Eintrittsöffnung der Ulbricht-Kugel platziert und von der Lichtquelle beleuchtet. Zur Messung der Gesamttransmission wird die Öffnung der Lichtfalle geschlossen, sodass das gesamte transmittierte Licht diffus

in der Kugel verteilt und vom Detektor gemessen wird. Bei der Streulichtmessung wird die Lichtfalle geöffnet, sodass das ungestreute Licht absorbiert wird und nur noch der von der Strahlachse abweichende Lichtanteil in der Kugel verbleibt und gemessen wird.

5.3.3 Gelbwertsbestimmung

Die Vergilbung eines Materials, wie zum Beispiel von Polycarbonat, ist oft eine Folge des Polymerabbaus und wird in der Regel von Anwendern als negativ empfunden. Die Farbwahrnehmung eines Objektes hängt dabei von dessen Transmissions- bzw. Reflexionscharakteristik, der Beleuchtung sowie von der spektralen Sensitivität der Farbrezeptoren im menschlichen Auge und dem Sichtwinkel ab.

Die Farbwahrnehmung wurde von der Internationalen Beleuchtungskommission (CIE, Commission internationale de l'éclairage) untersucht und normiert, woraus die CIE-Normfarbtafel hervorgegangen ist, die alle vom Menschen wahrnehmbaren Farben abdeckt. Die Farbwerte werden dabei als Kombination der drei Grundfarben rot, grün und blau mit X, Y, Z angegeben, die auch als Tristimulus-Werte bezeichnet werden.

Die Empfindlichkeitskurven der Farbrezeptoren für rot, grün und blau, die bei Betrachten einer bestimmten Farbe die drei Tristimulus-Werte ergeben, werden durch die Funktionen $x(\lambda), y(\lambda)$ und $z(\lambda)$ ausgedrückt und zusammen als Normalbeobachter bezeichnet. Da die Farbwahrnehmung auch vom Sichtwinkel abhängt, wurden zwei Normalbeobachter mit 2° und 10° definiert. Es gibt zudem eine Reihe von normierten Standardbeleuchtungen mit unterschiedlichen Farbtemperaturen. Eine oft verwendete Normbeleuchtung ist D65 mit einer Farbtemperatur von ca. 6504 K, deren Spektrum dem Mittagshimmel in West- bzw. Nordeuropa entspricht und auch als Tageslichtbeleuchtung bezeichnet wird.

Die Berechnung der Tristimulus-Werte einer Probe erfolgt nach dem Standard ASTM E 308 [71] mit

$$\alpha = k \int T(\lambda)S(\lambda)\beta(\lambda) d\lambda, \quad (5.5)$$

wobei $\alpha = X, Y, Z$ die Tristimulus-Werte und $\beta = x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda)$ die Normalbeobachter-Funktionen sind. Weiterhin sind $T(\lambda)$ die Transmission der untersuchten

Probe, $S(\lambda)$ die relative spektrale Intensität der Standardbeleuchtung und

$$k = \frac{100}{\int S(\lambda)y(\lambda) d\lambda} \quad (5.6)$$

ein Normierungsfaktor. In der Praxis werden die Integrale jedoch durch Summen ersetzt.

Die Tristimulus-Farbwerte können somit durch die Messung der Transmission $T(\lambda)$ mit einem Photospektrometer und unter Verwendung der in [71] tabellierten Werte für $S(\lambda)$ sowie für $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ und $z(\lambda)$ berechnet werden. Alternativ zur Transmission wird, je nach Bedarf, auch die Reflexion oder Emission eines Objektes eingesetzt.

Zur Quantifizierung der Vergilbung dient der Gelbwert YI (engl.: yellowness index). Er berechnet sich nach dem Standard ASTM E 313 [72] zu

$$YI = 100 \left(\frac{C_X X - C_Z Z}{Y} \right), \quad (5.7)$$

wobei $C_x = 1,3013$ und $C_z = 1,1498$ Koeffizienten für die Normbeleuchtung D65 und einen Normalbeobachter mit 10° Sichtfeld sind.

Ein hoher YI -Wert bedeutet ein gelbliches Erscheinungsbild, bei einem negativen YI wird die Probe bläulich wahrgenommen. Das geübte Auge kann eine Gelbfärbung ab einem Wert von $YI > 2$ erkennen. Reines M 2808 hat einen Gelbwert von $YI \approx 2$.

Zur Ermittlung des Gelbwertes wurden die Transmissionskurven der beschichteten PC-Substrate mittels Photospektrometrie vermessen. Die Berechnung des Gelbwertes wurde nach den Gleichungen 5.5 und 5.7 mit der Normbeleuchtung D65 und einem Normalbeobachter mit 10° Sichtfeld durchgeführt.

5.4 Methoden zur Strukturuntersuchung

Die Morphologie der abgeschiedenen Schichten wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zur Bestimmung der Kristallinität der ZnO-Schichten wurde die Röntgendiffraktometrie verwendet.

5.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Bei dem Rasterelektronenmikroskop (REM) handelt es sich um ein Mikroskop, welches Objektoberflächen mit Hilfe von Elektronen abbildet. Anstatt Licht werden hier Elektronen verwendet, da das Auflösungsvermögen eines Mikroskops prinzipiell durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung begrenzt ist. Elektronen, welche von einem elektrischen Feld beschleunigt werden, haben eine viel kleinere Wellenlänge als Licht. Für eine Beschleunigungsspannung von 10 kV haben Elektronen eine Wellenlänge von 0,0123 nm [29], wohingegen die Wellenlänge von sichtbarem Licht bei einigen hundert nm liegt. Elektronenmikroskope haben somit prinzipiell eine deutlich höhere Auflösung als die konventionelle Lichtmikroskope und eignen sich daher besonders für die hochauflösende Untersuchung der Oberflächenstruktur eines Objektes.

Ein Rasterelektronenmikroskop besteht grundsätzlich aus einer Elektronenquelle, einer Elektronenoptik, einem Probenhalter und einem oder mehreren Detektoren. Das ganze Messsystem ist in einer Hochvakuumkammer integriert, um eine Wechselwirkung der Elektronen mit den Luftmolekülen zu vermeiden.

Als Elektronenquelle dienen oft Glühkathoden aus dünnen, geheizten Wolframfilamenten, die thermische Elektronen emittieren. In hochwertigeren Geräten werden Feldemissionskathoden eingesetzt, bei denen die Elektronen durch Anlegen einer hohen Spannung aus der Kathode heraustunneln und eine definierte Geschwindigkeit besitzen. Die freigesetzten Elektronen werden von einer Anode mit einer Spannung von einigen kV durch die elektronenoptische Säule in Richtung Probe beschleunigt. Die Fokussierung des Elektronenstrahls auf das Objekt geschieht über ein System aus magnetischen oder elektrostatischen Elektronenlinsen, die sich in der Säule befinden. Der Strahldurchmesser auf der Probe bestimmt dabei die Auflösung des Mikroskops und beträgt typischerweise wenige Nanometer. Die Rasterung des Elektronenstrahls erfolgt zeilenweise durch Änderung der magnetischen oder elektrischen Felder in den Elektronenlinsen. Durch die simultane Abrasterung der Oberfläche und Detektion der dabei entstehenden Signale wird ein Abbild der Oberfläche erzeugt.

Beim Auftreffen der Primärelektronen auf die Objektoberfläche treten verschiedene Wechselwirkungen auf, darunter Rückstreuung (BSE, engl.: back scattered electrons) und Sekundärelektronenemission (SE). Durch die Detektion dieser Signale können Informationen über die Objektoberfläche gewonnen werden. Es wird dabei die Intensität der Elektronen gemessen und ein Graustufenbild erstellt. Man spricht

je nach verwendeter Signalquelle auch von SE- oder BSE-Kontrast.

Die wichtigste Signalquelle ist der SE-Kontrast. Die Sekundärelektronen entstehen, wenn ein Primärelektron seine Energie an ein Atom der Probe abgibt und dabei ein weiteres Elektron mit einer Energie von einigen eV herauslöst. Wegen der geringen Energie können nur die oberflächennahen Elektronen aus einigen nm Tiefe die Probe verlassen und detektiert werden. Die Elektronen aus tieferen Schichten werden in der Probe absorbiert. Die Informationen aus dem SE-Kontrast sind damit sehr oberflächensensitiv und es kann die Topografie des Objekts ermittelt werden. Die Detektion erfolgt über einen Everhart-Thornley-Detektor oder über einen Inlense-Detektor, welcher sich innerhalb der elektronenoptischen Säule befindet.

Bei den Rückstreuelektronen handelt es sich um vom Objekt zurückgestreute Primärelektronen. Sie haben eine Energie von einigen keV und können auch aus tieferen Lagen der Probe stammen, wodurch die Auflösung geringer ist als die der SE. Die Rückstreuung hängt dabei vor allem von der Ordnungszahl der streuenden Atome ab, wobei schwerere Elemente stärker streuen. Mit Hilfe der Rückstreuelektronen können somit Informationen über die chemische Beschaffenheit einer Probe gewonnen werden, man spricht dabei auch von Materialkontrast.

Da beim REM das zu untersuchende Objekt mit Elektronen beschossen wird, kann es sich elektrisch aufladen und den Elektronenstrahl ablenken. Daher werden nichtleitende Proben in der Regel mit einer wenige nm dünnen, leitfähigen Gold- oder Platinschicht beschichtet. Die leitfähige Schicht darf dabei nicht zu dick sein, da ansonsten die Topografie der Oberfläche verfälscht werden kann. Die Schichten werden in der Regel zusätzlich mit einer leitfähigen Paste auf den metallischen Probenhalter durchkontaktiert, sodass die Ladungen während der Messung über den Probentisch abgeführt werden können.

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ *LEO 1530VP* der Firma *LEO Elektronenmikroskopie GmbH* verwendet. Es handelt sich dabei um ein Feldemissionselektronenmikroskop mit einer Auflösung von bis zu 1 nm. Als Signalquelle wurde dabei der SE-Kontrast verwendet, welcher von einem Inlense-Detektor gemessen wurde. Die untersuchten Proben wurden mit einer 1 bis 2 nm dicken Platinschicht besputtert.

5.4.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Methode zur Strukturuntersuchung von Festkörpern, wie Kristallen oder Quasikristallen. Mit ihr lässt sich das Vorhandensein kristalliner Phasen und der atomare Aufbau der Kristallstruktur einer Probe ermitteln.

Die Atome in einem Kristall sind in dreidimensionalen periodischen Strukturen angeordnet, dem Kristallgitter. Trifft nun elektromagnetische Strahlung auf den Kristall, so wird sie an den Elektronenhüllen der Atome gestreut. Liegt die Wellenlänge der Strahlung im Bereich der Atomabstände, die typischerweise einige Ångström ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$) beträgt, dann kommt es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz zwischen den von benachbarten Kristallgitterebenen (Netzebenen) gestreuten Teilstrahlen. Das Kristallgitter wirkt somit wie ein dreidimensionales Beugungsgitter auf die Strahlung. Die Beugung am Kristallgitter ist schematisch in Abb. 5.3 dargestellt.

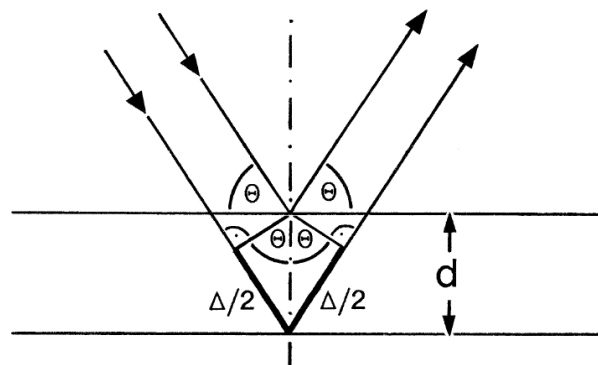


Abbildung 5.3: Monochromatische Röntgenstrahlung trifft unter dem Winkel θ auf eine Netzebenenschar mit dem Abstand d . Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied der Teilstrahlen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht (aus [73]).

Monochromatische Strahlung mit der Wellenlänge λ trifft unter einem Winkel θ auf die Probe und wird an den benachbarten Kristallgitterebenen mit dem Abstand d gebeugt. Der Gangunterschied der beiden Teilstrahlen beträgt dann $\Delta s = 2d \cdot \sin \theta$. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn Δs einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Es gilt dann die Bragg-Bedingung

$$2d \cdot \sin \theta = m\lambda, \quad (5.8)$$

wobei $m = 1, 2, 3, \dots$ die Beugungsordnung ist. Der Beugungswinkel θ mit einer bestimmten Ordnung ist somit charakteristisch für eine bestimmte Netzebene mit dem Netzebenenabstand d . Bei Kenntnis der Wellenlänge λ und der Beugungsordnung m kann durch Messung des Beugungswinkels auf die Netzebenenkonfiguration und den Netzebenenabstand geschlossen werden. In der Regel wird 2θ als Beugungswinkel angegeben, da der gebeugte Strahl unter diesem Winkel zum Primärstrahl erscheint. Zum Durchfahren des messbaren Winkelbereichs wird die Probe auf einem speziellen Probenhalter gedreht.

Die Röntgenstrahlung wird mittels einer Röntgenröhre erzeugt. Sie besteht aus einer Glüh- oder Feldemissionskathode, die als Elektronenquelle dient, sowie aus einer metallischen Anode aus Molybdän oder Kupfer. Das ganze System ist unter Hochvakuum in einem Glaskörper eingeschmolzen. Die Elektronen aus der Kathode werden auf einen feinen Strahl fokussiert und durch eine hohe Spannung von 30 kV bis 60 kV in Richtung Anode beschleunigt. Bei der Wechselwirkung mit dem Anodenmaterial werden die Elektronen zum einen abgebremst, wobei kontinuierliche Bremsstrahlung entsteht. Zum anderen können die Elektronen andere Elektronen aus den inneren Schalen der Atome (z.B. der K-Schale, Hauptquantenzahl $n = 1$) des Anodenmaterials herausschlagen. Die entstandene Leerstelle wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale (z.B. aus der L- oder M-Schale, $n = 2$ bzw. 3) oder durch ein freies Elektron aufgefüllt. Durch die quantisierten Übergänge zwischen den Energieniveaus wird charakteristische Röntgenstrahlung mit einer diskreten Wellenlänge freigesetzt. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung hängt dabei vom Anodenmaterial und von der Energiedifferenz der beiden beteiligten Energieniveaus ab. Die Strahlung, welche durch die Übergänge von der L-, M- oder N-Schale auf die K-Schale entstehen, nennt man K_α, K_β bzw. K_γ -Linien. Für die Röntgenbeugung an Kristallen wird meistens die K_α -Linie verwendet, da diese die größte Intensität besitzt. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in der L-Schale kommt es hier jedoch zu einer Aufspaltung der Linien, die mit K_{α_1} und K_{α_2} bezeichnet werden.

Für die meisten Beugungsexperimente wird monochromatische Röntgenstrahlung benötigt. Um dies zu erreichen, werden Einkristallmonochromatoren (z.B. aus Graphit, Quarz oder Germanium) eingesetzt. Der ursprüngliche Röntgenstrahl wird an dem Kristall so gebeugt, dass nach Gl. 5.8 nur für die gewünschte Wellenlänge konstruktive Interferenz auftritt. Der so erhaltene monochromatische Strahl wird dann für die Röntgenbeugung an der zu untersuchenden Probe verwendet.

Das in dieser Arbeit verwendete Röntgendiffraktometer war ein *Siemens D 5000*.

Es arbeitet mit einer Cu K_{α_1} -Strahlungsquelle bei $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ und einer Elektronenbeschleunigungsspannung von 40 kV.

5.5 Mechanische Analysemethoden

Ein wichtiges Kriterium bei der Entwicklung einer Beschichtung ist eine gute Haftung auf dem Substrat. Diese wurde mittels Klebebandabriss am Gitterschnitt sowie mit Kochtests überprüft. Die Abriebfestigkeit der Kratzschutzbeschichtungen wurde mit dem Taber-Abraser-Test untersucht.

5.5.1 Haftungsprüfung und Kochtest

Die Haftfestigkeit der Beschichtungen wurde durch einen Klebebandabriss (verwendetes Klebeband: 3M Scotch 610-1PK) am Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 [74] und ASTM D3359 [75] überprüft, was auch ein gängiger Haftungstest für Lackierungen ist. Dabei wird zunächst ein Gitter mit 1 mm Rasterabstand in die Schicht bis hinunter in das Substrat geschnitten und der Schnitt auf abgeplatzte Stellen untersucht. Anschließend wird das Klebeband auf die Fläche geklebt und in einem 60° -Winkel schnell abgezogen. Die Bewertung der Haftfestigkeit erfolgt mit einer Benotung von GT 0 (keine Delamination) bis GT 5 (großflächige Delamination $> 65\%$).

Die beschichteten Proben wurden zusätzlich einem Kochtest unterzogen, der hohe Anforderungen an die Haftung und Stabilität der Schichten stellt. Dabei werden die Proben über mehrere Stunden bei 100°C in destilliertem Wasser gekocht. Nach jeweils einer Stunde Kochzeit werden die Proben entnommen und optisch hinsichtlich Veränderungen bewertet. Zusätzlich wird die Haftung mittels Klebebandabriss am Gitterschnitt überprüft. Die hohe Temperatur sowie das Wasser und der Wasserdampf können zu Rissbildung, Verlust der mechanischen Stabilität, Verfärbungen oder zur vollständigen Ablösung vom Substrat führen.

Da die Beschichtungen im Außeneinsatz ebenfalls hohen Temperaturen und Temperaturschwankungen sowie Feuchtigkeit und Regen ausgesetzt sind, bietet der Kochtest eine gute erste Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit einer Beschichtung zu bewerten. Der Kochtest wird auch als Vorstufe für die beschleunigte Bewitterung verwendet, denn in der Regel fallen Beschichtungen, die den Kochtest nicht ausreichend lange überstehen, auch beim Bewitterungstest nach kurzer Zeit aus.

Das Ziel in dieser Arbeit war es, Schichten abzuscheiden, die den Kochtest mindestens vier Stunden ohne erkennbare Veränderungen und mit guter Haftung ($GT < 2$) überstehen.

5.5.2 Taber-Abraser-Test

Der Taber-Abraser-Test (kurz Taber-Test) ist eine standardisierte Prüfmethode (z.B. DIN 52347 [76]) zur Bestimmung des Abriebwiderstandes unterschiedlicher Materialien, darunter Kunststoffe, Glas, Lackierungen und Beschichtungen. Entwickelt wurde der Taber-Test zur beschleunigten Abnutzungsprüfung für die Materialbewertung und Qualitätskontrolle in der Forschung und Entwicklung sowie in der Industrie.

Das Funktionsprinzip des Prüfgerätes ist in Abb. 5.4 dargestellt. Es besteht aus zwei Reibrädern aus einem speziellen Material (elastisches Bindemittel mit Aluminiumoxid- oder Siliziumcarbidpartikeln beim Typ CS-10F), die mit einem definierten Auflagegewicht auf die zu untersuchende Probe gedrückt werden. Die Probe wird auf einer Drehvorrichtung befestigt und rotiert mit einer festgelegten Anzahl an Zyklen. Durch den Kontakt der Reibräder zu der Probe werden diese ebenfalls angetrieben und drehen sich in entgegengesetzte Richtungen. Die Drehachsen der Reibräder sind gegenüber der Rotationsachse der Probe versetzt, sodass ein Reibrad die Probe nach außen reibt und das andere nach innen. Dadurch wird ein gleichmäßiger Abrieb über die Probe hinweg erzeugt. Die abgeriebenen Bruchstücke werden dabei von einem Pumpsystem abgesaugt.

Die Auswertung der Prüfung erfolgt entweder durch Bestimmung der abgeriebenen Masse oder durch Messung der Tiefe der Abriebspur. Bei transparenten Proben kann gemäß DIN 52347 [76] die Messung der Streulichtänderung ΔH verwendet werden (siehe Abschnitt 5.3.2).

In dieser Arbeit wurde ein Taber-Abraser-Modell *5131* von der Firma *Erichsen* mit den Reibrädern CS-10F (4. Generation) und einem Auflagegewicht von 2×500 g verwendet. Die beschichteten PC-Platten wurden dafür auf eine Fläche von $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ zugeschnitten. Die Tests wurden mit 1000 Zyklen durchgeführt. Durch die Messung der Trübung H vor und nach dem Test wurde die Streulichtzunahme ΔH bestimmt. Die Streulichtmessung erfolgte dabei an jeweils vier verschiedenen Stellen der Probe.

Die Zielsetzung für die Kratzschuttschicht war, eine Streulichtänderung von $\Delta H < 2\%$ nach 1000 Zyklen Taber-Test zu erreichen.

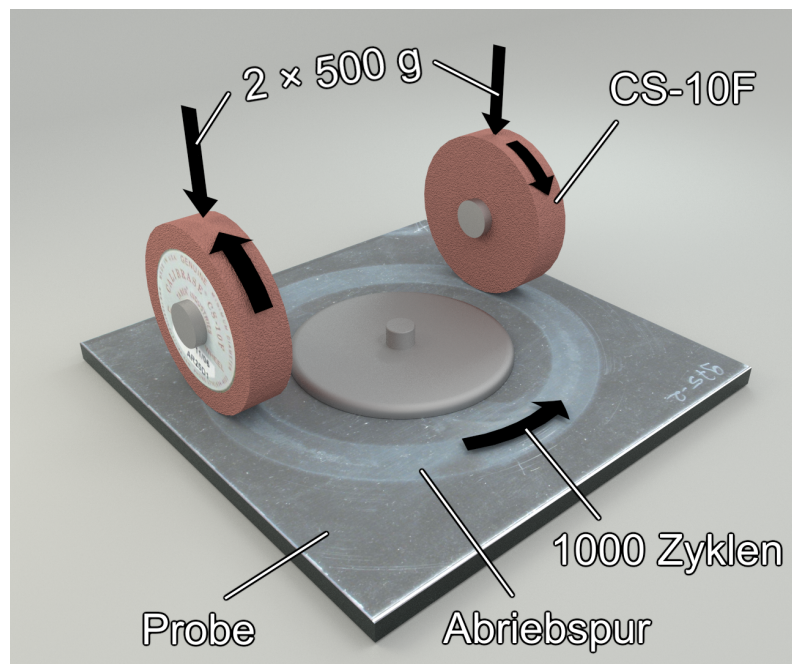


Abbildung 5.4: Funktionsprinzip des Taber-Abraser-Tests. Zwei Reibräder werden mit einem definierten Auflagegewicht auf die Probe gepresst. Durch die Rotation der Probe mit einer bestimmten Anzahl an Zyklen wird ein gleichmäßiger, kreisförmiger Abrieb erzeugt.

5.6 Bewitterungsprüfung

Bei Außenanwendungen können sich Umwelteinflüsse wie Sonnenstrahlung, Temperatur und Feuchtigkeit negativ auf die Eigenschaften von Materialien auswirken und deren Lebensdauer verkürzen. Die Bewitterungsprüfung ist eine wichtige Methode der Materialprüfung zur Bestimmung der Wetterbeständigkeit, der Langlebigkeit und des Alterungsverhaltens unter verschiedenen Witterungseinflüssen.

Man unterscheidet dabei zwischen der natürlichen Freibewitterung und der künstlichen Bewitterung in Laboren. Bei der natürlichen Bewitterung werden die zu untersuchenden Proben den natürlichen Wirkungsfaktoren der Umwelt ausgesetzt und stellen daher die realistischste Prüfmethode dar. Prüfstationen gibt es in vielen klimatisch unterschiedlichen Regionen, wie zum Beispiel in Florida oder Arizona, wobei die Sonneneinstrahlung an beiden Standorten hoch ist. Während in Florida ein feuchtes Klima herrscht, liegt in Arizona ein trockenes Wüstenklima vor. Eine beschleunigte Bewitterungsprüfung kann z.B. durch Strahlungskonzentration mittels

Spiegeln erreicht werden [77].

Die künstliche Bewitterung wird in speziellen Laborgeräten mit künstlichen Lichtquellen (Xenon- oder Fluoreszenzlampen), künstlicher Beregnung und kontrollierter Temperatur durchgeführt. Die Prüfparameter, wie die Bestrahlungsstärke bei einer bestimmten Wellenlänge oder die Beregnungszeit, sind dabei in verschiedenen Standards definiert. Da die Bestrahlungsstärken in der Regel höher liegen als bei der terrestrischen Sonnenstrahlung, handelt es sich bei der künstlichen Bewitterung in den meisten Fällen auch um eine beschleunigte Bewitterung. Der Vorteil gegenüber der natürlichen Freibewitterung ist die höhere Reproduzierbarkeit aufgrund der besseren Kontrolle der Witterungsparameter. Der Nachteil ist, dass nicht alle Wirkungsfaktoren in einem Laborgerät realisiert werden können.

Die Bewitterungsprüfungen in dieser Arbeit erfolgten mittels künstlicher, beschleunigter Bewitterung gemäß ASTM G155 [78]. Dazu wurde ein *Ci5000 Weather-Ometer* der Firma *Atlas* eingesetzt. Das Prüfgerät arbeitet mit einer Xenon-Bogenlampe, deren Strahlungsspektrum dem der terrestrischen Sonnenstrahlung sehr ähnlich ist und sich deshalb sehr gut für die Simulation der Sonnenstrahlung im Labor eignet. Es wurde die sog. Xe-WOM 0,75-Prüfmethode verwendet, wobei $0,75 \text{ Wm}^{-2}$ die spektrale Bestrahlungsstärke bei 340 nm ist und einer Strahlungsenergie von $2,7 \text{ MJm}^{-2}$ bei 340 nm nach 1000 Stunden entspricht. Die Bestrahlungszeit im Xe-WOM kann nach [79] zu Vergleichszwecken mit Realbedingungen in eine Bestrahlungszeit in Florida umgerechnet werden. Demnach beträgt die Bestrahlungsstärke in Florida 280 MJ/m^2 pro Jahr in dem Wellenlängenbereich 295 nm bis 385 nm. Unter der Annahme, dass davon 1 % in den Bereich um 340 nm entfallen, entsprechen dann ca. 1100 Stunden Xe-WOM 0,75 einem Jahr Bestrahlungsdauer in Florida.

Zusätzlich zur Bestrahlung erfolgte eine Beregnung der beschichteten Proben mit einem Trocken- zu Nassbestrahlungsverhältnis von 102 zu 18 Minuten.

Nach einer gegebenen Bewitterungsdauer erfolgte eine visuelle Beurteilung der Oberfläche auf aufgetretene Schäden. Es wurde jeweils der Gelbwert YI , die Trübung H sowie die Extinktion E gemessen.

Kapitel 6

Untersuchungen zur Abscheidung von Siliziumoxidschichten

Die Siliziumoxidschicht hat die Aufgabe, die Polycarbonatoberfläche vor mechanischer Beanspruchung, d.h. vor Verkratzung und Abrieb, zu schützen. Siliziumoxid (SiO_x) eignet sich für diesen Zweck besonders, da es eine hohe Transparenz, Härte und eine gute chemische Beständigkeit aufweist.

Das Ziel war es, SiO_x -Schichten mit einer für die Kratzschuttfunktion hohen mechanischen Stabilität auf dem PC abzuscheiden, die zusätzlich eine hohe Transparenz und eine geringe Trübung aufweisen sollten. Außerdem sollten die Schichten eine gute Haftung auf dem Polycarbonat besitzen, was auch wichtig für die Abrieb- und Witterungsstabilität ist. Zwar ist für einen kombinierten UV- und Kratzschutz (siehe Kapitel 8) die Haftung des gesamten Schichtsystems entscheidend, die Siliziumoxidschicht kann jedoch auch als reiner Kratzschutz z.B. für Innenanwendungen oder auf UV-stabilisiertem Polycarbonat angewendet werden. Aufgrund der relativ weichen Oberfläche von Polycarbonat muss die Kratzschuttschicht für eine ausreichende Stabilität in der Regel eine relativ hohe Dicke von einigen Mikrometern aufweisen. Um die Beschichtungszeit möglichst gering zu halten und damit eine konkurrenzfähige Alternative zu Lackierungsverfahren oder anderen Beschichtungsverfahren bereitzustellen, ist es erforderlich, dass die Abscheidung mit einer hohen Rate durchgeführt werden kann. Das Ziel hierbei war es, eine Abscheiderate von $> 3 \mu\text{m}/\text{min}$ zu erreichen.

In diesem Kapitel wird die Abscheidung von Siliziumoxidschichten und der Einfluss der Abscheideparameter auf die Schichteigenschaften untersucht. Es wird zu-

nächst die Abscheiderate anhand der Beschichtungsparameter bestimmt. Anschließend wird der Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Schichteigenschaften, wie der chemischen Zusammensetzung, der optischen Eigenschaften, der Haftung, sowie der Abriebfestigkeit, dargestellt und die optimalen Parameter für eine effektive Kratzschutzfunktion abgeleitet.

6.1 Bestimmung der Abscheideraten

Es wurden zunächst Versuche zur Abscheidung mit gepulster Mikrowellenleistung durchgeführt. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich die Abscheideraten beim Betrieb im Dauerstrichmodus (cw) in etwa verdoppeln ließen. Der Grund dafür liegt in der Auszeit der Mikrowelle im gepulsten Modus, in der, wenn sie nicht zu kurz ist, keine Umsetzung des HMDSO stattfindet. Dadurch geht zum einen während der Beschichtung ein Teil des HMDSO ungenutzt verloren und zum anderen kann ein chemisch inhomogener Schichtaufbau entstehen, wenn sich nicht umgesetzte Präkursormoleküle an offene Radikalstellen auf der Schichtoberfläche anhaften. Es entsteht dann quasi ein Mehrschichtsystem, dessen Eigenschaften sich von dem der gewünschten Beschichtung unterscheiden. Da eine möglichst hohe Abscheiderate erzielt werden sollte, wurden die meisten Beschichtungsversuche im cw-Modus durchgeführt.

Die Abscheideraten wurden zunächst unter Variation der Gasflüsse untersucht. Um eine möglichst hohe Umsetzung der eingesetzten Gase gewährleisten, wurde die maximale zur Verfügung stehende Mikrowellenleistung von $P = 2 \times 3$ kW cw verwendet. In Abb. 6.1 sind die Abscheideraten über den HMDSO-Fluss und bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen $O_2/HMDSO$ dargestellt. Die Rate nimmt zunächst bei allen Mischungsverhältnissen linear zu und die Kurven sind nahezu deckungsgleich. Bei geringen HMDSO-Flüssen ist die Leistungseinkopplung in das Gas groß genug, um die HMDSO-Moleküle ausreichend umzusetzen. Ab einem HMDSO-Fluss von 100 g/h kommt es jedoch in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu einer Aufspaltung der Kurven. Im Fall $O_2/HMDSO = 0$, also ohne die Zugabe von Sauerstoff, erreicht die Rate bei 100 g/h HMDSO ein Maximum und nimmt danach mit steigendem Fluss wieder ab. Der Grund dafür liegt an der Anordnung der Gasauslässe und der Plasmaquelle sowie der Strömungsgeschwindigkeit. Die Gasauslässe befinden sich auf gleicher Höhe wie die Duo-Plasmalines. Dadurch strömt

das Gas nur zum Teil durch die Plasmazone. Bei steigendem Gasfluss nimmt auch die Strömungsgeschwindigkeit zu und die Verweilzeit im Plasma ab. Es kommt zu einer geringeren Dissoziation und Umsetzung der HMDSO-Moleküle zu schichtformenden Spezies.

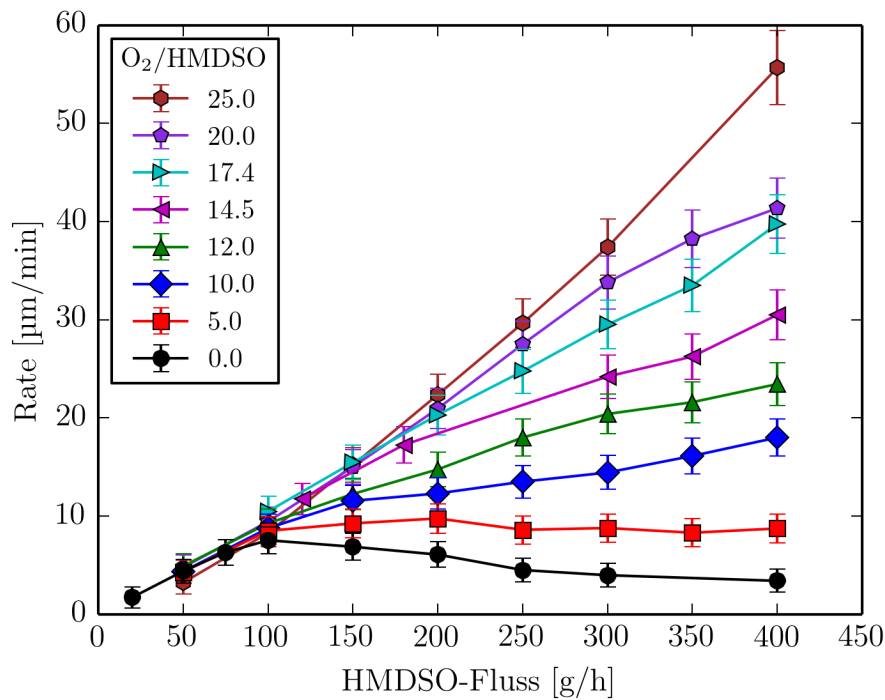


Abbildung 6.1: Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom HMDSO-Fluss bei verschiedenen Mischungsverhältnissen $O_2/HMDSO$ und $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$.

Wird nun O_2 zugegeben, kann die Beschichtungsrate gesteigert werden. Da das O_2 unterhalb der Plasmaquelle zugeführt wird (siehe Abschnitt 4), strömt es durch die komplette Plasmazone, wo reaktive Sauerstoffspezies, wie Ionen und Radikale, mit einer hohen Dichte erzeugt werden. Diese dissoziieren oder oxidieren anschließend die HMDSO-Moleküle oder deren Bruchstücke und setzen sie weiter um zu schichtbildenden und flüchtigen Produkten. Durch Erhöhung der Sauerstoffzufuhr und damit des Mischungsverhältnisses $O_2/HMDSO$ steigt auch die Konzentration der reaktiven Sauerstoffspezies und es kann mehr HMDSO umgesetzt werden. Bei einem Mischungsverhältnis von $O_2/HMDSO = 25$ und einem HMDSO-Fluss von 400 g/h können dabei sehr hohe Abscheideraten von bis zu 55 $\mu\text{m}/\text{min}$ erreicht werden. Bei noch höheren Mischungsverhältnissen kommt es allerdings zu einem Absin-

ken der Abscheiderate, da mit steigendem O_2 -Fluss wiederum die Strömungsgeschwindigkeit steigt und die Verweilzeit der Gasteilchen in der Reaktionszone sinkt. Dies ist beispielhaft in Abb. 6.2 für Beschichtungen mit 200 g/h HMDSO, $P = 2 \times 3$ kW cw und Variation des Mischungsverhältnisses O_2 /HMDSO dargestellt.

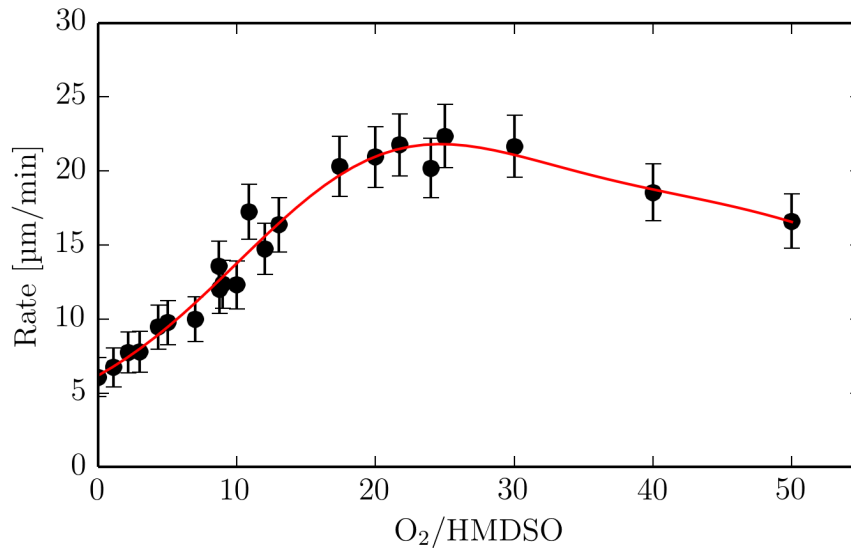


Abbildung 6.2: Abscheiderate bei Variation des Mischungsverhältnisses O_2 /HMDSO, einer Mikrowellenleistung von $P = 2 \times 3$ kW cw und einem konstanten HMDSO-Fluss von 200 g/h. Die Abscheiderate steigt zunächst mit dem Mischungsverhältnis und sinkt ab etwa O_2 /HMDSO = 25 wieder ab.

