

**Charakterisierung von plasmafunktionalisierten
Oberflächen mittels ToF-SIMS und multivariaten
Analysemethoden**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich für Physik der Johannes Gutenberg – Universität in Mainz

Marc von Gradowski

geb. in Wuppertal

Mainz, den 13.11.2006

Datum der mündlichen Prüfung: 09.03.2007

D77 (Diss. Universität Mainz)

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Dissertation

Schriftliche Veröffentlichungen

M. von Gradowski, H. Hilgers, B. Jacoby, M. Wahl, M. Kopnarski
Quantitative determination of surface properties of plasma polymer films
NanoS – The Nanotech Journal (02/2005).

M. von Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, H. Hilgers, M. Kopnarski
Charakterisierung von Plasma-Polymerfilmen mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)
Vakuum in Forschung und Praxis (2/2005).

M. von Gradowski, B. Jacoby, J. Barz, H. Hilgers, M. Wahl, M. Kopnarski
ToF-SIMS Characterisation of ultra-thin fluorinated carbon Plasma Polymer Films
Ninth international conference on Plasma Surface Engineering,
Surf. Coat. Technol. Vol 200/ 1-4, 334-340 (2004).

M. von Gradowski, M. Wahl, R. Förch, H. Hilgers,
Multivariate Characterisation of ultra-thin nanofunctional Plasma Polymer Films using ToF-SIMS Analysis
10th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis,
Surf. Interface Anal. 36, 1114-1118 (2004).

Vorträge

H. Hilgers, **M. v. Gradowski**, B. Jacoby, C. Oehr, J. Barz, M. Kopnarski
NANOFUNK-Plasma Oberflächenmodifizierung von Grenzflächen, Plenarvortrag
Augsburg, DPG Tagung, 2005.

M. v. Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, H. Hilgers, C. Oehr, M. Kopnarski
ToF-SIMS Surface Analysis of Plasma Deposited Films by means of Multivariate Techniques
Münster, SIMS Europe, 2004.

M. v. Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, H. Hilgers
ToF-SIMS Analysis of Ultra-Thin Plasma Polymer Films by means of Multivariate Techniques
Garmisch-Partenkirchen, Ninth International Conference on Plasma Surface Engineering,
2004.

M. v. Gradowski
Ultradünne Nanoschutzschichten für zukünftige Magnetspeichertechnologien
Bonn, NanoDE-Innovationen durch Nanotechnologie , Internationales Kongresszentrum,
2002.

Diverse Fachvorträge im Rahmen von Projekttreffen des BMBF-Projektes
„Nanofunktionalisierung von Grenzflächen“ FKZ: 03N8022

Poster

M. v. Gradowski, B. Jacoby, M. Wahl, H. Hilgers, C. Oehr, M. Kopnarski
Characterisation of ultra-thin CHF₃ films by ToF-SIMS and Multivariate Analysis
Oberflächentage Dresden, 2004.

M. v. Gradowski, R. Jung-Pothmann, M. Wahl, R. Förch, H. Hilgers, E. Roth
Characterisation of ultra-thin nanofunctional plasma polymer films using ToF-SIMS analysis
10th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, 2003.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Theorie der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie	6
2.1	Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuss	7
2.1.1	Theorie des Zerstäubungsprozesses für homogene metallische Festkörper	8
2.1.2	Zerstäubung organischer Oberflächen durch Ionenbeschuss	13
2.1.3	Das "Statische Limit"	16
2.2	Aufbau und Funktionsweise des Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers	17
2.2.1	Primärionenquelle	17
2.2.2	Flugzeit-Massenanalyse	18
2.2.3	Laterale Verteilungsbilder	21
2.2.4	Operationsmodi	21
2.2.5	Quantifizierung	24
3	Weitere eingesetzte Analysemethoden	26
3.1	Röntgen Photoelektronenspektroskopie (XPS)	27
3.2	Rasterkraftmikroskopie	31
3.3	Bestimmung der Benetzungseigenschaften von Oberflächen	33
3.3.1	Ausbildung von Kontaktwinkeln	34
3.3.2	Experimentelle Bestimmung von Kontaktwinkeln	36
3.3.3	Kontaktwinkelhysterese	38
3.3.4	Berechnung der Oberflächenspannung γ_{f-g}	40
3.3.5	Kritische Oberflächenspannung von Polymeren	41
4	Plasmaverfahren zur Oberflächenmodifizierung	43
4.1	Einführung in die Theorie der Plasmabeschichtung	44
4.1.1	Niederdruck Plasmen	44
4.1.2	Reaktoraufbau	33
4.2	Herstellung fluorhaltiger Kohlenstoffpolymere	48
4.2.1	Plasmareaktionen zur Ausbildung von Oberflächenpolymeren	48
4.2.2	Fluorhaltige Plasmen	51

5	Charakterisierung fluorhaltiger Plasmapolymeroberflächen	53
5.1	ToF-SIMS Untersuchungen zur Bestimmung des Abbauquerschnittes ausgewählter Polymerfragmente	54
5.1.1	Modell nach Gilmore und Seah.....	54
5.1.2	Resultate.....	57
5.2	Untersuchung CF₃-funktionalisierter Silizium und Polyethylen Terephthalat Oberflächen.....	63
5.2.1	Spektrometrische Ergebnisse	63
5.2.2	Oberflächenverteilung der CF ₃ ⁺ -Fragmente.....	67
5.2.3	Schichtwachstumsmodell.....	70
5.3	Funktionalisierung von Folien und Textilmaterialien.....	73
5.3.1	Beschichtung von Polyester Gewebe	73
5.3.2	Beschichtung von Titan und Aluminium Gewebe	76
6	Multivariate Modellierung zur Berechnung von Oberflächeneigenschaften.....	80
6.1	Grundzüge des Partial Least Squares (PLS) Algorithmus	84
6.2	PLS Modelle	87
6.2.1	Modell 1: Bestimmung der Fluor-Konzentration.....	88
6.2.2	Modell 2: Bestimmung der CF ₃ -Konzentration	89
6.2.3	Modell 3: Bestimmung des F/C Verhältnisses.....	89
6.2.4	Modell 4: Bestimmung des Wasserkontaktwinkels	90
7	Anwendung der PLS Modelle im Rahmen von Zellwachstumsversuchen	92
7.1	Ziel der Versuche	93
7.2	Adhäsionsverhalten von Fibroblasten auf CF_x-funktionalisierten Siliziumsubstraten..	94
7.2.1	Multivariate Analyse von ToF-SIMS Signalen der Biomatrixoberfläche.....	97
7.2.2	Berechnung des F/C Verhältnisses.....	100
7.2.3	Berechnung des Wasserkontaktwinkels.....	101
7.3	Adhäsionsverhalten von Pankreaszellen auf CF_x- und akrylsäurefunktionalisierten Glassubstraten.....	102
7.3.1	Berechnung der Fluor-Konzentration und des Wasserkontaktwinkels	104
7.4	Zelladhäsion	105

8 Zusammenfassung und Ausblick	107
Literaturverzeichnis.....	112
Abbildungsverzeichnis	117

Kapitel 1

Einleitung

1 Einleitung

Funktionale Oberflächen und innere Grenzflächen gewinnen bei der Entwicklung von neuen innovativen Materialien und Werkstoffsystemen immer mehr an Bedeutung. Reibung, Haftung, Verschleiß sowie chemische und biologische Funktionalitäten werden wesentlich durch die Eigenschaften von Oberflächen und Grenzflächen und durch ihre Wechselwirkung mit der Umgebung bestimmt. Die gezielte Modifizierung der Werkstoffoberflächen führt deshalb häufig zu einer deutlichen Optimierung der Funktionalität oder erschließt in vielen Fällen sogar völlig neue Anwendungsmöglichkeiten [1-4]. Beispielsweise wird die Benetzbarkeit von Polyesteroberflächen durch CF_3 -Gruppen, die mittels eines Plasmaverfahrens aufgebracht werden, gezielt einstellbar. Hierfür muss die zugehörige Oberflächenkonzentration der CF_3 -Gruppen durch eine geeignete Wahl der Beschichtungsparameter erzeugt werden.

Die Plasmatechnologie wird zur Herstellung von ultra dünnen Schichten bzw. Schichtsystemen (Dicke < 10 nm) auf verschiedenen Ausgangsmaterialien eingesetzt und ist derzeit eine der wichtigsten Methoden für die Funktionalisierung von Werkstoffoberflächen. Während der Entwicklung aber auch bei der Herstellung, ist die instrumentelle Oberflächenanalytik ein wesentliches Hilfsmittel, ohne das die Umsetzung in neue Produkte sowie deren Qualitätssicherung nicht möglich wäre. Um eine genaue Kenntnis der Beziehung zwischen (chemischer) Struktur und Funktion der Oberfläche zu erhalten, muss zunächst eine detaillierte Charakterisierung der Schichten bzw. Schichtsysteme vorangehen. Dabei stehen Fragen nach der Zusammensetzung, der Struktur sowie der lateralen Verteilung der chemischen Spezies an der Oberfläche im Vordergrund.

Da die Schichtdicken von plasmafunktionalisierten Oberflächen meist im Nanometerbereich liegen, sind für deren Charakterisierung sehr oberflächensensitive Analyseverfahren, wie z.B. die Photoelektronen-Spektroskopie XPS/ESCA, die Rasterkraftmikroskopie AFM, die Röntgenreflexionsanalyse XRR, die Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS, die Kontaktwinkelmessung und andere Methoden, erforderlich. Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry ToF-SIMS) als eine spezielle Variante der SIMS eignet sich hierfür in besonderer Weise, da die in den Sekundärionensignalen enthaltene analytische Information fast ausschließlich aus den ersten zwei bis drei Monolagen der untersuchten Festkörperoberfläche stammt. Somit liegt die effektive Informationstiefe des Verfahrens bei nur ca. 1 nm.

Die grundlegenden Prinzipien und Möglichkeiten der Oberflächencharakterisierung mittels ToF-SIMS werden in dieser Arbeit an ausgewählten Beispielen aus einem aktuell laufenden und vom BMBF geförderten Verbundforschungsprojekt (Fkz: 03N8022A) zum Thema Nanofunktionalisierung von Grenzflächen vorgestellt. Ein Schwerpunkt innerhalb des Projekts stellen die nichtgeschlossenen Schichtsysteme dar, die entweder über Domänenstrukturen oder einer definierten Einzelfunktionalisierung neuartige funktionelle Oberflächen bereitstellen. Wenn als Ausgangsverbindung für Funktionalisierung beispielsweise Allylessigsäure gewählt wird, ergeben sich die Möglichkeiten, die in Abbildung 1.1 idealisiert skizziert sind.

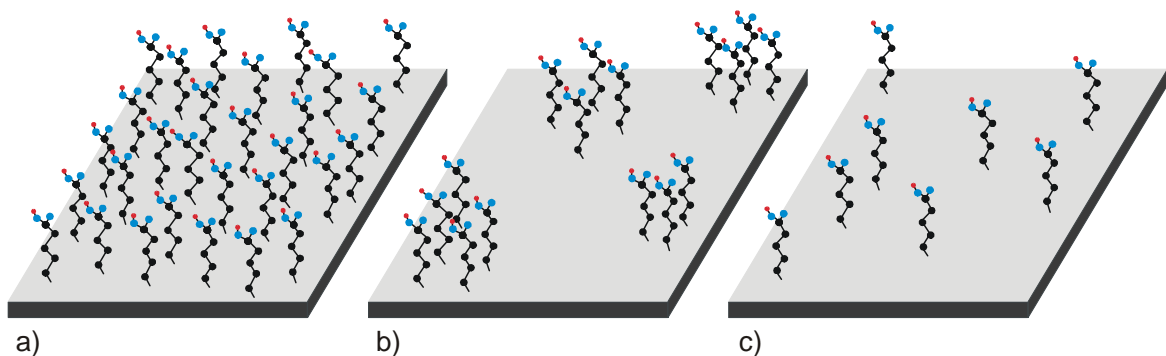


Abbildung 1.1:

Belegungsichte der Funktionsschicht

a: funktionelle Gruppen mit statistischer Verteilung

b: Domänenstrukturen

c: definierte Einzelfunktionalisierung geringer Belegungsichte

Quelle: Dr. C. Oehr, FhG IGB, Stuttgart.

Mithilfe der sehr oberflächensensitiven ToF-SIMS Methode sowie der Möglichkeit einer graphischen Darstellung lateraler Molekülvonverteilungen auf funktionalisierten Oberflächen können Informationen über Struktur und Belegungsichte der Funktionsschicht gewonnen werden.

Darüber hinaus soll der Schwerpunkt der Arbeit auf der Untersuchung sowie der Präsentation eines Lösungsansatzes folgender Fragestellungen liegen.

- 1) Welche experimentell beobachteten spektroskopischen Signale sind für bestimmte Oberflächeneigenschaften (z.B. das Benetzungsverhalten) verantwortlich? Eindimensionale Beziehungen eines bestimmten ToF-SIMS Fragmentes oder einer Konzentration, die mittels XPS bestimmt wurde, zu einem Parameter der

Oberflächeneigenschaft (z.B. einem Kontaktwinkel) sind in der Regel uneindeutig [5].

- 2) Fragmentsignale des ToF-SIMS Spektrums können nicht eindeutig der entsprechenden Konzentration zugeordnet werden. Beispielsweise ist die Zuordnung CF_3 -Fragmentintensität \leftrightarrow CF_3 -Konzentration im Allgemeinen nicht gegeben. Der komplexe Fragmentierungsprozess während des Primärionenbeschusses organischer Oberflächen ist gegenwärtig noch nicht hinreichend bekannt [6]. Weiterhin können topographische Oberflächenstrukturen sowie -heterogenitäten das Sekundärionensignal stark beeinflussen, so dass gleiche Molekülkonzentrationen auf verschiedenen Oberflächen zu unterschiedlichen Intensitäten des entsprechenden Fragmentes führen können [7].
- 3) Durch einfache eindimensionale Zuordnungen (Fragmentsignal \leftrightarrow Oberflächeneigenschaft) wird ein Grossteil, der im ToF-SIMS Spektrum enthaltenen Informationen (Fragmentsignale) unberücksichtigt gelassen. Um sämtliche Signale auszuwerten, müssten unzählige Diagramme erstellt werden, was rasch sehr unübersichtlich und schwierig zu interpretieren wäre.

Die Kombination des ToF-SIMS Experimentes und eines multivariaten Algorithmus (partial least squares, PLS) liefert eine interessante Möglichkeit zur quantitativen und simultanen Bestimmung von Oberflächeneigenschaften (Element- und molekulare Konzentrationen sowie Kontaktwinkelwerte) mit deren Hilfe sich die in den Punkten 1) – 3) skizzierten Probleme beantworten lassen. Zusätzlich würde diese Methode eine quantitative Bestimmung der Oberflächeneigenschaften auf nur μm -großen Bereichen ermöglichen. Das wäre vorteilhaft für Untersuchungen chemisch strukturierter Oberflächen, da die Größe der Strukturierung für viele Anwendungen im Bereich von mehreren μm liegt. Außerdem wird dabei die gesamte der im Spektrum enthaltenen Information verwendet, da sämtliche Fragmentintensitäten in den Modellen berücksichtigt werden.

Anhand eines Beispiels aus dem biologisch-medizinischen Bereich soll der erfolgreiche Einsatz multivariater Modelle aufgezeigt werden. In diesem Experiment wurden menschlichen Bindegewebs- (Fibroblasten) und Pankreaszellen auf plasmafunktionalisierten Oberflächen kultiviert, um die Beeinflussung der Funktionalisierung auf das Zellwachstum zu untersuchen. Die plasmabehandelten Oberflächen wurden durch die Verwendung von TEM-Gittern mit μm -großen Öffnungen chemisch strukturiert und das Wachstumsverhalten der

Zellen beobachtet. Jedem dieser μm -großen Bereiche können mithilfe der multivariaten Modelle quantitative Größen zugeordnet werden (Konzentrationen und Kontaktwinkelwerte), die zur Interpretation des Wachstumsverhaltens der Zellen beitragen sollen.

Abschließend erfolgt eine stichwortartige Übersicht des Inhalts nachfolgender Kapitel.

Kapitel 2: Kurze Einführung in die grundlegenden Aspekte der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie.

Kapitel 3: Diskussion weiterer eingesetzter Methoden zur Oberflächencharakterisierung (Photoelektronen-Spektroskopie XPS/ESCA, Rasterkraftmikroskopie AFM und eine Methode zur Bestimmung von Kontaktwinkeln).

Kapitel 4: Vorstellung des Plasmaverfahrens zur Funktionalisierung von Oberflächen sowie eine kurze Darstellung der Reaktionsmechanismen im Plasma.

Kapitel 5: Bestimmung des Intensitätsverhaltens bestimmter Oberflächenfragmente funktionalisierter Proben als Funktion der Primärionendosis. Bestimmung des statischen Limits. Untersuchung von Fragmentverteilungen und des Benetzungsverhaltens ausgewählter funktionalisierter Proben.

Kapitel 6: Darstellung bestimmter Fragestellungen bei der Analyse von Oberflächen mittels ToF-SIMS. Vorstellung eines Lösungsansatzes durch eine Kombination des ToF-SIMS Verfahrens und eines multivariaten Algorithmus (PLS).

Kapitel 7: Anwendungsbeispiel aus dem Bereich des Tissue Engineering. Interpretationshilfe bei Zellwachstumsuntersuchungen durch den Einsatz multivariater Modelle.

Kapitel 8: Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse. Ausblick auf weiterführende Arbeiten.

Kapitel 2

**Einführung in die Theorie der Flugzeit-
Sekundärionen-Massenspektrometrie**

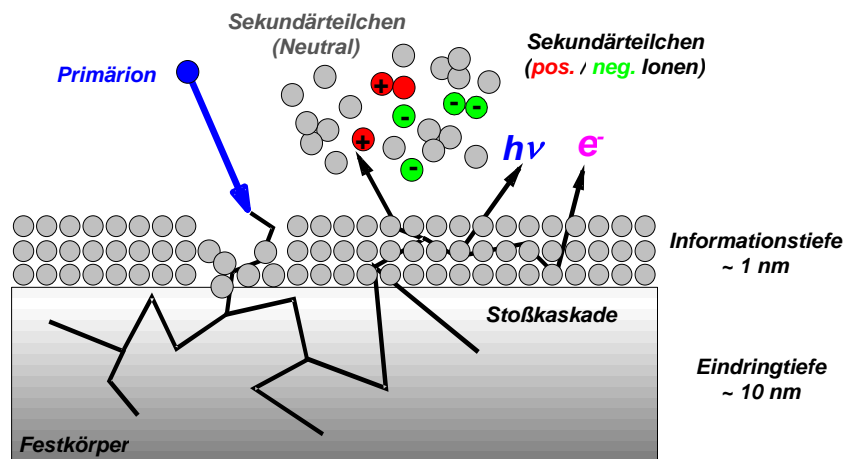
2 Einführung in die Theorie der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie, im folgenden ToF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry) abgekürzt, ist eine sehr oberflächenempfindliche Analyseverfahren, die derzeit in vielen wissenschaftlichen und industriellen Bereichen eingesetzt wird. Sie dient zur Identifikation und Lokalisation des Elementinventars sowie der vorliegenden organischen und anorganischen Verbindungen auf Festkörperoberflächen. SIMS ist die Massenspektrometrie ionisierter Teilchen, die von einer Festkörperoberfläche nach energiereichem Primärionenbeschuss emittiert werden. Die emittierten (zerstäubten) Teilchen stammen nur aus den obersten Atomlagen und können Elektronen, neutrale Atome oder Moleküle sowie ionisierte Atome und Cluster sein.

ToF-SIMS ist eine spezielle Variante der so genannten „Statischen“ Sekundärionen-Massenspektrometrie (SSIMS) und basiert auf Arbeiten von A. Benninghoven und seiner Gruppe in Münster in den späten 1960' er Jahren [8-10]. Im Gegensatz zur „Dynamischen“ SIMS, die sehr hohe Primärionenstromdichten und entsprechend hohe Zerstäubungsraten der obersten Monolage aufweist, werden bei der SSIMS Primärionenstromdichten $< 1\text{ nA/cm}^2$ verwendet.

2.1 Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuss

Durch den Beschuss einer Festkörperoberfläche mit energiereichen Primärteilchen kommt es zu Stößen mit und zwischen den Atomen im Innern des Festkörpers (Abbildung 2.1). Das Primärteilchen dringt einige nm tief in die Probe ein und löst eine so genannte Stoßkaskade aus. Hierbei werden Energie und Impuls des Primärteilchens an die Festkörperatome weitergegeben. Innerhalb der Stoßkaskade kommt es auch zu Stoßfolgen, die schließlich wieder zur Oberfläche zurückführen. Teilchen aus den ersten zwei bis drei Atomlagen können dabei soviel kinetische Energie aufnehmen, dass sie die Oberflächenbindungsenergie überwinden und die Probe verlassen. Diese Sekundärteilchen werden als Atome, Cluster, Moleküle und Molekülfragmente emittiert. Diesen Vorgang bezeichnet man als Zerstäubung bzw. Sputtern.

**Abbildung 2.1**

Zerstäubung einer Festkörperoberfläche durch ein energiereiches Primärion.

Quelle: Dr. M. Wahl, IFOS Kaiserslautern.

Der Hauptanteil der emittierten Teilchen ist elektrisch neutral, lediglich ein geringer Bruchteil (meist $\ll 1\%$) ist positiv oder negativ geladen. Dieser geladene Anteil, die so genannten Sekundärionen, ist somit direkt der Analyse mit einem Massenspektrometer zugänglich und wird bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie nachgewiesen. Für Beschussbedingungen, die für ToF-SIMS üblich sind, liegt die Ausdehnung einer Stoßkaskade bei ca. 10 nm [11, 12]. Durch den hohen Energieeintrag in der Nähe der Einschlagstelle des Primärteilchens kommt es dort zu einer starken Fragmentierung und zu Bindungsbrüchen, so dass aus diesem Bereich überwiegend kleine Molekülfragmente und atomare Teilchen emittiert werden. Nur am Rande der Emissionszone sind die Bedingungen für das Entstehen von größeren charakteristischen Molekülfragmenten geeignet. Das gilt wenigstens solange, wie die Oberfläche nicht durch vorausgegangene Sputterereignisse geschädigt ist.

2.1.1 Theorie des Zerstäubungsprozesses für homogene metallische Festkörper

Trifft ein (positiv geladenes) Ion der Masse m_1 , der Ordnungszahl Z_1 und der Energie E_0 auf eine Festkörperoberfläche (m_2, Z_2), so führt die Wechselwirkung $\text{Ion} \leftrightarrow \text{Festkörper}$ zu einem Energieverlust des Ions entlang der Wegstrecke x , der durch den Bremsquerschnitt S beschrieben werden kann

$$S(E) = -\frac{1}{n} \frac{dE}{dx} \quad (2.1)$$

wobei n die Atomdichte des Festkörpers darstellt. Dabei kann die Energie des Ions sowohl auf die Elektronen der Festkörperatome (elektronische oder inelastische Stöße) als auch durch Streuungen auf die Atomkerne übertragen werden (nukleare oder elastische Stöße). Die Ion \leftrightarrow Atomkern Wechselwirkung kann zu erheblichen Winkelablenkungen des Ions führen.

Unter der Annahme, dass elektronische und nukleare Wechselwirkung unabhängig voneinander stattfinden, kann der Bremsquerschnitt aus einem elektronischen und einem nuklearen Anteil zusammengesetzt werden

$$S(E) = S_e(E) + S_n(E). \quad (2.2)$$

Für hohe Primärionengeschwindigkeiten muss die elektronische Abbremsung quantenmechanisch behandelt werden [13]. Dabei sind mit „hohen“ Geschwindigkeiten solche gemeint, die groß gegen die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} der Elektronen in dem bremsenden Material sind

$$\bar{v} = v_0 Z_2^{2/3} \quad (2.3)$$

wobei $v_0 = c/137$ die Elektronengeschwindigkeit auf der ersten Bohr'schen Bahn ist.

Im Fall von hohen Primärionengeschwindigkeiten ergibt sich für den elektronischen Bremsquerschnitt S_e^\uparrow die Bethe-Formel [13]

$$S_e^\uparrow = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_1}{m_e} \frac{1}{E} \log\left(4 \frac{m_e E}{m_1 I}\right) \quad (2.4)$$

e ist die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse und I das mittlere Ionisierungspotential, das sich näherungsweise als $I = Z_2 \times 10 \text{ eV}$ angeben lässt [13].

Lindhard und Scharff berechneten im Grenzfall kleiner Primärionengeschwindigkeiten mit Hilfe der klassischen Streutheorie den elektronischen Bremsquerschnitt zu

$$S_e^\downarrow = \frac{2e^2 a_0}{\epsilon_0} \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v}{v_0} \quad (2.5)$$

wobei a_0 den ersten Bohr'schen Radius darstellt ($a_0=0,529$ Angstrom).

Im Zwischenbereich mittlerer Primärionengeschwindigkeiten ist bis heute keine befriedigende analytische Darstellung vorhanden. Daher wird üblicherweise folgende Interpolationsformel verwendet [13]

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S_e^\downarrow} + \frac{1}{S_e^\uparrow}. \quad (2.6)$$

Für den nuklearen Bremsquerschnitt S_n gibt es keine geschlossene analytische Darstellung [13]. J. Lindhard, U. Scharff und H.E. Schiott berechneten S_n mittels des statistischen Thomas-Fermi Atommodells [14]. Demnach ist S_n eine Funktion von E , m_1 , m_2 , Z_1 und Z_2 .

Durch Integration von Gl. (2.1) unter Berücksichtigung von Gl. (2.2) erhält man die Weglänge R des Ions im Festkörper mit E_0 als Anfangsenergie

$$R = \frac{1}{n} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S_e(E) + S_n(E)}$$

Das einfallende Ion kann auf seiner Bahn im Festkörper experimentell nicht verfolgt werden. Jedoch ist es möglich, die so genannte projizierte Reichweite R_p zu bestimmen (Abbildung 2.2)

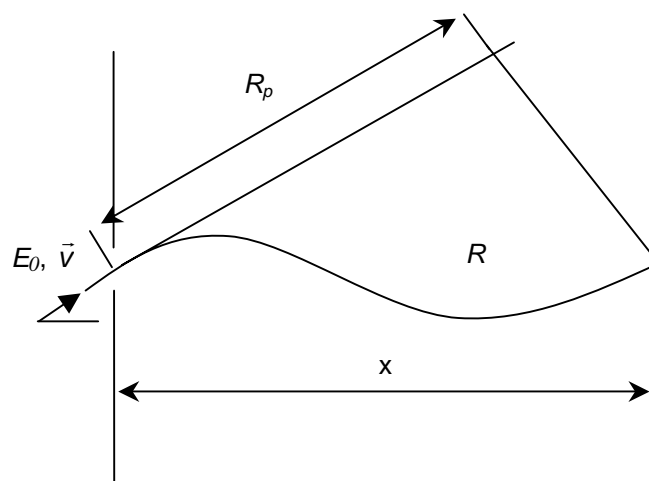


Abbildung 2.2:

Schema der projizierten Reichweite.

Sind die Energieabhängigkeiten von S_e und S_n bekannt, so lässt sich daraus die totale Weglänge R bzw. die projizierte Reichweite R_p bestimmen. Gem. [12] gilt für geringe Energien und für $Z_1 < Z_2$ folgende Näherungsformel für R

$$R \approx \frac{130E}{\rho} \frac{1 + \frac{m_2}{m_1}}{Z_1^{2/3}} \quad (2.7)$$

mit ρ als Targetmaterialdichte.

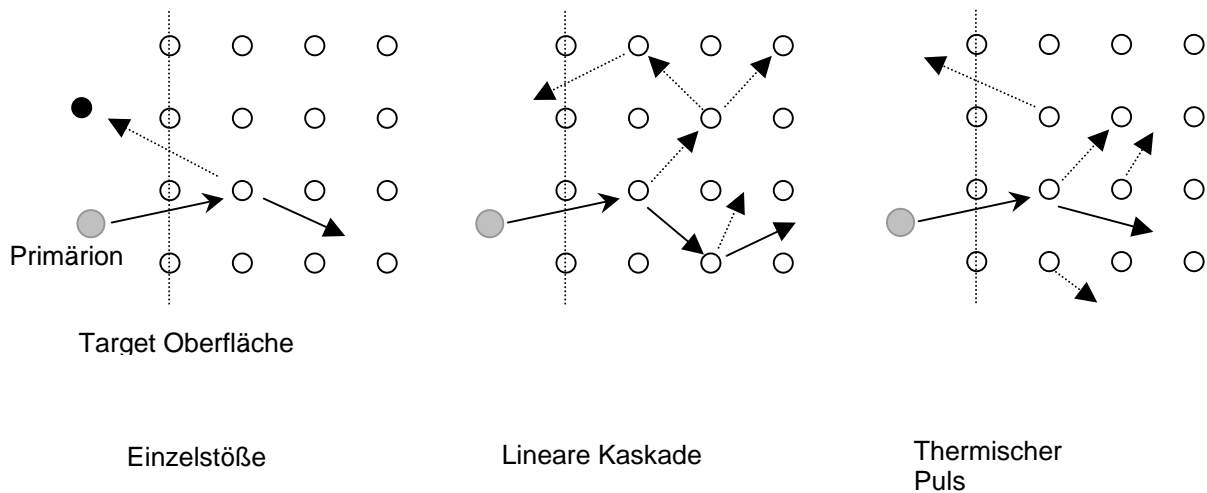
Das Verhältnis von R zu R_p ist im Falle $m_1 \geq m_2$

$$\frac{R}{R_p} \approx 1 + \frac{m_2}{3m_1} \quad (2.8)$$

Daraus erkennt man, dass für schwere Primärionen ($m_1 \gg m_2$) die Ionenreichweite R gleich der projizierten Reichweite R_p wird. Für schwere Primärionen in leichten Substanzen ist das Auftreten von Vielfachstreuung an den Kernen des Substrates nur gering.

P. Sigmund hat basierend auf den Arbeiten von Lindhard, Scharff und Schiott die bisher erfolgreichste Theorie der Zerstäubung entwickelt [15]. Sigmund unterscheidet beim Zerstäubungsprozess drei verschiedene Regime in Abhängigkeit der Primärionenenergie (Abbildung 2.3) [16]:

- 1) Einzelstoß-Regime (single knock-on regime)
- 2) Lineare Kaskade (linear cascade regime)
- 3) Thermischer Puls (spike regime)


Abbildung 2.3:

Stoßmechanismen in einem Festkörper für unterschiedliche Teilchenenergien.

Das Einzelstoß-Regime wird insbesondere für leichte Primärionen und geringe Energien (< 1 keV) realisiert. Die Energie, die durch Primärionen auf die Substanzoberfläche (target) transferiert wird, ist gerade ausreichend, um nur einzelne Rückstöße zu bewirken. Target-Atome können die Oberfläche nur dann verlassen, wenn sie genügend Energie durch Stöße zur Überwindung der Oberflächenbindung erhalten haben.

Im Bereich der Linearen Kaskade (Primärionenenergien ca. $1 - 10$ keV) besitzen die durch Primärstöße angeregten Atome der Substanz genügend Energie, um weitere Stöße im Material zu generieren. Die Dichte der Rückstoßatome ist hinreichend gering, so dass hier Stöße zwischen den Kaskadenatomen und ruhenden (thermischen) Gitteratomen dominieren.

Im dritten Regime des „thermischen Pulses“ (Primärionenenergien > 10 keV) wird der überwiegende Anteil der Atome in einem bestimmten Volumen aufgrund der hohen Stoßdichte in Bewegung gesetzt. In diesem Bereich bildet sich eine dichte Kaskade im Falle hoher Primärionenenergie sowie schwerer Ionen und Targetatome aus.

Für den Bereich der linearen Kaskade zeigt sich, dass die Zerstäubungsausbeute Y , d.h. die Anzahl der zerstäubten Teilchen pro auftreffendem Primärteilchen, proportional zur Dichte der in der Oberfläche deponierten Energie ist [16]

$$Y = \Lambda F_D \quad (2.9)$$

mit

$$F_D = \frac{dE}{dx} \alpha \left(\frac{m_2}{m_1}, \theta_0, E \right) \quad (2.10)$$

und

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} \frac{1}{NC_m U^{1-2m}} \quad (2.11)$$

wobei F_D der Bruchteil der Energie E ist, der im Mittel über viele Kaskaden im Tiefenintervall dx in der Tiefe x deponiert wird. α ist eine dimensionslose Funktion des Target/Primärionen – Massenverhältnisses, des Auftreffwinkels θ_0 und der Primärionenenergie E_0 . Λ ist eine Materialkonstante, die von der Oberflächenbindungsenergie U , der Atomdichte N sowie von Streuparametern C_m und Γ_m abhängig ist.

Die zerstäubten Teilchen besitzen eine Thompson-Energieverteilung

$$f(E) \propto \frac{E}{(E+U)^{3-2m}} \cdot \quad (2.12)$$

Für $m = 0$ wird die aus Experimenten gemessene Energieverteilung für zerstäubte Atome richtig beschrieben.

2.1.2 Zerstäubung organischer Oberflächen durch Ionenbeschuss

Im Falle organischer Oberflächen, liefert die klassische Zerstäubungstheorie keine ausreichenden Vorhersagen der kinetischen Energieverteilung oder der Sputterausbeute kleinerer Moleküle, die von der Oberfläche emittiert werden. Die Emission größerer, komplexerer Moleküle, wie sie experimentell beobachtet wird, kann von der Zerstäubungstheorie überhaupt nicht vorausgesagt werden [6].

Generell ist der Mechanismus, der zur Ausbildung von Sekundärionen nach einem Primärionen Beschuss einer organischen Oberfläche führt noch nicht hinreichend erfasst [11]. Eine Reihe von Experimenten zur Klärung des Zerstäubungsmechanismus organischer und polymerartiger Oberflächen wurden von Benninghoven et al. [17] sowie von Hearn und Briggs [18], Legget und Vickerman [19, 20] als auch von Delcorte und Bertrand [21, 22] durchgeführt.

Werden organische Filme auf Metalloberflächen untersucht, so finden in der unmittelbaren Umgebung des Primärioneneinschlages energetische Wechselwirkungen statt, die die Emission von Atomen und kleinen uncharakteristischen organischen Fragmenten zur Folge haben. Im metallischen Substrat kommt es zu den o.g. Stoßkaskaden. Durch Rückstöße wird ein Teil der Energie zurück zur organischen Oberfläche geleitet, was zur Desorption intakter Moleküle mit signifikanter interner Energie führen kann [12].

Benninghoven hat ein allgemeines Konzept zur Zerstäubung organischer Oberflächen aufgestellt [24-26]. Innerhalb des organischen Films bilden sich im Gegensatz zum metallischen Festkörper (s. Theorie von Sigmund) keine linearen Stoßkaskaden aus. In kovalent gebundenen Molekülen mit gerichteten Bindungen wird die Energie durch Vibrationen weitergeleitet. Das Primärion durchtrennt beim Aufschlag die Polymerkette physikalisch und erzeugt damit ein Makro-Radikal oder ein Ion [12]. Die Primärionenenergie wird in Vibrationsenergie der Molekülbindungen umgewandelt, was zu einem Auftrennen des Polymers führen kann. Dadurch können größere molekulare Fragmente geringerer Energie entstehen. Interne Anregungen können entlang chemischer Bindungen weitergeleitet werden und zur Fragmententstehung beitragen.

Die Entstehung größerer charakteristischer Molekülfragmente ist ein entscheidendes Merkmal von SSIMS Untersuchungen organischer Oberflächen. Durch die Detektion dieser Fragmente können wichtige Informationen über die chemische Struktur der Oberfläche gewonnen werden. Da durch den Zerstäubungsprozess die zu analysierende Oberfläche beschädigt, d.h. Material abgetragen wird, führt dies zu einem Verlust chemischer Informationen in der unmittelbaren Umgebung des Primärioneneinschlages. Jedes Molekül der organischen Oberfläche wird durch diesen Aufschlag zerstört. Ob nur ein kleiner Teil des Moleküls oder das gesamte Molekül selber entfernt wird ist dabei nicht entscheidend. Im Gegensatz zur Zerstäubungsausbeute, hat sich deshalb im Falle polymerartiger Oberflächen das Konzept zur Berechnung des Abbaquerschnittes σ bewährt.

Betrachtet man eine Festkörperoberfläche, die von einer Monolage der Spezies M bedeckt wird, so beschreibt die Zerstäubungsausbeute $Y(M)$ die durchschnittliche Anzahl der Spezies M, die pro Primärioneneinschlag die Oberfläche verlässt. $Y(M)$ entspricht einem Abbaquerschnitt

$$\sigma(M) = Y(M)A_0 \quad (2.12)$$

wobei A_0 eine Fläche darstellt, die von nur einer M-Spezies besetzt wird.

Während des Beschusses mit Primärionen der Flussdichte D für eine Zeit t , nimmt die ursprüngliche Oberflächenbedeckung von M, $\theta_0(M)$ exponentiell ab [25]

$$\theta_M(t) = \theta_M(t=0) \exp(-\sigma Dt) \quad (2.13)$$

mit

$$D = \frac{I_{PI}}{Ae} \quad (2.14)$$

wobei I_{PI} der Primärionenstrom ist und e die Elementarladung. A ist die gesamte analysierte Oberfläche. σ bedeutet anschaulich die mittlere Fläche von der nach einem Primärioneneinschlag kein weiteres Teilchen M emittiert werden kann (Abbildung 2.4).

Die von Benninghoven et al. berechneten Werte des Abbauquerschnittes für Aminosäure auf Metalloberflächen liegen bei ca. $10^{-14} \text{cm}^2 = 1 \text{nm}^2$. In dieser Arbeit werden entsprechende Ergebnisse für fluorhaltige Plasmapolymere vorgestellt (Kapitel 5.1). Die Werte variieren um den Faktor 5 - 10 für unterschiedliche Fragmente und liegen größenordnungsmäßig ebenfalls im Bereich von 1nm^2 .

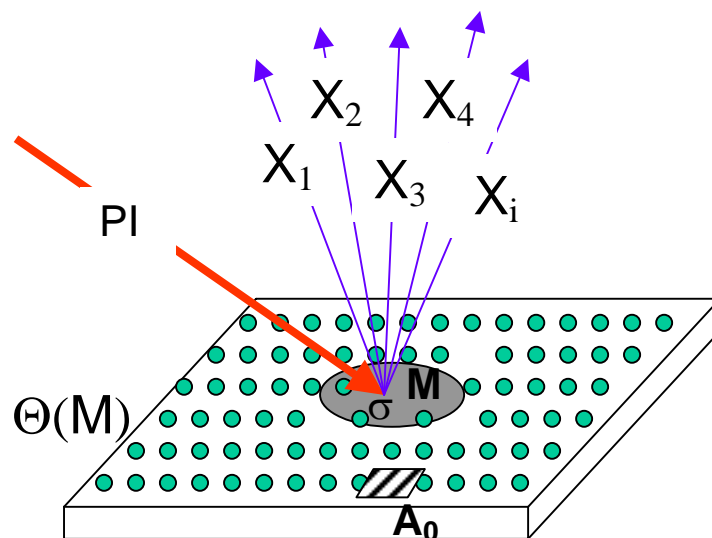


Abbildung 2.4

Ausdehnung, des durch die Wirkung des Primärions (PI) hervorgerufenen Oberflächenbereiches eines Polymers, von dem keine weitere Spezies M emittiert werden kann.

Quelle: Dr. B. Hagenhoff, ToF-SIMS Workshop, Münster, 2004.

Die Desorption der Oberflächenspezies M kann zur Ausbildung unterschiedlicher zerstäubter Teilchen X_i^q führen, wobei q den Ladungszustand von X_i beschreibt. Für ein kettenförmiges Fluoropolymer $M = -(CF_2)_n-$ sind die Fragmente $(M+F)^+$ und $(M-F)^-$ Beispiele für zerstäubte Teilchen X_i^q . Die Transformationswahrscheinlichkeit $P(M \rightarrow X_i^q)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass während des Zerstäubungsprozesses die Spezies M in das Sekundärteilchen X_i^q transformiert wird. Für Aminosäuremoleküle beträgt die Transformationswahrscheinlichkeit $P(M \rightarrow (M+H)^+)$ nach Benninghoven größenordnungsmäßig $10^{-3} - 10^{-4}$ [26]. P kann je nach chemischer Umgebung über mehrere Größenordnungen variieren (Matrix-Effekt), wohingegen Masse, Energie, Auftreffwinkel und Ladung nur einen sehr begrenzten Einfluß auf die Transformationswahrscheinlichkeit haben. Die Art des Primärions (z.B. O, Cs, Ga etc.) kann ebenfalls zur Veränderung der chemischen Oberfläche durch Implantation beitragen. Dieser Effekt ist für SSIMS jedoch vernachlässigbar [26].

2.1.3 Das „Statische Limit“

Um eine Oberflächenschädigung möglichst gering zu halten, muss die Primärionendosis Dt innerhalb eines sogenannten „Statischen Limits“ bleiben, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein Oberflächenbereich mehr als einmal von einem Primärioneneinschlag betroffen ist, muss vernachlässigbar sein. Liegt die Ausdehnung des Einschlagbereiches und der daraus resultierenden Wechselwirkungen mit dem Festkörper bei ca. 10 nm^2 , so darf die Primärionendosis bei einer Atomdichte auf der Oberfläche um 10^{15} Atome pro cm^2 einen Wert von ca. 10^{13} Ionen pro cm^2 nicht überschreiten. Typische Werte des Primärionenstroms im ToF-SIMS Experiment liegen bei einigen pA. Eine $500 \times 500 \text{ }\mu\text{m}^2$ große Oberfläche darf demzufolge einem solchen Primärionenstrom höchstens für einige Minuten ausgesetzt sein, bevor das Statische Limit überschritten wird. Ein Oberflächenbereich von $1 \text{ }\mu\text{m}^2$ (Größenordnung der Primärionenstrahlquerschnittsfläche) enthält ca. 10^7 Atome. Bei einer Primärionendosis unterhalb des Statischen Limits und bei einer angenommenen Emissionswahrscheinlichkeit um 1, werden 10^5 Sekundärteilchen von dieser Fläche emittiert. Von diesen Teilchen stehen bei einer Ionisierungswahrscheinlichkeit von 10^{-4} bis 10^{-5} maximal 10 bis 1 Teilchen zur Detektion zur Verfügung. Diese Abschätzung verdeutlicht die Notwendigkeit der mit einem Flugzeit-Massenspektrometer möglichen *parallelen* und empfindlichen Teilchendetektion.

