

Cindy Steiner

Plasmagestützte Nanostrukturierung von ETFE-Folie

Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf
und Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein

Band 18

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut (www.tu-ilmenau.de/wt) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

Plasmagestützte Nanostrukturierung von ETFE- Folie

Cindy Steiner



Universitätsverlag Ilmenau
2018

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 26. Juni 2017

1. Gutachterin: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein
(Technische Universität Ilmenau)

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Dieter Schnabel
(Westfälische Hochschule Zwickau)

3. Gutachter: Prof. Dr. Norbert Kaiser
(Ernst-Abbe-Hochschule Jena)

Tag der Verteidigung: 26. Februar 2018

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

readbox unipress

in der readbox publishing GmbH

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

<http://unipress.readbox.net/>

ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-86360-179-9 (Druckausgabe)

URN urn:nbn:de:gbv:ilm1-2018000087

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand innerhalb meiner Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP) in Dresden. Ich danke den vielen Menschen innerhalb und außerhalb des Instituts - ohne die diese Arbeit nicht so entstanden wäre - für ihre Unterstützung, ihre Ratschläge und Hinweise sowie ihr Verständnis.

Ich danke Frau Professor Dr.-Ing. Edda Rädlein vom Fachgebiet Anorganische-Nichtmetallische Werkstoffe der TU Ilmenau, die meine Arbeit betreute und das erste Gutachten anfertigte. Unsere fachlichen Diskussionen mit den zahlreichen Hinweisen sowie ihre langjährige Erfahrung mit Glas haben mir stets einen neuen Blickwinkel verschafft, Denkanstöße geliefert und meine Arbeit bereichert. Für die fachliche Beratung am FEP danke ich Dr. John Fahlteich, der die Ergebnisse stets kritisch diskutierte und Empfehlungen zur Gestaltung und Fokussierung der Arbeit machte. Meinem Bereichsleiter Dr. Nicolas Schiller danke ich für die Möglichkeit dieses Thema zu bearbeiten und seine Unterstützung, insbesondere zu Beginn der Arbeit.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen für ihre ständige Hilfsbereitschaft, Geduld und das sehr angenehme Arbeitsklima. Insbesondere danke ich Dr. Steffen Günther für seine Unterstützung bei Auswertungen mittels Origin und seine Diskussionsbereitschaft. Ich danke Dr. Thomas Modes, Dr. Kerstin Täschner und Dr. Matthias Fahland, die mir durch ihr Fachwissen bei der Ausarbeitung einzelner Abschnitte meiner Arbeit halfen. Ich danke Nicole Prager für die technische Unterstützung bei der Probenherstellung und den Kollegen der Bereiche Musterbau, Analytik und Unternehmenskommunikation für den Aufbau von Versuchsanlagen, die Charakterisierung einzelner Proben bzw. die grafischen Hilfestellungen.

Ich danke den Mitarbeitern der Institute und Firmen, die mir im Rahmen meiner Arbeit Materialien bereitstellten und Messdienstleistungen durchführten.

Meinen Eltern, meinem Bruder und meinem Mann danke ich für ihren Glauben an mich, ihre stetige Motivation, ihre Geduld und ihre Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht entstanden wäre.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Strukturbildung auf Ethylentetrafluorethylen-Folie (ETFE) in einem Plasmaätzprozess. Als Plasmaquelle wird ein Doppel-Magnetron-System mit Gleichspannung genutzt. In einer reinen Sauerstoffatmosphäre bilden sich negative Sauerstoffionen, die im Kathodenfall zum Substrat beschleunigt werden und mit diesem interagieren. Durch die Wechselwirkung mit der ETFE-Folie wird deren Oberfläche nanostrukturiert.

Zunächst wird durch Variation der Energiedosis der Einfluss des Prozesses auf die Strukturbildung untersucht. Die sich bildenden Nanostrukturen werden hinsichtlich ihrer reflexionsmindernden und damit transmissionserhöhenden Wirkung sowie ihrer Strukturgrößen, -formen und -tiefen analysiert. Mit steigender Energiedosis zeigt sich ein Anstieg der Strukturtiefe. Damit verbunden steigt die Transmission bis zu einem Maximum an und fällt bei weiterer Steigerung der Energiedosis wieder ab. Der Zusammenhang zwischen der Energiedosis, der Transmissionsänderung und den Strukturdimensionen wird dargestellt und diskutiert. Die zur Analyse der Nanostrukturen genutzten Charakterisierungsmethoden werden miteinander verglichen und auf ihre Anwendbarkeit zur Beschreibung nanostrukturierter ETFE-Folie untersucht und bewertet.

Weiterhin wird der Einfluss der kristallinen Bereiche auf die Strukturbildung untersucht. Dafür wird die teilkristalline ETFE-Folie monoaxial verstreckt. Die Kristalllamellen richten sich im ETFE aus. Im Plasmaätzprozess bilden sich auf den gereckten ETFE-Folien Nanostrukturen aus, die sich von denen auf ungerecktem ETFE unterscheiden. Die Dimensionen der Nanostrukturen werden in Bezug zu den Dimensionen der kristallinen Bereiche betrachtet und der Zusammenhang zwischen Strukturbildung und den kristallinen Bereichen des ETFE untersucht und diskutiert.

Zusammenfassung

Abschließend werden Möglichkeiten zur weiteren Erhöhung der Transmission dargestellt. Die im Rahmen der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zur Abhängigkeit der Strukturbildung von den Plasmaparametern werden auf das Polymer Polyethylenterephthalat (PET) übertragen. Außerdem wird die Stabilität des nanostrukturierten ETFE gegenüber Witterungseinflüssen gezeigt und damit das Potenzial nanostrukturierter ETFE-Folie für Außenanwendungen, wie die Verkapselung von Solarzellen, dargestellt.

Abstract

This thesis deals with the investigation of the formation of nanostructures on ethylene tetrafluoroethylene (ETFE) in a plasma etching process. The plasma source was a dual magnetron system with pulsed direct current discharge. Oxygen ions were generated in a pure oxygen plasma and were accelerated to the substrate by the electric field in the cathode sheath. The negatively charged oxygen ions interact with the ETFE surface resulting in formation of stochastic nanostructures.

The first part of the thesis deals with the influence of process parameters on the formation of nanostructures. The nanostructures were characterized regarding their anti-reflective (AR) effect as well as structure size, shape and depth. The AR effect was quantified by measuring the increase in light transmittance through the treated films. Increasing the plasma intensity creates deeper structures yielding higher transmission up to a maximum. Further increase of the plasma intensity results in a reduction of transmission. The relationship between plasma intensity, change in optical transmission and structure shape and depth is discussed. Different characterization methods are used to determine geometrical properties of the nanostructures. Limitations in applicability of the methods for describing nanostructured ETFE surfaces are discussed.

The orientation of crystalline areas near the polymer surface has significant influence on the formation of nanostructures. In the second part of the thesis, semi-crystalline ETFE was uniaxially stretched resulting in a changed orientation of the crystalline lamellae. The shape, size and pattern of nanostructures were different on stretched ETFE compared to cast ETFE surfaces. A detailed comparison of the dimensions of nanostructures and crystalline areas is given and discussed.

Finally, application relevance of the results is demonstrated by showing different ways to enhance optical transmission of polymer webs. The

Abstract

plasma etching process was transferred to polyethylene terephthalate (PET) based on the findings in this thesis. The outdoor stability of a nanostructured ETFE surface is shown using an outdoor weathering test located in central Europe proving the potential of nanostructured ETFE for outdoor applications such as the encapsulation of solar cells.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
Zusammenfassung	vii
Abstract	ix
Inhaltsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Stand der Wissenschaft	3
1.1.1 Möglichkeiten zur Erzeugung reflexionsmindernder Eigenschaften von Oberflächen	3
1.1.2 Nanostrukturierung von Kunststoffoberflächen mittels Plasma	5
1.2 Zielstellung	9
2 Grundlagen	13
2.1 Optische Eigenschaften	13
2.2 Plasmabehandlung von Polymerfolien	18
2.2.1 Vakuum	18
2.2.2 Plasma	19
2.2.3 Wechselwirkungen von Kunststofffolien mit Plasma	21
2.3 Strukturbildung auf Kunststoffoberflächen	23
2.3.1 Aufbau eines Polymers	23
2.3.2 Ethylentetrafluorethylen (ETFE)	25
2.3.3 Nanostrukturierung von Polymeroberflächen	30
3 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung	33
3.1 Schichterzeugung und Polymerstrukturierung	33
3.1.1 Magnetron und Doppel-Magnetron	33

Inhaltsverzeichnis

3.1.2	Ätzen	35
3.2	Nanostrukturierung in einer Rolle-zu-Rolle-Anlage . . .	36
3.3	Experimentelle Durchführung	38
3.3.1	Verwendetes Substrat Ethylentetrafluorethylen .	38
3.3.2	Parametervariation im Plasmaprozess	38
3.3.3	Variation des Reckverhältnisses	39
3.4	Optische Charakterisierung	41
3.4.1	Spektralphotometer	42
3.4.2	Transmissionsgrad	43
3.4.3	Ermittlung des effektiven Brechungsindex	44
3.4.4	Spektrale Ellipsometrie	45
3.5	Analyse der mechanischen Eigenschaften	46
3.6	Analyse der chemischen Zusammensetzung	47
3.6.1	Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	47
3.6.2	Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Total- reflexion (IR-ATR)	47
3.6.3	Röntgenbeugungsuntersuchung (XRD)	49
3.6.4	Kalorimetriemessung	50
3.7	Analyse der Oberflächeneigenschaften	50
3.7.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	50
3.7.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	56
3.7.3	Adsorptionsisotherme nach Brunauer-Emmett- Teller (BET)	58
3.7.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . .	58
4	Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE	61
4.1	Charakterisierung der Substratfolie ETFE	61
4.1.1	Volumeneigenschaften	61
4.1.2	Oberflächeneigenschaften	68
4.2	Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften von ETFE durch die Einwirkung eines Plasmas	70
4.2.1	Optische Eigenschaften	70
4.2.2	Optische Simulation	77
4.2.3	Oberflächenmorphologie	81
4.2.4	Bildauswertung	87
4.2.5	Oberflächenchemie	93

4.2.6	Vergleich der Ergebnisse aus der optischen Charakterisierung und den Oberflächenanalysen . . .	95
4.2.7	Schlussfolgerungen zum Einfluss eines magnetronbasierten Sauerstoffplasmaprozesses auf die Strukturbildung	98
4.3	Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung	100
4.3.1	Anpassung der Molekül- bzw. Kristalllamellenorientierung von ETFE	100
4.3.2	Plasmabehandlung von gerecktem ETFE	108
4.4	Erklärung der Strukturbildung auf ETFE	114
5	Anwendungsrelevanz, Zusammenfassung und Ausblick	119
5.1	Anwendungsrelevanz	119
5.1.1	Erhöhung der Energiedosis	119
5.1.2	Optimierung der optischen Eigenschaften	123
5.1.3	Witterungsstabilität nanostrukturierter ETFE-Folie	125
5.2	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Literaturverzeichnis	133
	Abbildungsverzeichnis	145
	Tabellenverzeichnis	157
	Formelzeichen	159
	Abkürzungen	163
A	Messwerte zur Bestimmung der Messunsicherheit bei der E-Modul-Messung	165
B	Kalibration und Bestimmung der Al-Massenbelegung	167

Kapitel 1

Einleitung

Kunststofffolien werden in vielen Industriezweigen eingesetzt. Die Folien zeichnen sich besonders durch ihr geringes Gewicht und die freie Verformbarkeit aus. Mit vakuumbasierten Verfahren können die Folienoberflächen durch Beschichtungen oder Strukturierungen funktionalisiert werden. Es können z. B. elektrisch leitfähige Schichten für Touchscreens oder optisch wirksame Schichtsysteme für die Wärmedämmung hergestellt werden. Die Oberflächenstrukturierung von Folien eignet sich, entsprechend dem Vorbild der Natur (Lotoseffekt¹ und Mottenaugeneffekt), z. B. zur Erzeugung von Oberflächen mit schmutzabweisenden bzw. reflexionsmindernden Eigenschaften.

Der Mottenaugeneffekt basiert auf der Ausbildung eines graduellen Übergangs des Brechungsindex vom Mottenaug zur Luft. Diese Beobachtung aus der Natur wird für technische Entwicklungen, wie der optischen Entspiegelung von Linsen und Linsensystemen, z. B. in Kameras und Mikroskopen eingesetzt. Die dafür eingesetzten Oberflächenstrukturen liegen im Sub-Mikrometerbereich und werden als Nanostrukturen oder Nanorauheiten bezeichnet. Ein Überblick über Möglichkeiten zur Strukturierung von Oberflächen wird in Abschnitt 1.1 auf Seite 3 gegeben. Im Rahmen der Arbeit wird ein plasmagestütztes Verfahren zur Nanostrukturierung von Folien untersucht. Damit ist eine

¹Der Lotos-Effekt beschreibt die spezifischen Benetzungseigenschaften von Wasser auf der Lotosblatt-Oberfläche. Der Wassertropfen bildet infolge der Oberflächenspannung eine Kugelform aus und rollt über die Nanostrukturen ab. Dieses superhydrophobe Benetzungsverhalten wurde zuerst auf einem Lotosblatt beobachtet und konnten mittlerweile auch auf zahlreichen Blumen und Tieren nachgewiesen werden [1, 2].

Kapitel 1 Einleitung

homogene, großflächige Entspiegelung von Polymeroberflächen möglich [3]. Den Einfluss der Plasmaquelle auf die Strukturbildung und die Reflexionsminderung auf Polyethylenterephthalat (PET) untersuchte *Schönberger* in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren [4]. Die Restreflexion pro Foliengrenzfläche konnte auf 0,2 % gesenkt werden. PET ist nicht witterungsstabil, wodurch die Anwendungen auf den Innenbereich von Gebäuden beschränkt sind. Durch die Übertragung des Verfahrens auf eine witterungsstabile Kunststoffolie, wie Ethylentetrafluorethylen (ETFE), können auch nanostrukturierte Oberflächen für Anwendungen im Außenbereich adressiert werden.

Das Fluorpolymer ETFE wird bereits als Leichtbaumaterial in Membrandächern und -fassaden, wie z. B. dem Dolce Vita Tejo Einkaufszentrum in Amadora (Portugal), dem Unilever-Gebäude in Hamburg, der ehemaligen Luftschiffhalle (heute Tropical Island) bei Berlin und der Allianz-Arena in München eingesetzt [5–7]. Das Material ist mit einer Lichtdurchlässigkeit größer als 90 % hochtransparent. Damit ist es auch als Verkapselungsmaterial für Solarzellen und organische Leuchtdioden geeignet [8]. In Kombination mit einer Nanostrukturierung der ETFE-Oberfläche wird erwartet, dass sich die Reflexion vermindert und die Lichteinkopplung in die Solarzellen bzw. die Auskopplung des Lichtes aus den organischen Leuchtdioden erhöht wird. Eine erhöhte Lichteinkopplung führt zu einer Steigerung der Effizienz der Solarzellen, da ein erhöhter Anteil an eingestrahlem Licht in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Zudem ist durch den Einsatz einer Kunststoffolie zur Verkapselung von Solarzellen eine Gewichtsreduktion möglich. Derzeit werden vorrangig Glas-Glas-Module eingesetzt, d. h. die Solarzellen befinden sich zwischen zwei Glasscheiben. Diese sind jeweils ca. 2 mm dick. Damit ergibt sich, bei einer Dichte des Glases von $\rho_{\text{Glas}} \approx 2500 \text{ kg/m}^3$, ein Gewicht von 5 kg/m^2 pro Glasscheibe. Eine $50 \mu\text{m}$ dicke ETFE-Folie mit einer Dichte von $\rho_{\text{ETFE}} = 1750 \text{ kg/m}^3$ wiegt $0,0875 \text{ kg/m}^2$ [8]. Das ETFE ist somit um das 55-fache leichter als Glas. Dadurch können Solarzellen auch dort eingesetzt werden, wo Glasmodule zu schwer sind, wie z. B. auf Industriedächern. Durch die hohe Verformbarkeit der Folie sind flexible Solarzellen herstellbar. Diese können in Membrandächer und -fassaden integriert und zur Energiegewinnung bisher ungenutzter Flächen eingesetzt werden.

1.1 Stand der Wissenschaft

Die Strukturierung von Oberflächen wird bereits seit Jahrzehnten erforscht. Auf verschiedenen Substraten wie Silizium, Glas und Polymerfolien erfolgt eine Strukturierung, um die Grenzflächeneigenschaften zu verändern. Die Benetzungs- und optischen Eigenschaften werden durch Mikro- und Nanostrukturierung verändert und an die Anforderungen der Anwendung angepasst. Die Veränderung der optischen Eigenschaften, d. h. das Erzeugen reflexionsmindernder Eigenschaften ist ein Ziel der im Rahmen der Arbeit erzeugten Nanostrukturen auf ETFE. Im Nachfolgenden wird ein kurzer Überblick über Möglichkeiten zur Reflexionsminderung gegeben. Im zweiten Teil des Abschnittes werden Methoden zur Nanostrukturierung vorgestellt und im Speziellen die Nanostrukturierung von Polymeren mittels Plasma diskutiert.

1.1.1 Möglichkeiten zur Erzeugung reflexionsmindernder Eigenschaften von Oberflächen

Reflexionsminderung tritt auf, wenn das einfallende Licht aufgrund einer modifizierten Oberfläche weniger stark reflektiert wird. Diese Eigenschaft wird in optischen Systemen, wie Brillen und Kamerasystemen, zum Erhöhen der Lichttransmission der Linsen genutzt. In Objektiven eingesetzte Kunststofflinsen reflektieren ca. 10 % des einfallenden Lichtes. Bei einem Linsensystem mit sechs freistehenden Linsen treffen dementsprechend noch ca. 67 % des Lichtes auf den Bildsensor [9]. Eine Reflexionsminderung, d. h. eine optische Entspiegelung der einzelnen Linsenoberflächen führt zu einer Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Gesamtsystems.

In Abbildung 1.1 sind Möglichkeiten zur Reflexionsminderung zusammengefasst. Diese unterscheiden sich nach den genutzten optischen Effekten in Interferenzschichten und -schichtsysteme, die mittels Aufdampfen oder Sputtertechnologien appliziert werden können, und Gradientenschichten [10–13]. Letztere führen infolge eines graduellen Übergangs des Brechungsindex von Substrat zu Luft zur Reflexionsminderung (siehe Abschnitt 2.1, Seite 13). Zur Erzeugung von Gradientenschichten kön-

Kapitel 1 Einleitung

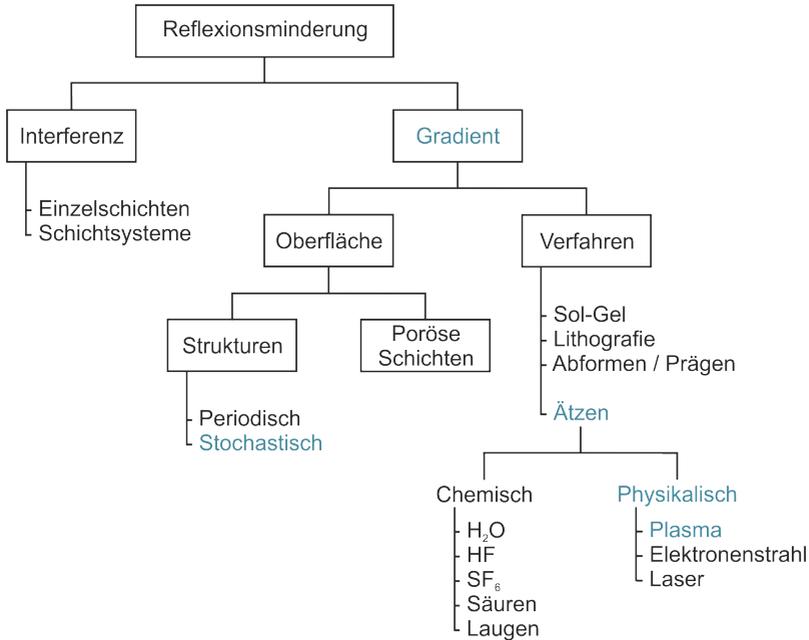


Abbildung 1.1: Übersicht zu Möglichkeiten der Reflexionsminderung.

nen poröse Schichten, d. h. Gemische aus Feststoff und Lufteinschlüssen sowie Oberflächenstrukturierungen, die auf aufbauenden bzw. abbauenden Verfahren basieren, eingesetzt werden [14, 15]. Bei der abbauenden Strukturierung wird das Substrat selbst bearbeitet, während bei der aufbauenden Strukturierung eine auf dem Substrat abgeschiedene Schicht strukturiert wird. Die Erzeugung von porösen Schichten erfolgt zumeist durch Sol-Gel-Verfahren und kann zur Reflexionsminderung an Glasoberflächen eingesetzt werden [16, 17]. Oberflächenstrukturierungen werden unter anderem durch Abformtechnologien, wie Präge- und Imprintverfahren, erzeugt [15, 18, 19]. Meist werden diese Verfahren in Kombination mit Lithografie - zur Erzeugung periodischer Strukturen - genutzt. Weiterhin können Ätzverfahren, die sich in chemische und

physikalische Verfahren einteilen lassen, zur Erzeugung periodischer und stochastischer Strukturen eingesetzt werden. Zu den Ätzverfahren gehören z. B. das reaktive Ionenätzen (RIE) von z. B. Silizium [20] und Polymethylmethacrylat [19], Laser- [21] und Ionenstrahlstrukturieren [22, 23] sowie Plasmaätzen von z. B. Silizium [24] und Kunststoffen [3, 25].

1.1.2 Nanostrukturierung von Kunststoffoberflächen mittels Plasma

Die Plasmabehandlung von Kunststoffoberflächen ist bereits seit den 1980er Jahren bekannt [26]. Das gezielte Strukturieren von Kunststoffoberflächen ist von verschiedenen Forschergruppen untersucht worden [3, 27–29]. Dabei werden zwei grundlegende Aspekte untersucht und diskutiert:

- die Erklärung der Ursachen, die zu einer Strukturbildung führen und
- die Möglichkeiten, diese Strukturen gezielt einzustellen, um anwendungsrelevante Oberflächeneigenschaften zu erzielen.

Während Abschnitt 2.3.3 (Seite 30) den ersten Aspekt betrachtet, werden nachfolgend die eingesetzten, plasmabasierten Verfahren zur Strukturbildung und die zur gezielten Anpassung der Nanostrukturen relevanten Parameter vorgestellt. Im Fokus der Literatur stehen das Einstellen der Benetzung von Oberflächen durch Flüssigkeiten [30–32], die Erhöhung des Transmissionsvermögens [33] und die Kombination dieser Eigenschaften [34].

Das am häufigsten untersuchte Polymer ist Polymethylmethacrylat (PMMA). *Gogolides et al.* analysierten die Wechselwirkung eines Hochfrequenzplasmas (HF) mit einer PMMA-Oberfläche und den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Plasma und Reaktorwand auf die Ausbildung der Nanostrukturen auf PMMA-Oberflächen [27]. Weitere Arbeiten auf PMMA-Oberflächen führten die Gruppen um *Vourdas*, *Schulz*, *Kontziampasis*, *Coen*, *Gnanappa* und *Tsougeni* durch [28, 29, 32, 34–36].

Kapitel 1 Einleitung

Allen gemein sind die erfolgreiche Strukturierung der Kunststoffoberfläche und erzielbare Strukturhöhen bzw. mittlere Rauheiten R_a von ca. 250 nm bei Prozesszeiten von ca. 5 min. Die Vergrößerung der Rauheit, insbesondere der Strukturtiefe, steigt dabei annähernd linear mit der Erhöhung der Behandlungszeit. Unterschiede sind insbesondere bei den Strukturformen erkennbar, die von noppenartigen Strukturen [28] bis zu „blumenartigen“, agglomerierten Strukturen reichen [34]. Dies ist unter anderem auf die verschiedenen PMMA-Substrate zurückzuführen. So nutzten *Coen et al.* Folienmaterial, *Kontziampasis et al.* Plattenmaterial und abgeschiedene PMMA-Schichten und *Schulz et al.* spritzgegossene PMMA-Linsen. Es wird daraus geschlossen, dass die Strukturformen abhängig sind von den Herstellungsverfahren der Substratmaterialien und den damit verbundenen Unterschieden im Aufbau der Molekülketten im Polymer. Zudem unterscheiden sich die verwendeten Plasmaprozesse in der Erzeugung und der Bewegung der Ionen im Plasma:

- Helicon-Reaktor mit Hochfrequenzquelle [27, 32, 34–36],
- Elektron-Zyklotron-Resonanz-(ECR)-Reaktor mit Mikrowellenquelle [29],
- Ionenquelle mit magnetfeldgestützter Plasmaerzeugung (Advanced Plasma Source (Leybold APS)), betrieben durch Gleichspannung [28] und
- Doppel-Magnetron-Quelle mit Gleichspannungsanregung [3].

In Helicon- und ECR-Reaktoren basiert die Ionenbewegung darauf, dass die im Plasma erzeugten Ionen durch Anlegen einer Bias-Spannung an einem Gitter abgesaugt und mit einem definierten Strahlprofil auf das Substrat geführt werden. Die Ionenenergien liegen dabei im Bereich der angelegten Bias-Spannung. Die Ionenerzeugung in einer APS erfolgt dagegen durch die Überlagerung eines elektrischen Feldes mit einem Magnetfeld, wodurch die Elektronen auf Spiralbahnen gelenkt werden, während die Ionen aus dem Anodenrohr extrahiert werden. Die Ionen werden mit einer definierten Energieverteilung zum Substrat beschleunigt. Die Ionenenergien weisen ein größeres Spektrum auf, welches sein

Maximum bei der angelegten Entladungsspannung zeigt. Auch bei der Doppel-Magnetron-Quelle bildet sich eine Verteilung der Ionenenergien im Plasma aus. Mit allen Prozessen ist eine Strukturierung von Polymeroberflächen möglich. Inwiefern sich Unterschiede zwischen den Strukturen ausbilden, kann nicht ermittelt werden, da die Prozesse für unterschiedlich hergestelltes PMMA genutzt wurden.

Einen Vergleich verschiedener Plasmaquellen führte *Schönberger* für das Polymer PET durch [4]. Die höchste Produktivität und die maximale Reflexionsminderung auf PET wurden mit einer ECR-Quelle erzielt. Auch mit einer Doppel-Magnetron-Quelle konnte eine hohe Entspiegelungswirkung bei gleichzeitig hoher Produktivität nachgewiesen werden. Zudem ist diese Quelle in Rolle-zu-Rolle-Verfahren etabliert und kann zur großflächigen Entspiegelung von Kunststofffolien eingesetzt werden.

In der Literatur werden weitere Polymere beschrieben, die mittels Plasma strukturiert werden können. Hierzu gehören unter anderem Polyetheretherketon (PEEK) [36], Polystyren (PS) [37, 38], Polydimethylsiloxan (PDMS) [39], Polyethylen (PE) [40], Polyamid (PA) [41], Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE) [29] und Polyethylen-terephthalat (PET) [3, 4]. Die Ausbildung der Strukturen, deren Form und Strukturtiefe unterscheidet sich sehr stark zwischen den Polymeren. So zeigt Polyamid eine schwammartige Struktur, wenig kristallines PE (LDPE - engl. low density PE) eine poröse Oberfläche und PTFE eine netzartige Struktur, die dem kristallinen Gerüst des teilkristallinen Werkstoffs entspricht.