In Abb. 6.3 ist die Abscheiderate bei verschiedenen HMDSO-Flüssen und bei Variation der Mikrowellenleistung dargestellt. Das Mischungsverhältnis betrug bei dem HMDSO-Fluss von 200 g/h O_2 /HMDSO = 21,7 und 20 bei den restlichen HMDSO-Flüssen, um eine möglichst hohe Umsetzung zu erzielen. Für einen niedrigen HMDSO-Fluss von 100 g/h ist zunächst eine leichte Zunahme der Beschichtungsrate mit der Mikrowellenleistung zu erkennen. Ab einer Leistung von ca. $P = 2 \times 1,5$ kW cw kommt es zu einer Sättigung, da nun eine ausreichend hohe Plasmadichte für eine hohe Umsetzung der eingesetzten Gase erzeugt werden kann. Die Beschichtungsrate ist diesem Fall von den Gasflüssen begrenzt. Bei höheren HMDSO-Flüssen ab 200 g/h steigt die Rate zunächst steil mit der Leistung an und geht anschließend in einen Bereich geringerer Steigung bzw. der Sättigung über. Bei höheren Gasflüssen steigt auch der Druck in der Beschichtungskammer, wodurch eine höhere Mikrowellenleistung zur Erzeugung eines ausreichend dichten und geschlossenen Plasmas

benötigt wird (siehe Kapitel 3.2 sowie [50, 51]). Der Wert für diese Mindestleistung verschiebt sich von $P = 2 \times 1$ kW cw für einen HMDSO-Fluss von 200 g/h bis hin zu $P = 2 \times 2$ kW cw für 500 g/h HMDSO. Bei weiterer Erhöhung der Leistung über den Mindestwert hinaus kann, vor allem bei höheren HMDSO-Flüssen, aufgrund der höheren Plasmadichte und damit der höheren Dichte an reaktiven Spezies die Rate etwas gesteigert werden. Bei der maximalen Leistung von $P = 2 \times 3$ kW cw hängt die Abscheiderate jedoch hauptsächlich von den Gasflüssen ab.

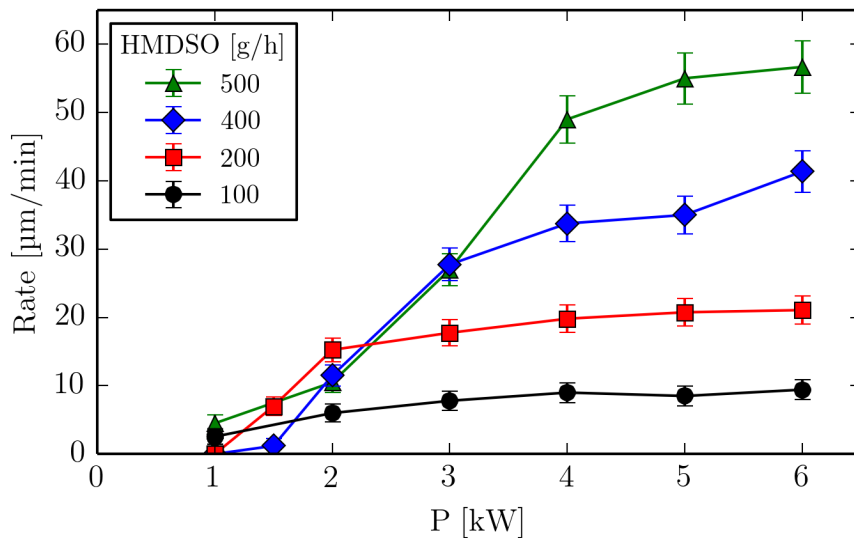


Abbildung 6.3: Abscheiderate bei unterschiedlichen HMDSO-Flüssen und bei Variation der Mikrowellenleistung P . Das Mischungsverhältnis bei 200 g/h HMDSO betrug $O_2/HMDSO = 21,7$, bei den restlichen HMDSO-Flüssen wurde ein Mischungsverhältnis von $O_2/HMDSO = 20$ verwendet.

In den meisten Versuchen wurde daher die maximal zur Verfügung stehende Mikrowellenleistung von $P = 2 \times 3$ kW cw verwendet, um einen möglichst hohen Umsetzungsgrad des HMDSO zu erreichen. Die Überschussleistung, welche nicht im Plasma absorbiert wird, wird wieder reflektiert und geht in der Wasserlast der Magnetrons verloren.

Bei hohen HMDSO-Flüssen ab ca. 400 g/h kommt es aufgrund der höheren Strömungsgeschwindigkeit zu einer ungleichmäßigen Verteilung des HMDSO-Gases, wodurch die Schichtdickenverteilung stark inhomogen wird und die Ergebnisse der Schichtdickenmessung verfälscht. Dies ist anhand der Interferenzlinien auf dem beschichteten Substrat in Abb. 6.4 a) zu sehen. Die Stellen, an denen die konzentrischen

Kreise zu sehen sind, befanden sich während der Beschichtung jeweils direkt über den Auslässen der HMDSO-Gaszufuhr. Um eine homogenere Gasverteilung zu erreichen, wurde der Abstand zwischen Plasmaquelle und Substrathalter von 8 cm auf 13 cm erhöht. Aus Abb. 6.4 b) ist ersichtlich, dass die Schichtdickenverteilung dann wesentlich homogener ist, sodass auch höhere HMDSO-Flüsse verwendet werden können.

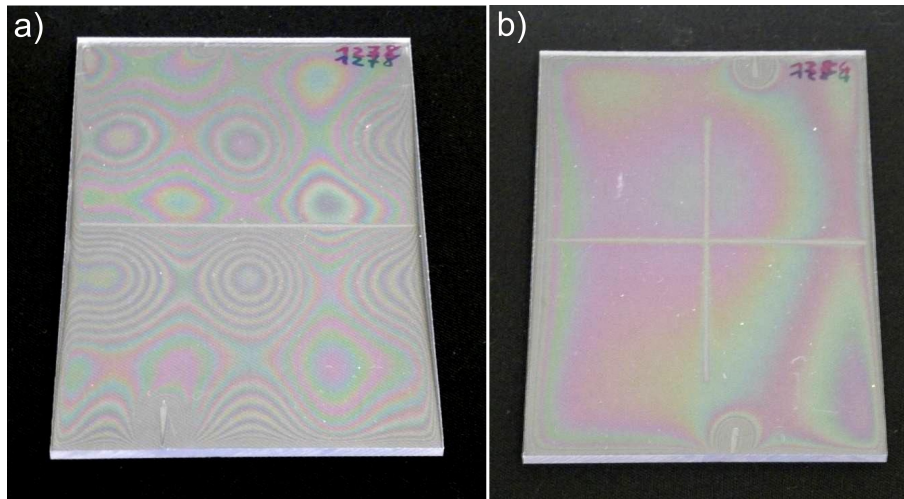


Abbildung 6.4: Beschichtete PC-Substrate mit a) 465 g/h HMDSO und einem Abstand von 8 cm zwischen Plasmaquelle und Substrathalter sowie b) 475 g/h HMDSO und einem Abstand von 13 cm. Die unterschiedliche Schichtdickenhomogenität ist anhand der Interferenzlinien deutlich zu erkennen.

Eine Erhöhung des Abstandes von Plasmaquelle zum Substrat bewirkt auch eine Erhöhung der Reaktionslänge, d.h. es können mehr Reaktionen zwischen dem HMDSO und O_2 stattfinden. Die Auswirkungen auf die Beschichtungsrate sind in Abb. 6.5 dargestellt. Mit dem größeren Abstand lassen sich bei gleichem HMDSO-Fluss und Mischungsverhältnis höhere Beschichtungsraten erzielen. Wegen der besseren Homogenität bei hohen HMDSO-Flüssen kann zudem ein größerer Parameterbereich von bis zu 800 g/h HMDSO genutzt werden. Die höchste erzielte Rate beträgt in diesem Fall bis zu 90 $\mu\text{m}/\text{min}$. Sie ist damit weit höher als die heute in der Forschung und Technik übliche Abscheiderate von bis zu 0,72 $\mu\text{m}/\text{min}$ mit Magnetronsputterverfahren [18] und höher als vergleichbare Prozesse mit mikrowellenunterstützter Plasmaabscheidung, wo bis zu 12 $\mu\text{m}/\text{min}$ erreicht wurden [80].

Es sei angemerkt, dass bei den extremen Abscheideraten von 90 $\mu\text{m}/\text{min}$ die optische Qualität der Beschichtungen abnimmt. Aufgrund des hohen Drucks von

bis zu 1,5 mbar bei den maximalen Gasflüssen ist die Stoßwahrscheinlichkeit drastisch erhöht, sodass es zur verstärkten Bildung von Partikeln im Reaktionsvolumen kommt, die dann in die Schicht eingebaut werden und einen trüben optischen Eindruck erzeugen. Es können jedoch optisch klare und transparente Schichten mit Beschichtungsraten von bis zu $60 \mu\text{m}/\text{min}$ ($= 1 \mu\text{m}/\text{s}$) abgeschieden werden. In Hinblick auf eine auf PC optimierte Schichtqualität und bessere Konsistenz mit den bis dahin erzielten Ergebnissen wurden die meisten Beschichtungsversuche bei einem Abstand der Plasmaquelle zum Substrathalter von 8 cm durchgeführt. Die erreichten hohen Abscheideraten (siehe Abb. 6.5) zeigen die hohe Leistungsfähigkeit des Mikrowellen-PECVD-Prozesses.

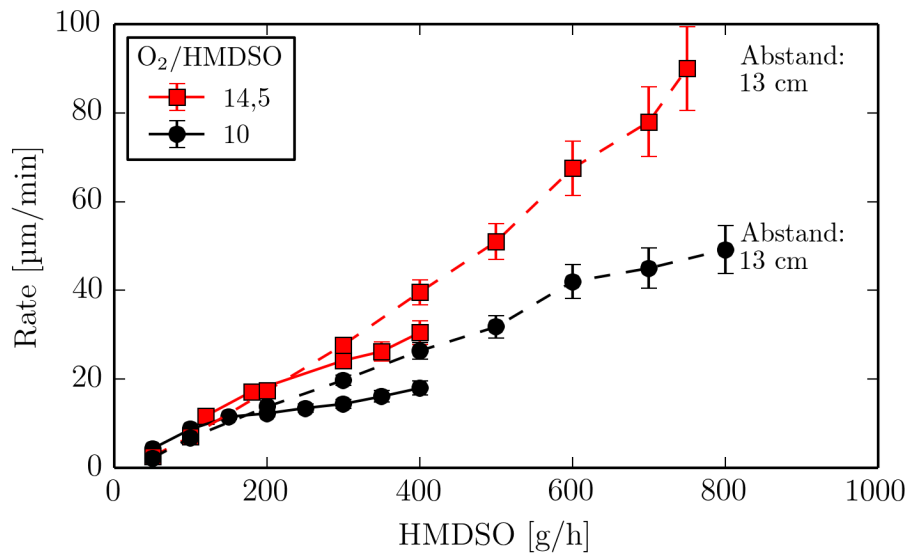


Abbildung 6.5: Vergleich der Abscheideraten bei einem Abstand von 8 cm (durchgezogene Linien) und 13 cm (gestrichelte Linien) zwischen Plasmaquelle und Substrathalter bei zwei Mischungsverhältnissen über dem HMDSO-Fluss.

6.2 Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Schichteigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Schichteigenschaften, wie die chemische Zusammensetzung, die optischen Eigenschaften sowie die mechanischen Eigenschaften, wie Haftung und Abriebwiderstand, bezüglich der Abscheideparameter untersucht, um einen optimalen Parameterbereich für die Herstellung effektiver Kratzschuttschichten auf PC zu finden.

6.2.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde zunächst mit FTIR-Spektroskopie (siehe Kapitel 5.2.1) untersucht. In Abb. 6.6 sind die auf die Schichtdicke normierten Absorptionsspektren von mit $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$, HMDSO = 200 g/h und unter Variation des O_2 -Flusses mit Mischungsverhältnissen von $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 0$ bis 50 abgeschiedenen Schichten zusammen mit dem Absorptionsspektrum von HMDSO-Gas, welches in der Messkammer des IR-Spektrometers verdampft wurde, dargestellt.

Die Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die Position und Art der Molekülschwingung der gemessenen Infrarotabsorptionsbanden. Das HMDSO-Gas besitzt eine charakteristische Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1075 \text{ cm}^{-1}$, die der asymmetrischen Streckschwingung von Si–O–Si zugeordnet werden kann. Die Bindung der Si-Atome mit den Methylgruppen führt zu Molekülschwingungen mit Absorptionsbanden bei 759 cm^{-1} , 850 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} . Des Weiteren treten Banden bei 2964 cm^{-1} und 2907 cm^{-1} auf, die der symmetrischen bzw. asymmetrischen Streckschwingung der C–H-Bindung zugeordnet werden können.

Wird das HMDSO ohne Sauerstoff im Plasma zu einer plasmapolymerisierten Schicht abgeschieden, verbreitert sich die Si–O–Si-Bande und verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen. Der Grund für die Verschiebung liegt in der Art und Anzahl der Nachbarn, mit denen ein Si-Atom in der Schicht eine Bindung eingeht. Bei einem Sauerstoffdefizit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Si-Atom mit anderen Si-Atomen eine Bindung eingeht anstatt mit Sauerstoff. Wegen der geringeren Elektronegativität von Si führt dies zu einer Reduktion der Oszillationslänge und damit der Frequenz [81]. Nach [82] verschiebt sich die Position der Bande in Abhängigkeit von der Konfiguration der Si-Nachbarn von $\tilde{\nu} = 936 \text{ cm}^{-1}$ für SiO_0 (ein Si-Atom

ist an vier Si-Atome gebunden) bis $\tilde{\nu} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ für SiO_2 (ein Si-Atom ist an vier O-Atome gebunden). Die verschiedenen Bindungskonfigurationen sind in der abgeschiedenen Schicht statistisch verteilt, woraus eine Verbreiterung der Absorptionsbande resultiert.

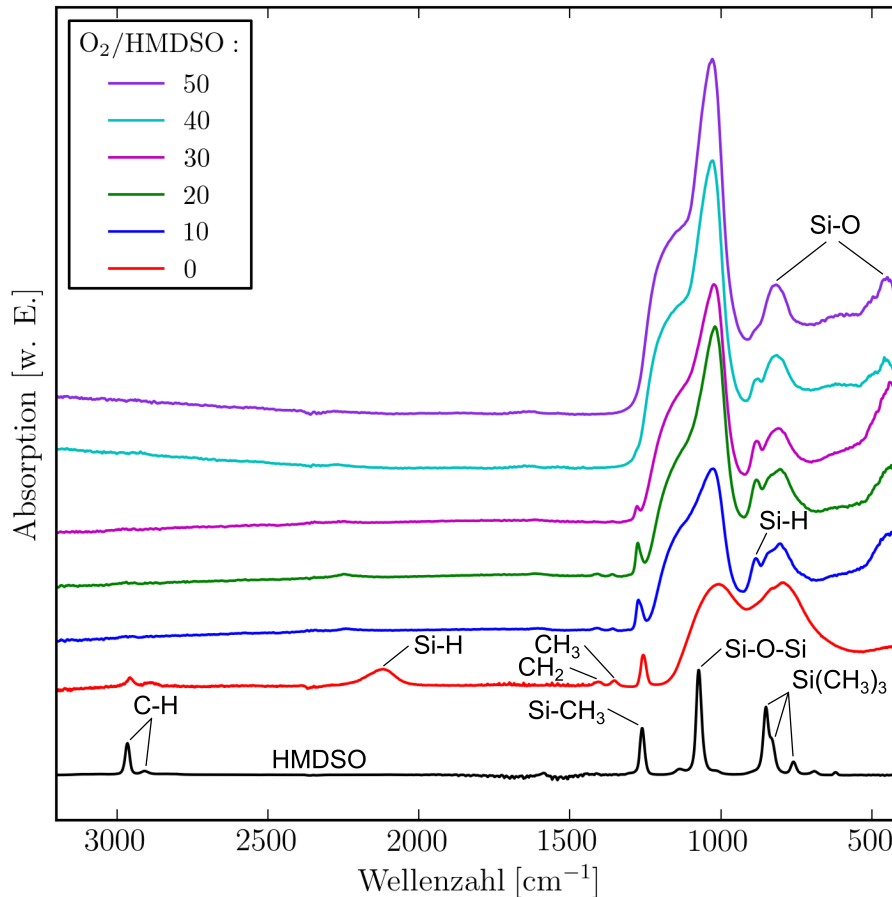


Abbildung 6.6: FTIR-Absorptionsspektren von HMDSO-Gas und von SiO_x -Schichten mit $\text{HMDSO} = 200 \text{ g/h}$, $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$ und Variation des O_2 -Flusses.

Im Plasma werden die HMDSO-Moleküle fragmentiert und in einer veränderten chemischen Zusammensetzung auf dem Substrat abgeschieden. Im Vergleich zum HMDSO-Gas erscheinen deshalb bei den abgeschiedenen Schichten neue Absorptionen im IR-Spektrum aufgrund neu entstandener Bindungen, darunter die Streck- bzw. Scherschwingungsbanden von Si-H bei 2800 bis 3000 cm^{-1} bzw. 870 cm^{-1} und die Schaukel- und Scherschwingung von Si-O bei 450 bis 460 cm^{-1} bzw. 800 bis 812 cm^{-1} .

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Lage und Schwingungsart der wichtigsten Infrarotabsorptionsbanden.

Bindung	Molekülschwingung	Wellenzahl [cm^{-1}]	Ref.
Si–O	Schaukelschwingung	450 - 460	[82, 83]
Si–(CH ₃) ₃	sym. Streckschwingung	759	[84]
Si–O	Scherschwingung	800 - 812	[82, 83, 81]
C–H	Schaukelschwingung	834	[84]
Si–(CH ₃) ₃	Schaukelschwingung	850	[84]
Si–H	Scherschwingung	870	[85]
Si–O–Si	asym. Streckschwingung (O in Phase)	1030 - 1075	[82, 83, 84]
Si–O–Si	asym. Streckschwingung (O außer Phase)	1150	[82]
Si–(CH ₃)	Scherschwingung	1260 - 1275	[83, 84]
C–H ₃	Scherschwingung	1411	[85]
C–H ₂	Scherschwingung	1460	[85]
Si–H	Streckschwingung	2150 - 2250	[83, 86]
C–H	sym. Streckschwingung	2800 - 3000	[83, 84]
C–H	asym. Streckschwingung	2964	[84]

Bei Zugabe von Sauerstoff bei der Beschichtung können mit steigendem Mischungsverhältnis O₂/HMDSO immer mehr Kohlenwasserstoffgruppen des HMDSO-Moleküls zu flüchtigem CO₂ und H₂O oxidiert werden, die nicht in die Schichten eingebaut werden. Der Anteil der Si–H-Bindungen und der Kohlenwasserstoffgruppen in den Schichten sinkt dadurch, während der Sauerstoffanteil steigt. Dies ist am besten am Verhalten der Si–(CH₃)-Bande bei 1260 bis 1275 cm⁻¹ und der Si–O–Si-Bande bei 1030 bis 1075 cm⁻¹ zu erkennen. Während die Si–(CH₃)-Bande mit steigendem Mischungsverhältnis immer weiter abnimmt, nimmt die Absorption der Si–O–Si-Bande immer weiter zu, bis bei hohen Mischungsverhältnissen ab ca. O₂/HMDSO = 40 fast keine Absorptionsbanden von organischen Gruppierungen zu messen sind. Diese Schichten sind somit fast reine, kohlenstofffreie SiO_x-Schichten.

Des Weiteren ist bei der Si–O–Si-Bande eine breite Schulter bei ca. 1150 cm⁻¹ zu erkennen, deren Intensität mit dem Mischungsverhältnis zunimmt. Es handelt sich dabei um die gegenphasige Streckschwingung der vier an ein Si-Atom gebundenen O-Atome in stöchiometrischem SiO₂ [82]. Das Ansteigen dieser Bande ist somit

ein Zeichen für den zunehmenden stöchiometrischen SiO_2 -Anteil in den Schichten. Durch die Überlagerung der $\text{Si}-(\text{CH}_3)$ -Bande bei 1260 bis 1275 cm^{-1} aufgrund der Absorption bei 1150 cm^{-1} bei hohen Mischungsverhältnissen wird allerdings die weitere Auswertung der $\text{Si}-(\text{CH}_3)$ -Bande erschwert.

Um den chemischen Charakter der Schichten zu quantifizieren, wird das Intensitätsverhältnis der $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Bande bei 1260 bis 1275 cm^{-1} (da sie die höchste Absorption unter den organischen Molekülschwingungen besitzt) und der $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bande bei 1030 bis 1075 cm^{-1} gebildet [18, 86]. In Abb. 6.7 ist das Verhältnis $\text{Si}-\text{CH}_3/\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ über das Mischungsverhältnis und für verschiedene HMDSO-Flüsse aufgetragen.

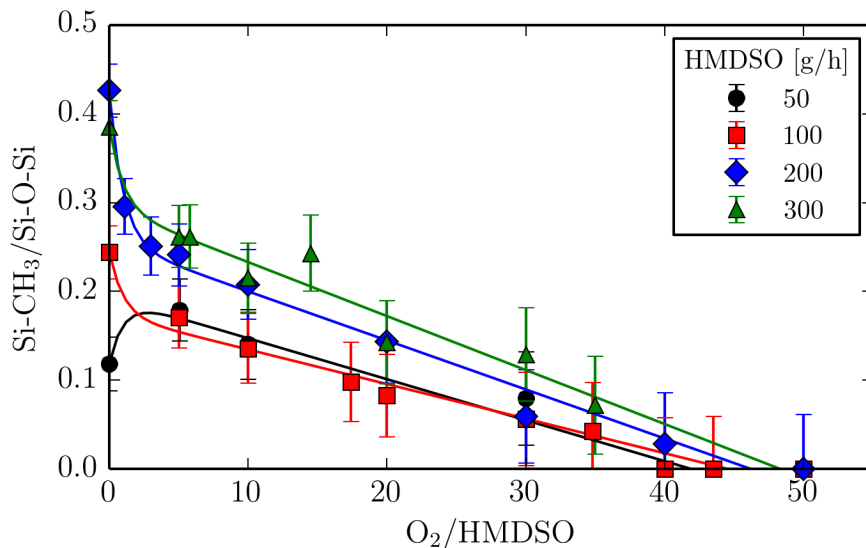


Abbildung 6.7: Verhältnis $\text{Si}-\text{CH}_3/\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis O_2/HMDSO und verschiedenen HMDSO-Flüssen bei $P = 2 \times 3\text{ kW cw}$.

Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis $\text{Si}-\text{CH}_3/\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ bei allen Messreihen mit steigendem Mischungsverhältnis O_2/HMDSO abnimmt, was bedeutet, dass mit zunehmender Sauerstoffzufuhr immer mehr CH -Gruppen abgebaut werden können und die Schichten immer mehr zu quarzartigem SiO_x umgesetzt werden. Die Abnahme erfolgt bei geringen Mischungsverhältnissen $\text{O}_2/\text{HMDSO} < 5$ zunächst sehr steil und anschließend linear. Es ist außerdem eine Variation des $\text{Si}-\text{CH}_3/\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Verhältnisses mit dem HMDSO-Fluss erkennbar. Der Grund dafür liegt in der steigenden Strömungsgeschwindigkeit des HMDSO bei höheren Flüssen, wodurch wegen der geringeren Verweilzeit im Reaktionsvolumen eine geringere Umsetzung statt-

findet. Erst bei einem hohen Sauerstoffüberschuss können die HMDSO-Moleküle ausreichend umgesetzt werden und die Si-CH₃/Si-O-Si-Verhältnisse gleichen sich an.

Die chemische Zusammensetzung ist außerdem von der verwendeten Mikrowellenleistung abhängig. In Abb. 6.8 ist das Verhältnis Si-CH₃/Si-O-Si einer Messreihe mit HMDSO = 200 g/h, O₂/HMDSO = 13 und Variation der Mikrowellenleistung P dargestellt. Bei geringen Leistungen können nicht genügend Sauerstoffradikale im Plasma erzeugt werden, um das HMDSO ausreichend umzusetzen. Erst mit steigender Mikrowellenleistung nimmt der Kohlenstoffanteil ab und die Umsetzung ist ab ca. $P = 2 \times 1,5 \text{ kW}$ cw durch den Sauerstoffmangel begrenzt. Für eine optimale Umsetzung des HMDSO auch bei hohen Flüssen ist daher eine möglichst hohe Mikrowellenleistung von Vorteil.

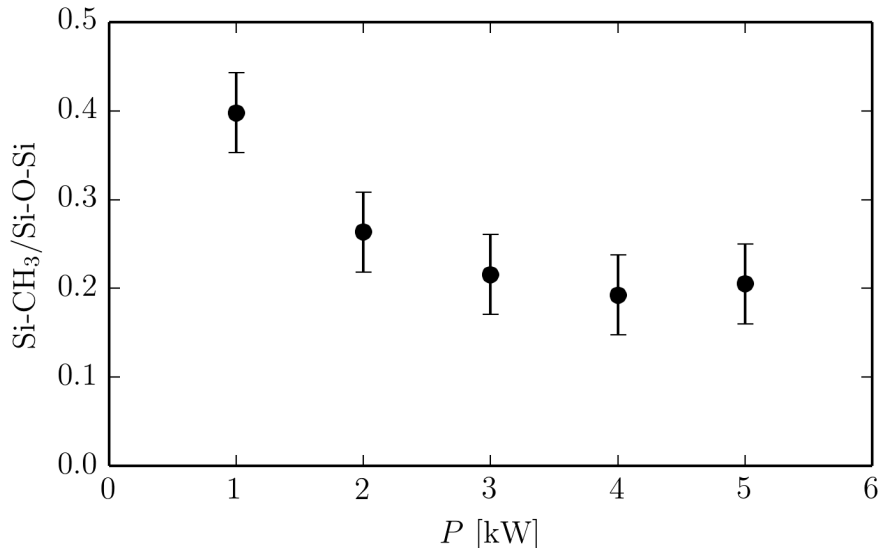


Abbildung 6.8: Verhältnis der Si-CH₃- zu Si-O-Si-Banden in Abhängigkeit von der eingestellten Leistung P im cw-Modus bei HMDSO = 200 g/h und O₂/HMDSO = 13.

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde zusätzlich mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Es wurden dabei die Konzentrationen der Si-, C- und O-Atome in den Schichten bestimmt.

In Abb. 6.9 links ist die elementare Zusammensetzung für eine Messreihe mit HMDSO = 200 g/h und $P = 2 \times 3 \text{ kW}$ cw bei Variation des Mischungsverhältnisses dargestellt. Wie zu sehen ist, beträgt die Siliziumkonzentration ca. 35 % und ändert

sich mit dem Mischungsverhältnis nur wenig. Die Kohlenstoffkonzentration übersteigt mit 43 % bei $O_2/HMDSO = 0$ die Si-Konzentration und nimmt, in Übereinstimmung mit den FTIR-Ergebnissen, mit zunehmendem Mischungsverhältnis zunächst steil und anschließend etwas langsamer ab. Für sehr hohe Mischungsverhältnisse bis $O_2/HMDSO = 50$ konnte, im Gegensatz zu den FTIR-Messungen, noch eine nicht-verschwindende Konzentration an Kohlenstoff von 4,4 % gemessen werden. In gleichem Maße wie die C-Konzentration abnimmt, nimmt der O-Anteil zu. Die C-Atome werden also mit steigendem Mischungsverhältnis sukzessive durch O-Atome ersetzt.

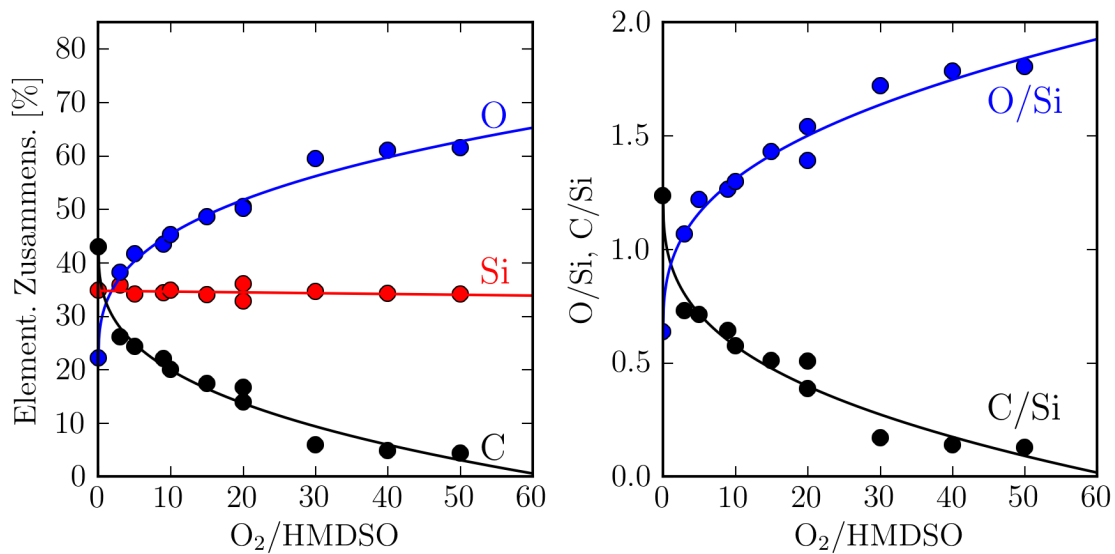


Abbildung 6.9: Elementare Zusammensetzung der SiO_x-Schichten, gemessen mittels XPS, mit den Anteilen an Si, C und O (links) sowie die Verhältnisse von C/Si und O/Si (rechts) über das Mischungsverhältnis O₂/HMDSO. Die Schichten wurden mit HMDSO = 200 g/h und $P = 2 \times 3$ kW cw abgeschieden. Die C-Atome werden bei steigendem Mischungsverhältnis sukzessive durch O-Atome ersetzt.

Die Verhältnisse O/Si und C/Si sind in Abb. 6.9 rechts aufgetragen. Wie man sieht, steigt das Verhältnis O/Si von 0,64 bis 1,8 und das Verhältnis C/Si sinkt von 1,24 auf 0,13. Damit kann die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten über einen weiten Bereich von einer polymerartigen Schicht ($SiO_{0,64}C_{1,24}H_z$) bis zu einer quarzartigen Schicht ($SiO_{1,8}C_{0,13}H_z$) variiert werden. Die Konzentration der H-Atome ist unbekannt, da der Wirkungsquerschnitt für die Detektion mit XPS zu gering ist.

Es konnte gezeigt werden, dass die abgeschiedenen Schichten, je nach den verwen-

deten Beschichtungsparametern, signifikante Anteile an C- und H-Gruppen aufweisen. Die Summenformeln der Beschichtungen sind somit von der Form $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$. Im Folgenden werden jedoch die aus HMDSO abgeschiedenen Schichten vereinfachend als SiO_x bezeichnet.

6.2.2 Optische Eigenschaften

Die abgeschiedenen Schichten wiesen in der Regel eine hohe optische Transparenz und Klarheit auf. In Abb. 6.10 ist ein Foto einer auf einem Makrolon GP Clear 099-Substrat abgeschiedenen SiO_x -Schicht mit $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 20$ und einer Dicke von $5,4 \mu\text{m}$ dargestellt. Die Beschichtung wurde mit einer Abscheiderate von $50 \mu\text{m}/\text{min}$ durchgeführt. Es können somit auch bei sehr hohen Abscheideraten Schichten mit einer hohen Transparenz und Klarheit abgeschieden werden.



Abbildung 6.10: Foto eines mit SiO_x beschichteten GP Clear 099-Substrates. Die Schichtdicke beträgt $d = 5,4 \mu\text{m}$, was bei einer Beschichtungszeit von $6,5 \text{ s}$ einer Abscheiderate von $50 \mu\text{m}/\text{min}$ entspricht. Die Schichten sind auch bei sehr hohen Abscheideraten transparent und klar.

In Abb. 6.11 sind beispielhaft die Transmissions- und Reflexionsspektren einer auf Quarzglas abgeschiedenen SiO_x -Schicht mit den Beschichtungsparametern

$P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$, $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 26,1$ und $d = 5,5 \mu\text{m}$ dargestellt. Die Transmission des beschichteten Quarzsubstrates im sichtbaren Wellenlängenbereich beträgt $T = 92,6\%$ und liegt etwas höher als beim unbeschichteten Substrat. Dies liegt an der leicht verminderten Reflexion aufgrund des etwas niedrigeren Brechungsindex der Schicht gegenüber dem Quarzglas. Die unterschiedlichen Brechungsindizes sind auch der Grund für das Auftreten der in den Spektren sichtbaren Interferenzmaxima und -minima. Der Brechungsindex n der Schichten wurde anhand der Interferenzmaxima und -minima aus den Transmissions- und Reflexionsspektren in [87] untersucht. Er hängt hauptsächlich vom Mischungsverhältnis ab und kann über einen Bereich von $n = 1,3$ bis $1,46$ eingestellt werden. Dabei steigt der Brechungsindex mit sinkendem Mischungsverhältnis O_2/HMDSO . Im UV-Bereich kommt es für $\lambda < 300 \text{ nm}$ zu einer Absorption der Schicht, was an den verbleibenden organischen Gruppen in der Schichtzusammensetzung liegt.

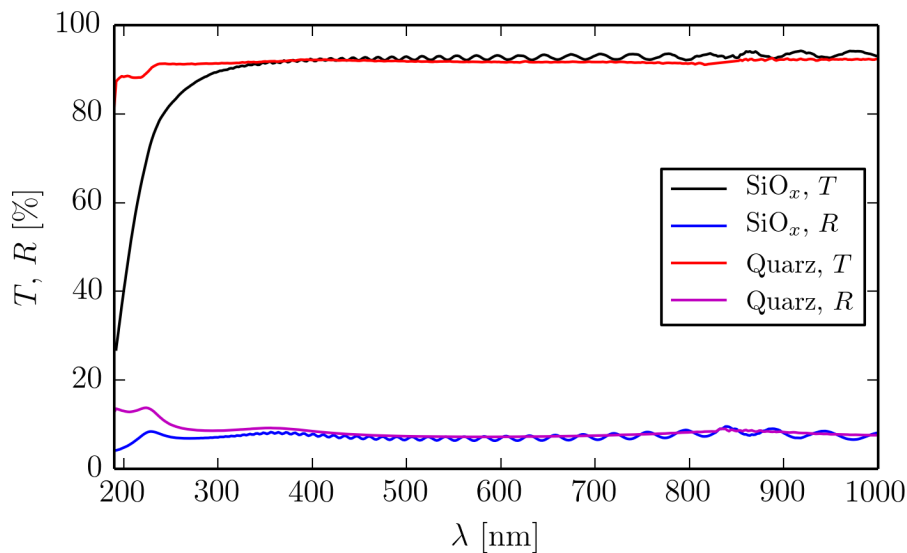


Abbildung 6.11: Transmissions- und Reflexionsspektrum einer auf Quarzglas abgeschiedenen SiO_x -Schicht mit $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$, $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 26,1$ und $d = 5,5 \mu\text{m}$.

In Abb. 6.12 sind die durchschnittliche Transmission T im sichtbaren Wellenlängenbereich und die Trübung H der auf M 2808 (3,2 mm Dicke) und auf GP Clear 099 (4 mm Dicke) abgeschiedenen SiO_x -Schichten über die Schichtdicke d dargestellt. Die Transparenz der Beschichtungen ist auch für Schichtdicken von bis zu $d = 10 \mu\text{m}$ durchweg hoch und liegt mit $T = 93,1\%$ auf M 2808 bzw. $T = 89,8\%$ auf GP Clear 099 sogar etwas höher als die Transparenz der unbeschichteten Substrate, die

$T = 90,16\%$ für M 2808 bzw. $T = 88,4\%$ für GP Clear 099 betragen. Die Ursache dafür liegt wieder am geringeren Brechungsindex der SiO_x -Schichten im Vergleich zu PC, wodurch eine Antireflexwirkung entsteht.

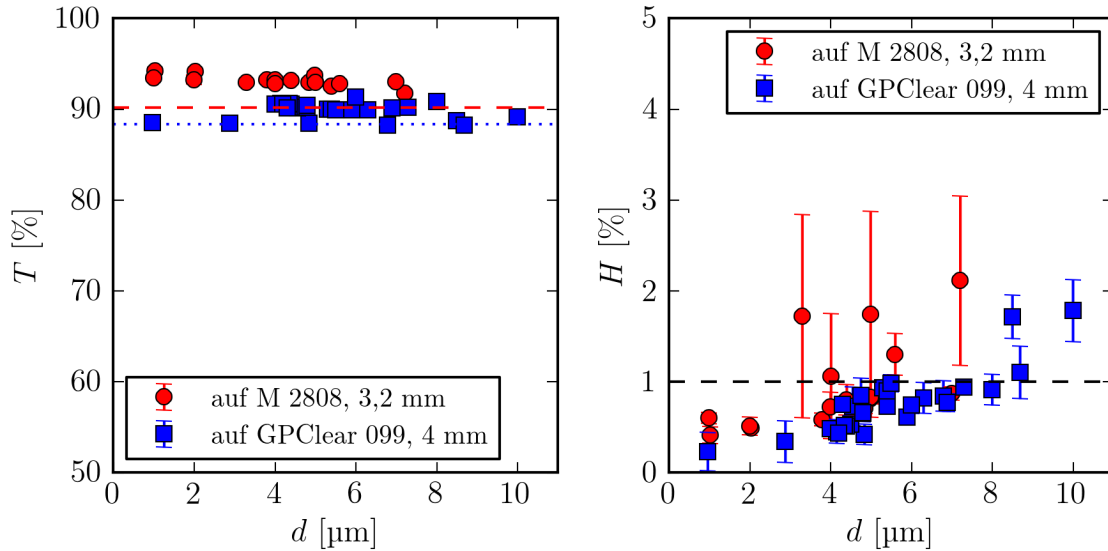


Abbildung 6.12: Durchschnittliche Transmission T im sichtbaren Wellenlängenbereich und Trübung H der SiO_x -Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke d . Die Schichten wurden auf den Substraten M 2808 (3,2 mm Dicke, $T = 90,16\%$) und GP Clear 099 (4 mm Dicke, $T = 88,3\%$) abgeschieden. Die Transmission der beschichteten Substrate liegt etwas höher als die der unbeschichteten, da der Brechungsindex der SiO_x -Schichten niedriger ist als von PC und dadurch eine Antireflexwirkung entsteht. Die Trübung H steigt mit zunehmender Schichtdicke.