2.2 Aufbau und Funktionsweise des Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers

Sämtliche massenspektrometrische Messungen dieser Arbeit wurden an einem ToF-SIMS IV Gerät der Firma ION-TOF durchgeführt (Abbildung 2.5). Im Wesentlichen besteht das Gerät aus folgenden Komponenten:

- Ein *Vakuumsystem* mit einer Turbopumpe zur Erzeugung eines Ultra-hoch Vakuums.
- Ein Schleusensystem zur Einführung von Proben in die Analysekommer.
- Ga^+ und Cs^+ Ionenquellen zur Erzeugung der entsprechenden Primärionen.
- Eine Elektronenquelle zur Ladungskompensation bei der Analyse isolierender Materialien.
- Eine Primärionen Optik zur Extraktion und Beschleunigung der Primärionen
- Ein Energiefiltersystem.
- Ein Flugzeit-Massenspektrometer, das die Sekundärionen entsprechend ihres Masse-Ladungsverhältnisses trennt.
- Ein Detektor, bestehend aus einer channelplate Anordnung, einem Szintillator und einem Photomultiplier.

2.2.1 Primärionenquelle

Die zu untersuchende Oberfläche wird unter UHV-Bedingungen ($p \sim 10^{-9}$ mbar) mit Primärionen im Energiebereich zwischen 1 und 25 keV beschossen. Als Beschussteilchen werden üblicherweise neben den Edelgasionen (Ar^+ , Xe^+ , Kr^+) auch O^- , Cs^+ , Ga^+ und In^+ Ionen verwendet. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden isotopenreine Ga_{69}^+ -Primärionen mit einer Energie von ca. 15 keV eingesetzt.

Die Ionen werden durch eine Flüssigmetallionenquelle erzeugt. Diese Quelle besteht aus einem geheizten Vorratsbehälter für die Ga-Primärionen, an dem eine feine Rhenium- oder Wolframnadel angeschlossen ist [27]. Diese Komponenten befinden sich zwischen zwei elektrischen Kontakten. Durch eine hohe elektrische Feldstärke zwischen der Nadelspitze und einer Extraktionselektrode wird neben der thermischen Ionisierung eine Emission des Metalls durch Feldionisation erreicht [27].

Seit kurzem werden Ionenquellen entwickelt, die schwerere atomare und molekulare Projektile, z.B. Au^+ , Bi^+ oder $\text{Au}_{2/3}^+$, Bi_{2-7}^+ , SF_6^+ bzw. C_{60}^+ Cluster verwenden [28]. Damit kann eine deutliche Erhöhung des relativen Anteils charakteristischer Sekundärmolekülonen erreicht werden.

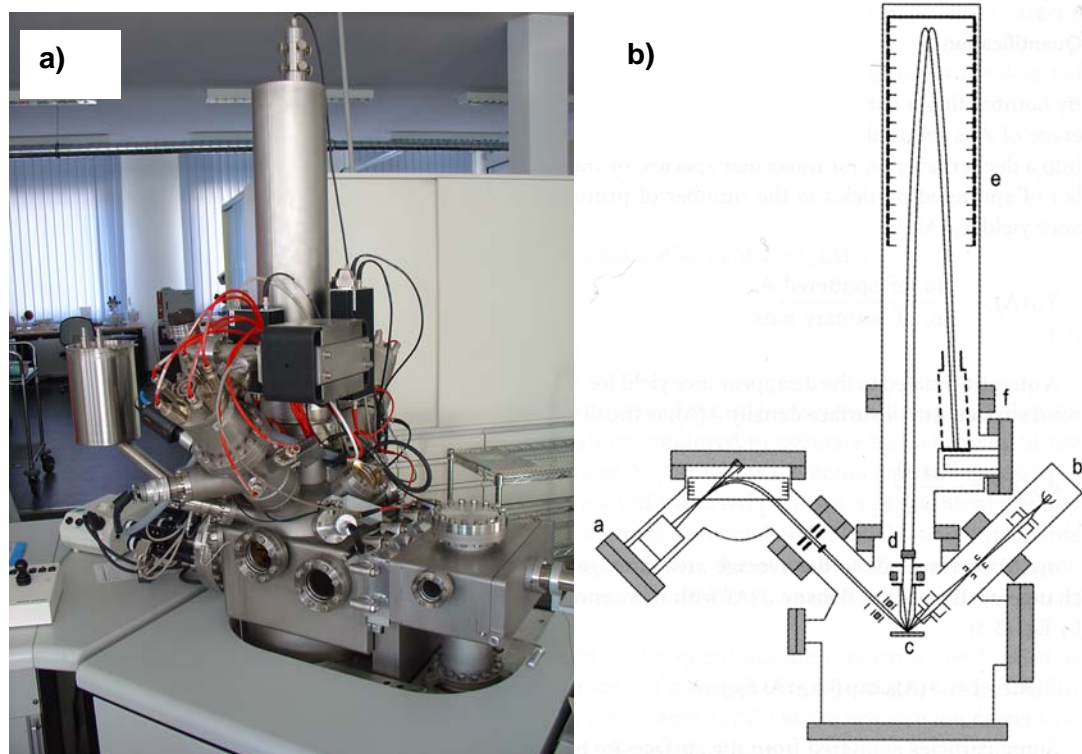


Abbildung 2.5:

a: Ansicht des Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers IONTOF IV

(Foto: Dr M. Wahl, IFOS Kaiserslautern)

b: schematische Darstellung des TOF-SIMS IV Gerätes.

Cs-Ionenquelle (a),

Ga-Ionenquelle (b),

Probenhalter und Manipulator (c),

Energiefiltersystem (d),

Energiefokussierter Ionenspiegel im Driftraum (e),

Zeitaufgelöster Einzelteilchennachweis (f).

2.2.2 Flugzeit-Massenanalyse

Die durch den Primärionenbeschuss emittierten Sekundärionen mit der Ladung q und der Masse m werden für die Flugzeit-Massenanalyse (Abbildung 2.6) in einem elektrischen Extraktionsfeld zunächst auf eine bestimmte kinetische Energie $E = qU$ (~ 2 keV) beschleunigt, durchlaufen anschließend mit der Geschwindigkeit v eine feldfreie Driftstrecke der Länge L ($= 2$ m) und erreichen das Nachweissystem nach der Driftzeit t .

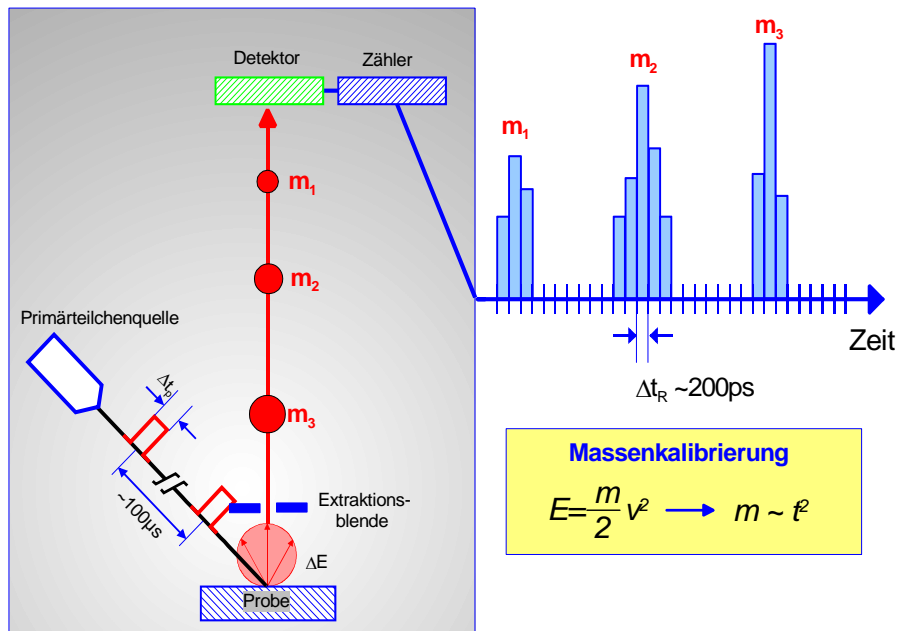


Abbildung 2.6:
Schematische Darstellung des Flugzeit-Prinzips.

Es gilt:

$$q U = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \frac{L^2}{t^2} \quad (2.15)$$

Da die Driftzeit proportional zur Wurzel der Teilchenmasse ist, erreichen leichtere Atome oder Fragmente den Detektor früher als solche mit höheren Massen.

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2 q U}} \quad (2.16)$$

Die Massenanalyse mit einem Flugzeitspektrometer setzt voraus, dass die analysierten Ionen zeitgleich oder mindestens innerhalb eines möglichst kurzen Zeitintervalls in die Driftstrecke eintreten. Deshalb erfolgt der Primärionenbeschuss mit kurzen Pulsen (Δt ca 1 – 20 ns).

Ein wichtiger Parameter, der die Güte des Massenspektrometers bestimmt, ist die Massenauflösung $m/\Delta m$. Teilchen verschiedener Spezies, deren Massen sich nur um einen geringen Wert unterscheiden m_0 und $m_0 + \Delta m$ (z.B. Al^+ und C_2H_3^+), sollen trotzdem getrennt

im Massenspektrum nachgewiesen werden. Dazu muss der Unterschied ihrer jeweiligen Flugzeit Δt genügend groß sein, um vom Detektor erkannt zu werden. Die Massenauflösung ist deshalb gegeben durch

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{m}{\left(\frac{dm}{dt} \Delta t\right)} = \frac{t_0}{2\Delta t} \quad (2.17)$$

Wobei t_0 den Pulsbeginn darstellt.

Die aufgrund des Zerstäubungsprozesses vorhandenen unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten gleicher Sekundärteilchen (kinetische Energieverteilung) tragen ebenfalls zur Reduzierung der Massenauflösung bei. Die Unterschiede in der Teilchenanfangsgeschwindigkeit können durch ein zusätzliches elektrisches Umkehrfeld innerhalb der Driftstrecke kompensiert werden (Reflektron). Schnellere Teilchen dringen tiefer in dieses Gegenfeld ein als langsamere Teilchen. Dadurch verlängert sich der Weg für die schnelleren im Vergleich zu den langsameren Ionen, so dass beide bei gleicher Masse trotz unterschiedlicher Emissionsgeschwindigkeit nahezu zum gleichen Zeitpunkt am Detektor eintreffen. Dadurch kann der Fehler für die Massenauflösung, der sich aus der unterschiedlichen Anfangsenergieverteilung ΔE ergibt minimiert werden. Er beträgt

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{E}{\Delta E} \quad (2.18)$$

für Teilchen der Anfangsenergie $E = qU$. Für organische molekulare Spezies liegt ΔE im Bereich von einigen eV. Für atomare Sekundärionen ist ΔE um den Faktor 10 – 100 größer [29].

Nach dem Durchlaufen der Driftstrecke L werden die Sekundärteilchen mittels eines Detektors, der aus einem Multi-Channel-Plate, einem Szintillator und einem Photomultiplier besteht, zeitaufgelöst im Einzelteilchen-Zählverfahren nachgewiesen. Das so erhaltene Flugzeitspektrum kann mittels (2.16) in ein entsprechendes Massenspektrum umgerechnet werden. Während bei einem Massenfilter, z.B. einem Quadrupol, jeweils immer nur eine eingestellte Sollmasse durchgelassen wird, erreichen in einem Flugzeit-Massenspektrometer – im Prinzip – immer alle emittierten Sekundärionen den Detektor, nur eben zu unterschiedlichen Zeiten (Paralldetektion). Es ist dieser „sparsame“ Umgang mit der

„kostbaren“ Information, die im Fluß der zerstäubten Sekundärionen enthalten ist und die erzielbare hohe Massenauflösung, $m/\Delta m > 5000$, welche die Flugzeit-Massenspektrometrie für die Oberflächenanalytik sehr attraktiv macht.

2.2.3 Laterale Verteilungsbilder

Um verschiedene Elemente und Moleküle lateral lokalisieren zu können, wird der Primärionenstrahl fein fokussiert (minimaler Strahldurchmesser ca. 200 nm) über einen definierten Bereich auf der Probenoberfläche gerastert (microprobe modus). In jedem Rasterpunkt wird hierbei ein komplettes Massenspektrum aufgenommen, wobei die laterale Auflösung durch den Primärionenstrahldurchmesser gegeben ist.

Aufgrund des parallelen Detektionsverfahrens können mehrere Atome, Moleküle oder Fragmente ausgewählt und deren laterale Oberflächenintensitätsverteilung graphisch dargestellt werden. Der Nachweis der durch den Ionenbeschuss ebenfalls ausgelösten Sekundärelektronen erlaubt zusätzlich auch Elektronenbilder aufzunehmen, welche meist ein Abbild der Oberflächentopografie liefern. Zur Analyse isolierender Probensysteme kann die Oberfläche in den „Pausen“ zwischen den Primärionenpulsen mit niederenergetischen Elektronen bestrahlt werden, welche die durch den Ionenpuls aufgebraachte positive Ladung kompensieren können.

2.2.4 Operationsmodi

In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich zwei Operationsmodi der Ga-Quelle verwendet. Zum einen der so genannte „bunching“ Modus und zum anderen der „burst“ Modus.

Puls bunching

Für ein Primärion bestimmter Masse und Energie entspricht der Pulsdauer auch eine räumliche Ausdehnung des Pulses. So beträgt die räumliche Pulsausdehnung für Ga_{69} Primärionen mit 25 keV Energie und einer Pulslänge von 10 ns 2,6 mm [30]. Man kann durch eine bestimmte geometrische Anordnung zweier Elektrodenplatten mit konzentrischen und zentralen Aperturen die ursprüngliche Pulsdauer reduzieren, indem man die räumliche Pulsausdehnung reduziert (Abbildung 2.7). Der Abstand der beiden Elektroden entspricht etwa der räumlichen Ausdehnung des Pulses. Wird nun eine Spannung (ca. 1–2 kV) zwischen

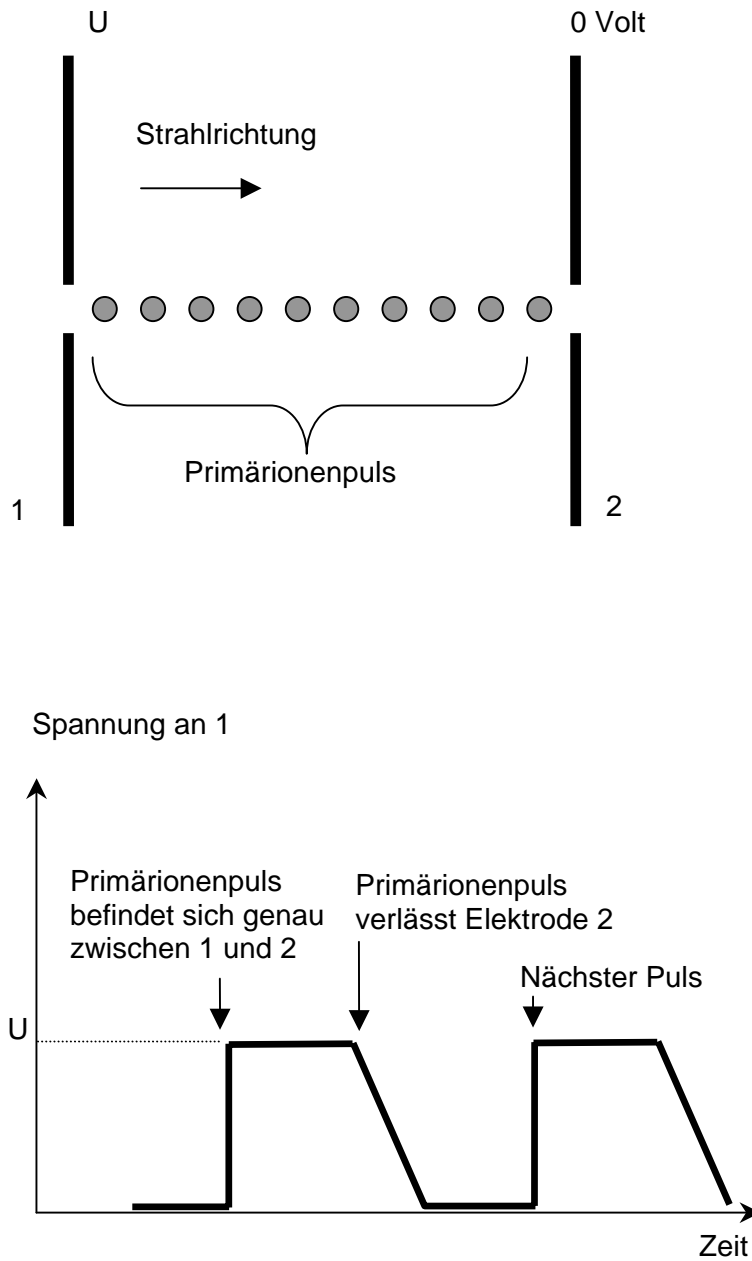


Abbildung 2.7:
Schematische Skizze des „bunching“ Prinzips [29].

den Elektroden erzeugt, wenn sich der ursprüngliche Primärionenpuls genau innerhalb der Anordnung befindet, so werden die hinteren Ionen aufgrund des Potentialgefälles beschleunigt. Diese Anordnung kann so gepulst werden (die angelegte Spannung darf ja nur erzeugt werden, wenn sich ein Primärionenpuls innerhalb der Kammer befindet), dass die hinteren Ionen die vorderen Ionen eingeholt haben, kurz bevor sie auf die Probe treffen. Mit

dieser Puls-Kompression („bunching“) kann ein ursprünglich 20 ns breiter Puls auf einen Puls der Länge von etwa 1 ns reduziert werden.

Durch die Komprimierung der Pulsdauer erhöht sich gem. Gl. (2.17) die Massenauflösung $m/\Delta m$. Zugleich reduziert sich jedoch die laterale Auflösung, da die Komprimierung zu einer Energieaufweitung des Strahls führt, die in der Größenordnung von etwa 1 keV liegt (für den ursprünglichen Strahl der Flüssigmetallquelle liegt die Energieverteilung bei nur einigen eV) [30]. Das hat beträchtliche chromatische Aberationen zur Folge, die eine laterale Auflösung unter 3 μm in diesem Modus nicht zulassen.

Burst Modus

Die allgemeine Idee hierbei ist die Ausnutzung der Zeit zwischen der Ankunft eines Sekundärions am Detektor und der Ankunft eines zweiten Sekundärions, dessen Masse sich um eine atomare Masseneinheit (amu) vom ersten Sekundärion unterscheidet. Anstatt eines einfachen Pulses beispielsweise von 1 ns Pulsbreite mit einer Wiederholrate von 100 kHz, werden in diesem Modus 5 Pulse hintereinander mit einer Pulsbreite von 1 ns und einem Abstand von 25 ns (=40 MHz) erzeugt. Dabei ist natürlich zu beachten, dass die gesamte Breite der 5 Pulse kleiner als der zeitliche Abstand der jeweiligen Sekundärionen-Ankunftszeit am Detektor ist. Dieser zeitliche Abstand wird mit zunehmender Sekundärionenmasse kleiner. Dieses Prinzip ist idealerweise für spektroskopische Untersuchungen bei Sekundärionenmassen < 700 amu einsetzbar. Für größere Massen wird der zeitliche Abstand benachbarter Sekundärionen zu gering, um dieses Prinzip sinnvoll einsetzen zu können.

Dieser Modus erlaubt laterale Fragmentverteilungen mit einer Auflösung von ca. 0,5 μm bei einer um den Faktor 3 – 5 schlechteren Massenauflösung verglichen mit dem „bunched“ Modus, die jedoch immer noch für eine Trennung atomarer und molekularer Sekundärionen gleicher nomineller Masse ausreicht.

Ein Vergleich dieser beiden Modi ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Dort sind die jeweiligen Ausschnitte der Massenspektren und die lateralen Verteilungsbilder ausgewählter Sekundärionen gegenüber gestellt. Die Spektren und die dazugehörigen Verteilungsbilder wurden von einer Silizium Oberfläche erstellt, die an der gezeigten Stelle mit einem Klebeband abgeklebt war und anschließend durch ein Plasmaverfahren (s. Kapitel 4) mit fluorhaltigen Kohlenstoffspezies beschichtet wurde.

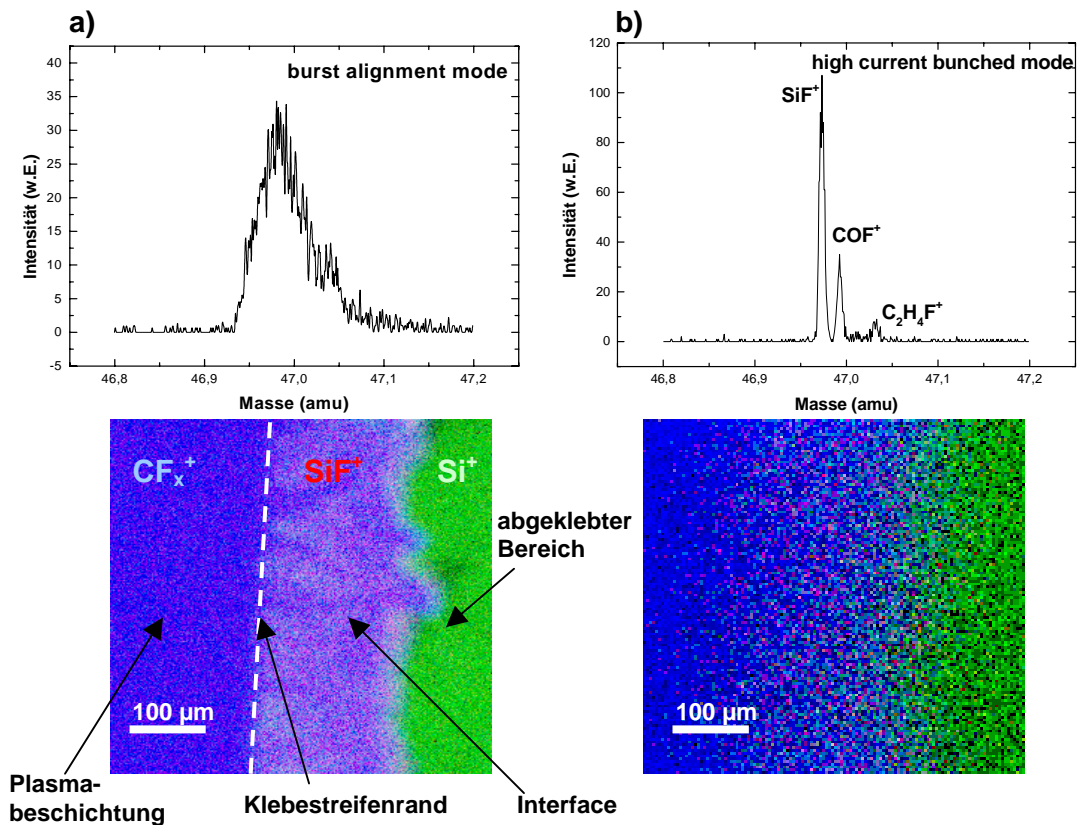


Abbildung 2.8:

a: burst Modus

b: bunched Modus

Man erkennt deutlich den jeweiligen Vorteil eines Modus. Im bunched Modus sind aufgrund der hohen Massenauflösung die einzelnen Sekundärionen gleicher nomineller Masse klar voneinander unterscheidbar (hier im dargestellten Massenbereich von 46,8 bis 47,2 amu). Im burst Modus dagegen sind bedingt durch eine höhere laterale Auflösung (ca. 0,5 µm) die einzelnen Oberflächenbereiche besser zu erkennen.

2.2.5 Quantifizierung

Da die Wahrscheinlichkeit $P(M \rightarrow X_i^q)$ mit der ein zerstäubtes Teilchen M die Oberfläche in positiv oder negativ geladenem Zustand X_i^q verlässt je nach dem elektronischen Zustand in der Umgebung des Emissionsortes über mehrerer Größenordnungen variieren kann (Matrixeffekt), ist eine Quantifizierung bei SIMS meist sehr schwierig. Allgemein kann der Sekundärionenstrom $I_s(M)$ einer Spezies M geschrieben werden als

$$I_s(M) = I_p \cdot Y \cdot \theta(M) \cdot P(M \rightarrow X_i^q) \cdot \eta \quad (2.19)$$

I_p ist der Primärionenstrom, Y die Zerstäubungsausbeute, $\theta(M)$ die Konzentration der Spezies M und η der Transmissions- und Detektionsfaktor des Instruments. Vergleichende Analysen an geeigneten Referenzproben mit bekannter und ähnlicher Probenzusammensetzung sind deshalb für die quantitative Analyse unumgänglich. Meist wird die ToF-SIMS für den qualitativen Nachweis einer bestimmten Oberflächenchemie eingesetzt, der ein charakteristisches, aus Referenzmessungen bekanntes Peak-Muster im Sekundärionen-Spektrum zugeordnet ist. Eine Datenbank, in der die charakteristischen Intensitätsmuster möglichst vieler Substanzen abgelegt sind und die zugehörigen Suchalgorithmen sind daher unverzichtbare Hilfsmittel für den erfolgreichen Einsatz der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie.

Kapitel 3

Weitere eingesetzte Analysemethoden

3 Weitere eingesetzte Analysemethoden

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit zusätzlich eingesetzten Charakterisierungsverfahren kurz vorgestellt. Im Wesentlichen sind das die Röntgen Photoelektronenspektroskopie (XPS), die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und ein Kontaktwinkelmessverfahren zur Bestimmung der statischen sowie der Vor- bzw. Rückzugsrandwinkel diverser Flüssigkeiten auf den zu untersuchenden Proben.

3.1 Röntgen Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen Photoelektronenspektroskopie basiert auf der Wechselwirkung von Röntgen Photonen mit inneren Elektronen der zu analysierenden Probenmaterie. Dabei kommt es zum Energietransfer des Photons auf ein Elektron, das bei ausreichender Energie die Bindungsenergie des Atoms überwinden und die Probenmaterie verlassen kann. Dieses Elektron nennt man Photoelektron [31]. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 3.1 wiedergegeben. Die kinetische Energie E_k des Photoelektrons ist durch die Energiedifferenz des Röntgenphotons $h\nu$ mit der Bindungsenergie des Elektrons der inneren Schale E_B gegeben. Durch die experimentelle Bestimmung der kinetischen Energie und aus der Kenntnis der Röntgenenergie, kann die Bindungsenergie nach Gl. (3.1) berechnet werden.

$$E_B = h\nu - E_k \quad (3.1)$$

Da die Bindungsenergie einer bestimmten Schale für jedes Element verschieden ist, erlaubt eine Bestimmung der Bindungsenergie die Identifizierung des Elementes.

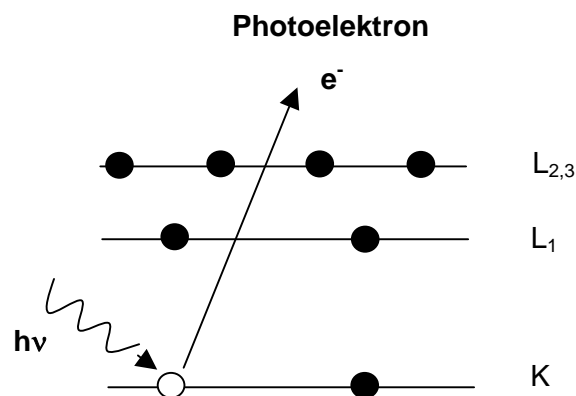


Abbildung 3.1

Schematische Darstellung des XPS Prozesses [31].

Tabelle 3.1

Bindungsenergien ausgewählter Elemente [eV].

Element	1 S _{1/2}	2 S _{1/2}	2 P _{1/2}	2 P _{3/2}
H	14			
C	284			7
N	399			9
O	532			7
F	686			9
Al		118	74	
Si		149	100	

Nachdem ein Photoelektron die innere Schale eines Atoms verlassen hat, kann die freie Stelle durch ein Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt werden. Die dabei freiwerdende Energie kann in Form eines Röntgenquants emittiert oder auf ein weiteres Elektron der gleichen oder einer niedrigeren Schale übertragen werden. Die Energie dieser so genannten Auger-Elektronen ist im Gegensatz zur Energie der Photoelektronen von der anregenden Röntgenstrahlung unabhängig.

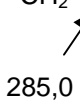

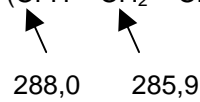
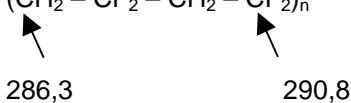
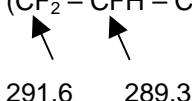

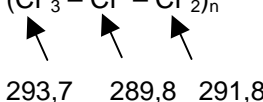
Tabelle 3.1 zeigt die Bindungsenergien verschiedener Photoelektronen für ausgewählte Elemente des Periodensystems [31]. Mittels XPS können sämtliche Elemente einer Probe mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium identifiziert sowie deren Konzentration anhand der relativen Photoelektronen-Intensität bestimmt werden. Zusätzlich treten so genannte „Shifts“ - geringfügige Änderungen in der Bindungsenergie - auf, wenn sich das jeweilige Atom in einer bestimmten chemischen Umgebung befindet. Geht beispielsweise das Kohlenstoffatom mit chemischen Gruppen unterschiedlicher Elektronegativität eine Bindung ein, so wird ein Anstieg der Bindungsenergie des 1s Elektrons mit zunehmender Elektronegativität der Bindungspartner beobachtet [31]. Tabelle 3.2 zeigt die Bindungsenergie der C 1s Elektronen für einige ausgewählte fluorhaltige Kohlenstoffpolymere [32-37]. Durch den Austausch eines Wasserstoffatoms mit einem Fluoratom steigt die Bindungsenergie der C 1s Elektronen sukzessive an [31]. Die Bindungsenergie der C 1s Elektronen in Polyethylen erhöht sich durch die Substitution von Wasserstoff durch Fluor von 285,0 eV auf 288,0 eV in Polyvinylfluorid. In der CH₂ Gruppe erhöht sich die Bindungsenergie der C 1s Elektronen von 285,0 eV auf 285,9 eV aufgrund der von der CFH-Gruppe influenzierten Wirkung [31]. Werden sämtliche Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt, so erhöht sich die Bindungsenergie der C 1s Elektronen auf 292,2 eV. Eine maximale Verschiebung der Bindungsenergie von 8,7 eV entsteht durch das Anbinden von CF₃ Gruppen in Polyhexafluorpropylen. Pro Substituent beträgt die Änderung der Bindungsenergie C 1s Elektronen ca. 2,9 eV. Die Änderungen der

Bindungsenergien sind für Substituenten geringerer Elektronegativität im Vergleich zu Fluoratomen weniger ausgeprägt [31].

Bei komplexeren Polymeroberflächen kann es teilweise zu Überlagerungen der Signale kommen, was zu uneindeutigen Zuordnungen des Signals zu einer bestimmten chemischen Gruppe führen kann.

Tabelle 3.2

Bindungsenergie [eV] des C 1S Elektrons für verschiedene Kohlenstoff-Fluor Polymere [31].

<i>Polymer</i>	<i>Struktur</i>
Polyethylen	$(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$  285,0
Polyvinylfluorid	$(\text{CFH} - \text{CFH})_n$  288,4
Polyvinylenfluorid	$(\text{CFH} - \text{CH}_2 - \text{CFH} - \text{CH}_2)_n$  288,0 285,9
Polyvinylidenfluorid	$(\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n$  286,3 290,8
Polytrifluorethylen	$(\text{CF}_2 - \text{CFH} - \text{CF}_2 - \text{CFH})_n$  291,6 289,3
Polytetraäthylen	$(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n$  292,2
Polyhexafluorpropylen	$(\text{CF}_3 - \text{CF} - \text{CF}_2)_n$  293,7 289,8 291,8

Für die Analysen dieser Arbeit wurde ein Perkin Elmer 5600 Spektrometer mit monochromatischer Al K α Strahlung ($h\nu = 1486,6$ eV) verwendet. Die Spektren wurden jeweils von $0,3 \times 2$ mm² großen Oberflächenbereichen aufgenommen und analysiert. Die Messmethode arbeitet zerstörungsfrei mit Informationstiefen von ca. 5 nm [38].

Abbildung 3.2a und 3.2b zeigen ein Übersichtsspektrum (survey Spektrum) und ein Detailspektrum der C 1s Elektronen eines ultra dünnen (<5nm) fluorhaltigen Kohlenstoffpolymers auf einer Silizium Oberfläche. Das Übersichtsspektrum zeigt neben den Signalen der Photoelektronen der s und p Schalen auch die durch den Auger-Effekt entstandenen Signale.

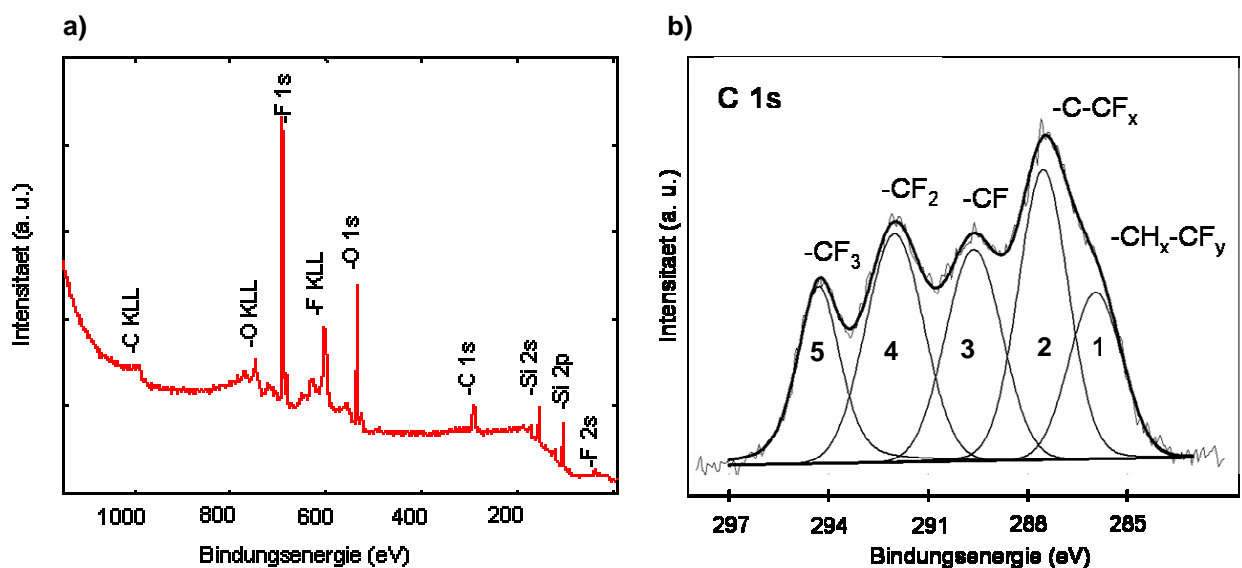


Abbildung 3.2

a: Übersichtsspektrum

b: Detailspektrum des C 1s Signals eines Fluor-Kohlenstoffpolymers auf Silizium.

Im Detailspektrum erkennt man deutliche charakteristische Unterstrukturen bestehend aus fünf Einzelsignalen. Diese Signale lassen sich folgendermaßen zuordnen:

Peak 1: 286 eV $-\text{CH}_x-\text{CF}_y$

Peak 2: 287.5 eV $-\text{C}-\text{CF}_x$

Peak 3: 289.5 eV $-\text{CF}$

Peak 4: 292 eV $-\text{CF}_2$

Peak 5: 294 eV $-\text{CF}_3$

Wobei die variablen Indices x und y nicht weiter klassifizierbare Kohlen-Wasserstoff bzw. Fluor-Kohlenstoff Verbindungen darstellen. Line fitting der C 1s Elektronensignale mit

Gauss-Funktionen ermöglicht eine Berechnung der relativen Anteile verschiedener funktioneller Fluor-Kohlenstoff Gruppen.

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie basiert auf der Wechselwirkung einer sehr feinen Diamant oder Silizium Spitze (Spitzenradius ca. 60 nm) mit der zu untersuchenden Oberfläche. Die Spitze, die an einem Federbalken befestigt ist, wird mit Hilfe von Piezoelementen über die zu untersuchende Oberfläche gerastert (Abbildung 3.3). Dabei wird die Ablenkung des Federbalkens aufgrund der Oberflächentopographie über einen Laserstrahl von einer Photodiode detektiert, die durch eine Variation am z-Piezo konstant gehalten werden kann [39]. Durch die Verarbeitung und Auswertung des Spannungssignals an den Piezoelementen, kann somit eine hoch auflösende Darstellung des Oberflächenprofils erhalten werden. Damit lässt sich die Rauheit aus der Höhenverteilung der Oberflächenpunkte bestimmen, die üblicherweise als Standardabweichung der Höhenverteilung definiert ist [39].

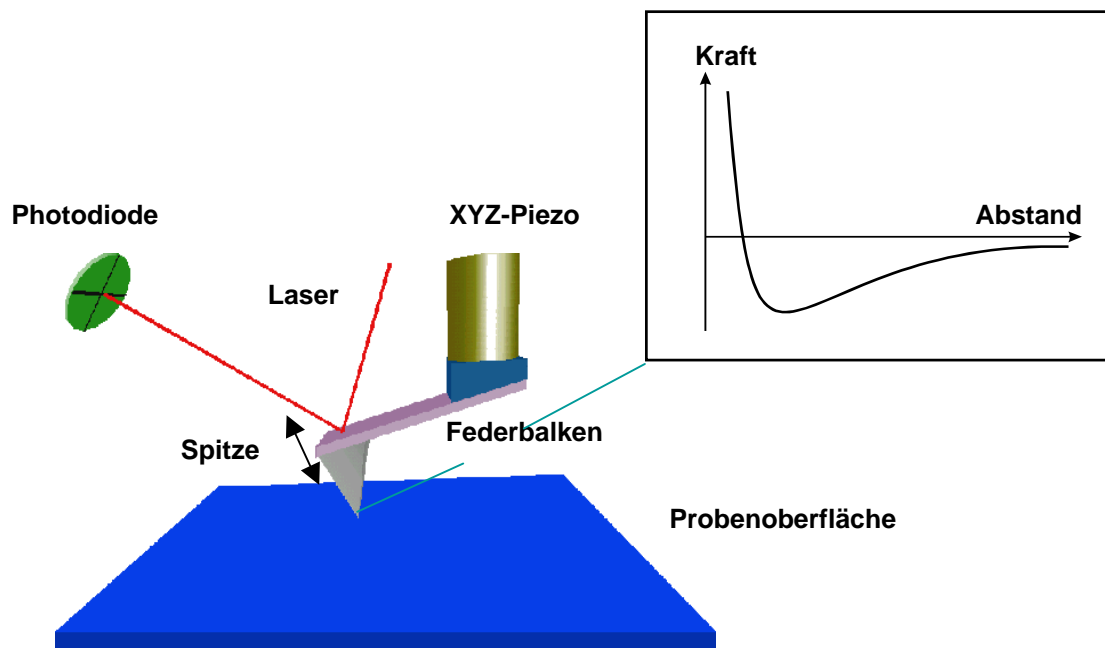


Abbildung 3.3

Schemazeichnung der Rasterkraftmikroskopie [39].

Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche kann durch eine Kraft-Abstandskurve beschrieben werden. Bei großem Abstand ist die Wechselwirkung Null und

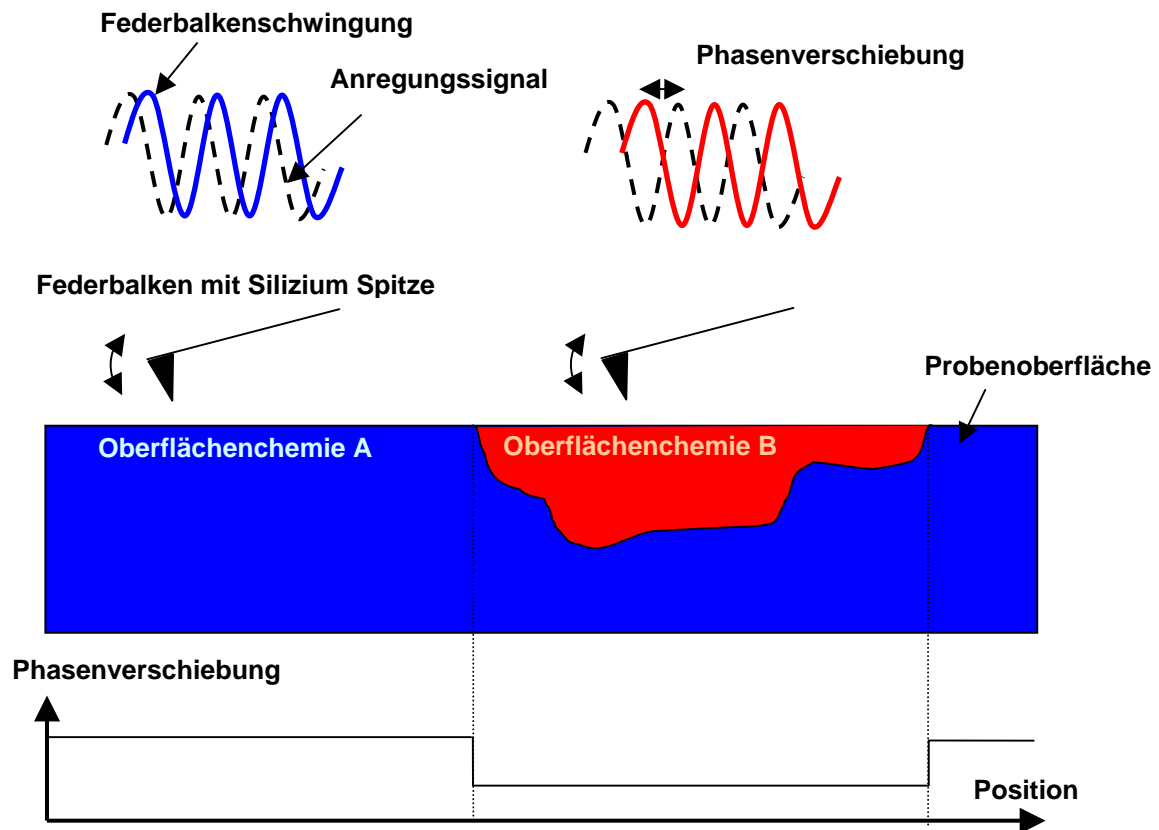


Abbildung 3.4:

Schemazeichnung der Phasenkontrast Messung. Die Phasenverschiebung des Federbalkensignals (durchgezogene Linie) relativ zum Anregungssignal (gestrichelte Linie) ist abhängig von lateralen Änderungen der Oberflächenzusammensetzung der zu analysierenden Probe.