Die Strukturturen reichen von einigen zehn Nanometern für PET bis in den Mikrometerbereich für PDMS [4, 39]. Diese starken Unterschiede zwischen PET und PDMS können durch die unterschiedlichen Prozesse, die chemischen Eigenschaften beider Polymere und die eingesetzten Gase für den Ätzprozess erklärt werden. Während PET in einer reinen Sauerstoffatmosphäre durch die im Plasma entstehenden negativen Sauerstoffionen geätzt wurde, kam bei PDMS Schwefelhexafluorid (SF_6) zum Einsatz. Unterschiede in den Ätzraten, hervorgerufen durch die verschiedenen Gase Sauerstoff, Luft, Stickstoff und Argon, untersuchten auch *Cross et al.* für den Kunststoff PET [42]. Sie zeigten, dass Argon und Stickstoff sehr geringe Ätzraten erzielen im Vergleich zu Luft und Sauerstoff. Maximale Ätzraten von $0,67 \text{ nm/s}$ wurden für Sauerstoff

Kapitel 1 Einleitung

ermittelt. Durch Sauerstoffionen findet ein physikalisches Ätzen durch Abtrag statt. Zusätzlich wird die Oberfläche chemisch geätzt (vorrangig mit neutralem Sauerstoff). Damit einhergehend kann eine chemische Veränderungen durch Oberflächenoxidation eintreten [25, 42, 43].

Neben der gasartabhängigen Ätzrate ermittelten *Cross et al.* auch unterschiedliche Ätzraten für amorphe und teilkristalline Bereiche des PET. Weitere Forschergruppen beobachteten dies auch für teilkristallines Polyethylen [40] und Polytetrafluorethylen [29]. *Riekerink et al.* analysierten PE verschiedener Kristallinitäten mit dem Resultat, dass die Ätzrate mit steigender Kristallinität abnimmt. Für PTFE wurde zudem beobachtet, dass bei ausreichend langer Ätzzeit nur das kristalline Polymergerüst zurückbleibt. Daraus wurde, analog zum PE, geschlossen, dass die amorphen Bereiche höhere Ätzraten aufweisen als kristalline Bereiche [29].

Die bisher betrachteten Verfahren bezogen sich ausschließlich auf abtragende Methoden zur Strukturbildung. *Milella et al.* demonstrieren mit einer plasmagestützten, chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) mit Tetrafluorethylen (C_2F_4) die additive Nanostrukturierung durch die Bildung fadenförmiger Fluorkohlenstoff-Schichten [31]. Ein direkter Vergleich mit einem abtragenden Verfahren in Sauerstoff-Tetrafluormethan- (CF_4)-Atmosphäre zeigte, dass die gewünschte Eigenschaft (Superhydrophobie) durch ein Ätzverfahren in deutlich kürzeren Zeiten erzielt werden kann.

Weitere Möglichkeiten zur Anpassung der Strukturbildung, Optimierungen der Prozesse und Anpassung an die zu Beginn des Abschnittes aufgeführten Eigenschaften benötigen meist einen zusätzlichen Prozessschritt. So konnte der von *Schulz et al.* entwickelte Prozess auf weitere Polymere wie Polyamid und Polyethersulfon übertragen werden, indem eine zusätzliche Schicht vor dem Ätzprozess abgeschieden wird [28]. Eine Überbeschichtung mit Siliziumoxid kann zur Erhöhung der mechanischen Stabilität beitragen und die bereits durch die Strukturen hervorgerufenen reflexionsmindernden Eigenschaften verbessern [44]. *Kontziampasis et al.* erzielten ebenfalls reflexionsmindernde Eigenschaften und kombinierten diese durch Abscheidung einer fluorhaltigen Schicht mit superhydrophoben und superoleophoben Eigenschaften [34]. Superhydrophobe Eigenschaften durch Abscheidung fluorhaltiger

Schichten bzw. Fluorierung der Oberfläche in Kombination mit nanostrukturierten Oberflächen werden vielfach vorgestellt und diskutiert [32, 35, 36, 39].

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit genutzten und in Abschnitt 3.1 (Seite 33) beschriebenen Prozess zur Nanostrukturierung von ETFE handelt es sich um ein dynamisches Verfahren. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen statischen Verfahren, d. h. ohne Bewegung des Substrates, wird das ETFE als Folienmaterial in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess dynamisch durch den Prozess geführt. Die Untersuchung des dynamischen Plasmaätzverfahrens erfolgte in Kooperation mit der Gruppe um *Schulz* und befasste sich zunächst mit der großflächigen Nanostrukturierung von PET [3, 45, 46]. Die genutzte Plasmaquelle ist ein Doppel-Magnetron-System (DMS), welches mit gepulster Gleichspannung betrieben wird. Die Strukturierung erfolgt durch die im Sauerstoffplasma enthaltenen negativen Sauerstoffionen, wie *Schönberger et al.* durch eingehende Untersuchungen ermitteln konnte [45]. Im Fokus der Arbeiten standen auch hier, analog zu den Arbeiten von *Schulz et al.*, die reflexionsmindernden Eigenschaften [28].

1.2 Zielstellung

Die Wechselwirkung von Polymeroberflächen mit Plasma und die dadurch hervorgerufene Aufrauung konnte von zahlreichen Wissenschaftlern beobachtet werden (siehe Abschnitt 1.1). Mit einer gezielten Strukturierung wurden Änderungen der optischen und der Benetzungseigenschaften gezeigt. Es konnten verschiedene Parameter, die die Strukturierung mittels Plasma beeinflussen, ermittelt werden. Neben dem Einfluss durch das Plasma beschrieben unter anderem *Cross et al.*, *Coen et al.* und *Dwight* einen direkten Zusammenhang zwischen der Strukturbildung und dem Polymermaterial [22, 29, 42]. Es wurden zahlreiche Modelle zur Strukturbildung aufgestellt, die in Abschnitt 2.3.3 (Seite 30) diskutiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit besteht das Ziel nicht darin, weitere Modelle zur Strukturbildung aufzustellen, sondern vorhandene Modelle hinsichtlich ihrer Gültigkeit für ETFE zu untersuchen und so ein tieferes Verständnis der physikalischen und

Kapitel 1 Einleitung

chemischen Einflussgrößen bei der Strukturbildung mittels Plasma zu gewinnen. Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen, die im Rahmen der Arbeit geklärt werden:

1. Welche Strukturformen bilden sich auf ETFE aus und warum?
2. Wie kann die Ausprägung der Strukturbildung durch den Plasmaprozess beeinflusst werden?
3. Wie kann die Strukturbildung durch Modifizierung der kristallinen Bereiche der Polymeroberfläche beeinflusst werden?

Aus der Literatur sind vor allem schwammartige und noppenartige Strukturformen bekannt, wobei sich meist nur eine dieser Formen auf einem Polymer ausbildet. Mit diesen Strukturformen ergeben sich insbesondere unterschiedliche mechanische Stabilitäten. Schwammartige Strukturen zeigen meist eine höhere Stabilität als noppenartige Strukturen. Die Klärung der ersten Frage ist somit von zentraler Bedeutung für die Anwendung der nanostrukturierten Folie in Bereichen, wo ein direkter Kontakt zur Umwelt angestrebt wird. Die Ausprägung und die Ausbildung der Strukturen im Plasmaprozess (Frage 2) wird durch Variation der Prozessparameter, insbesondere Bandgeschwindigkeit, Sauerstofffluss und Plasmaleistungsdichte im Plasmaprozess untersucht.

Frage 3, die Untersuchung des Einflusses der kristallinen Bereiche der Polymeroberfläche auf die Strukturbildung, wird durch die Modifikation der Polymeroberfläche behandelt. Eine Variation der Zusammensetzung ist infolge der geringen Abnahmemengen und des sehr aufwendigen Herstellungsprozesses nicht realisierbar. Allerdings liegt ETFE als „Cast-Film“ vor, d. h. das Material wurde nicht durch Reckprozesse mechanisch stabilisiert. Eine gezielte mechanische Stabilisierung und damit einhergehend eine Veränderung des molekularen Aufbaus des Polymers und dessen Oberfläche soll als Grundlage zur Untersuchung des Einflusses des Polymeraufbaus auf die Strukturbildung dienen. Zentrales Ziel ist es, den Zusammenhang zwischen der teilkristallinen Struktur des ETFEs und der sich ausbildenden Nanostruktur auf der ETFE-Oberfläche zu untersuchen.

Durch Beantwortung der drei Fragestellungen soll der Zusammenhang zwischen dem molekularen Aufbau, der Oberflächenstruktur, dem

1.2 Zielstellung

Plasmaprozess und den sich ausbildenden Strukturen hergestellt werden. Dafür ist eine detaillierte Charakterisierung des Materials ETFE erforderlich. Zudem müssen geeignete Charakterisierungsmethoden für ETFE und nanostrukturierte Oberflächen gefunden und auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden. Neben der Strukturbildung auf ETFE werden Charakterisierungsmethoden für nanostrukturierte Polymeroberflächen am Beispiel von ETFE validiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Optische Eigenschaften

Trifft Licht auf eine Oberfläche, wird das auftreffende Licht an der Grenzfläche teilweise transmittiert (T) und reflektiert (R). Zudem findet im Material Absorption (A) statt. Das auf eine Oberfläche treffende Licht wird entsprechend Gleichung 2.1 aufgeteilt.

$$1 = T + R + A \quad (2.1)$$

Eine quantitative Beschreibung der Transmission und Reflexion an einer ebenen Grenzfläche ist mithilfe der Fresnelschen Formeln möglich. Für den Spezialfall des senkrechten Lichteinfalls und absorptionsfreie Medien ergibt sich der Reflexionsgrad R_{Grad} beim Übergang von Luft in ein Material 1 nach Gleichung 2.2:

$$R_{Grad} = \left(\frac{n_{Luft} - n_1}{n_{Luft} + n_1} \right)^2 \quad (2.2)$$

mit dem Brechungsindex für Luft n_{Luft} und dem Brechungsindex des Materials n_1 . Der Brechungsindex ist eine optische Materialkenngröße, die aus dem Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zur Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im Medium bestimmt wird und von der Wellenlänge abhängig ist. Der Reflexionsgrad R_{Grad} ist somit eine Funktion der Wellenlänge.

Aus Gleichung 2.2 geht hervor: Je größer die Differenz der Brechungsindizes, desto mehr Strahlung wird an der Grenzfläche reflektiert. Für

Kapitel 2 Grundlagen

den Übergang von Luft zu ETFE ergibt sich für eine Wellenlänge ein Reflexionsgrad von $R_{Grad} = 2,7\%$ mit $n_1 = n_{ETFE} = 1,39$ [47]. Zur gezielten Verminderung der Reflexion, d. h. zur optischen Entspiegelung des Materials können zwei Wege verfolgt werden:

- Interferenz² an dünnen Schichten und
- Verminderung des Brechungsindexunterschiedes zum Umgebungsmedium (z. B. Luft).

Durch Einfügen einer dünnen Schicht zwischen Substrat und Luft ist die Reduzierung des Brechungsindexunterschiedes unter Nutzung von Interferenz möglich. Eine maximale Entspiegelungswirkung ergibt sich für diese Schicht für die Betrachtung von absorptionsfreien Medien, senkrechten Lichteinfall und eine Wellenlänge λ aus den Fresnelschen Formeln zu den Gleichungen 2.3 und 2.4:

$$n_S = \sqrt{n_{Luft} \cdot n_1} \quad (2.3)$$

$$d_S = \frac{\lambda}{4 \cdot n_S} \quad (2.4)$$

mit dem Brechungsindex der Schicht n_S und der zugehörigen Schichtdicke d_S bei der Referenzwellenlänge λ . Der Brechungsindex der Schicht muss zwischen dem der beiden Medien liegen, um als Entspiegelungsschicht wirksam zu werden. Eine reflexionsmindernde Schicht auf ETFE muss einen Brechungsindex kleiner als $n_{ETFE} = 1,39$ aufweisen. Eine maximale Entspiegelung entsteht für einen Brechungsindex von $n_S \approx 1,18$, entsprechend Gleichung 2.3. Magnesiumfluorid (MgF_2) ist mit $n_{MgF_2} = 1,38$ das Schichtmaterial mit dem geringsten Brechungsindex, welches als geschlossene, dichte Schicht zur Abscheidung genutzt werden kann. Für die Entspiegelung von ETFE kommt es nicht infrage, da zwischen ETFE und MgF_2 kein signifikanter Brechungsindexunterschied vorliegt. Eine dünne, homogene Schicht kann somit nicht zur

²Interferenz beschreibt die Überlagerung zweier kohärenter Wellen, die sich auslöschen (destruktive Interferenz) oder verstärken (konstruktive Interferenz) [9, 48].

Reflexionsminderung auf ETFE eingesetzt werden. Zudem wirkt eine einzelne Schicht nur für eine definierte Wellenlänge reflexionsmindernd. Für eine Verringerung der Reflexion über einen großen Wellenlängenbereich, d. h. eine breitbandige optische Entspiegelung sind Interferenzschichtsysteme erforderlich.

Eine weitere Möglichkeit zur breitbandigen Reflexionsverminderung mittels Verringerung des Brechungsindexunterschiedes zwischen Substrat und Umgebungsmedium ist die Erzeugung eines graduellen Überganges des Brechungsindex vom Substratmaterial zur Umgebung. Grundlage für den Brechungsindexgradienten ist die Mischung des Substratmaterials mit Luft, sodass sich der graduelle Übergang des Brechungsindex vom Substrat zur Luft ausbildet. Da sich der Brechungsindex stetig ändert, bildet sich keine Grenzfläche aus, an der Reflexion stattfinden kann. Neben nanoporösen Beschichtungen kommen hier Strukturierungsverfahren zum Einsatz. Ein Überblick über gängige Verfahren und Methoden wurde in Abschnitt 1.1 (Seite 3) gegeben.

Maßgebend für die reflexionsmindernden Eigenschaften durch strukturierte Oberflächen sind die Dimensionen der Strukturen, die in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Insbesondere die Strukturperiode Λ , d. h. die Summe aus einer Strukturbreite b_{St} und einer Grabenbreite b_{Gr} , sowie die Strukturtiefe h_t bestimmen die optischen Eigenschaften [21, 49]. Periodische Strukturen mit Perioden im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts führen zur Ausbildung von Beugungsmustern und Streuung des Lichts. Strukturen, die wesentlich kleiner sind als die Lichtwellenlänge bilden nur die 0. Beugungsordnung aus. Dadurch tritt das Licht wie durch eine plane Fläche. Ein effektiver Brechungsindex n_{eff} kann beschrieben werden [49]. Neben der Strukturperiode hängt die Verminderung der Reflexion zudem von der Strukturtiefe und dem resultierenden Aspektverhältnis³ ab [21, 50]. *Gombert* beschrieb für ein strukturiertes Material mit dem Brechungsindex von $n_1 = 1,5$ eine maximale optische Entspiegelung im sichtbaren Wellenlängenbereich [49]. Die Mindesthöhe der Strukturen wird mit 300 nm angegeben bei einer Strukturperiode $\Lambda \leq 150$ nm. Für eine breitbandige Reflexions-

³Das Aspektverhältnis einer Struktur beschreibt das Verhältnis der Strukturtiefe zur Strukturperiode.

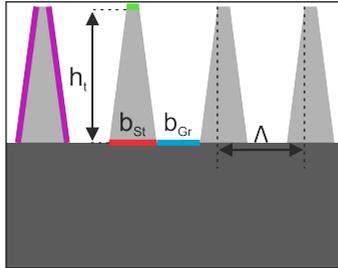


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer strukturierten Oberfläche. Die Strukturen (hellgrau) sind gekennzeichnet durch die Strukturhöhe h_t , die Strukturbreite b_{St} und den Abstand zwischen den Strukturen (Grabenbreite b_{Gr}). Die Strukturperiode Λ ergibt sich aus der Summe der Struktur- und der Grabenbreite. Violett dargestellt sind die Seitenwände der Strukturen und grün der Steg.

minderung eines Materials mit dem Brechungsindex $n_1 = 1,5$ ist ein Aspektverhältnis von mindestens zwei erforderlichlich.

Abbildung 2.2a zeigt eine schematische Darstellung einer nanostrukturierten Oberfläche, wobei mit steigendem Abstand zur Substratoberfläche der Anteil an Substratmaterial sinkt. Es bildet sich ein Brechungsindexgradient vom Substrat zur Luft aus. Zur mathematischen und physikalischen Beschreibung sowie Simulation des optischen Verhaltens einer solchen nanostrukturierten Oberfläche wird ein Gradientenmodell eingesetzt. Die Nanostrukturen werden, wie in Abbildung 2.2b dargestellt, in homogene Mischschichten - bestehend aus Substratmaterial und Luft - zerlegt. Der Luftanteil in den einzelnen Schichten steigt mit steigendem Abstand zur Substratoberfläche. Mithilfe der Effektiven Medienannäherung (EMA) kann jede dieser Schichten beschrieben werden. Die Effektive Medienannäherung beschreibt eine homogene Schicht aus zwei ineinander gemischten Materialien, wobei es sich um ein Matrixmaterial mit eingelagerten Partikeln handelt [51, 52]. In der vorliegenden Arbeit ist ETFE das Matrixmaterial, welches an der Ober-

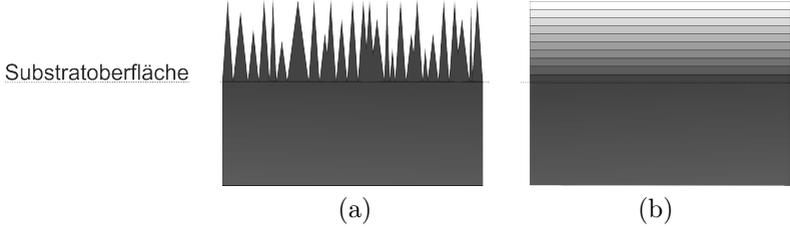


Abbildung 2.2: Darstellung eines Brechungsindexgradienten durch (a) eine nanostrukturierte Oberfläche und (b) die modellhafte Zerlegung der Nanostrukturen in homogene Schichten. Das Gradientenmodell wird zur mathematischen Beschreibung der Nanostrukturen genutzt. Der Brechungsindex sinkt vom Substrat (schwarz) zur Luft (weiß).

fläche Luft eingelagert hat. Die EMA wird allgemein beschrieben durch die Beziehung 2.5:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + Y\epsilon_h} = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_j + Y\epsilon_h} \quad (2.5)$$

mit der dielektrischen Funktion des Materialgemischs⁴ ϵ , des Matrixmaterials (ETFE) ϵ_h und der eingelagerten Partikel (im ETFE eingelagerte Luft) ϵ_j , sowie dem Volumenanteil an Luft im Materialgemisch f_j , der Anzahl an Materialien m und dem Strukturfaktor Y . Hierbei beschreibt $Y = 2$ sphärische Strukturen, $Y = 1$ flache Strukturen und $Y = 0$ säulenartige Mikrostrukturen [51, 53]. Übertragen auf den Brechungsindex mit $n^2 = \epsilon$ ergibt sich die allgemeine EMA zu Gleichung 2.6:

$$\frac{n_{eff}^2 - n_{ETFE}^2}{n_{eff}^2 + Yn_{ETFE}^2} = \sum_{j=1}^2 f_{Luft} \frac{n_{Luft}^2 - n_{ETFE}^2}{n_{Luft}^2 + Yn_{ETFE}^2} \quad (2.6)$$

⁴Das Materialgemisch ist die Summe aus ETFE und eingelagerter Luft.

Kapitel 2 Grundlagen

mit dem Volumenanteil an Luft im Materialgemisch f_{Luft} . Abhängig von den geometrischen Dimensionen und der Anordnung der Materialien in dem Materialgemisch werden verschiedene Theorien angewandt. Häufig beschrieben werden die Theorien von Lorentz-Lorenz, Bruggeman und Maxwell-Garnett [52–54]. Im Fokus dieser Theorien steht der Volumenanteil der Partikel in der Matrix der Gradientenschicht [52, 54]:

- Die Lorentz-Lorenz-Theorie beschreibt ein Materialgemisch aus atomaren Partikeln, die in das Matrixmaterial Luft oder Vakuum eingelagert sind, d. h. $\epsilon_h = 1$. Dieses Modell ist für hochporöse Materialgemische geeignet.
- Bei der Maxwell-Garnett-Theorie sind die Partikel im Matrixmaterial ETFE eingelagert, d. h. $\epsilon_h = \epsilon_1$. Dieses Modell wird eingesetzt, wenn eine klare Unterteilung des Materialgemisches in das Material der eingelagerten Partikel und das Matrixmaterial möglich ist. Es ist für kleine Volumenanteile an eingelagertem Material in der Matrix geeignet.
- Bei der Bruggeman-Theorie ist die dielektrische Funktion des Gemisches gleich der des Matrixmaterials ($\epsilon_h = \epsilon$) [55]. Es ist keine Unterscheidung der Volumenanteile zwischen eingelagertem Material und Matrixmaterial erforderlich, sodass diese Theorie auf große Volumenanteile angewandt werden kann. Es ist besonders geeignet für molekulare Gemische und kann auf mehr als zwei Komponenten erweitert werden.

2.2 Plasmabehandlung von Polymerfolien

2.2.1 Vakuum

Von einem Vakuum wird gesprochen, wenn der Druck kleiner als 10^5 Pa ist. Es erstreckt sich bis zu Drücken von ca. 10^{-10} Pa [56]. Bei vakuumbasierten Prozessen zur Oberflächenmodifizierung ist die Unterscheidung zwischen Restgasdruck und Prozessdruck notwendig. Der Restgasdruck stellt sich durch Evakuieren der Beschichtungsanlage ein. Im Prozess werden Gase eingelassen und der Prozessdruck angegeben. Die in der

2.2 Plasmabehandlung von Polymerfolien

Arbeit genutzten Prozessdrücke lagen im Bereich von 0,2 Pa bis 0,6 Pa, während der vor Prozessbeginn messbare Restgasdruck bei ca. 10^{-3} Pa lag.

In der Beschichtungskammer befinden sich Restgasteilchen, wodurch die Schichtqualität bzw. im vorliegenden Fall die Strukturbildung beeinflusst wird [57]. Während der Plasmabehandlung können sich die Restgasteilchen in die Oberfläche einlagern und zu Abschattungen/Maskierungen führen. Außerdem führen Stöße zwischen Restgasteilchen und strukturbildenden Ionen zu Energieverlusten. Die mittlere freie Weglänge \bar{l} ist ein Maß für die Strecke, die Gasteilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegen. Sie ist umgekehrt proportional zur Teilchendichte n_x und berechnet sich zu Gleichung 2.7 [56]:

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_T^2 \cdot n_x} \quad (2.7)$$

mit dem Teilchendurchmesser d_T . Für möglichst stoßfreie Bewegungen der strukturbildenden Ionen zum Substrat ist eine hohe mittlere freie Weglänge nötig. Für Prozessdrücke im Bereich von 0,2 Pa – 0,6 Pa ergeben sich für molekularen Sauerstoff mittlere freie Weglängen von 105 mm bis 320 mm. Die mittlere freie Weglänge ist für Sauerstoffionen in einem Plasma wesentlich geringer, da zusätzlich die Wechselwirkung der Ionen mit den elektrischen Feldern im Plasma berücksichtigt werden muss [58].

2.2.2 Plasma

Ein Plasma beschreibt ein quasineutrales Gas, welches Neutralteilchen, Elektronen und Ionen enthält. Außerdem wird von einem Plasma gesprochen, wenn eine ausreichend hohe Anzahl an Ladungsträgern vorhanden ist, sodass diese die physikalischen Eigenschaften des Gases beeinflussen. Es sind pro Volumeneinheit gleich viele positive wie negative Ladungen enthalten. Aus makroskopischer Sicht ist ein Plasma elektrisch quasineutral. Bei mikroskopischer Betrachtung ist diese Neutralität nicht mehr gegeben, da sich in der unmittelbaren Umgebung eines Ions ein Coulombpotenzial ausbildet. Dieses wird durch Elektronen nach außen

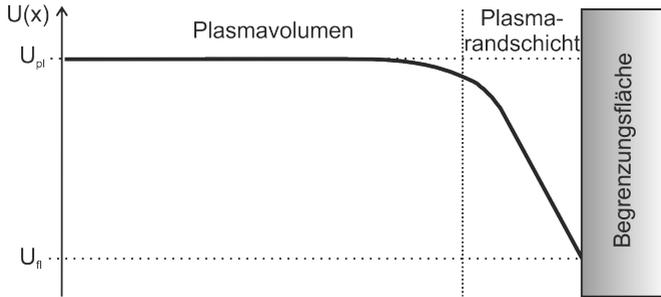


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Potenzialverlaufes im Plasma an einer Begrenzungsfläche (in Anlehnung an: Günther [58] und David [59]).

hin abgeschirmt. Der Abschirmradius wird durch die Debyelänge λ_D ausgedrückt. Sie beschreibt den Abfall des Coulombpotenzials auf den Wert $1/q_0$ und berechnet sich zu Gleichung 2.8:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{n_e \cdot q_0^2}} \quad (2.8)$$

mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der Boltzmann-Konstante k_B , der Elektronentemperatur T_e , der Elektronendichte n_e und der Elementarladung q_0 . Die Eindringtiefe äußerer elektrischer Felder in ein Plasma wird auf wenige Debyelängen beschränkt.

An Begrenzungen wie den Kammerwänden kommt es zu einem Abfall des Plasmapotenzials U_{Pl} auf das Floatingpotenzial U_{fl} (Abbildung 2.3). Aufgrund der höheren Geschwindigkeit der Elektronen gegenüber der der Ionen lädt sich die Begrenzung negativ auf. Die langsameren Ionen werden daraufhin zur Begrenzung beschleunigt, bis Elektronen- und Ionenstrom gleich groß sind. Die sich ausbildende Plasmarandschicht ist einige Debyelängen dick.

Die Erzeugung des Plasmas kann im Vakuum durch eine elektrische Gasentladung erfolgen. Dabei werden zwischen zwei Elektroden ein

2.2 Plasmabehandlung von Polymerfolien

Edelgas z. B. Argon eingelassen und ein elektrisches Feld E_{el} angelegt. Die durch das elektrische Feld beschleunigten freien Elektronen stoßen mit Neutralteilchen zusammen. Dadurch kommt es zur Ionisation der Teilchen. Es entstehen Ionen und weitere, freie Elektronen. Die beim Ionisationsprozess gebildeten Elektronen stoßen wiederum mit Neutralteilchen zusammen und es bildet sich eine Stoßkaskade aus, wodurch die Plasmazündung erfolgt. Im Rahmen der Arbeit wurde zur Plasmaerzeugung ein Doppel-Magnetron-System mit Gleichspannung (DC) betrieben (siehe Abschnitt 3.1 Seite 33).