Die abgeschiedenen Schichten weisen zudem nur eine geringe Lichtstreuung auf. Wie in Abb. 6.12 rechts zu sehen, liegen die meisten Schichten bei sehr guten Werten von $H < 1\%$, was mit dem bloßen Auge zu sehen ist. Erst höhere H -Werte sind mit dem geübten Auge sichtbar. Es ist ein Anstieg der Trübung H mit der Schichtdicke d zu erkennen, wobei für Schichtdicken bis ca. $d = 8\mu\text{m}$ die Werte in der Regel $H \leq 1\%$ betragen. Um also optisch möglichst klare Beschichtungen zu erhalten, die den Grenzwert von $H = 1\%$ nicht überschreiten, darf die Schichtdicke maximal etwa $8\mu\text{m}$ betragen. Eine Abhängigkeit des Streulichtverhaltens von anderen Beschichtungsparametern wie dem Mischungsverhältnis, dem Druck oder der Beschichtungsrate konnte nicht festgestellt werden.

6.2.3 Morphologie

Die Morphologie der Schichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Es wurden dazu Schichten mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen von polymer- bis quarzartig durch Variation des Mischungsverhältnisses auf Glas- oder Quarzplättchen abgeschieden und deren Bruchkante betrachtet.

In Abb. 6.13 ist eine REM-Aufnahme der Bruchkante einer Stapelschicht, die mit der Abfolge $O_2/HMDSO = 0, 10$ und 50 von unten nach oben auf ein Glassubstrat abgeschieden wurde, dargestellt. Die unterste Schicht mit $O_2/HMDSO = 0$ weist im Vergleich zu den anderen beiden eine gleichmäßigere Oberflächenbeschaffenheit auf. Da es sich hierbei um eine plasmapolymersierte HMDSO-Schicht handelt, ist auch ein homogenes, amorphes Wachstum zu erwarten.

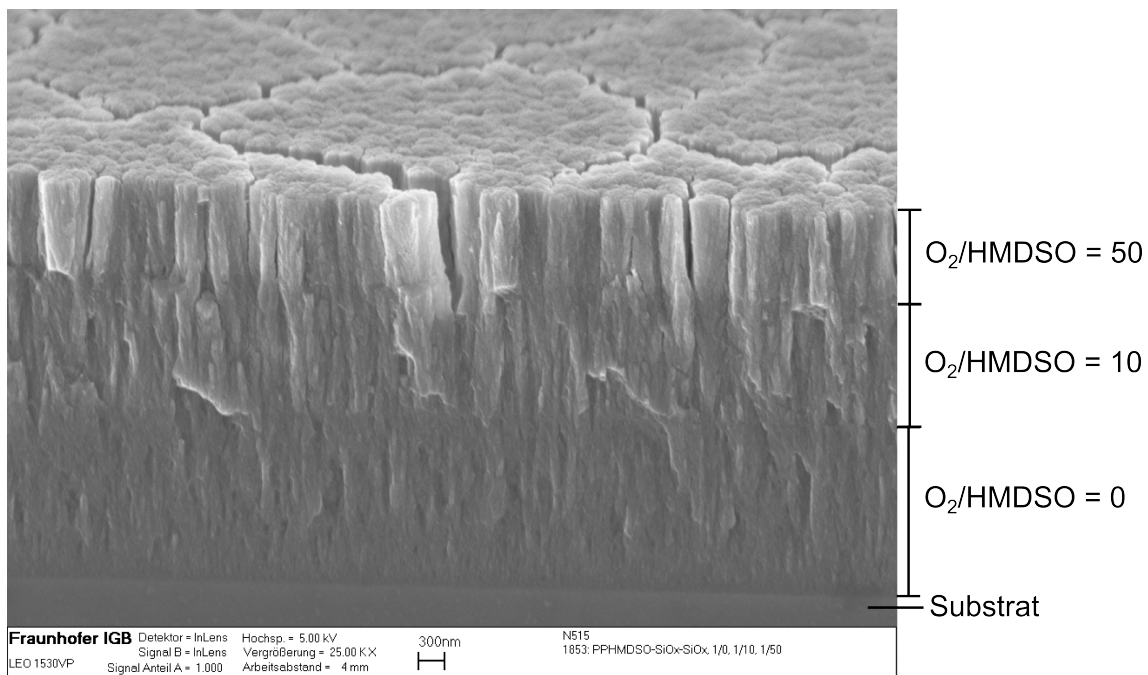


Abbildung 6.13: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Stapelschicht mit $O_2/HMDSO = 0, 10$ und 50 auf einem Glassubstrat. Es sind deutliche Strukturunterschiede zwischen den einzelnen Schichten zu erkennen, wobei die oberste Schicht ein deutliches Säulenwachstum zeigt.

Mit der Zunahme des Mischungsverhältnisses nimmt auch die Struktur der Bruchkante zu. Während bei der polymerartigen Schicht mit $O_2/HMDSO = 10$ erste Ansätze eines für SiO_x -Schichten typischen Säulenwachstum zu erkennen sind, ist

dies bei der quarzartigen Schicht mit $O_2/HMDSO = 50$ deutlich ausgeprägt. Es ist zu erkennen, dass in der obersten Schicht Risse auftreten, die sich jedoch nicht in die unteren Schichten fortsetzen. Ursache dafür ist eine schlechtere Vernetzung der Säulen untereinander, was beim Auftreten von Schichtspannungen zur Ausbildung von Rissen führen kann. Dies kann bereits kurz nach der Beschichtung passieren, wenn sich die Schicht abkühlt. Die Schichten mit einem höheren polymeren Charakter sind hingegen besser vernetzt und haben eine geringere Schichtspannung, sodass keine Risse auftreten. Das homogenere Wachstum bietet zudem eine bessere Barrierewirkung gegenüber Wasser und Gase wie Sauerstoff, was bei der quarzartigen Schicht aufgrund der höheren Porosität nicht gegeben ist.

6.2.4 Schichthaftung

Die Haftung der Schichten auf den PC-Substraten wurde zunächst mittels Klebebandabzug am Gitterschnitt überprüft. Zusätzlich wurden die beschichteten Proben einem Kochtest in destilliertem Wasser bei 100°C unterzogen. Nach jeweils einer Stunde Kochzeit wurden die Proben entnommen und die Schichthaftung erneut mittels Klebebandabzug am Gitterschnitt überprüft (siehe Kapitel 5.5.1). Die Beschichtungen und Haftungstests wurden auf M 2808 und auf GP Clear 099 durchgeführt, wobei allerdings keine Unterschiede in den Hafteigenschaften zwischen den beiden Substraten festgestellt wurde.

Die Haftung der Schichten vor dem Kochtest war beim Klebebandabzug am Gitterschnitt über einen weiten Parameterbereich mit einem Wert von GT 0 gut. Lediglich bei Mikrowellenleistungen von $P \leq 2 \times 1 \text{ kW cw}$ kam es zu einer Delamination (GT 5) der abgeschiedenen Schichten.

Beim Kochtest hingen die Ergebnisse hauptsächlich von dem Mischungsverhältnis $O_2/HMDSO$ und daraus resultierend von der chemischen Zusammensetzung ab. In Abb. 6.14 sind typische Werte nach dem Klebebandabzug für Beschichtungen mit $HMDSO = 200 \text{ g/h}$, $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$ und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen über die Kochzeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei Schichten, die mit Mischungsverhältnissen $O_2/HMDSO > 10$ abgeschieden wurden, bereits nach wenigen Stunden delaminierten. Die Delamination setzt in der Regel umso früher ein, je höher das Mischungsverhältnis ist. Eine quarzartige Schicht mit beispielsweise $O_2/HMDSO = 30$ verliert bereits nach einer Stunde seine Haftung zum Substrat.

Polymerartige Schichten mit $O_2/HMDSO \leq 10$ hingegen können über viele Stun-

den hinweg dem Kochtest ohne Haftungsverlust unterzogen werden. Es sei hierbei angemerkt, dass die Zielsetzung für das Bestehen des Kochtests bei vier Stunden ohne Haftungsverlust lag. Die polymerartigen Schichten konnten dieses Ziel weit übertreffen und einige Proben wurden auch bis zu zehn Stunden ohne Delamination getestet. In vielen Fällen wurde der Test jedoch nach einer gewissen Zeit beendet, so wie es auch bei den Beschichtungen mit $O_2/HMDSO \leq 10$ in Abb. 6.14 der Fall war.

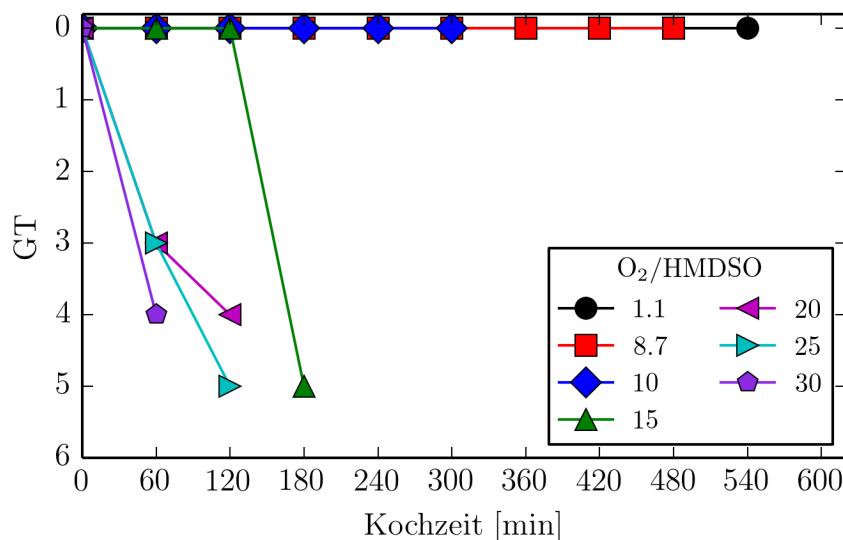


Abbildung 6.14: Ergebnisse des Klebebandabzuges über die Kochzeit für Beschichtungen mit $HMDSO = 200 \text{ g/h}$, $P = 2 \times 3 \text{ kW}$ cw bei verschiedenen Mischungsverhältnissen.

In Abb. 6.15 sind zum Vergleich Fotos zweier Proben nach dem Kochtest dargestellt. Bei der Beschichtung in Abb. 6.15 a) handelt es sich um eine quarzartige Schicht mit $O_2/HMDSO = 21,7$. Bereits nach einer Stunde Kochzeit kommt es zu einer starken Trübung der Schicht aufgrund der Ausbildung von Mikrorissen, an denen das Licht gestreut wird. Wie in Abb. 6.16 a) zu sehen, löst sich die Schicht beim Klebebandabzug bruchstückhaft ab. Die Beschichtung lässt sich zudem mechanisch leicht abtragen, womit die Kratzschutzwirkung ebenfalls verloren geht. Die Beschichtung in Abb. 6.15 b) wurde mit $O_2/HMDSO = 10,4$ durchgeführt und hat einen polymeren Charakter. Beim Kochtest bleibt sie selbst nach acht Stunden unverändert. Es treten keine Risse auf, die Transparenz sowie die Haftung (siehe Abb. 6.16 b)) und die Kratzfestigkeit bleiben erhalten.

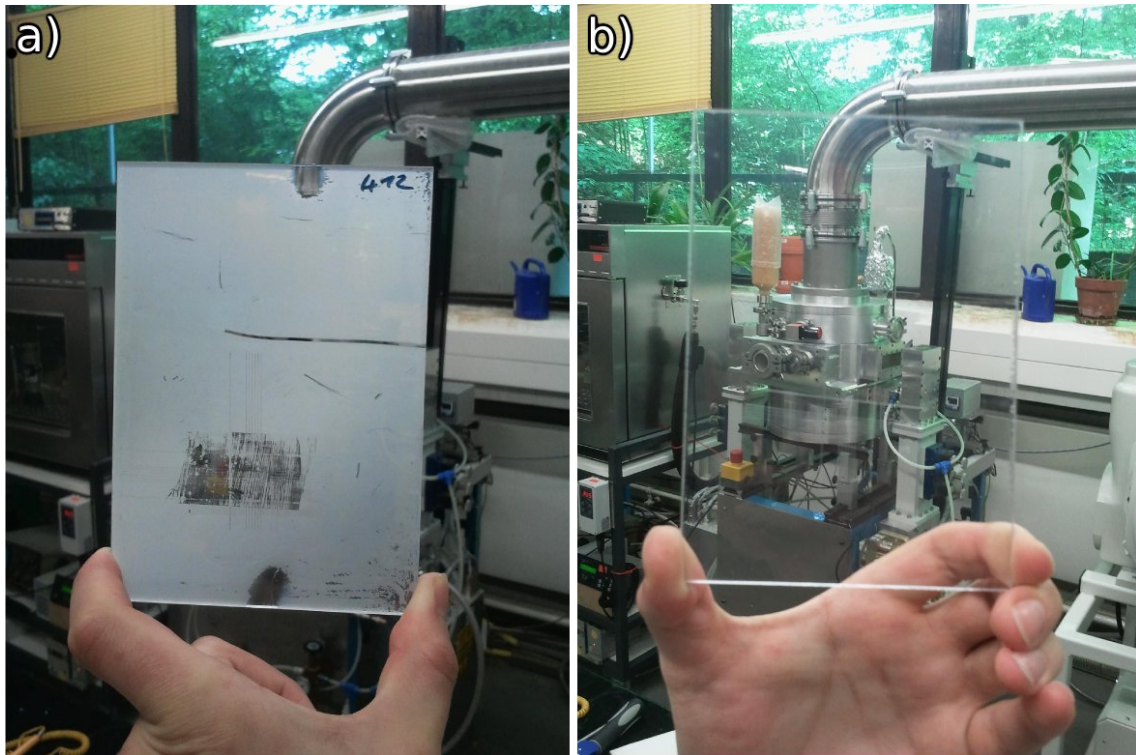


Abbildung 6.15: a) Quarzartige Schicht nach einer Stunde Kochtest. Es kommt zu einer starken Trübung aufgrund von Mikrorissen, die Haftung (am Gitterschnitt) und auch die Kratzfestigkeit gehen verloren. b) Schicht mit angepasstem Polymeranteil nach 8 Stunden Kochtest. Transparenz, Haftung und Kratzfestigkeit bleiben erhalten.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von quarzartigen und polymerartigen Schichten beim Kochtest liegt in ihrer chemischen Zusammensetzung und den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften.

Die Haftung von dünnen anorganischen Filmen auf Kunststoffen ist ein allgemeines Problem, da sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten oft um etwa eine Größenordnung unterscheiden. Bei Temperaturänderungen kann dies zu einer Schichtdelamination oder zur Rissbildung führen. Der thermische lineare Ausdehnungskoeffizient von PC beträgt $\alpha = 65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2] und ist um ein bis zwei Größenordnungen höher als der von thermisch gewachsenem bzw. mit CVD abgeschiedenem SiO_2 , die $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ betragen [88]. Beim Kochtest dehnt sich das Substrat also stärker aus als die darauf befindliche quarzartige Schicht. Wegen der geringen Elastizität können die Unterschiede nicht ausgeglichen

werden und es kommt zur Rissbildung. Polymerartige Schichten haben aufgrund ihres hohen Anteils an organischen Gruppierungen einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der dem des PC-Substrates besser angepasst ist. Durch die höhere Elastizität können zudem Verformungen besser ausgeglichen und Rissbildung und Delamination vermieden werden.

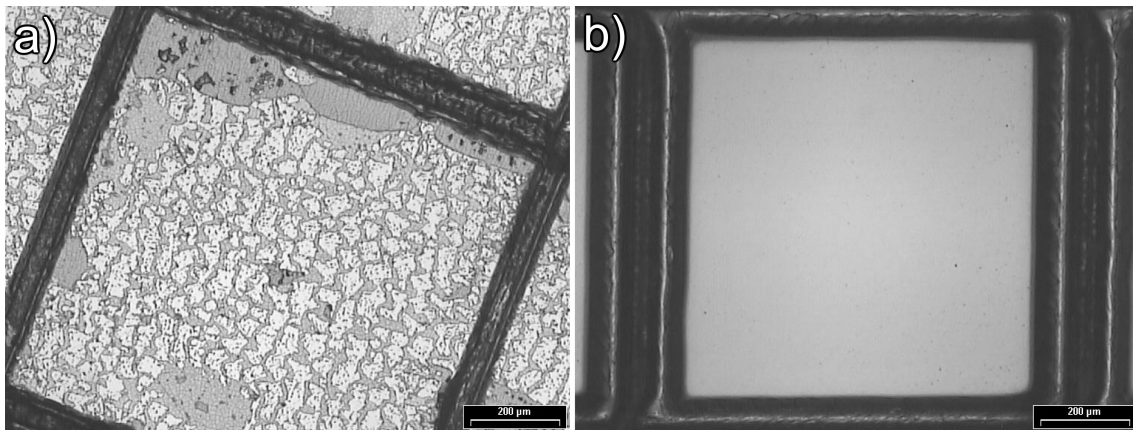


Abbildung 6.16: Mikroskopaufnahmen vom Gitterschnitt nach dem Kochtest mit anschließendem Klebebandabzug. a) Quarzartige Schicht. Es sind deutlich Risse in der Schicht und viele delaminierte Stellen zu erkennen. b) Polymerartige Schicht. Die Schicht bleibt rissfrei und behält eine gute Haftung auf dem PC.

Es wurden zudem Versuche zur Plasmavorbehandlung der PC-Substrate mit N_2 und Ar durchgeführt, die durch eine bessere Vernetzung und erhöhte Oberflächenpolarität zu einer weiteren Haftungsverbesserung der Schichten auf dem PC führen sollten [89]. Mit diesen Plasmavorbehandlungen konnte jedoch keine nennenswerte Haftungsverbesserung erzielt werden. Es wurden zusätzlich Vorbehandlungen mit O_2 -Plasmen durchgeführt, wobei es selbst bei einer kurzzeitigen Plasmavorbehandlung mit O_2 von nur wenigen Sekunden zu einer vollständigen Delamination der anschließend abgeschiedenen SiO_x -Schichten beim Klebebandabzug am Gitterschnitt kam. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der hohen Sauerstoffradikaldichte des Mikrowellenplasmas, die zu Bindungsbrüchen der Polymerketten führt. Die so entstandenen Bruchstücke bilden dann eine schwach gebundene Schicht (engl.: weak boundary layer) auf der Oberfläche aus, die zu einer verminderten Haftung führt.

Da die Schichthaftung bei geeigneten Abscheideparametern bereits sehr gut ist, kann auf eine Plasmavorbehandlung der PC-Substrate verzichtet werden.

6.2.5 Abriebwiderstand

Der Abriebwiderstand der untersuchten Schichten wurde mittels Taber-Abrasions-Test (siehe Kapitel 5.5.2) ermittelt.

In Abb. 6.17 sind die ΔH -Werte nach 1000 Zyklen Taber-Test für Schichten mit $O_2/HMDSO = 9,66$, $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$ und bei Schichtdicken von $d = 0,96 \mu\text{m}$ bis $8,69 \mu\text{m}$ dargestellt. Die dünnste Schicht mit $d = 0,96 \mu\text{m}$ bietet zwar mit $\Delta H = 13,97\%$ eine Verbesserung der Abriebfestigkeit im Vergleich zu ungeschütztem PC ($\Delta H \approx 49,7\%$), liegt aber deutlich hinter der Abriebfestigkeit von Standardlacken zurück ($\Delta H = 8\%$ bis $9,8\%$). Die mechanische Stabilität bei dieser geringen Schichtdicke auf dem weichen PC-Substrat ist noch zu gering. Bereits ab einer Schichtdicke von etwa $d \geq 3 \mu\text{m}$ können jedoch sehr gute Werte von $\Delta H = 1,06\%$ bis $1,47\%$ erreicht werden, was die Leistungsfähigkeit von Standardlacken deutlich übertrifft. Eine Erhöhung der Schichtdicke auf bis zu $8,69 \mu\text{m}$ liefert jedoch keine nennenswerte Verbesserung der Abriebfestigkeit.

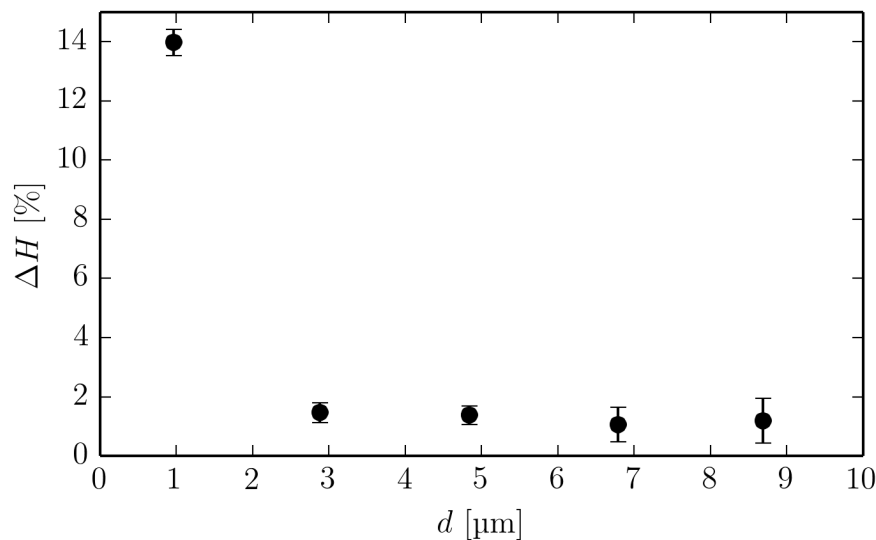


Abbildung 6.17: Abhängigkeit von ΔH nach 1000 Zyklen Taber-Test von der Schichtdicke. Abscheideparameter: $HMDSO = 180 \text{ g/h}$, $O_2/HMDSO = 9,66$, $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$.

Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass für einen effektiven Kratzschutz eine Schichtdicke von $d \geq 3 \mu\text{m}$ benötigt wird. Da die Trübung mit der Schichtdicke ansteigt (siehe Abb. 6.12), liegt der optimale Wert für eine effektive und optisch klare Kratzschuttschicht im Bereich zwischen $d = 3 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$.

Die Ergebnisse der Taber-Tests für Schichten mit $d \geq 3 \mu\text{m}$ und verschiedene HMDSO-Flüsse in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis O_2/HMDSO sind in Abb. 6.18 dargestellt. Für Mischungsverhältnisse $\text{O}_2/\text{HMDSO} < 15$ liegen die Ergebnisse bei sehr guten Werten von $\Delta H < 5\%$. Ab einem Mischungsverhältnis von ca. $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 15$ steigen sie jedoch stark an. Die Ursache darin liegt an dem zunehmenden quarzartigen Charakter der Beschichtungen bei steigendem Mischungsverhältnis. Dadurch werden die Schichten spröder und neigen zu Rissbildung. Außerdem können sich Bruchstücke der harten Schichten lösen und zusätzlich für Abrieb sorgen. Die besten ΔH -Werte werden in einem Bereich um $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 10$, also für polymerartige Schichten, erreicht. Hier besitzen die Schichten eine ausreichend hohe Härte und Elastizität, um der mechanischen Beanspruchung standzuhalten. Für noch niedrigere Mischungsverhältnisse ist wieder ein leichter Anstieg der ΔH -Werte zu erkennen, was mit der abnehmenden Härte bei steigendem polymeren Charakter erklärt werden kann.

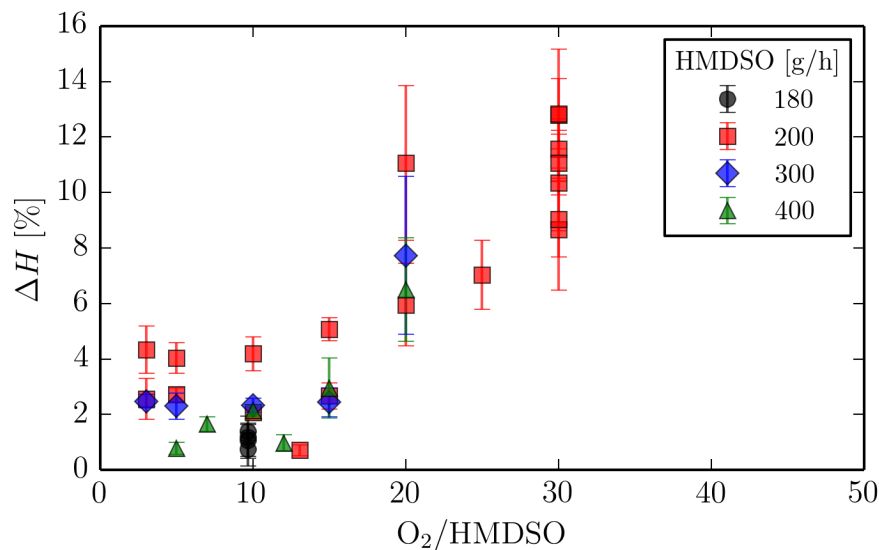


Abbildung 6.18: Abhängigkeit der Streulichtzunahme ΔH nach 1000 Zyklen Taber-Test für Schichtdicken $d > 3 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, bei verschiedenen HMDSO-Flüssen und $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$.

Die Abb. 6.19 zeigt zum Vergleich zwei Fotoaufnahmen von SiO_x -Schichten nach 1000 Zyklen Taber-Test, welche mit $\text{HMDSO} = 400 \text{ g/h}$, $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$ und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen abgeschieden wurden. Die Schichtdicken lagen zwischen $5 \mu\text{m}$ und $6,3 \mu\text{m}$. Während bei der Beschichtung mit $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 20$ die

Abriebspur deutlich zu erkennen ist, ist sie bei $O_2/HMDSO = 15$ nur leicht und bei $O_2/HMDSO = 5$ gar nicht mehr zu sehen.

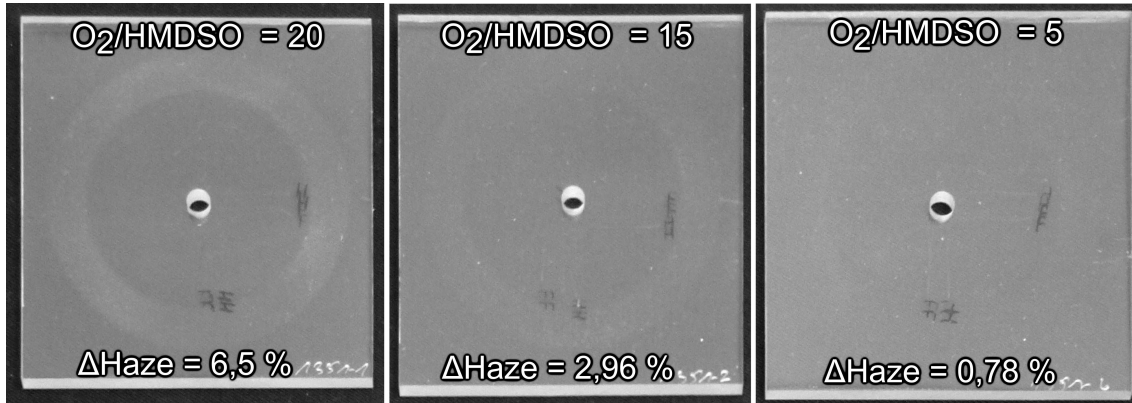


Abbildung 6.19: Fotos von beschichteten PC-Substraten mit $HMDSO = 400 \text{ g/h}$, $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$ und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen nach 1000 Zyklen Taber-Test. Während bei der Beschichtung mit $O_2/HMDSO = 20$ die Abriebspur deutlich zu erkennen ist, ist sie bei den niedrigeren Mischungsverhältnissen kaum zu sehen.

Die typischen ΔH -Werte nach 1000 Zyklen Taber-Test der SiO_x -Kratzschutzbeschichtungen im Vergleich zu ungeschütztem PC, mit AS4700 lackiertem PC und Glas sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Wie man sieht, kann mit den abgeschiedenen SiO_x -Schichten eine deutliche Verbesserung der Abriebfestigkeit von PC gegenüber dem heute verwendeten Standardlack erreicht werden. Die erzielten Werte liegen zudem in einem vergleichbaren Bereich zu Glas.

Tabelle 6.2: Typische ΔH -Werte der SiO_x -Kratzschutzbeschichtung nach 1000 Zyklen Taber-Test im Vergleich mit ungeschütztem PC, mit AS4700 lackiertem PC und Glas.

	$\Delta Haze$ [%]
PC unbeschichtet	$\approx 49,7$
AS4700 auf PC	8 – 9,8
PC mit SiO_x	0,7 – 2
Glas	0,5 – 1

Kapitel 7

Untersuchungen zur Abscheidung von Zinkoxidschichten

Ein wesentlicher Bestandteil eines Schutzsystems für Polycarbonat gegen Witterungseinflüsse stellt neben der Kratzschutzfunktion, welche bereits in Kapitel 6 ausführlich untersucht worden ist, der UV-Schutz dar. Er hat die Aufgabe, das PC vor der schädlichen UV-Strahlung zu schützen, die bei ungeschütztem PC eine Zersetzung und Vergilbung des Substratmaterials (siehe Kapitel 2.2) sowie eine Zerstörung der Grenzfläche zwischen Substrat und einer aufgetragenen Schutzschicht zur Folge hätte.

Das Ziel war es, eine anorganische, auf Zinkoxid (ZnO) basierende UV-Schutzschicht auf PC abzuscheiden, die eine hohe Transparenz im optisch sichtbaren Bereich (380 nm bis 780 nm) und eine hohe Absorption im UV-Bereich (unterhalb 380 nm) besitzt. Wichtig dabei ist, eine möglichst steile Absorptionskante im Übergangsbereich zwischen dem sichtbaren und dem UV-Bereich zu erzielen. Eine zu flache Absorptionskurve würde zu einer Absorption im blauen Spektralbereich führen, womit die Schichten gelblich erscheinen würden.

Durch die Verwendung eines anorganischen UV-Absorbers sollte zudem der Nachteil des Abbaus von üblicherweise eingesetzten organischen UV-Absorbern vermieden werden (siehe Kapitel 2.3).

Im Folgenden wird auf das Abscheideverhalten sowie auf die Schichteigenschaften eingegangen. Die chemischen, optischen und morphologischen Eigenschaften werden anhand der Abscheideparameter diskutiert und die optimalen Parameter für einen möglichst effektiven UV-Schutz abgeleitet.

7.1 Bestimmung der Abscheideraten

Die Abscheideraten der ZnO-Schichten sind in Abb. 7.1 dargestellt. Links ist die Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Mischungsverhältnis O_2/DEZ bei zwei Messreihen mit verschiedenen DEZ-Flüssen zu sehen. Die Rate nimmt zunächst mit steigendem Mischungsverhältnis fast linear ab und erreicht ab ca. $O_2/DEZ = 15$ einen annähernd konstanten Wert, der vom DEZ-Fluss abhängt. Die Abhängigkeit vom DEZ-Fluss für den Bereich $O_2/DEZ > 15$ ist in Abb. 7.1 rechts dargestellt. Die Abscheiderate verhält sich in diesem Fall annähernd linear zum Präkursorfluss, was auf eine hohe Umsetzung des DEZ schließen lässt. Wie zu sehen ist, konnten Beschichtungsrate von bis zu 700 nm/min erreicht werden.

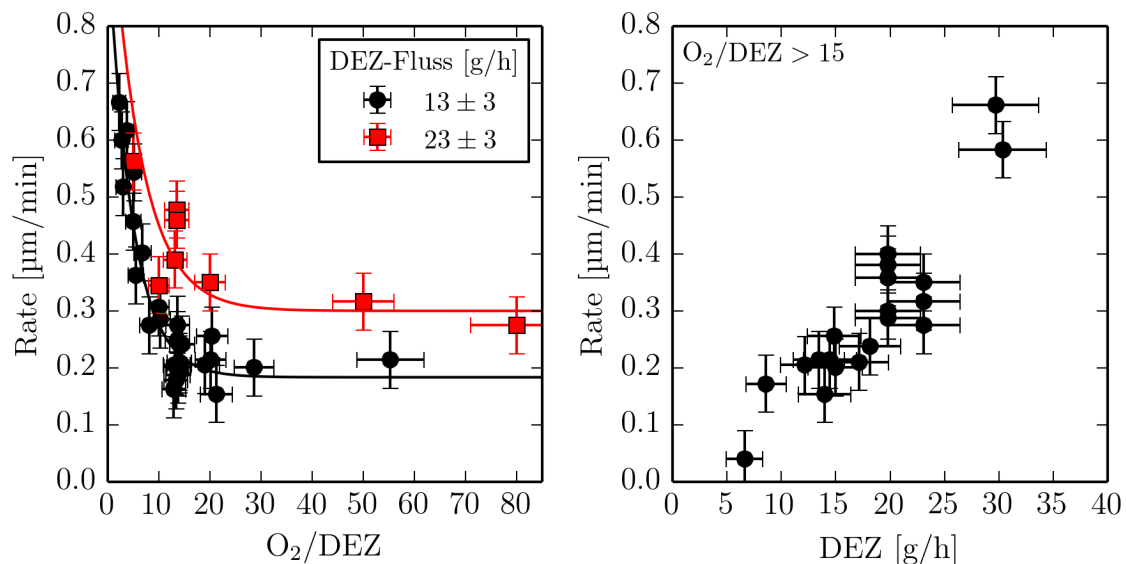


Abbildung 7.1: Abscheiderate von ZnO-Schichten. Links: Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis O_2/DEZ bei zwei verschiedenen DEZ-Flüssen. Rechts: Abhängigkeit vom DEZ-Fluss für $O_2/DEZ > 15$. Die Beschichtungen wurden mit $P = 2 \times 1$ kW cw bis 2×2 kW cw Mikrowellenleistung durchgeführt.

Das Abscheideverhalten unterscheidet sich von dem der SiO_x -Schichten. Während bei der Abscheidung der SiO_x -Schichten die Rate mit zunehmendem Mischungsverhältnis $O_2/HMDSO$ gesteigert werden kann, sinkt sie bei der Abscheidung von ZnO. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der zunehmenden Kristallinität und damit auch der Dichte der Schichten mit steigendem Mischungsverhältnis (siehe Abschnitt 7.2.3). Kristallinere ZnO-Schichten, die bei hohen Mischungsverhältnissen

abgeschieden wurden, sind dichter gepackt als diejenigen, die mit niedrigen Mischungsverhältnissen abgeschieden wurden und ein unorientiertes, amorphes Wachstum aufweisen.

Alle ZnO-Schichten wurden bei Gesamtleistungen von $P = 2 \times 1 \text{ kW}$ cw bis $2 \times 2 \text{ kW}$ cw abgeschieden. Eine Abhängigkeit der Abscheiderate von der Mikrowellenleistung konnte in diesem Bereich nicht festgestellt werden, da die Leistung bei den verwendeten geringen Gasflüssen ausreichend war für einen hohen Umsetzungsgrad des DEZ. Es war jedoch in der Regel eine Mindestleistung von $P = 2 \times 1 \text{ kW}$ cw nötig, um das Plasma zu zünden. Parasitäre Abscheideprozesse, d.h. ohne Plasmaeinwirkung, wie sie aufgrund der hohen Reaktivität von DEZ zusammen mit O_2 zu erwarten wären, wurden nicht beobachtet. Die Ursache dafür ist der geringe Druck in der Beschichtungskammer von in der Regel $p \leq 1 \text{ mbar}$.

Wie man sieht, können hohe Abscheideraten von bis zu 700 nm/min erreicht werden. Die Abscheideraten sind zwar aufgrund des wesentlich geringeren Präkursorflusses kleiner als bei der Abscheidung der SiO_x -Schichten, dafür werden aber für eine ausreichende UV-Schutzfunktion auch wesentlich geringere Schichtdicken von einigen 100 nm benötigt (siehe Abschnitt 7.2.2). Ein Vergleich mit der Literatur zeigt zudem, dass die erzielten Abscheideraten deutlich über denen von bisherigen Beschichtungsmethoden liegen, wie zum Beispiel von Hochrate-Sputterverfahren (bis zu 300 nm/min [90]) oder von Radiofrequenz PECVD-Verfahren mit DEZ (bis zu 200 nm/min [91]). *Stauss et al.* konnten zwar mit einem induktiv gekoppelten Atmosphärendruckplasma und unter Verwendung eines metallischen Zn-Filaments Abscheideraten von bis zu $1 \mu\text{m/s}$ erreichen, allerdings lag die Substrattemperatur bei bis zu 350 °C und die Beschichtungsfläche hatte einen Durchmesser von wenigen Millimetern [92].

7.2 Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Schichteigenschaften

Im Folgenden wird der Einfluss der Abscheideparameter auf die chemische Zusammensetzung, den optischen Eigenschaften sowie der Morphologie diskutiert und daraus die optimalen Bedingungen für eine effiziente UV-Schutzfunktion abgeleitet.

7.2.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen ZnO-Schichten wurde mittels XPS untersucht. Die Schichten wurden dabei bis zu einer Tiefe von 60 nm bis 70 nm, bzw. in einem Fall bis ca. 8 nm mit Argon gesputtert.

In Abb. 7.2 ist das Tiefenprofil der atomaren Konzentrationen von Zn, O und C einer ZnO-Schicht mit $O_2/DEZ = 21,3$ dargestellt, welches durch schrittweises Absputtern erstellt wurde. Direkt auf der Schichtoberfläche wurde eine deutliche Kohlenstoffkonzentration gemessen, die jedoch nach wenigen Nanometern schnell auf fast Null absinkt. Die Ursache für den hohen Kohlenstoffanteil könnte ein Belag aus organischen Verunreinigungen sein oder ein oligomerer Film, der direkt nach der Plasmabeschichtung entsteht. Der letztere Fall kommt vor, wenn die Monomere nach dem Erlöschen des Plasmas weiter in Richtung Substrat strömen und an freien Radikalstellen auf der Oberfläche ankoppeln. Es entsteht ein dünner Film, dessen chemische Zusammensetzung dem der Monomere ähnelt [62]. Die Abtragung dieses Films durch Argonsputtern ist deshalb nötig, um die Messergebnisse nicht zu verfälschen. Die Konzentrationen von Zn und O nehmen nach wenigen Nanometern konstante Werte von 60 % bzw. 40 % an, es liegt somit eine zinkreiche Schicht vor.