ändert sich bei kleiner werdendem Abstand aufgrund von anziehenden und abstoßenden elektrostatischen Kräften [40].

Neben der topographischen Abbildung der Oberfläche, gestattet die Rasterkraftmikroskopie darüber hinaus auch eine Bestimmung von Oberflächenbereichen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Bei dieser so genannten Phasenkontrast Messung wird der Federbalken durch den Piezokristall in Resonanzschwingung versetzt und dabei die Phasenverschiebung der Federbalkenschwingung relativ zum Anregungssignal des Piezoelements detektiert (Abbildung 3.4). Die Phasenverschiebung ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen von Materialeigenschaften wie Adhäsion oder Viskoelastizität und ist ein geeigneter Parameter zur Bestimmung unterschiedlicher Materialzusammensetzung auf Oberflächen [41].

3.3 Bestimmung der Benetzungseigenschaften von Oberflächen

Atome und Moleküle an der Oberfläche eines Festkörpers befinden sich in einer Umgebung, die sich deutlich von derjenigen im Festkörperinneren unterscheidet [42-45]. Ein Teilchen im Inneren eines Festkörpers wird durch seine Nachbarn im Mittel gleichmäßig aus allen Richtungen angezogen [31]. Teilchen an der Oberfläche erfahren unterschiedlich starke intermolekulare Kräfte aus verschiedenen Richtungen und tendieren dazu, sich von der Oberfläche in Richtung des Festkörperinneren zu bewegen (Abbildung 3.5). Dies geschieht solange bis der daraus entstandene Konzentrationsgradient ein weiteres Entfernen der Teilchen von der Oberfläche unterbindet. Im Gleichgewichtszustand befinden sich die Oberflächenteilchen in einem Zustand der Spannung. Aufgrund der geringeren Dichte in der Oberflächenschicht ist der mittlere Abstand zwischen den Oberflächenatomen und –molekülen geringer als der Abstand zwischen ihnen im Inneren des Festkörpers. Die Oberflächenspannung ist somit ein Maß für die intermolekularen Kräfte an der Oberfläche.

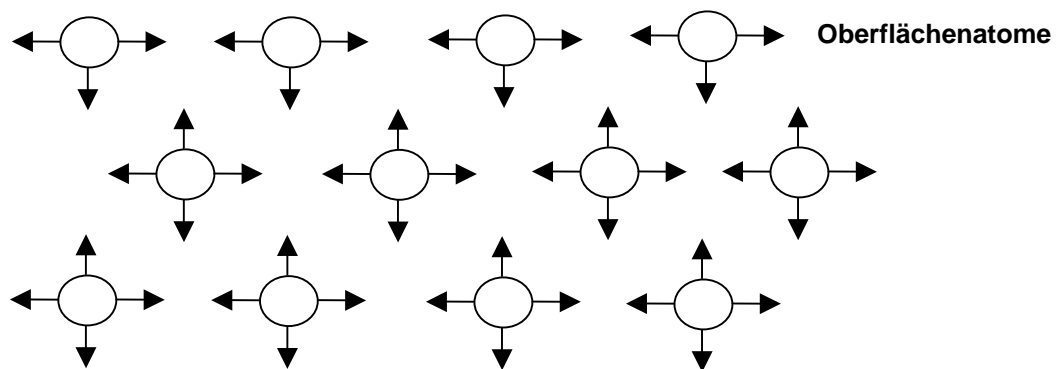


Abbildung 3.5

Schematische Darstellung der anziehenden Kräfte im Inneren und an der Oberfläche eines Körpers [31].

Derzeit existieren keine direkten, zuverlässigen Methoden, um die Oberflächenspannung von Festkörpern zu bestimmen [31]. Allerdings wurden eine Reihe von indirekten empirischen Methoden auf der Basis von Kontaktwinkelmessungen entwickelt [46-50].

3.3.1 Ausbildung von Kontaktwinkeln

Kontaktwinkelmessungen werden häufig zur Analyse polymerartiger Oberflächen verwendet. Kontaktwinkel sind sehr oberflächensensitiv und lassen sich in der Regel durch relativ einfache und preiswerte Techniken bestimmen.

Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit mit einer Festkörperoberfläche in Berührung gebracht und ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit größer als die des Festkörpers, so bildet sich an der Phasengrenze flüssig – fest ein Kontaktwinkel θ aus. Wird ein Tropfen der gleichen Flüssigkeit auf Substrate mit verschiedenen Oberflächenspannungen gegeben, so nimmt der Kontaktwinkel mit steigender Oberflächenspannung des Festkörpers ab (Abbildung 3.6). Ist die Oberflächenspannung des Festkörpers größer als die der Flüssigkeit, so ist der Kontaktwinkel $\theta=0$ und die Festkörperoberfläche wird vollständig benetzt.

Der Kontaktwinkel stellt sich derart ein, dass die Summe aller Kräfte an der Phasengrenze fest – flüssig – gasförmig gleich Null ist (Abbildung 3.6). Im Gleichgewichtszustand beschreibt die Young Gleichung (Gl. 3.2) die Beziehung zwischen den jeweiligen Oberflächenspannungen und dem Kontaktwinkel θ .

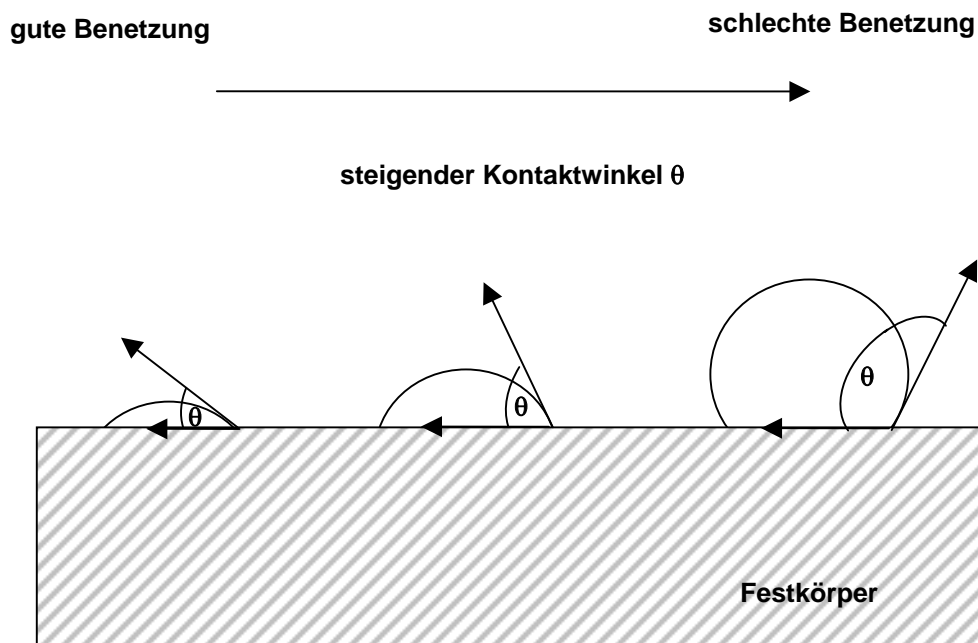


Abbildung 3.6

Kleine Kontaktwinkel ($\theta < 90^\circ$) entsprechen einer guten Benetzung eines Festkörpers mit einer bestimmten Flüssigkeit. Für Kontaktwinkel $> 90^\circ$ wird der Festkörper von der Flüssigkeit weniger gut benetzt [31].

$$\gamma_{fl-g} \cos \theta = \gamma_{f-g} - \gamma_{f-fl} \quad (3.2)$$

γ_{fl-g} ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit an der Grenzfläche zur gasförmigen Umgebung. γ_{f-g} ist die Oberflächenspannung des Festkörpers an der Grenzfläche zur gasförmigen Umgebung und γ_{f-fl} ist die Grenzflächenspannung zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit.

Wenn folgende Bedingungen erfüllt sind, so spricht man von einem Gleichgewichtszustand des Systems fest- flüssig-gasförmig [31]:

- Die Oberfläche ist starr und nicht in Bewegung.
- Die Oberfläche ist glatt und weist keine topographischen Unebenheiten auf. In der Praxis ist das für Oberflächen mit einer Rauheit $< 0,1 - 1 \mu\text{m}$ erfüllt [50].
- Die Oberfläche ist von ihrer chemischen Zusammensetzung her homogen. Heterogene Oberflächenbereiche können beispielsweise durch Kontamination und Adsorption bestimmter chemischer Gruppen entstehen.
- Zwischen der Flüssigkeit und der Festkörperoberfläche existieren keine Wechselwirkungen.

Einem System, das diese Bedingungen erfüllt, kann exakt ein Kontaktwinkel zugeordnet werden. In der Praxis sind diese Bedingungen jedoch eher selten erfüllt, was zu einer Kontaktwinkelhysterese führt.

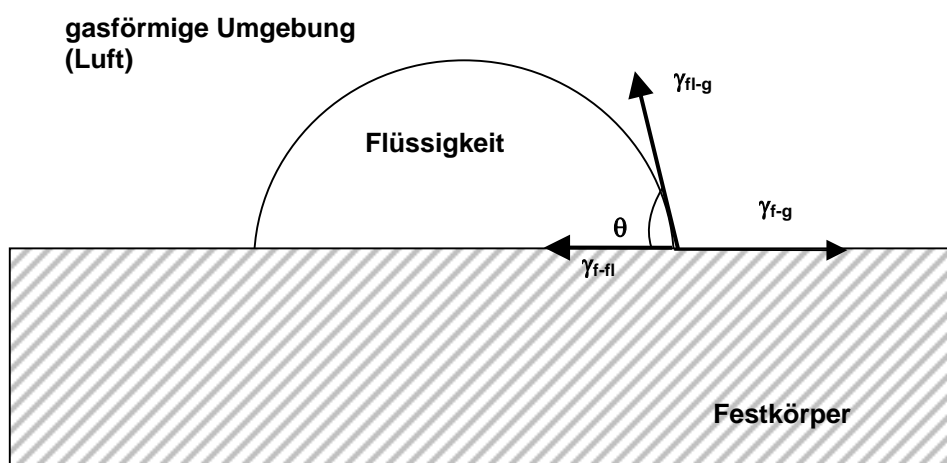


Abbildung 3.7

Kontaktwinkel im Gleichgewichtszustand [31].

3.3.2 Experimentelle Bestimmung von Kontaktwinkeln

Die Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten auf den in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen wurden nach der Methode des liegenden Tropfens bestimmt. Diese Methode ist ein optisches Verfahren, bei der eine Flüssigkeit mit einer feinen Spritze auf den zu charakterisierenden Festkörper aufgebracht wird. Das Bild des Tropfens wird mit einer CCD Kamera aufgenommen und mit Hilfe einer Auswertesoftware (Krüss Software) analysiert (Abbildung 3.8). Der Kontaktwinkel kann aus der Tropfengeometrie berechnet werden. Für kleine Tropfen (Radius $< 1\text{mm}$) ist die Gravitationswirkung vernachlässigbar und die Tropfenform kann durch eine kreisförmige Einhüllende beschrieben werden. Mit zunehmender Tropfengröße ist die Kugelgestalt des Tropfens aufgrund der Gravitation nicht mehr gegeben. Dem Tropfenprofil wird eine allgemeine Ellipsengleichung angepasst und durch Ableitung am Dreiphasenkontaktpunkt die Steigung berechnet. Dieses Verfahren wird als Kegelschnittverfahren bezeichnet und wurde zur Bestimmung der in dieser Arbeit vorgestellten Kontaktwinkelwerte verwendet.

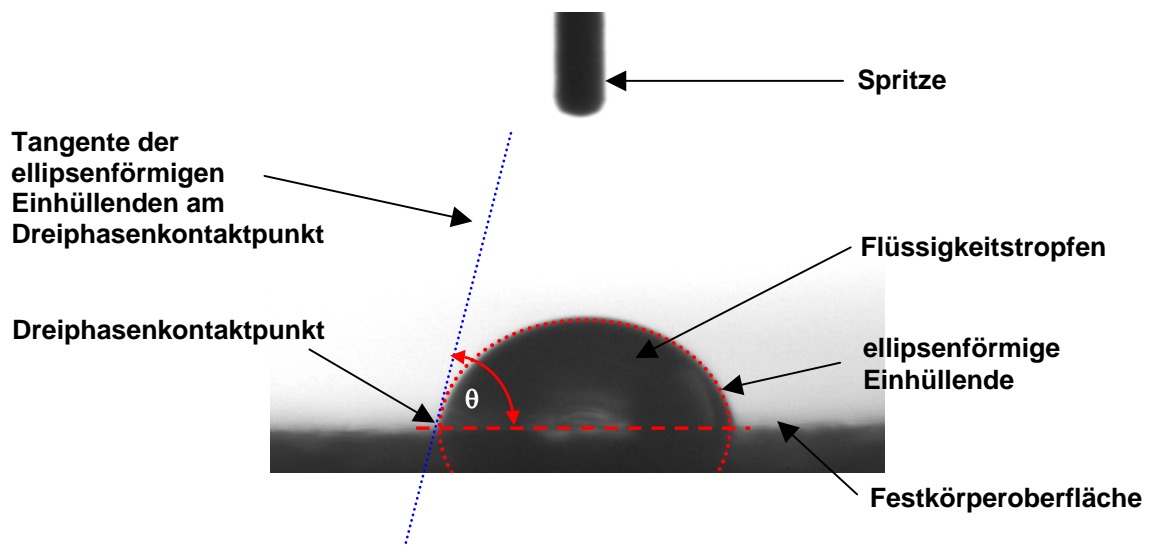


Abbildung 3.8

Digitale Aufnahme eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche.

Grundsätzlich unterscheidet man zwei verschiedene Arten von Kontaktwinkelmessungen: *statische* und *dynamische* Kontaktwinkelmessungen. Im Folgenden soll kurz auf eine Methode zur Bestimmung statischer Kontaktwinkel eingegangen werden.

Bei der *statischen* Kontaktwinkelmessung wird ein Tropfen auf die zu analysierende Oberfläche gebracht und der Kontaktwinkel nach der oben beschriebenen Methode gemessen.

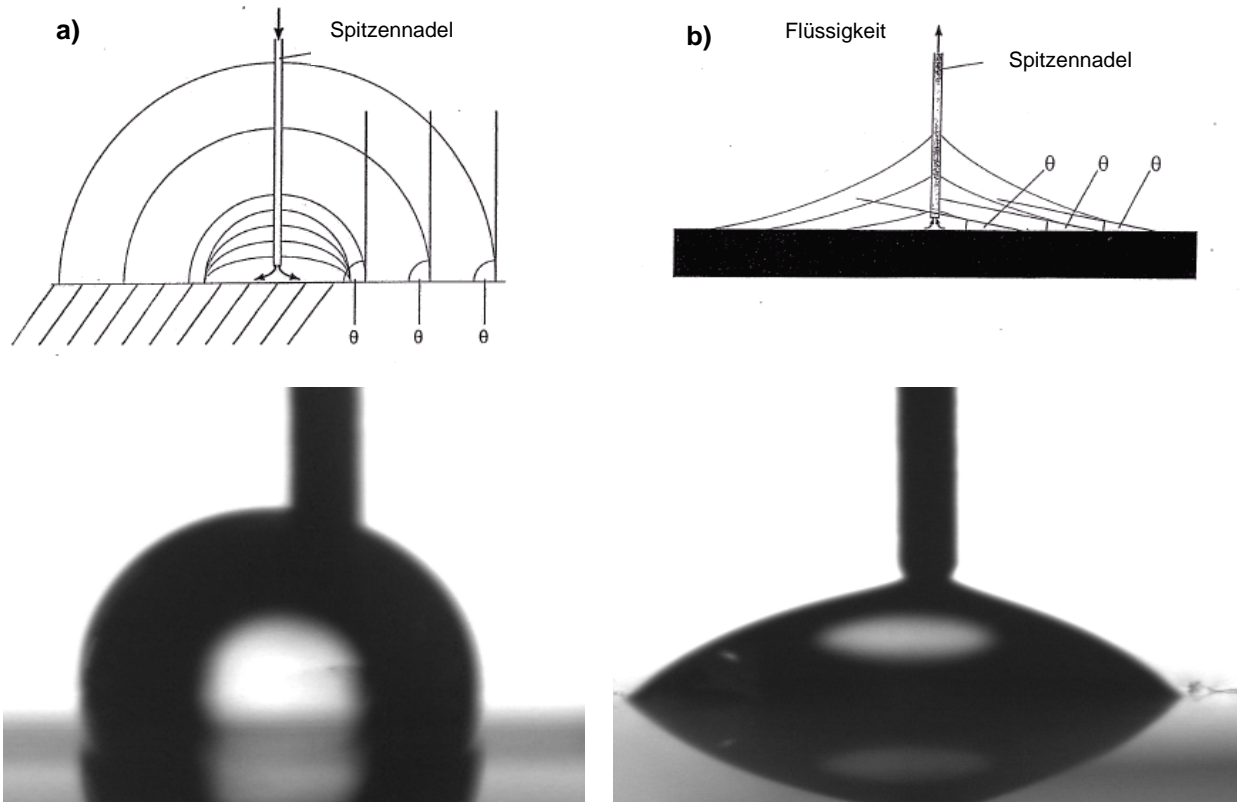


Abbildung 3.9

a: schematische Darstellung des Fortschrittswinkels mit Photographie des fortschreitenden Tropfens.

b: schematische Darstellung des Rückzugswinkels mit Photographie.

Aufgrund von Verdunstungs- oder Absorptionseffekten, ist der statische Kontaktwinkel zeitabhängig. Für die statischen Messungen dieser Arbeit wurde der Tropfen deshalb unmittelbar nach dem Erreichen des eingestellten Volumens direkt mit Hilfe der CCD Kamera aufgenommen und die Auswertung zur Bestimmung des Kontaktwinkels durchgeführt. Die Zeitdauer bis zum Erreichen des Endvolumens betrug ca. 1 – 2 s. Für sämtliche statische Kontaktwinkelmessungen wurde ein Flüssigkeitsvolumen von 5 μl verwendet, was einem Tropfenradius von ca. 1,6 mm entspricht.

Bei einer weiteren Methode zur Bestimmung der so genannten Fortschritt- und Rückschreitwinkel verbleibt die Spritze während der gesamten Messung im Tropfen (Abbildung 3.9). Die Tropfengröße wird auf ein vorher festgelegtes Startvolumen V_0 von 5 μl eingestellt und anschließend schrittweise auf ca. 15 μl erhöht. Nach jeder Zunahme ΔV von etwa 1 μl , wird eine photographische Aufnahme des Tropfens durchgeführt und mit Hilfe der Kegelschnittmethode der Kontaktwinkel bestimmt. Insgesamt ergeben sich somit zehn Iterationsschritte mit jeweils zehn Kontaktwinkelwerten. Schließlich wird aus diesen zehn

Werten das statistische Mittel gebildet. Kontaktwinkel, die mit dieser Methode bestimmt werden, bezeichnet man als Fortschrittswinkel. Entsprechend erhält man den so genannten Rückschreitwinkel, indem zu Beginn der Tropfen auf ein Volumen von ca. 15 μl gebracht wird und anschließend das Volumen stetig auf 5 μl verkleinert wird. Der Rückschreitwinkel wird ebenfalls aus zehn Messwerten durch Mittelung bestimmt.

Um den Fehler der Kontaktwinkelmessung zu ermitteln, wurde jeweils eine Messung an drei Tropfen derselben Flüssigkeit für drei unterschiedliche Positionen pro Probenoberfläche durchgeführt. Der Fehler ergibt sich dann als Fehler des statistischen Mittelwertes der drei Messungen und liegt für sämtliche Kontaktwinkel im Bereich von 2- 3°.

3.3.3 Kontaktwinkelhysterese

Bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung bewegt sich der Dreiphasenkontaktpunkt aufgrund der Vergrößerung oder Verkleinerung des Flüssigkeitstropfens über die zu analysierende Festkörperoberfläche. Wird die Flüssigkeitsfront durch Erhöhung des Volumens V um einen kleinen Betrag dV zu einer fortschreitenden Bewegung gezwungen, so würde sich anschließend ein Kontaktwinkel θ gem. der Young-Gleichung (3.2) einstellen. Wird das Volumen um einen geringen Betrag dV verkleinert, so erhielte man nach Beendigung des Vorgangs denselben Kontaktwinkel θ . Da die Konditionen für eine Einstellung des Young'schen Kontaktwinkels in der Praxis nur selten erfüllt sind (mikroskopisch glatte und chemisch homogene Oberfläche), wird der gemessene Kontaktwinkel entweder etwas größer oder geringer als der Young Kontaktwinkel sein [51]. In der Praxis beobachtet man statt eines Fortschreitens der Flüssigkeitsfront einen leichten Anstieg der Höhe des Flüssigkeitstropfens und damit eine Erhöhung des Kontaktwinkels. Wird das Volumen weiter erhöht, so findet ein plötzliches Voranschreiten der Flüssigkeitsfront statt [31]. Der Kontaktwinkel, der sich in diesem Moment zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper ausbildet, ist der Fortschrittswinkel θ_a . Eine Verminderung der Flüssigkeitsmenge führt zunächst zur Abnahme der Höhe des Tropfens gefolgt von einem plötzlichen Rückzug der Flüssigkeitsfront bei genügend großer Verminderung des Volumens. Entsprechend dem Fortschrittswinkel, erhält man beim Rückzugsvorgang den Rückzugswinkel θ_r . Kontaktwinkelhysterese ist definiert als der Unterschied zwischen θ_a und θ_r [31, 51].

Es gibt verschiedene Ursachen für das Auftreten von Kontaktwinkelhysterese. Die beiden wahrscheinlichsten Ursachen für plasmafunktionalisierte Oberflächen sind

Oberflächenrauheit und das Vorhandensein von Oberflächenbereichen unterschiedlicher chemischer Struktur (heterogene Oberflächenbereiche) [51].

3.3.4 Berechnung der Oberflächenspannung γ_{f-g}

Zwei der vier Parameter der Young-Gleichung (3.2), die Oberflächenspannung γ_{fl-g} sowie der Kontaktwinkel θ sind experimentell direkt messbar. γ_{fl-g} kann mit verschiedenen Methoden bestimmt werden. Dazu gehören im Wesentlichen die Ringmethode von Lecomte de Noüy, die Wilhelmy-Plättchen Methode und die Methode des hängenden Tropfens. Diese sowie einige weitere Methoden zur Bestimmung von Flüssigkeitsoberflächenspannungen sollen hier nicht näher erläutert werden. Eine übersichtliche Zusammenstellung der Methoden findet man in [52].

Die Bestimmung des Kontaktwinkels θ der Young-Laplace Gleichung wurde in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Die verbleibenden Variablen von Gleichung (3.2), die Oberflächenspannung des Festkörpers γ_{f-g} sowie die Grenzflächenspannung γ_{f-fl} sind einer direkten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich. Lediglich die Differenz $\gamma_{f-fl} - \gamma_{f-g}$ kann durch eine Messung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{fl-g} und der Bestimmung des Kontaktwinkels θ angegeben werden.

Ein entscheidender Fortschritt zur Bestimmung der Oberflächenspannung γ_{f-g} gelang *Fowkes* in einem 1962 publizierten Artikel, in dem er die Oberflächenspannung in einen polaren (p) und dispersiven (d) Anteil aufteilte [53]

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p. \quad (3.3)$$

Dabei berücksichtigte er zum einen die in Atomen und Molekülen vorhandenen Dispersionskräfte, die aufgrund temporärer asymmetrischer Ladungsverteilungen um den Atomkern bzw. den Molekülschwerpunkt auftreten [52]. Zum anderen besitzen bestimmte Moleküle (polare Moleküle z.B. H₂O, CO₂ etc.) permanente Dipole, die in weiteren Molekülen Dipole induzieren können.

Ein weiterer Schritt gelang *Good* und *Girifalco*, als sie die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen 1 und 2 als die Summe der Grenzflächenspannungen der einzelnen Komponenten beschrieben einschließlich eines Wechselwirkungsparameters Φ , der eine Funktion einer Vielzahl von molekularen Parametern darstellt und sich mit Hilfe der statistischen Mechanik für einfache Fälle berechnen lässt [52, 54]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi\sqrt{\gamma_1\gamma_2}. \quad (3.4)$$

Setzt man den Wechselwirkungsparameter Φ eins, so erhält man aus Gl (3.3) und (3.4)

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\left(\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p\gamma_2^p}\right). \quad (3.5)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung und der Kenntnis des polaren und dispersiven Anteils einer Phase (in diesem Fall der Flüssigkeit), kann der polare und dispersive Anteil der zweiten Phase (des Festkörpers) bestimmt werden [52]. Bei einem Kontakt zwischen zwei Phasen kommt es an der Phasengrenze nur zu einer Wechselwirkung zwischen den beiden polaren und den beiden dispersiven Anteilen der Grenzflächenspannung. Ist eine der beiden Phasen unpolar, so sind nur Dispersionskräfte möglich. Dieses Verhalten wird zur Bestimmung des polaren Anteils der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ausgenutzt.

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte der Grenzflächenspannung γ_{f-fl} zwischen einer Flüssigkeit und verschiedenen plasmafunktionalisierten Oberflächen wurden nach der Methode von *Owens, Wendt, Rabel und Kaelble* gemessen. Dabei wird Gl. 3.5 unter Berücksichtigung von $\gamma_{fl-g} = \gamma_{fl-g}^d + \gamma_{fl-g}^p$ und $\gamma_{f-g} = \gamma_{f-g}^d + \gamma_{f-g}^p$ zu

$$\gamma_{f-fl} = \gamma_{f-g} + \gamma_{fl-g} - 2\left(\sqrt{\gamma_{f-g}^d\gamma_{fl-g}^d} + \sqrt{\gamma_{f-g}^p\gamma_{fl-g}^p}\right) \quad (3.6)$$

Zusammen mit der Young Gleichung kann γ_{f-fl} ersetzt werden und man erhält eine Gleichung der Form $y = mx + b$ mit

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_{fl-g}^p}{\gamma_{fl-g}^d}} \quad (3.7)$$

$$y = \frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\gamma_{fl-g}}{\sqrt{\gamma_{fl-g}^d}} \quad (3.8)$$

$$m = \sqrt{\gamma_{f-g}^p} \quad (3.9)$$

$$b = \sqrt{\gamma_{f-g}^d} \quad . \quad (3.10)$$

Werden für eine Reihe von Flüssigkeiten mit bekannten polaren und dispersiven Anteilen der Oberflächenspannung die jeweiligen Kontaktwinkel gemessen, so kann durch eine Berechnung der entsprechenden Paare (x,y) eine Ausgleichsgerade $y = mx+b$ ermittelt werden aus deren Steigung m und Achsenabschnitt b der polare und dispersive Anteil der Festkörperoberflächenspannung γ_{f-g} bestimmt werden kann.

In dieser Arbeit wurden folgende Flüssigkeiten mit polaren und dispersiven Anteilen der Oberflächenspannung verwendet.

Tabelle 3.3

Oberflächenspannung verschiedener Testflüssigkeiten [52]

Flüssigkeit	γ_{f-g}^d (mN/m)	γ_{f-g}^p (mN/m)	γ_{f-g} (mN/m)
Wasser	19,9	52,2	72,1
Formamid	23,5	33,4	56,9
Methyleniodid	47,4	2,6	50,0
Ethylenglykol	29,0	19,0	48,0

Für jede dieser Testflüssigkeiten wurde der Kontaktwinkel θ mittels der oben beschriebenen Messmethode an drei verschiedenen Positionen auf der Festkörperoberfläche bestimmt und anschließend der Mittelwert berechnet. Man erhält so für jede Oberfläche vier (x,y) Paare, für die eine Ausgleichsgerade berechnet wird und aus deren Steigung und Achsenabschnitt nach Gl. (3.9) und (3.10) die Festkörperoberflächenspannung berechnet wurde. Der Fehler der Oberflächenspannungsbestimmung dieser Arbeit kann durch ein etwa 3-5 mN/m breites Intervall angegeben werden.

3.3.5 Kritische Oberflächenspannung von Polymeren

Nach dem Verfahren von Zisman wurden von einigen Forschergruppen eine Reihe von Oberflächenspannungen fluor- und wasserstoffhaltiger Kohlenstoffpolymere bestimmt [55-58]. Dabei werden die Kontaktwinkel einer Reihe von Testflüssigkeiten an einer Festkörperoberfläche ermittelt und die Werte $\cos \theta$ gegen die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten aufgetragen. In diesem so genannten Zisman Diagramm liegen diese Werte

annähernd auf einer Geraden [31]. Durch Extrapolation erhält man einen Wert für $\cos \theta = 1$, der dem Fall der vollständigen Benetzung der Festkörperoberfläche entspricht ($\theta = 0^\circ$) und als kritische Oberflächenspannung bezeichnet wird.

Shafrin und Zisman fanden einen empirischen Zusammenhang zwischen der kritischen Oberflächenspannung und der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche [57]. Tabelle 3.4 zeigt einige organische Polymeroberflächenelemente mit der jeweiligen kritischen Oberflächenspannung.

Tabelle 3.4

Oberflächenzusammensetzung und kritische Oberflächenspannung [31].

Oberfläche	Kritische Oberflächenspannung (mN/m)
- CF ₃	6
- CF ₂ H	15
- CF ₃ – CF ₂	17
- CF ₂ – CF ₂	18
- CH ₂ – CF ₃	20
- CF ₂ – CFH	22
- CF ₂ – CH ₂	25
- CFH – CH ₂	28
- CH ₂	31

Der niedrigste Wert entspricht einer Oberfläche, die vollständig mit CF₃-Gruppen ausgestattet ist. Durch das Ersetzen der Wasserstoffatome mit Fluor, nimmt die kritische Oberflächenenergie sukzessive ab.

Kapitel 4

Plasmaverfahren zur Oberflächenbeschichtung

4 Plasmaverfahren zur Oberflächenmodifizierung

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Probenoberflächen, wurden mittels eines plasmagestützten Beschichtungsverfahrens hergestellt [1]. Die Beschichtung von Substraten in einem Plasma bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten, bestimmte Eigenschaften der Substrate (Benetzbarkeit, Rauheit, tribologische Eigenschaften etc.) gezielt und reproduzierbar durch eine Veränderung der Zusammensetzung und Struktur deren Oberflächen einzustellen [12].

4.1 Einführung in die Theorie der Plasmabeschichtung

Nach [12] spricht man von einem Plasma, wenn

- in einer Flüssigkeit oder in einem Gas die Anzahl der freien Ladungsträger so groß ist, dass sie die physikalischen Eigenschaften des Mediums wesentlich beeinflussen.
- es zu elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen kommt.
- die Anzahl der positiven und negativen Ladungsträger je Volumeneinheit jeweils gleich groß ist, wobei die Gesamtmenge beliebig sein kann (Quasineutralität).

In einem Plasma befinden sich freie Elektronen, Ionen und elektrisch neutrale Teilchen (Atome, Moleküle und freie Radikale). Da ein Plasma ein gasförmiges Gemisch darstellt, kann man ihm thermodynamische Größen eines Gases wie Druck und Temperatur zuordnen. Durch das Vorhandensein freier Ladungsträger, kann ein Plasma außerdem durch elektrische und magnetische Felder beeinflusst werden. Die einzelnen Teilchen eines Plasmas können in verschiedenen energetischen Zuständen auftreten und besitzen im Allgemeinen kinetische Energien, die groß gegenüber potentiellen Energien (hervorgerufen durch lokale Ladungen) sind.

Plasmen können nach verschiedenen Kenngrößen klassifiziert werden, beispielsweise nach ihrem Ionisierungsgrad, dem Anteil ionisierter Teilchen im Plasma, oder nach dem Verhältnis zwischen kinetischer und potentieller Teilchenenergie.

Üblicherweise werden im Bereich der Plasmabehandlung von Polymeren so genannte nichtthermische Plasmen verwendet. Bei Druckbereichen von 10^{-4} – 1 Pa spricht man von einem nichtthermischen, kalten oder Niederdruck Plasma. Die mittlere freie Weglänge der Ionen ist so groß, dass eine Energieübertragung hauptsächlich durch Elektronenstöße

stattfindet. Es kann somit kein thermisches Gleichgewicht entstehen. Kalte, nichtthermische Plasmen werden zur Herstellung und Modifizierung fluorhaltiger Kohlenstoffpolymere, die in dieser Arbeit näher untersucht werden sollen, eingesetzt.

4.1.1 Niederdruck Plasmen

Niederdruck Plasmen können durch die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf ein Gas erzeugt werden. Durch die Wirkung des Feldes werden die geladenen Teilchen des Gases, die im Verhältnis von $1:10^9$ - 10^{10} zu den neutralen Teilchen vorhanden sind, beschleunigt, was zur Ionisation und Emission von Sekundärelektronen führt. Im Mittel können somit Ionisationsraten von 10^{-4} – 10^{-6} erreicht werden. Je größer die Anzahl geladener Teilchen im Gas, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit der Rekombination. Gleichgewicht herrscht dann, wenn die mittlere Rekombinationsrate genau so groß wie die Ionisierungsrate ist.

Da in Niederdruck Plasmen kein Thermisches Gleichgewicht herrscht, kann dem System keine einzelne Temperatur zugeordnet werden. Das Plasma besteht aus unterschiedlich geladenen Spezies, die sich außerdem in ihrer kinetischen Energie deutlich voneinander unterscheiden. Die Eigenschaften von Plasmen werden wesentlich durch die Elektronen bestimmt, wobei die Plasmadichte n_e und die Elektronentemperatur T_e zwei fundamentale Parameter zur Beschreibung des Plasmas darstellen. n_e ist die Anzahl der Elektronen pro cm^3 und ist im Allgemeinen gleich der Anzahl der positiven Ladungsträger im Plasma. Für Niederdruck Plasmen liegt n_e größenordnungsmäßig im Bereich von 10^{16} – 10^{18} Elektronen pro cm^3 . T_e ist definiert durch die mittlere Elektronenenergie

$$E_e = \frac{3}{2} k_B T_e \quad (4.1)$$

Aufgrund der geringen Elektronenmasse ($m_e = 0,511 \text{ MeV}/c^2 = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$) im Gegensatz zur Ionenmasse ($m_i = n \times 911 \text{ MeV}/c^2 = n \times 10^{-27} \text{ kg}$, $n \in \mathbb{N}$), werden Elektronen stärker im externen elektrischen Feld beschleunigt und erhöhen ihre kinetische Energie schneller als die massereichen Ionen. Dadurch steigt auch ihre Geschwindigkeit gemäß

$$v_e = \sqrt{\frac{2E_e^{\text{kin}}}{m_e}} \quad (4.2)$$

Die Geschwindigkeit der Ionen berechnet sich entsprechend

$$v_i = \sqrt{\frac{2E_i^{kin}}{m_i}} \quad (4.2)$$

und weil $m_i > m_e$ und $E_e^{kin} > E_i^{kin}$ ist auch $v_e > v_i$.

Deshalb können dem System insgesamt 4 verschiedene Temperaturen zugeordnet werden in der Reihenfolge $T_g < T_r < T_v < T_e$. T_g ist die Temperatur der neutralen Gasteilchen. T_r , T_v und T_e sind die entsprechenden Temperaturen der Rotations- und Vibrationsbewegungen der Ionen sowie die Elektronen Temperatur. Die Elektronen, die die leichtesten und schnellsten Teilchen im Plasmamedium sind, werden durch das externe elektrische Feld beschleunigt und geben ihre aufgenommene Energie durch Stöße an die neutralen Teilchen des Gases ab. Aufgrund des geringen Druckes (ca. 1 mbar) und der daraus folgenden geringen Anzahl größerer Teilchen, wird der Energietransfer durch Stöße zwischen den größeren Teilchen ineffizient. Durch elastische Stöße zwischen Elektronen und Molekülen wird aufgrund des großen Massenunterschiedes ebenfalls kaum Energie übertragen. Inelastische Stöße dagegen führen zur Anregung von Neutralteilchen und zur Fragmentierung größerer Moleküle, mit der Bildung von Atomen und Radikalen [59].

Der größte Anteil der Energie ist als kinetische Energie der Elektronen vorhanden, deren Temperatur T_e in der Größenordnung von 1 – 10 eV (= 11000 – 110000K) liegt. Im Vergleich dazu liegen die Werte der Gastemperatur T_g im Bereich von (300 – 500K). Dies ist der Grund, weshalb nichtthermische Plasmen zur Behandlung von polymerartigen Material und Materialsystemen eingesetzt werden. Die empfindlichen zu beschichteten Materialsysteme werden durch die niedrige Gastemperatur nur unwesentlich beeinflusst.

Debye-Länge

Wenn das Plasma als Ganzes aufgrund der Quasineutralität als elektrisch neutral betrachtet werden muss, so können jedoch im mikroskopischen Bereich elektrische Felder durch Schwankungen der Ladungsträgerdichte entstehen [12]. In der unmittelbaren Umgebung eines Ions werden sich aufgrund der Coulomb Kraft im Mittel mehr Elektronen aufhalten, als es der mittleren Dichte der Elektronen entspricht [12]. Dadurch wird das Coulomb-Potential des Ions abgeschirmt. Im Abstand $r = \lambda_D$ ist das ungestörte Coulomb-Potential bereits auf den e-

ten Teil abgefallen. Diesen Abstand nennt man Debye-Länge und wird gem. Gl. (4.3) berechnet

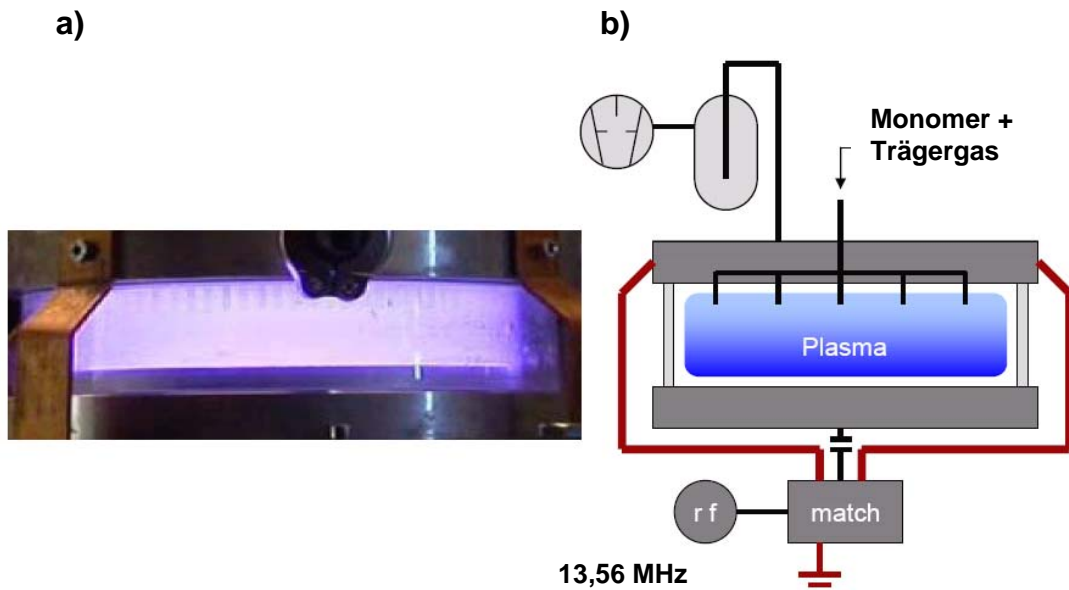
$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T}{n_e e^2}} \quad (4.3)$$

Außerhalb der zwei- bis dreifachen Debye-Länge ist die Wirkung des Coulomb-Potentials vernachlässigbar. Die geladenen Teilchen bewegen sich unabhängig voneinander und treten nicht in Wechselwirkung. Für die Herstellung und Modifizierung von Plasmapolymere ist die Debye-Länge in der Größenordnung von ca. 100 μm .

4.1.2 Reaktoraufbau

Zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten fluorhaltigen Kohlenstoffpolymere wurde ein in Abbildung 4.1 dargestellter Reaktoraufbau verwendet. Der Reaktor besteht aus einer Vakuumkammer mit zwei Elektrodenplatten, die über eine matching box mit einem Radiofrequenzgenerator (13,56 MHz) verbunden sind. Das Prozessgas besteht aus einem Argon Trägergas und einem Monomergas, deren Bestandteile durch die Reaktionen im Plasma Ausgangsprodukte der neuen Polymerfunktionsschicht auf dem zu behandelnden Substrat sein sollen. Als Monomergase wurden in dieser Arbeit Trifluormethan CHF_3 und Hexafluorpropan C_3F_6 verwendet. Abbildung 4.1a zeigt ein Foto eines brennenden Fluor-Kohlenstoff-Plasmas (Monomergas CHF_3 + Trägergas Argon) zwischen der oberen und unteren Elektrode des Reaktors [4]. Das Prozessgas wird gleichmäßig durch die obere Elektrode auf die zu behandelnde Probe, die auf der unteren Elektrode liegt, in den Reaktor eingelassen.

Bei der Verwendung von CHF_3 als Monomergas wird eine gepulste Plasma-Entladung bei Drücken um 0,8 mbar und Leistungen von $0,02 \text{ W/cm}^2$ angewendet [4]. Die Schichtdicken auf den Werkstoffen betragen in diesem Falle maximal nur einige Atomlagen (typischerweise sind die Schichtdicken kleiner als 5 nm = ultradünn). Im Falle der Behandlung mit C_3F_6 wird ein kontinuierlich brennendes Plasma bei Drücken um 0,15 mbar bei einer RF-Leistung von $0,12 \text{ W/cm}^2$ verwendet. Damit lassen sich vernetzte, fluorreiche Polymerschichten mit Schichtdicken bis zu mehreren hundert Nanometern auf Werkstücken abscheiden [4].

**Abbildung 4.1:**

a: Foto des brennenden fluorhaltigen Kohlenstoffplasmas.

b: schematische Darstellung des Reaktoraufbaus.