2.2.3 Wechselwirkungen von Kunststoffolien mit Plasma

Eine Plasmaeinwirkung führt zur Veränderung von Kunststoffoberflächen im Bereich von einigen 10 nm bis zu einigen 1000 nm Tiefe. Die Volumeneigenschaften bleiben dabei meist erhalten [26, 60]. Bei der Wechselwirkung von Plasmen mit Polymeroberflächen können verschiedene Effekte auftreten. So kann es zur Reinigung von organischen Kontaminationen, dem Materialabtrag zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche oder zur Entfernung von schwach gebundenen Schichten kommen. Es können Vernetzungen an der Oberfläche sowie eine veränderte Oberflächenchemie beobachtet werden [26]. Welcher dieser Effekte dominant und zur gezielten Anpassung der Oberflächeneigenschaften geeignet ist, hängt unter anderem vom Polymer und den Plasmaparametern ab. In der Literatur wird die Anpassung der Oberflächenrauheit und des Benetzungsverhaltens an die jeweiligen Anwendungen diskutiert. Die Änderung des Wasserkontaktwinkels und damit die Erzielung hydrophiler oder hydrophober Eigenschaften spielt dabei eine zentrale Rolle und wird sowohl durch die Änderung der Oberflächenrauheit als auch durch die chemische Veränderung (z. B. Einbau von Sauerstoff, Kettenbrüche) beeinflusst [26, 61].

Die auf die Polymeroberfläche wirkenden Plasmabestandteile lassen sich in Photonen (UV-Strahlung), Ionen, Elektronen und Neutralteilchen unterteilen. Sie besitzen unterschiedliche Energien und haben damit verbunden definierte Eindringtiefen in die Polymeroberfläche.

Kapitel 2 Grundlagen

Die UV-Strahlung ist hochenergetisch, mit Energien im Bereich von $3,5 \text{ eV} - 6,5 \text{ eV}$. Durch Absorption der Strahlung im Polymer werden Kohlenstoffbindungen, wie $C = C$, $C - H$ und $C - F$, aufgebrochen [62]. Es kommt zur Photodegradation.

Neben der Strahlung findet durch das Plasma ein Ionenbeschuss der Oberfläche statt. Die kinetischen Energien liegen im Bereich von $10 \text{ eV} - 100 \text{ eV}$ und können Degradationsmechanismen initiieren [60, 62]. Dabei können verschiedene Effekte auftreten:

- Sputtern, d. h. Herauslösen von Teilchen aus der Substratoberfläche,
- Implantation von Teilchen in den Festkörperverbund,
- chemische Aktivierung der Oberfläche durch Radikalerzeugung bzw. Kettenspaltung.

Diese Wechselwirkungen werden insbesondere durch die Plasmaparameter, wie Leistung, Druck und Anregungsfrequenz (DC, HF, MW), sowie die gewählten Gase (Reaktivgase: Wasserstoff, Sauerstoff bzw. Inertgas: Argon) beeinflusst.

Die Wechselwirkung mit Inertgasen kann zwar zur Veränderung der Oberflächenchemie führen, ein Einbau von funktionellen Gruppen ist aufgrund der fehlenden Reaktion des Inertgases mit dem Polymermaterial nicht möglich [63]. Die aufgebrochenen Polymerketten rekombinieren und führen zu einem veränderten Molekülaufbau an der Oberfläche. Zudem können offene Bindungen nach dem Belüften des Reaktors mit Luftsauerstoff reagieren und diesen in funktionellen Gruppen einbauen.

Sauerstoff ist ein sehr häufig eingesetztes Reaktivgas. Im Plasma werden neben atomarem Sauerstoff auch positive und negative Sauerstoffionen, sowie -radikale gebildet. *Schönberger* konnte zeigen, dass unter Nutzung eines Doppel-Magnetron-Systems negative Sauerstoffionen mit Energien $\geq 200 \text{ eV}$ entstehen [45]. Durch diese hochenergetischen Ionen können an der Oberfläche Bindungen aufgebrochen und funktionelle Gruppen gebildet werden [63]. Diese führen unter anderem zur Veränderung des Benetzungsverhaltens durch den Umbau von $C - H$ -Bindungen zu $C = O$ - bzw. $C - OH$ -Bindungen [64]. Die leicht flüchtigen Reakti-

onsprodukte wie CO_2 und H_2O können im Vakuumprozess abgepumpt werden.

2.3 Strukturbildung auf Kunststoffoberflächen

2.3.1 Aufbau eines Polymers

Polymere sind aus Makromolekülen aufgebaute Werkstoffe [65]. Sie bestehen zumeist aus organischen Verbindungen, die sich in Form von Ketten zu amorphen oder teilkristallinen Polymeren zusammenlagern. Sind die Ketten regelmäßig angeordnet, ist ein Aufbau der Molekülketten in einer dichten bzw. dichtesten Packung möglich [66]. Es bilden sich Kristallite aus. Diese lagern sich zu Kristalllamellen zusammen bzw. wachsen durch Tempern⁵ bei der Kristallisationstemperatur⁶ zu Kristalllamellen (Abbildung 2.4) [67]. Zwischen den Lamellen befinden sich amorphe Bereiche mit ungeordneten Molekülketten, sodass ein teilkristallines Polymer entsteht. Es bildet sich eine Nahordnung aus. Eine Fernordnung liegt vor, wenn zusätzlich Sphärolithe (Überstruktur/Textur) beobachtet werden können. Dies sind ausgerichtete Kristalllamellen. Mit steigender Größe kann die optische Transparenz sinken, da ein hoher Anteil des einfallenden Lichtes gestreut wird [67]. Liegt die Größe der Kristalllamellen im Bereich der Lichtwellenlänge, tritt diffuse Streuung auf und das Polymer wirkt trüb [66].

In Abhängigkeit von der Kristallinität ändern sich die Materialeigenschaften. Dabei führt ein Anstieg der Kristallinität zur Erhöhung des E-Moduls, der Dichte, der Zugfestigkeit, der Härte und der Abriebfestigkeit [66].

⁵Tempern beschreibt das gezielte Erwärmen eines Stoffes, um diesen zu verändern.

⁶Die Kristallisationstemperatur beschreibt die Temperatur, bei der Kristallisation stattfindet. Diese Temperatur liegt zwischen dem Glasübergangsbereich und der Schmelztemperatur.

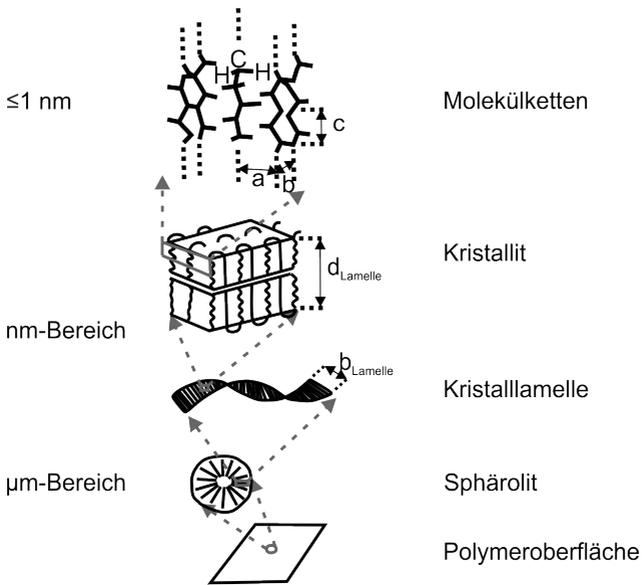


Abbildung 2.4: Aufbau teilkristalliner Polymere mit den Grundflächen des Kristall-Monoblocks (a, b, c), der Lamellendicke $d_{Lamelle}$ und -breite $b_{Lamelle}$ in Anlehnung an *Menges* [67].

2.3.2 Ethylentetrafluorethylen (ETFE)

Eigenschaften und chemischer Aufbau

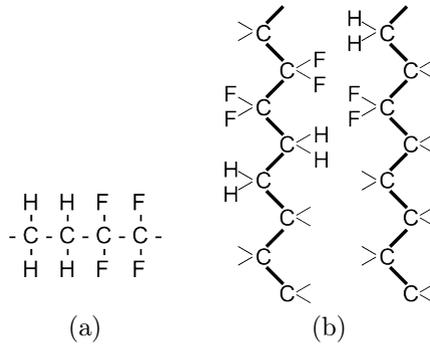


Abbildung 2.5: Darstellung (a) des chemischen Aufbaus von ETFE, bestehend aus einer C_2H_4 - Gruppe und einer C_2F_4 - Gruppe, sowie (b) der Zick-Zack-förmigen Kettenaufbau von ETFE.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Polymer Ethylentetrafluorethylen genutzt. Es handelt sich hierbei um ein Co-Polymer aus Ethylen (E) und Tetrafluorethylen (TFE). Es entsteht durch Polymerisation von Ethylen (E) und Tetrafluorethylen (TFE) [66, 68]. Es gehört zur Gruppe der Thermoplaste und ist aus planaren, Zick-Zack-förmigen Ketten mit alternierenden C_2H_4 - und C_2F_4 -Gruppen aufgebaut (Abbildung 2.5) [66, 68–75]. Zudem handelt es sich um ein teilkristallines Polymer, welches eine orthorhombische Kristallstruktur ausbildet und bei Erwärmung in eine hexagonale Phase übergeht [66, 69, 72]. Aufgrund der Teilkristallinität des ETFEs zeigt es im Vergleich zu anderen Fluorpolymeren eine hohe Kriechfestigkeit und einen hohen E-Modul [69].

Durch die geeignete Zusammensetzung aus E und TFE können verschiedene Eigenschaften, wie die Schmelztemperatur (T_S), die Glasübergangstemperatur (T_G), sowie die mechanischen Eigenschaften und das Benetzungsverhalten eingestellt werden [70, 76]. Die Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften von der Zusammensetzung des ETFEs

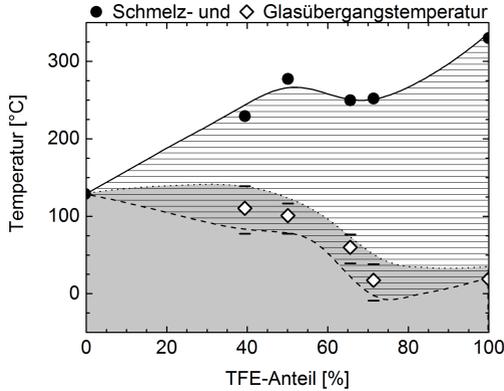


Abbildung 2.6: Darstellung der Abhängigkeit der Glasübergangs- und Schmelztemperatur von der Zusammensetzung des ETFEs nach *Phongtamrug et al.* [76]. Die experimentell bestimmten Werte für die Schmelztemperatur sind durch schwarze, kreisförmige Symbole und die Glasübergangstemperatur durch diamantförmige Symbole dargestellt. Diese werden durch obere und untere Markierungen begrenzt und spannen damit einen Bereich auf (grau schraffiert). Dieser Bereich wird als Glasübergangsbereich bezeichnet. Innerhalb des grauen Bereichs liegt das Polymer im festen Zustand vor und im weißen Bereich ist das Polymer flüssig.

2.3 Strukturbildung auf Kunststoffoberflächen

konnten *Phongtamrug et al.* ermitteln (siehe Abbildung 2.6) [76]. Die Abbildung stellt die Schmelztemperatur (schwarze, kreisförmige Symbole) und den Glasübergangsbereich (diamantförmige Symbole mit Bereichsgrenzen (Linien an den Symbolen)) in Abhängigkeit vom molekularen Anteil an TFE im Co-Polymer dar. Es ist ersichtlich, dass mit steigendem TFE-Anteil die Schmelztemperatur bis zu einem Maximum bei einem TFE-Anteil von ca. 50 % ansteigt, dann ein Plateau erreicht und erst bei einem Stoffmengenanteil von ca. 80 % TFE einen weiteren Anstieg der Schmelztemperatur zeigt. Der Glasübergangsbereich zeigt einen gegenläufigen Verlauf, d. h. mit steigendem TFE-Anteil sinkt der Glasübergangsbereich hin zu niedrigeren Temperaturen. Um spezifische Eigenschaften zu stabilisieren, wird kommerziell erhältlichem ETFE meist ein weiteres Monomer (Stabilisator) beigefügt [69, 75].

Einfluss des Reckprozesses auf die Molekülorientierung und Kristallinität von ETFE

Durch mechanische Beanspruchung kann die Orientierung der Molekülketten und Kristalllamellen beeinflusst werden. Es bilden sich Vorzugsrichtungen aus (Abbildung 2.7) [66]. Der Vorgang zur Ausrichtung der Ketten wird Recken genannt. Für ETFE wird bisher vorrangig monoaxiales Recken, d. h. Ziehen in eine Richtung angewandt [77]. Diese mechanische Belastung findet unter Wärmezufuhr bei Temperaturen zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur statt. Durch monoaxiales Recken werden die Molekülketten in Zugrichtung stärker ausgerichtet [67]. Dies hat zur Folge, dass sich die Eigenschaften in Zugrichtung (MD - engl. machine direction) und senkrecht dazu (TD - engl. transverse direction) unterscheiden.

Durch die Ausrichtung der Molekülketten ändern sich neben der Stärke der zwischenmolekularen Kräfte auch die Oberflächenmorphologie und die Volumeneigenschaften des Polymers [67]. Der Abstand benachbarter Ketten und deren „Molekül-Anhänge“ beeinflussen insbesondere die Dispersionskräfte⁷. Mit steigender Verstreckung steigen diese infolge

⁷Dispersionskräfte werden auch als London-Kräfte bezeichnet und sind schwache zwischenmolekulare Anziehungskräfte zwischen unpolaren Molekülen und Atomen.

Kapitel 2 Grundlagen

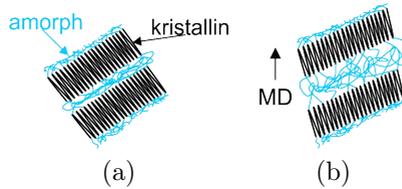


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung (a) des Ausgangszustandes eines teilkristallinen Polymers mit Kristalllamellen (schwarz) und umgebenden amorphen Bereichen (blau), sowie (b) die Ausrichtung der Lamellen und das Strecken der amorphen Bereiche in Zugrichtung (MD) durch den Reckprozess. [66].

der stärkeren Zusammenlagerung von Ketten an [67]. Dadurch werden zahlreiche Eigenschaften, wie die Schmelztemperatur und der E-Modul beeinflusst [67]. So konnten *Ono et al.* nach dem monoaxialen Verstrecken von ETFE bei 150°C und einem Ziehverhältnis von 5 : 1 (MD : TD) eine 8-fach höhere Zugfestigkeit ermitteln [77].

Mit steigender Verstreckung kommt es zu einer Ausrichtung der Kristallite bis zu einem bestimmten Reckverhältnis [77]. Bei höheren Verstreckungen kann keine weitere Änderung der Ausrichtung beobachtet werden, es kommt zur Ausbildung verlängerter Ketten. Wird unterhalb der Glasübergangstemperatur verstreckt, kommt es nicht zur Ausbildung verlängerter Ketten, sondern zum Kettenbruch und zur Mikrolochbildung [77, 78]. Durch eine mechanische Verformung des ETFEs kann, neben der Ausrichtung der Kristallite, Kristalllamellen und Molekülketten, auch die Kristallinität angepasst werden. In der vorliegenden Arbeit wird Recken gezielt eingesetzt, um die Ausrichtung der Kristalllamellen zu ändern und damit den Einfluss dieser auf die Ausbildung von Nanostrukturen zu untersuchen.

Einwirkung eines Plasmas auf ETFE

Wie in Abschnitt 2.2.3 (Seite 21) beschrieben, beeinflussen verschiedene Plasmabestandteile den Polymerverbund. Hier soll insbesondere die

2.3 Strukturbildung auf Kunststoffoberflächen

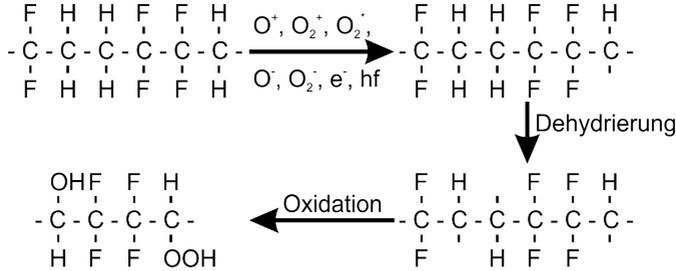


Abbildung 2.8: Darstellung der chemischen Reaktionen von ETFE mit den verschiedenen Teilchen im Sauerstoffplasma und die daraus resultierenden chemischen Veränderungen der Bindungen an der Oberfläche [60]. Die Energie der UV-Strahlung ist durch die Beziehung $h \cdot f$ mit dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Frequenz des Lichtes f angegeben.

Wechselwirkung des Polymers mit UV-Strahlung und mit Ionen bzw. Elektronen betrachtet werden.

Durch die Einwirkung von UV-Strahlung kommt es in Polymeren zur Vernetzung oder zur Kettenspaltung, die an Atmosphäre zumeist mit einer Oxidation einhergehen [67]. Grund hierfür ist eine Aktivierung der Polymermoleküle, wodurch diese anfälliger für eine Reaktion mit Sauerstoff werden. ETFE ist aufgrund der alternierenden C_2F_4 - und C_2H_4 -Gruppen sehr stabil gegenüber Oxidation [79]. Die UV-Resistenz von Fluorpolymeren ist abhängig vom Fluoranteil und der Position des Fluors im Polymergerüst. Im ETFE schützt das eingebaute Fluor, das als $C-F$ -Bindung vorliegt mit einer Bindungsenergie von 4,6 eV, die $C-C$ -Hauptvalenzen (Bindungsenergie $\approx 4,1$ eV) vor Kettenbrüchen [80]. Die hohe UV-Stabilität von ETFE und der Erhalt der mechanischen und thermischen Eigenschaften bei Plasmabehandlung konnten experimentell nachgewiesen werden [80].

Untersuchungen zur Plasmaeinwirkung auf ETFE zeigten, dass HF-Plasmen mit Wasserstoff oder Argon zur Oberflächenmodifizierung von ETFE führen. Ermittelt wurde dies anhand der Hydrophilierung des im

Kapitel 2 Grundlagen

Ausgangszustand hydrophob vorliegenden ETFEs [81]. Auch Sauerstoff tritt in Wechselwirkung mit der ETFE-Oberfläche, aber in wesentlich geringerem Maße als Wasserstoff und Argon. Grund hierfür ist die starke Wechselwirkung von Wasserstoff mit CF_2 , was zur Defluorierung führt. Die Einwirkung von Sauerstoff führt zu keiner Defluorierung, kann aber zur Dehydrierung, d. h. Abspaltung von Wasserstoffatomen, genutzt werden [60]. Während eine Defluorierung zur Hydrophilierung beiträgt, führt die Oxidation zur Hydrophobierung [81, 82]. Die Ionen und Elektronen im Sauerstoffplasma führen zur Degradation der ETFE-Oberfläche, wie in Abbildung 2.8 dargestellt. *Park et al.* zeigten, dass positiv und negativ geladene Sauerstoffionen, sowie Elektronen und auch UV-Strahlung zur Dehydrierung, d. h. Abspaltung von Wasserstoff führen. An die freien Bindungen lagern sich z. B. Hydroxidgruppen an und führen zur Oberflächenoxidation des Polymers. Die Degradation der ETFE-Oberfläche durch Ionen und Elektronen konnte auch anhand von Gewichtsverlusten und Änderungen der Oberflächenmorphologie in Wasserstoffplasmen gezeigt werden [60]. Eine selektive Änderung der E- bzw. TFE-Bereiche konnte bisher nicht beobachtet werden [82]. Neben Ionen und Elektronen sind im Plasma auch Radikale vorhanden. Untersuchungen, bei denen die Einwirkung von Ionen und Elektronen auf ETFE unterbunden wurden, ergaben, dass diese Radikale zur Oberflächenmodifikation, d. h. zur Bildung funktioneller Gruppen führen [60].

2.3.3 Nanostrukturierung von Polymeroberflächen

Durch die Wechselwirkung der Ionen des Plasmas mit der Polymeroberfläche können Teilchen aus der Substratoberfläche herausgelöst werden. Damit einhergehend wird die Rauheit erhöht und es bilden sich Nanostrukturen aus. In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Erklärung der Strukturbildung bei der Wechselwirkung von einem Plasma mit einer Polymeroberfläche diskutiert. Der Materialabtrag wird auf das Material (Polymer) selbst und den Prozess zurückgeführt.

Die Strukturbildung auf dem Polymer selbst wird durch die Kristallinität, die Vernetzungsdichte und die Inhomogenitäten als Folge des Polymerisationsprozesses, sowie die Oberflächentopografie (Rauheit) des

2.3 Strukturbildung auf Kunststoffoberflächen

Polymers bestimmt [22, 29, 35, 42, 83]. Aus der Literatur bekannte Modelle erklären die Ausbildung der Nanostrukturen dadurch, dass kristalline Bereiche bzw. Bereiche höherer Vernetzungsdichte eine geringere Ätzrate aufweisen als amorphe Bereiche. So konnten *Cross et al.* die Strukturbildung bei Polymeren wie PET erklären [42]. Dazu wurde PET in einer Sauerstoffatmosphäre geätzt. Neben dem physikalischen Abtrag - mit hohen Ätzraten für amorphe Bereiche und im Vergleich dazu geringen Ätzraten für kristalline Bereiche - konnte zusätzlich ein chemisches Ätzen der Oberfläche beobachtet werden, das zu Unterschneidungen führte. Den Zusammenhang zwischen dem Polymeraufbau und der Entstehung von Nanostrukturen auf der Oberfläche von Polymeren konnten *Coen et al.* auch für PTFE bestätigen [29]. Auf amorphe Polymere, wie PMMA konnte diese Erklärung nicht übertragen werden. Die Gruppe um *Coen* führten die Strukturbildung auf die, während der Wechselwirkung zwischen Plasma und Polymeroberfläche stattfindende, Vernetzung zurück, die in unterschiedlichen Ätzraten resultiert. Der Vergleich zwischen der Strukturbildung auf ungerecktem und gerecktem (d. h. orientiertem) teilkristallinen PP zeigte keine Unterschiede in der sich ausbildenden Oberflächentopografie, während *Beake et al.* diesen Zusammenhang für das Plasmaätzen von PET herstellen konnten [83]. *Dwight* wies nach, dass die Strukturbildung bei teilkristallinen Polymeren auf die Kristallinität zurückgeführt werden kann [22]. Hierzu wurden teilkristallines PA und PE unterschiedlicher Kristallinität mit Argon-Ionen beschossen. Es zeigte sich, dass die Kristallinität in direktem Zusammenhang mit der Größe und Anzahl der sich ausbildenden kegelförmigen Strukturen steht. Für amorphe Polymere führte *Dwight* die Strukturbildung auf Oberflächendefekte (z. B. verursacht durch unterschiedliche Vernetzungsdichten) zurück [22]. Zudem wurde der Auftreffwinkel des Ionenstrahls auf die Probenoberfläche als Mechanismus, der zur Strukturbildung beiträgt, beschrieben. Damit kann die Strukturbildung auf amorphen Kunststoffen durch den Prozesseinfluss erklärt werden. Weitere Parameter, die den Prozess als Einflussgröße auf die Strukturbildung kennzeichnen, sind neben dem Auftreffwinkel der Ionen auch die Ionenenergie, die Ionenquelle (DC, MF, HF), Maskierungseffekte im Reaktor und die Art der Ionen [4, 22, 23, 36, 63]. Insbesondere der Einsatz von Reaktivgasen, wie Sauerstoff, führt neben

Kapitel 2 Grundlagen

dem physikalischen Ätzen auch zu einem isotropen, chemischen Ätzen [42].

Die Maskierung der Polymeroberfläche durch Anlagerung von Reaktorwandmaterialien führten *Vourdas et al.* als mögliche Erklärung der Strukturbildung auf Polymeren an [35]. *Bradley et al.* untersuchten den Einfluss der Re-Deposition von geätzttem Polymermaterial [84]. Sie zeigten, dass ab einer bestimmten Größe der Strukturen nichtlineare Effekte, wie die Re-Deposition berücksichtigt werden müssen, um die Strukturbildung und -form zu beschreiben. *Tsougeni et al.* ermittelten für ein amorphes PMMA und teilkristallines PEEK einen Anstieg der Strukturtiefe mit steigender Plasmabehandlungsdauer und zeigten damit den Zusammenhang zwischen Ionenenergie und Strukturbildung [36]. *Schönberger* untersuchte diesen Zusammenhang für PET-Folie [4]. Neben der Ionenenergie spielt auch der Auftreffwinkel eine zentrale Rolle bei der Strukturbildung [4]. Der Auftreffwinkel wird von der Ionenquelle, der Flugbahn der Ionen und der Oberflächenrauheit bestimmt [23]. Der selektive Abtrag der Oberfläche findet somit infolge einer Kombination aus Ionenenergieverteilung (Prozess) und Oberflächentopografie (Material) statt.

Die vorgestellten Literaturstellen zeigen vielfältige Erklärungsmöglichkeiten zur Strukturbildung auf Polymeren und verdeutlichen, dass eine einseitige Betrachtung des Materials oder des Prozesses als Einflussgrößen auf die Strukturbildung nicht ausreichend sind. Deshalb besteht das Ziel in der vorliegenden Arbeit darin, beide Aspekte - „Material“ und „Prozess“ - als Einflussgrößen auf die Strukturbildung auf E/TFE im Detail zu untersuchen.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau und Charakterisierung

3.1 Schichterzeugung und Polymerstrukturierung

3.1.1 Magnetron und Doppel-Magnetron

Ein Magnetron ist aus mindestens zwei Elektroden (Kathode und Anode) und einem Permanentmagneten aufgebaut (Abbildung 3.1). Das für die Plasmaerzeugung angelegte elektrische Feld E_{el} wird durch ein Magnetfeld B überlagert, wodurch die nahe der Kathode befindlichen Elektronen, entsprechend $E_{el} \times B$, auf Zykloidenbahnen gezwungen werden. Die Wegstrecke der Elektronen und damit einhergehend die Verweildauer der Elektronen in Kathodennähe wird dadurch erhöht. Die Wahrscheinlichkeit für Stöße mit Neutralteilchen steigt und der Ionisationsgrad nimmt im Bereich der Zykloidenbahnen zu. Bei der Kathodenzerstäubung mit Argon-Ionen wird das Target in diesen Bereichen stärker zerstäubt, wodurch sich die für Planarmagnetrons typischen Erosionsgräben ausbilden.