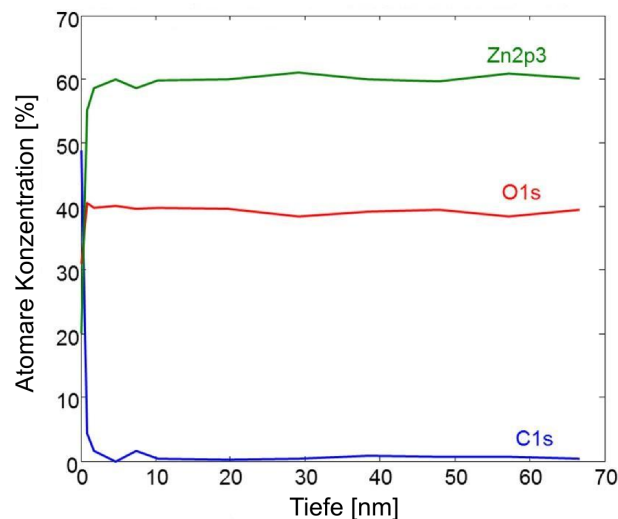


Abbildung 7.2: Tiefenprofil der atomaren Konzentration von Zn, O und C einer ZnO-Schicht mit $O_2/DEZ = 21,3$. Das Tiefenprofil wurde durch schrittweises Sputtern mit Ar und Messung mittels XPS erstellt.

In Abb. 7.3 links sind die atomaren Konzentrationen von Zn und O von ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aufgetragen. Es wurden in allen Fällen nur verschwindend geringe Mengen an Kohlenstoff von $< 1\%$ gemessen. Es liegt in allen Fällen eine unterstöchiometrische, zinkreiche Schicht vor. Das Verhältnis O/Zn der Schichten in Abb. 7.3 rechts ändert sich nur wenig mit dem Mischungsverhältnis O_2/DEZ , lediglich für kleine Mischungsverhältnisse $O_2/DEZ < 10$ ist eine leichte Zunahme zu erkennen. Für $O_2/DEZ > 10$ liegt das Verhältnis bei $O/Zn \approx 0,72$.

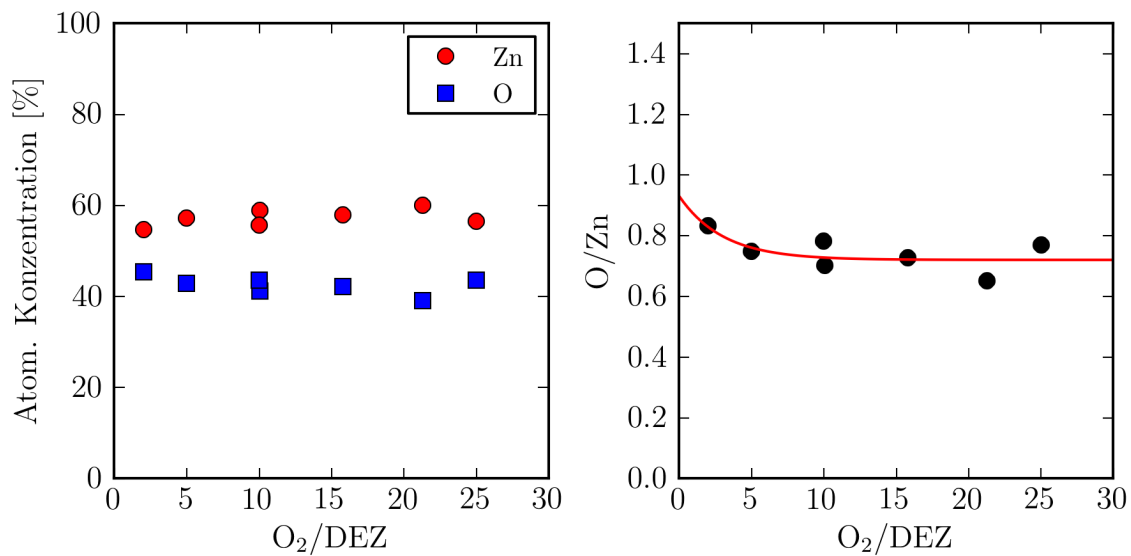


Abbildung 7.3: Atomare Konzentrationen von Zn und O (links) und Verhältnis Zn/O (rechts) über das Mischungsverhältnis O_2/DEZ . Es liegen zinkreiche Schichten vor und die chemische Zusammensetzung ändert sich nur wenig mit O_2/DEZ .

Die Tatsache, dass so gut wie kein Kohlenstoff in den Schichten gefunden wurde und dass sich das O/Zn -Verhältnis kaum mit dem Mischungsverhältnis ändert, zeigt, dass das DEZ mit einer hohen Effizienz zu ZnO umgesetzt werden kann.

Von zinkreichen Schichten wird auch in der Literatur berichtet. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Schichten, die mit Sputterdeposition hergestellt wurden. Das mittels XPS oder Rutherford-Rückstreuung bestimmte O/Zn -Verhältnis variierte dabei von 0,6 bis 1 [93, 94, 95, 96], es wurden jedoch auch leicht sauerstoffreiche Schichten mit einem O/Zn -Verhältnis bis zu 1,11 gemessen [97, 98]. ZnO-Schichten, die mit PECVD aus DEZ und O_2 hergestellt wurden, wiesen ebenfalls eine sauerstoffreiche Zusammensetzung auf [99]. Die Ursache für die Anreicherung der Schichten

mit Zink wird bei den Sputterverfahren in einigen Fällen mit der größeren Sputterrate von Zn-Atomen gegenüber O-Atomen aus dem Target (Vorzugssputtern) erklärt [100, 101]. Dabei wird durch die Ar-Atome mehr Energie an die Zn-Atome als an die O-Atome aus dem Target übertragen, wodurch mehr Zn ausgelöst wird und sich die abgeschiedene Schicht mit Zn anreichert. Im Verlauf des Sputterns stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen der ausgelösten Menge an Zn- und O-Atomen ein, wodurch die Schicht eine konstante chemische Zusammensetzung besitzt.

Das Vorzugssputtern kann prinzipiell auch bei der chemischen Untersuchung mit XPS vorkommen. In diesem Fall müssten die Schichten aufgrund der höheren Sputterrate von Zn eine scheinbar sauerstoffreichere Zusammensetzung aufweisen. Die in Abb. 7.3 gemessenen XPS-Werte zeigen jedoch eine höhere Zn-Konzentration, weshalb davon ausgegangen wird, dass die abgeschiedenen Schichten tatsächlich eine zinkreichere Zusammensetzung aufweisen.

Das Wachstum der ZnO-Schichten, welche aus DEZ und einer Mischung aus Ar und O₂ mittels PECVD bei 13,56 MHz abgeschieden wurden, wird von *Robbins et al.* als ein Prozess beschrieben, bei dem zunächst die Ethylgruppen vom DEZ abgespalten werden, die Zn-Atome auf der Oberfläche anhaften und anschließend vom Sauerstoff oxidiert werden [41]. Wenn die Oxidation nicht schnell genug stattfindet, kann es zu einer erhöhten Zinkkonzentration in der Schicht kommen. Dies kann passieren, wenn entweder nicht genug Sauerstoff bei der Abscheidung vorhanden ist oder die Rate so hoch ist, dass die aufwachsenden Atomlagen die darunter befindlichen abdecken und so eine Oxidation verhindern.

7.2.2 Optische Eigenschaften

Die abgeschiedenen ZnO-Schichten wiesen bei der Sichtprüfung in der Regel eine hohe Transparenz und Klarheit sowie einen neutralen Farbeindruck auf. Lediglich bei sehr geringen Mischungsverhältnissen $O_2/DEZ < 3$ kam es aufgrund des Sauerstoffmangels zu einem erhöhten Einbau von Kohlenstoff, wodurch eine leicht gelbliche Färbung zu erkennen war. Im Fall von reinen DEZ-Schichten mit $O_2/DEZ = 0$ färbten sich die Schichten sogar bräunlich.

In Abb. 7.4 sind Fotos eines mit ZnO ($d = 367,5 \text{ nm}$) beschichteten Makrolon 2808-Substrates dargestellt. In der Reflexion (Abb. 7.4 a)) sind Interferenzfarben zu erkennen, die aus einem Zusammenspiel der Farbzusammensetzung des Leuchtstofflampenlichts, der unterschiedlichen Brechungsindizes des PC-Substrates und der

ZnO-Schicht entstehen. Die Farbverläufe entsprechen dabei dem Schichtdickenprofil auf dem Substrat. In der Transmission (Abb. 7.4 b)) und bei natürlichem Sonnenlicht erscheint die Probe transparent, klar und farblos.

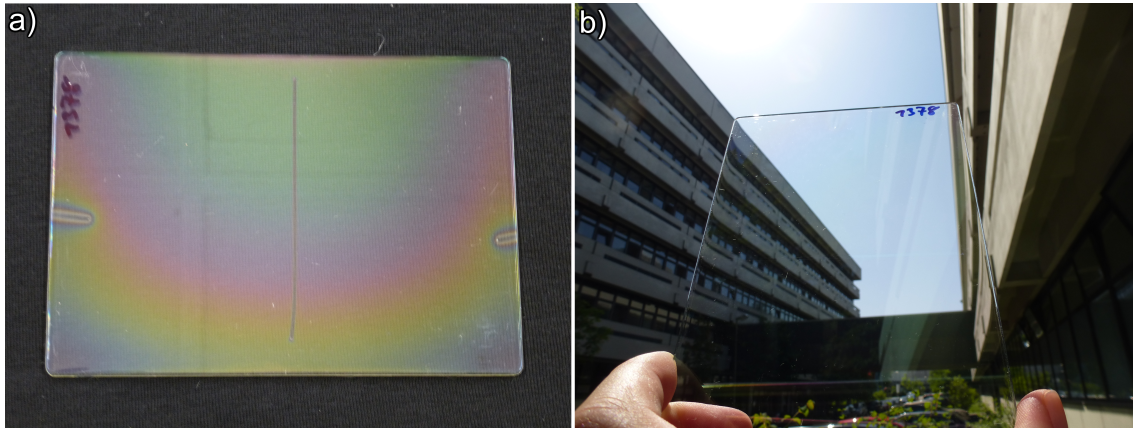


Abbildung 7.4: Fotos eines mit ZnO beschichteten M 2808-Substrates in a) Reflexion und b) Transmission. In der Reflexion sind deutliche Interferenzfarben zu sehen, in der Transmission erscheint die Schicht transparent, klar und farblos.

Die abgeschiedenen ZnO-Schichten wurden mit einem Photospektrometer *Shimadzu UV-3101PC* vermessen, um den genauen Verlauf der Transmission T zu untersuchen. Die ZnO-Schichten wurden dabei auf Quarzsubstrate abgeschieden, welche erst bei $\lambda = 165$ nm eine Absorptionskante besitzen und dadurch die Absorption der ZnO-Schichten im Bereich $\lambda > 190$ nm nicht beeinflussen.

Neben der Transmission T im sichtbaren Spektralbereich ist auch die Extinktion E im UV-Bereich von Bedeutung. Sie wird über

$$E = -\lg \frac{T}{T_0} \quad (7.1)$$

berechnet, wobei T die Transmission der beschichteten Probe und T_0 die des unbeschichteten Quarzsubstrates sind. Es handelt sich somit um einen logarithmischen Wert, wobei zum Beispiel $E = 2$ bedeutet, dass das transmittierte Licht um einen Faktor 100 abgeschwächt wird. Aus praktischen Gründen wird häufig der Wert bei $\lambda = 340$ nm angegeben, da in vielen industriellen Standards für die Bewitterungs- und Bestrahlungstechnik die Bestrahlungsstärke bei dieser Wellenlänge normiert ist (z.B. [78]). Außerdem hat das Aktivierungsspektrum für die Vergilbung von PC bei ca. 330 nm ein Maximum (siehe Abb. 2.4).

Abbildung 7.5 zeigt die Transmission und Extinktion einer Messreihe von ZnO-Schichten, die mit $P = 2 \times 2 \text{ kW}$ cw, einem DEZ-Fluss von $(15 \pm 0,4) \text{ g/h}$ und einer etwa konstanten Dicke von $d = (370 \pm 70) \text{ nm}$ abgeschieden wurden.

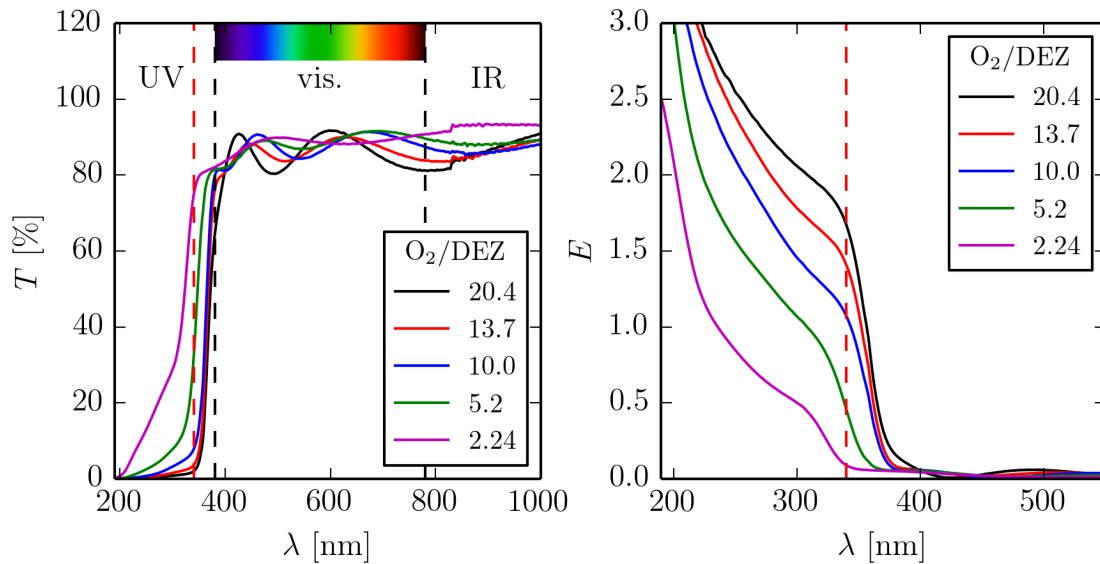


Abbildung 7.5: Transmission T und Extinktion E von ZnO-Schichten auf Quarzglas bei einer Schichtdicke von $(370 \pm 70) \text{ nm}$ und Variation des Mischungsverhältnisses O_2/DEZ .

Wie in Abb. 7.5 links zu sehen, liegt die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich bei allen Mischungsverhältnissen durchweg hoch und ist nur wenig geringer als die des unbeschichteten Quarzsubstrates ($T = 92\%$). Es sind auch deutlich Interferenzminima und -maxima zu erkennen, die aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes von ZnO-Schicht und Quarzglas entstehen. Im UV-Bereich ab $\lambda < 380 \text{ nm}$ kommt es zu einem steilen Abfall der Transmission, dessen Verlauf man an der Extinktion in Abb. 7.5 rechts deutlicher erkennen kann. Die Extinktion steigt dabei mit zunehmendem Mischungsverhältnis O_2/DEZ und auch die Position der Absorptionskante verschiebt sich zu höheren Wellenlängen.

Zur Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der Transmission und der Extinktion wurden ZnO-Schichten mit einem etwa konstanten Mischungsverhältnis von $\text{O}_2/\text{DEZ} = 12,2 \pm 0,3$ sowie verschiedenen Schichtdicken hergestellt und untersucht. Aus Abb. 7.6 links ist ersichtlich, dass die Transmission auch bei den dickeren Schichten durchweg hoch ist. Im UV-Bereich ($\lambda < 380 \text{ nm}$) kommt es bei allen Schichten zu einer schichtdickenabhängigen Absorption, wie auch in Abb. 7.6 rechts an den

Extinktionskurven zu erkennen ist. Die Extinktion steigt mit zunehmender Schichtdicke. Während die Probe mit $d = 95$ nm nur eine geringe Extinktion aufweist, hat die Schicht mit $d = 675$ nm bereits eine sehr hohe Extinktion von $E = 3,7$.

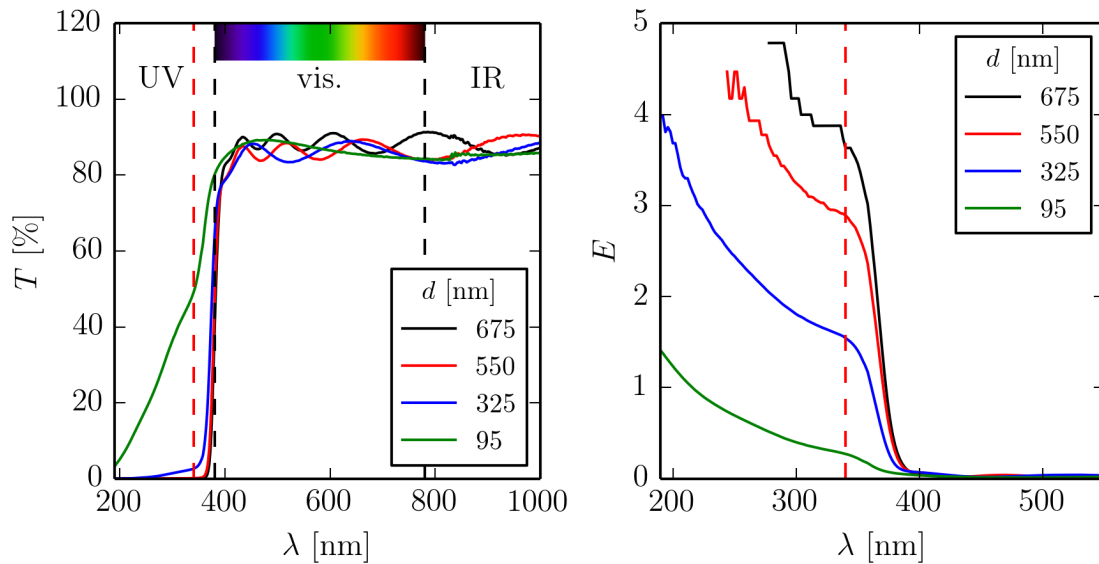


Abbildung 7.6: Transmission T und Extinktion E von ZnO-Schichten auf Quarzglas bei einem Mischungsverhältnis von $O_2/DEZ = 12,2 \pm 0,3$ und Variation der Schichtdicke d .

Um den Einfluss der Abscheideparameter auf die Extinktion zu untersuchen, wird sie bei der Wellenlänge $\lambda = 340$ nm betrachtet. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz Gl. (5.2) ist die Extinktion (bzw. Absorbanz) einer elektromagnetischen Welle mit der Wellenlänge λ proportional zur Dicke des durchquerten Mediums. Der Quotient $E_{340\text{ nm}}/d$ sollte folglich nicht mehr von der Schichtdicke abhängen, sondern den Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Extinktion wiedergeben. Abbildung 7.7 links zeigt die Extinktion bei 340 nm pro Dicke in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Das Verhältnis E/d nimmt zunächst mit steigendem Mischungsverhältnis zu und bleibt ab etwa $O_2/DEZ = 20$ konstant bei $E/d = (5,5 \pm 0,5) \mu\text{m}^{-1}$.

In Abb. 7.7 rechts ist die Extinktion bei 340 nm und von Schichten mit einem Mischungsverhältnis von $O_2/DEZ \geq 20$ über die Schichtdicke dargestellt. In diesem Fall hängt die Extinktion, wie nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zu erwarten, hauptsächlich von der Schichtdicke ab.

Aus den beiden Graphen in Abb. 7.7 kann ein optimaler Parametersatz bezüglich des Mischungsverhältnisses O_2/DEZ und der Schichtdicke d abgeleitet werden. Um bei $\lambda = 340 \text{ nm}$ eine Extinktion von $E > 2$ zu erreichen, muss das Mischungsverhältnis $O_2/DEZ \geq 20$ und die Schichtdicke $d \geq 400 \text{ nm}$ sein. Die hier erzielte Extinktion pro Schichtdicke stimmt zudem gut überein mit ZnO-Schichten, die mittels Magnetronspütern abgeschieden wurden. Dabei wurden Werte von $E_{340 \text{ nm}} = 1,3$ bei $d = 200 \text{ nm}$ erreicht [43].

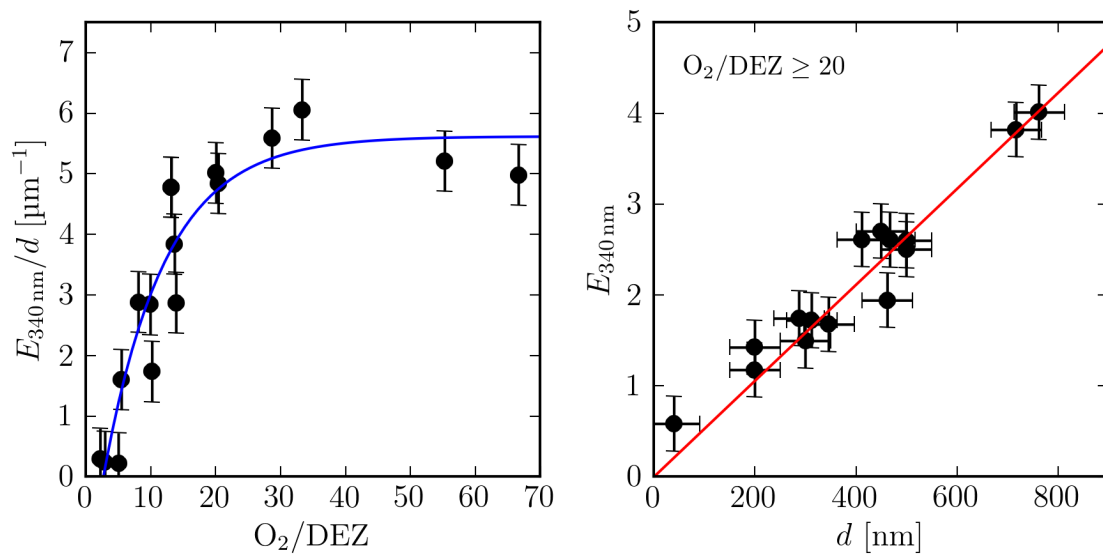


Abbildung 7.7: Links: Verhältnis $E_{340 \text{ nm}}/d$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis O_2/DEZ . Rechts: Extinktion bei 340 nm und $O_2/DEZ \geq 20$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d .

Neben dem Wert der Extinktion und der Steilheit der Absorptionskante ist auch ihre Lage von Bedeutung. Liegt sie zu weit im UV-Bereich, wird das PC nicht mehr ausreichend vor den langwelligen Anteilen geschützt. Liegt die Absorptionskante bei zu hohen Wellenlängen, z. B. nahe 400 nm, kann bei einer ungenügenden Steilheit bereits ein Teil des sichtbaren Spektralbereichs, in diesem Fall der Blauanteil, absorbiert werden und die Probe erscheint gelblich.

In Abb. 7.8 ist die Position der Absorptionskante (Änderung der Transmission um 50 %) über das Mischungsverhältnis O_2/DEZ dargestellt. Die Position der Absorptionskante steigt zunächst mit zunehmendem Mischungsverhältnis an und erreicht ab etwa $O_2/DEZ = 20$ einen konstanten Wert von etwa 378 nm. Damit liegt die Absorptionskante genau im Übergangsbereich zwischen dem sichtbaren Spek-

tralbereich und dem UV-Bereich, was für den UV-Schutz von PC ideal ist.

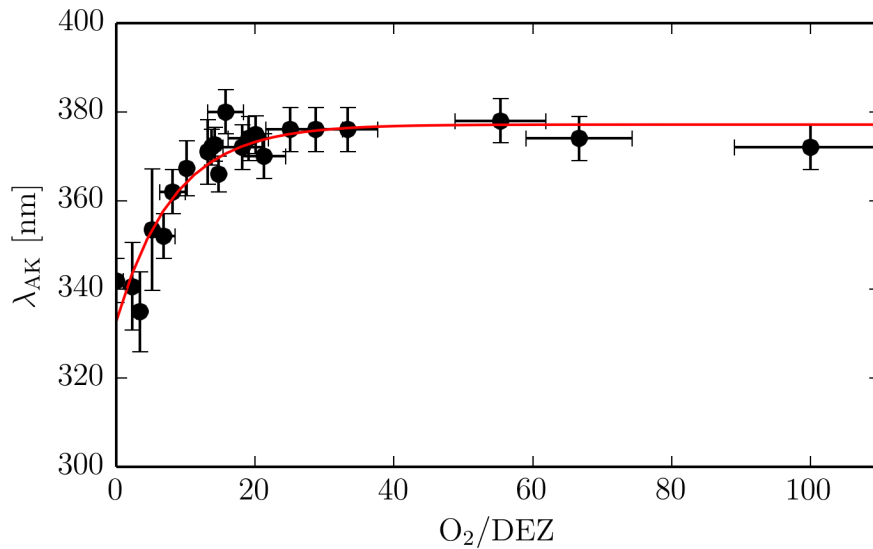


Abbildung 7.8: Position der Absorptionskante in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis O₂/DEZ.

Die Bandlücke der ZnO-Schichten kann durch sogenannte Tauc-Plots [102] bestimmt werden, indem das Produkt des Absorptionskoeffizienten α und der Photonenenergie $h\nu$ von der Form $(\alpha h\nu)^x$ über die Photonenenergie aufgetragen wird. Der Absorptionskoeffizient kann aus der Transmission nach $\alpha = -\ln(T)/d$ berechnet werden, wobei T die Transmission der Schicht mit der Dicke d ist. Der Exponent x beträgt $x = 2$ für direkte und $x = 1/2$ für indirekte Halbleiter. Der richtige Exponent lässt sich ermitteln, wenn es im Tauc-Plot einen Bereich nahe der erwarteten Bandlücke gibt, der sich durch eine Gerade annähern lässt. Anhand der Extrapolation des linearen Teils auf die $h\nu$ -Achse erhält man den Wert der Bandlücke E_g .

In Abb. 7.9 sind beispielhaft die Tauc-Plots für ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen dargestellt. Der Exponent wurde zu $x = 2$ gewählt, da sich mit diesem Wert die besten linearen Fits ergeben und Zinkoxid ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke ist. Wie man in Abb. 7.9 sieht, verschiebt sich der Schnittpunkt der Fitgeraden mit der $h\nu$ -Achse mit abnehmenden Mischungsverhältnis hin zu höheren Werten.

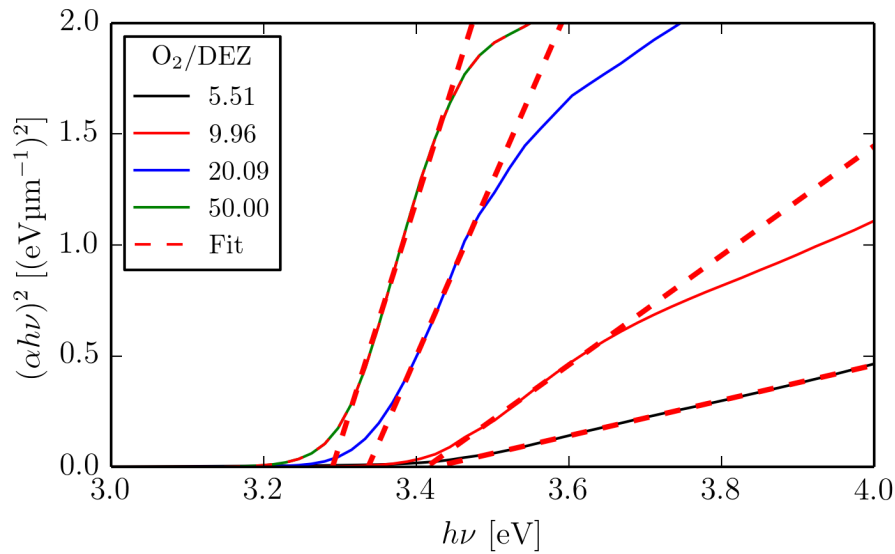


Abbildung 7.9: Tauc-Plots von ZnO-Schichten bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Die Erweiterung der an die linearen Bereiche angepassten Fitkurven auf die x-Achse liefert den Wert der Bandlücke E_g .

Die aus den Tauc-Plots bestimmten Bandlücken in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis O_2/DEZ sind in Abb. 7.10 aufgetragen. ZnO-Schichten mit einem niedrigen Mischungsverhältnis haben eine hohe Bandlücke von ca. $E_g = 3,7$ eV. Mit steigendem Mischungsverhältnis nimmt die Bandlücke ab und erreicht ab $O_2/DEZ = 20$ einen Wert von $E_g = 3,28$ eV. Dieser Wert stimmt gut mit der direkten Bandlücke von $3,3$ eV [26] von kristallinem ZnO überein und deutet darauf hin, dass die abgeschiedenen ZnO-Schichten kristalline Strukturen aufweisen. Bei ZnO-Schichten, die bei geringeren Mischungsverhältnissen $O_2/DEZ < 20$ abgeschieden wurden, verschiebt sich die Bandlücke zu höheren Energien und somit zu kleineren Wellenlängen. *Tan et al.* führten eine solche Blauverschiebung der Bandlücke auf eine höhere Amorphizität der ZnO-Schichten zurück [28].

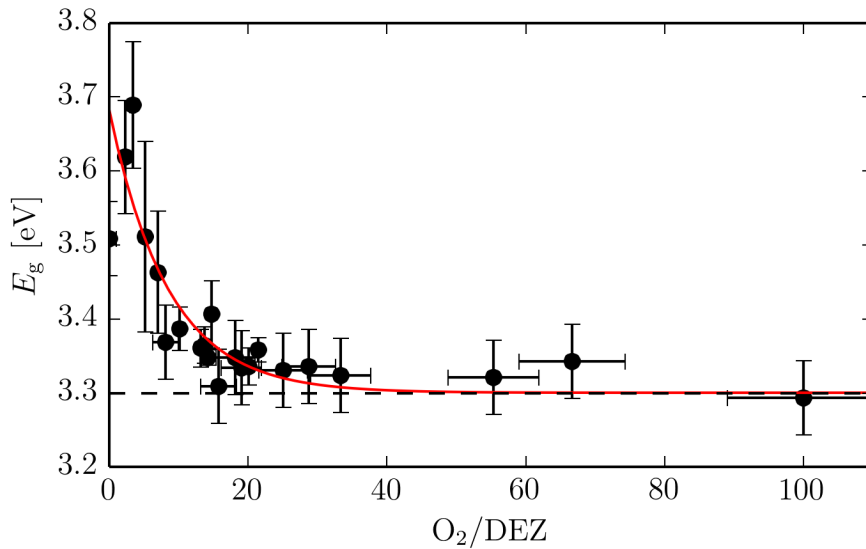


Abbildung 7.10: Bandlücke E_g über das Mischungsverhältnis O_2/DEZ .

7.2.3 Morphologie

Da die mit XPS gemessene chemische Zusammensetzung der ZnO-Schichten nur geringfügige Änderungen aufwies, wurde die Morphologie der Schichten untersucht, um das Verhalten der optischen Eigenschaften erklären zu können.

Die abgeschiedenen ZnO-Schichten wurden mittels Röntgendiffraktion untersucht, um deren Kristallinität zu bestimmen. In Abb. 7.11 ist das Beugungsspektrum der untersuchten Schichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von $O_2/DEZ = 2$ bis 25 und Schichtdicken von $d = 412$ nm bis 750 nm auf M 2808 dargestellt. Der breite Beugungsreflex bei etwa $2\theta = 18^\circ$ stammt vom PC-Substrat. Ein deutlicher Peak ist bei $2\theta = 34,3^\circ$ zu sehen, der dem Beugungsreflex an der Kristallebene mit den Millerschen Indizes (002) von ZnO zugeordnet werden kann [28, 103, 104]. Bei den Mischungsverhältnissen $O_2/DEZ \geq 15$ sind kleinere, zu der Kristallebene (004) gehörende Beugungspeaks bei $2\theta = 72,3^\circ$ zu erkennen. Für $O_2/DEZ = 20$ ist noch ein Reflex bei $2\theta = 62,7^\circ$ vorhanden, der zur Kristallebene (103) gehört.

Bei Mischungsverhältnissen $O_2/DEZ > 2$ liegen also kristalline Phasen vor, wobei die Phasen mit der Netzebenenkonfiguration (002) deutlich dominieren. Daraus lässt sich schließen, dass die Kristallite in einer hexagonalen Wurtzitstruktur mit einem c-achsenorientierten Wachstum senkrecht zum Substrat vorliegen [103]. ZnO

wächst bevorzugt mit einer *c*-Achsenorientierung auf, was bei vielen Herstellungsverfahren wie Magnetronspütern [42, 97, 100] oder PECVD von DEZ [41, 104, 105] nachgewiesen werden konnte. Die genaue Ursache für das *c*-achsenorientierte Wachstum ist jedoch noch ungeklärt [106].

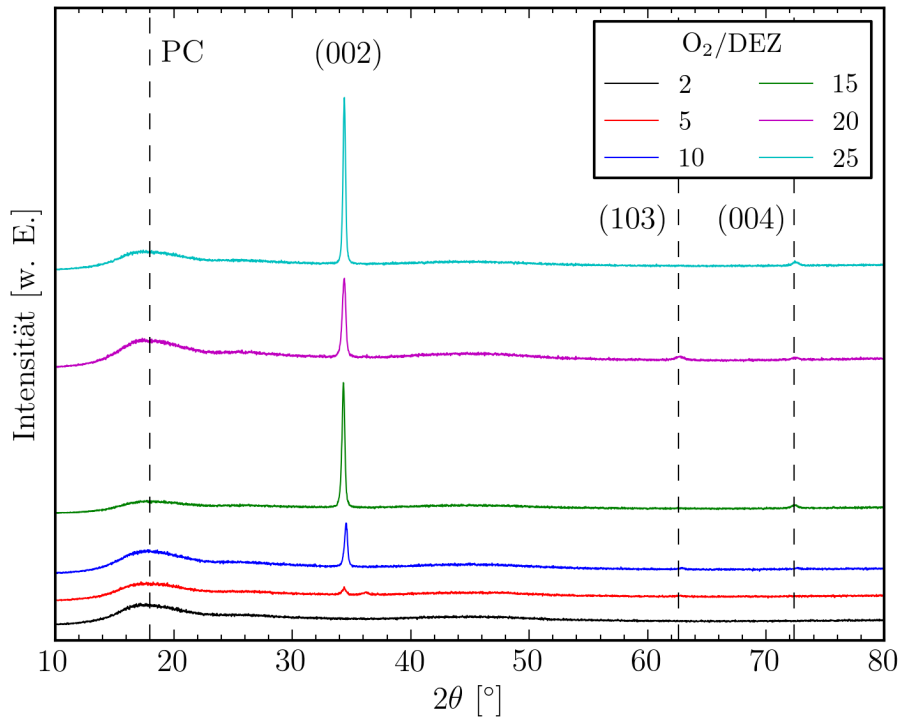


Abbildung 7.11: XRD-Spektren der ZnO-Schichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen O_2/DEZ . Es ist deutlich ein Ansteigen des Beugungsreflexes bei $2\theta = 34,3^\circ$ mit dem Mischungsverhältnis zu erkennen.

In Abb. 7.12 links sind die Intensitäten der Beugungsreflexe bei $2\theta = 34,3^\circ$ für verschiedene Mischungsverhältnisse O_2/DEZ aufgetragen. Wie man sieht, ist die Intensität für kleine Mischungsverhältnisse sehr gering. Im Fall $O_2/DEZ = 3$ konnte kein Beugungsreflex gemessen werden. Die Schicht ist röntgenamorph. Mit steigendem Mischungsverhältnis steigt auch die Intensität des Beugungspeaks, was auf eine Zunahme der Kristallinität schließen lässt.

Aus den Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe bei $2\theta = 34,3^\circ$ kann die Kristallitgröße berechnet werden. Sie ist in Abb. 7.12 rechts über das Mischungsverhältnis aufgetragen und nimmt mit O_2/DEZ zu. Die Kristallitgröße erstreckt sich von ca. 7 nm bis 25 nm und es liegen somit Nanokristallite vor. Für $O_2/DEZ = 3$ konnte die

Kristallitgröße nicht bestimmt werden, da kein Beugungsreflex vorhanden ist.