4.2 Herstellung fluorhaltiger Kohlenstoffpolymere

4.2.1 Plasmareaktionen zur Ausbildung von Oberflächenpolymeren

Im Allgemeinen können Plasmareaktionen zur Polymerbeschichtung folgendermaßen klassifiziert werden [31]:

a) Oberflächenfunktionalisierung

Reaktionen zwischen Spezies der Gas-Phase und Spezies der Oberfläche ergeben funktionelle Gruppen und Vernetzungen von Molekülen an der Oberfläche.

b) Plasmapolymerisation

Das Vorhandensein kettenbildender Spezies im Plasma (z.B. Kohlenstoff) führt zur Bildung eines dünnen organischen Films auf der Substratoberfläche. Die Ausbildung des Films beinhaltet Reaktionen zwischen Spezies der Gasphase und Spezies der Oberfläche sowie Reaktionen zwischen Spezies der Oberfläche miteinander.

c) Ätzen

Reaktionen an der Oberfläche, in der Regel mit Plasmaionen (z.B. O^+ oder F^+), können zu flüchtigen Komponenten führen, die von der Oberfläche losgelöst werden (z.B. CO_2 oder SiF_4).

Die Ionen und vor allem die Elektronen im Plasma geben ihre durch das elektrische Feld aufgenommene Energie über unelastische Stöße an die Monomer- und Trägergasmoleküle ab [12]. Dabei kommt es zur Bildung von Atomen, Radikalen, Ionen und angeregten Molekülen. *Atome* beeinflussen eine Reihe von Reaktionen auf dem zu behandelndem Substrat. Sauerstoffatome im Plasma können sowohl zu Ätzreaktionen an der Oberfläche führen als auch polare Oberflächengruppen hoher Oberflächenenergie und Benetzbarkeit ausbilden. Das Vorhandensein von Fluor-Atomen im Plasma kann dagegen neben Ätzreaktionen zur Bildung fluorhaltiger Schichten geringer Oberflächenenergie und Benetzbarkeit führen.

Neben den Atomen sind *Radikale* sehr reaktive Spezies, die als die eigentlichen Bausteine des Polymerfilms betrachtet werden müssen. Prinzipiell existieren zwei Mechanismen zur Herstellung eines Polymerfilmes durch Reaktionen zwischen Radikalen [59]:



Wobei R ein Radikal darstellt. R_n ist ein Polymerkern, der in der Gasphase ausgebildet wird. $(Pol)_n$ ist ein aus n C-Atomen bestehendes Polymer. $(Pol)_{n+1}$ ist ein um ein C-Atom größer gewordenen Polymer. Die Reaktionen (4.4a) und (4.4b) sind nicht erwünscht, da sie zur Bildung von Oberflächenfilmen mit schlechten Haftungseigenschaften führen [59]. Reaktion (4.5) entspricht Polymerisationsmechanismen, die durch Reaktionen aktivierter Oberflächenbereiche mit Radikalen aus der Gasphase entstehen. In der Regel führt dies zu Filmen mit guten Haftungseigenschaften [59]. Reaktion 4.5b ist eine Oberflächenfunktionalisierung, bei der aktivierte Bereiche des Polymers mit bestimmten Funktionen ausgestattet werden, beispielsweise $(CH)_n + F$ oder $(CH)_n + OH$. Da die Bindungsenergien von Monomergasmolekülen geringer sind als die Ionisierungsenergien von Atomen und Molekülen (Tabelle 4.1 und 4.2), werden die Reaktionen 4.5a und 4.5b für Plasmabedingungen bevorzugt, die zu niedrigen Elektronenenergien (einige eV) führen (i.e. geringe Plasmaleistungen im Reaktor).

Tabelle 4.1

Typische Bindungs- und Ionisationsenergien ausgewählter Moleküle [60].

Bindung	Dissoziationsenergie [eV]	Ionisationsenergie [eV]
C-C	3,61	
C=C	6,35	
	(2,74 für die π – Bindung)	
C-H	4,30	9,86
C-N	3,17	15,13
C=N	9,26	
C-O	3,74	14,01
C=O	7,78	
C-F	5,35	13,81
C-Cl	3,52	12,9
N-H	4,04	13,10
O-H	4,83	13,18
O-O	1,52	14,01

Tabelle 4.2

Dissoziations- und Ionisationsenergie von Edel- und zweiatomigen Gasen [60].

Bindung	Dissoziationsenergie [eV]	Ionisationsenergie [eV]
He		24,6
Ne		21,6
Ar		15,8
Kr		13,9
Xe		12,1
H ₂	4,5	15,6
N ₂	9,8	15,5
O ₂	5,1	12,5

Das Auftrennen von Bindungen eines Moleküls und das damit verbundene Auftreten von Atom- oder Molekülradikalen ist aufgrund der niedrigeren Dissoziationsenergie im Vergleich zur Ionisierung von Atomen und Molekülen der wahrscheinlichere Prozess. Das führt nach [60] zu einer fünf- bis sechs Zehnerpotenzen höheren Radikaldichte im Vergleich zur Ionendichte in einem Plasma und begünstigt Polymerisationsprozesse.

Neben Atomen und Radikalen spielen auch *Ionen* eine wichtige Rolle in der Wechselwirkung des Plasmas mit der Substratoberfläche. Die Oberfläche eines Objektes, das in ein Plasma gebracht wird, besitzt ein negatives Potential im Vergleich zum Plasmapotential. Das liegt an der höheren Mobilität der Elektronen gegenüber den Ionen. Das bedeutet, dass positive Ionen

des Plasmarandbereichs in Richtung der Oberfläche des eingebrachten Substrates beschleunigt werden [59]. Diese Bombardierung der Oberfläche mit positiven Ionen kann je nach Energie der Ionen zu Ätzprozessen und zur Aktivierung der Oberfläche führen.

4.2.2 Fluorhaltige Plasmen

Mittels fluorhaltiger Plasmen können Oberflächenreaktionen wie Ätzen, Funktionalisierung und Polymerisation gleichzeitig stattfinden. Diese Vielseitigkeit des Fluor-Plasmas liegt in der Tatsache begründet, langlebige Fluor-Atome und CF_x -Radikale beispielsweise CF , CF_2 und CF_3 Radikale im Plasma bilden zu können. Fluor-Atome sind einerseits in der Lage, flüchtige Spezies auf der Substratoberfläche zu bilden (z.B. SiF_4 mit einer Silizium Oberfläche), andererseits kann es zum Einbau der Fluor-Atome in Polymeroberflächen kommen. Die CF_x -Radikale sind Ausgangsprodukte teflonartiger $-(CF_2)_n$ - Polymerfilme [59]. D’Agostino hat gezeigt, dass niedrige CF_x/F Verhältnisse im Plasma zu Ätzprozessen führen, wohingegen hohe Verhältnisse den Prozess der Polymerisierung und Funktionalisierung fördern [59]. Das CF_x/F Verhältnis ist abhängig von der Art des Monomergases [31].

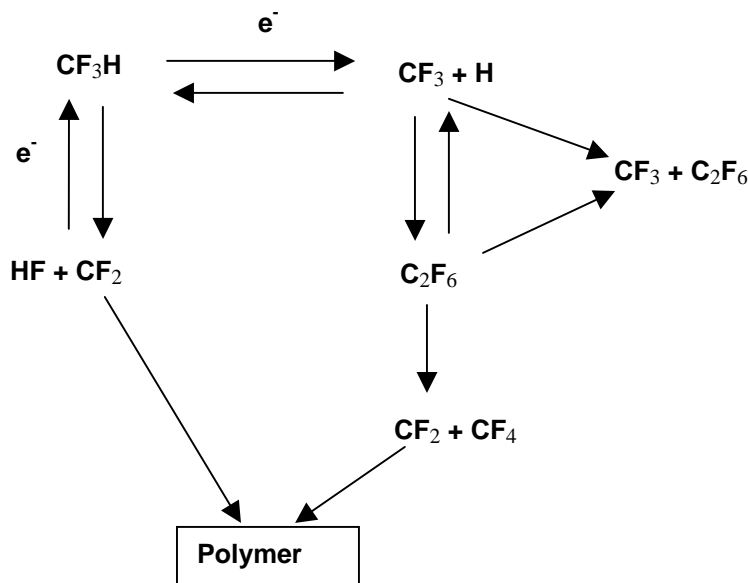


Abbildung 4.2:

Reaktionsmechanismen für CHF_3 Monomergase in einem Plasma [31].

Abbildung 4.2 zeigt verschiedene chemische Reaktionsmechanismen im Plasma für CHF_3 Monomergase [31]. Trifluormethan Plasmen können plasmapolymersierte Filme auf diversen organischen oder anorganischen Substraten erzeugen [61, 62]. Aufgrund der niedrigeren

Dissoziationsenergie der C-H Bindung im Vergleich mit der C-F Bindung (Tabelle 4.1), ist die Aufspaltung der C-H Bindung der wahrscheinlichere Mechanismus, was zur Bildung von CF_3 und H Radikalen führt. Das Vorhandensein von H Atomen im Plasma, führt zur Reduzierung der F-Atom Konzentration und somit zu einer Erhöhung des CF_x/F Verhältnisses, was den Polymerisationsprozess begünstigt.

Nach Cunge und Booth spielen CF_2 Radikale eine entscheidende Rolle für die Bildung eines Plasmapolymerfilms auf der Substratoberfläche [63]. Demnach ist das CF_2 Radikal der Baustein größerer verketteter Moleküle. Eine Erhöhung der CF_2 Konzentration führt nach Cunge und Booth zu einer Zunahme größerer C_xF_y Moleküle in der Gas Phase und zu einer erhöhten Depositionsrate zur Bildung von Polymeren [63].

Kapitel 5

**Charakterisierung fluorhaltiger
Plasmapolymeroberflächen**

5. Charakterisierung fluorhaltiger Plasmapolymeroberflächen

Eine Reihe von ultradünnen fluorhaltigen Plasmapolymere wurde mittels des in Kapitel 4 vorgestellten Plasmaverfahrens auf Silizium, Kunststoff- und Textiloberflächen abgeschieden und mit Hilfe der ToF-SIMS Methode sowie anderen oberflächensensitiven Verfahren (XPS, AFM und Kontaktwinkelmethoden) studiert. Dabei stand zunächst die Identifizierung und laterale Verteilung von abgeschiedenen Oberflächenspezies als Funktion der Plasmaparameter (beispielsweise der Beschichtungsdauer und der Plasmaleistung) sowie deren Beziehung zur Benetzbarkeit der Oberfläche im Vordergrund. Dieses Kapitel soll Aufschluss über folgende Fragen geben:

- 1) Wie wird eine vorhandene Oberfläche durch ein Plasma, für das CHF_3 als Monomergas verwendet wird, modifiziert? Welche Spezies entstehen auf der Oberfläche und wie sind diese Spezies auf der Oberfläche verteilt?
- 2) Welchen Einfluss haben diese Spezies auf das Benetzungsverhalten der neu entstandenen Oberfläche?
- 3) Welche technischen Applikationen lassen sich aus dem neu entstandenen System Oberfläche + Substrat gewinnen?

Um diese Fragen zu beantworten, soll zunächst die Auswirkung des ToF-SIMS Experimentes auf die plasmafunktionalisierten Oberflächen untersucht werden, indem der Abbaquerschnitt ausgewählter Fragmente bestimmt wird. Damit können erste Informationen über die Zusammensetzung der Oberfläche und das Statische Limit erhalten werden.

5.1 ToF-SIMS Untersuchungen zur Bestimmung des Abbaquerschnittes ausgewählter Polymerfragmente

5.1.1 Modell nach Gilmore und Seah

Gilmore und Seah haben in ihrer ausführlichen Studie Polyethylentheraphtalat (PET) und Polytetrafluorethylen (PTFE) Oberflächen untersucht und ein Modell entwickelt, dass das Signalverhalten bestimmter sekundärer Polymerfragmente als Funktion der Primärionendosis richtig beschreibt [64]. Beim Primärionenbeschuss einer polymerartigen Oberfläche dringt das Primärion in die jungfräuliche Oberfläche ein. Durch interne Kollisionen und Mechanismen, die in Kapitel 2 beschrieben wurden, existiert eine bestimmte Wahrscheinlichkeit P_X eine Bindung X in der Oberfläche aufzubrechen. Die Wahrscheinlichkeit der Emission eines linearen polymerartigen Fragmentes, das durch die

Bindung X an dem einen und durch die Bindung Y an dem anderen Ende mit der Umgebung verbunden ist, beträgt $P_X P_Y$. Existiert im Inneren des Polymerfragments eine Bindung Z, die ebenfalls aufgebrochen werden kann, so beträgt die Wahrscheinlichkeit das Fragment zu detektieren $P_X P_Y (1 - P_Z)$. Finden diese Ereignisse in einem Oberflächenbereich der Größe A statt, so nimmt nach Gilmore und Seah die Anzahl intakter X Bindungen wie $\exp(-DPA t)$ ab, wobei D die Stromdichte gem. Gl. (2.14) und t die Dauer des Primärionenbeschusses darstellen. Der Vergleich mit Gl. (2.13) zeigt, dass $\sigma_X = PA$. σ_X ist der Abbauquerschnitt der X Bindungen innerhalb von A. Wird durch den Ioneneinschlag eine mittlere Fläche von 100 Atomen beeinflusst ($\sim 10^{-13} \text{ cm}^2$) mit $P_X = 0,1$, so beträgt der Abbauquerschnitt etwa 10^{-14} cm^2 . Zur Übersichtlichkeit der weiteren Schritte soll folgende Vereinfachung vorgenommen werden:

$$\tau = DA t.$$

Die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Fragmentes zum Zeitpunkt τ ist dann durch folgende Wahrscheinlichkeiten gegeben:

- die Z Bindung soll intakt sein und die Bindungen X und Y müssen aufgebrochen werden
- die Z Bindung soll intakt sein und nur die Bindung X muss aufgebrochen werden (Y ist bereits gebrochen)
- die Z Bindung soll intakt sein und nur die Bindung Y muss aufgebrochen werden (X ist bereits gebrochen).

Damit ist die Intensität $I(\tau)$ gegeben als

$$\begin{aligned} I(\tau) = & \exp(-P_Z \tau) [P_X \exp(-P_X \tau) P_Y \exp(-P_Y \tau) \\ & + P_X \exp(-P_X \tau) (1 - \exp(-P_Y \tau)) \\ & + P_Y \exp(-P_Y \tau) (1 - \exp(-P_X \tau))] \end{aligned} \quad (5.1)$$

Nach Umstellen und Zusammenfassen einiger Terme ist $I(t)$ eine Funktion von drei einfachen Exponentialfunktionen

$$I(t) = L e^{-\alpha t} + M e^{-\beta t} + N e^{-\gamma t} \quad (5.2)$$

Gilmore and Seah postulierten zur weiteren Vereinfachung, dass die Stärke der Bindungen X und Y gleich groß aber von Z verschieden sein sollen [64], d.h.

$$\beta P = \beta P_X = \beta P_Y = P_Z \quad (5.3)$$

Dadurch vereinfacht sich Gl. (5.1) zu einer Beziehung, die von der Summe zweier Exponentialfunktionen abhängt und ein Maximum aufweist und für $P\tau > 2$, d.h. für hohe Ionendosen annähernd durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden kann

$$I(\tau) \cong 2P \exp[-(1 + \beta)P\tau], P\tau > 2. \quad (5.4)$$

Ist das emittierte Fragment groß genug, um weitere Z Bindungen zu beinhalten, so wird $\exp(-P_Z\tau)$ zu $\prod_i \exp(-P_{Z_i}\tau)$. Sind n solcher Z Bindungen in dem Fragment enthalten, so erweitert sich Gl. 5.4 zu

$$I(\tau) \cong 2P \exp[-(1 + n\beta)P\tau]. \quad (5.5)$$

β wird durch $n\beta$ ersetzt. Eine Zunahme der Kettenlänge des Polymeres ist demnach gleichbedeutend mit einer Zunahme des Schadens und somit einer schnelleren Abnahme der entsprechenden Fragmentintensität. Das Produkt $n\beta$ ist damit ein Maß der Fragilität der internen Fragmentstruktur [64]. Die von Gilmore und Seah abgeleitete Gl. (5.5) ist von gleicher Struktur wie die Beziehung von Benninghoven in seiner Studie zur Untersuchung adsorbierter Monolagenschichten, die in Gl (2.13) angeführt ist [65, 66].

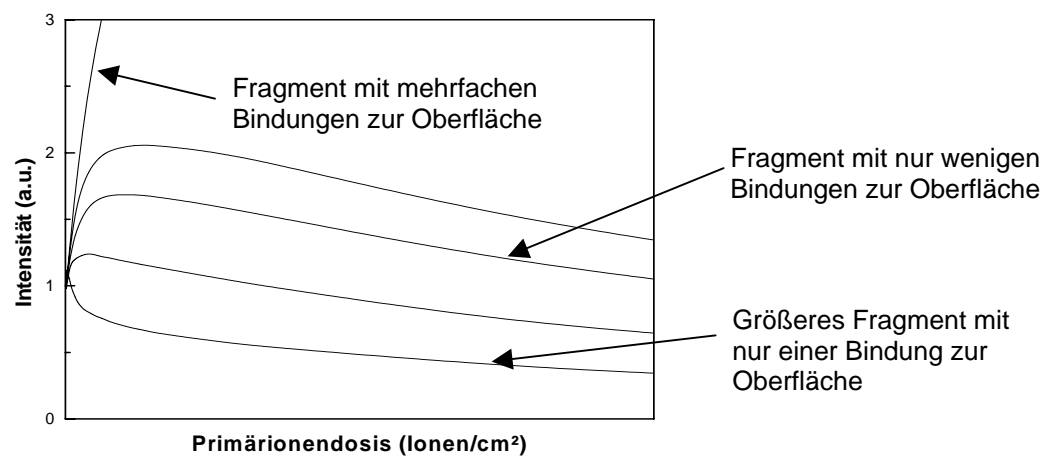


Abbildung 5.1

Qualitative Darstellung des Intensitätsverhaltens für unterschiedliche Primäriondosen nach Gilmore und Seah [64].

Dieses einfache Modell kann durch weitere Annahmen über die Bindungsverhältnisse der Polymeroberfläche mühelos ergänzt werden, indem je nach Art der Annahme weitere Terme in Gl. (5.1) hinzugefügt werden können. Zusammenfassend beschreiben die Kurven $I(\tau)$ bzw. $I(t)$ Summen von zeitabhängigen Exponentialfunktionen, deren Abklingrate die jeweiligen Abbauquerschnitte bestimmter Fragmente enthalten. Die Abbauquerschnitte werden umso größer, je größer die Anzahl interner Bindungen im Fragment, die durch den Primärionenbeschuss zerstört werden können. Die Intensität steigt für solche Fragmente umso steiler an, je mehr Bindungen mit der umgebenden Oberfläche aufgebrochen werden müssen [64]. Abbildung 5.1 stellt qualitativ die Abhängigkeit der Fragmentintensitäten für unterschiedliche Primärionendosen dar [64].

5.1.2 Resultate

Das Massenspektrum fluorierter Kohlenstofffilme auf diversen Substraten wird im Wesentlichen durch C_xF_y -Fragmente dominiert, deren Intensitäten sich von Probe zu Probe jeweils um den Faktor 2-3 voneinander unterscheiden [67, 68]. Abbildung 5.2 zeigt ein ToF-SIMS Massenspektrum einer ca. 2 nm dicken C_xF_y -Polymerschicht auf einem Silizium Substrat im Bereich von 0 – 200 amu.

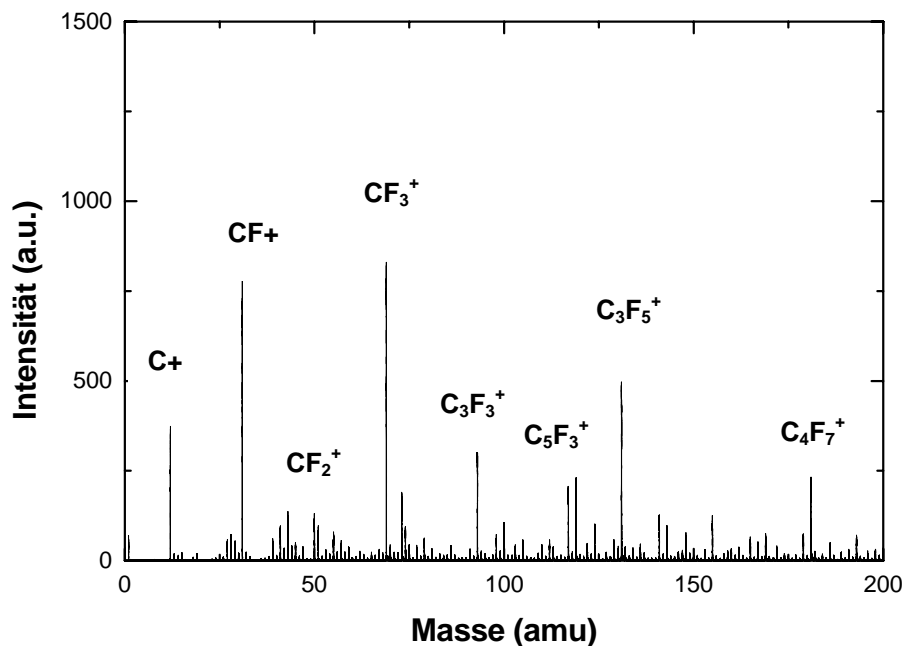


Abbildung 5.2

ToF-SIMS Spektrum eines fluorierten Kohlenstoffpolymers auf einem Silizium Substrat.

Um den Abbauquerschnitt einzelner C_xF_y -Fragmente zu bestimmen und somit Aussagen über das Statische Limit zu erhalten, wurde die Oberfläche einer fluorierten Kohlenstoff-Plasmapolymerschicht auf einem Silizium Substrat 1500s lang mit einem gepulsten Primärionenstrom (2,9 pA) analysiert. Die Größe der Oberfläche betrug $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Abbildung 5.3 zeigt die normierten Fragmentintensitäten ausgewählter C_xF_y -Fragmente als Funktion der Primärionendosis. Nach Gl. (2.14) kann die Analysezeit in die Primärionendosis umgerechnet werden.

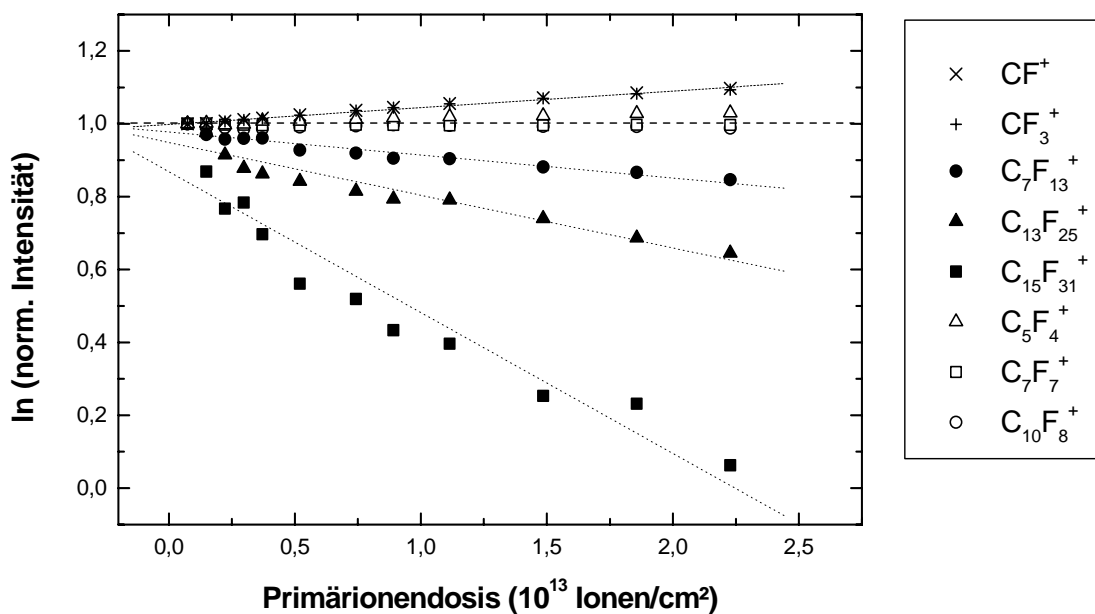


Abbildung 5.3

Natürlicher Logarithmus der Signalintensität ausgewählter C_xF_y -Fragmente einer Polymerschicht auf Silizium.

Die Fragmentensignale können durch eine einfache Exponentialfunktion angenähert werden, d.h., dass für sämtliche Fragmentintensitäten die logarithmische Beschreibung gemäß der Theorie von Gilmore und Seah zutreffend ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass das Signal kleinerer CF_x -Fragmente, beispielsweise von CF^+ und CF_3^+ , mit zunehmender Primärionendosis größer wird. Die Geradensteigung ist positiv. Mit größer werdender Dosis werden demnach mehr CF^+ - und CF_3^+ -Fragmente detektiert. Dagegen wird für zunehmende Fragmentgröße die Geradensteigung immer geringer und ist für das größte Fragment, $C_{15}F_{31}^+$, am kleinsten. Die Intensität dieses Fragments nimmt mit zunehmender Dosis ab, d.h. $C_{15}F_{31}^+$ erfährt den größten Schaden durch den Primärionenbeschuss. Interessanterweise steigen die

Intensitäten der Fragmente $C_5F_4^+$, $C_7F_7^+$ und $C_{10}F_8^+$ mit größer werdender Primärionendosis leicht an. Trotz der hohen Anzahl interner C-F Bindungen, die durch den Primärionenbeschuss gebrochen werden könnten, werden mit zunehmendem Schaden immer mehr Fragmente dieser Art detektiert.

Betrachtet man einen größeren Dosisbereich (Abbildung 5.4), so erkennt man, dass die Signale bestimmter Fragmente bis zu einem Maximum ansteigen, gefolgt von einem Abfall mit zunehmender Dosis.

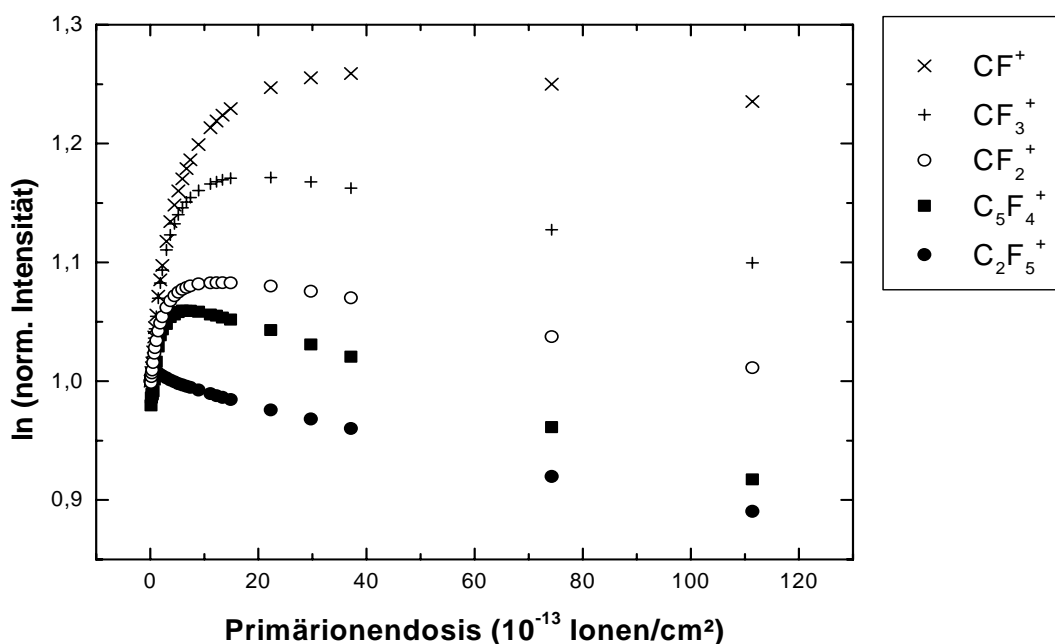


Abbildung 5.4

Natürlicher Logarithmus der Signalintensität ausgewählter C_xF_y -Fragmente einer Polymerschicht auf Silizium.

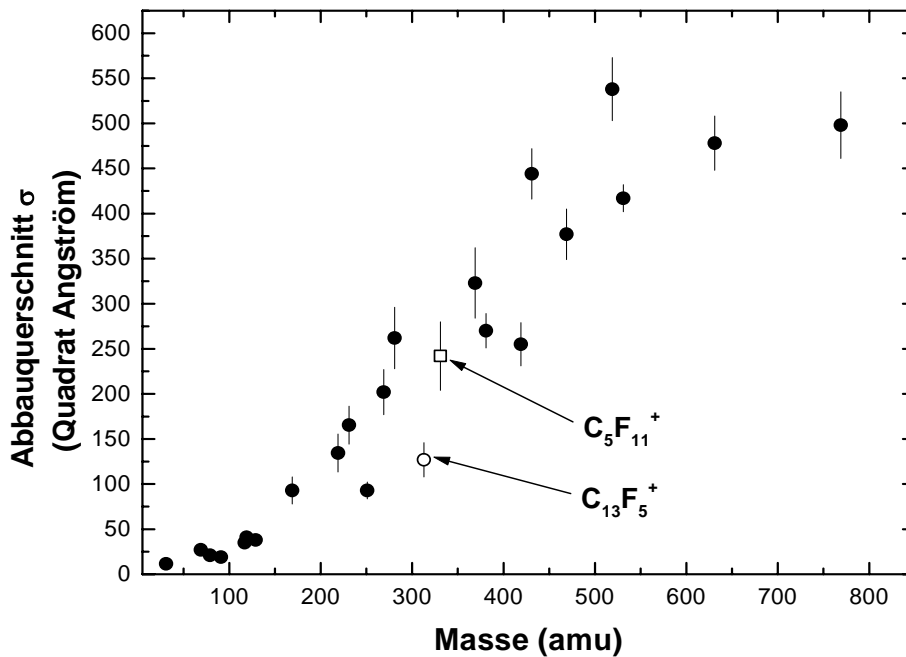
Die Intensität der dargestellten Fragmente kann durch die Summe einer ansteigenden und einer abfallenden Exponentialfunktion beschrieben werden. Der Anstieg des Signals ist nach Gilmore und Seah durch das Aufbrechen mehrerer Bindungen mit der Umgebung zu erklären. Um beispielsweise das ringförmige $C_5F_4^+$ -Fragment zu detektieren, müssen mehrere C-F Bindungen überwunden werden, über die das Molekül mit dem restlichen Polymerfilm verbunden ist. Wohingegen bei einem kettenförmigen $C_7F_{13}^+$ - oder $C_{15}F_{31}^+$ -Fragment das Auftrennen von lediglich einer oder zwei C-F Bindungen ausreicht, um von der Oberfläche emittiert zu werden. Der Anstieg der CF^+ -, CF_2^+ - und CF_3^+ -Fragmentintensitäten trägt der

Tatsache Rechnung, dass sämtliche größere Fragmente aus CF, CF₂ und CF₃ Einheiten aufgebaut sind. Die Beschädigung eines größeren Moleküls hat u.a. die Emission kleinerer CF_x Bausteine mit x = 1,2,3 zur Folge.

Jede Gradensteigung der Kurven in Abbildung 5.3 entspricht genau dem Abbauquerschnitt σ des jeweiligen Fragmentes. Tabelle 5.1 zeigt den Abbauquerschnitt ausgewählter C_xF_y Fragmente.

Tabelle 5.1Abbauquerschnitte σ ausgewählter C_xF_y Fragmente.

Masse	Fragment	Abbauquerschnitt (Å ²)
31	CF ⁺	11,5
69	CF ₃ ⁺	27
79	C ₅ F ⁺	21
91	C ₆ F ⁺	19
117	C ₅ F ₃ ⁺	35
119	C ₂ F ₅ ⁺	41
129	C ₆ F ₃ ⁺	38
169	C ₃ F ₇ ⁺	93
219	C ₄ F ₉ ⁺	135
231	C ₅ F ₉ ⁺	166
251	C ₁₃ F ₅ ⁺	93
269	C ₅ F ₁₁ ⁺	202
281	C ₆ F ₁₁ ⁺	262
313	C ₁₅ F ₇ ⁺	127
331	C ₇ F ₁₃ ⁺	242
369	C ₇ F ₁₅ ⁺	323
381	C ₈ F ₁₅ ⁺	270
419	C ₈ F ₁₇ ⁺	255
431	C ₉ F ₁₇ ⁺	444
469	C ₉ F ₁₉ ⁺	377
519	C ₁₀ F ₂₁ ⁺	538
531	C ₁₁ F ₂₁ ⁺	417
631	C ₁₃ F ₂₅ ⁺	478
769	C ₁₅ F ₃₁ ⁺	498

**Abbildung 5.5**

Abbauquerschnitt σ ausgewählter C_xF_y Fragmente als Funktion der Fragmentmasse.

Die Abbauquerschnitte σ der in Tabelle 5.1 angegebenen Fragmente sind in Abbildung 5.5 als Funktion der Fragmentmasse dargestellt. σ variiert von 12 \AA^2 für CF^+ bis 538 \AA^2 für $C_{10}F_{21}^+$. Der zunehmende Trend des Abbauquerschnittes mit größer werdender Masse ist deutlich erkennbar, jedoch kann dieses Verhältnis nicht durch eine analytische Funktion beschrieben werden. Die Abbauquerschnitte der Fragmente $C_{13}F_6^+$ (251 amu) und $C_6F_{11}^+$ (269 amu) beispielsweise unterscheiden sich näherungsweise um den Faktor 2 bei einem Massenverhältnis von ca. 1, wohingegen der Abbauquerschnitt des Fragmentes $C_{11}F_{21}^+$ sich in etwa um den gleichen Faktor von σ für $C_6F_{11}^+$ unterscheidet wie das Massenverhältnis der beiden Fragmente. Das weist darauf hin, dass nicht allein die Masse bzw. die Fragmentgröße einen Einfluss auf den Abbauquerschnitt aufweist, sondern ebenfalls die chemische Struktur des Fragmentes, wie von Gilmore und Seah postuliert. Ähnliche Ergebnisse für den Abbauquerschnitt von Kohlenwasserstoff Fragmenten einer Polystyren-Oberfläche als Funktion der Fragmentmasse wurden von Delcorte veröffentlicht, dessen Verhalten ebenfalls tendenziell durch das Modell von Gilmore und Seah erklärt werden konnte [69].

Betrachtet man das Intensitätsverhalten des größten Fragmentes aus Abbildung 5.3, $C_{15}F_{31}^+$, so kann anhand des Intensitätsverlustes mit steigender Primärionendosis das Statische Limit berechnet werden. Wird eine Änderung der Intensität dieses Fragments von 10% als Maß der Oberflächenbeschädigung noch als akzeptabel erachtet, so erhält man ein Limit von ca. $0,2 \times 10^{13}$ Ionen/cm². Die Analyse einer standardmäßig $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ großen Oberfläche eines C_xF_y -Plasmapolymerfilms durch das ToF-SIMS Experiment sollte demnach eine Zeitdauer von ca. 200s nicht überschreiten.

Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen dieses Abschnitts festgehalten werden:

- 1) Das Intensitätsverhalten ausgewählter Fragmente kann entsprechend dem Modell von Gilmore und Seah durch eine Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden, deren Argumente den Abbauquerschnitt des jeweiligen Fragmentes sowie die Primärionendosis beinhaltet.
- 2) Der Intensitätsverlust ist tendenziell größer für massereichere Fragmente, was einem größeren Abbauquerschnitt σ dieser Fragmente entspricht.
- 3) Die Intensität von Fragmenten, deren Emission das Aufbrechen mehrerer Bindungen erfordert (z.B. $C_5F_4^+$), kann zunächst mit zunehmender Primärionendosis ansteigen bevor durch den Primärionenbeschuss die chemische Struktur dieser Fragmente zerstört wird, was schließlich zu einem Intensitätsverlust mit weiter steigender Dosis führt.
- 4) Das Statische Limit wurde für das schwerste angeführte Fragment ($C_{15}F_{31}^+$) berechnet und beträgt bei einer Änderung der Fragmentintensität von 10% etwa $0,2 \times 10^{13}$ Ionen/cm². Das Statische Limit hängt natürlich sehr vom untersuchten Material und vom betrachteten Fragment ab. Das Ergebnis entspricht aber dem für Polymeroberflächen allgemein akzeptierten Statischen Limit von größenordnungsmäßig 10^{12} Ionen/cm².

5.2 Untersuchung CF₃-funktionalisierter Silizium und Polyethylen Terephthalat Oberflächen

5.2.1 Spektrometrische Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurden eine Vielzahl metallischer und organischer Oberflächen mittels des in Kapitel 4 beschriebenen Plasmaverfahrens mit CF₃ Funktionen ausgestattet und durch oberflächensensitive Analysemethoden charakterisiert [70]. Um bestimmte Eigenschaften (s. Punkte 1 und 2) der funktionalisierten Oberfläche zu verstehen, wurden in einer Versuchsreihe Silizium und PET Substrate (bestehend aus der Struktureinheit: C₁₀H₈O₄) unterschiedlich lange einem gepulsten CHF₃/Ar Plasma (duty cycle = 0,1) ausgesetzt bei sehr geringen Gasflüssen (2,6 sccm). Die Proben wurden vorher mit Isopropanol gereinigt, um eventuell adsorbierte makroskopische Partikel zu entfernen. Die Plasmafunktionalisierung fand bei Drücken von ca. 0,8 mbar und einer eingespeisten Leistung von 8 W statt. Die Plasmabehandlungsdauer betrug bei beiden Materialien jeweils 10s, 20s, 30s, 40s, 60s und 90s. Um Aussagen über die chemische Oberflächenstruktur zu erhalten, wurden von jeder Probe ToF-SIMS Spektren erstellt. Dazu wurden Oberflächenbereiche von 500 x 500 µm² jeweils 200 s lang von einem gepulsten Ga⁶⁹ Primärionenstrahl analysiert. Abbildung 5.6 zeigt die ToF-SIMS Spektren der Silizium und PET Proben bei einer Plasmabehandlungszeit von 90 s für einen Massenbereich von 0 – 160 amu.

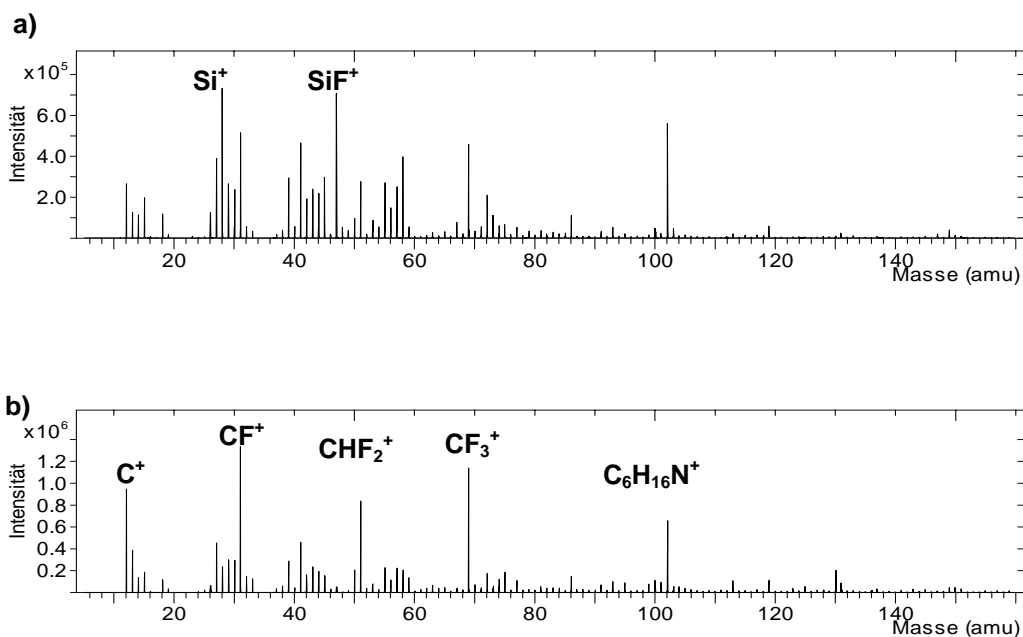


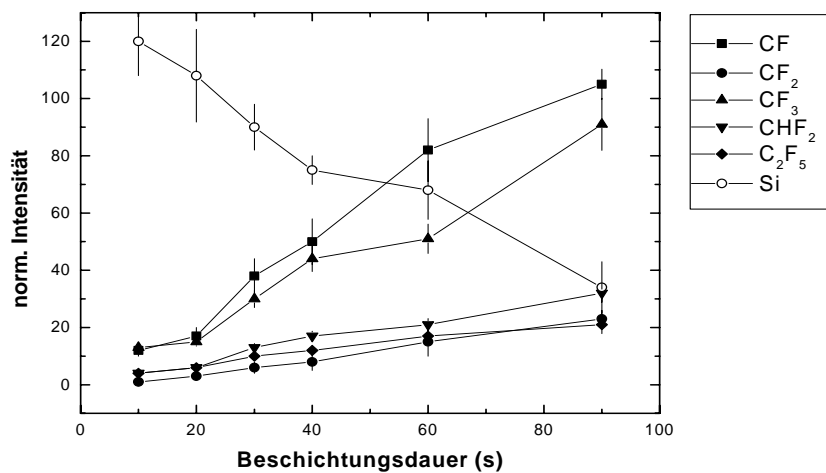
Abbildung 5.6

a: ToF-SIMS Spektrum einer CF₃-funktionalisierten Silizium Oberfläche.

b: ToF-SIMS Spektrum einer CF₃-funktionalisierten PET Oberfläche.