Die Einzelmagnetrons wurden zur Vorbehandlung des Polymers, d. h. zur Abscheidung einer oxidischen Initialschicht mit wenigen Nanometern Dicke genutzt. Nach der Plasmastrukturierung erfolgte die Abscheidung einer dünnen Oxidschicht zur Stabilisierung der Nanostrukturen gegen Witterungseinflüsse (Abschnitt 5.1.3, Seite 125) und Optimierung der optischen Eigenschaften der nanostrukturierten Polymerfolie (Ab-

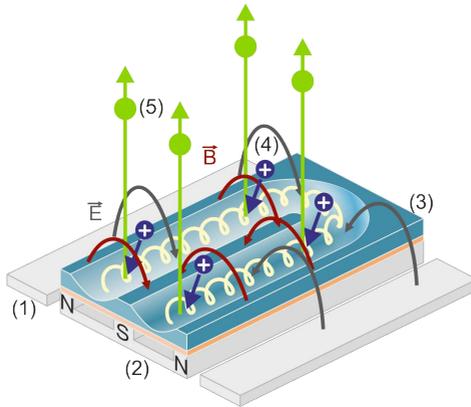


Abbildung 3.1: Aufbau und Funktionsweise eines Magnetrons mit (1) Anode, (2) Magnet, (3) Kathode (Target), (4) positiv geladenen Ionen und (5) ausgelösten Targetatomen (nach [85]).

schnitt 5.1.2, Seite 123). Als Targetmaterial wurde Silizium eingesetzt und durch Zugabe von Sauerstoff im reaktiven Prozess Siliziumdioxid abgeschieden.

Für die Untersuchung des Einflusses des Plasmaätzprozesses auf die Ausbildung von Nanostrukturen wurde das Doppel-Magnetron-System bipolar gepulst betrieben, d. h. die beiden Magnetrons werden abwechselnd als Kathode und Anode geschaltet. Dies ist für den Betrieb in einer reinen Sauerstoffatmosphäre erforderlich. Ohne den zyklischen Wechsel der Polaritäten zwischen den Magnetrons würden die Targetoberflächen zunehmend mit einer nichtleitenden Oxidschicht bedeckt werden und der Effekt der verschwindenden Anode eintreten. Dieser führt zu örtlich begrenzten Aufladungen und Bogenentladungen. Damit verbunden entsteht ein hoher lokaler Stromfluss, wodurch die Targetoberfläche punktuell aufschmilzt und beschädigt wird. Durch den zyklischen Wechsel der Polarität zwischen beiden Magnetrons wird in jedem Zyklus eine Anode bereitgestellt und die Aufladungen werden neutralisiert. Dennoch ist die Oberflächenbelegung ausreichend hoch, sodass die Sputterrate

3.1 Schichterzeugung und Polymerstrukturierung

und damit die Abscheiderate auf dem Substrat drastisch sinkt. Für das Plasmaätzen wirkt sich die sehr geringe Abscheiderate vorteilhaft auf den Prozess aus, da eine Abscheidung anorganischer, oxidischer Materialien zur Passivierung und zum Schutz des Polymers vor dem Ätzangriff führen könnte. Die Abscheiderate ist zudem vom Targetmaterial abhängig. Aufgrund der sehr geringen Abscheiderate im oxidischen Prozess werden Aluminiumtargets für die Plasmastrukturierung eingesetzt. Alternativ kommen auch z. B. Magnesium und Silizium in Frage [4].

Das DMS wurde durch die Gleichspannungsversorgung Pinnacle (Advanced Energy) und den nachgeschalteten Strompulsler UBS-C2 (Eigenentwicklung des Fraunhofer FEP) betrieben. In dem bipolar gepulsten Prozess werden hierfür Pulsfrequenzen von 50 kHz und ein Taktverhältnis von t_{ON} zu t_{OFF} von 9 zu 1 genutzt. Der Prozess wurde leistungsgeregelt betrieben.

3.1.2 Ätzen

Die im Rahmen der Arbeit genutzte Plasmaquelle, das Doppel-Magnetron-System, wurde bereits durch *Schönberger* elektrisch charakterisiert [4]. Die Quelle wurde in einer Sauerstoffatmosphäre genutzt. In einem reinen Sauerstoffplasma sind zahlreiche Spezies des Sauerstoffs vorhanden. Diese bilden sich infolge der Stoßprozesse innerhalb des Volumenplasmas aus. So entstehen aus molekular eingelassenem Sauerstoff positiv und negativ geladene Sauerstoffionen, die einfach oder mehrfach geladen sein können. *Schönberger et al.* zeigten durch die Untersuchung der Energieverteilung der Ionen im Plasma, dass die positiv geladenen Sauerstoffionen Energien bis 120 eV aufweisen [45]. Negativ geladene Sauerstoffionen, die im Kathodenfall (d. h. über der Kathodenrandschicht) entstehen, erreichen Energien von ca. 200 eV bis 300 eV [4]. Sie werden im Kathodenfall vom Target weg beschleunigt und wirken auf das Substrat ein. Diese Einwirkung führt zu einem Ätzangriff, der die Ausbildung stochastisch verteilter Nanostrukturen nach sich zieht.

3.2 Nanostrukturierung in einer Rolle-zu-Rolle-Anlage

Für die Untersuchung der prozessspezifischen Einflussgrößen auf die Nanostrukturierung von ETFE-Folien wurde die Rolle-zu-Rolle-Laboranlage *labFlex[®] 200* genutzt (Abbildung 3.2). Die Anlage wurde von der Firma FHR Anlagenbau gefertigt und verfügt über drei Prozessstationen, wobei ein Doppel-Magnetron-System (siehe Abschnitt 3.1.1, Seite 33) und zwei Einzelmagnetrons zur Verfügung stehen. Die Erzeugung des Hochvakuums erfolgt zweistufig durch einen Vorpumpenstand, bestehend aus einer Roots-pumpe („RUVAC WAU 1001“) und einer Drehschieberpumpe („SOGEVAC SV 300“), sowie Turbomolekularpumpen der Typen „TURBOVAC 1000“ und „TURBOVAC 1100“ der Firma Leybold GmbH. Die Prozessstationen mit Einzelmagnetrons und die Wickelkammer verfügen über je eine und die DMS-Station über zwei Turbomolekularpumpen. Mit diesem Pumpsystem werden Basisdrücke von ca. 10^{-3} Pa erzielt. Die Prozesskammern sind durch Bleche voneinander getrennt, um unabhängige Abscheideprozesse in den jeweiligen Stationen zu gewährleisten. Die Ermittlung des Restgasdruckes erfolgt mittels Wärmeleitfähigkeits- bzw. Kaltkathodenionisations-Messröhren. Für die Messung der Prozessdrücke werden gasartunabhängige, kapazitive Messröhren eingesetzt.

Die eingesetzten Targets haben Abmaße von 349,6 mm × 121 mm. Die Targetflächen der Einzelmagnetrons sind mit einem Abstand von 65 mm parallel zur Prozesswalze angeordnet. Diese Parameter können in der DMS-Station eingestellt werden. Für die Nanostrukturierung wurden die Magnetrons um 15° (parallel) zur Prozesswalze gekippt und ein Abstand von 100 mm eingestellt. Es wurden Aluminiumtargets verwendet. Für die Untersuchung des Einflusses einer Initialschicht bzw. Überbeschichtung wurden die Einzelmagnetrons mit Siliziumtargets zur Abscheidung von Siliziumdioxid genutzt (siehe Abschnitt 5.1.2, Seite 123). Die Gaszufuhr mit Sauerstoff erfolgt bei den Einzelmagnetrons durch einen Gaseinlass unterhalb der Magnetrons, während im DMS der Gaseinlass mittig zwischen den beiden Magnetrons angeordnet ist. Für die Steuerung des Gasflusses wurden Massenflussregler (MFC) der Firma MKS genutzt.

3.2 Nanostrukturierung in einer Rolle-zu-Rolle-Anlage

Die maximal 220 mm breite Folie wird vom Abwickel zum Aufwickel über die Prozesswalze geführt und passiert dabei alle drei Beschichtungskammern. Die Folie ist dabei in direktem Kontakt mit der Walze, um eine optimale Temperierung der Folienrückseite zu erzielen. Die Prozesswalzentemperatur liegt bei ca. 20 °C. Zwischen beiden Wicklern wird die Folie gespannt. Der dafür notwendige Bandzug ist abhängig vom Substratmaterial, der Folienbreite und der Foliendicke. Im Fall der eingesetzten 50 µm dicken und 220 mm breiten ETFE-Folie wurde ein Bandzug von 45 N gewählt, um die Zugbelastung infolge des geringen E-Moduls gering zu halten und dennoch einen Kontakt zwischen Folie und Prozesswalze herzustellen. Der Bandtransport ist in beide Richtungen möglich und wurde für die vorgestellten Untersuchungen von rechts nach links festgelegt, um inline optische Messungen durchzuführen. Mit

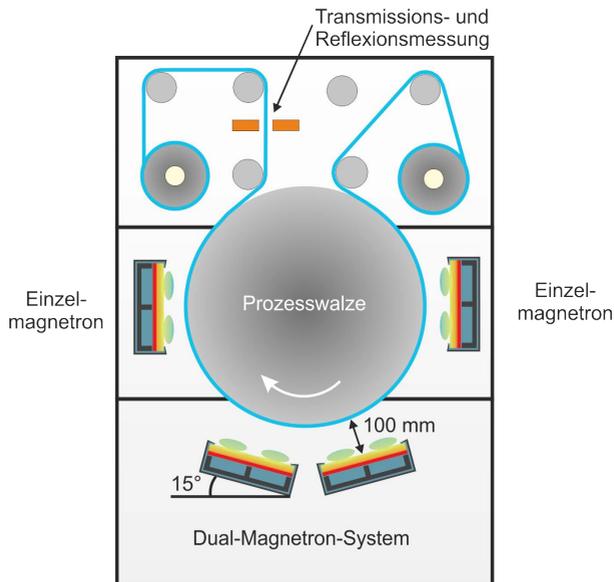


Abbildung 3.2: Schema der genutzten Rolle-zu-Rolle Laboranlage *labFlex*[®] 200 [86].

Kapitel 3 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung

dem optischen Messsystem ist ein wellenlängenabhängiges Erfassen der Transmission nach dem Prozess möglich. Damit können unter anderem Schichtdicken und Transmissionserhöhungen bestimmt werden, um ein sofortiges Nachregeln der Prozessparameter und damit eine Optimierung des Prozesses zu ermöglichen.

3.3 Experimentelle Durchführung

3.3.1 Verwendetes Substrat Ethylentetrafluorethylen

Das in der vorliegenden Arbeit genutzte Substratmaterial ETFE wurde von der Firma NOWOFOL[®] Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG bezogen. Es handelt sich um die ETFE-Folie NOWOFLON ET6235-Z mit einer Dicke von 50 μm . Das Material liegt als ungerectete Folie im Rollenformat vor. Ein Auszug aus dem Produktdatenblatt ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Datenblatt-Auszug der ETFE-Folie NOWOFLON ET6235-Z von NOWOFOL[®] Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG [8].

Merkmal	Prüfmethode	Wert
Elastizitätsmodul	DIN EN ISO 527-1 (MD/TD)	1000 MPa
Lichtdurchlässigkeit	DIN EN 410	> 90 %
Schmelztemperatur	ASTM D 4591	270 \pm 10 °C

3.3.2 Parametervariation im Plasmaprozess

In einem Rolle-zu-Rolle-Prozess stehen eine Vielzahl an Prozessparametern und Einstellungen zur Verfügung, um den Prozess selbst und damit die Einwirkung des Plasmas auf die Substratoberfläche zu untersuchen. Die in Tabelle 3.2 aufgeführten Plasmaparameter Prozessdruck p , Bandgeschwindigkeit v_{Band} und eingebrachte Plasmaleistung P wurden variiert. Ein Verringern der Bandgeschwindigkeit führt zu einer höheren Behandlungsdauer. Damit einhergehend wird eine stärkere Ätzwirkung

3.3 Experimentelle Durchführung

erwartet. Die Plasmaleistungsdichte Φ ergibt sich nach Gleichung 3.1 und stellt die Plasmaleistung bezogen auf die Targetfläche dar:

$$\Phi = \frac{P}{A_{Target} \cdot z_{Target}} \quad (3.1)$$

mit der Targetfläche A_{Target} und der Anzahl an Targets z_{Target} .

Eine definierte Anpassung des Druckes erfolgte durch die Variation der Menge an eingelassenem Sauerstoff. Mit sinkendem Druck ist ein Anstieg der mittleren freien Weglänge der Ionen zu erwarten, d. h. weniger, aber höherenergetische Ionen stehen für den Ätzprozess zur Verfügung. Diesen Zusammenhang zeigten *Schönberger et al.* für den Druckbereich von 0,05 Pa bis 0,2 Pa [3]. Insbesondere für Drücke geringer als 0,1 Pa wurde ein signifikanter Anstieg der Transmission festgestellt. Für größere Drücke änderte sich die Transmission nicht signifikant. Da in der vorliegenden Arbeit stets bei Drücken $> 0,2$ Pa gearbeitet wurde, konnte keine Druckabhängigkeit von der Transmission beobachtet werden.

Tabelle 3.2: Übersicht der Prozessparameter für die Untersuchung des Einflusses auf die Ausbildung von Nanostrukturen auf ETFE.

Prozessparameter	Untersuchungsbereich
Plasmaleistungsdichte Φ [W/cm ²]	0,59...5,91
Bandgeschwindigkeit v_{Band} [m/min]	0,1...2
Sauerstoffmenge [sccm] ⁸	100...500
Prozessdruck p [Pa]	0,2...0,6

3.3.3 Variation des Reckverhältnisses

Zur Untersuchung des Einflusses des Polymermaterials auf die Struktur- bildung wurde eine 300 μm dicke ET6235-Z-Folie verstreckt. Dadurch sollten die Oberflächenmorphologie und die Kristallinität des ETFE

⁸Die Einheit sccm ist die Abkürzung für Standardkubikzentimeter pro Minute und beschreibt eine definiert strömende Gasmenge pro Zeiteinheit.

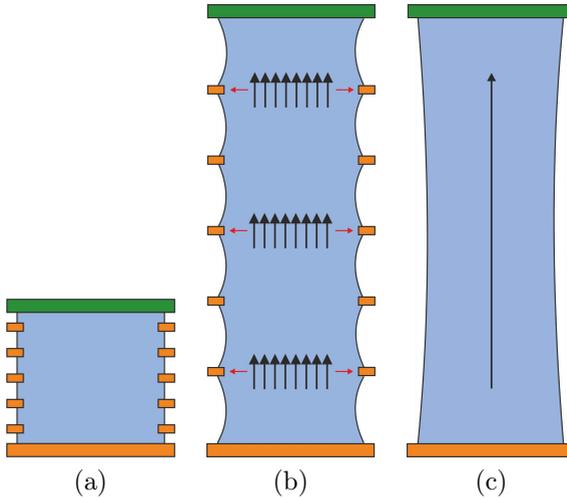


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des monoaxialen Reckprozesses im Labormaßstab. (a) zeigt den Ausgangszustand der Einspannvorrichtung mit den seitlichen Halterungen (orange), der Substratfolie (blau) und dem beweglichen Teil der Einspannvorrichtung in Zugrichtung (grün). Durch die seitliche Halterung bleibt die Ausgangsbreite der Folie in (b) erhalten. An diesen Positionen wirken Zugkräfte senkrecht zur Zugrichtung (rote Pfeile) und die Folie wird teilweise biaxial gereckt. In (c) wird eine 3 : 1 ideal monoaxial gereckte Folie nach dem Reckvorgang gezeigt. Der Pfeil gibt die Zugrichtung an.

durch die Ausrichtung der Molekülketten beeinflusst und eingestellt werden. Der Reckprozess wurde durch die Firma Brückner Maschinenbau GmbH durchgeführt. Dafür wurden Folien im Format $90\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ bei 140°C monoaxial verstreckt. Der Reckprozess ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Die Folie wurde in einer Einspannvorrichtung an beiden Enden über die gesamte Probenbreite und seitlich durch je fünf Klammern fixiert (Abbildung 3.3a). Der bewegliche Teil der Ein-

spannung wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit in Zugrichtung bewegt. Durch die mitgeführten seitlichen Halterungen entstand das in Abbildung 3.3b dargestellte Probenprofil. Zusätzlich zum Recken in Zugrichtung (schwarze Pfeile) wurden auch Bereiche nahe der seitlichen Halterungen gereckt (rote Pfeile). Dadurch entstanden zwischen den Halterungen monoaxial gereckte Bereiche, aus denen im weiteren Verlauf die Probenentnahme erfolgte und biaxial gereckte Bereiche nahe der seitlichen Halterungen. Ein ideal monoaxiales Recken der Folie, wie es in Abbildung 3.3c dargestellt ist, konnte nicht erzielt werden.

Es wurden Proben mit Reckverhältnissen 3 : 1 und 4,5 : 1, sowie 6 : 1 (MD : TD) hergestellt. Für die Nanostrukturierung wurden gleiche Prozessparameter genutzt, d. h. eine Plasmaleistungsdichte von $3,55 \text{ W/cm}^2$, 200 sccm Sauerstoff und eine Bandgeschwindigkeit von $0,95 \text{ m/min}$.

3.4 Optische Charakterisierung

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften nanostrukturierter ETFE-Folien wurden die spektrale Transmission und Reflexion gemessen. Es wurden die jeweiligen gerichteten und gestreuten Anteile des Lichtes, sowie deren Summe unterschieden:

- Die *gerichtete* Reflexion umfasst den Anteil des Lichtes, der entsprechend der geometrischen Optik und dem Reflexionsgesetz (Einfallswinkel = Austrittswinkel) an der Folienoberfläche reflektiert wird. Gleiches gilt für die *gerichtete* Transmission.
- Der *gestreute* Anteil umfasst den Teil des Lichtes, der beim Durchdringen der Folie bzw. bei Reflexion an der Probenoberfläche in einem vom Eintrittswinkel verschiedenen Winkel diffus abgestrahlt wird. Als Grundlage für die Abstrahlcharakteristik wird die Betrachtung des Lambert-Strahlers herangezogen.
- Die *Gesamt*transmission/-reflexion beschreibt den gesamten Anteil des Lichtes, der an der Oberfläche reflektiert bzw. transmittiert wird.

3.4.1 Spektralphotometer

Für die Ermittlung der optischen Eigenschaften wurde das Spektralphotometer „Lambda 900“ der Firma PerkinElmer genutzt. Es verfügt über eine Deuterium- und eine Halogenlampe, sowie einen Photomultiplier und einen Bleisulfid-Detektor, wodurch die Transmission und Reflexion von Proben in einem Wellenlängenbereich von 250 nm bis 2500 nm ermittelt werden können. Für die durchgeführten Messungen wurde mit einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 2$ nm gearbeitet. Das Messprinzip basiert auf dem Zweistrahlverfahren, d. h. der Messstrahl wird immer in Bezug auf einen Referenzstrahl gemessen. Durch eine Integrationskugel mit einem Durchmesser von 150 mm wird die *Gesamt*transmission $T(\lambda)$ und -reflexion $R(\lambda)$ ermittelt. Die Messunsicherheit des Gerätes liegt bei $\pm 0,2\%$ absolut.

Für die Messung der *gerichteten* Transmission kam das Spektralphotometer „Lambda 950“ der Firma PerkinElmer zum Einsatz. Hier wurde ebenfalls in einem Messbereich von 250 nm – 2500 nm mit einer Schritt-

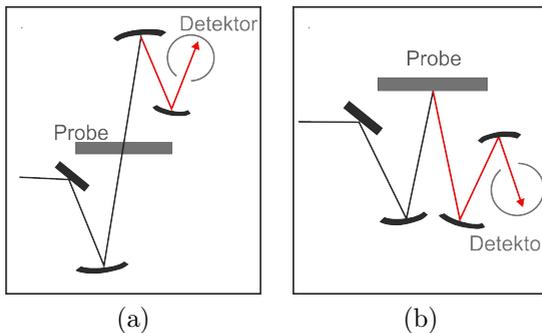


Abbildung 3.4: Darstellung der Strahlengänge im VN-Einsatz in Anlehnung an [87]. Für die (a) Transmissionsmessung wird der Strahlengang durch ein V beschrieben und für die (b) Reflexionsmessung durch ein N. Durch den VN-Einsatz ist eine Messung der gleichen Probenposition in Transmission und Reflexion möglich.

weite von 2 nm gearbeitet. Dieses Gerät verfügt an Stelle einer Integrationskugel über einen VN-Einsatz, wodurch eine Absolutmessung der *gerichteten* Transmission und Reflexion an der gleichen Messposition und mit gleichen optischen Wegverhältnissen und Winkeln möglich ist. Der Strahlengang und Aufbau des VN-Einsatzes ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

3.4.2 Transmissionsgrad

Um zu bewerten, ob eine nanostrukturierte ETFE-Folie als optisches Element in Außenanwendungen eingesetzt werden kann, wird der solare Transmissionsgrad T_{Sonne} in Anlehnung an DIN EN 410, entsprechend Gleichung 3.2, berechnet [88]:

$$T_{Sonne} = \frac{\sum_{\lambda=250 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} T(\lambda) \cdot E_{\lambda} \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=250 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} E_{\lambda} \cdot \Delta\lambda} \quad (3.2)$$

mit der spektralen Leistungsdichte der Sonne E_{λ} für AM1,5g⁹, dem Transmissionsspektrum $T(\lambda)$ und der Schrittweite $\Delta\lambda$ [90]. Die Transmissionsänderung des strukturierten ETFE ΔT_{Sonne} ergibt sich nach Gleichung 3.3 aus der Differenz des Transmissionsgrades des nanostrukturierten ETFEs $T_{Sonne_{nano}}$ und dem Transmissionsgrad des unbehandelten ETFE-Substrates $T_{Sonne_{ETFE}}$.

$$\Delta T_{Sonne} = T_{Sonne_{nano}} - T_{Sonne_{ETFE}} \quad (3.3)$$

Eine Transmissionserhöhung wird durch ein positives Vorzeichen verdeutlicht, während ein negatives Vorzeichen eine Transmissionsverringerng beschreibt.

⁹Die Luftmasse (engl. Air Mass - AM) beschreibt die relative Weglänge der Sonnenstrahlung durch die Atmosphäre. AM 1,5g beschreibt die spektrale Strahlungsleistungsdichte, die unter einem Winkel von 48,2° auf ein Solarmodul, welches einen Anstellwinkel von 37° hat, auftrifft [89].

3.4.3 Ermittlung des effektiven Brechungsindex

Der Brechungsindexgradient wird durch die Nanostrukturen hervorgerufen und für die Modellierung durch ein Gradientenmodell beschrieben. Die einzelnen, homogenen Schichten werden, wie in Abschnitt 2.1 auf Seite 13 beschrieben, mit der Methode der Effektiven Medienannäherung modelliert. Dafür wurde die Optiksoftware „Film Wizard“ genutzt. Für die Simulation sind die in Tabelle 3.3 aufgeführten Parameter notwendig. Erste Simulationen wurden mit den beiden Effektiven Medientheorien - Bruggeman und Maxwell-Garnett - durchgeführt. Für die Modellierung der nanostrukturierten ETFE-Oberflächen konnten keine Unterschiede zwischen den beiden Theorien ermittelt werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Maxwell-Garnett-Theorie eingesetzt, da diese Theorie für kleine Füllfaktoren geeignet ist. Das Matrixmaterial ist ETFE und die eingelagerten Partikel bestehen aus Luft. Der effektive Brechungsindex jeder Schicht ergibt sich damit für die modellhafte Betrachtung sphärischer Partikel aus der Gleichung 2.6 auf Seite 17 zu Gleichung 3.4.

$$n_{eff} = \sqrt{n_{ETFE}^2 \frac{2f_{Luft}(n_{Luft}^2 - n_{ETFE}^2) + n_{Luft}^2 + 2n_{ETFE}^2}{2n_{ETFE}^2 + n_{Luft}^2 + f_{Luft}(n_{ETFE}^2 - n_{Luft}^2)}} \quad (3.4)$$

Für die Simulation wurden die mit dem Spektralphotometer „Lambda950“ gemessenen Spektren in die Optiksoftware eingelesen. Die tiefenaufgelöste Betrachtung der Strukturen erfolgte durch eine Zerlegung der Strukturen in je zehn gleich dicke Schichten. Jede dieser Schichten besteht aus einem Gemisch aus ETFE und Luft, sodass sich zu jeder Schicht ein Brechungsindex n_{eff} und ein Volumenanteil f_{Luft} entsprechend Gleichung 3.4 bestimmen lassen. Der Volumenanteil an ETFE im Materialgemisch f_{ETFE} berechnet sich aus Gleichung 3.5 und wird nachfolgend als Füllfaktor F_{Optik} bezeichnet.

$$f_{ETFE} = 1 - f_{Luft} = F_{Optik} \quad (3.5)$$

Der arithmetische Mittelwert aus den ermittelten, effektiven Brechungsindizes aller zehn Schichten ergibt den mittleren effektiven Brechungsindex \bar{n}_{eff} . Die Messunsicherheit des mittleren effektiven Bre-

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Parameter, die für die Modellierung der optischen Eigenschaften in Abschnitt 4.2.2 (Seite 77) genutzt wurden.

Parameterbeschreibung	gewählter Wert
Wellenlängenbereich [nm]	450 – 750
Anzahl Schichten	10
Anzahl Materialien	2
Effektive Medientheorie	Maxwell-Garnett

chungsindex beträgt $\Delta n = \pm 0,01$. Der mittlere effektive Füllfaktor \overline{F}_{Optik} beschreibt den über alle zehn Schichten gemittelten ETFE-Anteil am Gesamtvolumen der zehn Schichten. Zudem wird die Simulation genutzt, um die Strukturtiefe h_{Optik} , als Summe aus den Schichtdicken aller 10 Schichten, zu bestimmen und den graduellen Brechungsindexverlauf, d. h. die Strukturform zu ermitteln.

3.4.4 Spektrale Ellipsometrie

Zur Bestimmung des Brechungsindex n der ETFE-Folie wurden Ellipsometriemessungen an dem Gerät „SE850“ der Firma SENTECH durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird die Probenoberfläche unter verschiedenen Winkeln mit einer Xenon-Hochdrucklampe bestrahlt und die Änderung des Polarisationszustandes des reflektierten Lichts durch Messung der ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ erfasst. Die wellenlängenabhängigen, ellipsometrischen Parameter wurden für den Bereich von 350 nm bis 830 nm gemessen. Die Bestimmung der Brechungsindizes erfolgte durch Annäherung der gemessenen Kurven an das Modell eines Lorentz-Oszillators. Die Brechungsindizes wurden für ETFE in Zugrichtung (MD) und senkrecht zur Zugrichtung (TD) ermittelt.