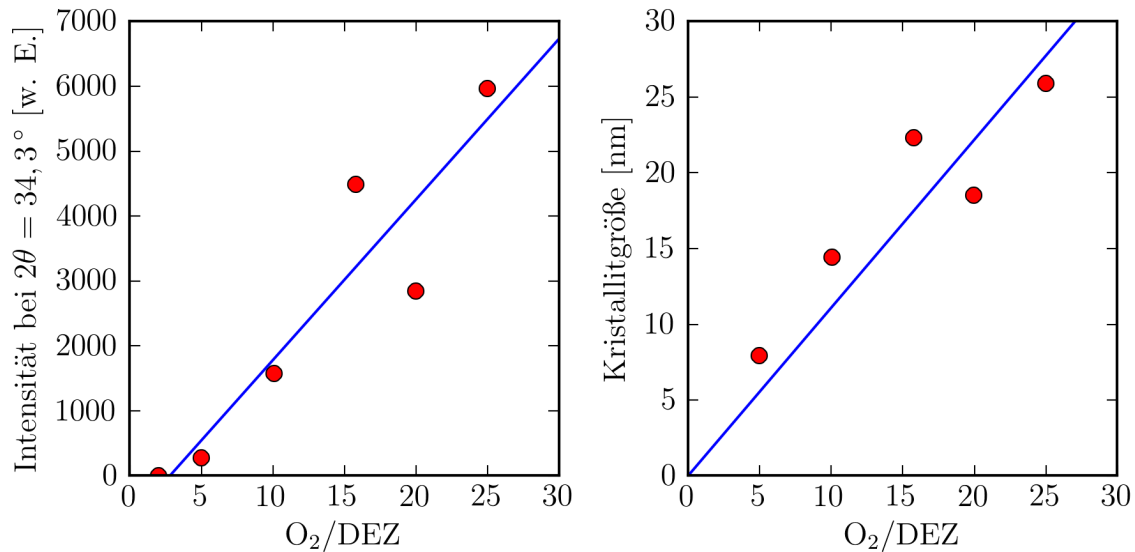


Abbildung 7.12: Intensität des Beugungspeaks bei $2\theta = 34,3^\circ$ und Kristallitgröße in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Die Morphologie der ZnO-Schichten wurde zusätzlich mit REM untersucht. In Abb. 7.13 sind zum Vergleich Aufnahmen der Bruchkante von ZnO-Schichten, die mit den Mischungsverhältnissen von $O_2/DEZ = 20$ und 5 auf Quarzglas abgeschieden wurden, dargestellt. Die Schichten wurden dabei in zwei Schritten abgeschieden, die von einer Abkühlpause unterbrochen wurden, um Rissbildungen aufgrund des Temperaturanstiegs während der Beschichtung zu vermeiden. Auf den Bildern ist dies durch eine Unterbrechung des Schichtwachstums erkennbar. Die Schicht mit dem höheren Mischungsverhältnis weist ein deutlich ausgeprägteres Säulenwachstum und damit eine höhere Kristallinität auf als die Schicht mit dem geringen Mischungsverhältnis, was die Ergebnisse aus den XRD-Messungen bestätigt.

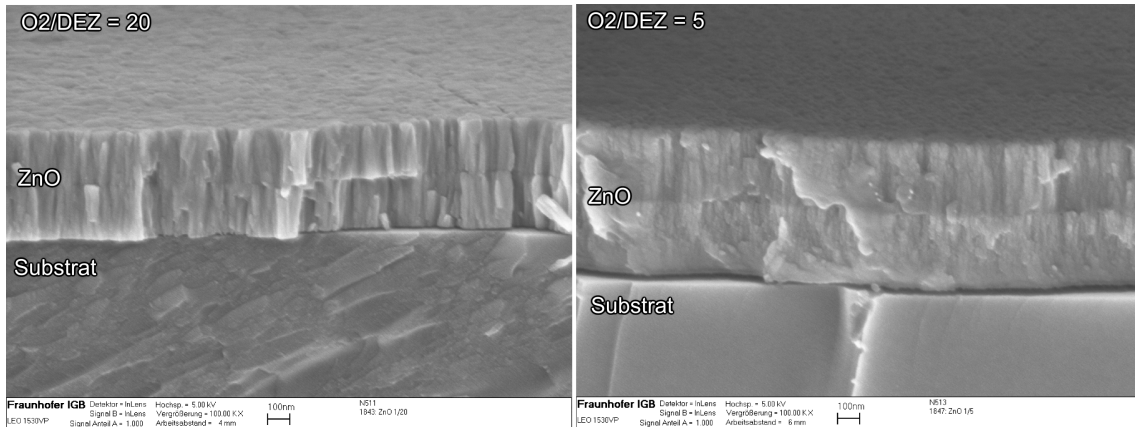


Abbildung 7.13: REM-Aufnahmen der Bruchkante von ZnO-Schichten mit $O_2/DEZ = 20$ und 5. Die Schicht mit dem höheren Mischungsverhältnis weist ein deutlich ausgeprägteres Säulenwachstum auf.

Kapitel 8

Kombination von Siliziumoxid- und Zinkoxidschichten

In den Kapiteln 6 und 7 wurden die Abscheidung sowie die Schichteigenschaften der SiO_x -basierten Kratzschutz- und der ZnO-basierten UV-Schutzschichten einzeln untersucht und die optimalen Beschichtungsparameter zur Erzielung einer möglichst hohen Effektivität der jeweiligen Schutzfunktionen gefunden.

Im nächsten Schritt wurden Untersuchungen zur Kombination der beiden Schichten durchgeführt. Das Ziel war es, die Schutzfunktionen der einzelnen Schichtmaterialien in einem dafür geeigneten Schichtaufbau zu vereinen und so einen umfassenden Schutz des PC zu gewährleisten. Die UV-Schutzwirkung der ZnO-Schichten sowie die Kratzschutzeigenschaft der SiO_x -Schichten sollten unverändert beibehalten werden. Das Schichtsystem sollte zudem eine gute Haftung auf dem PC-Substrat haben sowie eine hohe optische Qualität, d.h. eine hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich, eine hohe Absorption im UV-Bereich besitzen sowie eine geringe Trübung aufweisen und farbneutral erscheinen.

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Entwicklung des Schichtsystems eingegangen. Die optischen Eigenschaften sowie die Schichthaftung der untersuchten Systeme werden diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse der beschleunigten Bewitterungstests vorgestellt, die eine Aussage über die Langzeitstabilität der untersuchten Schichtsysteme bei UV-Bestrahlung liefern. Zum Schluss folgt eine Diskussion der erzielten Ergebnisse.

8.1 Entwicklung des Schichtaufbaus

Es sind verschiedene Schichtaufbauten für die Kombination von ZnO- und SiO_x-Schichten denkbar. So können die Schichten zum Beispiel nacheinander als Mehrschichtsysteme abgeschieden oder eine Mischung aus beiden Schichtmaterialien (Kodeposition) bei einer gleichzeitigen Abscheidung hergestellt werden.

Bei der **Kodeposition** werden HMDSO und DEZ gleichzeitig zusammen mit O₂ im Plasma zu SiO_x und ZnO umgesetzt. Dabei soll der UV-Absorber ZnO in einer kratzfesten SiO_x-Matrix integriert werden. Dies kann zum Beispiel durch die Bildung von ZnO-Nanopartikeln geschehen, ähnlich wie es bei anderen Techniken [107] der Fall ist.

Durch die Messung der Transmission wurde jedoch festgestellt, dass es bei der Kodeposition zu keiner Absorption im UV-Bereich durch das ZnO kam. Die Ursache liegt darin, dass bei der gleichzeitigen Abscheidung der beiden Schichtmaterialien keine größeren, zusammenhängende Bereiche von ZnO entstehen. Zur Ausbildung einer für die UV-Absorption notwendigen Festkörperbandstruktur müssen nämlich viele Atome und Moleküle eine Bindung eingehen, damit sich ihre Energieniveaus zu Bändern überlagern können. Das ZnO muss sich somit als zusammenhängende Schicht oder als Nanopartikel in die SiO_x-Matrix einbauen, was in diesem Fall aber nicht geschieht. Es wird davon ausgegangen, dass stattdessen einzelne Zn-Atome oder ZnO-Moleküle in die SiO_x-Matrix eingebaut werden.

Des Weiteren ist die Kontrolle der Schichtchemie bei zwei gleichzeitig verwendeten Präkursoren wegen den unterschiedlich hohen Gasflüssen und damit auch den unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit O₂ nicht in gleichem Umfang möglich, wie es bei der Einzelschichtabscheidung der Fall ist. Somit wird die gleichzeitige Abscheidung der beiden Schichttypen für die Kombination der UV- und Kratzschichtschichten als ungeeignet betrachtet.

Bei einem stapelweisen **Mehrschichtaufbau** gilt allgemein, dass aufgrund der direkten mechanischen Beanspruchung der Oberfläche die oberste Schicht eine Kratzschicht sein muss. Da es den ZnO-Schichten an der notwendigen Kratzfestigkeit fehlt, wird hierfür eine SiO_x-Schicht zum Schutz der darunterliegenden Schichten und des Substrates vor mechanischer Beanspruchung eingesetzt. Es wurden die in Kapitel 6 optimalen Beschichtungsparameter mit O₂/HMDSO = 9 und eine Dicke von $3\ \mu\text{m} < d < 8\ \mu\text{m}$ verwendet.

Zwischen der obersten Kratzschicht und dem PC-Substrat befindet sich

die ZnO-Schicht, dessen Aufgabe der Schutz des PC vor UV-Strahlung ist. Die Abscheidung erfolgte mit den in Kapitel 7 bestimmten optimalen Abscheideparametern von $O_2/DEZ > 20$ und $d > 400$ nm. Die ZnO-Schicht kann dabei direkt auf die PC-Oberfläche abgeschieden werden, gefolgt von der SiO_x -Deckschicht (siehe Abb. 8.1 a)). Bei den Haftungsprüfungen mittels Kochtest hat sich jedoch herausgestellt, dass die Haftung eines solchen Schichtsystems nicht ausreichend ist. Das Schichtsystem delaminierte bereits nach einer Stunde vollständig, woraus gefolgert werden konnte, dass die Haftung zwischen ZnO und PC schwächer ist als zwischen der ZnO- und SiO_x -Schicht. Des Weiteren muss die photokatalytische Wirkung von ZnO [32, 108, 109] berücksichtigt werden, die bei UV-Einstrahlung zu einer Schädigung des darunter befindlichen Polycarbonats und resultierend daraus zu einer Delamination des Schichtverbundes führen kann.

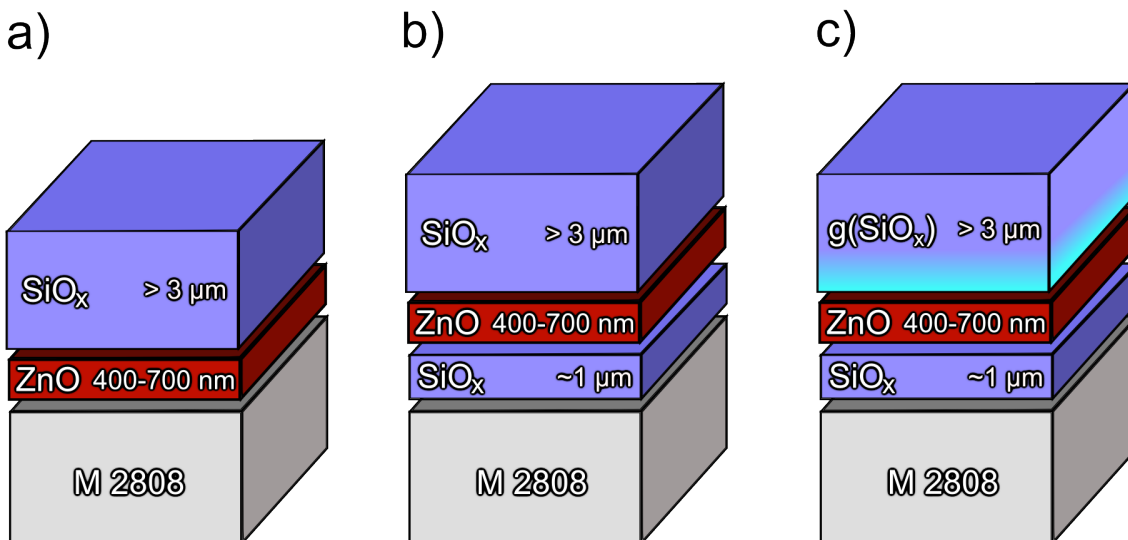


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der untersuchten Schichtkombinationen: a) Abscheidung einer ZnO-Schicht direkt auf das PC-Substrat, gefolgt von einer SiO_x -Kratzschuttschicht. b) wie a) aber mit einer haftvermittelnden SiO_x -Zwischenschicht zwischen PC-Substrat und ZnO-Schicht. c) wie b), die obere SiO_x -Deckschicht enthält einen Gradienten in ihrer chemischen Zusammensetzung durch Variation des Mischungsverhältnisses von $O_2/HMDSO = 0$ bis 9.

Aus diesen Gründen wird zuerst eine Zwischenschicht auf das Substrat abgeschieden, die sich dann zwischen dem PC und der ZnO-Schicht befindet und zusätzlich eine haftvermittelnde Funktion einnimmt (siehe Abb. 8.1 b)). Aus praktischen Gründen wurde als Zwischenschicht eine SiO_x -Schicht mit $O_2/HMDSO = 9$ gewählt. Da diese

Schicht keine Kratzschutzfunktion übernehmen muss, kann sie mit einer wesentlich geringeren Schichtdicke abgeschieden werden als die oberste Deckschicht. Es wurden Schichtdicken von $d \approx 1 \mu\text{m}$ verwendet.

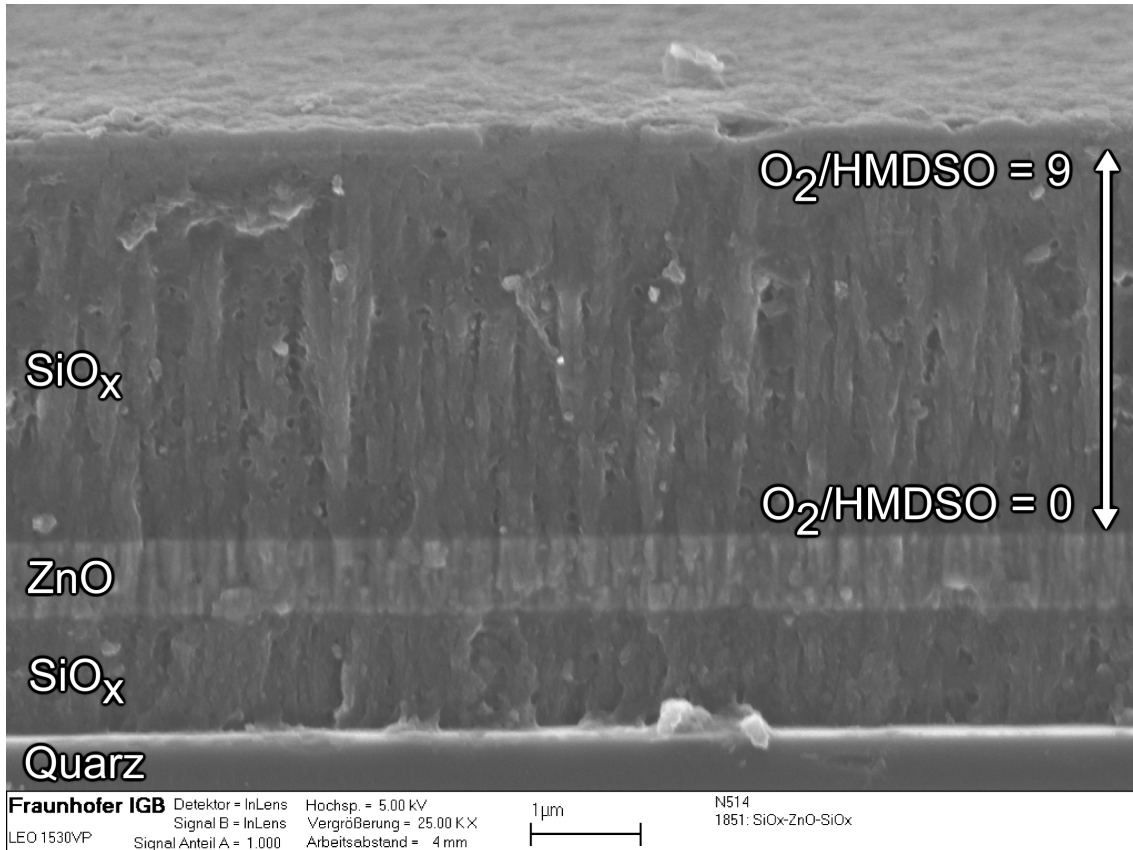


Abbildung 8.2: REM-Aufnahme im Querschnitt einer kombinierten ZnO- und SiO_x-Schicht vom Typ SiO_x-ZnO-g(SiO_x). Die zwischen den SiO_x-Schichten eingebettete ZnO-Schicht ist deutlich am Kontrast zu erkennen.

Die Anordnung SiO_x-ZnO-SiO_x entspricht nach den soeben diskutierten Argumenten dem einfachsten Schichtaufbau für die Kombination von UV- und Kratzschutzschicht. Sie lässt sich in drei einfachen Beschichtungsschritten auf das Substrat aufbringen, was bei einem zukünftigen industriellen Produktionsprozess Zeit und Kosten spart.

Es wurde ein weiteres Schichtsystems entsprechend der Abb. 8.1 c) untersucht, bei dem die oberste SiO_x-Schicht einen Gradienten in der Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration enthält. Die Gradientenschicht wird im Folgenden als g(SiO_x) bezeichnet. Dabei wird die Abscheidung zunächst mit einer dünnen plasmapolym-

merisierten HMDSO-Schicht begonnen und durch kontinuierliche Variation des O_2 -Flusses von $O_2/HMDSO = 0$ bis 9 die Kohlenstoffkonzentration nach oben hin verringert, bzw. der Sauerstoffanteil erhöht. Der Gradient wurde dabei so eingestellt, dass $1/2$ bis $2/3$ der Schichtdicke mit $O_2/HMDSO = 9$ abgeschieden wurde, um eine ausreichende Abriebfestigkeit zu gewährleisten. Der hohe Polymeranteil an der ZnO-Grenzfläche sollte die Haftung verbessern und aufgrund der höheren Elastizität Schichtspannungen kompensieren. Für die Schichtdicke der SiO_x -Gradientenschicht wurden $d = 4 \mu m$ bis $5 \mu m$ verwendet. In Abb. 8.2 ist eine REM-Aufnahme der Bruchkante eines solchen Schichtsystems, welches auf Quarzglas abgeschieden wurde, im Querschnitt dargestellt. Die zwischen den SiO_x -Schichten eingebettete ZnO-Schicht ist deutlich am helleren Kontrast zu erkennen.

Darüber hinaus sind auch Stapelschichtaufbauten mit einer alternierenden Abfolge von ZnO- und SiO_x -Schichten denkbar. Eine ausreichende Gesamtdicke der ZnO-Schichten muss jedoch eingehalten und als oberste Deckschicht muss wieder eine kratzfeste SiO_x -Schicht verwendet werden. Solche Schichtsysteme sind unter anderem als Antireflexbeschichtungen [110, 111, 112] interessant. Dabei müssen jedoch unter genauer Kenntnis der Brechungsindizes der Schichtmaterialien die Anzahl der Stapel und die Schichtdicken mit speziellen Computerprogrammen berechnet werden und anschließend die Parameter bei der Beschichtung genau eingehalten werden. Da dies ein sehr kompliziertes Verfahren darstellt und eine sehr hohe Präzision der Beschichtungstechnik erfordert, wurde in dieser Arbeit auf eine genaue Untersuchung solcher Mehrschichtsysteme verzichtet.

8.2 Optische Eigenschaften

Die in Abschnitt 8.1 beschriebenen Schichtsysteme zeigten bei der Sichtprüfung in allen Fällen eine hohe optische Transparenz sowie eine kaum merkliche Gelbfärbung. Die Abbildung 8.3 zeigt Fotos eines mit dem Schichtsystem SiO_x -ZnO- SiO_x beschichteten M 2808-Substrates. Die Aufnahme in 8.3 a) wurde auf schwarzem Hintergrund und bei künstlicher Beleuchtung mit Leuchtstofflampen aufgenommen. Es sind deutliche Interferenzfarben in der Reflexion zu erkennen, die aus dem Zusammenspiel der spektralen Zusammensetzung der Leuchtstofflampe und der unterschiedlichen Brechungsindizes der ZnO- und SiO_x -Schichten sowie der Schichtdickeninhomogenität entstehen. Bei natürlicher, spektral kontinuierlicher Tageslichtbeleuchtung sind die

Reflexionen deutlich weniger ausgeprägt. In Abb. 8.3 b) ist die beschichtete Probe in Transmission bei natürlicher Beleuchtung dargestellt. Die Probe ist sehr transparent und klar, Interferenzfarben sind nicht zu erkennen.

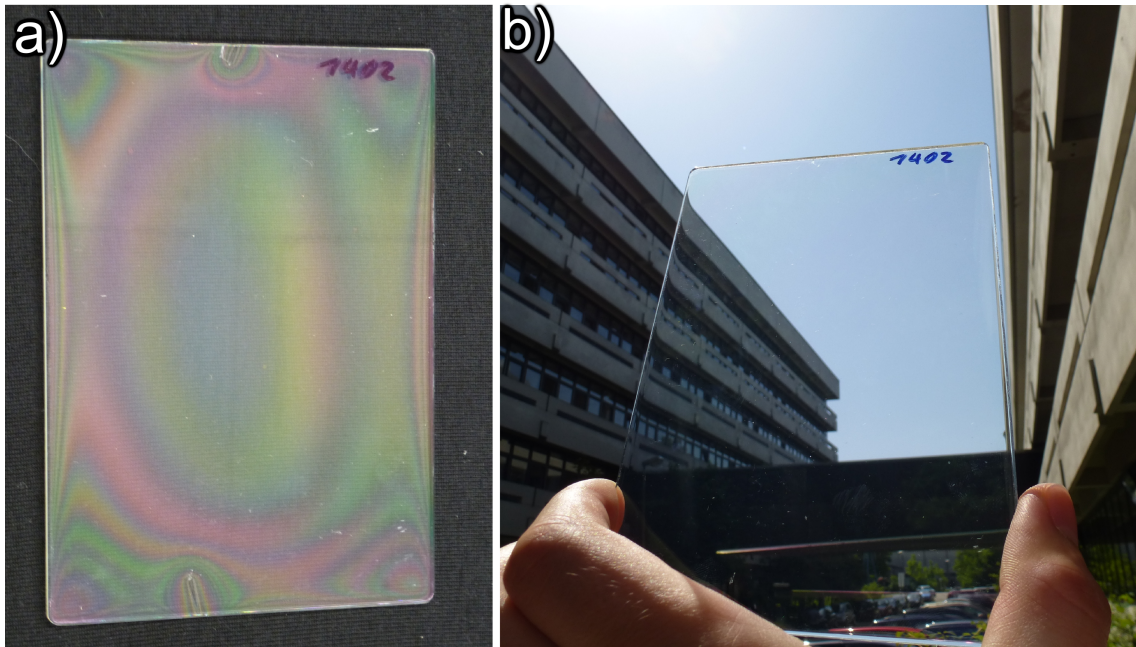


Abbildung 8.3: Fotos eines mit dem Schichtaufbau $\text{PC-SiO}_x\text{-ZnO-SiO}_x$ beschichteten M 2808-Substrates auf a) schwarzem Hintergrund bei künstlicher Beleuchtung und b) in Transmission bei natürlicher Beleuchtung.

Tabelle 8.1 gibt einen Überblick über die optischen Eigenschaften einiger untersuchter Proben mit den verschiedenen Schichtaufbauten. Die Transparenz lag in allen Fällen bei sehr guten Werten von $T > 89\%$, die nur geringfügig kleiner sind als die Transmission von $T = 90\%$ der verwendeten M 2808-Substrate mit einer Dicke von 3,2 mm. Die Extinktion bei 340 nm hing im Wesentlichen von der Dicke der ZnO-Schicht ab. Es konnten hierbei hohe Werte von fast $E_{340\text{ nm}} = 3$ erreicht werden, womit gezeigt werden konnte, dass die ZnO-Schichten auch im Schichtverbund mit SiO_x ihre hohe Absorption beibehalten. Die Trübung der Schichten lag in einem guten Bereich von $H = 1\%$ bis 2% . Beim Gelbwert wurden Werte im Bereich von $YI = -0,37\%$ bis $2,79\%$ erreicht, wobei die verwendeten M 2808-Substrate bereits einen Gelbwert von $YI \approx 2\%$ aufwiesen. Die Streuung der YI -Werte kommt durch die Interferenzen an den Schichtgrenzflächen zustande, deren Maxima und Minima je nach Schichtdicke bei unterschiedlichen Wellenlängen liegen können. Dies hat Ein-

fluss auf die Farbe der Beschichtungen bei der Gelbwertbestimmung, sodass auch negative YI -Werte hervorgerufen werden können.

Tabelle 8.1: Optische Eigenschaften für die verschiedene Schichtaufbauten.

Nr	d [μm]	T [%]	H [%]	YI [%]	$E_{340\text{nm}}$
ZnO — SiO _x					
923	5,6	89,4	1,74	1,56	1,9
925	5,2	89,1	2,1	2,41	2,2
929	5,2	88,8	1,09	2,79	1,49
SiO _x — ZnO — SiO _x					
1271	6,8	89,9	1,44	2,78	2,89
1272	6,6	89,5	1,56	2,42	2,74
1401	5,1	89,2	1,2	2,61	2,15
SiO _x — ZnO — g(SiO _x)					
1260	5,2	90,2	1,25	0,91	1,77
1273	5,9	89,7	1,4	1,84	2,9
1274	5,8	90,1	1,57	1,81	2,8

In Abb. 8.4 sind zum Vergleich die Transmissionsspektren eines unbeschichteten M 2808-Substrates und einer mit dem kommerziell erhältlichen Lack AS4700 beschichteten PC-Probe sowie von einem auf Quarzglas abgeschiedenen Schichtsystem vom Typ SiO_x-ZnO-g(SiO_x) dargestellt. Sowohl der Lack als auch die PECVD-Beschichtung zeigen eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und eine hohe Absorption im UV-Bereich. Die Transmission der PECVD-Schicht ist in diesem Fall höher, weil die Transmission des Quarzsubstrates ($T = 91,8\%$) höher ist als die des M 2808-Substrates.

Im Übergangsbereich fällt die Transmission in beiden Fällen rasch ab, wobei die Steilheit der Absorptionskante bei der PECVD-Schicht etwas besser als beim Lack ist. Bei AS4700 fällt sie von 90 % auf 10 % innerhalb von 44 nm ab, bei der PECVD-Beschichtung geschieht dies innerhalb von 26 nm. Die Position der Absorptionskante liegt wie auch bei den ZnO-Einzelschichten bei $\lambda = 380$ nm (siehe Abb. 7.8), was zeigt, dass die optischen Eigenschaften der ZnO-Schichten auch im Schichtverbund mit SiO_x nicht verändert werden. Die Lage der Absorptionskante liegt zudem bei etwas höheren Wellenlängen als bei AS4700, wo sie sich bei etwa 372 nm befindet. Da das PC möglichst nahe unterhalb von 400 nm geschützt werden sollte, ist die

bessere Position der Absorptionskante für den UV-Schutz von PC von Vorteil.

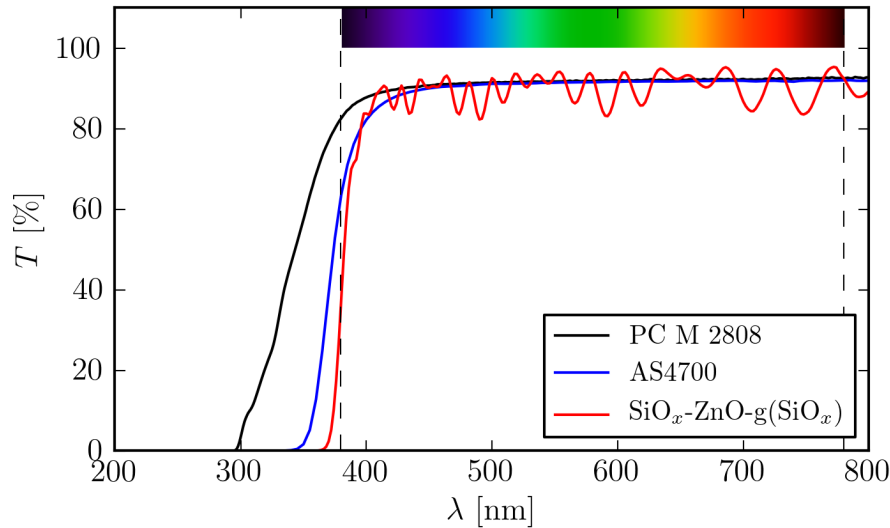


Abbildung 8.4: Vergleich der Transmissionsspektren von unbeschichtetem M 2808, mit AS4700 lackiertem M 2808 und eines auf Quarzglas abgeschiedenen Schichtsystems vom Typ $\text{SiO}_x\text{-ZnO-g(SiO}_x\text{)}$.

Im Transmissionsspektrum der PECVD-Schicht sind deutliche Maxima und Minima zu erkennen. Ursache dafür sind konstruktive und destruktive Interferenzen bei der Reflexion an den Grenzflächen der ZnO- und SiO_x -Schichten, die wie schon beschrieben unterschiedliche Brechungsindizes haben. Durch einen geschickten Schichtaufbau mit einer alternierenden Abfolge von ZnO- und SiO_x -Schichten bestimmter Dicke ist es jedoch prinzipiell möglich, die unerwünschten Reflexionen ähnlich wie auch bei anderen Metalloxidschichten, wie TiO_2 , zu verringern und sogar Schichtsysteme mit Antireflexeigenschaften herzustellen [111, 113].

8.3 Haftung und Abriebwiderstand

Die Adhäsion der hergestellten Mehrschichtaufbauten wurde mittels Kochtest sowie Klebebandabriss am Gitterschnitt überprüft (siehe Kapitel 5.5.1). Wie in Tabelle 8.2 zu sehen, fielen die Ergebnisse bei den Schichtaufbauten, bei denen die ZnO-Schicht direkt auf das PC-Substrat abgeschieden wurde, schlecht aus. Während die Haftung vor dem Kochtest beim Klebebandabriss mit GT 0 gut war, delaminierten die Schichten bereits nach einer Stunde Kochtest vollständig (GT 5). Die Delamination

geschah in der Regel an der Grenzfläche PC-ZnO, d.h. die ZnO- und SiO_x-Schichten lösten sich gemeinsam ab.

Eine Verbesserung der Haftung konnte durch das Einbringen einer ca. 1 µm dünnen SiO_x-Schicht zwischen Substrat und der ZnO-Schicht (siehe Abb. 8.1 b) und c)) erreicht werden. Wie in Tabelle 8.2 zu sehen, konnten diese Schichtsysteme auch bis zu vier Stunden mit guten Haftwerten dem Kochtest unterzogen werden. Der Grund für die Haftungsverbesserung ist zum einen die gute Haftung zwischen den SiO_x- und ZnO-Schichten und zum anderen zwischen der SiO_x-Schicht und dem PC-Substrat.

Tabelle 8.2: Ergebnisse der Adhäsions- und Taber-Tests für die verschiedenen Schichtsysteme.

Nr	d [µm]	Taber-Test ΔH_{aze} [%]	Kochtest [GT]				
			0 h	1 h	2 h	3 h	4 h
ZnO — SiO _x							
923	5,6	4,4	0	5	-	-	-
925	5,2	0,21	0	5	-	-	-
929	5,2	1,4	0	5	-	-	-
SiO _x — ZnO — SiO _x							
1263	-		0	0	0	0	2
1265	-		0	0	2	4	4
1266	-		0	0	0	0	0
1267	-		0	0	0	0	0
1271	6,8	1,47	0	1	1	3	-
1272	6,6	2,33	0	0	2	3	-
1401	5,1	4,29	0	5	-	-	-
SiO _x — ZnO — g(SiO _x)							
1259	-	-	0	0	0	0	0
1260	5,2	2,55	0	0	0	0	0
1273	5,9	2,4	0	0	1	3	-
1274	5,8	3,41	0	0	1	1	2

Die Ergebnisse nach 1000 Zyklen Taber-Test hingen vor allem von der SiO_x-Deckschicht ab. Es wurden gute ΔH -Werte erreicht, die jedoch leicht über denen von einzelnen SiO_x-Schichten bei den selben Beschichtungsparametern lagen. Insgesamt sind die erzielten Werte im Bereich $\Delta H = 0,21\%$ bis $4,4\%$ sehr gut im

Vergleich zu den üblicherweise auf PC eingesetzten Standardlacken, die im Bereich $\Delta H = 8\%$ bis $9,8\%$ liegen. Die untersuchten Schichtsysteme stellen somit eine bessere Kratzschutzfunktion bereit als die heute kommerziell erhältlichen Schutzlacke.

8.4 Ergebnisse der beschleunigten Bewitterung

Die verschiedenen Mehrschichtsysteme wurden einer beschleunigten Bewitterung mittels Xe-WOM-Test 0,75 (siehe Kapitel 5.6) unterzogen, um die Effektivität und Langzeitstabilität der Schutzschichten zu überprüfen. Dabei entsprechen ca. 1100 Stunden künstlicher Bewitterungszeit einer natürlichen Freiluftbewitterung von einem Jahr in Florida und ermöglicht somit eine achtfach beschleunigte Bewitterung. Nach einer gegebenen Bewitterungsdauer wurden die Trübung H , der Gelbwert YI und die Extinktion E gemessen. Der Test wurde in der Regel beendet, wenn es zu einer deutlichen Delamination oder Trübung ($H > 6\%$) der Proben kam.

Da sich die Absorption des PC-Substrates im UV-Bereich während der Bewitterung erhöht, muss diese Veränderung auch bei der Bestimmung der Extinktion berücksichtigt werden. Unter der Annahme, dass der Anstieg des Gelbwertes nur vom PC-Substrat herrührt, wurde dazu die Absorption eines ungeschützten, vorbeitterten PC-Substrates mit dem gleichen Gelbwert aus den gemessenen Spektren der bewitterten Proben herausgerechnet.

Die Ergebnisse bezüglich der Extinktion $E_{340\text{nm}}$, der Trübung H , des Gelbwertes YI und der maximalen Bewitterungszeit bis zum Beenden der Tests sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

Es sei hierbei angemerkt, dass sich die Streulichtwerte in den Tabellen 8.1 und 8.3 leicht unterscheiden. Das liegt daran, dass die Proben zunächst optisch vermessen (Werte in Tabelle 8.1) und anschließend für den Bewitterungstest und den Koch- sowie Taber-Test zugesägt wurden. Die optischen Werte wurden daher an verschiedenen Stellen der Proben gemessen, was aufgrund der leichten Schichtdickeninhomogenität etwas unterschiedliche Ergebnisse zur Folge hatte. Des Weiteren führten die beim Sägen und beim Transport entstandenen feinen Kratzer vor allem auf der unbeschichteten Rückseite zu unterschiedlichen Anfangswerten bei der Trübung (siehe Tabelle 8.3). Außerdem sei angemerkt, dass die Extinktion $E_{340\text{nm}}$, mit Ausnahme der Probe 933, bis maximal 3000 Stunden gemessen wurde, sodass sich der Endwert bei den Proben mit einer Bewitterungszeit von $t > 3000\text{ h}$ auf den

Wert bei $t = 3000$ h bezieht. Bei der Probe 933 wurde die Extinktion bis 5000 h gemessen.

Tabelle 8.3: Ergebnisse der beschleunigten Bewitterung der untersuchten Schichtsysteme bezüglich der Extinktion $E_{340\text{ nm}}$, der Trübung H sowie des Gelbwertes YI . (*Anmerkung: Der $E_{340\text{ nm}}$ -Wert der Probe 933 wurde nach 5000 h gemessen.)

Nr.	$E_{340\text{ nm}}$		H [%]		YI [%]		Zeit [h]
	0 h	3000 h	Start	Ende	Start	Ende	
ZnO — SiO _x							
923	1,9	1,89	2	3,5	1,56	2,99	900
925	2,2	2,34	2,3	3,9	2,41	2,43	300
929	1,49	1,69	1,3	2	2,79	2,66	900
ZnO — g(SiO _x)							
928	1,64	1,59	1,3	2,5	2,34	4,51	900
933	1,34	1,66*	0,8	11	-0,37	11,48	5000
SiO _x — ZnO — SiO _x							
1271	2,89	2,72	1,8	5,7	2,78	6,07	4000
1272	2,74	2,54	1,8	3,8	2,42	6,21	4000
1401	2,15	2,03	1,2	5,8	2,61	7,35	4000
SiO _x — ZnO — g(SiO _x)							
1260	1,77	1,94	1,2	4,5	0,91	6,53	4000
1273	2,9	3,02	1,6	6,5	1,84	7,14	6000
1274	2,8	2,95	2,2	6,7	1,81	7,21	6000

Die Proben 923, 925 und 929 mit dem Schichtaufbau PC-ZnO-SiO_x sind bei der Bewitterung bereits nach 300 bis 900 Stunden aufgrund von Delamination ausgefallen. Dies deckt sich auch mit dem Befund der Kochtests (siehe Tabelle 8.2), wonach dieser Schichtaufbau eine zu geringe Haftung aufweist.

Das Schichtsystem ZnO-g(SiO_x) lieferte ähnliche Resultate, wobei die Probe 933 mit bis zu 5000 h etwas länger bewittert wurde. Da die Anfangsextinktion aufgrund einer zu dünnen ZnO-Schicht in diesem Fall nicht ausreichend hoch war, kam es während der Bewitterung zu einem starken Anstieg des Gelbwertes auf $YI = 11$ %. Es kam außerdem zu einem deutlichen Anstieg der Trübung aufgrund von Mikrorissbildung in der ZnO-Schicht.

Der Mehrschichtaufbau SiO_x-ZnO-SiO_x, der auch bei den Kochtests eine höhere Haftung aufwies, konnte bis zu 4000 Stunden bewittert werden, mit guten Ergeb-

nissen bezüglich Trübung und Gelbwert.

Ebenfalls gute Ergebnisse konnten mit dem Schichtsystem vom Typ $\text{SiO}_x\text{-ZnO-g}(\text{SiO}_x)$ erzielt werden. Die Probe 1260 hatte hierbei aufgrund einer zu dünnen ZnO-Schicht (ca. 380 nm) nur eine geringe Extinktion von $E = 1,77$, weshalb die Grenzfläche PC- SiO_x nur ungenügend vom UV-Licht geschützt werden konnte und die Schicht nach 4000 Stunden aufgrund von Delamination und Rissbildung ausfiel. Bei den Proben 1273 und 1274 betrug die Dicke der ZnO-Schicht ca. 600 nm und die Extinktion entsprechend 2,8 bis 2,9, wodurch das UV-Licht effektiv absorbiert wird. Die beiden Proben erreichten eine Bewitterungszeit von 6000 Stunden, bevor der Bewitterungstest beendet wurde.