In den Spektren beider Proben sind deutliche Signale mehrerer CF_x -Fragmente zu erkennen, wie sie bereits in Abbildung 5.2 gezeigt sind. Das Spektrum der funktionalisierten Silizium-Oberfläche weist außerdem ein deutliches Si^+ (28 amu) und SiF^+ (47 amu) Signal auf. Daneben sind für beide Oberflächen mehrere Kohlenwasserstoff-Fragmente sowie C-F-H-Verbindungen zu erkennen (z.B. CHF_2 bei 51 amu). Die Intensitäten ausgewählter Fragmente wurden auf das gesamte Sekundärionen-Signal der jeweiligen Messung normiert, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten und sind in Abbildung 5.7 gegen die Beschichtungsdauer aufgetragen.

a)



b)

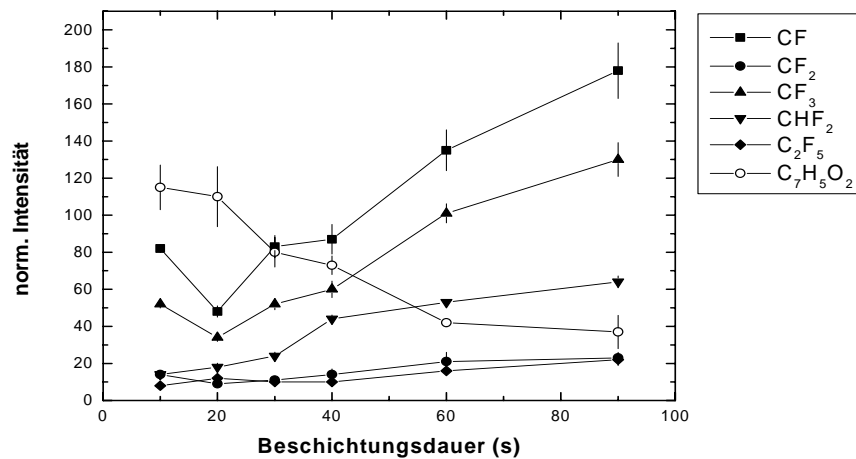


Abbildung 5.7

ToF-SIMS Intensität ausgewählter Fragmente als Funktion der Beschichtungsdauer für funktionalisierte

a: Silizium Oberflächen

b: PET Oberflächen.

In Abbildung 5.7a ist deutlich zu erkennen, dass die Intensitäten kleinerer CF_x -Fragmente CF^+ , CF_2^+ , CF_3^+ sowie von CHF_2^+ und $C_2F_5^+$ mit zunehmender Beschichtungsdauer kontinuierlich ansteigen, wohingegen das Si^+ Signal konstant abnimmt. Dies ist nach Gl. 2.19 durch eine Zunahme der Oberflächenkonzentration der entsprechenden Spezies mit wachsender Beschichtungsdauer zu erklären, da offensichtlich immer mehr fluorhaltige Spezies aus der Plasmaphase Bindungen mit der Oberfläche eingehen. Sowohl das CF^+ als auch das CF_3^+ Signal zeigen dabei die größten Änderungen. Ein ähnliches Verhalten der Fragmentensignale ist auch für die PET Oberflächen zu erkennen. Anstelle des Si^+ Signals ist hier das Signal des C_7H_5O - Fragmentes dargestellt, welches für PET Oberflächen charakteristisch ist. Tendenziell nehmen auch hier sämtliche Intensitäten fluorhaltiger Fragmente mit steigender Beschichtungsdauer zu mit Ausnahme der CF^+ und CF_3^+ Signale, die im Falle der 10s beschichteten Probe leicht erhöht gegenüber den entsprechenden Signalen der Probe bei 20s Beschichtungsdauer sind. Möglicherweise hat während der 20s langen Behandlungsphase neben dem Funktionalisierungsprozess auch ein Ätzprozess stattgefunden, während dessen Fluorradikale mit der Polymeroberfläche reagierten, was zur Desorption kleinerer CF_x Einheiten geführt haben könnte.

Die aus XPS Messungen erhaltenen quantitativen Informationen bestimmter Elementkonzentrationen der Proben sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Aus den Übersichtsspektren geht hervor, dass mit Ausnahme von Wasserstoff, der sich nicht mittels XPS detektieren lässt sowie einem geringen Stickstoffanteil (ca. 0,2 – 1 at. %) keine weiteren

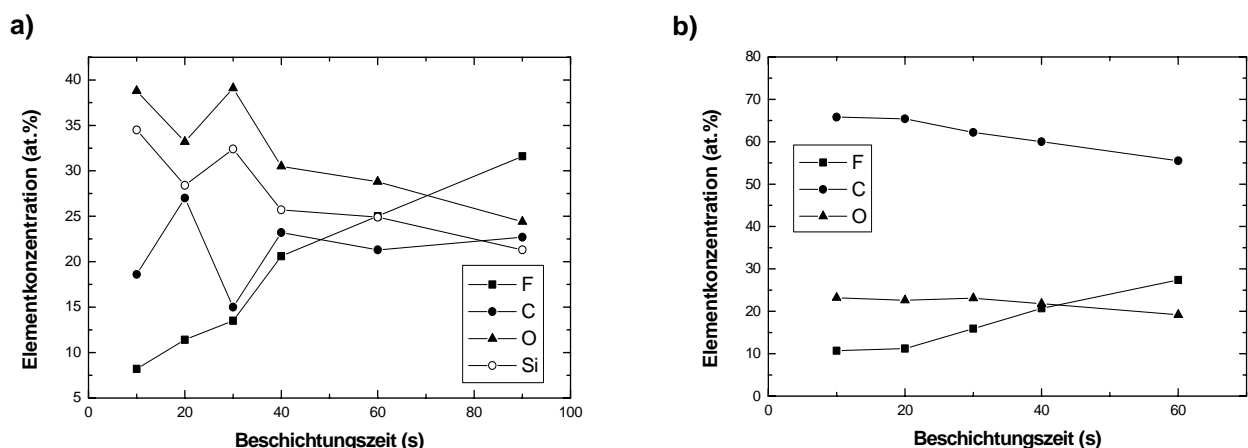


Abbildung 5.8

Elementkonzentrationen in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer für funktionalisierte **a):** Silizium und **b):** PET Oberflächen.

Elemente in den Schichten vorhanden sind. Mit zunehmender Beschichtungsdauer nehmen die Si- und O-Gehalte ab, was mit einer wachsenden Polymer-Schichtdicke erklärt werden kann, während der F-Anteil näherungsweise linear ansteigt (Abbildung 5.8a). Das C-Signal zeigt demgegenüber ein zunächst uneinheitliches Verhalten, bleibt aber insgesamt nahezu konstant. Im Falle der PET Proben ist mittels XPS eine eindeutige Unterscheidung zwischen der funktionalisierten Oberfläche und dem Substrat nicht ohne weiters möglich, da das Substrat bereits aus C- O- und H-Verbindungen besteht. Man erkennt aber den Anstieg des F-Signals mit wachsender Behandlungsdauer, der ab 20 s einsetzt. Zwischen 10s und 20s bleibt der F-Anteil nahezu konstant. Die Fluor Atome werden hier möglicherweise in ein sich im Entstehen befindliches C-F-Netzwerk eingebaut, welches sich mit zunehmender Beschichtungszeit immer mehr entwickelt, was durch das Ansteigen der ToF-SIMS Signale größerer Fragmente (beispielsweise C_2F_5 in Abbildung 5.7 aber auch anderer Fragmente, die hier nicht explizit erwähnt werden) deutlich wird.

Um das Benetzungsverhalten der funktionalisierten Oberflächen zu untersuchen, wurden die statischen Wasserkontaktwinkel von jeder Probenoberfläche aufgenommen und sind in Abbildung 5.9 wiedergegeben. Die Werte der Si-Oberflächen variieren in einem Bereich von etwa 50° bis 95° und im Falle der PET Oberflächen von 87° bis 106° . Sie weisen bis zu einer Beschichtungszeit von 60s die größten Änderungen auf und steigen bis 90s deutlich geringer an. Die Änderungen der Kontaktwinkelwerte sind auf das Vorhandensein aus der Plasmaphase abgeschiedener CF_x -Gruppen zurückzuführen, deren ToF-SIMS Intensitäten proportional zu diesen Werten zunehmen. Ähnliche Resultate finden sich in der Literatur [71].

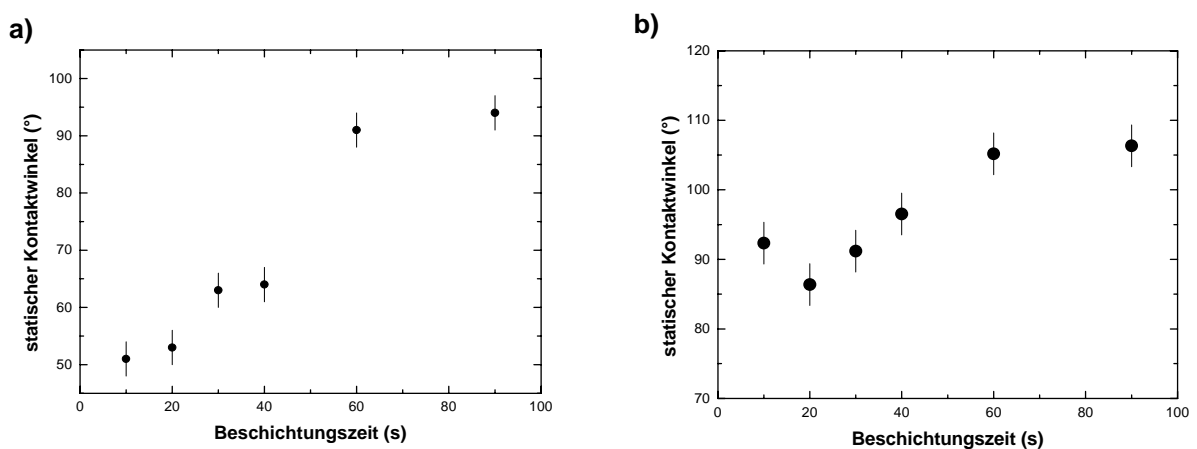
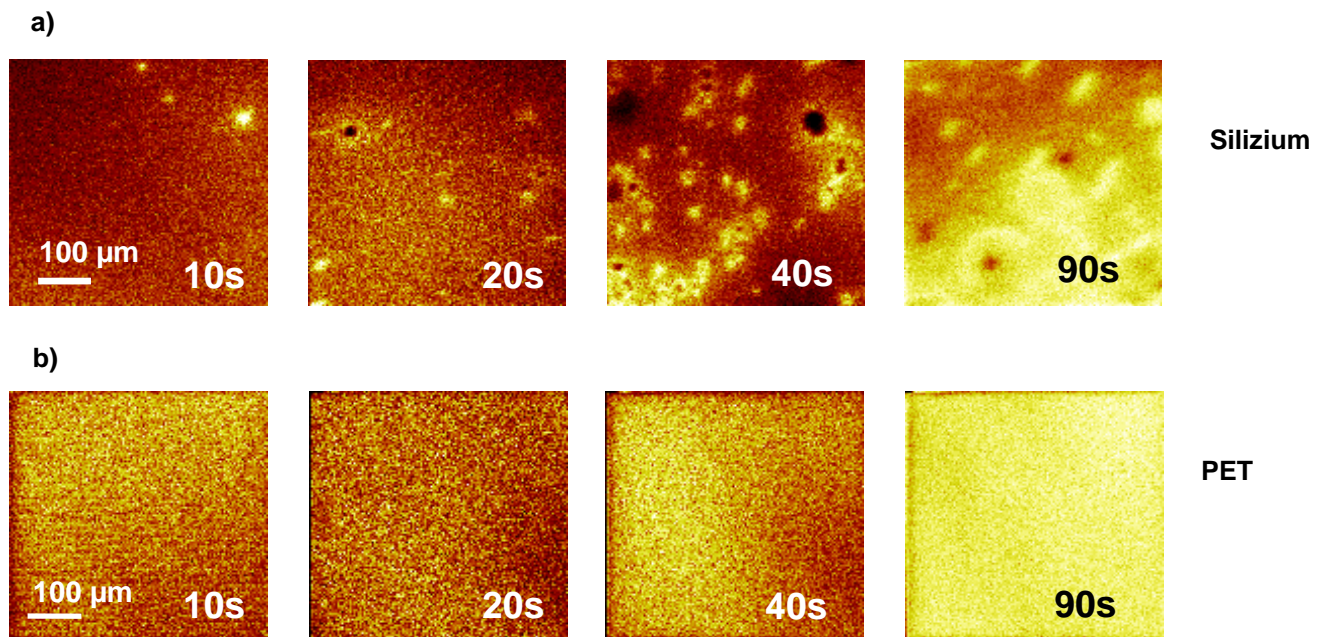


Abbildung 5.9

Statische Wasser Kontaktwinkel funktionalisierter **a**: Silizium und **b**: PET Proben.

**Abbildung 5.10**

Laterale Intensitätsverteilung von CF_3^+ -Fragmenten auf oberflächenmodifizierten Silizium und PET Substraten als Funktion der Beschichtungszeit.

a: Silizium Substrate

b: PET Substrate

5.2.2 Oberflächenverteilung der CF_3^+ -Fragmente

Aufgrund des klar erkennbaren $\text{Si}2\text{p}$ -Signals aus den XPS Messungen in Verbindung mit der Tatsache, dass die Informationstiefe der XPS ca. 3-5 nm beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass die Schichtdicken sämtlicher funktionalisierter Proben einen Wert von 3 nm nicht überschreiten und möglicherweise nicht geschlossen sind. Weitere Informationen hinsichtlich der Oberflächenstruktur erhält man aus den lateralen Verteilungsbildern bestimmter Fragmente der funktionalisierten Oberfläche. Abbildung 5.10 zeigt die laterale Intensitäts-Verteilung von CF_3^+ -Fragmenten auf den Silizium und PET Substraten. Der dargestellte und mittels ToF-SIMS gemessene Analysebereich beträgt $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ bei einer lateralen Auflösung von ca. $2\text{-}3\ \mu\text{m}$. Den gemessenen Signalintensitäten sind in einer solchen Darstellung verschiedene Farbtöne zugeordnet. Je heller die Farbe eines Punktes der Darstellung, desto größer ist die jeweilige Fragmentintensität. Gezeigt sind Oberflächenbereiche von Silizium (Abbildung 5.10 a) und PET Substraten (Abbildung 5.10 b) bei einer Plasmabehandlungszeit von 10s, 20s, 40s und 90s. Im direkten Vergleich der gemessenen Verteilungsbilder erkennt man deutliche Unterschiede der CF_3^+ -Intensitätsverteilung auf Silizium und PET. Auf den PET-Substraten findet man innerhalb des

untersuchten Analysebereiches unabhängig von der verwendeten Beschichtungsdauer eine nahezu homogene Verteilung. Dagegen bilden sich auf den Silizium-Substraten offenbar CF_3 -Inseln deren Anzahl außerdem von der jeweiligen Beschichtungsdauer abhängt. Die sichtbaren Bereiche mit hohen CF_3^+ -Intensitäten sind statistisch über die Oberfläche verteilt und besitzen eine annähernd runde Form mit einem Durchmesser zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$. Mit zunehmender Beschichtungsdauer nimmt die Anzahl der CF_3 -Bereiche bei nahezu konstanter Größe deutlich zu, bis die Inseln schließlich zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen. Dabei ist zu beachten, dass bis auf einige Stellen, die in dieser Darstellung schwarz erscheinen, von den Bereichen zwischen den CF_3^+ -Inseln ebenfalls CF_3^+ -Fragmente geringerer Intensität emittiert werden. Das bedeutet nach Gl. 2.19 eine niedrigere Fragmentkonzentration in diesen Bereichen im Vergleich zur CF_3^+ -Konzentration in den erwähnten CF_3^+ -Inseln.

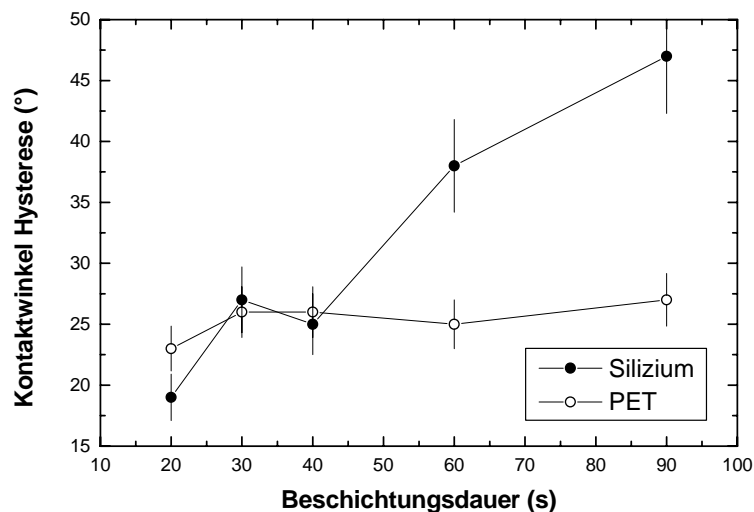


Abbildung 5.11

Wasser-Kontaktwinkelhysterese der PET- und Silizium Zeitvariation.

Die Kontaktwinkelhysterese liefert weitere Informationen zur chemischen Inhomogenität der behandelten Oberflächen. Abbildung 5.11 zeigt die Wasser-Kontaktwinkelhysterese für beide Schichtserien. Während die Kontaktwinkelhysterese der PET Proben kaum Änderungen mit der Beschichtungsdauer aufweist, steigt die Hysterese der Silizium Proben deutlich an. Nach der Diskussion über Ursachen der Hysterese in Kapitel 3.3.3, ist es sehr wahrscheinlich, dass die unterschiedliche Verteilung der CF_3 -Gruppen auf der Oberfläche der Silizium Proben für das Ansteigen der Hysterese verantwortlich ist. Zumal die relative Konstanz der Hysterese im

Fälle der PET Proben einer homogenen Oberflächenverteilung entspricht, wie sie in Abbildung 5.10a beobachtet wurde.

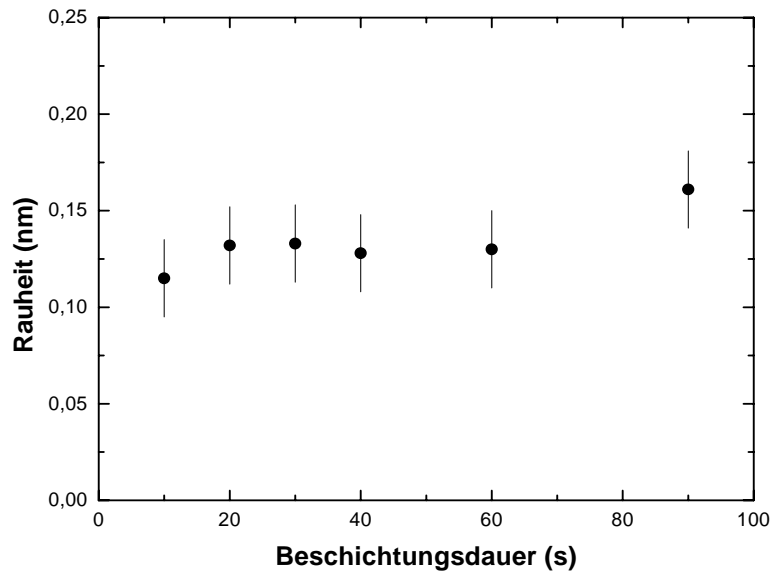


Abbildung 5.12

Rauheit der plasmabehandelten Silizium Oberflächen.

Um den Effekt der Oberflächentopographie auf das Hystereseverhalten zu berücksichtigen, wurde die Oberflächenrauheit jeder Silizium Probe mittels AFM Messungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 zu sehen. Die Werte sind für sämtliche Beschichtungszeiten relativ konstant und liegen zwischen 1 und 2 Å. Lediglich die Oberfläche der 90s lang behandelten Probe weist eine geringfügig erhöhte Rauheit auf. Diese Werte weisen auf keine nennenswerte Änderung der Oberflächentopographie durch die CHF₃-Plasmabehandlung hin und schließen somit einen merklichen Einfluss der Topographie auf das Hystereseverhalten nahezu aus. Die Rauigkeit wurde in einem 2 µm x 2 µm aufgenommen.

Zusammenfassend legen die Ergebnisse den Schluss nahe, dass durch eine Variation der Plasmabehandlungszeit das Entstehen von CF₃-funktionalisierten Bereichen auf der Siliziumoberfläche beeinflusst werden kann. Die Anzahl der einzelnen Bereiche steigt mit zunehmender Behandlungszeit, bis schließlich eine teilweise zusammenhängende CF₃-Schicht entsteht. Ähnliche Effekte wurden von anderen Arbeitsgruppen beobachtet. Milella et al. berichtet von einem Auftreten µm-großer CF₂-Inseln auf glatten Silizium Substraten als Ergebnis einer Niederdruck Plasmabehandlung der Proben durch ein C₂F₄/Ar-Plasma [72].

Dabei wurde systematisch der Duty Cycle von 5% bis 100% variiert und das Verhalten der CF_2 -Bereiche untersucht.

Das Auftreten solcher Bereiche ist möglicherweise durch die Entstehung von Nukleationszentren auf der Oberfläche aufgrund der Wechselwirkung zwischen Radikalen der Plasmaphase und der Oberfläche oder durch das Vorhandensein mikroskopischer Verunreinigungen erklärbar [72, 73]. Durch die Wirkung des Plasmas können Oberflächenbereiche und vorher adsorbierte C-F-Einheiten aktiviert werden und ein weiteres Anlagern von Radikalen aus der Plasmaphase ermöglichen. Bereits adsorbierte Plasmateilchen können bedingt durch Oberflächendiffusion zu diesen Keimen wandern und somit zum Entstehen größerer C-F-Bereiche beitragen [12].

5.2.3 Schichtwachstumsmodell

Betrachtet man neben der Verteilung des CF_3 -Fragmentes noch weitere Fragmente auf der Silizium Oberfläche, so ergibt sich ein recht interessantes Bild des Funktionalisierungsprozesses. Neben der Ausbildung von CF_3 -Inseln, entstehen außerdem Silizium-Fluor-Verbindungen (SiF) auf der Oberfläche (Abbildung 5.13).

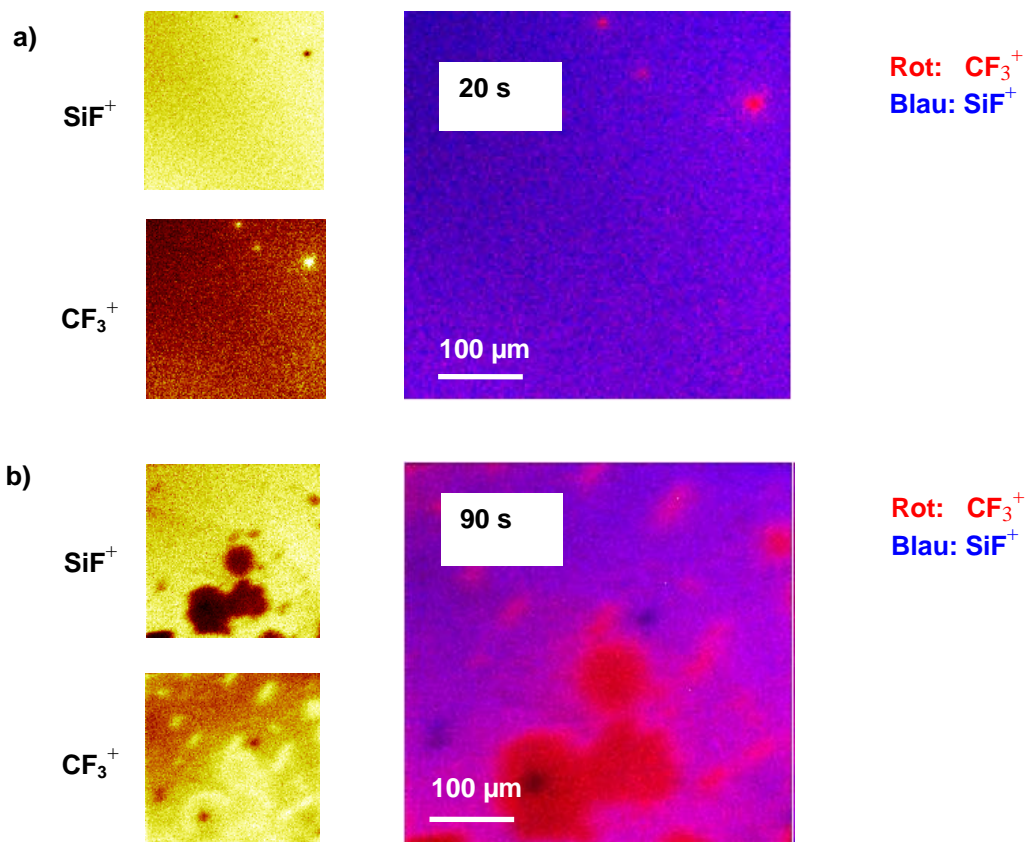


Abbildung 5.13

SiF^+ und CF_3^+ Fragmentverteilungsbilder auf Silizium Substraten bei **a:** 20s und **b:** 90s.

Für die Darstellung wurde der in blau gezeigten SiF^+ -Verteilung die in roter Farbe codierte CF_3^+ -Verteilung überlagert. Interessant ist die komplementäre Verteilung der SiF^- - und CF_3^- -Bereiche auf der Silizium-Oberfläche. Offensichtlich bildet sich während des Plasmaprozesses zunächst eine größtenteils homogene Fluor-Bedeckung des Substrates aus (SiF). Mit zunehmender Beschichtungszeit werden an aktivierten, verunreinigten oder defekten Oberflächenbereichen CF_3 -Funktionen angelagert, was schließlich zu einer Überdeckung der SiF - Verbindungen führt.

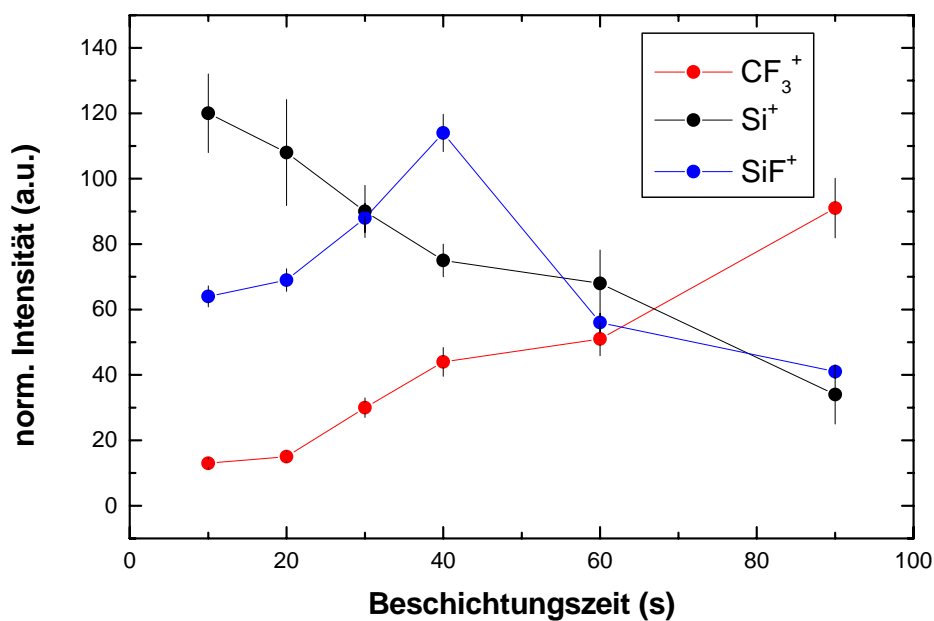
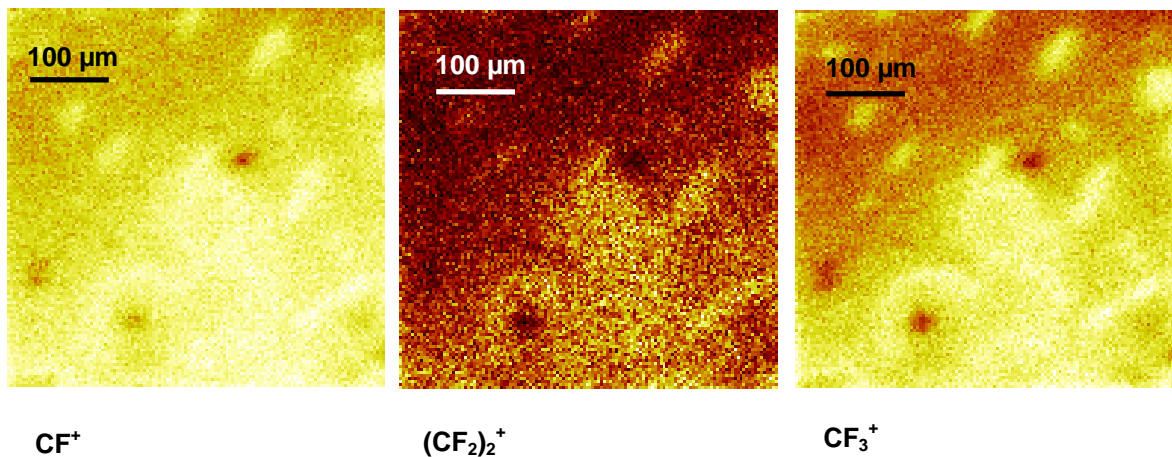


Abbildung 5.14

CF_3^+ - Si^+ und SiF^+ -Fragmentsignale als Funktion der Beschichtungszeit.

In Abbildung 5.14 sind die auf das gesamte Sekundärionensignal normierten Si^+ -, SiF^+ - und CF_3^+ -Fragmentsignale gegen die Beschichtungsdauer aufgetragen. Mit zunehmender Beschichtungszeit steigt die CF_3^+ -Intensität bei gleichzeitiger Abnahme des Si^+ -Signals. Das SiF^+ -Signal steigt ebenfalls bis etwa 40 s an. Bis zu diesem Zeitbereich ist die normierte SiF^+ -Intensität deutlich größer als die entsprechende CF_3^+ -Intensität. Ab einer Beschichtungszeit > 40 s fällt das SiF^+ -Signal bei einer weiteren Zunahme des CF_3^+ -Signals. Das Silizium-Substrat sowie dessen homogene SiF -Bereiche sind nun von größeren CF_3 -Inseln überdeckt (Abbildung 5.13b).

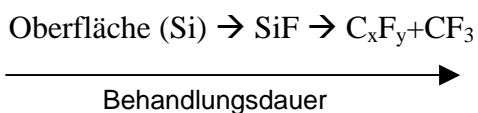
**Abbildung 5.15**

Fragmentverteilungen von CF^+ , $(\text{CF}_2)_2^+$ und CF_3^+ auf einem plasmabehandelten Silizium Substrat (90s).

In den angeführten Verteilungsbildern wurde bisher lediglich die CF_3 -Fragmentverteilung untersucht. Betrachtet man die Verteilung weiterer C-F-Fragmente, so stellt sich heraus, dass deren Lage auf der Oberfläche mit der CF_3 -Verteilung identisch ist. Unterschiede bestehen wie in Abbildung 5.15 dargestellt in der Intensität des jeweiligen Fragmentes.

Köhler und Frauenheim haben in Simulationsrechnungen gezeigt, dass es während einer Plasmabehandlung amorpher SiO_2 Oberflächen mit CF_2 Radikalen in der Plasmaphase immer zur Ausbildung von SiF-Verbindungen auf der Oberfläche kommt mit anschließendem Auftreten größerer C_xF_y -Moleküle. Dabei wurde die Ausbildung der SiF-Verbindungen für sämtliche durchgeführten Plasmavariationen (beispielweise Variation der Gaszusammensetzung oder der Substrattemperatur) beobachtet [74]. Das Entstehen einzelner isolierter C_xF_y -Bereiche konnte in der Simulation allerdings nicht gezeigt werden.

Zusammenfassend ergibt sich ein einfaches Schema für das Aufwachsen fluorhaltiger Polymerfunktionen auf Silizium Oberflächen. Dabei bilden sich nach den gezeigten Beobachtungen durch das Einwirken eines CHF_3/Ar -Plasmas mit zunehmender Behandlungsdauer folgende Spezies aus:



5.3 Funktionalisierung von Folien und Textilmaterialien

An zwei Beispielen aus dem Bereich der Textilindustrie soll gezeigt werden, wie die Oberflächen von Polyester- und Gewebematerialien mittels Plasmabehandlung modifiziert und somit das Benetzungsverhalten der Materialien verändert werden kann.

5.3.1 Beschichtung von Polyester Gewebe

Ein Partner des Verbundprojektes Nanofunk (Firma ROWO Coating) verwendet Webstoffe als Sonnenschutzmaterialien, die im Architekturbereich eingesetzt werden. Meistens werden diese Gewebe hierfür mit einer dünnen Metallschicht versehen, die neben einem Dekorationseffekt vor allem die Funktion einer hohen Reflektivität für Sonnenstrahlung besitzt. Zum Schutz dieser metallischen Funktionsschicht wurde darauf durch Plasmabeschichtung mit H_2/C_3F_6 als Arbeitsgas, eine ca. 100 nm dicke fluorierte Kohlenstoffschicht aufgebracht (die Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie an Referenzproben, die mit gleichen Plasmaeinstellungen beschichtet wurden, gemessen). Die im Plasma gebildeten CF_x -Spezies, sollen sich als stark vernetzte Polymer-Schicht auf der Oberfläche abscheiden. Die dadurch erzeugte hydrophobe Schutzschicht soll neben einem mechanischen Schutz vor allem auch zur Verbesserung des Korrosionsschutzes beitragen. In Abbildung 5.16 ist der Schichtaufbau des Materialverbundes schematisch dargestellt.

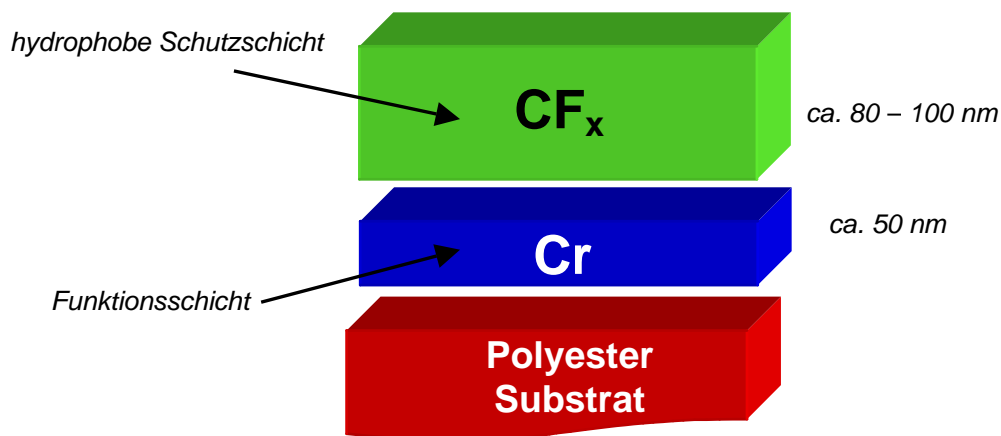


Abbildung 5.16

Schematischer Schichtaufbau moderner Sonnenschutzmaterialien.

Zur Überprüfung der Homogenität der Beschichtung wurde die Gewebeoberfläche auf einem makroskopischen Bereich von 4 mm x 4 mm mittels ToF-SIMS analysiert. Hierzu wurde ein spezielles sog. Makrorasterverfahren eingesetzt, bei dem die gesamte Probe unter dem Analysestrahl innerhalb eines vorgewählten Bereichs verfahren wird. Mit einem solchen Makroraster lassen sich Intensitätsverteilungsbilder von Fragmenten mit einer lateralen Auflösung von 200 – 500 µm erstellen. Ein Beispiel für die hierbei erhaltene laterale Oberflächenintensitätsverteilung charakteristischer CF_3^+ -Fragmente ist in Abbildung 5.17a dargestellt.

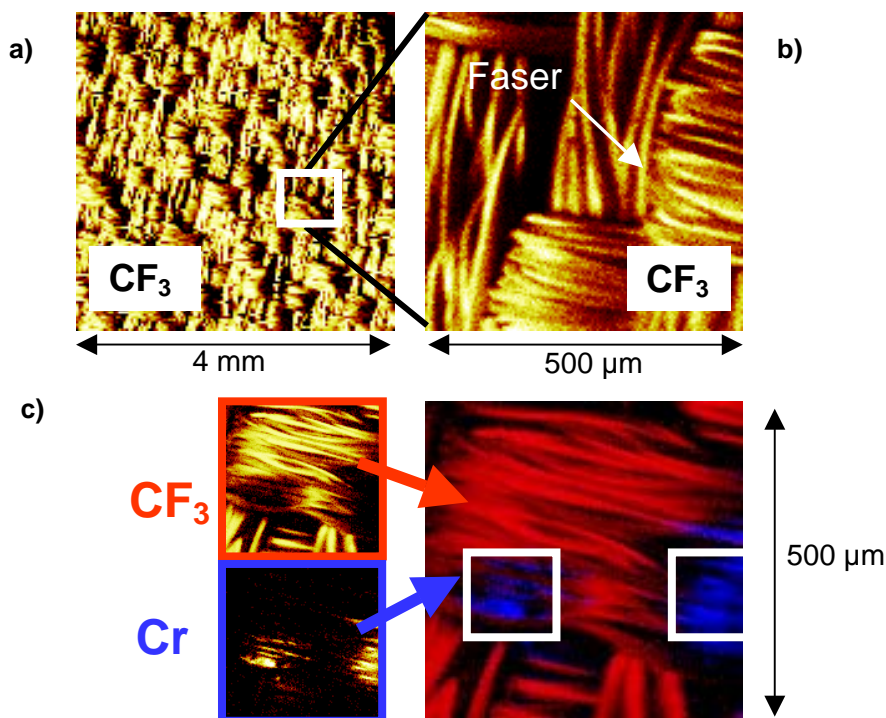


Abbildung 5.17

Fragmentverteilungsbilder einer Gewebeprobe.

a: CF_3^+ -Verteilungsbild in einem 4 x 4 mm² Ausschnitt (Makroraster).

b: CF_3^+ -Verteilungsbild in einem 500 x 500 µm² Ausschnitt.

c: Farbliche Überlagerung von CF_3^+ und Cr^+ . Die weiß umrahmten Bereiche markieren die durch Sputter-Abtrag der CF_x -Beschichtung freigelegte Cr-Schicht.

Abbildung 5.17b zeigt die Verteilung des CF_3^+ -Fragments in einem Bereich von 500 µm x 500 µm. Hier sind die einzelnen beschichteten Fasern innerhalb der jeweiligen Bündel zu erkennen. Den gemessenen Signalintensitäten sind in einer solchen Darstellung verschiedene Farbtöne zugeordnet. Man erkennt deutlich die durch das Webmuster vorgegebene Oberflächenstruktur und die offensichtlich vollständige und homogene Bedeckung des

Gewebes durch die fluorierte Kohlenstoff Schutzschicht. Die in der Abbildung sichtbaren dunklen Bereiche, denen niedrige Sekundärionenintensitäten entsprechen, liegen stets auf der rechten Seite einer Fasergruppe und sind durch Topografie-Effekte aufgrund von geometrischen Abschattungen und unterschiedlichem Beschuss- und Detektionswinkel hervorgerufen. Experimentell kann man dies durch Drehung der Probe um 180° nachweisen. Danach liegen nämlich genau die gegenüberliegenden Seiten der Faserbündel im „Signalschatten“ und die in Abbildung 5.17 dunkel erscheinenden Bereiche werden hell dargestellt (Abbildung 5.18).

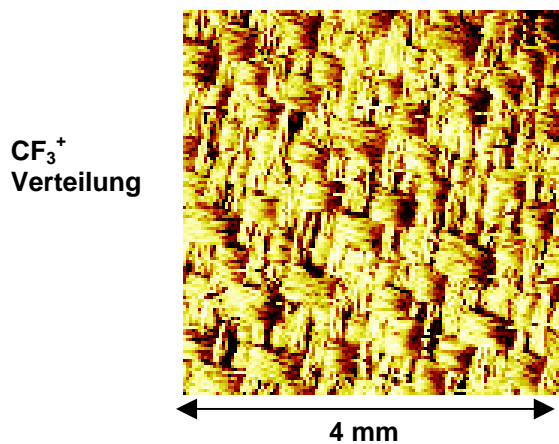


Abbildung 5.18

180° Drehung des Textil-Substrates (vgl. Abbildung 5.17a).

Dass eine nicht geschlossene, fluorierte Kohlenstoffschicht tatsächlich nachgewiesen würde, ist in Abbildung 5.17c demonstriert. Durch den gezielten Sputter-Abtrag der Schutzschicht innerhalb zweier Bereiche von $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ (in Abbildung 5.17c weiß markiert) werden charakteristische Signale der freigelegten Cr-Funktionsschicht sichtbar, die ohne Entfernung der Schutzschicht an keiner Stelle nachgewiesen werden.

Durch das Aufbringen der Funktionsschicht wird das Benetzungsverhalten des Materials wesentlich beeinflusst. Abbildung 5.19 zeigt die Ergebnisse von Wasserkontaktwinkelmessungen der plasmabehandelten Probe (Abbildung 5.19a) und einer Referenzprobe ohne Funktionsschicht (Abbildung 5.19b). Der statische Wasserkontaktwinkel der plasmabehandelten Textiloberfläche beträgt $131^\circ \pm 3^\circ$. Für die Referenzprobe ohne Plasmabehandlung ergab die Kontaktwinkelmessung einen Wert von $< 40^\circ$, der sich sehr schnell zu kleineren Werten hin veränderte aufgrund des Eindringens des Tropfens in das Textilsubstrat. Der Wasserkontaktwinkel der plasmabehandelten Oberfläche blieb dagegen in dem beobachteten Zeitraum (ca. 1 min) konstant.

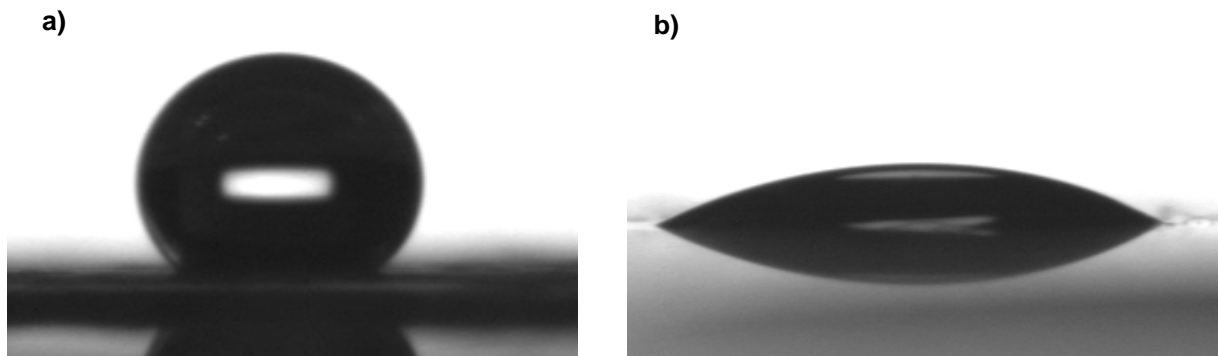


Abbildung 5.19

a: Wassertropfen auf einer Textiloberfläche mit Plasmabehandlung.

b: Wassertropfen auf einer Textiloberfläche ohne Plasmabehandlung.