3.5 Analyse der mechanischen Eigenschaften

In Abschnitt 2.3.2 (Seite 27) wurde beschrieben, dass durch einen Reckprozess die mechanischen Eigenschaften verändert werden können. Dies soll, durch die Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul), für die in Abschnitt 3.3.3 (Seite 39) aufgeführten Reckverhältnisse bestätigt werden. Der E-Modul ist eine mechanische Kenngröße, die z. B. im Zugversuch bestimmt werden kann [91]. Dieser Versuch umfasst die Ermittlung der Spannungs-Dehnungs-Kurve. In Anlehnung an die DIN EN ISO 527-1 wird aus dem linearen Anstieg im Bereich von 0,3% – 1,5% Dehnung der E-Modul bestimmt [91]. Dafür wurde ein Probenstreifen mit der Breite $b = 30$ mm über eine Länge $l_0 = 100$ mm eingespannt und einseitig gezogen. Eine Kraftmessdose des Typs „SML“ der Firma Interface Force erfasst die notwendige Zugkraft F_Z , die nötig ist, um eine Längenänderung Δl zu erzielen. Nach dem Hookeschen Gesetz ergibt sich der Elastizitätsmodul E durch:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.6)$$

$$\text{mit der Spannung } \sigma = \frac{F_Z}{A_Q} \quad (3.7)$$

$$\text{und der Dehnung } \epsilon_m = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.8)$$

Die Querschnittsfläche A_Q ergibt sich aus der Probenbreite b , die durch die Präparation der Proben gegeben ist und der Probendicke $d_{Substrat}$. Die Dicke wurde mit einer Mikrometerschraube an fünf Positionen der Probe gemessen und der arithmetische Mittelwert berechnet. Aus einem Stichprobenumfang von $N = 32$ konnten der Mittelwert des E-Modul \bar{E} und die Standardabweichung $\sigma_{\bar{E}}$ nach den Gleichungen 3.9 und 3.10 ermittelt werden:

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \cdot \sum E_i \quad (3.9)$$

$$\sigma_{\bar{E}} = \sqrt{\frac{1}{(N-1)} \sum (E_i - \bar{E})^2} \quad (3.10)$$

Aus den Untersuchungen ergab sich eine Messunsicherheit¹⁰ von $\pm 2,3\%$. Die für die Berechnung notwendigen Einzelwerte E_i sind in Anhang A aufgeführt.

3.6 Analyse der chemischen Zusammensetzung

3.6.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. X-ray fluorescence - XRF) wurde die Anlagerung von Aluminium während des Strukturierungsprozesses untersucht. Dafür wurde das Gerät „SPECTRO XEPOS III“ genutzt. Bei dieser Methode werden kernnahe Elektronen durch die Anregung mit Röntgenstrahlung aus der Atomhülle herausgelöst. Elektronen aus höheren Energieniveaus nehmen die Plätze niedrigerer Energie unter Abgabe von elektromagnetischer Strahlung (Fluoreszenzstrahlung) ein. Die Energie ist elementspezifisch und beträgt für Aluminium 1,48 keV. Zur Ermittlung der Menge an Aluminium bzw. Aluminiumoxid sind Kalibrierungen erforderlich, um aus dem Messsignal auf die Massenbelegung zu schließen. Das Vorgehen zur Kalibrierung wird im Anhang B erläutert.

3.6.2 Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (IR-ATR)

Die Änderungen der Polymerstruktur nach der Plasmabehandlung bzw. dem Reckvorgang wurde mit Infrarotspektroskopie untersucht. Die elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen im Bereich von nahem

¹⁰Die Messunsicherheit entspricht der Standardabweichung, da systematische Fehler gegenüber den zufälligen Fehlern vernachlässigt werden können.

Kapitel 3 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung

Infrarot ($\lambda = 1 \mu\text{m}$) bis in den fernen Infrarotbereich ($\lambda \geq 50 \mu\text{m}$) tritt in Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Material. Die Moleküle werden durch Absorption der IR-Strahlung zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Die dafür notwendige Energie ist charakteristisch und materialspezifisch für funktionelle Gruppen, sowie unter anderem von der Masse der beteiligten Atome, den Bindungskräften und den Bindungswinkeln zwischen den Atomen abhängig. Durch die gemessenen Absorptionsbanden und deren Intensitäten kann auf den Molekülaufbau des zu untersuchenden Materials geschlossen werden. Zur Absorption kommt es, wenn das Material infrarot-aktiv ist und die auftreffende Strahlungsfrequenz der Eigenfrequenz des Materials entspricht. Infrarot-Aktivität liegt dann vor, wenn bei der Schwingungsanregung ein Dipolmoment induziert wird und sich vom Grundzustand unterscheidet. Abhängig vom Molekülaufbau können verschiedene Schwingungen auftreten. Dies ist unter anderem von der Komplexität des Moleküls und der Symmetrie abhängig. So sind symmetrische Moleküle, wie O_2 und N_2 nicht IR-aktiv. Die Grundschnwingungen unterteilen sich in symmetrische und asymmetrische Valenz-, Deformations- und Torsionsschwingungen.

Für die Untersuchung des ETFEs vor und nach der Nanostrukturierung bzw. im gereckten Zustand wurde das FT-IR-Spektrometer (FT - Fourier-Transformation) „Spectrum 2000“ der Firma PerkinElmer genutzt. Das Messprinzip basiert auf einem Michelson-Interferometer. Alle Wellenlängen werden gleichzeitig gemessen und aus dem entstehenden Interferogramm das Spektrum mittels Fourier-Transformation berechnet. Die Messung erfolgte in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$ bis $\lambda = 16,6 \mu\text{m}$ bei konstanter Luftfeuchte und Temperatur. In der Infrarotspektroskopie hat sich die Angabe in Wellenzahlen durchgesetzt. Die Wellenzahl ist proportional zum Reziprokwert der Wellenlänge, sodass sich der untersuchte Bereich von $\tilde{\nu} = 600 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Es erfolgte die Aufnahme von je 10 Spektren, aus denen der Mittelwert berechnet wird. Für die Messung wurde eine ATR-Messzelle (abgeschwächte Totalreflexion - engl. attenuated total reflection) genutzt. Mit dieser wird die Strahlung vor dem Auftreffen auf die Probe durch einen Germanium-Kristall geführt. Es tritt Totalreflexion an der Grenzfläche zur Probe auf und die Eindringtiefe in das Material sinkt auf ca. $1 \mu\text{m}$. Dadurch können Polymere oberflächennah untersucht werden.

3.6 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Die gemessene Intensität I_1 wird ins Verhältnis zur Intensität ohne Probe I_0 gesetzt und ergibt das Reflexionsspektrum. Für Vergleiche mit der Literatur ist zumeist die Bestimmung des Extinktionsspektrums erforderlich. Entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz, welches die Schwächung der Strahlungsintensität in einem absorbierenden Medium beschreibt, ergibt sich die Extinktion E_x zu Gleichung 3.11:

$$E_x = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d = -\log \frac{I_1}{I_0} \quad (3.11)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten ϵ_λ , der Stoffmengenkonzentration des Materials c und der Dicke des durchstrahlten Materials d . Unter Zuhilfenahme von Datenbanken und Literaturangaben ist die Zuordnung der Absorptionsbanden zu bestimmten Molekülen möglich.

3.6.3 Röntgenbeugungsuntersuchung (XRD)

Zur Untersuchung der Kristallinität wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) an der Westsächsischen Hochschule Zwickau durchgeführt. Die Messungen fanden an dem Gerät „D8 Discover“ der Firma Bruker statt. Mit einem Flächendetektor wurde die Intensität in einem Winkelbereich 2θ von $10^\circ - 60^\circ$ gemessen. Die Substratfolie wurde mit diesem Verfahren hinsichtlich der bekannten Maxima bei $2\theta = 19,5^\circ$ und $2\theta = 40^\circ$ untersucht, um das vorliegende Kristallgitter und die Kristallitgröße zu bestimmen [92]. Die Kristallitgröße D berechnet sich aus der Scherrer-Gleichung 3.12 entsprechend:

$$D = \frac{K \cdot \lambda_{xray}}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.12)$$

mit dem Scherrer-Formfaktor K , der Wellenlänge der genutzten Röntgenstrahlung λ_{xray} , der Halbwertsbreite des Reflexes β und dem Braggwinkel θ . Für die Untersuchung wurde eine Kupferkathode mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda_{xray} = 0,154 \text{ nm}$ genutzt. Der Scherrer-Formfaktor ist abhängig von der Kristallitgrößenverteilung und wird in erster Näherung mit eins angenommen [93].

3.6.4 Kalorimetrie

Zur Bestimmung der Schmelztemperatur und der Kristallinität von ETFE wurde die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) an der Technischen Universität Ilmenau, Fachgebiet Kunststofftechnologie, durchgeführt. Die Methode basiert auf der Messung der Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe und einer Referenz (z. B. Luft) während einer von außen aufgeprägten Temperaturzufuhr. Die Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz tritt infolge von Phasenänderungen, wie Kristallisation und Verdampfen des untersuchten Materials auf, da bei diesen Vorgängen eine deutliche Änderung der Wärmekapazität auftritt.

Das zu untersuchende Material ETFE wurde in $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ große Stücke präpariert und eine Gesamtmenge von $4,1\text{ mg}$ in die Messkammer des Kalorimeters „DSC 204 F1 Phoenix“ von Netzsch eingebracht. Als Referenzmaterial wurde Luft genutzt, da Luft im untersuchten Temperaturbereich von $23^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ keine Phasenübergänge aufweist und somit nur die von ETFE erfasst werden können. Die Messung erfolgte mit einer Aufheizrate von $20\text{ K}/\text{min}$ und mit einer kontinuierlichen Stickstoffspülung. Zur Auswertung wurde die Differenz aus gemessener Probe und Referenzmessung gebildet. Aus dem erfassten Kurvenverlauf wurde die Schmelztemperatur mit Messunsicherheiten von ca. $\pm 2\%$ bestimmt. Die Kristallinität wird durch den Vergleich des Kurvenverlaufs mit Literaturwerten ermittelt.

3.7 Analyse der Oberflächeneigenschaften

3.7.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Durchführung

Zur qualitativen Charakterisierung der Oberflächentopographie nanostrukturierter ETFE-Folie wurde das Rasterelektronenmikroskop (REM) „SU 8000“ der Firma Hitachi genutzt. Der durch kalte Feldemission erzeugte Elektronenstrahl wird mit einer Beschleunigungsspannung von ca.

3.7 Analyse der Oberflächeneigenschaften

2kV¹¹ auf die Probe fokussiert und tritt mit dieser in Wechselwirkung. Die dabei entstehenden Sekundärelektronen werden zur Erzeugung einer oberflächentopografischen Abbildung der Probe genutzt und besitzen Energien von einigen Elektronenvolt. Nur an der Oberfläche gebildete Sekundärelektronen erreichen den Detektor. Das entstehende elektrische Signal wird verstärkt und zur Abbildung gebracht. Die Ausbeute an Sekundärelektronen ist abhängig vom Auftreffwinkel der Primärelektronen auf der Probenoberfläche [94]. Durch die Oberflächentopografie ändert sich dieser Winkel. Die Ausbeute an Sekundärelektronen ist in Bereichen senkrecht zum auftreffenden Elektronenstrahl geringer, wodurch diese im entstehenden Graustufenbild dunkel erscheinen. Abbildung 3.5a verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Auftreffwinkel und Sekundärelektronenausbeute. Die blauen Bereiche werden in der Abbildung dunkler erscheinen als die roten Bereiche. Davon ausgehend, dass die Strukturen vorrangig spitz zulaufen und die Gräben analog den blauen Bereichen senkrecht zum Elektronenstrahl ausgerichtet sind, werden die Seitenwände der Strukturen hell und die Gräben dunkel dargestellt (Abbildung 3.5b). Die Sekundärelektronen werden zur Abbildung des Topografiekontrastes genutzt.

Neben der Abbildung von Oberflächen ist die Untersuchung von Querschnitten möglich. Zur Kontrastierung und Verminderung von Aufladungen wird auf die dünnen Polymerproben eine Goldschicht von ca. 10 nm aufgesputtert. Anschließend wird die Probe zwischen zwei Siliziumwafern eingebettet. Die Präparation des Querschnittes erfolgt mit einem fokussierten Ionenstrahl an dem Gerät „Cross Section Polisher SM – 09010“. Aus den Querschnittsaufnahmen können die Strukturtiefe und -form ermittelt werden. Hierfür wird das Signal der Rückstreuелеktronen zur Abbildung genutzt und der Ordnungszahlkontrast, sowie Dichteunterschiede zwischen amorphen und kristallinen Bereichen des ETFE, dem Gold und dem Einbettungsmaterial dargestellt. Mit steigender Ordnungszahl steigt die Intensität der rückgestreuten Elektronen und die Helligkeit in der Abbildung, d. h. Gold wird wesentlich heller dargestellt als ETFE. In einigen Abbildungen wurde auf Gold zur Kontrastierung verzichtet. Dies ist in den entsprechenden Abbildun-

¹¹Bei Substratoberflächen ohne Strukturierung wurde eine Beschleunigungsspannung von 0,5 kV genutzt.

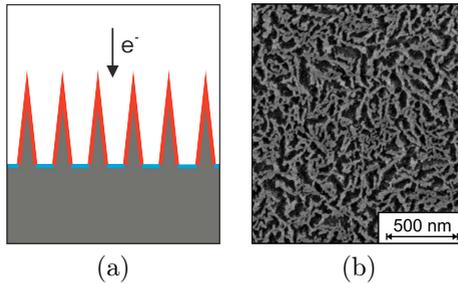


Abbildung 3.5: (a) Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Auftreffwinkel des Primärelektronenstrahls und der Ausbeute an Sekundärelektronen. In den blauen Bereichen ist die Sekundärelektronenausbeute geringer als in den roten Bereichen. Dadurch erscheinen diese in einem Graustufenbild dunkler als die roten Bereiche. In (b) ist die Kontrastierung für eine nanostrukturierte ETFE-Oberfläche dargestellt. Entsprechend der erwarteten Sekundärelektronenausbeute sind die dunklen Bereiche Gräben und die hellen Bereiche zeigen die Seitenwände der Strukturen.

gen gekennzeichnet. Für die Struktur tiefenbestimmung wurde an fünf Strukturen die Struktur tiefe ohne Goldschicht bestimmt und daraus der arithmetische Mittelwert h_{REM} gebildet.

Auswertung

Für die quantitative Auswertung der REM-Oberflächenbilder wurden die Bildbearbeitungssoftware „ImageJ“ und „ImageC“ verwendet. Damit konnte infolge der Kontrastunterschiede zwischen Strukturen (weiß) und Gräben (schwarz) der Füllfaktor F_{REM} bestimmt werden. Der Füllfaktor F_{REM} beschreibt den prozentualen Anteil an weißer Fläche an der gesamten betrachteten Oberflächenaufnahme, d. h. den Anteil an ETFE zu der Summe aus ETFE und Luft. Zur Auswertung der REM-Oberflächenaufnahmen wurden diese zunächst binarisiert, d. h.

3.7 Analyse der Oberflächeneigenschaften

der Schwellwert des 8-bit Graustufenbildes wurde ermittelt. Dieser bestimmt die Grenze zwischen schwarzem (Graustufenwert = 0) und weißem (Graustufenwert = 255) Bildanteil und trennt Strukturen (weiß) von Gräben (schwarz). Die Bestimmung des Schwellwertes kann durch den Bediener (z. B. Histogrammauswertung) oder Algorithmen festgelegt werden. Um Fehler durch eine subjektive Wahrnehmung zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Arbeit auf die Auswertung mittels Algorithmen zurückgegriffen:

- Otsu-Algorithmus: Die Schwellwertbestimmung erfolgt einheitlich für das gesamte Bild. Zur Bestimmung des Schwellwertes wird das Histogramm¹² des Graustufenbildes zunächst normiert. Es handelt sich um eine clusterbasierte Methode [95], d. h. die Aufteilung der Pixel erfolgt in zwei Klassen (Gräben und Strukturen). Dafür wird die Diskriminanzanalyse genutzt [96].
- Bernsen-Algorithmus: Diese Methode der Schwellwertbestimmung ist kontrastbasiert, die Pixel werden direkt zur Auswertung genutzt, sodass der Schwellwert lokal angepasst wird [95, 97]. Dafür wird der Mittelwert der Graustufen in einem lokalen Fenster mit 31 Pixeln bestimmt. Wenn der Schwellwert kleiner ist als der Kontrastschwellwert, der hier mit 15 festgelegt wurde, dann wird das benachbarte Pixel schwarz oder weiß, abhängig vom Schwellwert.

Die Ergebnisse der Schwellwertbestimmungen beider Algorithmen sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Das linke Bild (a) zeigt das mittels REM aufgenommene Oberflächenbild. Im mittleren Bild (b) wurde eine Binarisierung mit dem Otsu-Algorithmus durchgeführt. Der Schwellwert des Graustufenbildes beträgt 88, d. h. alle Farbwerte unterhalb dieses Schwellwertes sind schwarz und alle Werte oberhalb weiß. Neben der Oberflächenstruktur ist die Welligkeit der Probe bei der Bildaufnahme erkennbar. Es bildet sich ein Kontrastverlauf innerhalb des Bildes aus und daraus resultierend ein sehr dunkler Bereich im unteren Bildabschnitt. Diese Welligkeit beeinflusst die Bestimmung des Füllfaktors, d. h. bei diesem Bild würde ein deutlich geringerer Füllfaktor ermittelt

¹²Das Histogramm ist eine Darstellung der Verteilung der Pixelanzahl pro Graustufe.

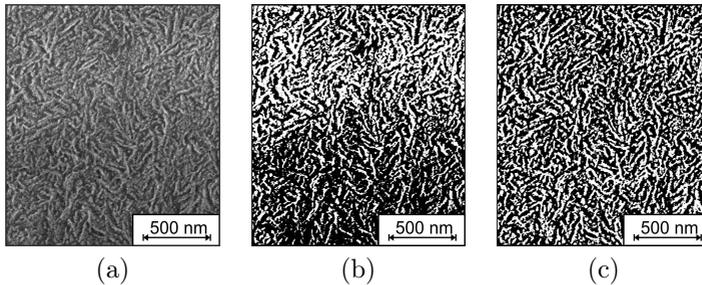


Abbildung 3.6: REM-Oberflächenaufnahme einer nanostrukturierten ETFE-Oberfläche (a) im Ausgangszustand und nach der Binarisierung mit dem (b) Otsu-Algorithmus sowie (c) dem Bernsen-Algorithmus.

werden, als er tatsächlich ist. Die Bestimmung des Schwellwertes mittels Otsu-Algorithmus ist nicht korrekt möglich und benötigt zusätzliche Schritte zur Vorbereitung des Bildes, die gleichzeitig zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen können. Aus diesem Grund erfolgen die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Füllfaktorbestimmungen auf Basis des Bernsen-Algorithmus (Abbildung 3.6c). Die Zerlegung des Gesamtbildes in kleinere Abschnitte und die damit verbundene lokale Schwellwertbestimmung gleicht Welligkeiten der Probenoberfläche aus.

Auf eine Nachbearbeitung der Graustufenbilder konnte nicht vollständig verzichtet werden. Die Oberflächenaufnahmen wurden vor der Binarisierung geglättet¹³, um das Rauschen zu minimieren und eine korrekte Schwellwertermittlung zu realisieren. Abbildung 3.7b zeigt ein binarisiertes Oberflächenbild ohne Glättung und damit hohem Rauschen und Abbildung 3.7c ein binarisiertes Oberflächenbild mit Glättung. Zur Verifizierung der Messmethode wurden an vier unterschiedlich nanostrukturierten Proben je zehn REM-Oberflächenbilder aufgenommen und der Füllfaktor F_{REM} bestimmt. Die Messunsicherheit innerhalb jeder Probe ist klein gegenüber der Änderungen des Füllfaktors F_{REM}

¹³Die Funktion „smooth“ in der Bildbearbeitungssoftware „ImageJ“ ersetzt jedes Pixel durch den arithmetischen Mittelwert in einem benachbarten Bereich der 3×3 Pixel umfasst.

3.7 Analyse der Oberflächeneigenschaften

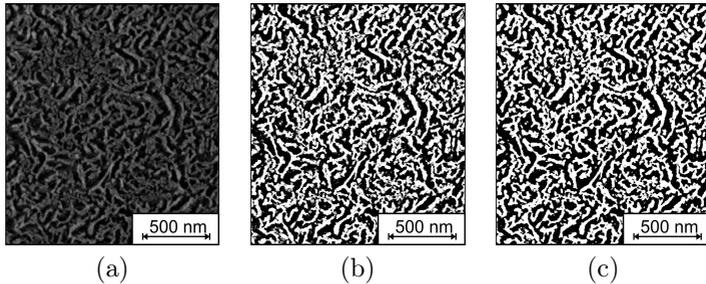


Abbildung 3.7: REM-Oberflächenaufnahme einer nanostrukturierten ETFE-Oberfläche (a) im Ausgangszustand, (b) nach der Binarisierung ohne Glättung und (c) nach der Binarisierung mit Glättung.

zwischen den vier unterschiedlich nanostrukturierten Proben. Daraus wird geschlossen, dass die Änderung des Füllfaktors signifikant ist. Die Methode zur Bildauswertung kann nachfolgend an Einzelproben mit einer absoluten Messunsicherheit von $\Delta x \approx \pm 0,3\%$ durchgeführt werden.

Neben der Bestimmung des Füllfaktors F_{REM} wurden mithilfe der binarisierten REM-Aufnahmen die Strukturbreiten bestimmt. Gängige Methoden zur Bildsegmentierung wie der Wasserscheiden-Algorithmus und die Partikelanalyse waren dafür nicht geeignet, da die Strukturen teilweise ineinander übergehen und mithilfe der Methoden nicht getrennt ausgewertet werden konnten [58]. So führte eine Auswertung mittels Partikelanalyse zu enorm großen Partikeldimensionen, wobei die Partikel hier die Strukturen darstellen (siehe Abbildung 3.8). Die rot umrandeten Strukturen in (b) wurden mit dieser Methode erkannt. Der grün umrandete Bereich beschreibt einen einzelnen Partikel. Zudem gibt es Strukturen, die nicht als solche erkannt werden (ohne farbige Umrandung).

Die Linienschnittanalyse stellt eine weitere Methode zur Bestimmung von Strukturbreiten aus Oberflächenaufnahmen dar [98]. Dafür wird eine Linie definierter Länge in das binarisierte REM-Bild gelegt und die Län-

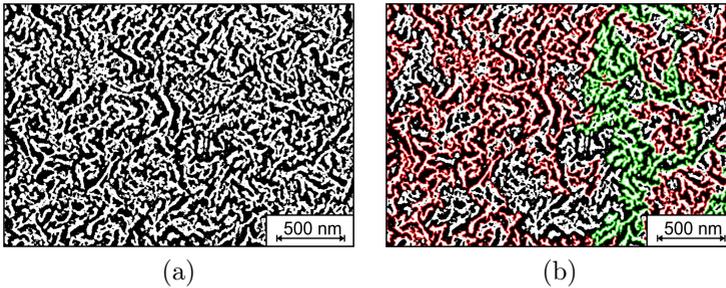


Abbildung 3.8: Binarisierte Darstellung einer nanostrukturierten ETFE-Oberfläche mit Glättung (a) vor der Partikelanalyse und (b) nach der Partikelanalyse.

ge von weißen (Strukturbreite) und schwarzen (Grabenbreite) Bereichen ermittelt. Aus statistischen Gründen wurden je zehn parallel zueinander verlaufende Linien mit einem Abstand von 75 nm in das binarisierte REM-Bild gelegt und der arithmetische Mittelwert über alle ermittelten Strukturbreiten gebildet. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.2.4 (Seite 87) beschrieben. Die Linienschnittanalyse wurde weiterhin zur tiefeaufgelösten Bestimmung des Füllfaktors $F_{Linienschnitt}$ von nanostrukturiertem ETFE genutzt (siehe Abbildung 4.16 auf Seite 84). Dafür wurden parallel zueinander verlaufende Linien definierter Länge in die binarisierte REM-Querschnittsaufnahme gelegt und die Anteile an ETFE (schwarz) innerhalb der Strukturen bestimmt.

3.7.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Bestimmung der Oberflächentopografie, insbesondere der lateralen und vertikalen Ausdehnungen der Nanostrukturen, wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM - engl. atomic force microscopy) eingesetzt. Es wurde eine Fläche von $(2,3 \times 2,3) \mu\text{m}^2$ mit einer Rasterauflösung von 300 Messpunkten pro Linie und 300 Linien pro AFM-Aufnahme im non-contact-mode an dem Gerät „Explorer“ der Firma Topometrix abgerastert. Die vertikale Auflösung beträgt $\leq 0,1 \text{ nm}$, während die Ortsauflösung begrenzt wird durch die Spitzengeometrie und die Ras-

3.7 Analyse der Oberflächeneigenschaften

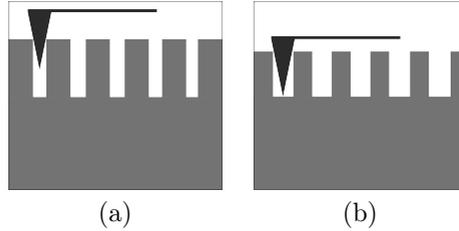


Abbildung 3.9: Darstellung der Grenzen der Struktur­tiefenbestimmung mittels AFM, (a) für hohe Struktur­tiefen und schmale Gräben und (b) geringe Struktur­tiefen und breite Gräben.

terauflösung. Es wurden pyramidenförmige Silizium-Spitzen mit einem Radius $r \leq 7$ nm eingesetzt. Aus den Messungen lassen sich die Kennwerte arithmetischer Mittenrauwert R_a (Gleichung 3.13) und maximale Rautiefe R_t (Gleichung 3.14) ermitteln:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_i^N |z_i| \quad (3.13)$$

$$R_t = z_{max} - z_{min} \quad (3.14)$$

mit der Anzahl an Messwerten N , dem i -ten Messwert z_i , dem tiefsten (z_{min}) und höchsten (z_{max}) Messwert. Für nanostrukturierte Proben wird R_a herangezogen, um die Aufrauung, d. h. die Veränderung der Nanostrukturierung, zu beschreiben, während R_t in erster Näherung Auskunft über die Struktur­tiefe gibt.

Als begrenzender Faktor zur Beschreibung der Nanostrukturen mittels AFM ist der Zusammenhang zwischen Spitzengeometrie und Aspekt­verhältnis zu berücksichtigen. Abbildung 3.9 verdeutlicht die Grenzen der Struktur­tiefenbestimmung. Insbesondere Hinterschneidungen und Strukturen, die deutlich tiefer als breit sind, können nur begrenzt untersucht werden (Abbildung 3.9a). Die tatsächlichen Rautiefen können nur für Strukturen mit ausreichend breiten Gräben im Verhältnis zur Struktur­tiefe ermittelt werden (Abbildung 3.9b).

3.7.3 Adsorptionsisotherme nach Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Zur Untersuchung der Veränderung der Oberflächenrauheit von ETFE durch eine Plasmabehandlung wurde die spezifische Oberfläche bestimmt. Dies erfolgte durch Messung der Adsorptionsisotherme nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) am Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS) [99]. Mithilfe dieser Methode wird die spezifische Oberfläche ermittelt und kann Aufschluss zum Aspektverhältnis der Strukturen liefern [100]. Das Verfahren basiert auf der Adsorption von Gasteilchen an der Folienoberfläche. Bei einer konstanten Temperatur von 22 °C wurde die adsorbierte Menge an Stickstoff bzw. Krypton auf den nanostrukturierten ETFE-Oberflächen in Abhängigkeit vom relativen Druck bestimmt. Dafür wurde das Gerät „ASAP 2020“ der Firma Micromeritics genutzt. Die adsorbierte Menge wurde für fünf relative Drücke ermittelt und daraus die BET-Isotherme bestimmt. Die Messunsicherheit des Verfahrens liegt bei $\pm 5\%$.