In Abb. 8.5 sind beispielhaft die Messwerte YI , H , und E der mit unterschiedlichen Mehrschichtaufbauten einseitig beschichteten M 2808-Proben (vergl. Tab. 8.2 und 8.3) und einer mit dem kommerziellen Lack AS4700 ($d \approx 5 \mu\text{m}$, $E_{340\text{nm}} \approx 2$ bis 3) ebenfalls einseitig beschichteten Vergleichsprobe über die Bewitterungszeit aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass sich die Extinktion der Proben, wie erwartet, mit der Zeit kaum ändert. Dies stellt einen wichtigen Vorteil von anorganischen UV-Absorbern gegenüber organischen dar. Die Schwankungen in den Messwerten rühren von der Ungenauigkeit der bereits diskutierten Methode zur Bestimmung der Extinktion der Schichten her. In einigen Fällen, vor allem bei der Probe 933, scheint die Extinktion sogar anzusteigen, was aber mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Zunahme der Absorption des PC-Substrats bei der Vergilbung liegt.

Wie in Abb. 8.5 zu sehen, verläuft der Anstieg der Trübung ΔH bei der Probe 1273 mit dem Schichtsystem $\text{SiO}_x\text{-ZnO-g}(\text{SiO}_x)$ ähnlich wie beim Lack AS4700. Erst ab 4000 Stunden Bewitterungszeit steigt die Trübung etwas schneller an als bei AS4700, wobei die Werte der PECVD-Beschichtungen nach 6000 Stunden mit $\Delta H = 4,5\%$ bis $4,9\%$ für die Proben 1273 und 1274 nur wenig über denen von lackierten PC-Platten mit $\Delta H = 2,68\%$ liegen.

Beim Gelbwert YI ist ein leichter Anstieg mit der Zeit zu erkennen, der bei der Probe 933 aufgrund der relativ geringen Extinktion stärker ausfällt als bei den Proben 1271 und 1273. Eine hohe Extinktion führt somit, wie erwartet, zu einem besseren Langzeitschutz des PC-Substrates. Die Ursache für den Anstieg des Gelbwertes liegt daran, dass die UV-Strahlung durch die ZnO-Schichten nicht vollständig absorbiert, sondern nur abgeschwächt wird. Die Extinktion $E_{340\text{nm}} = 2,9$ der Probe 1273 zum Beispiel bedeutet, dass das Licht bei 340 nm um einen Faktor von

fast 800 abgeschwächt wird. Betrachtet man jedoch den UV-Bereich von 280 bis 380 nm, dann wird ca. 2,8 % des Lichtes von der ZnO-Schicht noch durchgelassen. Da PC in diesem Bereich eine nicht verschwindende Absorption aufweist, kann es dann trotzdem zu einer verlangsamten Vergilbung kommen.

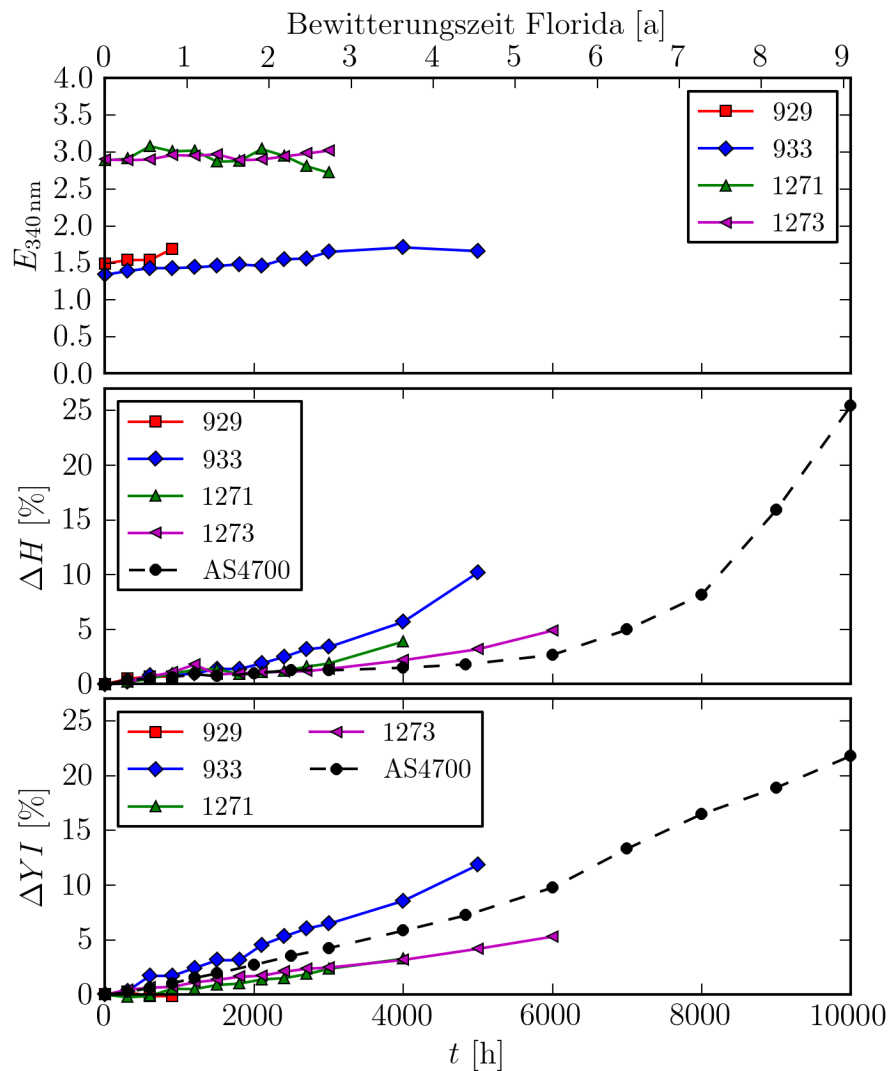


Abbildung 8.5: Extinktion E bei $\lambda = 340$ nm, Gelbwert YI und Trübung H der mit unterschiedlichen Mehrschichtaufbauten beschichteten M 2808-Proben und einer mit AS4700 lackierten Probe, dargestellt über die Bewitterungszeit.

Im Vergleich zur mit AS4700 lackierten Probe geschieht der Gelbwertanstieg bei den Proben 1271 und 1273 jedoch langsamer und linearer, was für einen effektiveren UV-Schutz durch die ZnO-Schicht spricht. Während die Änderung des Gelbwert-

tes der mit AS4700 lackierten Probe nach 6000 Stunden bei $\Delta YI = 9,78\%$ liegt, konnten mit dem Schichtsystem $\text{SiO}_x\text{-ZnO-g}(\text{SiO}_x)$ deutlich bessere Ergebnisse von $\Delta YI = 5,3\%$ bis $5,4\%$ erreicht werden.

Die Ursache für das Versagen waren in einigen Fällen Delamination vor allem an den Rändern der Proben, wo Wasser seitlich in den Schichtverbund eindringen konnte und beim Kontakt mit der wasserempfindlichen ZnO-Schicht den Schichtverbund schädigte (siehe in Abb. 8.6 z.B. Probe 1272).

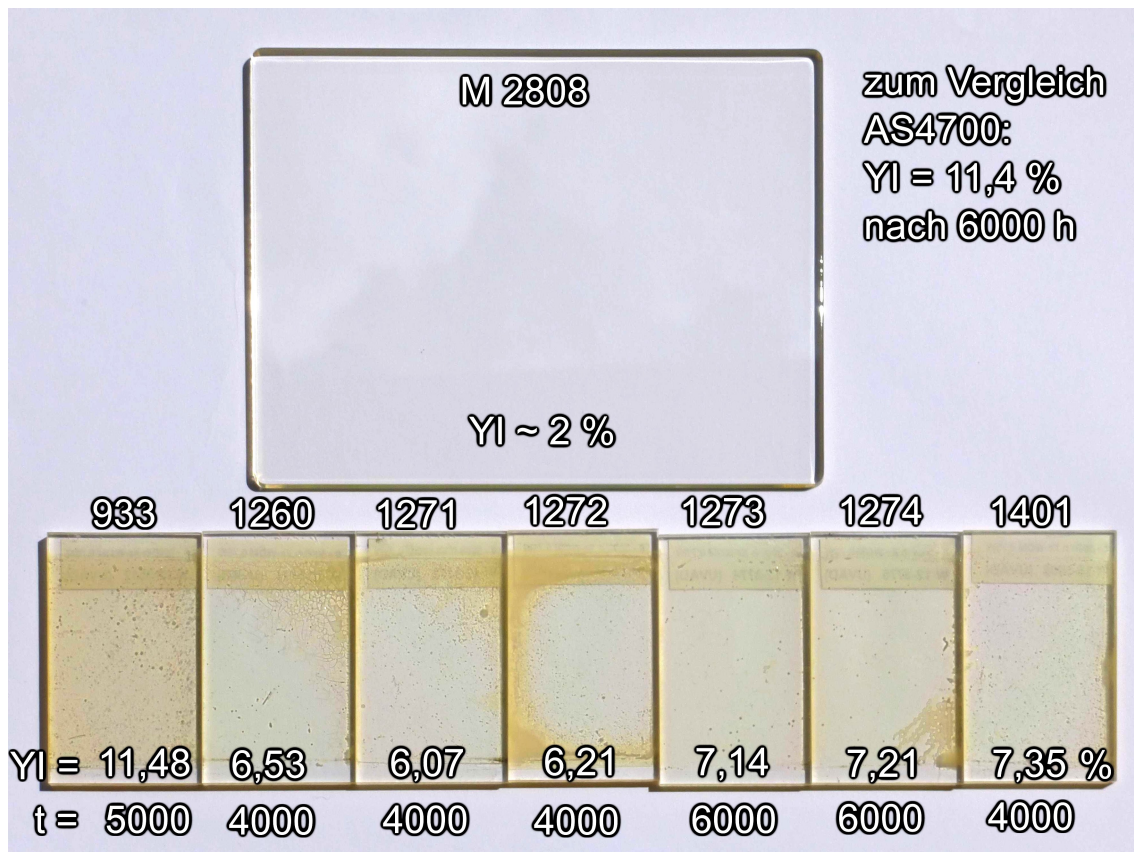


Abbildung 8.6: Bewitterte Proben mit einem unbewitterten M 2808-Substrat zum Vergleich. An manchen Proben sind an den Rändern Delaminationserscheinungen zu sehen. Der Gelbwert des Lacks AS4700 war nach 6000 Stunden Bewitterungszeit etwa so hoch wie bei der Probe 933 nach 5000 Stunden.

Eine Hauptursache für das Ausfallen waren jedoch Pinholes. Dabei handelt es sich um nano- oder mikroskalige porenartige Defekte in den Schichten, die durch eine unsaubere Substratoberfläche oder durch den Einschluss von Partikeln während der Beschichtung entstehen. Durch diese Defekte wird die Barriereeigenschaft der

Schichten beeinträchtigt und es kann Wasser und Sauerstoff bis zum Substrat vordringen. Dadurch kommt es dann zum photooxidativen Abbau des PC an dieser Stelle, wodurch anschließend die Haftung zum darüberliegenden Schichtverbund verloren geht und sich der Defekt mit der Zeit vergrößert.

In der Mikroskopaufnahme in Abb. 8.7 a) sind deutlich die an den zwei Pinholes aufgetretenen Schäden zu sehen. Durch den nun fehlenden Schutz an dieser Stelle wird das PC von der UV-Strahlung und vom Sauerstoff geschädigt, sodass sich das Pinhole weiter vergrößert und Löcher bildet (Abb. 8.7 b)). In Abb. 8.8 sind die kreisförmigen Schäden am Beispiel der Probe 1273 zu sehen.

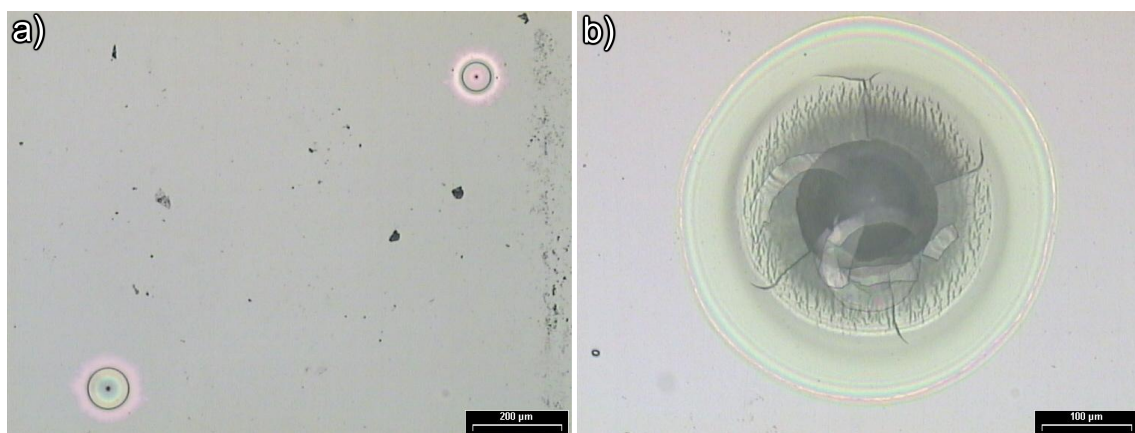


Abbildung 8.7: Mikroskopaufnahmen der an den Pinholes aufgetretenen Schäden. a) Im Bild sind zwei kleine Pinholes zu sehen, durch die Sauerstoff eindringen kann und zu einer kreisförmigen Schichtablösung führt. b) Fortgeschrittene Schäden an einem Pinhole. Das Pinhole hat sich vergrößert und Teile der Schicht sind eingestürzt, das Polycarbonat weist Zersetzungsschäden auf.

Das Auftreten von Schichtdefekten, vor allem Pinholes, ist bei der Abscheidung dünner Schichten ein weit verbreitetes Problem. Vor allem für Anwendungen, in denen Hochleistungsbarrierschichten benötigt werden, wie zum Beispiel bei der Verkapselung von OLEDs (organische, lichtemittierende Dioden) [114, 115] oder Solarzellenmodulen [116, 117, 118], wird intensiv nach Lösungen geforscht. Zur Reduktion der Anzahl der Schichtdefekte ist eine saubere, staubfreie Substratoberfläche essentiell. Dies könnte durch eine gründliche Reinigung und Handhabung der Substrate in einem Reinraum bewerkstelligt werden, was in dieser Arbeit jedoch nicht zur Verfügung stand. Außerdem ist eine möglichst saubere Beschichtungskammer nötig, damit sich keine Partikel von den Wänden ablösen und auf dem Substrat landen.

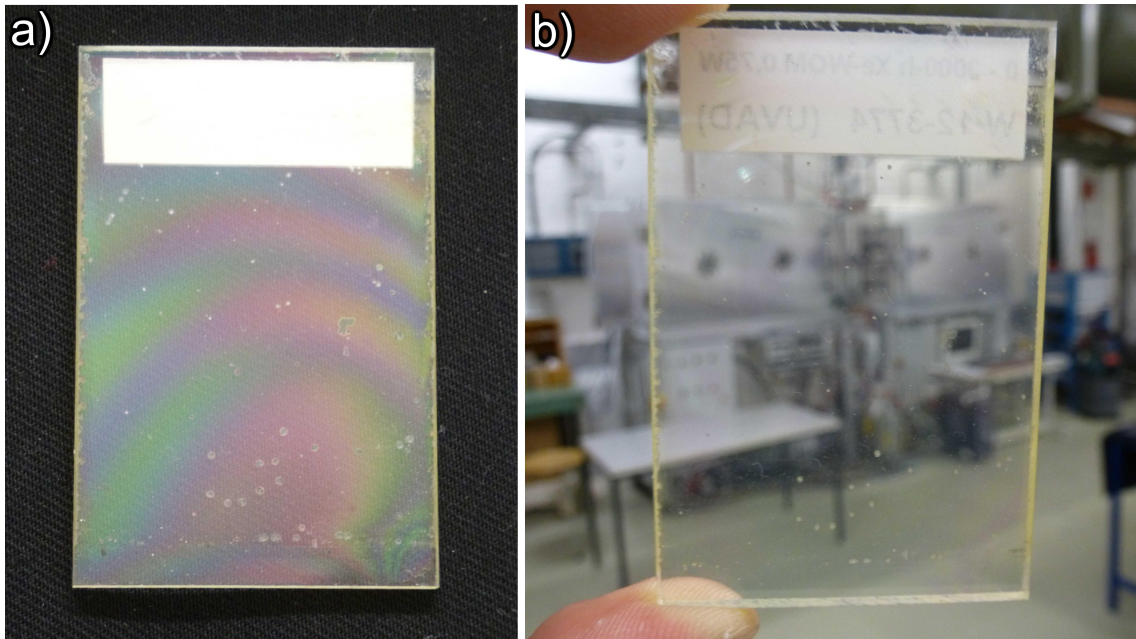


Abbildung 8.8: Fotos der bewitterten Probe 1273 in der Reflexion a) und Transmission b). Deutlich zu erkennen sind die kreisförmigen Defekte, die aufgrund von Pinholes entstehen.

8.5 Zusammenfassung zur Abscheidung von UV- und Kratzschuttschichten im Plasmodul

Die grundlegenden Untersuchungen zur mikrowellenplasmagestützten Abscheidung eines kombinierten UV- und Kratzschuttschichtsystems auf Polycarbonat wurden in einem stationären Beschichtungsprozess auf einer Fläche von $10\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ durchgeführt. Dazu wurde die Abscheidung der Funktionsschichten SiO_x und ZnO in den Kapiteln 6 und 7 zunächst einzeln untersucht, um die jeweiligen Schichteigenschaften zu studieren und anhand der Beschichtungsparameter zu optimieren. Dabei konnten für beide Schichttypen hohe Abscheideraten erreicht werden, was eine schnelle Durchführung der Beschichtungen erlaubt und so den Prozess interessant für den industriellen Einsatz macht.

Im nächsten Schritt wurden die Einzelschichten in einem speziellen Mehrschichtsystem, bestehend aus einer haftvermittelnden, ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken SiO_x -Schicht auf dem PC-Substrat, gefolgt von einer 400 nm bis 700 nm dicken, UV-absorbierenden ZnO -Schicht und schließlich einer $3\text{ }\mu\text{m}$ bis $8\text{ }\mu\text{m}$ dicken SiO_x -Kratzschuttschicht,

kombiniert. Das Schichtsystem zeigte eine gute Haftung auf PC und gute optische Eigenschaften mit einer hohen Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich, einer hohen Absorption im UV-Bereich, einer geringen Lichtstreuung sowie einem geringen Gelbwert. Im Taber-Test wiesen die Schichtsysteme eine verbesserte Abriebfestigkeit im Vergleich zu dem heute auf PC eingesetzten Standardlack AS4700 auf. Bei der beschleunigten Bewitterung konnte mit dem kombinierten Schichtsystem ein effizienterer UV-Schutz hinsichtlich der Vergilbung des PC-Substrates gegenüber dem Lack AS4700 erzielt werden. Lediglich das Auftreten von Schichtdefekten in Form von Pinholes und den damit verbundenen Schadensbildern bei der Bewitterungsprüfung bedürfen einer weiteren Optimierung. Dies kann zum Beispiel durch eine verbesserte Reinigung der Substrate und der Verringerung des Partikeleinbaus während der Beschichtung realisiert werden.

Kapitel 9

Untersuchungen zur Aufskalierung des Verfahrens auf industrielle Größen

Die Aufskalierung von Plasmaprozessen auf großflächige Substratgrößen stellt in der Industrie eine große Herausforderung dar. Prozesse, die bei kleinen Maßstäben noch sehr gut funktionieren, gestalten sich auf großen Flächen oft äußerst schwierig oder sind sogar, oft aufgrund der technischen Grenzen einer Plasmaquelle, nicht durchführbar. Die Duo-Plasmaline hat jedoch aufgrund ihrer guten Skalierbarkeit ein sehr großes Potential, auch auf größeren, in der Industrie üblichen Beschichtungsflächen von mehreren m^2 , eingesetzt zu werden. Eine Beschichtungsanlage mit einer industrierelevanten Beschichtungsfläche von $55\text{ cm} \times 55\text{ cm}$, welche die Duo-Plasmaline als Plasmaquelle einsetzt, wurde bereits für die Abscheidung von Passivierungsschichten aus Siliziumnitrid auf Solarzellen realisiert [119].

In diesem Kapitel werden erste Versuche zur Aufskalierung des Hochrate-Mikrowellenplasmaverfahrens auf industrierelevante Maßstäbe vorgestellt. Dazu wurde in Zusammenarbeit mit der Firma *Reuter Technologie GmbH* eine Durchlaufanlage zur Beschichtung von Substratflächen von $0,5\text{ m}^2$ konzipiert und aufgebaut. Die Untersuchungen beschränken sich hierbei auf die Abscheidung der SiO_x -Schichten, welche vorher auf kleiner Fläche untersucht wurden (siehe Kapitel 6).

Im Folgenden wird das Anlagenkonzept erläutert, die Ergebnisse bezüglich Abscheideraten und Schichteigenschaften dargestellt sowie mit den Ergebnissen aus dem Plasmodul verglichen.

9.1 Entwurf und Umsetzung des Anlagenkonzepts

Für großflächige Beschichtungen auf industrieüblichen Substratgrößen von sechs oder mehr Quadratmetern ist eine gute Schichthomogenität notwendig, da es sonst zu großen Schwankungen in der Dicke und den Schichteigenschaften kommen kann. Entscheidend für das Erreichen einer hohen Homogenität ist dabei das Gasmanagement, da die Verteilung der Gasströmungen direkt das Schichtwachstum beeinflusst. Eine stationäre Beschichtung mit einer Gasabsaugung hinter dem Substrat, wie es im Plasmodul auf kleiner Fläche realisiert wurde (siehe Kapitel 4), oder auch seitliche Absaugungen sind auf großen Flächen nicht mehr sinnvoll, da die Gase einen langen Weg über die Substratfläche nehmen müssen. Dadurch entstehen automatisch Schichtdickeninhomogenitäten und durch das Abreagieren von reaktiven Spezies können sich im Gasvolumen größere Konglomerate bilden, die sich dann als Pulver oder Partikel auf dem Substrat und in der Beschichtung niederschlagen.

Bei der Entwicklung des Anlagenkonzepts wurde deshalb eine Lösung mit einer gleichseitigen Gaszuführung und Absaugung bevorzugt, bei dem die Prozessgase gerichtet auf das Substrat zugeführt und anschließend nach hinten wieder abgesaugt werden. Die Gase sollten dabei nicht flächig, sondern in einer linearen Anordnung homogen über die zu beschichtende Substratbreite verteilt werden. Die Beschichtung wird dann nicht mehr statisch durchgeführt, sondern in einem dynamischen Durchlaufbetrieb, bei dem das Substrat der Länge nach kontinuierlich durch die Beschichtungszone fährt und dadurch großflächig beschichtet wird.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Positionierung der Substrate. Bei liegenden Substraten und einer Beschichtung von oben können Partikel und Staub auf die Oberfläche fallen und die Schichtqualität verschlechtern. Bei einer Kopfüberbeschichtung wie im Plasmodul biegen sich die großen Substrate durch. Deshalb wurde eine Vertikalanordnung der Substrate gewählt, bei der die Beschichtung von der Seite stattfindet.

Eine schematische Darstellung des Anlagenentwurfs und ein Foto des kompletten Aufbaus sind in den Abbildungen 9.1 und 9.2 dargestellt. Die Anlage besteht aus zwei Seitenkammern zum Be- und Entladen der Substrate sowie einer sich dazwischen befindlichen Beschichtungskammer. Der Aufbau ist symmetrisch und modular gestaltet, sodass prinzipiell weitere Kammern, zum Beispiel Beschichtungsmodule an der Rückseite oder an die Seitenkammern, angebaut werden können.

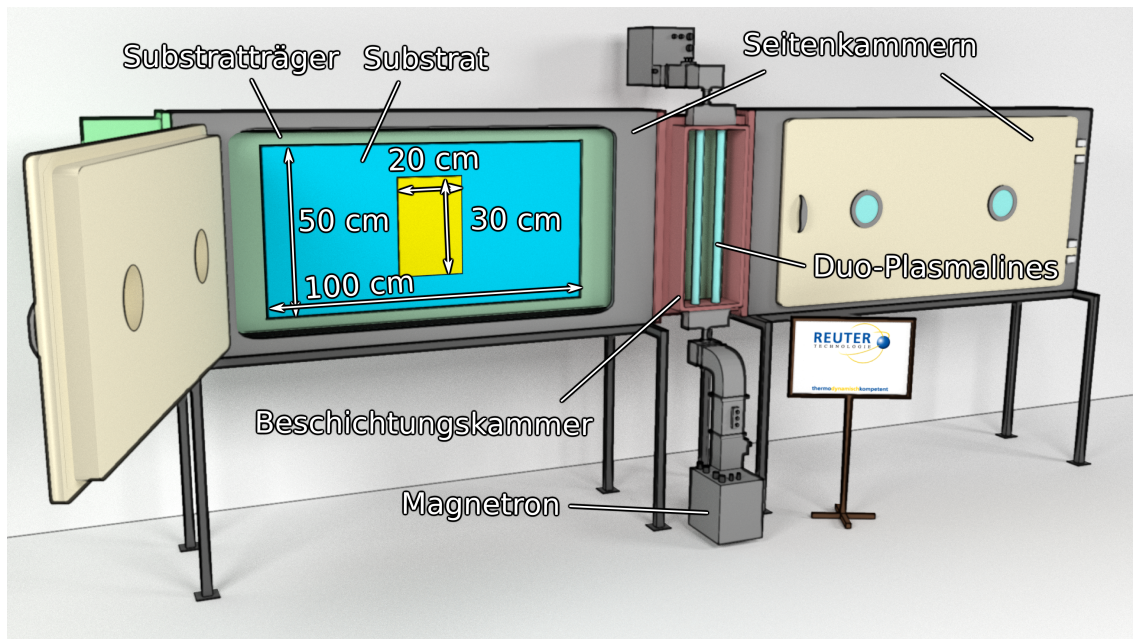


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der auf eine Beschichtungsbreite von 0,5 m aufskalierten, dynamischen Beschichtungsanlage. Zu sehen sind die zwei Seitenkammern links und rechts sowie die Beschichtungskammer in der Mitte mit einem Array aus zwei Duo-Plasmalines, die von zwei Magnetrons betrieben werden. Die Substrate der Größe 50 cm × 100 cm und 20 cm × 30 cm werden auf einem fahrbaren Substratträger ($v_{max} = 2,5$ m/s) montiert.

Die Substrate werden vertikal in einen beweglichen Substratträger eingebaut und können so durch die Beschichtungskammer gefahren werden. Der Substratträger besitzt an der Oberseite Langlöcher zur Befestigung der PC-Platten, an der Unterseite werden sie mit einer Leiste fixiert. Die Substrate haben nach links und rechts sowie nach unten Platz zum Ausdehnen, wodurch die Verbiegung aufgrund der thermischen Ausdehnung während der Beschichtung vermieden wird. Der Substratträger besitzt zwei Schienen an der Ober- und Unterseite, über die der Antrieb und die Führung erfolgen. Mittels zweier Reibrollen an der Oberseite kann der Substratträger mit einer Geschwindigkeit von bis zu 2,5 m/min verfahren werden. Ein System aus Führungsrollen oben und unten hält den Substratträger beim Durchfahren durch die Anlage in der Spur. Die Führungs- und Antriebsrollen befinden sich alleamt in den Seitenkammern, womit die Beschichtungskammer frei ist von mechanisch beweglichen Teilen, um deren Beschichtung zu vermeiden.

Es können PC-Platten mit einer Größe von 100 cm × 55 cm × 1,2 cm eingebaut

werden, wobei die beschichtbare Substratfläche aufgrund der Abdeckung durch die Haltevorrichtung auf $100\text{ cm} \times 50\text{ cm}$ begrenzt ist. Links und rechts von den PC-Platten befinden sich Seitenplatten aus Aluminium gleicher Dicke, die bündig mit den Substraten abschließen. Dadurch werden Schichtinhomogenitäten aufgrund von Gasströmungsänderungen an den Enden der PC-Platten vermieden. Bei der durchgehenden industriellen Fertigung können diese Aluminiumplatten durch nachfolgende Substrate ersetzt werden.

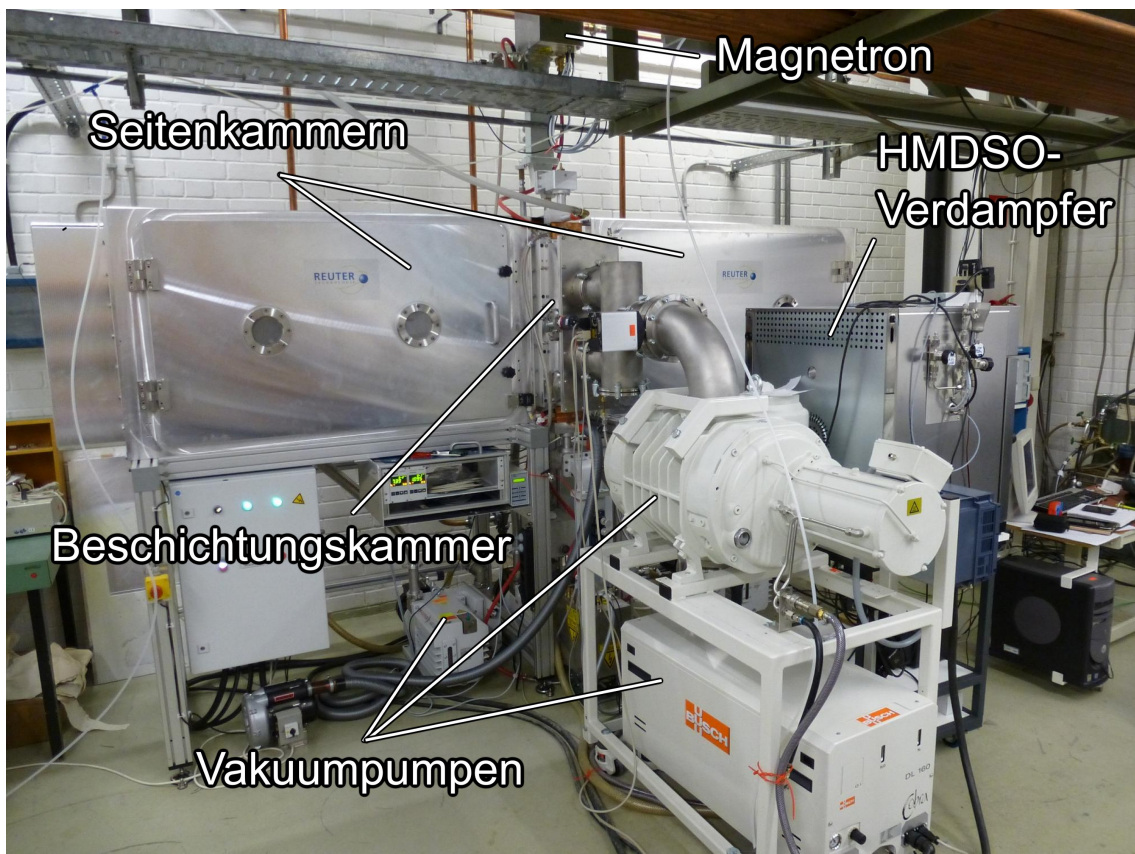


Abbildung 9.2: Foto des kompletten Aufbaus der Beschichtungsanlage. Zu sehen sind die beiden Seitenkammern links und rechts, die Beschichtungskammer in der Mitte, die Magnetron, die Vakuumpumpen und der HMDSO-Verdampfer.

Der Substratträger besitzt außerdem einen Einbaurahmen für den Einsatz von PC-Substraten der Größe $20\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ und Plattendicken von 4 mm bis 8 mm . Wegen der besseren Handhabung wurden die grundlegenden Versuche in dieser Arbeit auf den kleineren Flächen von $20\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ durchgeführt. Die Schichtabscheidung erfolgte jedoch stets über die komplette Beschichtungsbreite hinweg, sodass sich die

auf den kleinen Flächen gewonnenen Ergebnisse, z.B. bezüglich den Abscheideraten oder der chemischen Zusammensetzung, auch auf eine Fläche von $0,5\text{ m}^2$ übertragen lassen.

Der Aufbau der Beschichtungskammer ist schematisch in Abb. 9.3 dargestellt. Sie ist mit einem Array aus zwei Duo-Plasmalines mit einer Länge von jeweils 55 cm ausgestattet. Die Plasmaquelle wird von zwei Magnetrons mit einer Leistung von jeweils 6 kW im cw- und Pulsmodus betrieben. Die Leistungsdichte pro Meter Plasmaline und 1 kW Mikrowellenleistung beträgt $0,91\text{ kW/m}$ und entspricht damit der Leistungsdichte im Plasmodul ($0,89\text{ kW/m}$). Der Abstand der Plasmaquelle zum Substrat beträgt standardmäßig 10 cm und kann durch Entfernen von Zwischenringen auf 7 cm verringert werden.

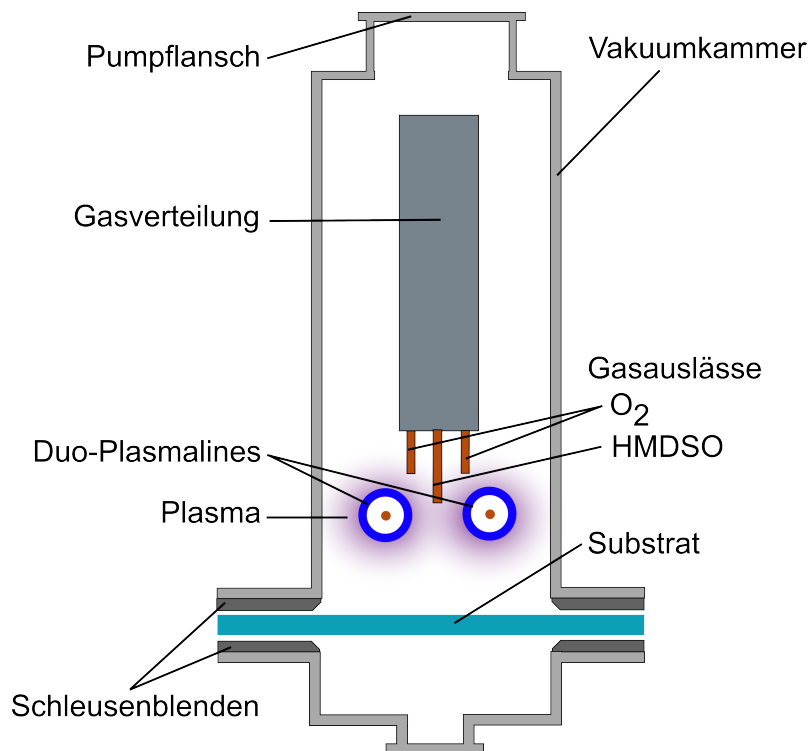


Abbildung 9.3: Schematische Darstellung des Beschichtungsmoduls im Querschnitt mit der Gasverteilung, den Gasauslässen für O₂ und HMDSO, den beiden Duo-Plasmalines, der Position des Substrates und den Pumpanschlüssen. Bei der Beschichtung strömen die Gase mittig zwischen den Duo-Plasmalines hindurch in Richtung Substrat und anschließend an den Seiten zurück zur Vakuumpumpe.

Die Gaszuführungen für HMDSO und O₂ sind in einem kompakten Gasverteilerblock integriert (siehe Abb. 9.4). Die Gasleitungen sind dabei fraktal aufgebaut, um

eine homogene Gasverteilung an den Auslässen zu gewährleisten. Die Gaszuführung für HMDSO befindet sich mittig im Verteilerblock und hat 16 Gasauslässe, die zwischen den beiden Duo-Plasmalines enden. Die insgesamt 32 Gasauslässe für den Sauerstoff befinden sich links und rechts neben den HMDSO-Auslässen und enden wenige Zentimeter vor den Duo-Plasmalines. Dadurch strömt das O_2 durch ein größeres Plasmavolumen und es entstehen mehr reaktive Sauerstoffspezies, die mit dem HMDSO reagieren können.

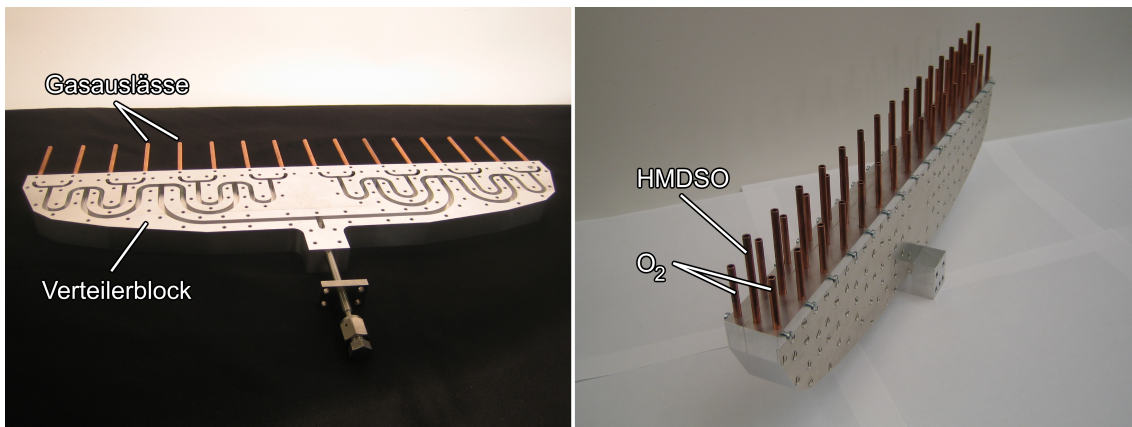


Abbildung 9.4: Links: Fraktaler Aufbau der Gasverteilung für eine homogene Gasströmung. Rechts: Die 16 Gasauslässe für HMDSO in der Mitte und die insgesamt 32 Auslässe für O_2 links und rechts davon.