5.3.2 Beschichtung von Titan und Aluminium Gewebe

Neben Chrom als Dekorationsschicht, werden für bestimmte Folien und Textilsorten auch weitere Metalle wie z.B. Titan oder Aluminium eingesetzt. Abbildung 5.20 zeigt die Verteilung von CF_3^+ -Fragmenten, die durch eine Variation des CHF_3 -Monomergasanteils (10%, 50% und 100%) im Plasmareaktor auf großmaschigen Titan beschichteten Gewebeproben aufgebracht wurden.

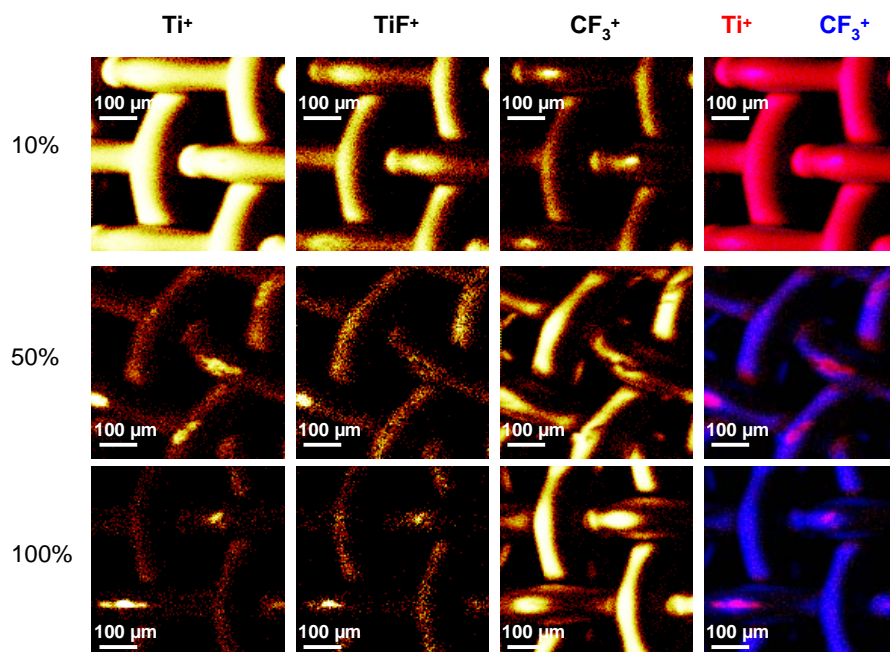


Abbildung 5.20

CHF_3 -Plasmabehandlung von Titan beschichteten Gewebeproben. Die Spalten zeigen die Monomergasvariation für ein oben angegebenes Fragment. Die letzte Spalte ist eine Überlagerung der Ti^+ und CF_3^+ Fragmentintensitäten.

Die den Fragmentverteilungen entsprechenden Intensitäten sowie die statischen Kontaktwinkelwerte sind in Abbildung 5.21 gezeigt.

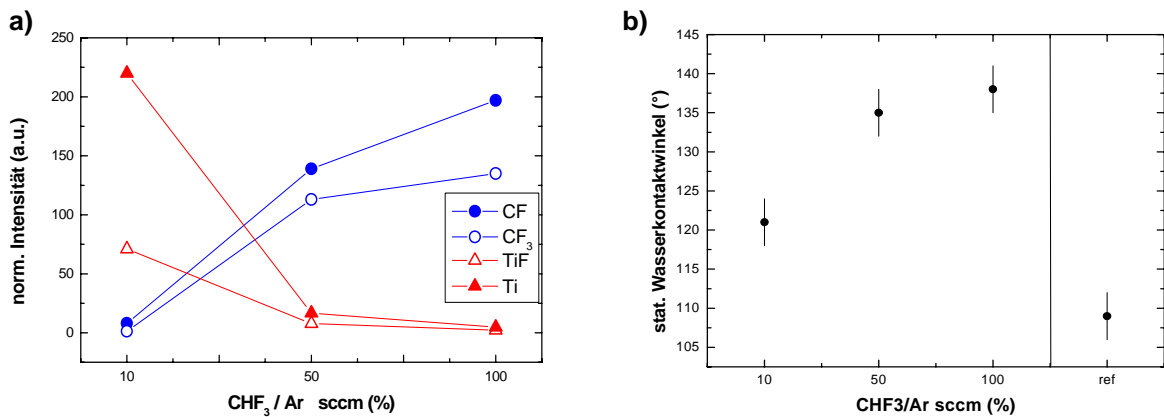


Abbildung 5.21

a: Fragmentintensitäten der Titan beschichteten Gewebeprobe als Funktion des CHF₃-Gasflusses im Plasmareaktor.

b: statische Wasserkontaktwinkel der Titan beschichteten Gewebeprobe als Funktion des CHF₃-Gasflusses im Plasmareaktor.

Die Funktionalisierung durch CF_x-Gruppen fand außerdem auch auf Aluminium beschichteten PET Substraten statt.

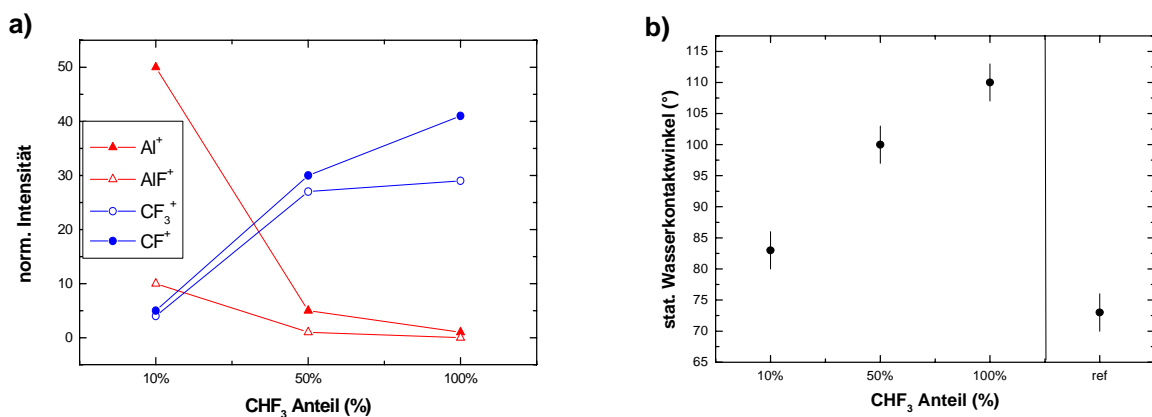


Abbildung 5.22

a: Fragmentintensitäten der Al beschichteten PET Folien als Funktion des CHF₃-Gasflusses im Plasmareaktor.

b: statische Wasserkontaktwinkel der Al beschichteten PET Folien als Funktion des CHF₃-Gasflusses im Plasmareaktor.

Die hier untersuchten Substrate wurden ähnlich der Polyester/Chrom Proben (Kapitel 5.4.1) mit einer dünnen (mehrere nm dick) Titan oder Aluminium Schicht versehen. Abbildung 5.22 zeigt die Fragmentensignale und statischen Wasserkontaktwinkel der funktionalisierten Aluminium/PET Proben. Man erkennt deutlich die Zunahme der CF^+ - und CF_3^+ -Fragmentintensitäten mit steigendem CHF_3 Anteil im Plasmareaktor. Zusätzlich bilden sich neben fluorhaltigen Kohlenstoffmolekülen auch Titan- bzw. Aluminium-Fluor Verbindungen (TiF^+ , AlF^+) an der Oberfläche, deren Intensität mit steigendem CHF_3 Anteil jedoch abnimmt. Höchstwahrscheinlich findet hier ein ähnlicher Prozess statt, wie er bei den Silizium Oberflächen beobachtet wurde. TiF - und AlF -Spezies werden mit zunehmendem CHF_3 Anteil aufgrund der sich bildenden CF_x -Spezies überdeckt. Eine nahezu vollständige CF_3 -Oberflächenbelegung der Titan Gewebeproben bildet sich bereits bei einem CHF_3 Anteil von 50% aus (Abbildung 5.20). Entsprechend steigt der Kontaktwinkel von ca. 109° für unbeschichtete Proben auf ca. 139° für Proben, die bei einem CHF_3 Anteil von 100% beschichtet wurden. Im Falle der Aluminium beschichteten PET Folien steigt der Kontaktwinkel von 71° einer unbehandelten Referenzprobe auf etwa 110° (CHF_3 Anteil von 100%) an.

Die sich aufgrund der Plasmabehandlung bildenden C_xF_y -Spezies an der Oberfläche tragen wesentlich zur Änderung der Oberflächenspannung bei. Für die plasmabehandelten Aluminium beschichteten PET Folien wurden nach der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Methode die Oberflächenspannungen bestimmt und in Abbildung 5.23 dargestellt.

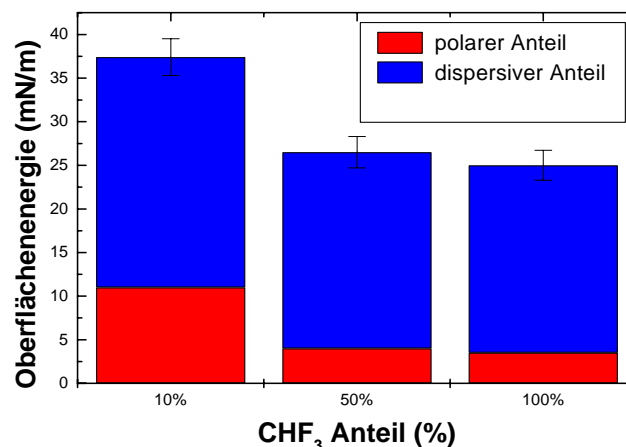


Abbildung 5.23

Oberflächenenergien der Al beschichteten PET Folien als Funktion des CHF_3 -Gasflusses im Plasmareaktor.

Der polare sowie der dispersive Anteil der Oberflächenspannung nimmt mit steigendem CHF₃-Anteil ab, wobei die größte Änderung bei dem Übergang von 10% zu 50% stattfindet. Aufgrund der steigenden Intensität der CF- sowie der CF₃-Fragmente und einer damit verbundenen Zunahme der Oberflächenkonzentration der CF- und CF₃-Gruppen, kann die Oberflächenspannung bis zu ca. 23 mN/m reduziert werden.

Kapitel 6

**Multivariate Modellierung zur Berechnung
von Oberflächeneigenschaften**

6. Multivariate Modellierung zur Berechnung von Oberflächeneigenschaften

Will man bestimmte Oberflächeneigenschaften - z.B. das Benetzungsverhalten der Oberfläche - aus der gemessenen Sekundärionen-Intensitätsverteilung erklären, so steht man zunächst vor der Frage, welche Signale für diese Oberflächeneigenschaft charakteristisch sind. In der Regel werden hierzu ausgewählte Fragmentintensitäten als Funktion der entsprechenden Parameter, z.B. Kontaktwinkel oder Elementkonzentrationen aufgetragen. Da ein ToF-SIMS Spektrum im Allgemeinen eine Vielzahl unterschiedlicher Fragmentensignale enthält, lässt eine solche einfache eindimensionale Korrelation den größten Teil der im Spektrum prinzipiell enthaltenen Information unberücksichtigt. Wichtige Informationen über eine Probe liegen dabei oft nicht nur in den einzelnen Peakpositionen oder -intensitäten, sondern auch darin, wie sich die Intensitäten in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung verändern. Aufgrund der großen Anzahl von atomaren und molekularen Signalen, die repräsentativ für die chemische Struktur der analysierten Oberflächen sind, wäre es sinnvoll, diese Fülle von Informationen zur Quantifizierung der Oberflächeneigenschaften (Elementkonzentrationen, Kontaktwinkel etc.) zu verwenden. Abbildung 6.1 zeigt eine Verteilung des gesamten Sekundärionensignals einer strukturierten

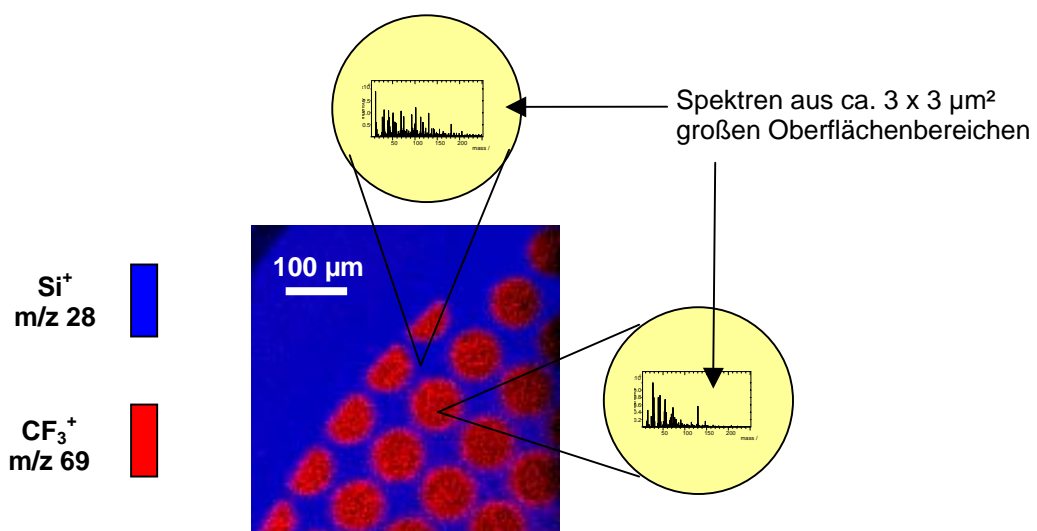


Abbildung 6.1

Laterale Fragmentverteilung von Sekundärionen auf einer strukturierten Oberfläche. Jeder Punkt entspricht einem vollständigen ToF-SIMS Spektrum.

Oberfläche. Diese Probe (Silizium Wafer) wurde mit einem TEM Gitter abgeklebt und anschließend einem C_3F_6 Plasma ausgesetzt. Dabei entstanden verschiedene chemische Oberflächenbereiche. Das Silizium Substrat ist an den Positionen des TEM Gitters noch zu erkennen (blau), wohingegen sich an den offenen Gitterstellen C_xF_y -Spezies durch die Plasmaeinwirkung gebildet haben (rot). Bei der Aufnahme einer Oberflächenverteilung rastert der Analysestrahl über die Probenoberfläche und erstellt für jeden Punkt einer solchen Darstellung ein komplettes Massenspektrum. Da die laterale Auflösung des Gerätes ca. 2 – 3 μm beträgt, hätte somit die Bestimmung von Oberflächeneigenschaften außerdem den Vorteil, einem nur wenige μm^2 -großen Bereich auf der analysierten Oberfläche zugeordnet werden zu können.

Aufgrund der Komplexität des Messvorganges und der Tatsache, dass keine ausreichenden Informationen über den Fragmentierungsprozess von Sekundärfragmenten nach einem Primärionenbeschuss bekannt sind, kann eine eindimensionale Zuordnung beispielsweise eines bestimmten Fragmentes zu der entsprechenden Oberflächenkonzentration generell nicht durch eine einfache Funktion beschrieben werden [75]. Abb. 6.2 zeigt ein Beispiel einer eindimensionalen Korrelation von CF_3 -Fragmenten von ToF-SIMS Spektren verschiedener CF_x -Oberflächen auf Silizium Substraten mit den entsprechenden CF_3 -Konzentrationen, die mittels XPS Messungen bestimmt wurden.

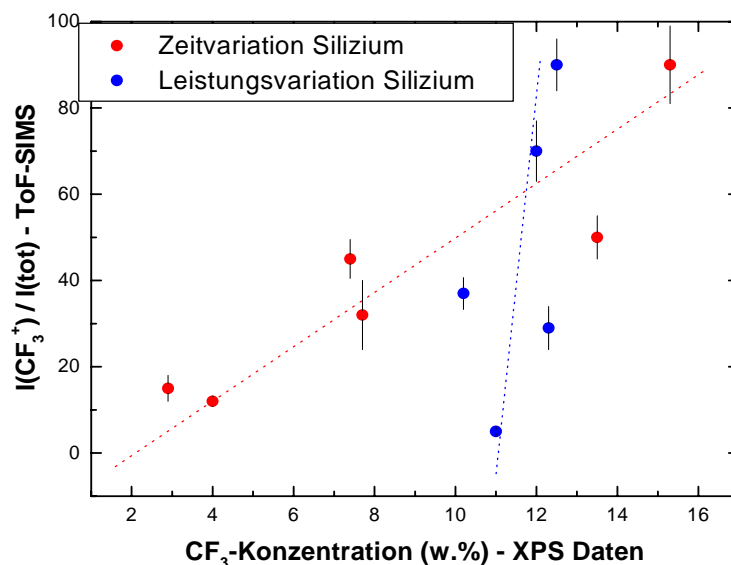
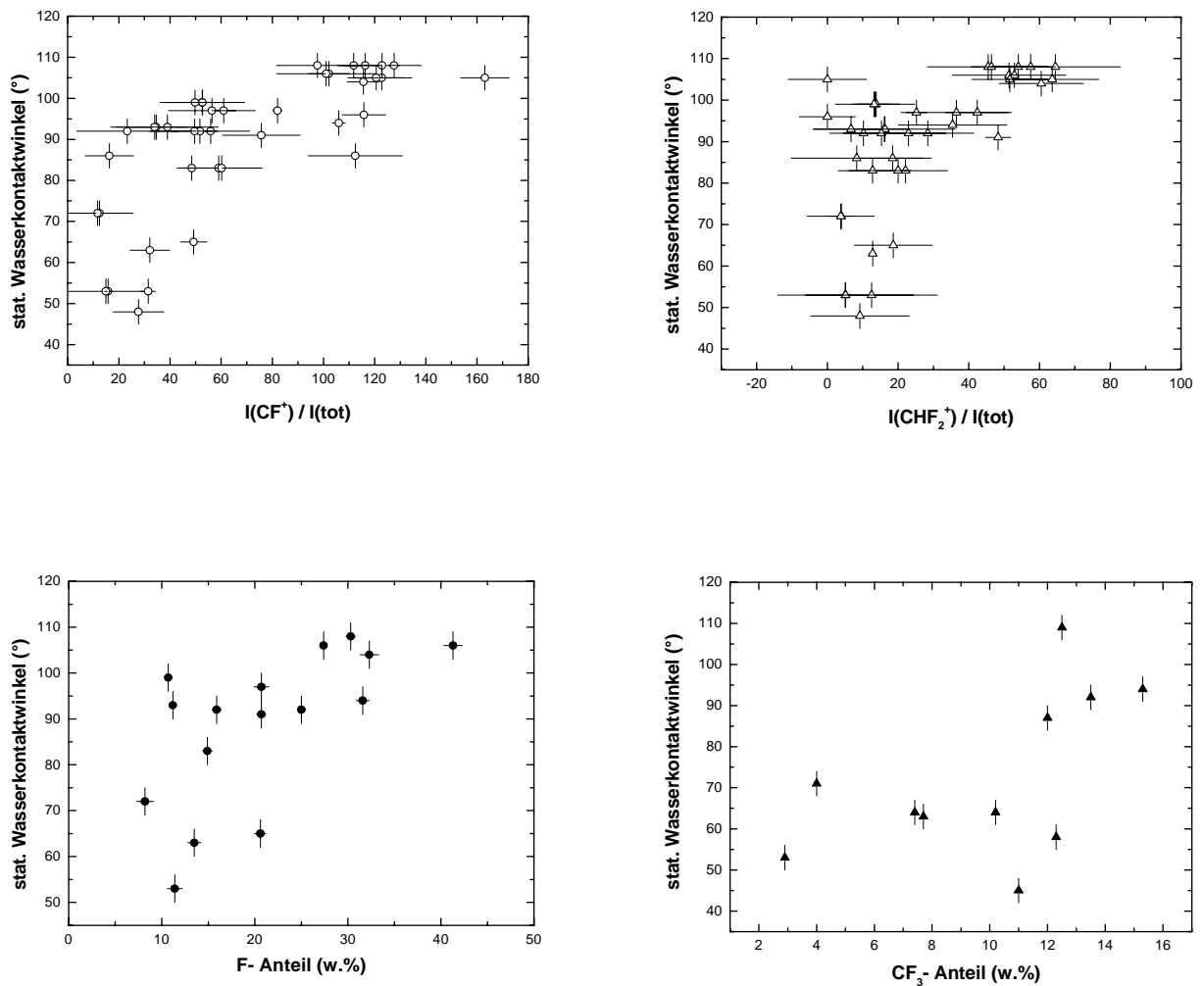


Abbildung 6.2

CF_3 -Fragmentintensität als Funktion der CF_3 -Konzentration (XPS Messung).

**Abbildung 6.3**

Eindimensionale Korrelationen des statischen Wasserkontaktwinkels von funktionalisierten Silizium und PET Proben mit

- a: der CF^+ Fragmentintensität (ToF-SIMS)
- b: der CHF_2^+ Fragmentintensität (ToF-SIMS)
- c: dem Fluor-Anteil (XPS)
- d: dem CF_3 -Anteil (XPS).

Die Silizium Substrate wurden durch Variation der Beschichtungszeit (rot) und Variation der Plasmaleistung (blau) in einem CHF_3/Ar Gasmisch funktionalisiert. Durch die Plasmabehandlung der Oberflächen entstehen als Funktion des jeweiligen Parameters funktionalisierte Fluor-Kohlenstoffoberflächen mit unterschiedlichen Anteilen von CF_3 Gruppen auf der Oberfläche. Der CF_3 Anteil wurde mittels XPS Messungen durch eine Auswertung von Peak 5 (s. Abbildung 3.2) bestimmt. In Abbildung 6.2 ist zwar in beiden

Fällen ein Trend erkennbar, der die normierte Intensität des CF_3 -Fragmentes mit den gemessenen XPS-Konzentrationen korreliert, jedoch sind die jeweiligen Geradensteigungen deutlich verschieden. Eine in diesem Fall vom Plasmaprozess unabhängige Quantifizierung des CF_3 -Gehaltes mittels ToF-SIMS ist durch eine eindimensionale Korrelation nicht gegeben.

In Kapitel 5 werden für funktionalisierte Silizium und PET Substrate statische Wasserkontaktwinkel angegeben, deren Verlauf qualitativ einer Zunahme von CF_x -Gruppen auf der jeweiligen Oberfläche entspricht. Bei genauerer Betrachtung stellt man fest, dass die Auswertung einzelner Messergebnisse, beispielsweise ein bestimmtes ToF-SIMS Fragment oder der mittels XPS bestimmte Flour Anteil der funktionalisierten Oberfläche einen Zusammenhang mit dem Benetzungsverhalten der Oberfläche im Allgemeinen eher unbefriedigend widerspiegelt. Abbildung 6.3 zeigt eindimensionale Korrelationen zwischen verschiedenen ToF-SIMS Fragmenten und XPS Konzentrationen mit dem statischen Wasserkontaktwinkel für eine Vielzahl funktionalisierter Silizium und PET Substrate. Für sämtliche Korrelationen ist höchstens ein schwacher nichtlinearer Trend erkennbar. Speziell die Benetzungseigenschaft funktionalisierter Oberflächen ist nicht alleine von bestimmten Konzentrationen, sondern auch von der Struktur und dem Vernetzungsgrad der chemischen Funktionen abhängig [70]. Eindimensionale Zuordnungen zwischen spektroskopischen Werten (Konzentrationen bzw. Intensitäten) sind daher für universelle Modelle zur Kalibrierung mit Oberflächeneigenschaften (hier: statischer Wasserkontaktwinkel) nicht geeignet. Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt wurde, liegt eine Ursache hierfür in der Tatsache begründet, dass eine Fülle von weiteren Informationen, die durch das Vorhandensein zusätzlicher Fragmente im Spektrum repräsentiert werden, unberücksichtigt gelassen wird.

Die Verwendung multivariater Methoden zur Datenanalyse kann hier Abhilfe schaffen. Die häufig unter der Bezeichnung „Chemometrics“ anzutreffende Verwendung von Mathematik und Statistik für die Auswertung chemischer Daten wird in anderen natur- und wirtschaftswissenschaftlichen Bereichen schon seit einiger Zeit erfolgreich eingesetzt und findet mittlerweile auch in der ToF-SIMS Analytik zunehmend Verwendung [76-78].

Im Folgenden sollen die Grundzüge des in dieser Arbeit verwendeten multivariaten Algorithmus zur Berechnung von Oberflächeneigenschaften vorgestellt werden.

6.1 Grundzüge des Partial Least Squares (PLS) Algorithmus

Werden beispielsweise n Proben mittels ToF-SIMS untersucht, so erhält man bei jeder Analyse ein Spektrum mit p verschiedenen Peakintensitäten (p meist >100). Diese Spektren-

Informationen kann man als Matrix \mathbf{X} mit n Zeilen und p Spalten zusammenfassen. Gleichzeitig können die einer jeden Probe zugeordneten physikalischen Oberflächeneigenschaften (z. B. Kontaktwinkel, Elementkonzentration etc.) in Form einer weiteren Matrix \mathbf{Y} dargestellt werden. Wird dabei nur eine einzelne Oberflächeneigenschaft betrachtet, so ist \mathbf{Y} ein Vektor mit n Zeilen, der die Ausprägung des jeweiligen Merkmals für die n Proben beschreibt. Um nun ein Modell $f(\mathbf{X})$ zu erstellen, das die Oberflächeneigenschaften \mathbf{Y} aus den spektralen Größen \mathbf{X} erklärt, muss folgendes Gleichungssystem gelöst werden

$$f(\mathbf{X}) = \mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{b} \quad (6.1)$$

Das Ziel ist die Bestimmung des Regressionsvektors \mathbf{b} . Ist die Matrix \mathbf{X} nicht singulär, d.h. $\text{rang}(\mathbf{X}) = \min(n, p)$, so existiert die einfache Lösung

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}. \quad (6.2)$$

Ist \mathbf{b} nach (6.2) bekannt, so kann für „neue“ Proben nach einer Bestimmung der Fragmentintensitäten (\mathbf{X}_{neu}) mittels ToF-SIMS gemäß

$$\mathbf{Y}_{\text{neu}} = \mathbf{X}_{\text{neu}} \mathbf{b} \quad (6.3)$$

der Vektor der Oberflächeneigenschaften \mathbf{Y}_{neu} berechnet werden.

Da jedoch ein ToF-SIMS Spektrum in der Regel aus mehreren hundert Fragmentintensitäten besteht ($p > 100$), ist Matrix \mathbf{X} im Allgemeinen singulär oder fast singulär. Die Zeilen oder Spalten der Matrix sind sehr wahrscheinlich linear abhängig. In diesem Fall existiert keine inverse Matrix \mathbf{X}^{-1} und das Gleichungssystem (6.1) ist nicht lösbar.

Eine Möglichkeit, das Problem zu lösen, liegt in der Idee, die singuläre Matrix \mathbf{X} in orthogonale Matrizen zu zerlegen und mit Hilfe dieser Matrizen eine Pseudoinverse Matrix für \mathbf{X} zu definieren. Für die Zerlegung und anschließende Bestimmung des Vektors \mathbf{b} existieren eine Reihe von Methoden, die in dem Artikel von Geladi übersichtlich zusammengestellt sind [79]. In dieser Arbeit wird die Methode der partiellen kleinsten Quadrate verwendet (partial least squares, PLS). Im Gegensatz zu anderen

Regressionsmethoden wie beispielsweise die Hauptkomponentenregression (principal component regression PCR), findet die Zerlegung der so genannten Regressor Matrix \mathbf{X} in einer speziellen iterativen Weise statt, so dass dabei Komponenten entstehen, die möglichst viel der Kovarianz zwischen \mathbf{X} und \mathbf{Y} beinhalten. Anschließend kann mit Hilfe dieser Komponenten der Regressionsvektor \mathbf{b} ermittelt werden.

Der PLS Algorithmus beginnt mit der Bestimmung eines so genannten score Vektors $\mathbf{t} = \mathbf{X}\mathbf{w}$, der als Linearkombination von \mathbf{X} definiert ist unter der Nebenbedingung einer maximalen Kovarianz $\mathbf{t}\mathbf{u}^T$. \mathbf{u} ist eine Linearkombination von \mathbf{Y} , $\mathbf{u} = \mathbf{Y}\mathbf{q}$. Damit können die Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} angenähert werden zu

$$\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{t}\mathbf{p}^T, \text{ mit } \mathbf{p}^T = (\mathbf{t}^T\mathbf{t})^{-1}\mathbf{t}^T\mathbf{X} \quad (6.4)$$

$$\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{t}\mathbf{c}^T, \text{ mit } \mathbf{c}^T = (\mathbf{t}^T\mathbf{t})^{-1}\mathbf{t}^T\mathbf{Y} \quad (6.5)$$

Somit können \mathbf{X} und \mathbf{Y} als Kombination linear unabhängiger Vektoren dargestellt werden. Mit zufälligen Startwerten von \mathbf{w} kann der erste score Vektor \mathbf{t} bestimmt werden. Der zweite score Vektor wird gleichermaßen berechnet, indem die Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} durch die Matrizen der Residuen $\mathbf{X} - \hat{\mathbf{X}}$ und $\mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}}$ ersetzt werden. Der Algorithmus kann solange fortgesetzt werden, bis eine ausreichende Anzahl i von score Vektoren oder latenten Variablen (LV) zur Beschreibung der \mathbf{X} und \mathbf{Y} Matrizen vorliegt. Damit kann der Regressionsvektor \mathbf{b} aus

$$\mathbf{Y} = \sum_i \mathbf{t}_i \mathbf{c}_i^T = \sum_i \mathbf{X} \mathbf{w}_i \mathbf{c}_i^T = \sum_i \mathbf{X} \mathbf{b}_i$$

mit

$$\mathbf{b} = \mathbf{w}\mathbf{c}^T \quad (6.6)$$

ermittelt werden.

Die Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} werden zu Beginn der Prozedur mittelwertzentriert, das bedeutet, dass von jeder Spalte der Mittelwert der Spalte subtrahiert wird. Das Abbruchkriterium der Prozedur ist nicht exakt definiert. In der Regel wird zur Bestimmung einer geeigneten Anzahl von latenten Variablen die so genannte „leave one out“ Methode verwendet. Bei diesem Verfahren, welches allgemein als cross-validation bezeichnet wird, wird eine Probe

ausgelassen und mit den verbleibenden Daten ein PLS Modell mit einer bestimmten Anzahl von Latenten Variablen erstellt. Anschließend wird mit Hilfe dieses Modells ein Wert für die ausgelassene Probe berechnet und mit dem tatsächlichen Wert verglichen. So wird mit der Gesamtzahl an Proben verfahren und man erhält durch Aufsummierung aller Fehlerquadrate ein Maß für die Güte des Modells RMSECV (root mean square error of cross-validation)

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (6.7)$$

für ein Modell, das aus n Proben gebildet wird. \hat{y}_i sind die aus dem Modell errechneten und y_i die experimentell gemessenen Werte. Dieses Verfahren wird für eine beliebige Anzahl latenter Variablen durchgeführt und RMSECV bestimmt. Das Modell, für das RMSECV ein Minimum besitzt, ist dann für eine Berechnung von \mathbf{Y}_{neu} am besten geeignet.

Im Allgemeinen werden zur Beschreibung von \mathbf{X} und \mathbf{Y} deutlich weniger Faktoren benötigt als die ursprüngliche Anzahl von Variablen, aus denen \mathbf{X} besteht. In der Regel liegt die Anzahl der benötigten Latenten Variablen unter 10. Die wichtigsten Informationen (Kovarianzen) werden durch die latenten Variablen ausreichend wiedergegeben und dadurch eine enorme Reduzierung der Dimensionalität erreicht.

Bei dieser Methode wird stillschweigend vorausgesetzt, dass sich sämtliche Daten durch ein lineares Modell beschreiben lassen. Lineare Modelle werden gerne aufgrund der recht einfachen mathematischen Behandlungsweise ausgewählt, was keineswegs bedeutet, dass die chemische und physikalische Natur dem entsprechen muss. Aufgrund von Erfahrungswerten stellt sich aber heraus, dass unter Zugrundelegung eines linearen Modells die meisten Zusammenhänge, die im Laufe des Projektes untersucht wurden, vernünftig erfasst werden können. In der Literatur findet man weitere Methoden mit nichtlinearen Ansätzen [80].

Zur Berechnung der PLS Modelle wird in dieser Arbeit der SIMPLS Algorithmus von de Jong verwendet.

6.2 PLS Modelle

Für eine Vielzahl unstrukturierter, flacher Substrate (Silizium und Polymersubstrate wie PET, Polyethylen (PE) und Polycarbonat (PC) sowie Glassubstrate), die CHF_3 und C_3F_6 Plasmen ausgesetzt waren und deren Oberflächen mit fluorkohlenstoffhaltigen Polymeren

funktionalisiert wurden, sind eine Reihe von PLS Modelle zur Berechnung bestimmter Konzentrationen sowie des statischen Wasserkontaktwinkels erstellt worden. Die ToF-SIMS Messungen wurden pro Probe auf einer Fläche von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ bei einer Analysezeit von 200 s erstellt. Um eine gute Massenauflösung zu erhalten, wurden die Messungen im „bunched“ Modus durchgeführt, wobei die Massenauflösung $m/\Delta m$ des CF_3 -Fragmentes bei ca. 5000 lag. Aus jedem ToF-SIMS Spektrum wurden die 300 intensivitätsreichsten Fragmente zur Erstellung der Matrix \mathbf{X} verwendet ($p = 300$).

6.2.1 Modell 1: Bestimmung der Fluor Konzentration

Für dieses Modell wurden 30 Silizium, PET und Glassubstrate zur Kalibrierung ausgewählt. Die ToF-SIMS Spektren der Proben bilden die $n \times p$ Matrix \mathbf{X} mit $n=30$ und $p=300$. Das Modell basiert auf 8 latenten Variablen, die die \mathbf{X} und \mathbf{Y} zu 97% bzw. 98% annähern. Abbildung 6.4a zeigt das PLS Modell zur Bestimmung der Fluor Konzentration

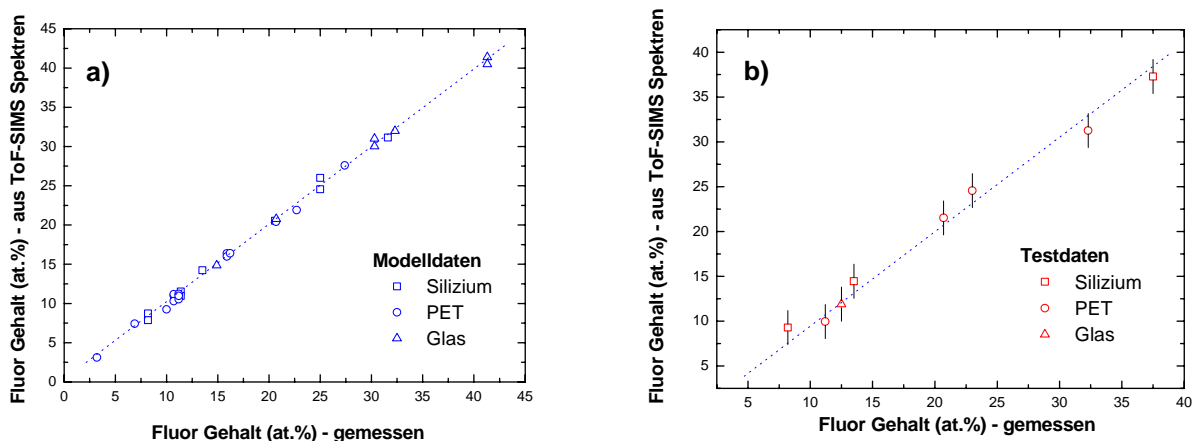


Abbildung 6.4

a: PLS Modell 1 (Kalibrierung)

b: PLS Modell 1 (Test)

funktionalisierter Oberflächen. Der Fluor Gehalt dieser Proben wurde mittels XPS Messungen ermittelt und ist für jede Probe auf der Abszisse aufgetragen. Auf der Ordinate ist der entsprechende Wert aus den Berechnungen des Modells anhand ToF-SIMS Messungen abgebildet. Damit ist das Modell kalibriert und kann für weitere Proben getestet werden. Hierzu wurden 10 funktionalisierte Proben ausgewählt, deren Fluor-Konzentration aus dem Modell berechnet und anschließend mittels XPS gemessen wurde (Abbildung 6.4b). Die

Abweichung des Modells (gestrichelte Linie) von den gemessenen Daten wurde nach Gl. (6.7) berechnet und beträgt für den ausgewählten Datensatz ca. 2 at. %.

6.2.2 Modell 2: Bestimmung der CF_3 -Konzentration

Der Datensatz für die Kalibrierung dieses Modells umfasst 27 funktionalisierte Silizium Proben, deren CF_3 -Konzentration mittels XPS Messungen nach Auswertung von Peak 5 bestimmt wurde. Abbildung 6.5 zeigt die Kalibrierung und den Test anhand 4 weiterer Proben deren Abweichung anhand des PLS Modells berechneten CF_3 Gehaltes etwa 1,5 at. % betrug. Das Modell wurde aus 8 Latenten Variablen gebildet.

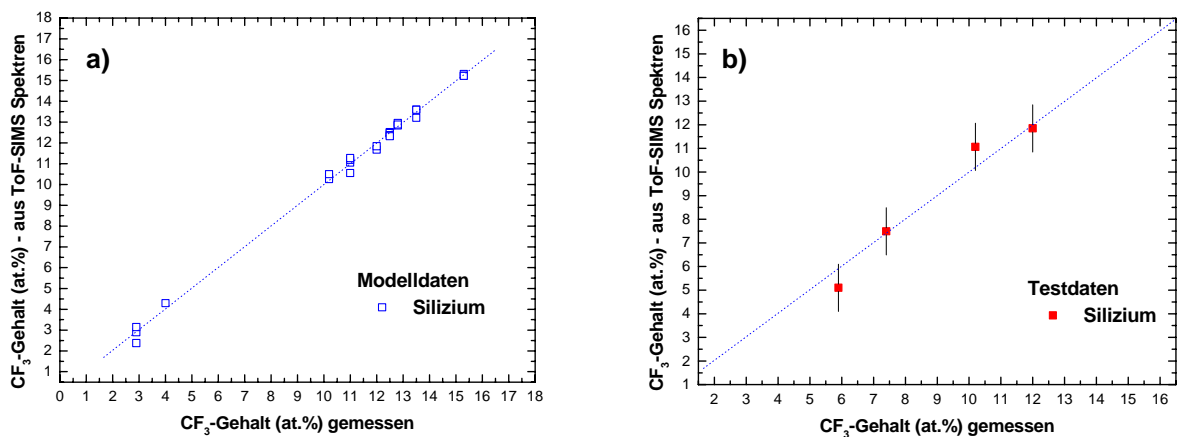


Abbildung 6.5

a: PLS Modell 2 (Kalibrierung)

b: PLS Modell 2 (Test)

6.2.3 Modell 3: Bestimmung des F/C Verhältnisses

Das F/C Konzentrationsverhältnis ist nach d'Agostino ein Maß für den Vernetzungsgrad einer plasmafunktionalisierten Oberfläche [59]. Liegt das Verhältnis in einem Bereich um den Wert 2, so kann von einer verketteten CF_x Oberfläche ausgegangen werden, die aus CF_2 Einheiten aufgebaut ist. Bei niedrigen Verhältnissen besteht die Schicht überwiegend aus Kohlenstoffatomen und ist aufgrund der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs wahrscheinlich stark vernetzt. Das F/C Verhältnis stellt somit einen wichtigen Parameter zur Charakterisierung funktionalisierter Oberflächen dar und wird in den meisten Untersuchungen fluorhaltiger Kohlenstoffoberflächen berücksichtigt.

Zur Kalibrierung dieses Modells wurden insgesamt 40 plasmafunktionalisierte Silizium, PET und Glas Oberflächen verwendet. Das jeweilige F/C Verhältnis wurde im Voraus durch

Auswertung des Kohlenstoff- und Fluor-Signals der XPS Spektren ermittelt und ist in Abbildung 6.5 auf der Abszisse aufgetragen. Das Modell wurde mit 7 ausgewählten Proben unterschiedlichen Materials getestet (Abbildung 6.5b). Die Abweichung der tatsächlichen Werte von den Modellwerten ergab 0,12. Für dieses Modell wurden 11 Latente Variablen verwendet.

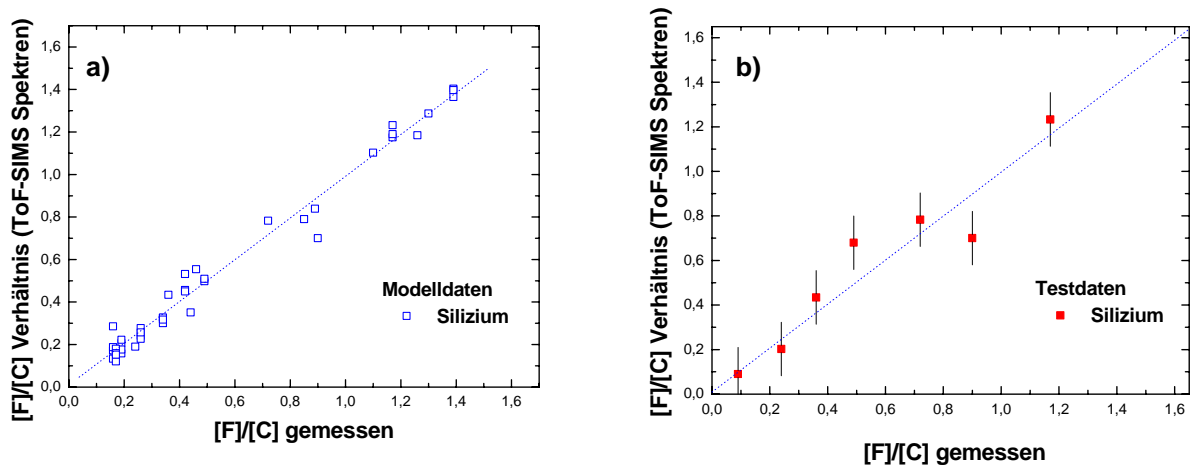


Abbildung 6.6

a: PLS Modell 3 (Kalibrierung)

b: PLS Modell 3 (Test)

6.2.4 Modell 4: Bestimmung des Wasserkontaktwinkels

Für dieses Modell wurden 45 Proben zur Kalibrierung ausgewählt. Die Proben bestehen aus Silizium, PET und PE Substraten, deren Oberfläche einem CHF_3/Ar Plasma ausgesetzt war. Für das Modell wurden 8 latente Variablen verwendet, die die Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} zu 92% und 94% beschreiben. Die Testdaten umfassen funktionalisierte Silizium PET und PC Materialien. Abbildung 6.7 verdeutlicht, dass die Berechnung des statischen Wasserkontaktwinkels im Falle der PC Oberflächen sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentell bestimmten Werten liefert, obwohl keine PC Proben zur Kalibrierung verwendet wurden. Dies lässt vermuten, dass die chemische Konstitution des Substratmaterials einen sehr geringen Einfluss auf das Benetzungsverhalten hat. Aufgrund der sehr kurzreichweitigen Van der Waals Wechselwirkungen, sind lediglich die obersten Atomlagen für das Ausbilden des Kontaktwinkels verantwortlich [80]. Hierbei ist anzumerken, dass sämtliche Probenoberflächen weder strukturiert (= keine mikroskopische Topographie wie z.B. bei Textilproben, die aus Fasersträngen bestehen) noch chemisch inhomogen sind. Eine Messung

der Fragmentverteilung ausgewählter C-F-Fragmente zeigte bei den hier verwendeten Proben kein Auftreten von inhomogenen Oberflächenbereichen. Dadurch soll ein möglicher Einfluss topographischer Effekte und solcher aufgrund von chemischen Inhomogenitäten auf den Wasserkontaktwinkel möglichst gering gehalten werden. Die Abweichung der berechneten Werte der Testproben zu den entsprechend gemessenen Werten ergab nach Gl. (6.7) einen Fehler von ca. 4° .