Erste Messungen zeigten, dass Stickstoff nicht ausreichend an ETFE adsorbiert wird. Messungen mit Krypton führten zwar zu einer Adsorption und ermöglichten die Messung des ETFE-Substrates und der strukturierten ETFE-Oberflächen, allerdings sind die spezifischen Oberflächen so gering, dass die untere Messgrenze der Methode erreicht wurde und keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Weitere Einflüsse auf die hohen Messunsicherheiten waren vermutlich die unstrukturierte Folienrückseite und die Schnittkanten, die bei der Präparation der Proben entstanden. Diese Messmethode entfiel für die Charakterisierung der nanostrukturierten ETFE-Oberflächen.

3.7.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Bestimmung der Strukturtiefe, der Strukturform, der ortsaufgelösten Bestimmung der Aluminiumoxideinlagerungen und der kristallinen Bereiche im ETFE wurde die Transmissionselektronenmikroskopie genutzt. Dieses Verfahren basiert analog zum REM auf der Wechselwirkung von Elektronen mit dem Probenmaterial. Für die Erzeugung einer Abbildung werden die Querschnitte der Proben durchstrahlt und das Elektronen-

3.7 Analyse der Oberflächeneigenschaften

beugungsbild erfasst. Die Untersuchungen fanden in Kooperation mit dem Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale (ICAN) der Universität Duisburg statt. Damit die Proben durchstrahlt werden konnten, wurden zunächst Dünnschnitte angefertigt. Für die Herstellung der Dünnschnitte wurden die Proben in ein Harz eingebettet, geschliffen und geschnitten. Neben der Mikrotomie und der Ultramikrotomie wurde aufgrund der Materialeigenschaften von ETFE auch die Kryoultramikrotomie eingesetzt. Damit sollte ein Verformen der Strukturen während des Schnittes verhindert werden. Die einzige Methode, die sich zur Präparation eignete ist die Ultramikrotomie. Die Proben wurde daher am Ultramikrotom „Ultracut EM UC7/F7“ der Firma Leica präpariert.

Im Ergebnis konnten TEM-Aufnahmen erzeugt werden. Eine detaillierte Analyse der Struktur tiefen und Anlagerungsbereiche von Aluminiumoxid war allerdings nicht möglich. Die Ursache dafür ist die schwierige Präparation von Polymeren und insbesondere ETFE. Die TEM-Analyse wurde im weiteren Verlauf der Arbeit nicht für die Charakterisierung von nanostrukturierten ETFE-Proben herangezogen.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

4.1 Charakterisierung der Substratfolie ETFE

4.1.1 Volumeneigenschaften

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von ETFE aus Ethylen (C_2H_4) und Tetrafluorethylen (C_2F_4) erfolgte mittels ATR-Infrarot-Spektroskopie. Das charakteristische Extinktionsspektrum ist in Abbildung 4.1a dargestellt. Mithilfe von Literaturangaben konnten die ermittelten Peaks den für ETFE typischen CF_2 und CH_2 Schwingungen zugeordnet werden, die im Fingerprintbereich ($600\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$) erkennbar sind [102]. Die eindeutige Zuordnung der Schwingungsbanden zu einzelnen Molekülgruppen ist für CH_2 nur für die asymmetrische Valenzschwingung bei 2977 cm^{-1} und die Deformationsschwingung bei 1454 cm^{-1} möglich. Für CF_2 ergeben sich bei 1042 cm^{-1} eine asymmetrische Valenzschwingung und bei 667 cm^{-1} eine Deformationsschwingung. Neben den beschriebenen Schwingungsbanden sind weitere charakteristische Banden von ETFE in Tabelle 4.1 aufgeführt. Diese Banden können keinen einzelnen Molekülgruppen zugeordnet werden, da charakteristische Banden verschiedener Moleküle zu eng beieinander liegen bzw. sich überlagern und nicht getrennt voneinander aufgenommen und ausgewertet werden können.

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

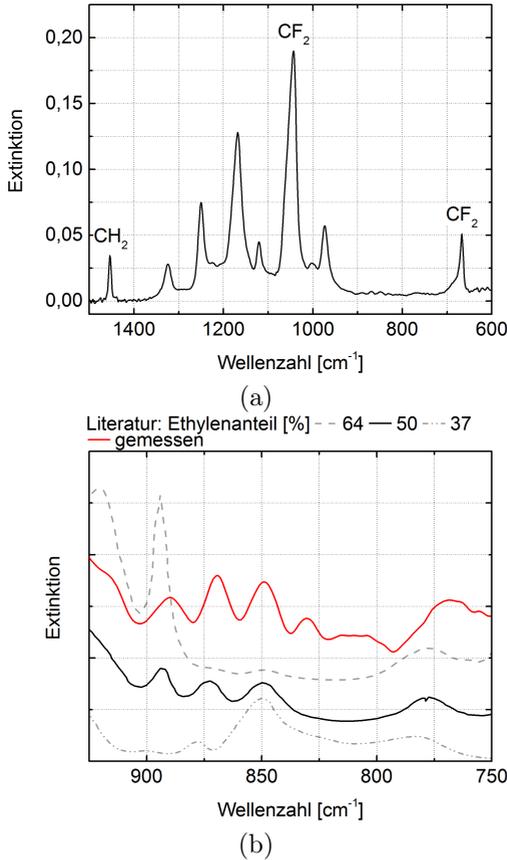


Abbildung 4.1: Darstellung der IR-Absorptionsspektren von ETFE aufgenommen mit einer ATR-Messzelle. (a) zeigt charakteristische Schwingungsbanden von ETFE im Fingerprintbereich und (b) die Darstellung des Wellenzahlbereichs von 725 cm^{-1} bis 950 cm^{-1} . Die rote Kurve zeigt das gemessene Spektrum. Die Absorptionsspektren für verschiedene chemische Zusammensetzungen von ETFE sind der Literatur entnommen und grau bzw. schwarz dargestellt [101].

4.1 Charakterisierung der Substratfolie ETFE

Tabelle 4.1: Tabellarische Zusammenfassung der in Abbildung 4.1a gezeigten Schwingungsbanden. Die mit IR-ATR gemessenen Schwingungsbanden wurden mit Untersuchungen von *Pirozhnaya* abgeglichen und den Schwingungsarten zugeordnet [102].

Wellenzahl (ermittelt)	Wellenzahl (Literatur)	Art der Schwingung
zur Auswertung genutzte Schwingungsbanden		
2977 cm^{-1}	2970 cm^{-1}	asymmetrische Valenzschwingung CH_2
1454 cm^{-1}	1450 cm^{-1}	Deformationsschwingung CH_2
1042 cm^{-1}	1050 cm^{-1}	asymmetrische Valenzschwingung CF_2
667 cm^{-1}	670 cm^{-1}	Deformationsschwingung CF_2
überlagerte Schwingungsbanden verschiedener Molekülgruppen		
1325 cm^{-1}	1327 cm^{-1}	Deformationsschwingung CH_2 ; $C - C$ -Schwingungen
1249 cm^{-1}	1254 cm^{-1}	symmetrische Valenzschwingung CF_2 ; Deformationsschwingung CH_2/CF_2 ; $C - C$ -Schwingung
1167 cm^{-1}	1170 cm^{-1}	symmetrische Valenzschwingung CF_2 ; Deformationsschwingung CH_2/CF_2
973 cm^{-1}	972 cm^{-1}	symmetrische Valenzschwingung CF_2 ; Deformationsschwingung CH_2/CF_2 ; $C - C$ -Schwingung

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

Für die Bestimmung der Zusammensetzung des vorliegenden ETFE aus den Komponenten C_2H_4 und C_2F_4 wurde der Bereich von 925 cm^{-1} – 700 cm^{-1} betrachtet (Abbildung 4.1b). Das ermittelte Spektrum wurde mit den von *Pirozhnaya und Tarutina* gezeigten Spektren von drei ETFE-Zusammensetzungen verglichen [101]. Eine maximale Übereinstimmung des gemessenen Spektrums zeigte sich für die Stoffmengenanteile von 50 % C_2H_4 und 50 % C_2F_4 [101]. Auftretende Abweichungen können unter anderem durch Unterschiede in der Beimischung von Additiven oder geringfügigen Abweichungen in der Zusammensetzung begründet werden. Die ermittelte Zusammensetzung wird durch Literaturangaben mit einem Stoffmengenanteil von 47 %–53 % C_2F_4 bestätigt [71].

Basierend auf dem von *Phongtamrug et al.* gezeigten Diagramm (Abbildung 2.6, Seite 26) ergeben sich für den ermittelten Stoffmengenanteil von ca. 50 % TFE ein Glasübergangsbereich von etwa 79°C bis 125°C und eine Schmelztemperatur von $T_S \approx 265^\circ\text{C}$ [76]. Die abgelesene Schmelztemperatur ist gleich der im Datenblatt angegebenen, wodurch die Untersuchungsergebnisse und die resultierende Zusammensetzung erneut bestätigt werden. Die Kenntnis des ermittelten Glasübergangsbereiches ist insbesondere für die Plasmabehandlung der ETFE-Folie und die Wahl der in Abschnitt 4.3 (Seite 100) genutzten Temperatur für den Reckprozess relevant. Damit wird sichergestellt, dass die Recktemperatur über der Glasübergangstemperatur liegt.

Die Eigenschaften der Folie stehen in direktem Zusammenhang mit der Zusammensetzung. Durch die Kenntnis der Zusammensetzung ist es nachfolgend möglich, die Ergebnisse für ETFE mit Literaturangaben zu vergleichen (siehe Abschnitt 2.3.2, Seite 25).

Die Kristallinität wird in der Literatur als wichtige Einflussgröße auf die Ausbildung von Nanostrukturen und Nanorauheiten diskutiert. Die Untersuchungen mittels Röntgenbeugung (XRD) zeigen Peaks bei $2\theta = 19,2^\circ$ und $2\theta \approx 40^\circ$ (Abbildung 4.2). Diese können den (120)- und (002)-Ebenen des orthorhombischen Kristallgitters bzw. der Peak bei $19,2^\circ$ auch der (100)-Ebene der pseudo-hexagonalen Phase zugeordnet werden [72, 92]. Die Peaks bestätigen die Literaturangaben, wonach ETFE kristalline Bereiche aufweist. Zudem liefert der Verlauf des (120)-Peaks und insbesondere die resultierende Halbwertsbreite

4.1 Charakterisierung der Substratfolie ETFE

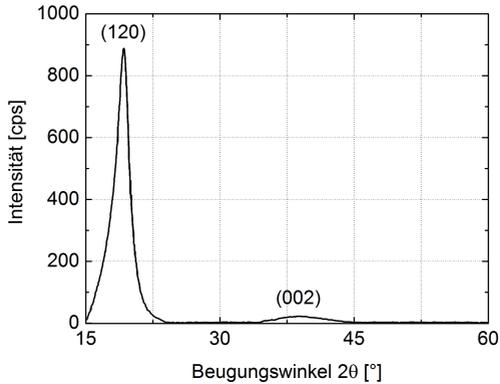


Abbildung 4.2: Darstellung des XRD-Diffraktogramms von ETFE im Beugungswinkelbereich 2θ . Die Zuordnung der Netzebenen wurde in Anlehnung an Ergebnisse von *Miranda et al.* und *Iuliano et al.* durchgeführt [72, 92].

von $1,91^\circ$ Informationen zur Kristallitgröße. Mit Gleichung 3.12 konnte eine mittlere Kristallitgröße von ca. $4,8 \text{ \AA}$ berechnet werden. Die Halbwertsbreite ist vergleichbar zu Werten von *Miranda et al.* [92].

Zur Ermittlung der Kristallinität wurde eine DSC-Analyse durchgeführt. Mit dieser Methode wurde die Kristallinität mit einem Massenanteil von ca. 33 % ermittelt. Der Wert stimmt mit Literaturangaben von *Böhme* überein [103]. *Focatiis et al.* ermittelte einen etwas höheren Wert von 36 % Kristallinität für ETFE-Folie von NOWOFOL [104]. Die Abweichungen liegen innerhalb der Messunsicherheit der DSC-Analyse. Mögliche Ursachen für die auftretenden Unterschiede können auch durch abweichende Mengen von Additiven sowie die unterschiedliche thermische und mechanische Vorgeschichte der Proben erklärt werden. Eine Recherche ergab, dass NOWOFOL zwei Arten von ETFE ET 6235 anbietet [8]. Während in der vorliegenden Arbeit die Variante „Z“ genutzt wurde, wurde möglicherweise die Variante „J“ von *Focatiis et al.* untersucht [104]. Aus der DSC-Analyse lässt sich weiterhin der im Datenblatt angegebene Wert der Schmelztemperatur mit 266°C bestätigen.

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

Tabelle 4.2: Ermittelte E-Moduln und Brechungsindizes bei $\lambda = 550$ nm parallel (MD) und senkrecht (TD) zur Zugrichtung.

Kennwert	in Zugrichtung	senkrecht zur Zugrichtung
E-Modul [MPa]	938 ± 22	920 ± 22
Brechungsindex n	1,40	1,40

Zur Untersuchung der teilkristallinen Bereiche hinsichtlich einer Vorzugsrichtung wurden ellipsometrische und mechanische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der E-Modul der ETFE-Folie wurde in Zugrichtung (MD) und senkrecht dazu (TD) ermittelt. Es konnte kein signifikanter Unterschied der Messwerte festgestellt werden. Der durch Ellipsometrie ermittelte Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 550 nm zeigt ebenfalls für beide Folienausrichtungen vergleichbare Werte. Daraus lässt sich schließen, dass keine Vorzugsrichtung der Kristallite und Kristalllamellen im ETFE vorliegt, diese somit stochastisch im Polymer verteilt und orientiert sind. Der Extrusionsprozess bei der Folienherstellung hat somit keinen signifikanten Einfluss auf die Kristallitorientierung [105].

Von der Folie wurde die spektrale, gerichtete und die Gesamttransmission sowie -reflexion gemessen. Abbildung 4.3 zeigt die Spektren für den Wellenlängenbereich von 250 nm – 1300 nm. Die dargestellte spektrale Absorption ergibt sich aus der Gesamttransmission und -reflexion entsprechend Gleichung 2.1 (Seite 13). Die Absorption für den sichtbaren und nahen Infrarotbereich beträgt weniger als 0,2 %. Im UV-Bereich ergibt sich eine maximale Absorption von ca. 5 % bei einer Wellenlänge von $\lambda = 250$ nm. Daraus resultierend ist keine signifikante Beeinflussung des Polymers durch die im Plasma entstehende UV-Strahlung zu erwarten. Durch den sehr geringen Anteil von UV-Strahlung ($\lambda > 250$ nm), der im ETFE absorbiert wird, ergibt sich die aus der Literatur bekannte Langzeitstabilität des ETFE gegenüber Sonneneinstrahlung [80, 106].

ETFE weist eine sehr hohe Gesamttransmission von $T \geq 90$ % über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes und des nahen Infrarotbereiches auf. Im UV-Bereich sinkt die Gesamttransmission auf $T \approx 83$ %

4.1 Charakterisierung der Substratfolie ETFE

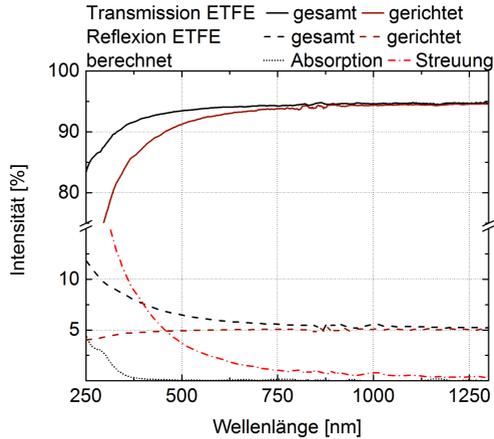


Abbildung 4.3: Übersicht der Gesamttransmission- und -reflexion von ETFE sowie der jeweilige gerichtete Anteil im Bereich von 250 nm bis 1300 nm. Zusätzlich sind die berechnete, spektrale Absorption und die Streuung dargestellt.

bei $\lambda = 250$ nm. Die Gesamtreflexion zeigt im gleichen Wellenlängenbereich einen Anstieg. Der gerichtete Anteil der Transmission zeigt im nahen Infrarotbereich keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zur Gesamttransmission. Im sichtbaren Bereich sinkt die gerichtete Transmission zunächst leicht ab und zeigt bei $\lambda = 550$ nm bereits eine Differenz von $\geq 1,5\%$ im Vergleich zur Gesamttransmission. Bei $\lambda = 250$ nm ist die Intensität der gerichteten Transmission auf $T \approx 62\%$ gesunken. Die signifikanten Unterschiede zwischen gerichtetem Anteil der Transmission und der Gesamttransmission lassen auf einen Anstieg der Streuung mit sinkender Wellenlänge schließen. Die Streuung ist in Abbildung 4.3 rot dargestellt. Sie berechnet sich aus der Differenz der einfallenden Lichtintensität, der gerichteten Reflexion, der gerichteten Transmission und der Absorption. Streuung kann an der Oberfläche infolge von Rauheit auftreten oder im Volumen hervorgerufen werden. Im Volumen tritt Streuung z. B. an Korngrenzen von Kristalllamellen auf. Die Größe der Kristalllamellen von ETFE kann aus REM-Untersuchungen abgeschätzt

werden mit ca. 100 nm (Abbildung 4.4a in Abschnitt 4.1.2). In dieser Größenordnung ist auch die Lamellendicke des Polymers PTFE (ca. 100 nm), dessen Monomer im Co-Polymer ETFE enthalten ist [107]. Zudem werden die Faltungslängen und -breiten für PTFE im Bereichen von 100 nm – 400 nm und 100 nm – 200 nm angegeben [108]. Die Größe der Kristalllamellen von ETFE reicht aus, um Streuung im nahen UV-Bereich zu begünstigen.

4.1.2 Oberflächeneigenschaften

Die Ergebnisse der Oberflächenuntersuchungen mittels REM und AFM sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die REM-Oberflächenaufnahme zeigt einen Kontrast aus hellen, faserartigen und dazwischenliegenden, dunkleren Bereichen (Abbildung 4.4a). Da für die Aufnahme die ausgelösten Sekundärelektronen genutzt wurden, wird der Topografiekontrast abgebildet. Die faserartige Struktur ist in der AFM-Aufnahme ebenfalls erkennbar (Abbildung 4.4b). Die mittlere Rauheit von ETFE ergibt sich aus dieser Abbildung zu $R_a = 4,2$ nm. Im Vergleich zu anderen Polymerfolien, wie PET Melinex[®] 400 mit 0,8 nm, ist ETFE sehr rau [57]. Die hohe Rauheit kann die Strukturbildung beeinflussen.

Es wird vermutet, dass es sich bei den faserartigen Bereichen, die mit REM und AFM ersichtlich sind, um Kristalllamellen handelt, während die dunkleren Bereiche in der REM-Aufnahme amorph sind. Zur Eliminierung des Topografiekontrastes wurde eine Querschnittsfläche des ETFE mittels Ionenstrahlätzen präpariert. Dadurch wird der reine Ordnungszahlkontrast in Abbildung 4.5a sichtbar. Auf eine Kontrastierung mit Gold wurde bei dieser Aufnahme verzichtet. Mittels Bildauswertung konnte ein Füllfaktor F_{REM} von ca. 37% ermittelt werden (Abbildung 4.5b). Infolge des sehr schwachen Kontrastes der Querschnittsaufnahme ist die Schwellwertbestimmung nur bedingt möglich und eine exakte Bestimmung des Anteils an hellen faserartigen Bereichen nicht möglich. Die Größenordnung des bestimmten Wertes von 37% passt zu der in Abschnitt 4.1.1 (Seite 61) ermittelten Kristallinität. Damit wird die Hypothese, dass es sich bei den Fasern um Kristalllamellen handelt, untermauert.

4.1 Charakterisierung der Substratfolie ETFE

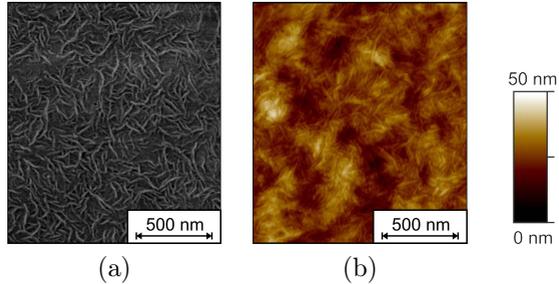


Abbildung 4.4: (a) REM-Oberflächenaufnahme und (b) AFM-Aufnahme des Ausgangszustandes der ETFE-Oberfläche.

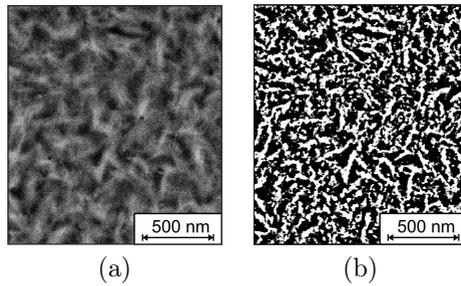


Abbildung 4.5: (a) REM-Aufnahme einer ETFE-Folie im Querschnitt (präpariert mittels Ionenstrahlätzen) und (b) Bildauswertung nach Bernsen entsprechend Abschnitt 3.7.1 (Seite 52).

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften von ETFE durch die Einwirkung eines Plasmas

Die Strukturbildung auf ETFE wurde, ausgehend von dem in Abschnitt 4.1 (Seite 61) charakterisierten ETFE, in einem reinen Sauerstoffplasma untersucht. Hierfür wurden die in Abschnitt 3.3.2 (Seite 38) aufgeführten Prozessparametervariationen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte hinsichtlich der morphologischen und optischen Charakterisierung der Proben sowie der Interpretation der Ergebnisse. Zudem wurden die Bildauswertung und die optische Simulation genutzt, um den Zusammenhang zwischen den Prozessgrößen, der Substratoberfläche und der resultierenden Strukturbildung zu ermitteln.

4.2.1 Optische Eigenschaften

Die Plasmabehandlung von ETFE-Oberflächen wird innerhalb der Arbeit zur optischen Entspiegelung eingesetzt. In Abbildung 4.6 sind die Transmission, Absorption und Streuung einer nanostrukturierten ETFE-Folie im Vergleich zur unbehandelten ETFE-Substratfolie für den Wellenlängenbereich von 250 nm bis 1300 nm dargestellt. Die ETFE-Oberfläche wurde bei einer Geschwindigkeit $v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$ und einer Plasmaleistungsdichte $\Phi = 3,55 \text{ W/cm}^2$ nanostrukturiert und zeigt über einen breiten Wellenlängenbereich eine höhere Transmission als das Substrat. Die maximale Transmission liegt bei $T = 95,5 \%$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 600 \text{ nm}$. Eine Erhöhung der Absorption und der Streuung im Vergleich zum ETFE-Substrat sind nicht erkennbar.

Zur Ermittlung der Entspiegelungswirkung wird der solare Transmissionsgrad (T_{Sonne}) der plasmastrukturierten Proben und der ETFE-Folie bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} entsprechend Gleichung 3.3 (Seite 43). In Abbildung 4.7 ist die Transmissionsänderung in Abhängigkeit von der Plasmaleistungsdichte für verschiedene Bandgeschwindigkeiten dargestellt. Für alle untersuchten Parametersätze ist eine Erhöhung der Transmission, d. h. eine entspiegelnde Wirkung, erkennbar, da die Transmissionsänderung

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

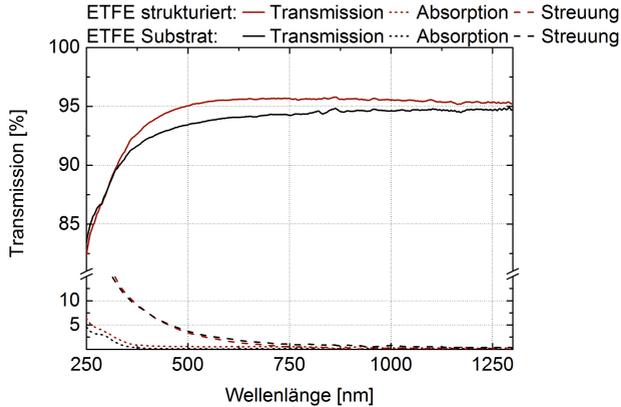


Abbildung 4.6: Darstellung der spektralen gemessenen Transmission sowie berechneten Absorption und Streuung des ETFE-Substrates im Vergleich zu einer nanostrukturierten ETFE-Folie. Die Nanostrukturierung erfolgte bei einer Geschwindigkeit $v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$ und einer Plasmaleistungsdichte $\Phi = 3,55 \text{ W/cm}^2$. Die Berechnung der Absorption erfolgt entsprechend Gleichung 2.1 und die Berechnung der Streuung ist in Abschnitt 4.1.1 beschrieben.

$\Delta T_{Sonne} > 0$ ist. Abhängig von den jeweiligen Bandgeschwindigkeiten zeigen sich zwei verschiedene Verläufe. Bei einer Geschwindigkeit von $v_{Band} = 0,1 \text{ m/min}$ sinkt die Transmissionserhöhung mit steigender eingebrachter Plasmaleistungsdichte Φ . Für höhere Bandgeschwindigkeiten zeigt sich ein Anstieg der Transmission mit steigendem Φ . Die maximale Transmissionserhöhung wurde für die Geschwindigkeit $v_{Band} = 0,1 \text{ m/min}$ bei $\Phi = 0,59 \text{ W/cm}^2$ mit $\Delta T_{Sonne} = 1,2 \%$ erzielt. Ähnliche Ergebnisse für die Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} zeigen die Parametersätze:

- $v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$ und $\Phi = 3,55 \text{ W/cm}^2$ bzw.
- $v_{Band} = 1,35 \text{ m/min}$ und $\Phi = 5,91 \text{ W/cm}^2$.

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

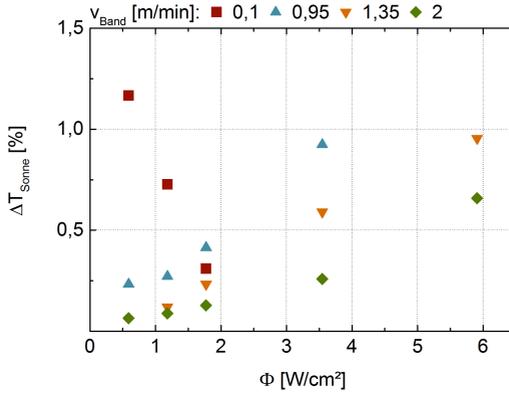


Abbildung 4.7: Darstellung der Abhängigkeit der Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} von der eingebrachten Plasmaleistungsdichte Φ . ΔT_{Sonne} wird durch die Differenz aus dem gemessenen solaren Transmissionsgrad der plasmabehandelten Probe und dem solaren Transmissionsgrad des unbehandelten Substrates ermittelt.