Die Gasströmung ist senkrecht auf das Substrat gerichtet. Die umgesetzten Gase werden anschließend seitlich nach hinten wieder zurückgeführt, wo sie von der Vakuumpumpe abgesaugt werden. Die Gasführung unterscheidet sich somit von der des Plasmoduls, wo die Gase gerichtet von unten nach oben strömen. Eine weitere Vakuumpumpe hinter dem Substrat verhindert eine Gasansammlung auf der Rückseite. Damit möglichst wenig Prozessgase von der Beschichtungskammer in die Seitenkammern strömen, wird mit Schleusenblenden der Spalt zum Substrat auf 1 mm begrenzt. Aufgrund der hohen mittleren freien Weglänge der Gasteilchen im Niederdruck von einigen Zentimetern wirkt der kleine Spalt wie eine Vakuumdichtung.

Die Peripherie (siehe Abb. 9.2) ist analog zu der des Plasmoduls ausgelegt. Als Präkursorquelle dient der bereits beim Plasmodul eingesetzte HMDSO-Verdampfer mit einem maximalen Gasfluss von 2,3 slm bzw. 1 kg/h Flüssigkeitsmenge. Sauerstoff steht mit einem Fluss von bis zu 25 slm zur Verfügung. Die Gasflüsse werden über

Massenflussregler gesteuert. Die Seitenkammern werden rückseitig mit Drehschieberpumpen evakuiert, ebenso die Rückseite des Beschichtungsmoduls. Vorderseitig werden die Prozessgase über einem Pumpsystem, bestehend aus einer Schraubenvorpumpe und einer Wälzkolbenpumpe mit einer Saugleistung von $2000 \text{ m}^3/\text{h}$, abgepumpt. Da die Gasflüsse und die Pumpleistung die gleichen sind wie im Plasmodul, arbeitet die aufskalierte Beschichtungsanlage auch im selben Druckbereich.

Insgesamt stimmen die meisten technologischen Parameter der aufskalierten Anlage, wie die Leistungsdichte, die Gasflüsse oder die Partialdrücke mit denen im Plasmodul überein. Allerdings handelt es sich hierbei um einen dynamischen Abscheideprozess und sowohl die Geometrie als auch die Gasführung sind deutlich unterschiedlich. Deswegen muss das Konzept genau untersucht und gegebenenfalls hinsichtlich der Schichteigenschaften optimiert werden.

9.2 Bestimmung der Abscheideraten

Die Abscheideraten wurden durch Schichtdickenmessung mittels Tastschnittverfahren auf den Substratgrößen von $20 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ bestimmt. Da es sich hierbei um einen dynamischen Abscheideprozess handelt, wird die dynamische Abscheiderate $R_{\text{dyn.}} = d \cdot v$ in $\mu\text{m m}/\text{min}$ angegeben, wobei d die Schichtdicke und v die Fahrgeschwindigkeit des Substrates sind. Die Angabe der dynamischen Abscheiderate bezieht sich dabei immer auf die gegebene Beschichtungsbreite einer bestimmten Anlage. Für eine weitere Aufskalierung auf größere Längen ist eine entsprechend höhere Gasmenge und elektrische Leistung nötig, um die gleichen dynamischen Abscheideraten zu erreichen.

In Abb. 9.5 sind die dynamischen Abscheideraten bei verschiedenen Mischungsverhältnissen O_2/HMDSO und Variation des HMDSO-Flusses dargestellt. Analog zu den Versuchen auf kleiner Fläche im Plasmodul wurde die Mikrowellenleistung auf $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$ eingestellt. Die Abscheideraten hängen wie auch im Plasmodul von der zugeführten Präkursormenge und dem Mischungsverhältnis ab. Bei höheren Mischungsverhältnissen kann auch hier mehr HMDSO umgesetzt werden, was zu einer höheren Beschichtungsrate führt. Es können dabei hohe dynamische Abscheideraten von bis zu $R_{\text{dyn.}} = 3 \mu\text{m m}/\text{min}$ erreicht werden. Die erzielten Raten liegen damit deutlich höher als die heute üblicherweise für die großflächige Beschichtung von Glas eingesetzten Sputterverfahren ($R_{\text{dyn.}} = 50 \text{ nm m}/\text{min}$ [120]).

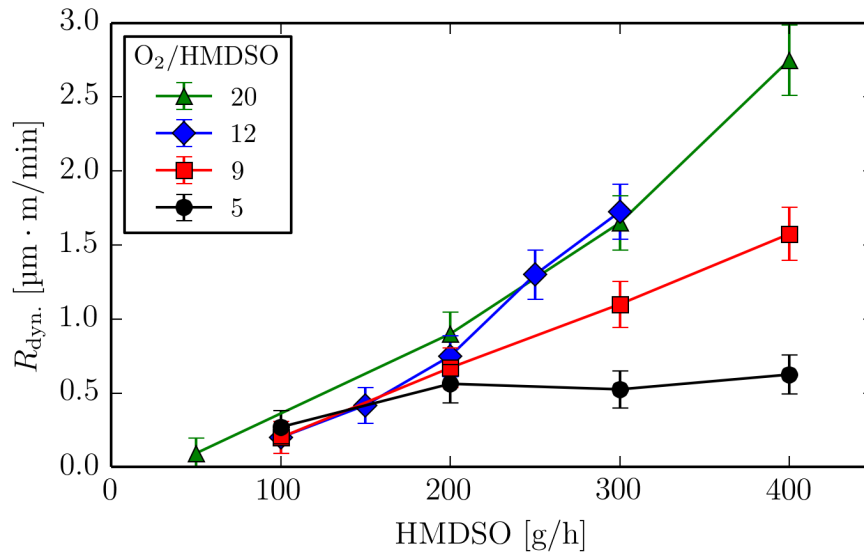


Abbildung 9.5: Dynamische Abscheideraten bei $P = 2 \times 3 \text{ kW}$ cw, verschiedenen Mischungsverhältnissen O_2/HMDSO und Variation des HMDSO-Flusses.

Nauenburg und Dreher erzielten mit einem stationären Mikrowellenplasmaverfahren, das als Plasmaquelle ebenfalls die Duo-Plasmaline verwendet, Beschichtungs-raten von bis zu $10 \mu\text{m}/\text{min}$ [121]. Allerdings waren die Beschichtungen aufgrund des stationären Betriebs inhomogen, sodass an manchen Stellen Abscheideraten von nur $2 \mu\text{m}/\text{min}$ erreicht wurden. Eine gute Homogenität ist jedoch wichtig für die Beschichtung großflächiger Substrate, da es sonst zu störenden Interferenzeffekten und ungleichmäßigen Schichteigenschaften kommen kann. Dies spielt vor allem dann eine Rolle, wenn das Verfahren auf Substratflächen von 6 m^2 bis 9 m^2 , wie sie in der Architektur üblich sind, aufskaliert werden muss.

Die Abscheideraten wurden auch bei stationärer Beschichtung untersucht. Dazu wurde der Substratträger mit dem Substrat in die Mitte des Beschichtungsmoduls gefahren und die Beschichtung durchgeführt. In Abb. 9.6 ist das Profil der stationären Abscheideraten in Fahrtrichtung für zwei Mischungsverhältnisse aufgetragen. Die Profile entsprechen Gaußkurven mit einem Maximum in der Mitte der Beschichtungszone und einem Abfall nach außen. Die Ratenprofile spiegeln dabei den Teilchentransport der schichtbildenden Spezies und damit die Gasverteilung auf das Substrat wieder. Während in der Mitte ein hoher Teilchenfluss und eine hohe Umsetzung vorliegen, kommt es an den Rändern der Beschichtungszone zu einer Verarmung an schichtbildenden Spezies und zu einem Absinken der Rate.

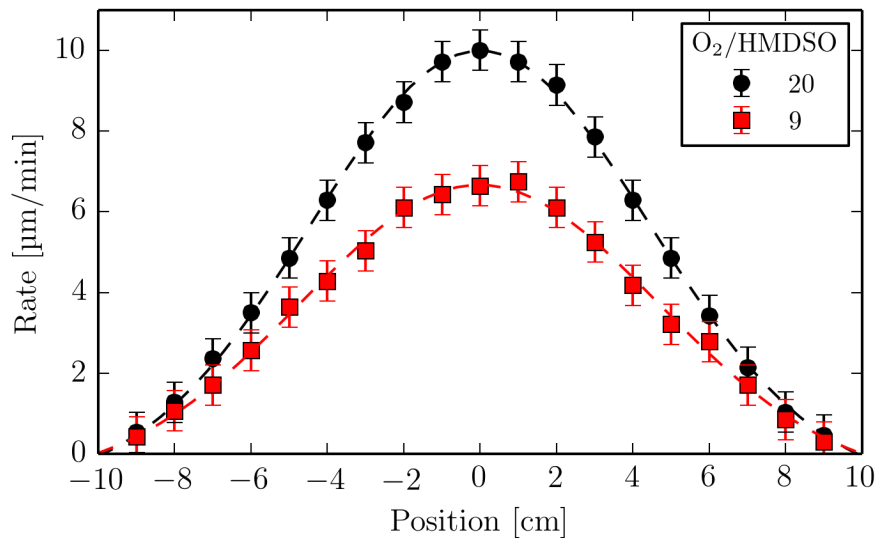


Abbildung 9.6: Profil der stationären Abscheiderate in der Beschichtungszone bei stillstehendem Substrat, HMDSO = 200 g/h, $P = 2 \times 3$ kW cw und zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen.

Ein Vergleich der Raten mit denen aus dem Plasmodul (siehe Abb. 6.1) bei den gleichen Beschichtungsparametern zeigt, dass die Maximalwerte in der aufskalierten Anlage (6,75 µm/min bzw. 10 µm/min) geringer sind als diejenigen aus dem Plasmodul (10 µm/min bzw. 20 µm/min). Eine Auswertung des abgeschiedenen Schichtvolumens durch Integration der Kurven und Berücksichtigung der Beschichtungsbreite von 50 cm liefert jedoch vergleichbare Werte für die aufskalierte Anlage und das Plasmodul. Es ergeben sich dann Volumenabscheideraten von $0,5 \cdot 10^{-4}$ cm³/min bzw. $0,35 \cdot 10^{-4}$ cm³/min in der aufskalierten Anlage und $0,6 \cdot 10^{-4}$ cm³/min bzw. $0,3 \cdot 10^{-4}$ cm³/min im Plasmodul unter Einberechnung der gesamten beschichtbaren Fläche von 17,5 cm × 17,5 cm. Die Abscheideraten des Gesamtschichtmaterials in den beiden Anlagen sind somit sehr gut vergleichbar.

In Abb. 9.7 ist die Schichtdickenverteilung von dynamisch beschichteten Substraten der Größe 20 cm × 30 cm in Fahrtrichtung und quer dazu dargestellt. Die Homogenität der Schichtdicke in Fahrtrichtung ist mit $\Delta d < \pm 5\%$ sehr gut. Beim Durchfahren durch den Beschichtungsbereich wird das Abscheideprofil aus Abb. 9.6 gleichmäßig auf das Substrat übertragen. In der Querrichtung treten etwas größere Variationen auf, wahrscheinlich aufgrund einer nicht ganz homogenen Gasverteilung über die Beschichtungsbreite hinweg. Die Homogenität liegt aber trotzdem bei guten

Werten von $\Delta d < \pm 7.9\%$. Zwar wurde die Schichtdickenhomogenität auf einer kleinen Beschichtungsfläche von $20\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ gemessen, allerdings war die Beschichtung nicht auf diese Fläche beschränkt, so dass die Ergebnisse auch auf eine große Fläche von $0,5\text{ m}^2$ übertragen werden können. In Abb. 9.8 ist dazu eine beschichtete $1\text{ m} \times 0,55\text{ m}$ große PC-Platte mit einer sehr guten Homogenität dargestellt. Am oberen und unteren Rand sind Abschattungseffekte aufgrund der Befestigungsleisten zu erkennen. Diese Bereiche können jedoch nachträglich abgetrennt werden.

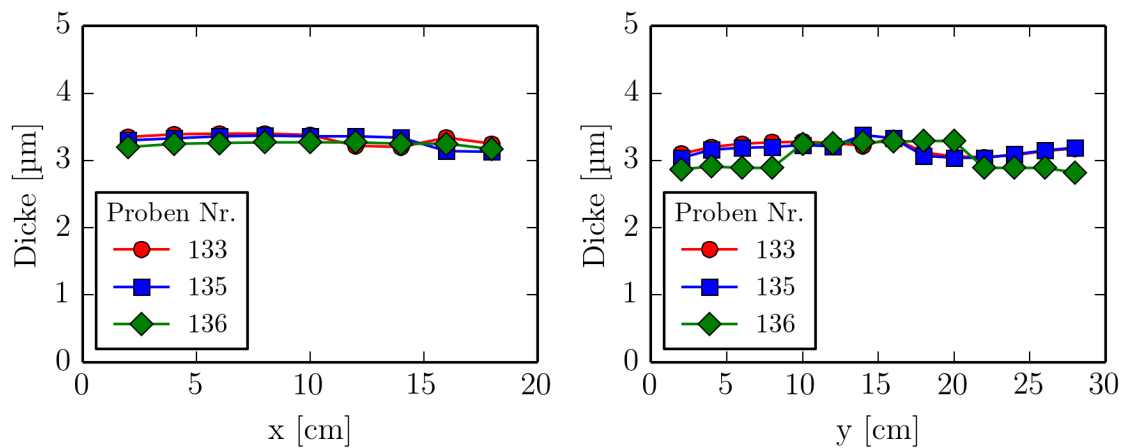


Abbildung 9.7: Schichtdickenverteilung in Fahrtrichtung (links) und quer dazu (rechts) auf $20 \times 30\text{ cm}^2$.

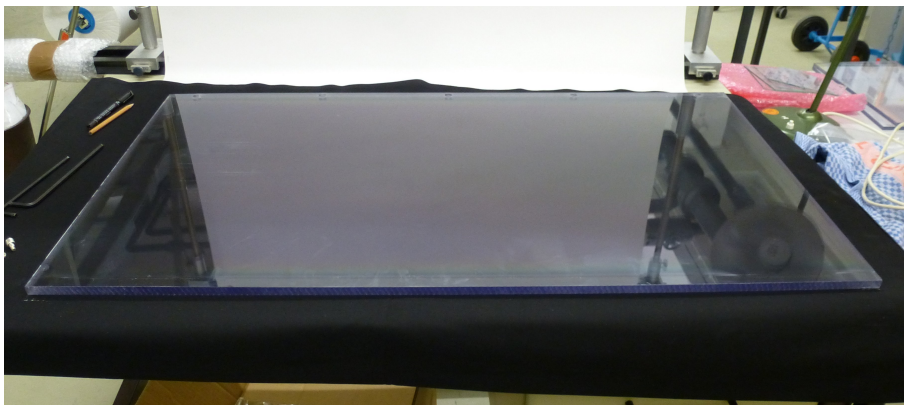


Abbildung 9.8: Foto einer beschichteten $1\text{ m} \times 0,55\text{ m}$ großen PC-Platte mit einer guten Schichtdickenhomogenität.

9.3 Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Schichteigenschaften

Zwar ist die Auslegung der Peripherie der aufskalierten Anlage vergleichbar mit der des Plasmoduls, allerdings unterscheiden sich die Geometrie und vor allem die Gasführung der beiden Anlagen deutlich. Dadurch können sich die Eigenschaften der aus den beiden Anlagen abgeschiedenen Schichten unterscheiden.

In diesem Abschnitt werden zunächst die mittels FTIR untersuchte chemische Zusammensetzung der Beschichtungen dargestellt und diskutiert. Anschließend werden erste Ergebnisse bezüglich Transparenz, Trübung, Abriebfestigkeit und Haftung der Beschichtungen vorgestellt.

9.3.1 Chemische Zusammensetzung

In Abb. 9.9 sind zum Vergleich die mit FTIR bestimmten Intensitätsverhältnisse $\text{Si}(\text{CH}_3)/\text{Si-O-Si}$ von Beschichtungen aus dem Plasmodul und dynamisch abgeschiedenen Schichten aus der aufskalierten Beschichtungsanlage über das Mischungsverhältnis O_2/HMDSO dargestellt. Die Beschichtungsparameter waren in beiden Fällen $\text{HMDSO} = 200 \text{ g/h}$ und $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$.

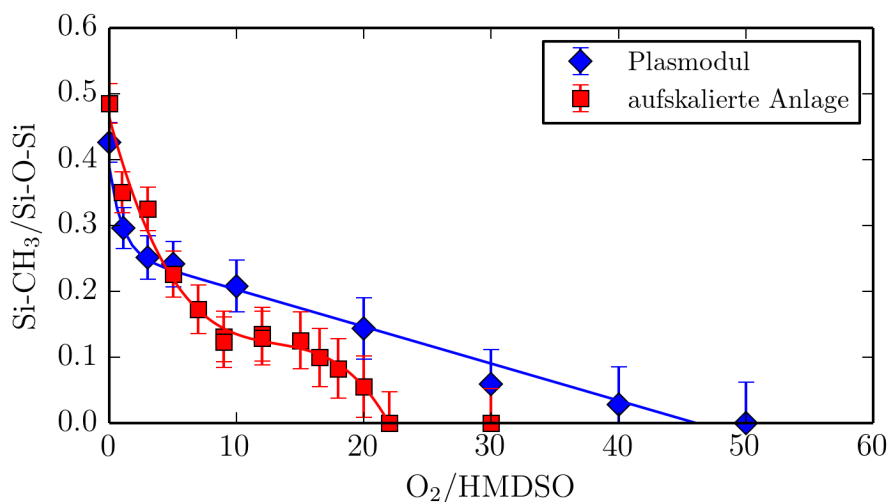


Abbildung 9.9: Vergleich der Verhältnisse $\text{Si}(\text{CH}_3)/\text{Si-O-Si}$ aus den FTIR-Messungen von Schichten aus dem Plasmodul und von dynamisch abgeschiedenen Schichten aus der aufskalierten Anlage. Weitere Beschichtungsparameter waren $\text{HMDSO} = 200 \text{ g/h}$ und $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$.

Das Verhältnis $\text{Si}(\text{CH}_3)/\text{Si-O-Si}$ der Beschichtungen aus der aufskalierten Anlage liegt für geringe Mischungsverhältnisse $\text{O}_2/\text{HMDSO} < 5$ etwas höher als im Plasmodul, was daran liegt, dass für geringe O_2 -Flüsse ein größerer Sauerstoffanteil nach hinten in Richtung der Vakuumpumpe abgesaugt wird und weniger nach vorne in die Reaktionszone strömt. Mit steigendem O_2 -Fluss erreicht immer mehr O_2 die Reaktionszone und das $\text{Si}(\text{CH}_3)/\text{Si-O-Si}$ -Verhältnis sinkt ab. Für Mischungsverhältnisse $\text{O}_2/\text{HMDSO} < 5$ ist der Kohlenstoffanteil der Schichten aus der aufskalierten Anlage geringer als im Plasmodul, was für eine bessere Ausnutzung des O_2 in der aufskalierten Anlage spricht.

Zur Untersuchung des chemischen Profils längs der Beschichtungszone wurden stationäre Abscheidungen durchgeführt, bei denen das Substrat in die Mitte des Beschichtungsmoduls gefahren wurde. Mittels FTIR wurden die Schichten an verschiedenen Stellen auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. In Abb. 9.10 sind die IR-Spektren vom Rand und von der Mitte der Beschichtungszone bei Abscheideparametern von $\text{HMDSO} = 200 \text{ g/h}$, $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 9$ und $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$ dargestellt.

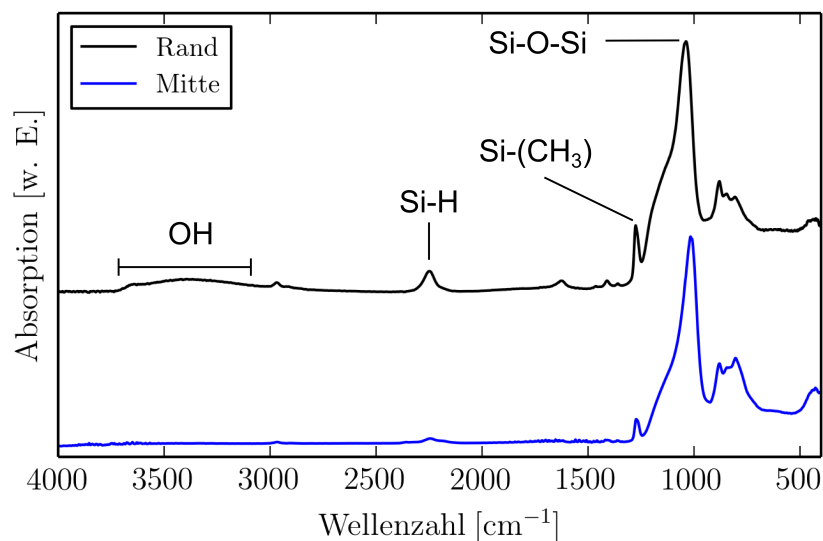


Abbildung 9.10: FTIR-Spektren einer stationär abgeschiedenen Schicht mit $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 9$ und $P = 2 \times 3 \text{ kW cw}$ am Rand und in der Mitte der Beschichtungszone. Die Beschichtung am Rand enthält wesentlich mehr organische Gruppen sowie SiH- und OH-Verbindungen.

Es ist zu erkennen, dass die Schicht am Rand wesentlich höhere Anteile an Si(CH₃)- und SiH-Verbindungen enthält. Zwischen 3000 und 3650 cm⁻¹ ist außerdem eine breite Bande zu sehen, die von OH-Verbindungen herrührt [83]. Diese Gruppen führen zu einer Unterbrechung des Si–O–Si-Netzwerkes und deuten auf eine schlechtere Vernetzung der Schichten hin. Die Umsetzung des HMDSO ist somit am Rand der Beschichtungszone geringer als in der Mitte. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich an der Ausbildung einer inaktiven Zone in den Randbereichen, wo es aufgrund der umkehrenden Gasströmung zu einer Verarmung an reaktiven Spezies kommt. Dies deckt sich auch mit der geringeren Abscheiderate in den Randbereichen (siehe Abb. 9.6).

Die Profile der Schichtdicke d und des Verhältnisses Si(CH₃)/Si-O-Si zweier stationär beschichteter Proben über die Position in der Beschichtungszone sind in Abb. 9.11 dargestellt. Die Abscheidung erfolgte mit HMDSO = 200 g/h, $P = 2 \times 3$ kW cw und O₂/HMDSO = 9 bzw. 20.

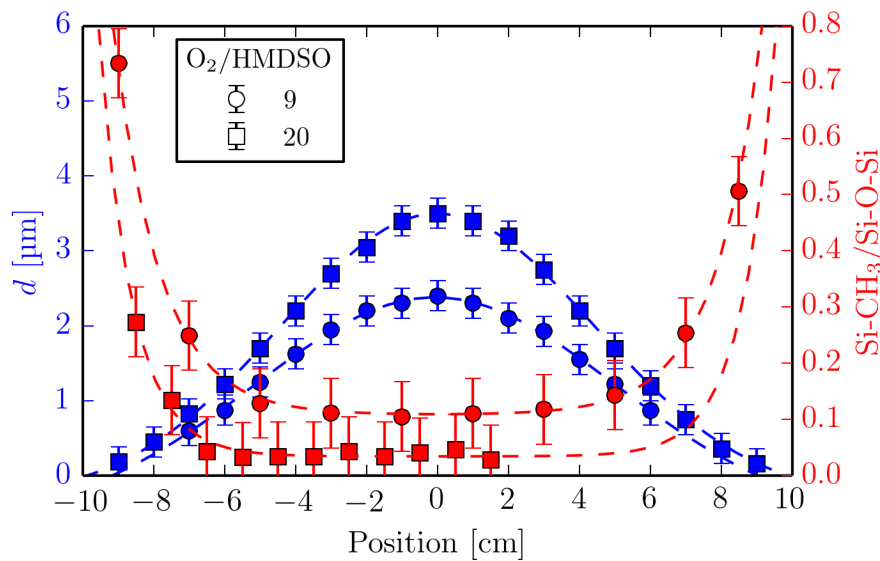


Abbildung 9.11: Profile der Schichtdicke d und des Verhältnisses Si(CH₃)/Si-O-Si über die Beschichtungszone bei stationärer Beschichtung und HMDSO = 200 g/h, O₂/HMDSO = 9 und $P = 2 \times 3$ kW cw.

Die Schichtdickenverteilungen entsprechen wieder Gaußprofilen mit dem Maximum in der Mitte der Beschichtungszone. Während die Si(CH₃)/Si-O-Si-Verhältnisse in der Mitte über einen Bereich von 12 cm konstant bleiben, steigen sie an den Rändern steil an. Für ein mittleres Mischungsverhältnis von O₂/HMDSO = 9 befin-

det sich das Si(CH₃)/Si-O-Si-Verhältnis in der Mitte auf etwa dem selben Niveau wie im Plasmodul bei gleichen Beschichtungsparametern. Am Rand liegt allerdings eine sehr kohlenstoffreiche Schicht vor, was für eine schlechtere Umsetzung des HMDSO spricht. Bei der dynamischen Beschichtung ist der Randbereich jedoch das erste, womit eine durchfahrende PC-Platte in Kontakt kommt, sodass zuerst eine schwach gebundene Schicht aufwächst, die zu einer verminderten Haftung der Beschichtung führt.

Im Fall O₂/HMDSO = 20 liegt in der Mitte der Beschichtungszone eine quarzartige Schicht mit einem geringen Kohlenstoffanteil vor. Am Rand steigt der Kohlenstoffanteil wieder an, allerdings auf ein niedrigeres Niveau als bei O₂/HMDSO = 9. Die Haftung der Schicht ist diesem Fall besser, es kommt jedoch aufgrund des hohen quarzartigen Anteils im mittleren Bereich zur Bildung von Mikrorissen.

Es wurden daher Versuche zur Begrenzung der Beschichtungszone auf den mittleren Bereich durchgeführt, um die Abscheidung von schwach gebundenen Schichten an den Randbereichen zu vermeiden. Dazu wurden die vorderen Schleusenblenden (siehe Abb. 9.3) um bis zu 4 cm nach innen in den Beschichtungsbereich geschoben. Eine Verbesserung der Haftung und der Schichteigenschaften konnte damit allerdings noch nicht erreicht werden. Die Ursache liegt wahrscheinlich an der relativ großen Dicke der Schleusenblenden von 2 cm, sodass sich an deren Rändern ebenfalls inaktive Zonen ausbilden und zu einer verminderten Umsetzung führen können.

Für chemisch homogene Beschichtungen ist also eine gleichmäßige Gasverteilung und Umsetzung über die gesamte Beschichtungszone von großer Bedeutung. Zur weiteren Optimierung der Gasverteilung sind eine verbesserte Gaszuführung, die Anpassung der Abstände von Gasauslässen, Duo-Plasmalines und des Substrates zueinander sowie der Einsatz von Leitblechen denkbar. Da die Untersuchung der verschiedenen baulichen Konfigurationen hinsichtlich der Verbesserung der Schichteigenschaften sehr arbeits- und zeitintensiv ist, muss die Optimierung unterstützend durch Computersimulationen der Gasströmungsverteilung erfolgen, was jedoch Gegenstand zukünftiger Arbeiten ist.

9.3.2 Optische und mechanische Eigenschaften

In Tabelle 9.1 sind erste Testergebnisse einiger untersuchten Proben bezüglich der Transmission T , der Trübung H , der Streulichtänderung ΔH nach 1000 Zyklen Taber-Test sowie der Haftungsprüfung mittels Klebebandabriss am Gitterschnitt

vor und nach einer Stunde Kochtest aufgelistet. Die Beschichtungen wurden dabei einmal auf 6 mm dickem GP Clear 099 (Probe 82) und auf 8 mm dicken PC-Platten (Proben 133 bis 136) abgeschlossen.

Tabelle 9.1: Testergebnisse auf 20 cm \times 30 cm PC GPClear 099 mit 6 mm und 8 mm Dicke bezüglich Transmission T , Trübung H , der Streulichtänderung ΔH nach 1000 Zyklen Taber-Test sowie der Haftungsprüfung mittels Klebebandabriss am Gitterschnitt vor und nach einer Stunde Kochtest.

Nr.	d [μm]	T [%]	H [%]	ΔH [%]	Klebebandabriss	Kochtest 1 h
82	4,7	89	0,58	6,21	GT 0	GT 5
133	3,2	87,6	0,99	11,41	GT 0	GT 5
135	3,2	87,6	0,81	9,39	GT 0	GT 5
136	3,2	87,8	0,57	10,43	GT 0	GT 5

Die Transmission lag bei hohen Werten zwischen 88,6 % und 89 % auf 6 mm dickem PC und bei 87,7 % auf 8 mm dicken Substraten. Die Trübung der Proben lag in allen Fällen bei guten Werten von $H < 1\%$, womit die abgeschiedenen Schichten eine hohe Transparenz und Klarheit besaßen. Es sei angemerkt, dass die PC-Substrate feine Mikrokratzer auf der unbeschichteten Rückseite aufwiesen, die zu erhöhten Messwerten bei der Streulichtmessung führten.

Wie bereits in Abschnitt 9.3.1 beschrieben, führt das Aufwachsen der sehr kohlenstoffhaltigen Schicht am Rand der Beschichtungszone zu einer verminderten Haftung beim Klebebandabzug am Gitterschnitt. Erst bei hohen Mischungsverhältnissen $\text{O}_2/\text{HMDSO} \geq 20$ konnten Schichten mit einer guten Haftung erzeugt werden. Da diese allerdings zu Rissbildung neigen und eine geringe Kratzfestigkeit besitzen, wurden sie nur als haftvermittelnde Grundsicht in einem Stapelschichtaufbau eingesetzt. Die Beschichtungen wurden dabei in mehreren Durchläufen durchgeführt, wobei die oberste Schicht mit einem mittleren Mischungsverhältnis von $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 9$ abgeschlossen wurde und die Kratzschutzfunktion bereitstellen sollte. Die Haftung des Schichtsystems war beim Klebebandabzug am Gitterschnitt mit einem Wert von GT 0 gut, allerdings delaminierten die Schichten bereits nach einer Stunde Kochtest. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der thermischen Ausdehnung der Schichten und des Substrats während dem Kochtest, bei dem es zur Rissbildung in den quarzartigen Grundsichten und damit zur Delamination kommen kann.

Die Abriebfestigkeit der Beschichtungen wurde mittels 1000 Zyklen Taber-Test

überprüft (siehe Abschnitt 5.5.2). Insgesamt konnten gute ΔH -Werte zwischen 6,21 % bis 11,41 % erzielt werden, die aber die hohe Abriebfestigkeit der im Plasmodul abgeschiedenen Kratzschutzschichten bisher noch nicht erreichten. Die Werte dieser ersten Versuche liegen aber bereits im Bereich der auf PC standardmäßig eingesetzten Lackierungen ($\Delta H = 8\%$ bis $9,8\%$ [14]).

Die Ursache für die verminderte Abriebfestigkeit in der aufskalierten Beschichtungsanlage liegt wahrscheinlich in der geringen Schichthaftung und der chemischen Inhomogenität bei der Schichtabscheidung. Durch eine Optimierung der Geometrie sowie der Gasverteilung sind auch hier bessere Ergebnisse zu erwarten.

9.4 Zusammenfassung zur Aufskalierung des Verfahrens

Die Aufskalierung des mikrowellenplasmaunterstützten Hochrateabscheideverfahrens von SiO_x -Schichten auf PC konnte erfolgreich auf einer Substratfläche von $0,5\text{ m}^2$ realisiert werden. Es handelt sich dabei um einen dynamischen Beschichtungsprozess im Durchlaufbetrieb. Der Auslegung der Anlage bezüglich Gasflussmengen, Mikrowellenleistungsdichte und Pumpleistung ist analog zu der des Plasmoduls. Da aber ein neues Konzept verfolgt wurde, unterscheiden sich die Geometrie und die Gasströmungsverteilung in der Beschichtungskammer.

Es konnten hohe dynamische Abscheideraten von bis zu $3\text{ }\mu\text{m m/min}$ erreicht werden. Die Beschichtungsraten des Gesamtschichtvolumens innerhalb der Beschichtungskammer sind dabei vergleichbar mit denen von stationär abgeschiedenen Schichten aus dem Plasmodul bei den gleichen Abscheideparametern. Die Beschichtungen wiesen insgesamt eine gute Homogenität, hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und eine geringe Lichtstreuung auf. Erste Ergebnisse aus dem Taber-Test zeigten, dass die Abriebfestigkeit der Schichten etwas geringer als von Schichten aus dem Plasmodul ist aber bereits im Bereich von heutigen Standardlackierungen liegt.

Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der dynamisch abgeschiedenen Schichten ähnelt denen aus dem Plasmodul über einen weiten Parameterbereich. Eine Analyse des chemischen Profils in der Beschichtungskammer bei stationärer Beschichtung zeigte jedoch einen deutlichen Unterschied in der Umsetzung entlang der Fahrtrichtung. Während die chemische Zusammensetzung in der Mitte der Beschich-

tungskammer dem erwarteten Wert entspricht, nimmt der Anteil an nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffgruppen an den Rändern deutlich zu. Als Folge dessen ergibt sich eine verminderte Schichthaftung und eine geringere Abriebbeständigkeit für die dynamisch abgeschiedenen Schichten.

Es sind somit Optimierungen bei der Gasführung notwendig, um chemisch homogene Beschichtungen zu erzielen und damit die Schichteigenschaften zu verbessern. Dies muss durch bauliche Maßnahmen und unterstützend durch eine Computersimulation der Gasströmungen erfolgen.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Hochrateabscheidungsverfahren von transparenten UV- und Kratzschuttschichten auf Polycarbonat (PC) mit Hilfe eines Mikrowellenplasmas untersucht. Die Motivation dabei war es, PC mit witterungsstabilen Beschichtungen auszustatten, um es für Außenanwendungen z.B. als Verschiebung in der Architektur anwendbar zu machen. Die mit dem Plasmaverfahren abgeschiedenen Schutzschichten sollten zudem eine Alternative zu den heute eingesetzten nasschemischen Lackierungen bieten.

10.1 Zusammenfassung

Die jeweiligen UV- und Kratzschutzfunktionen werden von ZnO- bzw. SiO_x-Schichten übernommen, welche aus einem Gasgemisch aus Sauerstoff und Diethylzink (DEZ) bzw. Hexamethyldisiloxan (HMDSO) mit Hilfe der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) abgeschieden wurden. Die grundlegenden Untersuchungen zur Schichtabscheidung wurden in einer modular aufgebauten Beschichtungskammer, dem Plasmodul, und auf einer Substratfläche von 10 cm × 15 cm durchgeführt. Als Plasmaquelle wurde ein Array aus vier Duo-Plasmalines eingesetzt, die mit Mikrowelle bei 2,45 GHz betrieben wird und aufgrund ihrer guten Skalierbarkeit ein hohes Potenzial für den industriellen Einsatz zur Beschichtung von Substraten mit mehreren m² Fläche besitzt. Durch die Verwendung eines Mikrowellenplasmas wird eine hohe Plasmadichte bereitgestellt, was eine effiziente Umsetzung der eingesetzten Gase gewährleistet. Die Dimensionierung der zur Verfügung stehenden Gasflüsse, der Mikrowellenleistung und der Pumpleistung wurden für die Errei-

chung einer möglichst hohen Abscheiderate ausgelegt. Die Abscheidung der SiO_x - und ZnO-Schichten wurde zunächst einzeln untersucht, bevor die beiden Schichttypen zu einem Mehrschichtsystem auf PC kombiniert wurden.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Abscheidung der SiO_x -Schichten sehr hohe Beschichtungsraten von bis zu $90 \mu\text{m}/\text{min}$ realisierbar sind. Die Rate hängt dabei vom HMDSO-Fluss, dem Mischungsverhältnis O_2/HMDSO und der Mikrowellenleistung ab. Die Schichten wiesen in der Regel eine hohe optische Transparenz und Klarheit auf. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Infrarotspektroskopie (FTIR) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Es zeigte sich, dass die Zusammensetzung durch Variation der Beschichtungsparameter, vor allem des Mischungsverhältnisses O_2/HMDSO und der Mikrowellenleistung, von einer polymerartigen, kohlenstoffreichen Schicht hin zu einer quarzartigen, fast kohlenstofffreien Beschichtung verändert werden kann. Dies hat deutliche Auswirkungen auf die Schichteigenschaften, wie zum Beispiel auf die Haftung oder die Abriebfestigkeit. Es wurde festgestellt, dass kohlenstoffhaltige Schichten eine wesentlich bessere Haftung auf dem Substrat besitzen. Die Zielsetzung von vier Stunden Kochtest ohne Haftungsverlust konnte so um mindestens das doppelte übertroffen werden. Auch der mittels Taber-Test überprüfte Abriebwiderstand dieser Schichten übertrifft die Zielsetzung von $\Delta H < 2\%$ mit Werten von $\Delta H = 0,7\%$ bis 2% und bietet damit eine wesentliche Verbesserung gegenüber den heutigen Standardlacken ($\Delta H = 8\%$ bis $9,8\%$). Die Mindestschichtdicke für einen wirkungsvollen Kratzschutz beträgt hierbei $d = 3 \mu\text{m}$, wobei die maximale Schichtdicke aufgrund der Zunahme der Lichtstreuung auf $d = 8 \mu\text{m}$ begrenzt ist. Die optimalen Wertebereiche für die Beschichtungsparameter, bei denen gute Schichteigenschaften hinsichtlich Haftung und Abriebwiderstand erzielt werden, konnten auf $\text{HMDSO} = 150$ bis 450 g/h , $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 5$ bis 15 und $P = 2 \times 1,5$ bis $2 \times 3 \text{ kW cw}$ festgelegt werden. Die Abscheideraten liegen dabei in einem Bereich von 10 bis $30 \mu\text{m}/\text{min}$ und die chemische Zusammensetzung bei $\text{O}/\text{Si} = 1,1$ bis $1,4$ sowie $\text{C}/\text{Si} = 0,5$ bis $0,75$.