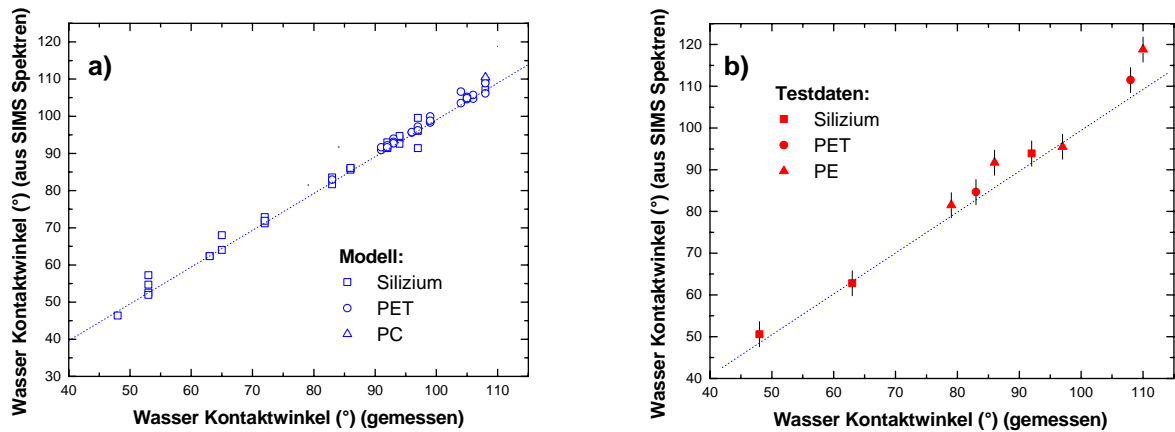


Abbildung 6.7

a: PLS Modell 4 (Kalibrierung)

b: PLS Modell 4 (Test)

Anhand dieser Modelle können durch eine einzelne ToF-SIMS Messung eines nur μm -großen Oberflächenbereiches die jeweiligen Konzentrationen sowie der statische Wasserkontaktwinkel auf noch unbekanntem plasmafunktionalisierten Oberflächen simultan bestimmt werden.

Sämtliche Modelle beinhalten Ergebnisse von Oberflächenanalysen der Proben, dessen Kontaktwinkelwerte in Abbildung 6.3 vorgestellt wurden.

Kapitel 7

**Anwendung der PLS Modelle
im Rahmen von Zellwachstumsversuchen**

7 Anwendung der PLS Modelle im Rahmen von Zellwachstumsversuchen

Anhand von zwei Beispielen aus dem Bereich des Tissue Engineering soll nun eine erfolgreiche Anwendung der in Kapitel 6 vorgestellten PLS Modelle aufgezeigt werden. Hierzu wurde das Adhäsionsverhalten bestimmter Zellen (Pankreaszellen und 3T3 Fibroblasten) auf plasmafunktionalisierten Oberflächen untersucht. Die Oberflächen wurden durch feine TEM-Gitter vor der Plasmabehandlung abgedeckt, um chemische Oberflächenstrukturen zu erzeugen, deren einzelne laterale Bereiche μm -große Abmessungen aufweisen. Dies entspricht derselben Größenordnung, die der fein fokussierte Primärionenstrahl im *bunched* Modus beim ToF-SIMS Experiment besitzt, weshalb sich diese Versuche für eine Anwendung der PLS Modelle eignen. Zunächst werden kurz einige wesentliche Aspekte des Tissue Engineering und der Zelladhäsionsversuche zusammenfassend dargestellt.

7.1 Ziel der Versuche

Bis vor einigen Jahren waren pharmakologische Therapien und chirurgische Operationen die einzigen Behandlungsmöglichkeiten von Krankheiten und Fehlfunktionen menschlicher Organe. Heutzutage eröffnen Zell- und Tissue Engineering durch die Entwicklung von Transplantaten neue Möglichkeiten in der Unfallchirurgie und der regenerativen Medizin. In dieser relativ jungen Disziplin (Tissue Engineering wurde Mitte der 1980'er Jahre begründet [86]) werden 2- oder 3-dimensionale Substrate (Scaffolds, Biomatrix) mit chemischen Funktionen ausgestattet, auf denen bestimmte lebende Zellkulturen ausgesetzt werden. Die Zellen können je nach chemischer und topographischer Umgebung biologisches Gewebe ausbilden, das in einen Organismus implantiert werden kann, um bestimmte Gewebefunktionen zu erhalten oder wiederherzustellen. Die Oberflächenchemie und -topographie des Substrates müssen dabei gezielt eingestellt werden, um die Adhäsion der Zellen zu steuern [81-84]. Dabei liegen die Dimensionen der jeweiligen chemischen oder topographischen Eigenschaften, die von den einzelnen Zellen „gefühl“ werden in einem Bereich von 1-10nm (größere Moleküle) und ca. 50 μm (Zellgröße) [85].

In dieser Arbeit wurde das Adhäsionsverhalten von Fibroblasten und Pankreaszellen auf mikrostrukturierten Oberflächen untersucht. Da die Zelladhäsion, abhängig von Substrat und Zelltyp, auf verschiedenen Mechanismen beruht, kann sie daher durch gezielte Modifikation

der Oberflächenchemie beeinflusst werden. Bei diesen Versuchen wurde primär der Frage nachgegangen: „Welche chemischen Funktionen und welche Strukturen plasmafunktionalisierter Oberflächen beeinflussen das Zelladhäsionsverhalten von Fibroblasten und Pankreaszellen?“.

7.2 Adäsionsverhalten von Fibroblasten auf CF_x -funktionalisierten Siliziumsubstraten

Um das Adhäsionsverhalten von menschlichen 3T3 Fibroblasten auf funktionalisierten Siliziumsubstraten zu untersuchen, wurde auf eine Silizium Probe ein TEM-Gitter mit einem Maschendurchmesser von $35\mu\text{m}$ befestigt und einem C_3F_6/H_2 Plasma für 10s ausgesetzt (150 W Plasmaleistung). Die Abdeckung des Substrates durch das TEM-Gitter sollte zu einer künstlich erzeugten Oberflächenstruktur führen, die aus CF_x -beschichteten und unbeschichteten Bereichen besteht. Die gemessene CF_x -Schichtdicke an einer parallel beschichteten Si-Referenz-Probe betrug ca. 18 nm. Anschließend wurde eine Suspension von Zellen in Kontakt mit dem Substrat gebracht und für mehrere Tage in frischem Kulturmedium kultiviert. Als Kulturmedium wurde DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium)

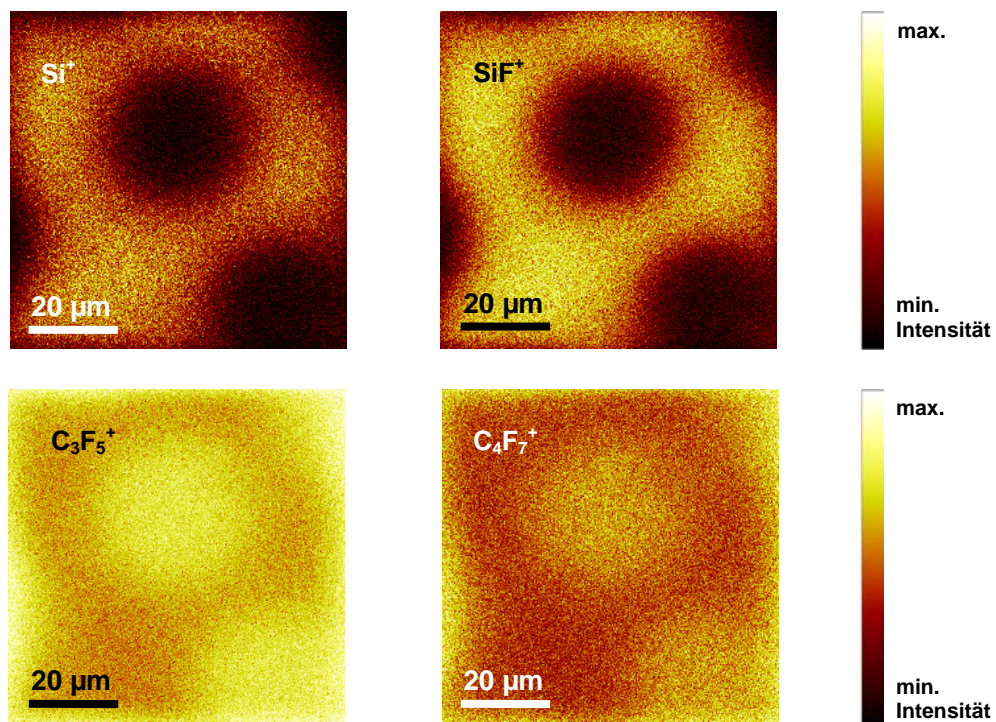


Abbildung 7.1

Laterale Fragment-Signal-Verteilung auf einer funktionalisierten Silizium Probe, die mit einem TEM-Gitter abgedeckt wurde.

verwendet, das die Zellen mit Nährstoffen versorgt (im Wesentlichen mit anorganischen Salzen und Aminosäuren). Das mit Zellen bewachsene Material enthält Zellen, die stark und Zellen, die weniger stark haften [86]. Die schlecht haftende Zellpopulation kann durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Mit Hilfe von lichtmikroskopischen Techniken lässt sich durch Auszählen die Anzahl und Position der haftenden Zellen auf dem Substrat recht einfach bestimmen und ein möglicher Zusammenhang zwischen Zelladhäsion und Oberflächenstruktur beobachten. Durch die Adhäsion der Zellen erkennt man deutlich, ob die verwendeten Zellen das angebotene Substrat akzeptieren.

Abbildung 7.1 zeigt die laterale Verteilung ausgewählter Fragment-Signale auf der mit einem TEM-Gitter abgedeckten Silizium Oberfläche. Das Si^+ -Signal (gelbe/braune Stellen) weist auf die Positionen der TEM-Gitterstäbe hin, wohingegen die schwarzen Bereiche die offenen Maschen des Gitters repräsentieren. Dort ist kein Si^+ -Signal detektiert worden. Größere C_xF_y -Fragmente (hier C_3F_5^+ und C_4F_7^+) zeigen ein stärkeres Signal in den Bereichen, die komplementär zum Si^+ -Signal liegen. Die Intensität dieser Fragmente ist jedoch an den Positionen der Gitterstäbe von Null verschieden, was durch eine Unterwanderung des Gitters durch das Plasma an diesen Bereichen erklärt werden kann und wahrscheinlich zur Ausbildung einer dünneren (Dicke < 18 nm) CF_x -Schicht an diesen Stellen führte. Weiterhin wird durch die Plasma-Unterwanderung ein deutliches SiF^+ -Signal an diesen Stellen detektiert. Dieses Fragment wird generell bei der Ausbildung einer CF_x -Funktionsschicht auf Silizium-Substraten beobachtet und wird bei dickeren CF_x -Schichten (Dicke mehrere nm) von größeren C_xF_y -Fragmenten überdeckt (s. Kapitel 5.3.3).

Abbildung 7.2 zeigt mehrere Ausschnitte der Scaffold-Oberfläche, die mittels eines Lichtmikroskops aufgezeichnet wurden. In jedem Ausschnitt erkennt man jeweils eine Zelle, die auf der strukturierten Si-Oberfläche haftet. Aufgrund des schwachen Kontrastes sind die Positionen der Öffnungen des TEM-Gitters durch gelbe Kreise angedeutet. Der Schwerpunkt des Zellkörpers befindet sich in allen Fällen an den Positionen, die während der Plasmabehandlung durch das Gitter verdeckt waren. Die offenen Stellen werden von den Zellen gemieden. Bindegewebszellen bilden bei guter Adhäsion im Allgemeinen längliche, ovale Zellkörper aus. Dadurch wird die Kontaktfläche Zelle \leftrightarrow Biosubstrat maximiert. Bei geringer Adhäsion nehmen die Zellen eine kugelförmige Gestalt an. Die Zellen kapseln sich ab und können leichter durch das Zentrifugieren abgelöst werden. Abbildung 7.3 zeigt Beispiele von schlecht haftenden Zellen, die sich komplementär zu den besser haftenden Zellen an den Positionen der Gitteröffnungen befinden und ihre Oberfläche zu minimieren versuchen.

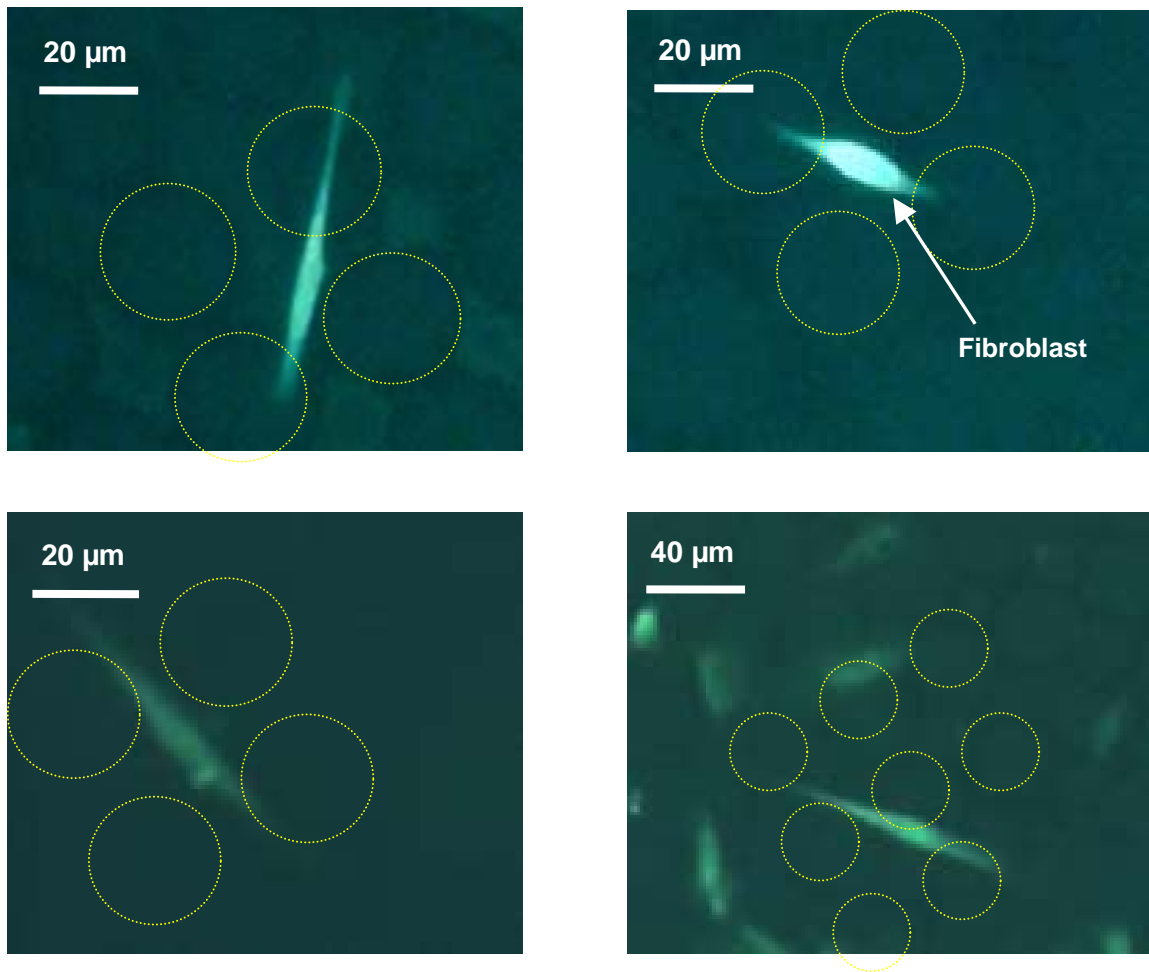


Abbildung 7.2

Lichtmikroskopische Aufnahmen von Fibroblasten auf einer mikrostrukturierten Siliziumoberfläche. Die Öffnungen des TEM-Gitters sind zur besseren Wahrnehmung durch gelbe Kreise markiert.

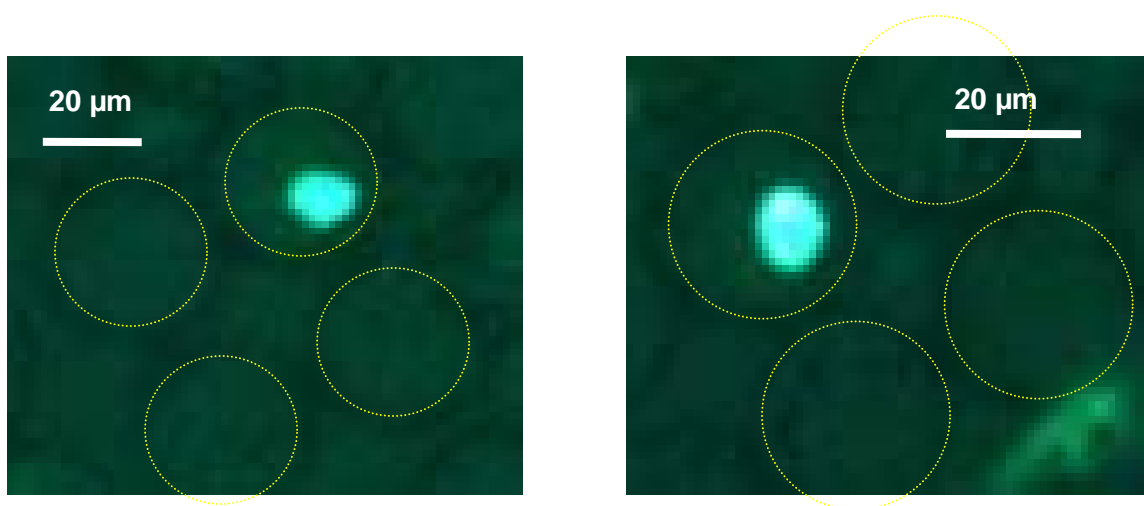


Abbildung 7.3

Kugelförmige Zellen an den Positionen der Gitteröffnungen.

In dem Zwischenraum der Gitteröffnungen ist nach den ToF-SIMS Untersuchungen mit einer geringeren Dichte von größeren CF_x -Fragmenten zu rechnen, deren Vorhandensein für eine gute Adhäsion offensichtlich ungeeignet sind.

Die Adhäsion kann dabei unspezifisch sein und durch elektrostatische Wechselwirkungen verursacht werden (van der Waals – Wechselwirkung). Eine andere Möglichkeit ist die spezifische Adhäsion, die auf Wechselwirkungen zwischen Zellrezeptoren und Proteinen der extrazellulären Matrix (beispielsweise Kollagen) beruht. Eine bekannte Gruppe von zellulären Adhäsionsproteinen sind die Integrine, die nicht nur eine Anbindung der Zelle an ein großes Spektrum von Matrixproteinen vermitteln, sondern gleichzeitig auch bindungsinduzierte Signale in die Zelle weiterleiten. Diese haben Einfluss auf Adhäsion, Proliferation (Zellteilung und Gewebewachstum) und Differenzierung der Zellen [86].

7.2.1 Multivariate Analyse von ToF-SIMS Signalen der Biomatrixoberfläche

Um die Oberfläche der strukturierten Biomatrix zu charakterisieren, wurden an verschiedenen Positionen der Oberfläche ToF-SIMS Spektren aufgenommen. Dabei betrug die Größe des Messfensters ca. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Insgesamt wurden 16 Bereiche dieser Größe auf der Biomatrix untersucht, von denen 8 an den Positionen der TEM-Gitteröffnungen (Dot) und die andere Hälfte in den Zwischenbereichen der Öffnungen (Gap) ausgewählt wurden. Abbildung 7.4 zeigt einen Ausschnitt der strukturierten Biomatrix mit den Positionen der ToF-SIMS Messfenster (hier schematisch als runde Punkte angegeben).

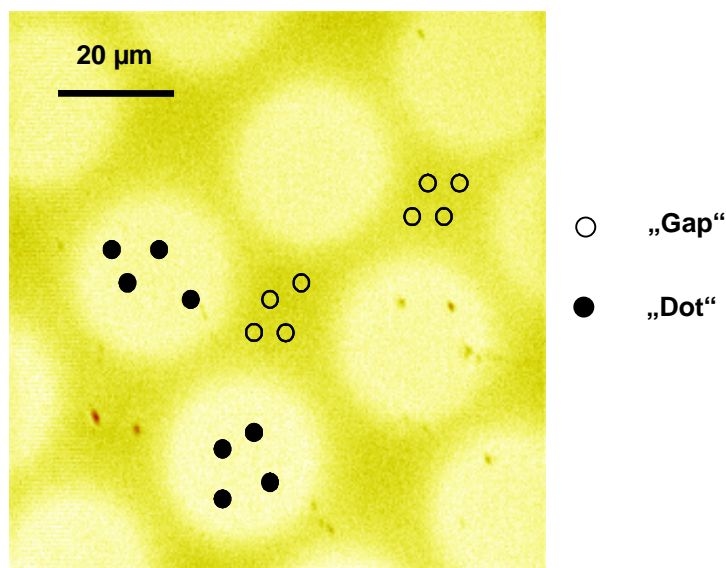


Abbildung 7.4

Gesamtsekundärionensignal eines Ausschnittes der Biomatrix mit Markierungen der mittels ToF-SIMS analysierten Oberflächenbereiche.

Jeder markierte Bereich entspricht einem kompletten ToF-SIMS Spektrum, deren Intensitäten als Matrix (\mathbf{X}) zusammengefasst wurden. Von dieser Matrix konnten anschließend die latenten Variablen bestimmt werden, wobei die beiden Komponenten, die die größte Varianz beschreiben in Abbildung 7.5 gegeneinander aufgetragen sind (streng genommen würde man in diesem Fall von Hauptkomponenten (principal components) sprechen, da hier die Varianz betrachtet wird im Gegensatz zur Kovarianz zwischen der Matrix \mathbf{X} und einer aus Oberflächeneigenschaften bestehenden Matrix \mathbf{Y} . Beiden Fällen liegt jedoch derselbe Algorithmus zugrunde, weshalb an dieser Stelle auf eine Unterscheidung verzichtet werden darf und der in Kapitel 6 eingeführte Begriff der latenten Variablen weiter verwendet wird).

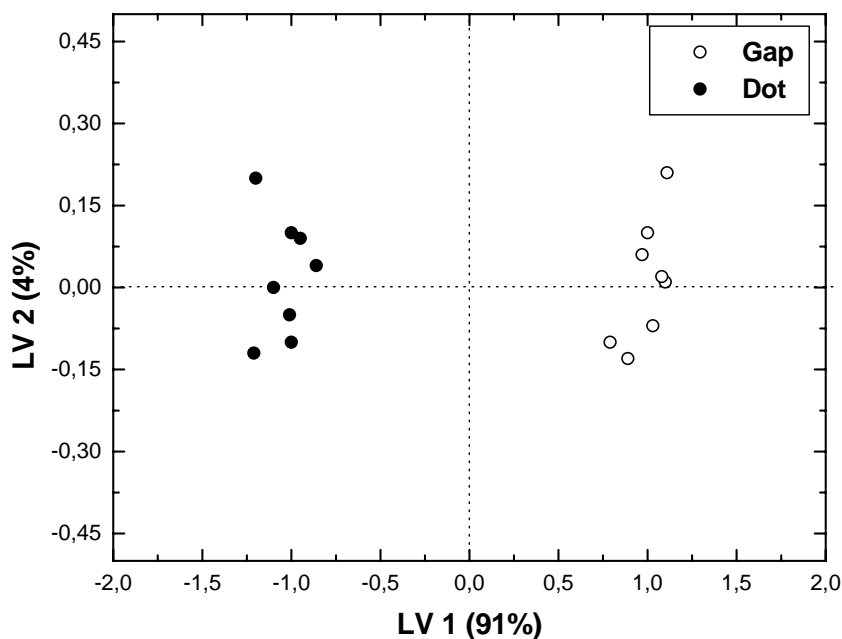


Abbildung 7.5

Score Plot der beiden latenten Variablen (LV) der größten Varianz.

Jeder Punkt eines Score Plots repräsentiert ein ToF-SIMS Spektrum. Der Euklidische Abstand in der Ebene, die durch die beiden latenten Variablen aufgespannt wird, ist ein Maß für die Varianz der Spektren. Mit anderen Worten: je geringer der Abstand zweier Punkte, desto weniger unterscheiden sich die Spektren voneinander [79]. Der Absolutwert der Achsen spielt zunächst eine untergeordnete Rolle. Wichtig sind in diesem Zusammenhang die relativen Abstände der einzelnen Punkte (scores). Abbildung 7.5 zeigt zwei Gruppierungen (Cluster), die durch die Achse LV 1 deutlich voneinander getrennt werden. Diese Achse beschreibt

außerdem die größte Varianz der Daten. Negative Werte bezüglich LV 1 besitzen die Spektren der Bereiche der TEM-Gitteröffnungen (Dot), wohingegen die Spektren der TEM-Gitterpositionen (Gap) positive Werte aufweisen. Die Spektren der Dot- und Gap-Positionen unterscheiden sich demnach sehr deutlich voneinander, wobei die jeweiligen Spektren der Dot- und Gap-Positionen untereinander ähnliche Fragmente und Fragmentverhältnisse beinhalten.

Die Trennung in positive und negative Werte entlang der Achse LV 1 kann in einem zweiten Schritt für eine Zuordnung von einzelnen Fragmentensignalen zu einem Cluster verwendet werden. In Abbildung 7.6 sind sämtliche Beiträge (loadings) einzelner Fragmente entlang der Achse LV 1 aufgetragen.

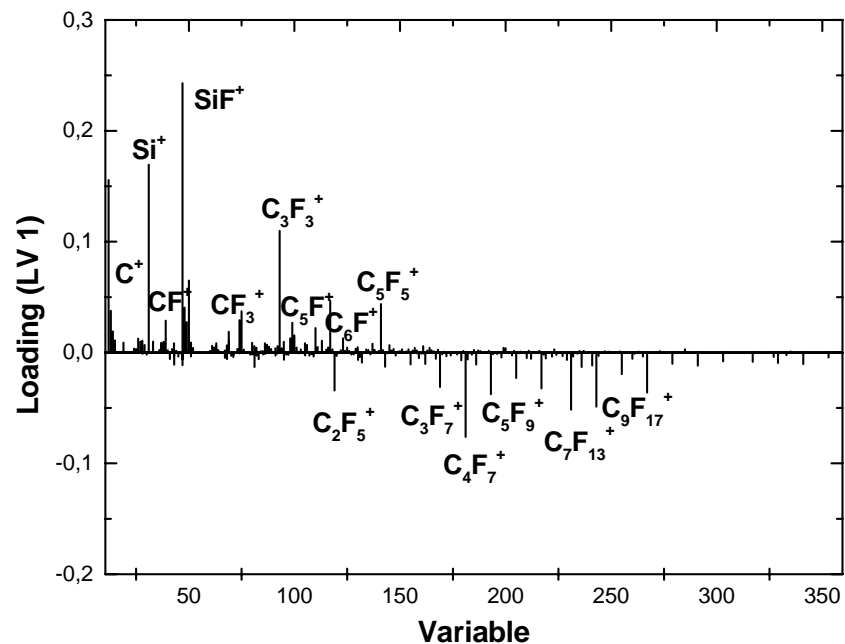


Abbildung 7.6

Beiträge (loadings) der einzelnen Fragmente (Variablen) zu den entsprechenden Spektren.

Dabei bezeichnet der Begriff „Variable“ die jeweilige Fragmentnummer in der Matrix **X**. Diejenigen Fragmente mit den betragsmäßig größten Beiträgen sind explizit gekennzeichnet. Fragmente, deren Beitrag im positiven Bereich liegt, besitzen hohe Intensitäten in den ToF-SIMS Spektren, deren score Wert (in Abbildung 7.5) ebenfalls im positiven Bereich liegt. Entsprechend beobachtet man hohe Intensitäten derjenigen Fragmente mit hohen negativen loadings in den Spektren mit negativen score Werten [76]. An den Positionen des TEM-Gitters (Gap) besitzen die ToF-SIMS Spektren hohe Intensitäten

der Si^+ und SiF^+ Signale. Daneben treten hohe Signale der Fragmente CF^+ , CF_3^+ , C_3F_3^+ , C_5F^+ , C_6F^+ und C_6F_6^+ in diesen Spektren auf. Im Gegensatz dazu besitzen die Fragmente C_2F_5^+ , C_3F_7^+ , C_4F_7^+ , C_5F_9^+ , $\text{C}_7\text{F}_{13}^+$ und $\text{C}_9\text{F}_{17}^+$ in den Spektren der TEM-Gitteröffnungen (Dot) hohe Intensitäten. CF^+ , CF_3^+ und C_3F_3^+ sind uncharakteristische Signale fluorhaltiger Kohlenstoffoberflächen und treten im Allgemeinen in allen Spektren solcher Oberflächen deutlich auf [80]. Die Signale C_5F^+ , C_6F^+ und C_6F_6^+ deuten auf eine Oberfläche hin, die eine hohe Dichte 5- und 6-zähliger Kohlenstoffringe aufweist. Dagegen zeigen die Signale der Dot-Positionen eine CF_x -Oberfläche mit einer im Vergleich zu den Gap-Positionen hohen Dichte an größeren kettenförmigen ($\text{C}_n\text{F}_{2n+/-1}$) C_xF_y Fragmenten.

7.2.2 Berechnung des F/C Verhältnisses

Anhand der PLS-Modelle können den gemessenen Oberflächenbereichen der Biomatrix neben diesen qualitativen Beobachtungen quantitative Werte zugeordnet werden. Abbildung 7.7 zeigt die nach Modell 3 berechneten F/C Verhältnisse der jeweiligen μm -großen Oberflächenbereiche.

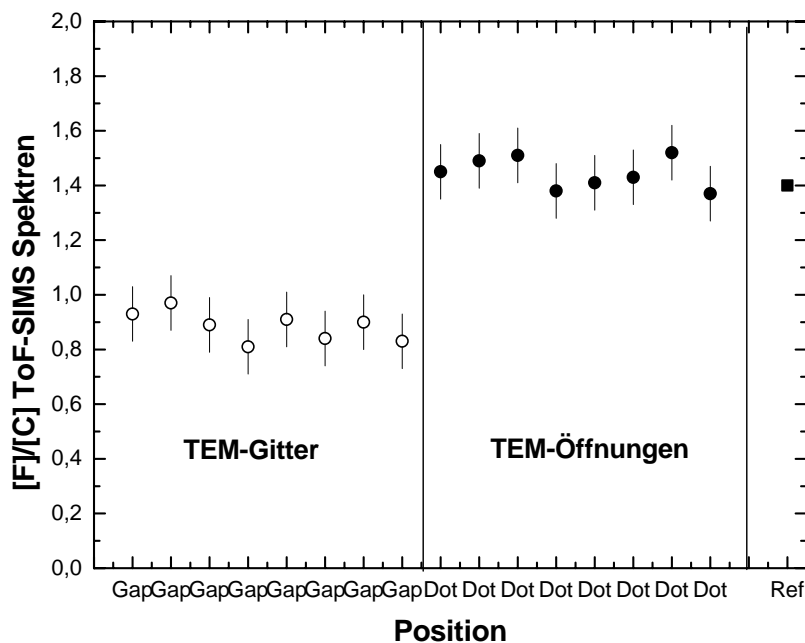


Abbildung 7.7

Nach Modell 3 berechnete F/C Verhältnisse der markierten Oberflächenbereiche.

Den Gap-Positionen können F/C Verhältnisse im Bereich von 0,85 – 0,95 zugeordnet werden. Die Oberflächenbereiche der Dot-Positionen besitzen gemäß Modell 3 F/C Verhältnisse von

etwa 1,35 – 1,5. Diesen Werten entspricht der in Abbildung 7.6 dargestellten qualitativen Beobachtung einer kettenförmigen ($F/C \rightarrow 2$) CF_x -Oberfläche im Bereich der Gitteröffnungen und einer stärker vernetzten ($F/C \leq 1$) CF_x -Oberfläche an den Positionen des TEM-Gitters. Zusätzlich ist in Abbildung 7.7 das Ergebnis einer experimentellen XPS Messung an einer Referenz Probe aufgetragen (Position: Ref). Diese Silizium Probe wurde ohne TEM-Gitterabdeckung gleichzeitig mit der als Biomatrix verwendeten Probe in die Plasmakammer eingebracht. Die durch Modell 3 berechneten F/C Werte der nicht abgedeckten Oberflächenbereiche stimmen gut mit dem gemessenen F/C Verhältnis der Referenz Probe von 1,4 überein.

7.2.3 Berechnung des Wasserkontaktwinkels

Analog können die gemessenen Spektren zur Berechnung des statischen Wasserkontaktwinkels für jeden einzelnen Oberflächenbereich verwendet werden. Modell 4 liefert die entsprechenden Werte, die in Abbildung 7.8 gezeigt sind.

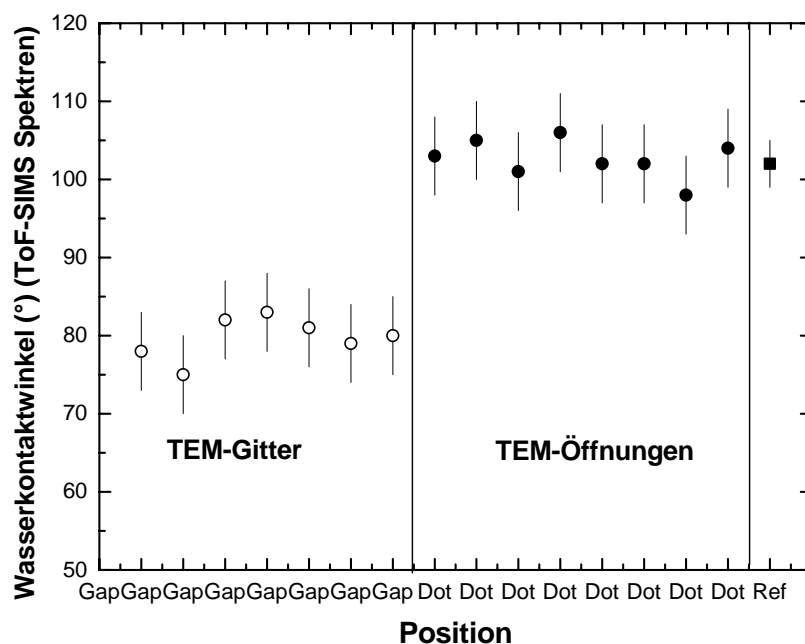


Abbildung 7.8

Nach Modell 4 berechnete Wasserkontaktwinkel der markierten Oberflächenbereiche.

Die statischen Wasserkontaktwinkel der TEM-Gitterbereiche liegen bei ca. 80°, wohingegen die Wasserkontaktwinkel der TEM-Öffnungsbereiche zwischen 99° und 106° liegen. Für die Referenz Probe ergab sich ein gemessener Wert von 102°. Durch die Abdeckung der

Oberfläche durch ein TEM-Gitter sind Bereiche unterschiedlichen Benetzungsgrades entstanden. Die Öffnungsbereiche der Biomatrix sind demnach deutlich hydrophober im Vergleich zu den Zwischenbereichen.

7.3 Adäsionsverhalten von Pankreaszellen auf CF_x - und akrylsäurefunktionalisierten Glassubstraten

In einem weiteren Versuch wurde die Oberfläche einer Glasprobe für Zellwachstumsversuche mit Hilfe eines hexagonalen TEM Gitters in unterschiedliche chemische Bereiche aufgeteilt. Dazu wurde die Probe zunächst in einem CHF_3 -Plasma homogen beschichtet. Anschließend wurde ein TEM Gitter auf die beschichtete Probe geklebt, dessen Öffnungen hexagonale Form besaßen (die Dimensionen des Gitters können Abbildung 7.10a entnommen werden). Die Probe wurde daraufhin in einem weiteren Behandlungsschritt mit Carboxyl-Funktionen (COOH) versehen. Die laterale Oberflächenverteilung von CF_3 - und COOH-Fragmenten eines $500 \times 500 \mu m^2$ großen Bereiches dieser Probe zeigt Abbildung 7.9.

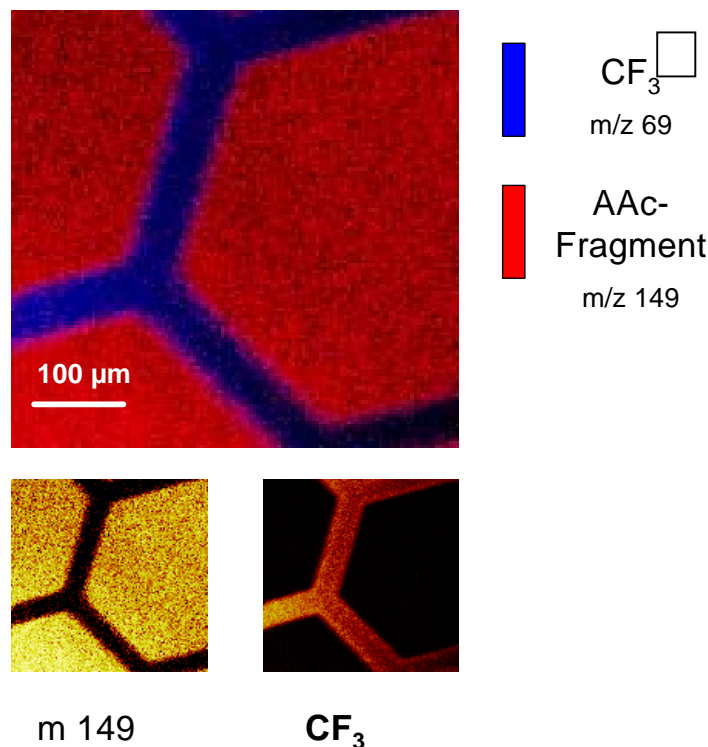


Abbildung 7.9

ToF-SIMS Signalverteilung der CF_3 - und COOH-Fragmente (Acrylic Acid, AAc) einer mit einem hexagonalen TEM-Gitter abgedeckten Glasoberfläche.

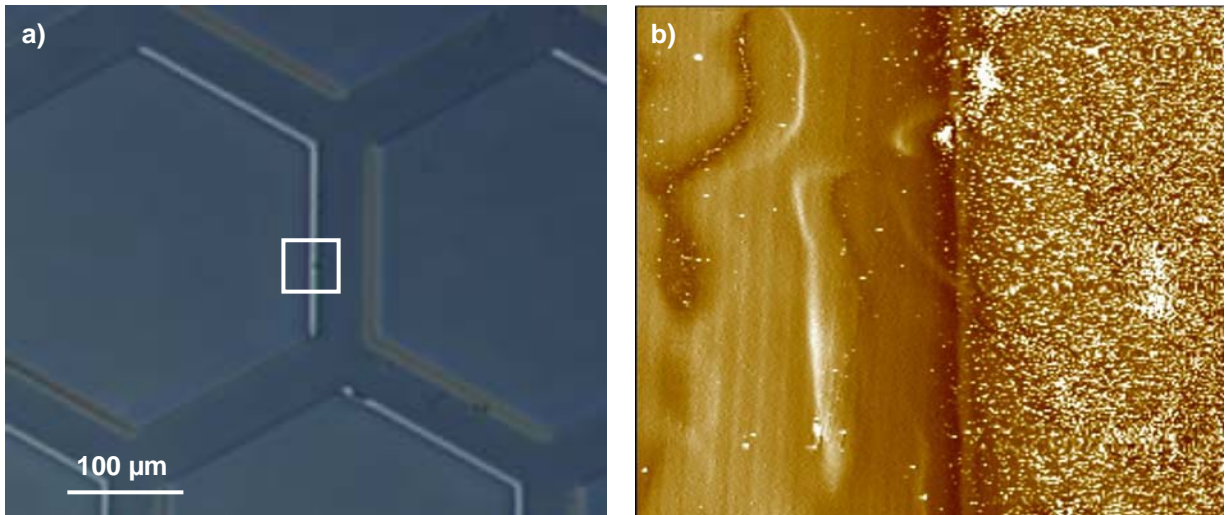


Abbildung 7.10

- a:** Lichtmikroskopische Aufnahme der plasmabehandelten Glasoberfläche, die durch ein hexagonales TEM-Gitter abgedeckt wurde.
- b:** Phasenkontrastaufnahme des in a) markierten weißen Bereiches. Man erkennt deutlich den Phasenkontrast zwischen den vom TEM-Gitter abgedeckten und den offenen Bereichen.