Die Transmissionsänderung kann durch die Bandgeschwindigkeit und die eingebrachte Plasmaleistungsdichte beeinflusst werden. Die beiden Parameter verhalten sich bezüglich der Entspiegelungswirkung umgekehrt proportional zueinander. Durch eine neue Kenngröße, die - auf der Substratoberfläche - wirkende Energiedosis E_{Dosis} wird dieser Zusammenhang berücksichtigt, indem das Verhältnis der beiden Parameter gebildet wird (Gleichung 4.1).

$$E_{\text{Dosis}} = \frac{\Phi}{v_{\text{Band}}} \quad (4.1)$$

Es ergibt sich der in Abbildung 4.8 dargestellte Verlauf von ΔT_{Sonne} in Abhängigkeit von der Energiedosis. Das Maximum bildet sich bei der Geschwindigkeit $v_{\text{Band}} = 0,1 \text{ m/min}$ und einer Energiedosis von $E_{\text{Dosis}} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ aus. Bei weiterer Steigerung der einwirkenden Energiedosis auf das Substrat sinkt ΔT_{Sonne} wieder ab. Für

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

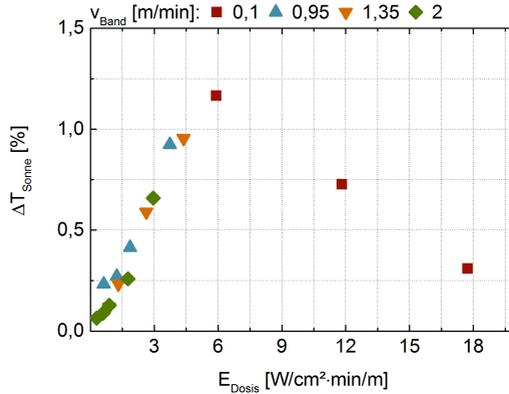


Abbildung 4.8: Darstellung der Abhängigkeit der Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} von der Energiedosis E_{Dosis} . Die farbigen Symbole dienen als Zuordnungskriterium zu den Bandgeschwindigkeiten v_{Band} und für eine Vergleichbarkeit mit Abbildung 4.7.

eine industrielle Nutzung des Prozesses ist eine Bandgeschwindigkeit von $0,1 \text{ m/min}$ meist nicht ausreichend. Bei einer Erhöhung der Bandgeschwindigkeit auf $0,95 \text{ m/min}$ und gleichbleibender Energiedosis von $5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ ist eine Plasmaleistungsdichte von $\Phi \approx 5,6 \text{ W/cm}^2$ erforderlich, um die maximale Transmissionserhöhung zu erzielen. Untersuchungen zu diesem Parametersatz zeigten eine thermische Zersetzung (Aufschmelzen) der Folie während des Prozesses. Eine Kühlung des Substrates während des Prozesses und damit die Verhinderung des Aufschmelzens war an der genutzten Laboranlage nicht möglich. Auch eine Erhöhung der Bandgeschwindigkeit auf $1,35 \text{ m/min}$ war nicht zielführend. Diese Bandgeschwindigkeit erfordert eine Plasmaleistungsdichte von $\Phi \approx 7,9 \text{ W/cm}^2$, um eine Energiedosis von $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ und damit die maximale Transmissionserhöhung zu erzielen. Bei diesem Parametersatz wird an der Laboranlage die obere zulässige Stromgrenze von 15 A überschritten. Aus technischen Gründen ist das obere einstellbare Limit der Energiedosis bei Geschwindigkeiten $v_{Band} \geq 0,95 \text{ m/min}$

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

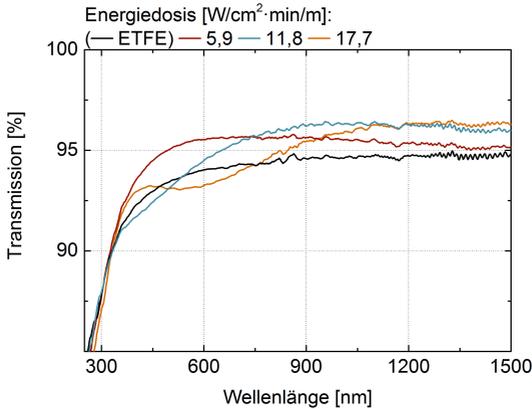


Abbildung 4.9: Darstellung der spektralen Gesamttransmission für verschiedenen Energiedosen E_{Dosis} . Diese ergeben sich für eine konstante Bandgeschwindigkeit von $v_{Band} = 0,1 \text{ m/min}$ und eine Variation der eingebrachten Plasmaleistungsdichte von $\Phi = 0,59 \text{ W/cm}^2$ bis $\Phi = 1,77 \text{ W/cm}^2$.

mit den gewählten Prozessparametern ausgeschöpft und eine maximale Transmissionserhöhung von $\Delta T_{Sonne} \approx 1\%$ erreicht.

Die in Abbildung 4.9 dargestellten Transmissionsspektren für die drei Energiedosen bei einer Bandgeschwindigkeit von $v_{Band} = 0,1 \text{ m/min}$ zeigen die Verlagerung des Transmissionsmaximums zu höheren Wellenlängen. Die Abbildung zeigt weiterhin die Ausbildung von Interferenzen. Diese können durch die bisherige Betrachtung eines graduellen Übergangs des Brechungsindex von Substrat zu Luft nicht erklärt werden. Die Beschreibung der Strukturen durch eine poröse Schicht mit Grenzflächen zwischen Substrat und Schicht, sowie Schicht und Umgebung kann die Ausbildung von Interferenzen erklären. Die Schicht bildet einen effektiven Brechungsindex aus, der in erster Näherung zwischen $n_{Luft} = 1$ und $n_{ETFE} = 1,4$ liegt (siehe Tabelle 4.2, Seite 66). Dadurch wirkt die Schicht entspiegelnd. Das Transmissionsmaximum der orangen Kurve ($E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$) in Abbildung 4.9 liegt bei $\lambda \approx 1200 \text{ nm}$.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

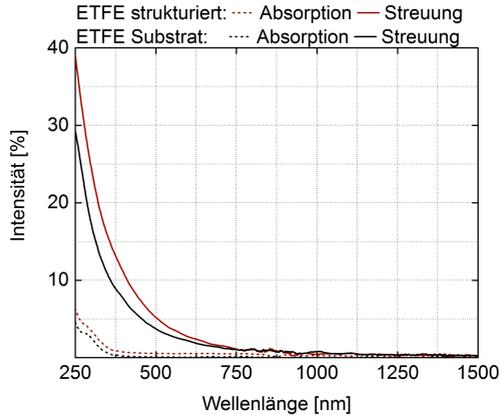


Abbildung 4.10: Vergleich der spektralen Absorption und Streuung zwischen der ETFE-Substratfolie und der mit einer Energiedosis $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ nanostrukturierten ETFE-Folie.

Ausgehend von der Betrachtung der Strukturtiefe als Schichtdicke mit einem effektiven Brechungsindex und der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Gleichung 2.4 (Seite 14) ergibt sich eine Schichtdicke bzw. Strukturtiefe im Bereich von $d_S = h_{Optik} = 215 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$. Die Nanostrukturen sind nicht mehr wesentlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Damit verbunden ist auch ein Anstieg der Streuung im kurzwelligeren Wellenlängenbereich erkennbar (siehe Abbildung 4.10). Die Absorption bleibt im Vergleich zum Substrat nahezu unverändert.

Der Einbau von Aluminiumoxid wurde bei der Abschätzung der Strukturtiefe bzw. Schichtdicke nicht berücksichtigt. Aluminiumoxid wird infolge der Nutzung des DMS mit Aluminiumtargets abgeschieden. Entsprechende Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse zeigen einen Anstieg der Massenbelegung an Aluminium mit Erhöhung der Energiedosis (siehe Abbildung 4.11 - Der eingezeichnete Kurvenverlauf dient der besseren Darstellung des Zusammenhangs und basiert nicht auf einem physikalischen Modell). Ausgehend von dem im Anhang B beschriebenen Vorgehen zur Bestimmung der Massenbelegung

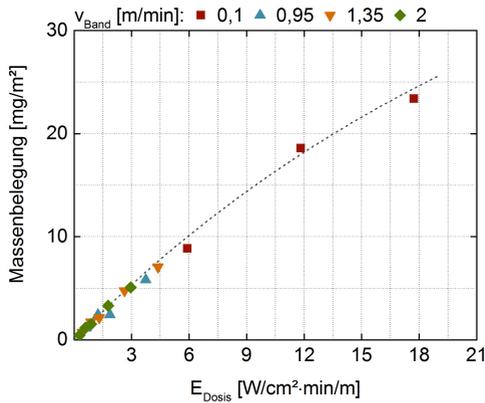


Abbildung 4.11: Darstellung der Massenbelegung an Aluminium auf nanostrukturierten ETFE-Proben in Abhängigkeit von der Energiedosis E_{Dosis} . Diese Massenbelegung wurde mittels XRF-Analyse und der in Anlage B beschriebenen Kalibrierung ermittelt. Das Aluminium liegt als stöchiometrisches Aluminiumoxid vor.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

aus XRF-Spektren, der Dichte von Aluminium mit $\rho_{Al} = 2,7 \text{ g/cm}^3$ und stöchiometrisch abgeschiedenen Aluminiumoxid mit $\rho_{Al_2O_3} = 2,95 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich für eine Energiedosis von $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ (orange Kurve in Abbildung 4.9) eine Schichtdicke $d_{Al_2O_3} \approx 15 \text{ nm}$. Dieses Ergebnis deckt sich mit der durch *Fahlteich et al.* bestimmten dynamischen Sputterrate für volloxidisch abgeschiedenes Aluminiumoxid [109]. Die Sputterrate beträgt $8 \text{ nm} \cdot \text{m/min}$ bei $6,7 \text{ W/cm}^2$. Umgerechnet auf eine Bandgeschwindigkeit von $v_{Band} = 0,1 \text{ m/min}$ und eine Plasmaleistungsdichte von $\Phi = 1,8 \text{ W/cm}^2$ wurde eine $\approx 20 \text{ nm}$ dicke Schicht abgeschieden [86]. Mittels Magnetron-Sputtern abgeschiedenes Aluminiumoxid hat einen Brechungsindex von $n_{Al_2O_3} = 1,65$ bei einer Wellenlänge von 550 nm [109]. Daraus resultierend ist eine optische Entspiegelung auf ETFE ($n_{ETFE} = 1,4$ bei 550 nm) mit einer geschlossenen Aluminiumoxid-Schicht von $d_{Al_2O_3} = 15 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ nicht möglich. Auch die Interferenzen lassen sich durch eine geschlossene Aluminiumoxid-Schicht nicht begründen. Aus den Ergebnissen und Abschätzungen wird geschlossen, dass die bei $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ hergestellten Nanostrukturen durch eine poröse Schicht aus ETFE, Luft und Aluminiumoxid beschrieben werden können. Diese Schicht ist zwischen 215 nm und 300 nm dick und bildet einen effektiven Brechungsindex $n_{eff} < n_{ETFE} \leq 1,4$ aus.

4.2.2 Optische Simulation

Für die optische Simulation wurde die in Abschnitt 3.4.3 (Seite 44) beschriebene Methode zur Bestimmung der effektiven Brechungsindizes, Füllfaktoren, Strukturweiten und Strukturformen genutzt.

Im ersten Schritt wurde die optische Dispersionsrelation des Matrixmaterials ETFE aus den gemessenen Spektren bestimmt und als Basis für die weiteren Simulationen der nanostrukturierten ETFE-Proben genutzt. Im zweiten Schritt wurden die Eigenschaften der nanostrukturierten ETFE-Proben aus den gemessenen Transmissionsspektren ermittelt. Dafür wurde in der Simulationssoftware festgelegt, dass die Strukturen durch zehn gleich dicke Schichten beschrieben sind und jede der zehn Schichten mit der effektiven Medienannäherung modelliert wird. Die

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

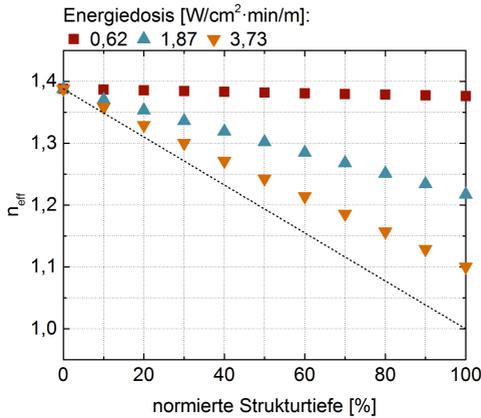


Abbildung 4.12: Grafische Darstellung der ermittelten Brechungsindizes nanostrukturierter ETFE-Proben in Abhängigkeit von der Strukturtiefe. Die Tiefe ist normiert und daher als normierte Strukturtiefe angegeben. Die normierte Strukturtiefe 0 % entspricht dem Substratmaterial ETFE und 100 % entspricht der Grenzfläche zur Luft. Die Proben wurden bei $v_{\text{Band}} = 0,95 \text{ m}/\text{min}$ hergestellt.

Gesamtschichtdicke, die Gradientenform und der Brechungsindexverlauf wurden als Parameter freigegeben.

In Abbildung 4.12 sind die ermittelten Brechungsindizes bei der Wellenlänge $\lambda = 550 \text{ nm}$ für drei nanostrukturierte Proben dargestellt. In allen Fällen bildet sich ein linearer Verlauf des Brechungsindex vom Substrat zur Umgebung aus. Der Anstieg der Geraden wird größer mit Erhöhen der Energiedosis. Der Verlauf der Geraden nähert sich damit dem theoretischen Idealverlauf (gestrichelte schwarze Linie) an. Es ist ein gradueller Übergang des Brechungsindex von Substrat zum Materialgemisch aus ETFE und Luft erkennbar. Die Strukturen bilden keine Spitzen aus, da der Brechungsindex bei 100 % (entspricht der obersten Lage an Strukturmaterial und grenzt direkt an Luft) nicht 1 erreicht. Bei allen drei Proben bilden sich trapezförmige Strukturen mit

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

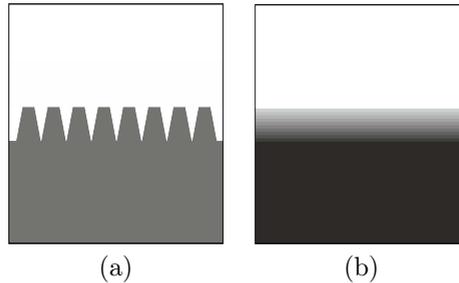


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der mittels optischer Simulation (a) modellierten Strukturform und dem (b) Verlauf des Brechungsindex, der sich bei der optischen Simulation durch die Zerlegung der Strukturen in zehn Schichten ergibt. Die Darstellungen beziehen sich auf eine ETFE-Oberfläche, die bei einer Energiedosis von $3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ nanostrukturiert wurde.

einem Plateau an der Oberfläche aus. Das Plateau wird mit steigender Energiedosis kleiner. Eine schematische Darstellung der Strukturen für die nanostrukturierte ETFE-Probe bei $E_{Dosis} = 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ ist in Abbildung 4.13a dargestellt. Die maximale Entspiegelungswirkung, wie sie durch die gestrichelte schwarze Linie in Abbildung 4.12 dargestellt ist, wird nicht erreicht. Dies zeigt auch der Verlauf des modellhaften Schichtaufbaus in Abbildung 4.13b. Es ist ein gradueller Übergang von der ETFE-Oberfläche (schwarz) bis zur obersten Schicht erkennbar, der dann eine Grenzfläche zur Umgebung (weiß) ausbildet. Das Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der optischen Messung überein, bei der eine Transmissionserhöhung von $\Delta T_{Sonne} \leq 1\%$ für $E_{Dosis} = 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ ermittelt wurde. Die theoretisch mögliche Entspiegelungswirkung von $\Delta T_{Sonne} \approx 3\%$ ¹⁴ pro Folienseite wird nicht erreicht.

¹⁴Bei einem solaren Transmissionsgrad $T_{Sonne} = 93,8\%$ für ETFE ergibt sich eine Reflexion von ca. $6,2\%$, die sich - in erster Näherung - zu gleichen Teilen auf beide Folienseiten aufteilen lässt. Die Absorption bleibt bei dieser Abschätzung unberücksichtigt.

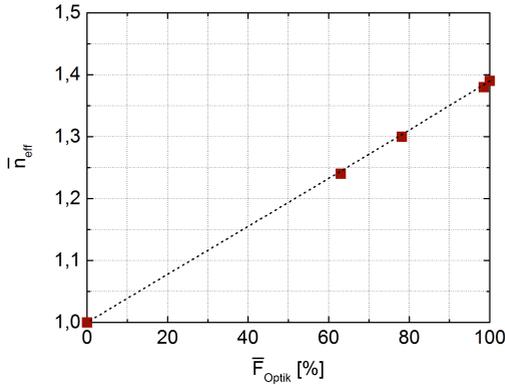


Abbildung 4.14: Darstellung der ermittelten mittleren effektiven Brechungsindizes \bar{n}_{eff} in Abhängigkeit der mittleren effektiven Füllfaktoren \bar{F}_{Optik} . Die gestrichelte Linie beschreibt den theoretischen Verlauf, der sich nach Gleichung 3.4 (Seite 44) ergibt.

In Abbildung 4.14 ist die Abhängigkeit der ermittelten mittleren effektiven Brechungsindizes \bar{n}_{eff} von den mittleren effektiven Füllfaktoren \bar{F}_{Optik} dargestellt. Mit steigendem effektiven Füllfaktor, d. h. Zunahme an Substratmaterial (ETFE) steigt der effektive Brechungsindex linear an. Der ermittelte ideale Brechungsindex bei 1,18 entspricht einem effektiven Füllfaktor von ca. 50 %. In Tabelle 4.3 sind die sich aus Abbildung 4.12 und Abbildung 4.14 ergebenden mittleren effektiven Brechungsindizes und die durch die Simulation bestimmten mittleren effektiven Füllfaktoren und Strukturturen zusammengefasst. Mit steigender Energiedosis sinken der mittlere effektive Brechungsindex und der effektive Füllfaktor, während die Strukturhöhe zunimmt. Entsprechend der Literatur wird ein Anstieg der Strukturhöhe mit steigender Energiedosis erwartet [36]. Die ermittelte Strukturhöhe von $h_{Optik} = 90$ nm bei einer Energiedosis von $E_{Dosis} = 0,62 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ weicht sehr stark von dem erwarteten Verlauf ab. Das Transmissionsspektrum bei $E_{Dosis} = 0,62 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ weicht nur minimal von dem des Substrates

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der optischen Kenngrößen, die mit der Optik-Software „Film Wizard“ ermittelt wurden. Als Modell wurde der Effektive Medienansatz nach der Theorie von Maxwell-Garnett genutzt. Alle Proben wurden bei 0,95 m/min hergestellt. Die ermittelten Werte für die Energiedosis $E_{Dosis} = 0,62 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ stehen in Klammern, da sie an die Grenzen der Messgenauigkeit stoßen und deshalb infrage gestellt werden.

Energiedosis [W/cm ² · min/m]	mittlerer effektiver Brechungs- index \bar{n}_{eff}	mittlerer effektiver Füllfaktor \bar{F}_{Optik} [%]	Schichtdicke d_S / Struktur- tiefe h_{Optik} [nm]	T_{Sonne} [%]
0,62	(1,38)	(98)	(90)	93,9
1,87	1,30	78	60	94,1
3,73	1,24	63	98	94,6

ab. Dies zeigt sich auch im Verlauf des Brechungsindex in Abbildung 4.12 (rote Punkte). Die optischen und strukturellen Eigenschaften der Probe können mit dieser Methode nur bedingt ermittelt werden, da die Messgenauigkeit erreicht wird. Aus diesem Grund sind die Werte eingeklammert.

4.2.3 Oberflächenmorphologie

In Abbildung 4.15 sind die Oberflächenaufnahmen bei einer Bandgeschwindigkeit von 0,95 m/min für verschiedene Energiedosen dargestellt. Es werden REM-Oberflächenaufnahmen, die zugehörigen REM-Querschnitte und AFM-Oberflächenaufnahmen für steigende Energiedosen von oben nach unten gezeigt. Ein Vergleich der REM-Oberflächenaufnahmen des strukturierten ETFE mit der des unbehandelten ETFE-Substrates (Abbildung 4.4a, Seite 69) zeigt, dass die faserartige Struktur des ETFEs bei allen Einstellungen erhalten bleibt. Weiterhin ist mit steigender Energiedosis eine Veränderung der Struktur- und Grabenbreiten erkennbar. Dieser Zusammenhang konnte auch für eine eingebrachte

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

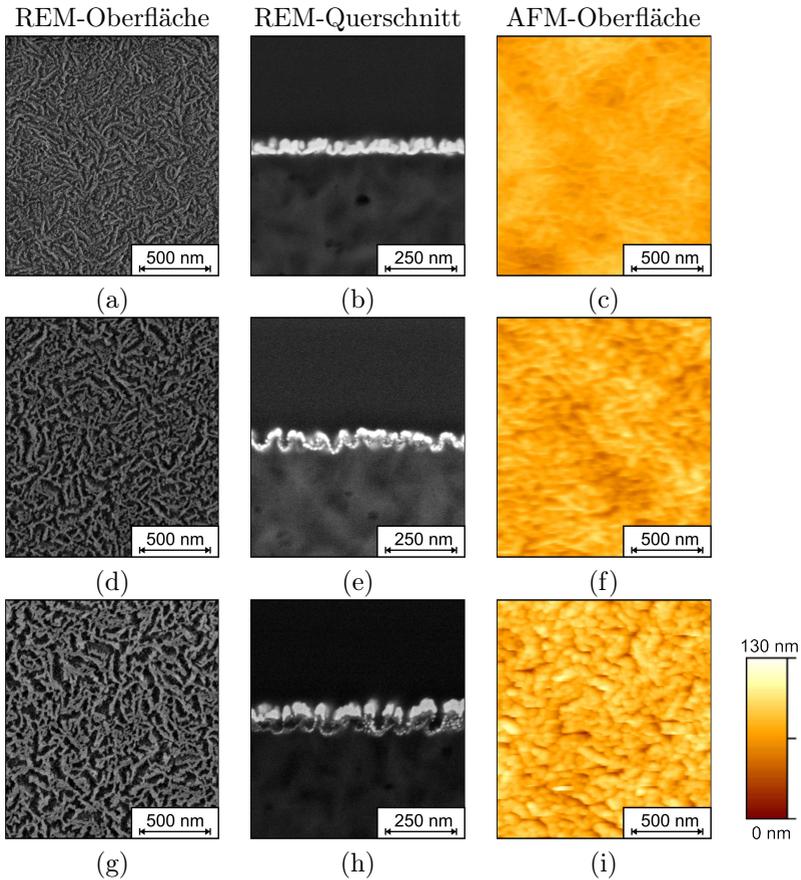


Abbildung 4.15: REM und AFM-Oberflächen- und Querschnittsaufnahmen von plasmastrukturierten ETFE-Oberflächen bei einer Bandgeschwindigkeit von $0,95 \text{ m/min}$ und Energiedosen von (a-c) $0,62 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$, (d-f) $1,87 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ sowie (g-i) $3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Die in den REM-Querschnitten zu erkennenden, weißen Bereiche entstehen durch die Beschichtung mit Gold, welches zur Kontrastierung der ETFE-Proben eingesetzt wurde.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

Leistungsdichte von $1,67 \text{ W/cm}^2$ und sinkende Bandgeschwindigkeiten gezeigt werden.

Die REM-Aufnahmen der Querschnitte des strukturierten ETFE (Abbildung 4.15b, e und h) zeigen eine Zunahme der Strukturtiefe bei Erhöhen der Energiedosis. Die Strukturtiefe h_{REM} steigt von wenigen Nanometern bei $E_{Dosis} = 0,62 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ auf $h_{REM} \approx 80 \text{ nm}$ bei $E_{Dosis} = 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Aus Abbildung 4.15h ist weiterhin erkennbar, dass die von *Schönberger* gezeigten pilzartigen Strukturen, wie sie auf PET-Oberflächen entstehen, auf ETFE nicht vorliegen [4]. Durch eine Linienschnittanalyse an dem REM-Querschnitt in Abbildung 4.15h wurde der tiefenaufgelöste Füllfaktor analog zur optischen Simulation bestimmt (siehe Abschnitt 4.2.2, Seite 77). Abbildung 4.16 zeigt den binarisierten REM-Querschnitt, durch den fünf Linien gelegt wurden. Die Auswertung der Menge an grünen und roten Linienabschnitten liefert für jede Linie einen Füllfaktor. Abbildung 4.17 stellt den daraus ermittelten Zusammenhang zwischen Füllfaktor und Position innerhalb der Struktur dar. Das Ergebnis passt in erster Näherung zu den Ergebnissen der optischen Simulation, bei der ein linearer Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Füllfaktor F_{Optik} ermittelt wurde. Zusätzlich zu dem linearen Verlauf des Füllfaktors innerhalb der Strukturen ändert sich der Füllfaktor an der Substratoberfläche und an dem Übergang von Struktur zu Luft nur sehr geringfügig mit steigender Strukturtiefe. Dies lässt auf die Ausbildung von Gräben (unteres Plateau) und Stegen (oberes Plateau) schließen. Das obere Plateau wurde mittels optischer Simulation ebenfalls beobachtet. Die Ausbildung von Gräben konnte durch die optische Simulation nicht gezeigt werden, ist aber bei der Betrachtung der REM-Querschnittsaufnahmen ersichtlich.

Zur quantitativen Untersuchung der Strukturbildung in Abhängigkeit von den Prozessparametern wurde weiterhin die Rasterkraftmikroskopie genutzt. Der mittels REM-Querschnitt ermittelte Anstieg der Strukturtiefe durch Erhöhen der Energiedosis konnte bestätigt werden. Dies zeigte sich durch einen Anstieg des Kontrastes in den AFM-Aufnahmen (Abbildung 4.15). Zudem wurde die Oberflächenrauheit erhöht. Ein Vergleich der mit AFM bestimmten Rautiefe und der aus REM-Querschnitten ermittelten Strukturtiefe ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Die Werte der Rautiefe sind deutlich größer als die Struk-

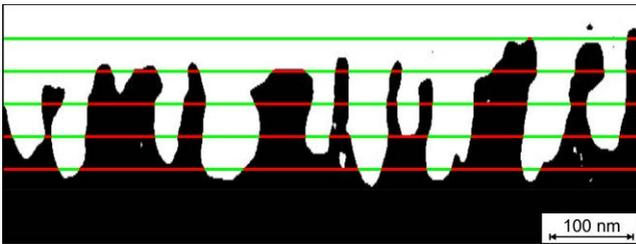


Abbildung 4.16: Binarisierte Darstellung des REM-Querschnittes aus Abbildung 4.15h. Für die Linienschnittanalyse wurden die gezeigten fünf horizontal verlaufenden Linien mit konstantem Abstand von 20 nm genutzt. Die grünen Linienabschnitte entsprechen Luft und die roten Abschnitte ETFE.