Bei der Abscheidung der ZnO-Schichten wurden Raten von bis zu $700 \text{ nm}/\text{min}$ erreicht, die zwar geringer als bei den SiO_x -Schichten sind, aber wegen der nötigen Schichtdicke von 400 bis 800 nm ausreichend hoch für kurze Beschichtungszeiten sind. Eine chemische Analyse mittels XPS lieferte eine zinkreiche Schichtzusammensetzung mit $\text{O}/\text{Zn} \approx 0,72$, die nur wenig von den Beschichtungsparametern abhängt. Die Schichten wiesen durchweg eine hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. Die Absorption im UV-Bereich hing hauptsächlich vom Mi-

schungsverhältnis O_2/DEZ und der Schichtdicke ab. Bei konstanter Schichtdicke nimmt die Absorption im UV-Bereich sowie die Steilheit der Absorptionskante mit O_2/DEZ zu und die Position der Absorptionskante verschiebt sich zu höheren Wellenlängen bis zu einem Wert von $\lambda = 380$ nm. Das Verhalten kann mit der zunehmenden Kristallinität der Schichten begründet werden. Für $O_2/DEZ > 20$ kommt es zu keiner nennenswerten Änderung der optischen Eigenschaften mehr. Die Absorption im UV-Bereich hängt zudem linear von der Schichtdicke ab, wobei für eine hohe Extinktion von $E = 2$ bis 4 bei 340 nm Schichtdicken von 400 bis 800 nm ausreichend sind.

Im nächsten Schritt wurden die SiO_x - und ZnO-Schichten zu einem transparenten Mehrschichtsystem kombiniert, um sowohl einen UV-Schutz als auch einen Kratzschutz für PC bereitzustellen. Die Mehrschichtaufbauten vom Typ PC- SiO_x -ZnO- SiO_x bzw. PC- SiO_x -ZnO-g(SiO_x), wobei die Schicht g(SiO_x) einen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung enthält, erzielten dabei die besten Ergebnisse bei der Haftungsprüfung, beim Abriebwiderstand und bei der beschleunigten Bewitterung. Die erzielten Ergebnisse bei der Abriebwiderstandsmessung ($\Delta H = 0,21\%$ bis $4,4\%$) übertrafen dabei die Werte der Standardlacke. Anhand der Änderung des Gelbwertes während der beschleunigten Bewitterungsprüfung konnte gezeigt werden, dass mit den abgeschiedenen Mehrschichtsystemen ein effizienterer UV-Schutz erzielt werden kann als mit den heute eingesetzten Standardlacken. Lediglich das Auftreten von Schäden aufgrund des Photoabbaus an Schichtdefekten, wie Pinholes, stellt ein noch zu lösendes Problem dar.

Zusätzlich wurde die Aufskalierung des Beschichtungsverfahrens auf eine industriübliche Beschichtungsfläche von $0,5\text{ m}^2$ untersucht, wobei sich die Arbeiten auf die Abscheidung von SiO_x -Schichten beschränkten. Dazu wurde eine modular gestaltete Anlage für einen dynamischen Durchlaufbetrieb konzipiert und aufgebaut. Die Auslegung der Gasflüsse, der Mikrowellenleistungsdichte und der Pumpleistung erfolgte analog zu der auf kleiner Fläche, um Schichten mit vergleichbaren Eigenschaften abzuscheiden. Allerdings sind die Geometrie und damit die Gasströmungsverteilung in der Beschichtungskammer unterschiedlich. In ersten Versuchen wurden hohe dynamische Abscheideraten von bis zu $3\text{ }\mu\text{m m/min}$ erzielt, die den Prozess interessant für den industriellen Einsatz machen. Die Schichtdickenhomogenität lag bei guten Werten von $< \pm 7,8\%$. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Beschichtungsraten des Gesamtschichtvolumens bei gleichen Abscheideparametern in beiden Beschichtungsanlagen vergleichbar sind. Die abgeschiedenen Schichten

wiesen eine gute optische Qualität mit einer hohen Transparenz und einer geringen Lichtstreuung auf. Die Schichthaftung entsprach jedoch bisher noch nicht den Anforderungen, da aufgrund der Gasströmungsverteilung eine Inhomogenität in der chemischen Zusammensetzung entlang der Substratfahrtrichtung vorliegt. Dadurch wächst beim Beschichten zunächst eine Schicht mit einer verminderten chemischen Umsetzung auf, die zu einer reduzierten Haftung führt. Die ersten Ergebnisse hinsichtlich des Abriebwiderstandes lagen jedoch bereits im Bereich der heute eingesetzten Standardlacke.

10.2 Ausblick

Bei der Abscheidung des kombinierten UV- und Kratzschutzsystems hat sich gezeigt, dass Pinholes eine wichtige Rolle bei der Langzeitstabilität während der beschleunigten Bewitterung spielen. Zur Reduzierung dieser Schichtdefekte ist eine saubere Substrathandhabung nötig, wozu auch eine gründliche Reinigung der Oberfläche gehört. Die Beschichtungsanlage sollte zudem möglichst frei von Schichtpartikeln sein, die sich ablösen und in die Beschichtung eingebaut werden können. Dazu können z.B. austauschbare Bleche an den Kammerwänden eingesetzt werden, die in regelmäßigen Reinigungszyklen gewechselt werden.

Die Ergebnisse der aufskalierten Beschichtungsanlage haben gezeigt, dass die Gasverteilung in der Beschichtungskammer noch nicht optimal sind und zu einer chemischen Inhomogenität führen. Die dadurch hervorgerufene reduzierte Schichthaftung kann durch eine Optimierung der Gasführung verbessert werden. Dies muss durch bauliche Maßnahmen und unterstützend dazu mit Computersimulationen der Gasströmung erfolgen. Die im Plasmodul untersuchte Kombination der UV- und Kratzschutzschichten sollte ebenfalls auf großer Fläche demonstriert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] SCHNELL, Hermann ; BOTTENBRUCH, Ludwig: Über Polycarbonate. In: *Die Naturwissenschaften* 54 (1967), Nr. 12, 306–313. – ISSN 1432–1904
- [2] DOMININGHAUS, Hans ; ELSNER, Peter (Hrsg.) ; EYERER, Peter (Hrsg.) ; HIRTH, Thomas (Hrsg.): *Kunststoffe*. Springer Berlin Heidelberg, 2012 (8). – ISBN <http://id.crossref.org/isbn/978-3-642-16173-5>
- [3] FACTOR, Arnold: Search for the sources of color in thermally aged, weathered and γ -ray irradiated bisphenol a polycarbonate. In: *Angew. Makromol. Chemie* 232 (1995), Oct, Nr. 1, 27–43. – ISSN 1522–9505
- [4] RIVATON, Agnès ; GARDETTE, Jean-Luc: Photo-oxidation of aromatic polymers. In: *Angew. Makromol. Chem.* 261-262 (1998), Dec, Nr. 1, 173–188. – ISSN 1522–9505
- [5] ASTM G173: *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. (ASTM G173 - 03)
- [6] PICKETT, James E.: Influence of photo-Fries reaction products on the photodegradation of bisphenol-A polycarbonate. In: *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011), Dec, Nr. 12, 2253–2265. – ISSN 0141–3910
- [7] TORIKAI, Ayako ; MITSUOKA, Takuya ; FUEKI, Kenji: Wavelength sensitivity of the photoinduced reaction in polycarbonate. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 31 (1993), Oct, Nr. 11, 2785–2788. – ISSN 1099–0518

- [8] DIEPENS, Marjolein ; GIJSMAN, Pieter: Photodegradation of bisphenol A polycarbonate. In: *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007), Mar, Nr. 3, 397–406. – ISSN 0141–3910
- [9] DIEPENS, Marjolein ; GIJSMAN, Pieter: Photostabilizing of bisphenol A polycarbonate by using UV-absorbers and self protective block copolymers based on resorcinol polyarylate blocks. In: *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009), Oct, Nr. 10, 1808–1813. – ISSN 0141–3910
- [10] DIEPENS, Marjolein ; GIJSMAN, Pieter: Photo-oxidative degradation of bisphenol A polycarbonate and its possible initiation processes. In: *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008), Jul, Nr. 7, 1383–1388. – ISSN 0141–3910
- [11] NAGAI, N. ; MATSUNOBE, T. ; IMAI, T.: Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers. In: *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005), May, Nr. 2, 224–233. – ISSN 0141–3910
- [12] DIEPENS, Marjolein ; GIJSMAN, Pieter: Photodegradation of bisphenol A polycarbonate with different types of stabilizers. In: *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010), May, Nr. 5, 811–817. – ISSN 0141–3910
- [13] ANDRADY, Anthony L.: Wavelength Sensitivity in Polymer Photodegradation. In: *Advances in Polymer Science* 128 (1997), S. 47–94
- [14] SEUBERT, Christopher ; NIETERING, Kenneth ; NICHOLS, Mark ; WYKOFF, Rick ; BOLLIN, Shannon: An Overview of the Scratch Resistance of Automotive Coatings: Exterior Clearcoats and Polycarbonate Hardcoats. In: *Coatings* 2 (2012), Nov, Nr. 4, 221–234. – ISSN 2079–6412
- [15] NOBORISAKA, Mayui ; MORI, Takanori ; HORIKOSHI, Ryohei ; SHIRAKURA, Akira ; HASHIMOTO, Ayako ; SUZUKI, Tetsuya: Abrasion resistance of silica-based coatings prepared by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition for protection of polymeric surfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 31 (2013), Nr. 6, 061508. – ISSN 0734–2101
- [16] SCHMAUDER, T. ; NAUENBURG, K.-D. ; KRUSE, K. ; ICKES, G.: Hard coatings by plasma CVD on polycarbonate for automotive and optical applications. In: *Thin Solid Films* 502 (2006), Apr, Nr. 1–2, 270–274. – ISSN 0040–6090

- [17] BEWILOGUA, K. ; BRÄUER, G. ; DIETZ, A. ; GÄBLER, J. ; GOCH, G. ; KARPUSCHEWSKI, B. ; SZYSZKA, B.: Surface technology for automotive engineering. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 58 (2009), Jan, Nr. 2, 608–627. – ISSN 0007–8506
- [18] TAESCHNER, Kerstin ; BARTZSCH, Hagen ; FRACH, Peter ; SCHULTHEISS, Eberhard: Scratch resistant optical coatings on polymers by magnetron-plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Thin Solid Films* 520 (2012), S. 4150–4154
- [19] JONES, Anthony C. (Hrsg.) ; HITCHMAN, Michael L. (Hrsg.): *Chemical Vapor Deposition: Precursors, Process and Applications*. Royal Society of Chemistry, 2009
- [20] HOPFE, Volkmar ; SHEEL, David W.: Atmospheric-Pressure PECVD Coating and Plasma Chemical Etching for Continuous Processing. In: *IEEE Trans. Plasma Sci.* 35 (2007), Apr, Nr. 2, 204–214. – ISSN 0093–3813
- [21] HEGEMANN, Dirk: Großflächige Plasmabeschichtungen: Niederdruck oder Atmosphärendruck? In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 23 (2011), Dec, Nr. 6, 28–31. – ISSN 0947–076X
- [22] NAUENBURG, K.D. ; ALBERTS, L. ; DREHER, R. ; KAISER, M. ; STAHL-SCHMIDT, O.: High rate MW-PCVD process for transparent hard coatings on large PC parts. In: TACHIBANA, K. (Hrsg.) ; TAKAI, O. (Hrsg.) ; ONO, K. (Hrsg.) ; SHIRAFUJI, T. (Hrsg.): *ISPC 18*. Kyoto, Japan, 27 – 31 August 2007
- [23] PICKETT, James E.: Review and kinetic analysis of the photodegradation of UV absorbers. In: *Macromol. Symp.* 115 (1997), Apr, Nr. 1, 127–141. – ISSN 1022–1360
- [24] PICKETT, James E.: Calculation of the efficiency of ultraviolet screeners in plastics. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987), Feb, Nr. 2, 525–531. – ISSN 1097–4628
- [25] MEDFORD, George: The Next Generation in Weatherable Hardcoats for Polycarbonate. In: *International Coatings for Plastics Symposium*. Troy, MI, June 2001

- [26] SRIKANT, V. ; CLARKE, D. R.: On the optical band gap of zinc oxide. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 10, S. 5447–5451
- [27] KÖRNER, Wolfgang ; ELSÄSSER, Christian: Eigenschaften amorpher transparenter leitfähiger Oxide (a-TCOs). In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 25 (2013), Jun, Nr. 3, 32–37. – ISSN 0947–076X
- [28] TAN, S. T. ; CHEN, B. J. ; SUN, X. W. ; FAN, W. J. ; KWOK, H. S. ; ZHANG, X. H. ; CHUA, S. J.: Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 1, 013505. – ISSN 0021–8979
- [29] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 3. Springer, 2010
- [30] GIANCATERINA, S. ; BEN AMOR, S. ; BAUD, G. ; GARDETTE, J.L. ; JACQUET, M. ; PERRIN, C. ; RIVATON, A.: Photoprotective ceramic coatings on poly(ether ether ketone). In: *Polymer* 43 (2002), Nov, Nr. 24, 6397–6405. – ISSN 0032–3861
- [31] ALOUI, F. ; AHAJJI, A. ; IRMOULI, Y. ; GEORGE, B. ; CHARRIER, B. ; MERLIN, A.: Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. In: *Applied Surface Science* 253 (2007), Feb, Nr. 8, 3737–3745. – ISSN 0169–4332
- [32] HOFFMANN, Michael R. ; MARTIN, Scot T. ; CHOI, Wonyong. ; BAHNEMANN, Detlef W.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. In: *Chemical Reviews* 95 (1995), Jan, Nr. 1, 69–96. – ISSN 1520–6890
- [33] MOUSTAGHFIR, A. ; TOMASELLA, E. ; JACQUET, M. ; RIVATON, A. ; MAILHOT, B. ; GARDETTE, J.L. ; BÊCHE, E.: ZnO/Al₂O₃ coatings for the photoprotection of polycarbonate. In: *Thin Solid Films* 515 (2006), Oct, Nr. 2, 662–665. – ISSN 0040–6090
- [34] MAILHOT, B. ; RIVATON, A. ; GARDETTE, J.-L. ; MOUSTAGHFIR, A. ; TOMASELLA, E. ; JACQUET, M. ; MA, X.-G. ; KOMVOPOULOS, K.: Enhancement of the photoprotection and nanomechanical properties of polycarbonate by deposition of thin ceramic coatings. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 10, 104310. – ISSN 0021–8979

- [35] SERPONE, Nick ; DONDI, Daniele ; ALBINI, Angelo: Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. In: *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007), Feb, Nr. 3, 794–802. – ISSN 0020–1693
- [36] NATSUME, Y ; SAKATA, H: Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. In: *Thin Solid Films* 372 (2000), Sep, Nr. 1–2, 30–36. – ISSN 0040–6090
- [37] ROTH, A. P.: Semiconducting Zinc Oxide Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition from Diethyl Zinc. In: *Journal of The Electrochemical Society* 128 (1981), Nr. 12, 2684. – ISSN 0013–4651
- [38] IWATA, K. ; FONS, P. ; NIKI, S. ; YAMADA, A. ; MATSUBARA, K. ; NAKAHARA, T. K. .. K .and Tanabe T. K .and Tanabe ; TAKASU, H.: ZnO growth on Si by radical source MBE. In: *Journal of Crystal Growth* 214–215 (2000), Jun, 50–54. – ISSN 0022–0248
- [39] WEBB, J. B.: Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering. In: *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981), Nr. 8, 640. – ISSN 0003–6951
- [40] SHIOSAKI, Tadashi: Plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition of c-axis oriented and epitaxial films of ZnO at low substrate temperatures. In: *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981), Nr. 5, 399. – ISSN 0003–6951
- [41] ROBBINS, Joshua J. ; ESTEBAN, James ; FRY, Cassandra ; WOLDEN, Colin A.: An Investigation of the Plasma Chemistry Involved in the Synthesis of ZnO by PECVD. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 10, C693. – ISSN 0013–4651
- [42] MOUSTAGHFIR, A. ; TOMASELLA, E. ; RIVATON, A. ; MAILHOT, B. ; JACQUET, M. ; GARDETTE, J.L. ; CELLIER, J.: Sputtered zinc oxide coatings: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. In: *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004), Mar, 642–645. – ISSN 0257–8972
- [43] MOUSTAGHFIR, A. ; RIVATON, A. ; TOMASELLA, E. ; MAILHOT, J. B. C. B. Cellier ; JACQUET, M. ; GARDETTE, J.-L.: Photostabilization of Polycarbonate by ZnO Coatings. In: *Journal of Applied Polymer Science* 95 (2005), S. 380–385

- [44] STROTH, Ulrich: *Plasmaphysik - Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*. 1. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH : Vieweg + Teubner Verlag, 2011
- [45] MOISAN, Michel (Hrsg.) ; PELLETIER, Jacques (Hrsg.): *Microwave Excited Plasmas*. Elsevier, 1992
- [46] LEBEDEV, Yu. A.: Microwave discharges: generation and diagnostics. In: *Journal of Physics: Conference Series* 257 (2010), Nov, 012016. – ISSN 1742–6596
- [47] RÄUCHLE, E.: *Duo-Plasmaline, a surface wave sustained linearly extended discharge*. Third International Workshop on Microwave Discharges: Fundamentals and Applications, Abbaye de Fontevraud, France, 20-25 April, 1997
- [48] PETASCH, W. ; RÄUCHLE, E. ; MUEGGE, H. ; MUEGGE, K.: Duo-Plasmaline – a linearly extended homogenous low pressure plasma source. In: *Surface and Coatings Technology* 93 (1997), 112–118
- [49] RÄUCHLE, E.: Duo-Plasmaline, a surface wave sustained linearly extended discharge. In: *J. Phys. IV France* 8 (1998), S. 99–108
- [50] SCHULZ, Andreas: *Abscheidung von polymerartigen und diamantähnlichen Schichten aus einem durch Mikrowellen erzeugten Niederdruckplasma*, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 1998
- [51] SCHULZ, Andreas: *Plasmapolymerisierte Barrierschichten aus einer skalierbaren Mikrowellen-Plasmaquelle für flexible Solarzellenmodule*, Universität Stuttgart, Diss., 2005
- [52] KAISER, M. ; BAUMGÄRTNER, K.-M. ; SCHULZ, A. ; WALKER, M. ; RÄUCHLE, E.: Linearly extended plasma source for large-scale applications. In: *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999), Sep, 552–557. – ISSN 0257–8972
- [53] SCHULZ, A. ; WALKER, M. ; FEICHTINGER, J. ; RÄUCHLE, E. ; SCHUMACHER, U.: Investigations and Applications of Plasmas Generated by the Duo-Plasmaline. In: OHL, Andreas (Hrsg.): *Vth International Workshop Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*. Greifswald, 2003, S. 231–241. – Schulz2003

- [54] SCHULZ, A. ; BÜCHELE, P. ; RAMISCH, E. ; JANZEN, O. ; JIMENEZ, F. ; KAMM, C. ; KOPECKI, J. ; LEINS, M. ; MERLI, S. ; PETTO, H. ; MENDEZ, F.R. ; SCHNEIDER, J. ; SCHUMACHER, U. ; WALKER, M. ; STROTH, U.: Scalable Microwave Plasma Sources From Low to Atmospheric Pressure. In: *Contributions to Plasma Physics* 52 (2012), Aug, Nr. 7, 607–614. – ISSN 0863–1042
- [55] FRIDMAN, Alexander: *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008
- [56] ROSSNAGEL, Stephen M. ; WESTWOOD, William D. ; CUOMO, Jerome J.: *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamental, Etching, Deposition and Surface Interactions (Materials Science and Process Technology)*. William Andrew, 1991. – ISBN 0815512201
- [57] BOENIG, Herman V.: *Plasma Science and Technology*. Cornell University Press, 1982
- [58] UNGER, Eugen: Die Erzeugung dünner Schichten. Das PECVD-Verfahren: Gasphasenabscheidung in einem Plasma. In: *Chemie in unserer Zeit* 25 (1991), Jun, Nr. 3, 148–158. – ISSN 1521–3781
- [59] KONUMA, Mitsuharu: *Film Deposition by Plasma Techniques*. Springer-Verlag, 1992
- [60] YASUDA, H.: *Plasma Polymerization*. Academic Press, Inc., 1985
- [61] *Kapitel Plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics*. In: WRÓBEL, A. M. ; WERTHEIMER, M. R.: *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Academic Press, Inc., 1990, S. 163–255
- [62] FRIEDRICH, Jörg: Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View. In: *Plasma Processes and Polymers* 8 (2011), Sep, Nr. 9, 783–802. – ISSN 1612–8850
- [63] WALKER, M ; BAUMGÄRTNER, K.-M ; FEICHTINGER, J ; KAISER, M ; SCHULZ, A ; RÄUCHLE, E: Silicon oxide films from the Plasmodul®. In: *Vacuum* 57 (2000), Jun, Nr. 4, 387–397. – ISSN 0042–207X
- [64] MERLI, Stefan ; SCHULZ, Andreas ; WALKER, Matthias ; STROTH, Ulrich ; HIRTH, Thomas: Hochrateabscheidung mit einem Mikrowellenplasma. In:

- Vakuum in Forschung und Praxis* 25 (2013), Apr, Nr. 2, 33–40. – ISSN 0947–076X
- [65] GÜNZLER, H. ; GREMLICH, H.-U.: *IR-Spektroskopie*. 4. Weinheim : Wiley-VCH, 2003
- [66] POUCHERT, C. J.: *The Aldrich Library of Infrared Spectra*. 2. Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1975
- [67] PRETSCH, Ernö ; BÜHLMANN, Philippe ; BADERTSCHER, Martin: *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*. 5. Springer, 2010. – ISBN 3540768653
- [68] BRUKER ANALYTIK GMBH (Hrsg.): *Benutzerhandbuch Vector 22*. Karlsruhe: Bruker Analytik GmbH, 1996
- [69] BRIGGS, D. (Hrsg.) ; SEAH, M. P. (Hrsg.): *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1987
- [70] ASTM D1003: *Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. (ASTM D1003 - 13)
- [71] ASTM E308: *Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System*. Version: 2013. (ASTM E308-08)
- [72] ASTM E313: *Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates*. Version: 2010. (ASTM E313 - 10)
- [73] MASSA, Werner ; ELSCHENBROICH, Christoph (Hrsg.) ; HENSEL, Friedrich (Hrsg.) ; HOPF, Henning (Hrsg.): *Kristallstrukturbestimmung*. 7. Vieweg+Teubner, 2011
- [74] DIN EN ISO 2409: *Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, 2013. (DIN EN ISO 2409:2013)
- [75] ASTM D3359: *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*. Version: 2009

- [76] DIN 52347: *Prüfung von Glas und Kunststoff; Verschleißprüfung; Reibradverfahren mit Streulichtmessung*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 1987. (DIN 52347)
- [77] SCHULZ, Ulrich: *Kurzzeitbewitterung*. 1. Vincentz Network GmbH & C, 2007
- [78] ASTM G155: *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials*. Version: 2013. (ASTM G155-04a)
- [79] ATLAS ELECTRIC DEVICES COMPANY (Hrsg.): *Weathering Testing Guidebook*. USA: Atlas Electric Devices Company, 2001
- [80] NAUENBURG, K.-D. ; DREHER, R. ; BLAICH, H. ; SCHMITT, Chr.: High rate MW-PCVD processes for transparent hard coatings on PC: progress in the up scaling to large area applications. In: *9th International Conference on Coatings on Glass and Plastics, Breda, The Netherlands, 2012*
- [81] RAMISCH, Evelyn: *Influence of the ion energy on generation and properties of thin barrier layers deposited in a microwave plasma process*, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart, Diss., 2011
- [82] PAI, P. G.: Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986), May, Nr. 3, 689. – ISSN 0734–2101
- [83] THEIL, J. A.: Carbon content of silicon oxide films deposited by room temperature plasma enhanced chemical vapor deposition of hexamethyldisiloxane and oxygen. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994), Jul, Nr. 4, 1365. – ISSN 0734–2101
- [84] RAYNAUD, Patrice ; DESPAX, Bernard ; SEGUI, Yvan ; CAQUINEAU, Hubert: FTIR Plasma Phase Analysis of Hexamethyldisiloxane Discharge in Microwave Multipolar Plasma at Different Electrical Powers. In: *Plasma Process. Polym.* 2 (2005), Jan, Nr. 1, 45-52. – ISSN 1612–8869
- [85] BENISSAD, N ; BOISSE-LAPORTE, C ; VALLÉE, C ; GRANIER, A ; GOULLET, A: Silicon dioxide deposition in a microwave plasma reactor. In: *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999), Sep, 868-873. – ISSN 0257–8972

- [86] ROUALDES, Stéphanie ; LEE, Arie Van d. ; BERJOAN, René ; SANCHEZ, José ; DURAND, Jean: Gas Separation Properties of Organosilicon Plasma Polymerized Membranes. In: *AIChE Journal* 45 (1999), Nr. 7, S. 1566–1575
- [87] SCHOLZE, Moritz M.: *Bestimmung der optischen Eigenschaften von quarzartigen Hochrate-Plasmapolymerenschichten*, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2012
- [88] BLECH, I.: Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films. In: *Journal of Applied Physics* 53 (1982), Nr. 6, 4202. – ISSN 0021–8979
- [89] VALLON, S. ; HOFRICHTER, A. ; GUYOT, L. ; DREVILLON, B. ; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. ; MARTINU, L. ; PONCIN-EPAILLARD, F.: Adhesion mechanisms of silica layers on plasma-treated polymers. Part I. Polycarbonate. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 10 (1996), Jan, Nr. 12, 1287–1311. – ISSN 1568–5616
- [90] BANERJEE, A. ; WOLF, D. ; YANG, J. ; GUHA, S.: High-rate (50 Å/s) deposition of ZnO films for amorphous silicon alloy solar-cell back-reflector application. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), Nr. 3, 1692. – ISSN 0021–8979
- [91] BARANKIN, M.D. ; GONZALEZ II, E. ; LADWIG, A.M. ; HICKS, R.F.: Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), Jun, Nr. 10, 924–930. – ISSN 0927–0248
- [92] STAUSS, S ; IMANISHI, Y ; MIYAZOE, H ; TERASHIMA, K: High rate deposition of ZnO thin films by a small-scale inductively coupled argon plasma generated in open air. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010), Mar, Nr. 15, 155203. – ISSN 1361–6463
- [93] BRETT, M. J.: Optical properties of nonstoichiometric zinc oxide films deposited by bias sputtering. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986), May, Nr. 3, 423. – ISSN 0734–2101
- [94] BRETT, M. J. ; PARSONS, R. R.: Structural properties of non-stoichiometric zinc oxide films. In: *J. Mater. Sci.* 22 (1987), Oct, Nr. 10, 3611–3614. – ISSN 1573–4803

- [95] PEI, Z. L. ; SUN, C. ; TAN, M. H. ; XIAO, J. Q. ; GUAN, D. H. ; HUANG, R. F. ; WEN, L. S.: Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 7, 3432. – ISSN 0021–8979
- [96] GOTTARDI, Gloria ; BARTALI, Ruben ; MICHELI, Victor ; LAIDANI, Nadhira ; AVI, Damiano: Role of hydrogen addition in the plasma phase in determining the structural and chemical properties of RF sputtered ZnO films. In: *Materials Chemistry and Physics* 127 (2011), May, Nr. 1-2, 364–370. – ISSN 0254–0584
- [97] PUCHERT, M. K.: Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), Jul, Nr. 4, 2220. – ISSN 0734–2101
- [98] BACHARI, E.M. ; BEN AMOR, S. ; BAUD, G. ; JACQUET, M.: Photoprotective zinc oxide coatings on polyethylene terephthalate films. In: *Materials Science and Engineering: B* 79 (2001), Jan, Nr. 2, 165–174. – ISSN 0921–5107
- [99] ANMA, Hidetaka ; YOSHIMOTO, Yuuji ; TANAKA, Mariko ; TAKATSUKA, Hiroyuki ; HATANAKA, Yoshinori: Preparation of ZnO Thin Films Deposited by Plasma Chemical Vapor Deposition for Application to Ultraviolet-cut Coating. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001), Oct, Nr. Part 1, No. 10, 6099–6103. – ISSN 1347–4065
- [100] BACHARI, E.: Structural and optical properties of sputtered ZnO films. In: *Thin Solid Films* 348 (1999), Jul, Nr. 1-2, 165-172. – ISSN 0040–6090
- [101] LIN, Su-Shia ; HUANG, Jow-Lay ; LIU, Ding-Fwu: The effects of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films. In: *Surface and Coatings Technology* 176 (2004), Jan, Nr. 2, 173-181. – ISSN 0257–8972
- [102] TAUC, J. ; GRIGOROVICI, R. ; VANCU, A.: Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 15 (1966), Nr. 2, 627-637. – ISSN 1521–3951
- [103] HU, Yue-Hui ; CHEN, Yi-Chuan ; XU, Hai-Jun ; GAO, Hao ; JIANG, Wei-Hui ; HU, Fei ; WANG, Yan-Xiang: Texture ZnO Thin-Films and their Application

- as Front Electrode in Solar Cells. In: *Engineering* 2 (2010), Nr. 12, 973–978. – ISSN 1947–394X
- [104] LI, B. S. ; LIU, Y. C.: Growth of stoichiometric (002) ZnO thin films on Si (001) substrate by using plasma enhanced chemical vapor deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002), Nr. 5, S. 1779–1783
- [105] SHISHODIA, P.K. ; KIM, H.J. ; WAKAHARA, A. ; YOSHIDA, A. ; SHISHODIA, G. ; MEHRA, R.M.: Plasma enhanced chemical vapor deposition of ZnO thin films. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006), Jul, Nr. 23-25, 2343-2346. – ISSN 0022–3093
- [106] KAJIKAWA, Yuya: Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films. In: *Journal of Crystal Growth* 289 (2006), Mar, Nr. 1, 387-394. – ISSN 0022–0248
- [107] AMEKURA, H. ; UMEDA, N. ; SAKUMA, Y. ; KISHIMOTO, N. ; BUCHAL, Ch.: Fabrication of ZnO nanoparticles in SiO₂ by ion implantation combined with thermal oxidation. In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), Nr. 1, 013109. – ISSN 0003–6951
- [108] JONGNAVAKIT, Patcharee ; AMORNPITOKSUK, Pongsaton ; SUWANBOON, Sumetha ; RATANA, Tanakorn: Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol-gel method. In: *Thin Solid Films* 520 (2012), Jun, Nr. 17, 5561–5567. – ISSN 0040–6090
- [109] THONGSURIWONG, K. ; AMORNPITOKSUK, P. ; SUWANBOON, S.: Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method. In: *Advanced Powder Technology* 24 (2013), Jan, Nr. 1, 275–280. – ISSN 0921–8831
- [110] EPSTEIN, L. I.: The Design of Optical Filters. In: *Journal of the Optical Society of America* 42 (1952), Nov, Nr. 11, 806–808. – ISSN 0030–3941
- [111] SCHULZ, Ulrike ; SCHALLENBERG, Uwe B. ; KAISER, Norbert: Antireflection Coating Design for Plastic Optics. In: *Appl. Opt.* 41 (2002), Jun, Nr. 16, 3107–3110. – ISSN 1539–4522

- [112] SCHULZ, U. ; KAISER, N. ; SCHALLENBERG, U. B.: AR-hard broadband anti-reflective coatings generated by a controlled needle-optimization technique. In: *Optical Interference Coatings, OSA Digest Series (Optical Society of America)* (2004), Nr. paper TuB2
- [113] MARTINET, C. ; PAILLARD, V. ; GAGNAIRE, A. ; JOSEPH, J.: Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 216 (1997), Aug, 77–82. – ISSN 0022–3093
- [114] NAGANAWA, Satoshi ; SUZUKI, Yuta ; NISHIJIMA, Kenta ; HAGIHARA, Yoshiaki ; NAGAMOTO, Koichi ; KONDO, Takeshi: High gas barrier encapsulation for flexible devices. In: *10th International Conference on Coatings on Glass and Plastics*. Dresden, June 22–26 2014, S. 81
- [115] KRUG, Mario ; BARTH, Stephan ; ENDLER, Ingolf ; GLÖSS, Daniel ; FAHLTEICH, John ; BOEFFEL, Christine ; FRACH, Peter: Combination of pulse magnetron sputtering and atomic layer Deposition for very low water vapour and oxygen transmission rates using cheap standard plastic substrates. In: *10th International Conference on Coatings on Glass and Plastics*. Dresden, June 22–26 2014, S. 117–120
- [116] SCHULZ, A. ; HERRMANN, D. ; KESSLER, F. ; SCHNEIDER, J. ; WALKER, M. ; SCHUMACHER, U.: Detection and identification of pinholes in plasma-polymerised thin film barrier coatings on metal foils. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2005), Oct, Nr. 1–4, 213–217. – ISSN 0257–8972
- [117] DENNLER, G. ; LUNGENSCHMIED, C. ; NEUGEBAUER, H. ; SARICIFTCI, N.S. ; LATRÈCHE, M. ; CZEREMUSZKIN, G. ; WERTHEIMER, M.R.: A new encapsulation solution for flexible organic solar cells. In: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), Jul, 349–353. – ISSN 0040–6090
- [118] HÄBERLE, Evelyn ; KOPECKI, Jochen ; SCHULZ, Andreas ; WALKER, Matthias ; STROTH, Ulrich: Deposition of Barrier Layers for Thin Film Solar Cells Assisted by Bipolar Substrate Biasing. In: *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009), Jun, Nr. 1, 282–286. – ISSN 1612–8850

-
- [119] SOPPE, Wim ; RIEFFE, Henk ; WEEBER, Arthur: Bulk and surface passivation of silicon solar cells accomplished by silicon nitride deposited on industrial scale by microwave PECVD. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 13 (2005), Nr. 7, 551–569. – ISSN 1099–159X
- [120] BRÄUER, G.: Large area glass coating. In: *Surface and Coatings Technology* 112 (1999), Feb, Nr. 1-3, 358-365. – ISSN 0257–8972
- [121] NAUENBURG, K.-D. ; DREHER, R.: Hochrate-MW-Plasma-CVD von SiO_x-Schichten: Kratzschutz auf PC - Aktueller Stand und neue Anwendungen in Leichtbau und Optik. In: *V 2013, Vakuumbeschichtung und Plasmaoberflächentechnik, Dresden, 2013*

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Hirth für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit sowie bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Stroth, unter dessen Leitung diese Arbeit ihren Anfang nahm. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Betreuern Andreas Schulz und Matthias Walker bedanken, die mich stets mit Rat und Tat unterstützt haben. Ich danke ebenso allen anderen Kollegen aus der Plasmatechnologie-Arbeitsgruppe und aus dem ganzen IGVP, vor allem Heinz Petto für seine Hilfe bei allen technischen Dingen.

Ein großer Teil dieser Arbeit entstand im Rahmen des Projektes *NanoUV*. Ich bedanke mich deshalb bei allen Projektpartnern, darunter vor allem bei Herrn Oser und Herr Kuhlmann von *Bayer MaterialScience*, Herr Hofmann und Herr Alberts von *Muegge GmbH* sowie Herr Jung von *Reuter Technologie GmbH*. Ein besonderer Dank gebührt Herrn Fellenberg vom *VDI* für die gute Unterstützung sowie dem *BMBF* für die Förderung des Projektes.

Ich danke ebenfalls *Bayer MaterialScience*, *Bayer TechnologyServices* und *Currenta* für die Durchführung der Taber-Tests, der Bewitterungsprüfungen, der optischen Charakterisierung der Schichten, der XPS- und XRD-Messungen sowie für die zahlreichen anderen Messungen, die durchgeführt wurden. Ich danke außerdem Herrn Mayer und Frau Riedl vom Fraunhofer IGB für die Durchführung der XPS-Messungen und der REM-Aufnahmen.

Mein Dank gilt außerdem Yvonne Wiemann, Patric Büchele, Sandra Gaiser, Irina Kistner und Devansh Sharma, die mich als fleißige HiWis im Labor unterstützt haben, sowie Moritz Scholze, der mit seiner Bachelorarbeit ebenfalls einen wichtigen Beitrag geleistet hat. Ich danke Golo Fuchert, ohne dessen Hilfe bei python/matplotlib die Plots in dieser Arbeit wohl nicht so schön ausgesehen hätten.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name	Csaba-Stefan Merli
Geburtsdatum/-ort	16.07.1984, Sathmar, Rumänien
Familienstand	ledig
Nationalität	Deutsch

Schulbildung

1991–1992	Grundschule: Südstadtschule Pforzheim
1992–1995	Grundschule: Friedrich-Silcher-Schule Birkenfeld
1995–1998	Realschule: Ludwig-Uhland-Schule Birkenfeld
1998–2002	Gymnasium Neuenbürg
2002–2004	Andreae-Gymnasium Herrenberg
	Abschluss: Abitur (Profil-/Neigungsfach: Physik und Chemie)

Wissenschaftliche Ausbildung

Okt. 2004–Jun. 2010	Physikstudium an der Universität Stuttgart
Jul. 2010– Jul. 2011	Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel <i>Magnetische und bolometrische Diagnostik zum Studium des magnetischen Plasmaeinschlusses</i> in der Gruppe von Prof. Dr. U. Stroth
Jul. 2011	Diplom in Physik
seit Sept. 2011	Promotion an der Universität Stuttgart bei Prof. Dr. U. Stroth, später Prof. Dr. T. Hirth

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich diese Arbeit ausschließlich unter Anleitung meiner wissenschaftlichen Lehrer und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Sie hat weder ganz noch zum Teil an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen.

Stuttgart, den

Csaba-Stefan Merli