Den durch das TEM Gitter abgegrenzten Bereiche können unterschiedliche chemische Fragmentsignale zugeordnet werden. An den Positionen der Gitterstäbe ist die zuvor mit CF_x -Funktionen ausgestattete Oberfläche zu erkennen, die an den Öffnungen des TEM-Gitters nahezu vollständig mit COOH-Gruppen bedeckt ist. Die Durchführung einer Phasenkontrastmessung mittels AFM zeigt Bereiche unterschiedlicher Phasenverschiebung an der Grenzfläche Gitteröffnung – Gitter, was die ToF-SIMS Messungen bestätigt

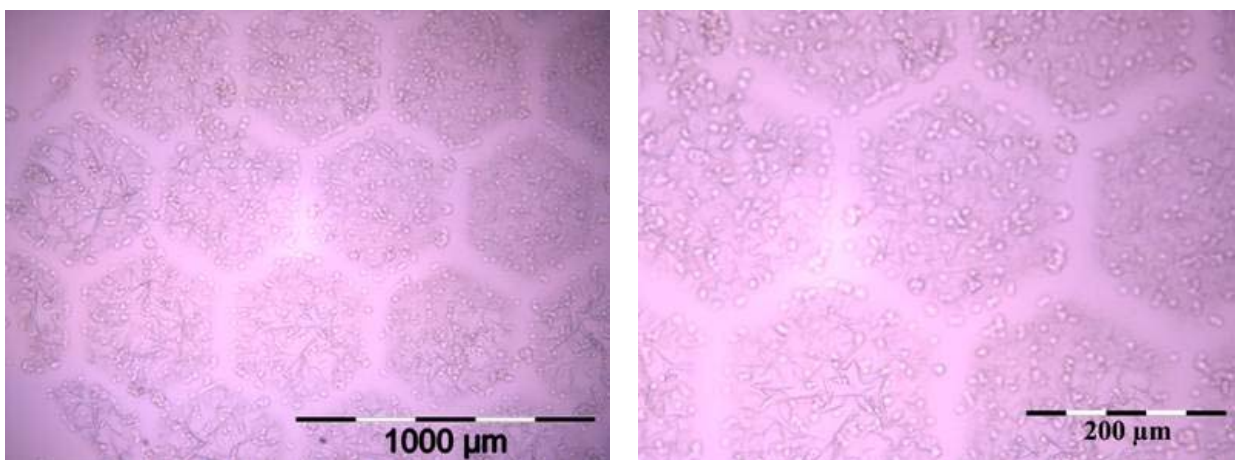


Abbildung 7.11

Lichtmikroskopische Aufnahme der Pankreas Zelladhäsion auf der hexagonal strukturierten AAC- und CF_x -Oberfläche.

Quelle: Vincenzo Sciarata, FhG IGB, Stuttgart.

(Abbildung 7.10). Durch die Plasmabehandlung der abgedeckten Oberfläche konnten chemisch differenzierte Bereiche erzeugt werden. Diese Oberfläche wurde als Biomatrix für das Ansiedeln von Pankreaszellen verwendet. Nach einem Zeitraum von zwei Tagen ergab sich die in Abbildung 7.11 gezeigte Zellverteilung auf der Oberfläche des Biosubstrats. Die Zellen haften überwiegend auf den AAC beschichteten Oberflächengebieten sowie an den Grenzbereichen zwischen der CF_x und AAC Oberfläche. Auf den Bereichen, die durch das TEM-Gitter abgedeckt waren und an denen hohe CF_3 -Intensitäten beobachtet wurden, befinden sich kaum Zellen. Die hexagonale Oberflächenstruktur wird größtenteils durch die Anordnung der anhaftenden Zellen wiedergegeben.

7.3.1 Berechnung der Fluor-Konzentration und des Wasserkontaktwinkels

Für die in Abbildung 7.12a markierten Oberflächenbereiche (Größe: $10 \times 10 \mu m^2$) wurde mit Hilfe von Modell 1 die Fluor-Konzentration dieser Bereiche sowie die Wasserkontaktwinkel nach Modell 4 berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.12b gezeigt.

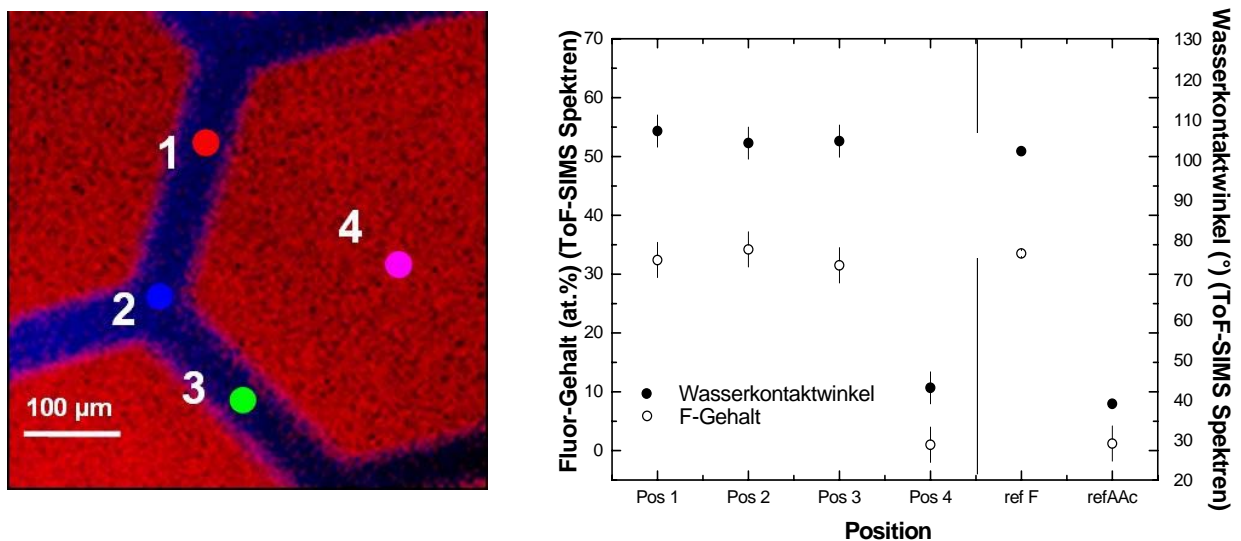


Abbildung 7.12

- a:** AAC (rot) und CF_3 (blau)-Sekundärionensignal eines Ausschnittes der Biomatrix mit Markierungen der ToF-SIMS analysierten Oberflächenbereiche.
- b:** Nach Modell 1 und 4 berechnete Fluor-Werte und Wasserkontaktwinkel der in a) markierten Positionen.

Für die Positionen 1-3, die zwischen den TEM-Gitteröffnungen liegen wurden nach Modell 1 Fluor Konzentrationen zwischen 30 und 35 at.% berechnet. Position 4 entspricht einem gleich großen Oberflächenbereich, der allerdings zentral auf einem Gitteröffnungsbereich gewählt wurde. Die berechnete Fluor-Konzentration für diese Position beträgt 1 at.%. Die Position refF entspricht einem Oberflächenbereich einer Referenzprobe, die mit der ersten Plasmaeinstellung funktionalisiert wurde. Der Fluor-Gehalt dieses Bereiches wurde mittels XPS bestimmt und beträgt 33 at.%. Die Position refAAc entspricht einem größeren homogen beschichteten AAc-Bereich auf einer vorher mit CHF₃ funktionalisierten Glasoberfläche. Die an dieser Stelle mittels XPS gemessene Fluor-Konzentration beträgt 1,2 at.%.

Die Wasserkontaktwinkel der Positionen 1 bis 3 liegen nach Modell 4 in einem Bereich von 104 – 107°. Für Position 4 wurde ein Wert von 43° berechnet. Die auf Referenzoberflächen experimentell gemessenen Kontaktwinkelwerte betragen 102° für eine CHF₃-funktionalisierte Oberfläche und 39° für eine anschließend homogen beschichtete AAc Oberfläche.

7.4 Zelladhäsion

Zellen reagieren sehr sensitiv, wenn sie mit einer zur Adhäsion wenig geeigneten Oberfläche zusammentreffen. Momentan ist es noch unklar, warum Zellen sich auf vielen Biomaterialien ansiedeln lassen, obwohl diese keinerlei Ähnlichkeit mit der natürlichen extrazellulären Matrix haben [86]. Nachdem die Zellen mit einer Biomatrix in Kontakt gebracht worden sind, soll sich daraus unter Kulturbedingungen möglichst schnell und möglichst gut ein gewebespezifisches Konstrukt entwickeln [86]. Voraussetzung dafür ist, dass die Zellen die angebotene Matrix akzeptieren und im weiteren Entwicklungsablauf als optimal empfinden. Nur dann können gewebespezifische Differenzierungen stattfinden. Bei guter Anhaftung ist die grundlegende Voraussetzung für die Entstehung eines funktionellen Gewebes gegeben.

Sehr wahrscheinlich beeinflussen physikochemische Oberflächenparameter die Adhäsion sowie die Teilungsfähigkeit und Migration von Zellen. Fibroblasten sind sehr sensitiv gegenüber Änderungen der Oberflächenenergie. Eine Reihe von Experimenten im Rahmen dieses Projektes mit Fluorkohlenstofffunktionen auf Siliziumsubstraten haben gezeigt, dass sich Fibroblasten am besten auf Oberflächen mit hohem polaren Anteil ansiedeln lassen [4]. Weitere Experimente zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit der Adhäsion von Fibroblasten von der Oberflächenenergie [86]. Dabei kommt es zur Wechselwirkung der negativ geladenen Zellmembran mit der Oberfläche der Biomatrix. Die in 7.2 und 7.3 gezeigten Ergebnisse der Adhäsionsversuche zeigen, dass die Zellen (Fibroblasten und Pankreas Zellen) besser auf

Oberflächen hydrophilen Charakters haften. Hydrophobe Oberflächenbereiche werden gemieden.

Für eine gute Entwicklung des Gewebes werden spezifische Eigenschaften der Extrazellulären Matrix (ECM) - ein Proteinnetzwerk zwischen den Zellen - benötigt. Das Biomaterial muss optimale Anhaftungsplätze für die Zellen bereitstellen [86]. Werden beispielsweise Proteine (z. B. Fibronectin) auf die Materialoberfläche gebracht, so können die Zellen selektiv über Ankerproteine an die Oberfläche binden. Die Eignung einer Matrix für einen bestimmten Zelltyp kann in der Regel nicht vorhergesagt werden, sondern muss experimentell bestimmt werden. Das Verbleiben von Zellen auf einem Biomaterial allein ist noch keine konkrete Aussage darüber, wie fest die kultivierten Zellen auf dem jeweiligen Biomaterial verankert sind [86]. Bei strukturierten Oberflächen mit Bereichen unterschiedlicher Oberflächenchemie erhält man durch die Beobachtung der Verankerungsplätze trotzdem einen ersten Überblick über das Adhäsionsverhalten der Zellen. Eine Reihe von Experimenten hat gezeigt, dass physikalische Aspekte, wie Kräfte und Elastizität eine wichtige Rolle in der Zelladhäsion spielen [87]. Adhärierende Zellen sammeln Informationen über die mechanischen Eigenschaften ihrer Umgebung, indem sie an dieser ziehen. Dabei werden Kräfte aufgebaut, die an so genannten Fokalkontakten in biochemische Signale umgesetzt werden. Diese Experimenten hatten zum Ergebnis, dass Zellen einer steifen (hoher E-Modul) Umgebung ihr Zytoskelett stärker aufbauen als in einer elastisch leichter verformbaren Umgebung. Dabei wird eine bestimmte Kraft aufgebaut, wobei möglichst wenig Energie zur elastischen Verformung an die Umgebung abgegeben wird [87]. Möglicherweise werden Kontakte mit der steifen Umgebung aufgrund der schnelleren Ausbildung einer Adhäsionskraft besser ausgebildet. Dies könnte ebenfalls als Erklärung des Adhäsionsverhaltens der Fibroblasten auf dem mit CF_x -Funktionen strukturierten Biomaterial herangezogen werden. Die Adhäsion der Fibroblasten ist an den Stellen am größten, deren F/C Verhältnis geringer ist (F/C ca. 0,9) im Vergleich zu den Bereichen, die die Zellen meiden (F/C ca. 1,5). Das geringere F/C Verhältnis bedeutet eine größere Vernetzung der Oberflächenmoleküle aufgrund der höheren Dichte 4-wertiger Kohlenstoffbindungen. Die größere Vernetzung bietet anscheinend eine bessere Möglichkeit Adhäsionskräfte aufzubauen als weniger stark vernetzte Oberflächenbereiche.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von ToF-SIMS Untersuchungen an funktionalisierten Oberflächen vorgestellt. Die Oberflächen wurden im Rahmen des BMBF-Projektes „Funktionalisierung von Grenzflächen für Daten- Textil- Gebäude- Medizin Bio- und Raumfahrttechnik“ (FKZ: 03N8022A) mittels eines speziellen Plasmaverfahrens modifiziert.

Die plasmabehandelten Oberflächen wurden mit fluorhaltigen Kohlenstofffunktionen versehen (C_xF_y -Funktionen), die zur Bildung von ultradünnen zum Teil nicht geschlossenen Schichten führen. Sind die Schichten dünn genug, bleiben die makroskopischen Eigenschaften des Grundmaterials (wie Dimension, Dichte, Elastizität, Härte etc.) meist erhalten, während eine Reihe von Oberflächeneigenschaften (wie chemisches und biologisches Reaktionsverhalten, Adhäsionseigenschaften, Nanohärte, tribologische Parameter etc.) gewonnen werden, die für das Grundmaterial völlig untypisch sind. Nichtgeschlossene Funktionsschichten hingegen ermöglichen durch ein „Mischen“ der „Volumen-“ und der „Schichteigenschaften“ Materialien mit völlig neuartigen Oberflächenfunktionalitäten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mithilfe der Plasmamodifizierung eine Steuerung bestimmter Oberflächenfunktionalitäten gezielt durchführbar ist.

Da durch die Plasmamodifizierung der Oberfläche meist Funktionsschichten im Monolagenbereich entstehen, erfordert deren Analyse deshalb sehr sensitive Charakterisierungsmethoden. Das ToF-SIMS Verfahren eignet sich in besonderer Weise zur Untersuchung ultradünner Schichten bzw. einzelner chemischer Funktionen auf modifizierten Oberflächen, da die Informationstiefe des ToF-SIMS Experimentes lediglich 2-3 Atomlagen beträgt mit einer Sensitivität im ppm Bereich. Unterschiedliche chemische Funktionen, die sich unmittelbar auf der Oberfläche befinden, können somit detektiert und deren Struktur analysiert werden. Neben dem ToF-SIMS Verfahren wurde die Photoelektronen Spektroskopie (XPS) zur Quantifizierung von ausgewählten Element- und Molekülkonzentrationen eingesetzt sowie Kontaktwinkelanalysen zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens der Oberflächen durchgeführt.

Im Rahmen der Arbeit wurde zunächst dem Problem nachgegangen, auf welche Weise eine Oberfläche durch ein CHF_3/Ar Plasma modifiziert wird, d. h. es wurden konkret die Fragen: „welche chemischen Spezies werden auf der plasmabehandelten Oberfläche ausgebildet und wie sind diese Spezies dort verteilt“ beantwortet.

Da das ToF-SIMS Verfahren ein destruktives Verfahren ist, d.h. es werden chemische Funktionen der Oberfläche während der Analyse durch Zerstäuben abgetragen, wurde als erstes der Abbauquerschnitt σ für eine Reihe von positiven Fragmenten bestimmt. σ entspricht anschaulich der mittleren Fläche von der nach einem Primärioneneinschlag kein weiteres Teilchen des untersuchten Fragmentes emittiert werden kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigten, dass der Abbauquerschnitt σ sowohl von der Größe als auch der internen Struktur der Fragmente abhängt. Generell nimmt σ mit zunehmender Masse des Fragmentes zu. σ ist für diejenigen Fragmente größer, deren Emission das Aufbrechen mehrerer Bindungen erfordert im Vergleich zu Fragmenten, die lediglich an einer Stelle von der Umgebung zur Detektion getrennt werden müssen.

Die Versuche zur Bestimmung des Abbauquerschnittes geben ebenfalls Aufschluss über das Statische Limit. Das Statische Limit liefert eine Obergrenze für die maximale Ionendosis, die für eine quasizerstörungsfreie Messung (Oberflächenabtrag $< 10\%$) zulässig ist. Für plasmafunktionalisierte Oberflächen von Silizium Substraten liefern die Messungen ein Statisches Limit von ca. $0,2 \times 10^{13}$ Ionen/cm². Dies entspricht einer maximalen Zeitdauer von ca. 200s während dessen eine $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ große funktionalisierte Oberfläche mit dem in dieser Arbeit verwendeten Ionenstrom analysiert werden darf.

Weitere Untersuchungen an funktionalisierten PET und Silizium Substraten zeigen das Auftreten von CF_x mit $x=1,2,3$ und größeren C_xF_y -Fragmenten im ToF-SIMS Spektrum sowie deren Oberflächenverteilung auf den Proben. Die Verteilung der fluorhaltigen Kohlenstoffspezies als Funktion der Plasmabehandlungsdauer weist einzelne Bereiche hoher Intensität auf Siliziumsubstraten auf. Die Anzahl der Bereiche nimmt mit zunehmender Beschichtungsdauer zu, bis sie schließlich zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen. Die Analyse der im ToF-SIMS Spektrum enthaltenen Informationen ergab ein einfaches Schema für das Aufwachsen fluorhaltiger Polymerfunktionen auf Siliziumoberflächen. Anfangs bilden sich neben SiF kleinere CF_x -Fragmente auf der Silizium Oberfläche aus, die mit steigender Behandlungsdauer von größeren $\text{C}_x\text{F}_y+\text{CF}_3$ -Fragmenten überdeckt werden.

Als Konsequenz der Plasmafunktionalisierung können Materialeigenschaften wie beispielsweise das Benetzungsverhalten beeinflusst werden. Anhand eines ausgewählten Beispiels funktionalisierter Gewebeproben wurde gezeigt, dass sich durch das Vorhandensein einer dünnen fluorhaltigen Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche hohe statische Wasserkontaktwinkel (ca. 130°) im Gegensatz zum unbehandelten Gewebematerial

einstellen lassen. Durch das Aufbringen von CF_x -Funktionen können somit wasserabweisende Textilien für den Einsatz als Sonnenschutzmaterial hergestellt werden.

Multivariate Methoden in Kombination mit dem ToF-SIMS Experiment erweisen sich als ideale Verfahren zur Untersuchung funktionalisierter Oberflächen. Die Anwendung des partial least squares Algorithmus (PLS) auf ToF-SIMS Spektren plasmamodifizierter Proben gestattet die Interpretation des gesamten Fragmentierungsmusters der ToF-SIMS Analysen. Der Algorithmus verwendet sämtliche Fragmentensignale des Spektrums zur Charakterisierung der Oberflächen und findet Variationen in den Spektren unterschiedlicher Proben, die zur quantitativen Berechnung von Oberflächeneigenschaften verwendet werden können. Neben der quantitativen Bestimmung von Element- und Molekülkonzentrationen, wurde als weitere Oberflächeneigenschaft das Benetzungsverhalten funktionalisierter Proben modelliert. Das Benetzungsverhalten wurde in dieser Arbeit durch den statischen Wasserkontaktwinkel repräsentiert. Die große Anzahl von Projektpartnern und die damit verbundene große Anzahl von funktionalisierten Proben, die im Laufe des Projektes für unterschiedliche Anwendungen hergestellt wurden, ermöglichte eine in der Literatur kaum anzutreffende umfangreiche Zusammenstellung von Modelldaten zur quantitativen Modellierung von Oberflächeneigenschaften.

Neben der Fähigkeit, diese Eigenschaften simultan durch eine einzelne ToF-SIMS Messung zu bestimmen, können darüber hinaus die ermittelten Werte einem nur wenige μm^2 -großen Bereich der Oberfläche zugeordnet werden. Diese Kombination wurde im Rahmen von Zelladhäsionsversuchen zur Untersuchung von mikrostrukturierten Oberflächen zum ersten mal eingesetzt und ermöglicht ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen Zelladhäsionsverhalten und Oberflächenchemismen.

8.2 Ausblick

ToF-SIMS Daten plasmamodifizierter Oberflächen sind sehr komplex. Jedoch befinden sich in dieser Komplexität wichtige Informationen über die Oberflächenzusammensetzung, chemische Bindung, Verunreinigung und bis zu einem gewissen Grad Informationen über die molekulare Orientierung. Die eigentliche Kunst liegt in der Extrapolation dieser Informationen aus Spektren und Fragmentverteilungsbildern. Multivariate Datenanalyse hat sich als ein vielversprechendes Instrument zur Analyse von komplexen Datenstrukturen des ToF-SIMS Experimentes erwiesen, das sämtliche Informationen des gesamten Spektrums berücksichtigt.

Die Anwendung multivariater Methoden auf ToF-SIMS Daten ist vergleichsweise neu. Erst seit kurzer Zeit haben diese Algorithmen, darunter PCA und PLS großen Erfolg bei der Interpretation von Spektren einer Reihe von Oberflächen unterschiedlichster Anwendung bewiesen. Darunter Polymeroberflächen [88, 89], self-assembled monolayers [76,77] und Proteine der Extrazellulären Matrix [90-98]. Zur Zeit werden neue multivariate Methoden untersucht, die ebenfalls große Aufmerksamkeit vieler Forschungsgruppen genießen, darunter beispielsweise multivariate curve resolution (MCR) [99, 100]. Die Anwendung dieser Algorithmen hat neue Wege zur Interpretation großer Datenmengen von ToF-SIMS Untersuchungen organischer Oberflächen aufgezeigt. Nichtsdestotrotz hat die ToF-SIMS Gemeinschaft gerade erst begonnen, die Möglichkeiten dieser Methoden zu analysieren. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf der Untersuchung der Vorbehandlung der Datensätze, da momentan noch keine festen Regeln - beispielsweise zur Normierung – existieren [101, 102]. Die Verwendung multivariater Methoden wird zukünftig auf ein immer größeres Interesse stoßen, da die Komplexität der mittels ToF-SIMS untersuchten Oberflächen zunehmen wird. Analysen der Normierung, Skalierung und Datentransformierung sollen ein optimiertes Anwenden der multivariaten Algorithmen bewirken. Ein wichtiger Schritt hierzu wäre die Festlegung von Standard Datensätzen, zur Untersuchung der Auswirkungen von Daten Vorbehandlungen. Diese Untersuchungen könnten für die Aufstellung von Richtlinien für die Anwendung multivariater Methoden auf ToF-SIMS Daten sehr hilfreich sein.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hilgers, P. Joeris, M. Straub, *Surface Modification of Magnetic Heads*. EP 0811 704 A1 (1997).
- [2] Projektantrag IBM Mainz, Nano-Funktionalisierung von Grenzflächen für Daten-, Textil-, Gebäude-, Medizin-, Bio- und Raumfahrttechnik (FKZ 03N8022A).
- [3] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Plasma and Polymers* 6 (2001) 221-235.
- [4] M. Haupt, J. Barz, U. Vohrer, H. Hilgers, C. Oehr, *Vakuum in Forschung und Praxis* 6 (2005).
- [5] M. von Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, H. Hilgers, M. Kopnarski, *Vakuum in Forschung und Praxis* 2 (2005).
- [6] A. Delcorte, in *ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications and SurfaceSpectra Ltd., Chichester, 2001.
- [7] X. Vanden Eynde, in *ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications and SurfaceSpectra Ltd., Chichester, 2001.
- [8] A. Benninghoven, *Z. Physik* 199, 141 (1967).
- [9] A. Benninghoven, *Z. Naturforschg.* 22a, 841 (1967).
- [10] A. Benninghoven, F. Kirchner, *Z. Naturforschg.* 18a, 1008 (1963).
- [11] J. C. Vickerman, in *ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications and SurfaceSpectra Ltd., Chichester, 2001.
- [12] H. Frey, in *Vakuumbeschichtung I*. Hrsg. H. Frey, VDI Verlag, Düsseldorf, 1995.
- [13] W. Möller, in *Vakuumbeschichtung I*. Hrsg. H. Frey, VDI Verlag, Düsseldorf, 1995.
- [14] G. Kittel, *Quantentheorie der Festkörper*, Oldenbourg Verlag, München/Wien, 1970.
- [15] P. Sigmund, *Rev. Roum. Phys.* 17, 823, 969, 1079 (1972).
- [16] P. Sigmund, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 27, 1 (1986).
- [17] D. Greifendorf, P. Beckmann, M. Schemmer, A. Benninghoven, in *Ion Formation from Organic Solids (IFOS III)*. Hrsg. A. Benninghoven, Springer Series in Chemical Physics 25. Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [18] M. J. Hearn, D. Briggs, *Surf. Interface Anal.* 11, 198 (1988).
- [19] G. J. Leggett, J. C. Vickerman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 122, 281 (1992).
- [20] G. J. Leggett, J. C. Vickerman, *Ann. Rep. Roy. Soc. Chem., C* 77 (1991).
- [21] A. Delcorte, P. Bertrand, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 117, 235 (1996).
- [22] A. Delcorte, P. Bertrand, *Nucl. Instr. And Meth. B* 135, 430 (1998).

-
- [23] A. Delcorte, P. Bertrand, *Surf. Sci.* 412/413, 97 (1998).
- [24] D. Rading, R. Kersting, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, 312 (2000).
- [25] W. Sichtermann, A. Benninghoven, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 40, 177 (1981).
- [26] A. Benninghoven, *Surface Sci* 299, 246 (1994).
- [27] H. Düsterhöft, M. Riedel, B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie – SIMS –*, Teubner Verlag, Leipzig, 1999.
- [28] F. Kollmer, *Appl. Surf. Sci* 234, 153 (2004).
- [29] B. W. Schueler, in *ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications and SurfaceSpectra Ltd., Chichester, 2001.
- [30] R. Hill, in *ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications and SurfaceSpectra Ltd., Chichester, 2001.
- [31] C. M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser Verlag, München, Wien, New York, 1994.
- [32] S. Akther, K. Allan, D. Buchanan, J. A. Cook, A. Champion, J. M. White, *Appl. Surface Sci.* 35, 241 (1988-89).
- [33] D. T. Clark, W. J. Feast, D. Kilcast, W. K. R. Musgrave, *J. Polym. Sci Polym. Chem. Ed* 11, 389 (1973).
- [34] J. J. Schmidt, J.A. Gardella, Jr., L. Salvati, Jr. *Macromolecules* 22, 4489 (1989).
- [35] M. Gervais, A. Douy, B. Gallot, R. Erre, *Polymer* 27, 1513 (1986).
- [36] J. A. Gardella, Jr., S. A. Ferguson, R. L. Chin, *Appl. Spectrosc.* 40, 224 (1986).
- [37] J. G. Clabes, *J. Vac. Sci. Technol. A*6, 2887 (1988).
- [38] R. Ohr, *Dissertation*, Universität Mainz, 2003.
- [39] B. Jacoby, *Diplomarbeit*, Universität Mainz, 2002.
- [40] H. Bubert, H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [41] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, V. B. Elings, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 72 No. 20, 2613 (1998).
- [42] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [43] R. C. Brown, *Contemp. Phys.* 15, 301 (1974).
- [44] J.F. Padday, *Surface Colloid Sci.* 1, 39 (1969).
- [45] B. W. Cherry, *Polymer Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
- [46] E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* 64, 519 (1960).
- [47] D.K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* 13, 1741 (1969).
- [48] S. Wu, *J. Adhesion* 5, 39 (1973).
- [49] D. H. Kaelble, *J. Adhesion* 2, 66 (1970).

-
- [50] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Dekker, New York, 1982.
- [51] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [52] <http://www.kruss.de>.
- [53] F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.* 66, 382 (1962).
- [54] R. J. Good, L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.* 64, 561 (1960).
- [55] A. H. Ellison, H. W. Fox, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* 57, 622 (1953).
- [56] M. K. Bennett, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* 65, 2266 (1962).
- [57] E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* 7, 166 (1952).
- [58] A. H. Ellison, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* 58, 260 (1954).
- [59] *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, Hrsg. R. d'Agostino, Academic Press, New York, 1991.
- [60] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York, 1985.
- [61] I. H. Loh, M. Klausner, R. F. Baddour, R. E. Cohen, *Polym. Eng. Sci.* 27, 861 (1987).
- [62] M. Strobel, S. Corn, C. S. Lyons, G. A. Korba, *J. Polym. Chem. Ed.* 23, 1125 (1985).
- [63] G. Cunge, J. P. Booth, *J. Appl. Phys.* Vol. 85, 8, 3953 (1999).
- [64] I. S. Gilmore, M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* 24, 746 (1996).
- [65] A. Benninghoven, in *Ion Formation from Organic Solids*, Hrsg. A. Benninghoven, Springer Series in Chemical Physics 25, Springer Verlag, Berlin, 1982.
- [66] A. Benninghoven, *Z. Phys.* 230, 403 (1970).
- [67] D. Briggs, *Surf. Interface Anal.* 14, 209 (1989).
- [68] D. Briggs, M. J. Hearn, I. W. Fletcher, A. R. Waugh, B. J. McIntosh, *Surf. Interface Anal.* 15, 62 (1990).
- [69] A. Delcorte, L. T. Weng, P. Bertrand, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 100, 213 (1995).
- [70] Jahresabschluß- und Meilensteinbericht zum BMBF-Verbundprojekt NANOFUNK, Mainz, 2005.
- [71] D. Koshel, H. Ji, B. Terreault, A. Cote, G.G. Ross, G. Abel, M. Bolduc, *Surf. Coat. Technol.* 173, 161 (2003).
- [72] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d'Agostino, *Plasma Process. Polym.* 1, 164 (2004).
- [73] G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, R. d'Agostino, *Diamond Relat. Matter.* 12, 2020 (2003).

-
- [74] C. Köhler, 1. Zwischenbericht zum BMBF-Verbundprojekt NANOFUNK, Universität Paderborn, 2005.
- [75] X. Vanden Eynde, P. Bertrand, *Surf. Interface Anal.* 25, 878 (1997).
- [76] D. J. Graham, B. D. Ratner, *Langmuir* 18, 5861 (2001).
- [77] D. J. Graham, D. D. Price, B. D. Ratner, *Langmuir* 18, 1518 (2002).
- [78] M. Shen, M. S. Wagner, D. G. Castner, B. D. Ratner, T. A. Horbett, *Langmuir* 19, 1692 (2003).
- [79] P. Geladi, *Spec. Chim. Acta Part B-Atomic Spec.* 58, 767 (2003).
- [80] V. H. Perez-Luna, T. A. Horbett, B. D. Ratner, *J. Biomed. Mater. Res.* 28, 1111 (1994).
- [81] A. Harris, *Exp. Cell. Res.* 77, 285 (1973).
- [82] R. Sipehia, *Biomater., Art. Cells, Art. Org.* 18-3, 437 (1990).
- [83] J. H. Griesser, C. R. Chatelier, T. R. Gengenbach, G. Johnson, J. G. Steele, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.* 5-6, 531 (1994).
- [84] B. Gupta, C. Plummer, I. Bisson, P. Frey, J. Hilborn, *Biomaterials*, 23, 863 (2002).
- [85] C. D. Wilkinson, M. Riehle, M. Wood, J. Gallagher, A. S. G. Curtis, *Mater. Sci. Eng.* 19, 263 (2002).
- [86] W. W. Minuth, R. Strehl, K. Schumacher, *Zukunftstechnologie Tissue Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [87] U. Schwarz, *Kräfte und Elastizität in der Zelladhäsion*, Dresden, 2003.
- [88] G. Coullerez, S. Lundmark, M. Malkoch, H. Magnusson, E. Malmstrom, A. Hult, H. J. Mathieu, *Appl. Surf. Sci.* 203-204, 620 (2003).
- [89] S. M. McArthur, M. S. Wagner, P. G. Hartley, K. M. McLean, H. J. Griesser, D. G. Castner, *Surf. Interface Anal.* 33, 924 (2002).
- [90] N. Medard, C. Poleunis, X. Vanden Eynde, P. Bertrand, *Surf. Interface Anal.* 34, 565 (2002).
- [91] X. Vanden Eynde, P. Bertrand, *Appl. Surf. Sci.* 141, 1 (1999).
- [92] S. Ferrari, B. D. Ratner, *Surf. Interface Anal.* 29, 837 (2000).
- [93] J.-B. Lhoest, M. S. Wagner, C.D. Tidwell, D. G. Castner, *J. Biomed. Mater. Res.* 57, 432 (2001).
- [94] M. S. Wagner, D. G. Castner, *Appl. Surf. Sci.* 203-204, 698 (2003).
- [95] M. S. Wagner, B. J. Tyler, D. G. Castner, *Anal. Chem.* 74, 1824 (2002).
- [96] M. S. Wagner, M. Shen, T. A. Horbett, D. G. Castner, *J. Biomed. Mater. Res.* 64A, 1 (2003).

-
- [97] N. Xia, D. G. Castner, *J. Biomed. Mater. Res.* 67A, 197 (2003).
- [98] N. Xia, C. J. May, S. L. McArthur, D. G. Castner, *Langmuir* 18, 4090 (2002).
- [99] N. B. Gallagher, J. M. Shaver, E. B. Martin, J. Morris, B. M. Wise, W. Windig, *Chem. and Intell. Lab. Sys.* 73 (2004).
- [100] J. A. T. Ohlhausen, M. R. Keenan, P. G. Kotula, D. E. Peebles, *Appl. Surf. Sci.* 231-232, 230 (2004).
- [101] S. N. Deming, J. A. Palasota, J. M. Nocerino, *J. Chemom.* 7, 393 (1993).
- [102] R. Bro, A. K. Smilde, *J. Chemom.* 17, 16 (2003).

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Belegungsdichte der Funktionsschicht a: funktionelle Gruppen mit statistischer Verteilung b: Domänenstrukturen c: definierte Einzelfunktionalisierung geringer Belegungsdichte	3
Abb. 2.1	Zerstäubung einer Festkörperoberfläche durch ein energiereiches Primärion	8
Abb. 2.2	Schema der projizierten Reichweite	10
Abb. 2.3	Stoßmechanismen in einem Festkörper für unterschiedliche Teilchenenergien	12
Abb. 2.4	Ausdehnung, der durch die Wirkung des Primärions (PI) hervorgerufenen Oberflächenbereiches eines Polymers, von dem keine weitere Spezies M emittiert werden kann	15
Abb. 2.5	a: Ansicht des Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers IONTOF IV b: schematische Darstellung des TOF-SIMS IV Gerätes.	18
Abb. 2.6	Schematische Darstellung des Flugzeit-Prinzips	19
Abb. 2.7	Schematische Skizze des „bunching“ Prinzips	22
Abb. 2.8	a: burst Modus b: bunched Modus	24
Abb. 3.1	Schematische Darstellung des XPS Prozesses	27
Abb. 3.2	a: Übersichtsspektrum b: Detailspektrum des C 1s Signals eines Fluor-Kohlenstoffpolymers auf Silizium	30
Abb. 3.3	Schemazeichnung der Rasterkraftmikroskopie	31
Abb. 3.4	Schemazeichnung der Phasenkontrast Messung	32
Abb. 3.5	Schematische Darstellung der anziehenden Kräfte im Inneren und an der Oberfläche eines Körpers	33
Abb. 3.6	Benetzung	34
Abb. 3.7	Kontaktwinkel im Gleichgewichtszustand	35
Abb. 3.8	Digitale Aufnahme eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche	36

Abb. 3.9	a: schematische Darstellung des Fortschrittswinkels mit Photographie des fortschreitenden Tropfens	37
	b: schematische Darstellung des Rückzugswinkels mit Photographie	31
Abb. 4.1	a: Foto des brennenden fluorhaltigen Kohlenstoffplasmas	48
	b: schematische Darstellung des Reaktoraufbaus	
Abb. 4.2	Reaktionsmechanismen für CHF ₃ Monomergase in einem Plasma	52
Abb. 5.1	Qualitative Darstellung des Intensitätsverhaltens für unterschiedliche Primärionendosen nach Gilmore und Seah	56
Abb. 5.2	ToF-SIMS Spektrum eines fluorierten Kohlenstoffpolymers auf einem Silizium Substrat	57
Abb. 5.3	Natürlicher Logarithmus der Signalintensität ausgewählter C _x F _y -Fragmente einer Polymerschicht auf Silizium	60
Abb. 5.4	Natürlicher Logarithmus der Signalintensität ausgewählter C _x F _y -Fragmente einer Polymerschicht auf Silizium	61
Abb. 5.5	Abbauquerschnitt σ ausgewählter C _x F _y Fragmente als Funktion der Fragmentmasse	62
Abb. 5.6	a: ToF-SIMS Spektrum einer CF ₃ -funktionalisierten PET Oberfläche	63
	b: ToF-SIMS Spektrum einer CF ₃ -funktionalisierten Silizium Oberfläche	
Abb. 5.7	ToF-SIMS Intensität ausgewählter Fragmente als Funktion der Beschichtungsdauer für	64
	a: Silizium Oberflächen	
	b: PET Oberflächen	
Abb. 5.8	Elementkonzentrationen in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer für funktionalisierte	65
	a: Silizium und	
	b: PET Oberflächen	
Abb. 5.9	Statische Wasser Kontaktwinkel der funktionalisierten	66
	a: Silizium und	
	b: PET Proben	
Abb. 5.10	Laterale Intensitätsverteilung von CF ₃ ⁺ -Fragmenten auf oberflächenmodifizierten PET und Silizium Substraten als Funktion der Beschichtungszeit.	67
	a: PET Substrate	
	b: Silizium Substrate	

Abb. 5.11	Wasser-Kontaktwinkelhysterese der PET- und Silizium Zeitvariation	68
Abb. 5.12	Rauheit der plasmabehandelten Silizium Oberflächen	69
Abb. 5.13	SiF ⁺ und CF ₃ ⁺ Fragmentverteilungsbilder auf Silizium Substraten bei a: 20s und b: 90s	70
Abb. 5.14	CF ₃ ⁺ - Si ⁺ und SiF ⁺ -Fragmentssignale als Funktion der Beschichtungszeit	71
Abb. 5.15	Fragmentverteilungen von CF ⁺ (CF ₂) ₂ ⁺ und CF ₃ ⁺ auf einem plasmabehandelten Silizium Substrat (90s)	72
Abb. 5.16	Schematischer Schichtaufbau moderner Sonnenschutzmaterialien	73
Abb. 5.17	Fragmentverteilungsbilder einer Gewebeprobe a: CF ₃ ⁺ -Verteilungsbild in einem 4 x 4 mm ² Ausschnitt (Makroraster) b: CF ₃ ⁺ -Verteilungsbild in einem 500 x 500 μm ² Ausschnitt c: Farbliche Überlagerung von CF ₃ ⁺ und Cr ⁺ . Die weiß umrahmten Bereiche markieren die durch Sputter-Abtrag der CF _x -Beschichtung freigelegte Cr-Schicht	74
Abb. 5.18	180° Drehung des Textil-Substrates	75
Abb. 5.19	a: Wassertropfen auf einer Textiloberfläche mit Plasmabehandlung b: Wassertropfen auf einer Textiloberfläche ohne Plasmabehandlung	76
Abb. 5.20	CHF ₃ -Plasmabehandlung von Titan beschichteten Gewebeprobe	76
Abb. 5.21	a: Fragmentintensitäten der Titan beschichteten Gewebeprobe als Funktion des CHF ₃ -Gasflusses im Plasmareaktor b: statische Wasserkontaktwinkel der Titan beschichteten Gewebeprobe als Funktion des CHF ₃ -Gasflusses im Plasmareaktor	77
Abb. 5.22	a: Fragmentintensitäten der Al beschichteten PET Folien als Funktion des CHF ₃ -Gasflusses im Plasmareaktor b: statische Wasserkontaktwinkel der Al beschichteten PET Folien als Funktion des CHF ₃ -Gasflusses im Plasmareaktor	77
Abb. 5.23	Oberflächenenergien der Al beschichteten PET Folien als Funktion des CHF ₃ -Gasflusses im Plasmareaktor	78
Abb. 6.1	Laterale Fragmentverteilung von Sekundärionen auf einer strukturierten Oberfläche	81
Abb. 6.2	CF ₃ -Fragmentintensität als Funktion der CF ₃ -Konzentration (XPS Messung)	82
Abb. 6.3	Eindimensionale Korrelationen des statischen Wasserkontaktwinkels	83

	von funktionalisierten Silizium und PET Proben	
Abb. 6.4	PLS Modell 1	88
Abb. 6.5	PLS Modell 2	89
Abb. 6.6	PLS Modell 3	90
Abb. 6.7	PLS Modell 4	91
Abb. 7.1	Laterale Fragment-Signal-Verteilung auf einer funktionalisierten Silizium Probe, die mit einem TEM-Gitter abgedeckt wurde	94
Abb. 7.2	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Fibroblasten auf einer mikrostrukturierten Siliziumoberfläche	96
Abb. 7.3	Kugelförmige Zellen an den Positionen der Gitteröffnungen	96
Abb. 7.4	Gesamtsekundärionensignal eines Ausschnittes der Biomatrix mit Markierungen der ToF-SIMS analysierten Oberflächenbereiche	97
Abb. 7.5	Score Plot der beiden latenten Variablen (LV) der größten Varianz	98
Abb. 7.6	Beiträge (loadings) der einzelnen Fragmente (Variablen) zu den entsprechenden Spektren	99
Abb. 7.7	Nach Modell 3 berechnete F/C Verhältnisse der markierten Oberflächenbereiche	100
Abb. 7.8	Nach Modell 4 berechnete Wasserkontaktwinkel der markierten Oberflächenbereiche	101
Abb. 7.9	ToF-SIMS Signalverteilung der CF ₃ - und COOH-Fragmente (Acrylic Acid, AAc) einer mit einem hexagonalen TEM-Gitter abgedeckten Glasoberfläche	102
Abb. 7.10	a: lichtmikroskopische Aufnahme der plasmabehandelten Glasoberfläche, die durch ein hexagonales TEM-Gitter abgedeckt wurde b: Phasenkontrastaufnahme des in a) markierten weißen Bereiches	103
Abb. 7.11	Lichtmikroskopische Aufnahme der Pankreas Zelladhäsion auf der hexagonal strukturierten AAc- und CF _x -Oberfläche	103
Abb. 7.12	a: AAc (rot) und CF ₃ (blau)-Sekundärionensignal eines Ausschnittes der Biomatrix mit Markierungen der ToF-SIMS analysierten Oberflächenbereiche b: Nach Modell 1 und 4 berechnete Fluor-Werte und Wasserkontaktwinkel der in a) markierten Positionen	104