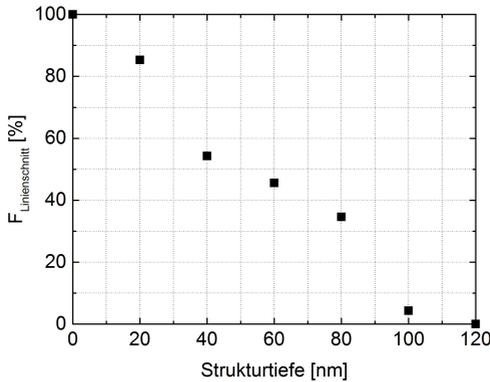


Abbildung 4.17: Darstellung des Füllfaktors $F_{\text{Linienschnitt}}$ in Abhängigkeit von der Strukturtiefe. Die Strukturtiefe beginnt bei 0 auf der ETFE-Oberfläche und steigt mit dem Abstand zur Substratoberfläche. Die Ermittlung des Füllfaktor erfolgt durch Auswertung der grünen und roten Linienabschnitte der in Abbildung 4.16 gezeigten Linien.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

Tabelle 4.4: Vergleich der Ergebnisse zur Ermittlung der mittleren Strukturtiefe aus den in Abbildung 4.15 gezeigten REM-Querschnittsaufnahmen (h_{REM}) und AFM-Oberflächenaufnahmen (R_t). Die Proben wurden bei $v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$ nanostrukturiert.

Energiedosis E_{Dosis} [$\text{W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$]	h_{REM} [nm]	R_t [nm]
0,62	15	50
1,87	40	64
3,73	80	133

turtiefen h_{REM} . Mögliche Ursachen für die Unterschiede sind in den Messmethoden begründet. Für die Strukturiefenbestimmung mittels REM wird zunächst eine Querschnittsfläche präpariert, wodurch die Strukturen beschädigt werden können und zudem die Strukturtiefe auf einer Länge von $\leq 1 \mu\text{m}$ durch Mittelwertbildung von fünf gemessenen Strukturiefen bestimmt wird. Mittels AFM wird eine Fläche von ca. $5,3 \mu\text{m}^2$ analysiert. Es wird die Differenz aus dem höchsten und dem niedrigsten Messwert gebildet. Die tatsächlichen Strukturiefen lassen sich damit nicht exakt bestimmen und sind vermutlich kleiner als die mittels AFM bestimmten.

Mit Bezug auf die Ergebnisse der optischen Untersuchungen wurden REM-Untersuchungen der strukturierten ETFE-Proben mit den Energiedosen $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ und $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ durchgeführt. Erstere Energiedosis zeigte eine maximale optische Entspiegelung (Abbildung 4.8, Seite 73) und die zweite und höchste Energiedosis zeigte im Transmissionsspektrum die Ausbildung von Interferenzen (Abbildung 4.9, Seite 74). Die REM-Oberflächen- und Querschnittsaufnahmen beider Proben sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Bei beiden Querschnittsaufnahmen wurde auf die Beschichtung mit Gold verzichtet. Der Ordnungszahlkontrast an der Probenoberfläche der Querschnittsaufnahmen wird durch Aluminiumoxid hervorgerufen. Damit werden die Ergebnisse der XRF-Untersuchungen bestätigt. Aluminiumoxid wird während der Strukturierung im Plasmaprozess abgeschieden und die Massenbelegung steigt mit der Energiedosis. Zudem zeigen die REM-

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

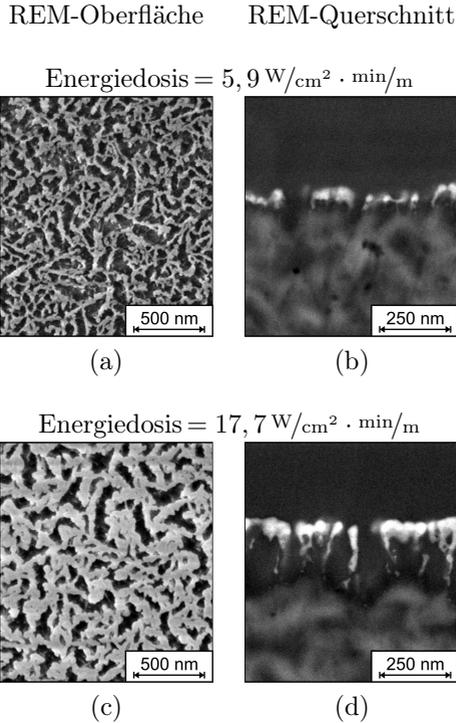


Abbildung 4.18: REM-Oberflächen- und Querschnittsaufnahmen von plasmastrukturierten ETFE-Oberflächen, die bei (a, b) $5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ und (c, d) $17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ behandelt wurden. Bei den REM-Querschnitten wurde auf die Beschichtung mit Gold verzichtet. Während die Oberflächenaufnahmen den Topografiekontrast darstellen, ist in den Querschnitten der Ordnungszahlkontrast zwischen ETFE (hellgrau bis dunkelgrau) und Aluminium bzw. Aluminiumoxid (weiß) erkennbar.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

Querschnittsaufnahmen, dass sich Aluminiumoxid vorrangig auf den Strukturen anlagert. Auch der Kontrast zwischen den kristallinen (hellgrau) und amorphen (dunkelgrau) Bereichen des ETFE ist in beiden REM-Querschnitten ersichtlich.

Die Strukturtiefe steigt ebenfalls mit steigender Energiedosis, wie in Tabelle 4.4 und mit optischer Simulation (Tabelle 4.3, Seite 81) bereits dargestellt. Aus der REM-Querschnittsaufnahme in Abbildung 4.18b ergibt sich eine Strukturtiefe von $h_{REM} \approx 120$ nm bei einer Energiedosis $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Dieser Wert passt zu den Strukturturen, die z. B. auf PET zu einer maximalen Transmissionserhöhung geführt haben [4]. Bei $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ beträgt die Strukturtiefe $h_{REM} \approx 320$ nm (Abbildung 4.18d). Damit wird die in Abschnitt 4.2.1 auf Seite 77 durchgeführten Abschätzung der Strukturtiefe aus einem Interferenzmaximum bestätigt.

4.2.4 Bildauswertung

Das Ziel der Untersuchung der Proben mittels Bildbearbeitungssoftware bestand darin, aus REM-Oberflächenaufnahmen quantitative Wer-

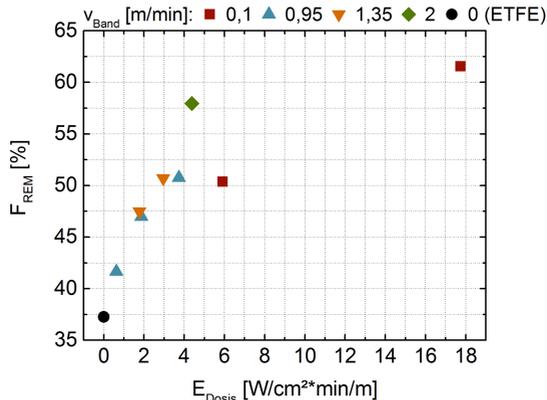


Abbildung 4.19: Darstellung der Abhängigkeit des Füllfaktors F_{REM} von der Energiedosis E_{Dosis} .

te abzuleiten, die zur Analyse der Strukturbildung und der Strukturformen herangezogen werden können. Hierzu wurde zunächst der Anteil an hellen Bereichen in REM-Aufnahmen, entsprechend der in Abschnitt 3.7.1 (Seite 52) beschriebenen Methode, ermittelt. Abbildung 4.19 zeigt den sich ergebende Füllfaktor F_{REM} in Abhängigkeit der Energiedosis E_{Dosis} . Mit Ausnahme des Wertes bei einer Energiedosis $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ ist ein Anstieg des Füllfaktors mit steigender Energiedosis im Plasmaprozess erkennbar. Ein Anstieg von F_{REM} bedeutet, dass der flächenbezogene Anteil an Strukturen ansteigt. Mögliche Erklärungen hierfür sind:

- eine „Aufspaltung“ der Gräben an Kristalllamellen, d. h. partiell werden aus einem breiten Graben zwei sehr schmale Gräben.

Riekerink et al. und *Dwight* beschrieben, dass kristalline Bereiche eine geringere Ätzrate haben als amorphe Bereiche [22, 40]. Die Kristalllamellen sind im ETFE räumlich stochastisch verteilt. D. h., beim Ätzen wird ein zunächst entstehender Graben bei wei-

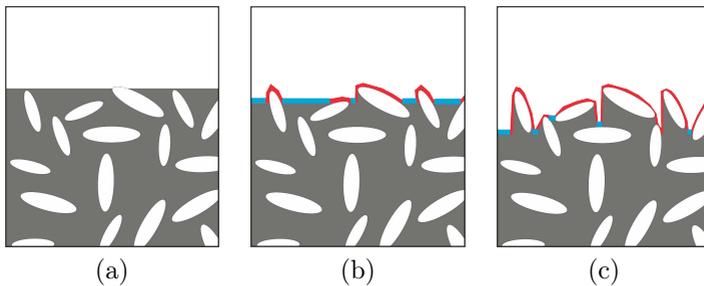


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung (a) des ETFE-Substrates im Querschnitt mit amorphen (grau) und kristallinen (weiß) Bereichen, das in (b) bei einer geringen Energiedosis und in (c) einer hohen Energiedosis nanostrukturiert wurde. Rot dargestellt ist der Konturverlauf der Nanostrukturen. Die blauen Linien sind Gräben. Mit steigender Energiedosis verändert sich die Anzahl und Breite der Gräben.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Linienschnittanalyse an REM-Oberflächenaufnahmen nanostrukturierter ETFE-Folien ($v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$).

Energiedosis E_{Dosis} [W/cm ² · min/m]	mittlere Struktur- breite b_{St} [nm]	Streuung der mittleren Struktur- breite [nm]	Graben- breite b_{Gr} [nm]	Streuung der mittleren Grabenbreite [nm]
0,62	17	11	24	17
1,87	27	19	32	24
3,73	31	21	36	27

terem Ätzen nicht in gleichem Maße abgetragen, wenn sich direkt unterhalb des Grabens ein Kristallit befindet. Der Ätzzvorgang wird an dem Kristallit verlangsamt bzw. gestoppt. Dies hätte zur Folge, dass die Strukturtiefe begrenzt ist bzw. die amorphen Bereiche zwischen den Kristalliten geätzt werden. Zudem würde die Grabenbreite mit steigender Plasmaeinwirkung schmaler werden und die Anzahl an schmalen Gräben ansteigen. Die schematische Darstellung in Abbildung 4.20 veranschaulicht diese „Aufspaltung der Gräben“. Zur Bestätigung dieser These wurde das in Abschnitt 3.7.1 (Seite 52) erläuterte Linienschnittverfahren an REM-Oberflächenaufnahmen zur Ermittlung der Dimensionen von Strukturen und Gräben angewandt. Mit diesem Verfahren wurden zunächst die mit dem Bernsen-Algorithmus flächig ermittelten Füllfaktoren bestätigt. Die bestimmten Struktur- und Grabenbreiten sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Mit steigender Energiedosis ist ein Anstieg der Struktur- und der Grabenbreiten erkennbar. Allerdings ergibt sich auch eine Streuung der Messwerte um den Mittelwert von ca. 70%. Dieser Wert ist vermutlich auf die Strukturformen zurückzuführen, die nicht quadratisch oder kreisförmig sind, d. h. die Strukturdimensionen unterscheiden sich in ihrer Längen- und Breitenausdehnung. Eine quantitative Auswertung dieser Strukturen, die zudem stochastisch verteilt sind, ist mit der Linienschnittanalyse nicht möglich. Die beschriebene Erklärung

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

zum Anstieg des Füllfaktors mit steigender Energiedosis durch die „Aufspaltung“ der Strukturgräben kann mit dieser Methode nicht bestätigt und auch nicht widerlegt werden.

- REM-Oberflächenaufnahmen überlagern sich mit Informationen zur Strukturtiefe.

Zur Abbildung der Oberfläche nanostrukturierter ETFEs mit REM werden Sekundärelektronen genutzt. Entsprechend Abschnitt 3.7.1 (Seite 50) werden aus Bereichen senkrecht zum Elektronenstrahl weniger Sekundärelektronen ausgelöst, wodurch diese Bereiche dunkel erscheinen. Die hellen Bereiche entstehen vorrangig durch die Seitenwände der Strukturen (siehe Abbildung 3.5, Seite 52). Es wurde bereits gezeigt, dass mit steigender Energiedosis die Strukturtiefe steigt, wodurch die Seitenwände vermutlich größer werden. Mit steigender Energiedosis steigt auch der helle Bereich, wie Abbildung 4.21 verdeutlicht. Während bei geringen Energiedosen die Strukturbreite b_{St} gering ist (Abbildung 4.21b), steigt diese bei höheren Energiedosen (Abbildung 4.21c). Der

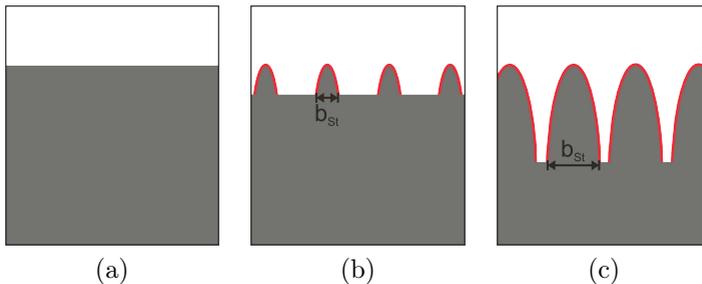


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung (a) des ETFE-Substrates im Querschnitt, das in (b) bei einer geringen Energiedosis und in (c) einer hohen Energiedosis nanostrukturiert wurde. Rot dargestellt sind die Seitenwände der Strukturen, die in REM-Oberflächenaufnahmen zu hellen Bereichen beitragen.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

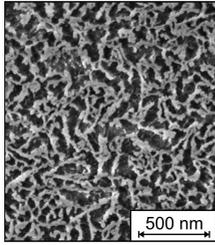
Füllfaktor steigt aufgrund der in einer Oberflächenaufnahme enthaltenen Information zur Strukturtiefe an.

- REM-Oberflächenaufnahmen setzen sich aus Topografie- und Ordnungszahlkontrast zusammen, d. h. der ermittelte Füllfaktor ist ungleich dem realen Füllfaktor.

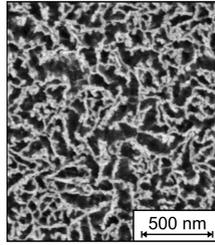
In Abschnitt 3.7.1 (Seite 50) wurde die Methode zur Aufnahme von REM-Oberflächen beschrieben. Der sich ausbildende Kontrast wird durch Sekundärelektronen hervorgerufen. Abhängig vom Auftreffwinkel der Primärelektronen ändert sich die Ausbeute an Sekundärelektronen. In den REM-Querschnittsaufnahmen in Abbildung 4.18 wurde durch die Auswertung der Rückstreuerelektronen gezeigt, dass sich auf der Oberfläche der Strukturen Aluminiumoxid anlagert. Daher wird vermutet, dass der Topografiekontrast in REM-Oberflächenaufnahmen überlagert ist durch einen Ordnungszahlkontrast. Zur Bestätigung wurden Oberflächenabbildungen der strukturierten ETFE-Folien mit Sekundärelektronen und Rückstreuerelektronen erzeugt. Der Vergleich des Kontrastes durch Sekundärelektronen mit dem durch Rückstreuerelektronen ist für die Energiedosen $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ und $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ in Abbildung 4.22 dargestellt. Für beide Kontraste wurde jeweils die gleiche Probenposition gewählt, sodass ein direkter Vergleich möglich ist. Der Ordnungszahlkontrast ist in den Abbildungen der Rückstreuerelektronen sehr gut erkennbar (Abbildung 4.22b und d). Helle Bereiche weisen eine höhere Ordnungszahl auf als dunkle Bereiche, d. h. die hellen Bereiche können Aluminiumoxid zugeordnet werden. Ein Vergleich mit den Abbildungen des Topografiekontrastes zeigt an den gleichen Positionen helle Bereiche. Zusätzlich sind die hellen Bereiche ausgedehnter, d. h. die hellen Bereiche nehmen eine größere Fläche ein als im Ordnungszahlkontrast ersichtlich. Diese Vergrößerungen sind auf den Topografiekontrast zurückzuführen. Damit wird die These bestätigt, dass eine Überlagerung aus dem Topografiekontrast und dem Ordnungszahlkontrast stattfindet. Die schematische Darstellung der Überlagerung beider Kontraste, die in die REM-Oberflächenaufnahmen eingehen, ist in Abbildung 4.23 dar-

Topografiekontrast Ordnungszahlkontrast

Energiedosis = $5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$

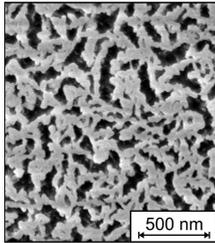


(a)

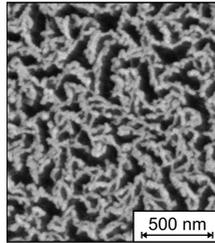


(b)

Energiedosis = $17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$



(c)



(d)

Abbildung 4.22: Vergleich von REM-Aufnahmen, die durch Auswertung der (a, c) Sekundärelektronen bzw. (b, d) Rückstreuelektronen aufgenommen wurden. Die REM-Aufnahmen zeigen bei (a, b) $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ bzw. (c, d) $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ nanostrukturierte ETFE-Oberflächen. Für einen direkten Vergleich zwischen Topografie- und Ordnungszahlkontrast wurden für beide REM-Oberflächenaufnahmen die gleiche Probenposition gewählt.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

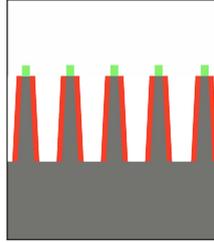


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der Nanostrukturen im Querschnitt. Die Topografieaufnahmen aus Sekundärelektronen (rot) werden durch den Ordnungszahlkontrast (grün) überlagert. Alle farbige markierten Bereiche führen zu hellen Bereichen in der REM-Oberflächenaufnahme.

gestellt. Der in Abbildung 4.19 dargestellte Anstieg des Füllfaktors F_{REM} kann sich demnach durch die Abbildung der Strukturen im REM selbst ergeben aus z. B. einer Kantenüberhöhung, einer Überlagerung aus Topografie- und Ordnungszahlkontrast sowie der Bestimmung eines Schwellwertes bei der Binarisierung, der durch den Ordnungszahlkontrast des Aluminiums beeinflusst wird. Eine genaue Betrachtung der Einflüsse konnte hier nicht mehr untersucht werden und ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten.

4.2.5 Oberflächenchemie

Abbildung 4.24 stellt die Ergebnisse der Untersuchungen mittels IR-ATR dar. Es ist die Extinktion von drei charakteristischen Molekülschwingungen in Abhängigkeit von der Energiedosis dargestellt. Die orangenen Symbole bei der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ geben die mittlere Extinktion für den Wellenzahlbereich von $3150 \text{ cm}^{-1} - 3700 \text{ cm}^{-1}$ an. In diesem Bereich bildet sich eine breitbandige *OH*-Bande aus [110]. Es ist ein Anstieg der Bande mit steigender Energiedosis im Plasmaprozess ersichtlich. Dies deutet darauf hin, dass zunehmend mehr Sauerstoff in die plasmastrukturierte Oberfläche eingebaut wird und zu deren chemi-

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

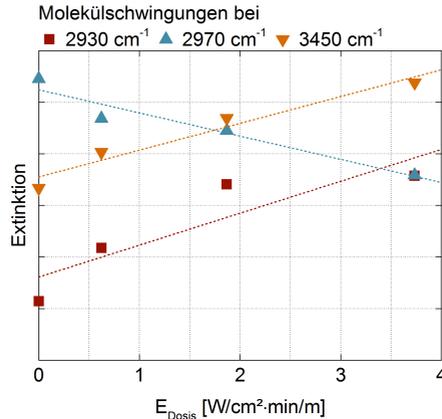


Abbildung 4.24: Darstellung der Extinktion, die den Abbau der CH -Bindung bei 2970 cm^{-1} , die Entstehung eines CH -Peaks bei 2930 cm^{-1} und den Anstieg der OH -Banden bei 3450 cm^{-1} mit Erhöhung der Energiedosis zeigt. Die Extinktionswerte für die OH -Banden sind Mittelwerte, die sich für den Bereich von 3150 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} ergeben.

sehen Veränderung führt. Die ermittelten chemischen Veränderungen der ETFE-Oberfläche werden auf den Beschuss mit hochenergetischen Ionen zurückgeführt, der eine Bindungsspaltung und eine Reaktion mit reaktivem Sauerstoff nach sich zieht. Das Ergebnis bestätigt die in Abbildung 2.8 auf Seite 29 dargestellte chemische Reaktion einer ETFE-Oberfläche mit einem Sauerstoffplasma [60].

Die Molekülschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2930\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2970\text{ cm}^{-1}$ können CH -Schwingungen zugeordnet werden [102]. Mit steigender Energiedosis während der Nanostrukturierung der ETFE-Oberfläche sinkt der Peak bei $\tilde{\nu} = 2970\text{ cm}^{-1}$ und der Peak bei $\tilde{\nu} = 2930\text{ cm}^{-1}$ steigt. Während sich somit eine CH -Bindung abbaut, wird eine andere im Polymer ausgebildet. Dies ist auf die unterschiedliche Anbindung der CH -Gruppe im Polymer zurückzuführen, die durch die Anlagerung

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

von Sauerstoff bzw. Hydroxidgruppen hervorgerufen wird. Wie in Abbildung 2.8 auf Seite 29 dargestellt, ändern sich die Bindungen der direkten Nachbarn der *CH*-Bindungen wodurch diese Schwingungen beeinflusst werden.

4.2.6 Vergleich der Ergebnisse aus der optischen Charakterisierung und den Oberflächenanalysen

Für die Bestimmung der Strukturtiefe und -form wurden optische Spektren, REM-Querschnittsaufnahmen und AFM-Oberflächenaufnahmen ausgewertet. Die mit diesen Methoden ermittelten Strukturturen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Mit allen Methoden wurde ein Anstieg der Strukturtiefe mit steigender Energiedosis ermittelt. Durch Variation der Energiedosis konnten so Strukturturen von einigen Nanometern bis zu ca. 300 nm erzeugt werden. Die größten Unterschiede zwischen den Methoden zeigten sich für die Energiedosis von $E_{Dosis} = 0,62 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Die Strukturtiefe schwankt von $h_{REM} = 15 \text{ nm}$ über $R_t = 50 \text{ nm}$ bis $h_{Optik} = 90 \text{ nm}$. Die mittels optischer Simulation ermittelte Strukturtiefe wurde bereits in Abschnitt 4.2.2 (Seite 77) diskutiert und infrage gestellt, da die Grenzen der Messgenauigkeit erreicht werden. Die Rautiefe R_t wird durch die Differenzbildung aus dem höchsten und dem niedrigsten Messwert innerhalb der AFM-Abbildung gebildet. Unebenheiten der Probe, wie Welligkeit, können den Messwert stark beeinflussen, sodass tendenziell höhere Werte für die Strukturtiefe bestimmt werden. Der Wert h_{REM} wird aus einer Querschnittsaufnahme ermittelt. Es handelt sich um einen Ausschnitt der Probe von wenigen Mikrometern Länge. Zudem wurde bei der Energiedosis von $E_{Dosis} = 0,62 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ eine dünne Goldschicht zur Kontrastierung der Oberfläche abgeschieden. Die Goldschicht führt zu einem hohen Ordnungszahlkontrast, der bei den sehr flachen Strukturen zum „Überstrahlen“ der tatsächlichen Strukturturen führen kann (siehe Abbildung 4.15b, Seite 82). Zudem wird bei Polymeren die untere Auflösungsgrenze des REM erreicht, sodass die Bestimmung der Strukturturen erschwert wird. Zusammenfassend zeigt sich, dass alle genutzten Methoden zur Bestimmung der Strukturturen geeignet sind, allerdings bei sehr geringen Strukturturen die Messgrenzen der Verfahren erreicht werden.

Tabelle 4.6: Vergleich der Strukturiefen die durch Auswertung optischer Spektren, REM-Querschnittsaufnahmen und AFM-Untersuchungen in den Abschnitten 4.2.1 - 4.2.3 ermittelt wurden.

Energiedosis E_{Dosis} [W/cm ² · min/m]	h_{REM} [nm]	R_t [nm]	h_{Optik} [nm]
0,62	15	50	(90)
1,87	40	64	60
3,73	80	133	98
5,9	120	-	-
17,7	320	-	215-300 ¹⁵

Die Strukturform wurde mittels optischer Simulation ermittelt (Abbildung 4.13a, Seite 79). Die Strukturen laufen annähernd spitz zu und bilden an der Oberfläche ein Plateau aus. Eine REM-Querschnittsaufnahme der Nanostrukturen bei gleicher Energiedosis (3,73 W/cm² · min/m) ist in Abbildung 4.15h auf Seite 82 dargestellt und bestätigt prinzipiell die ermittelte Strukturform. Allerdings werden die mit REM ermittelten Gräben, die sich zwischen den Strukturen ausbilden in der optischen Simulation nicht berücksichtigt. Diese Ausbildung von Gräben konnten mittels Linienschnittanalyse an einem REM-Querschnitt bestätigt werden. Zudem konnte - analog zur optischen Simulation - durch Linienschnittanalyse an einem REM-Querschnitt der lineare Anstieg des Füllfaktors mit steigender Strukturtiefe und ein Plateau beim Übergang von Struktur zu Luft ermittelt werden. Damit ist die Bildauswertung durch Linienschnittanalyse von REM-Querschnitten zur Ermittlung der Strukturform geeignet. Auch die optische Simulation ist zur Bestimmung der Strukturform geeignet. Die Ergebnisse weichen allerdings für Betrachtungen an der Substratoberfläche ab. Dies kann verschiedene Ursachen haben, unter anderem wurden der Einbau von Aluminiumoxid und die mit der vermuteten Freilegung von Kristalliten einhergehende

¹⁵Der Bereich ergibt sich aus der Auswertung des Transmissionsmaximums mit der Gleichung 2.4 auf Seite 14.

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

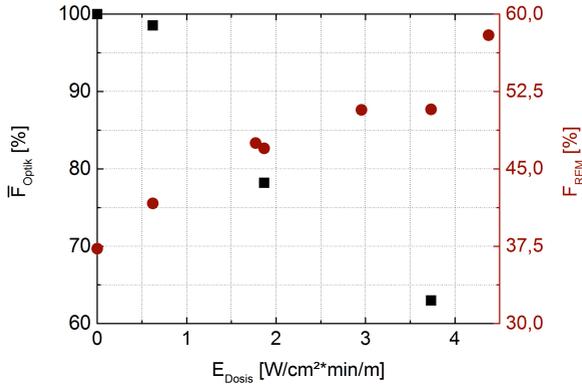


Abbildung 4.25: Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem mittleren Füllfaktor \bar{F}_{Optik} (Modellierung mittels „Film Wizard“) und dem mit REM bestimmten Füllfaktor F_{REM} (Bildauswertung mittels „ImageJ“) in Abhängigkeit von der Energiedosis E_{Dosis} .

Änderung des Brechungsindex innerhalb der Strukturen nicht berücksichtigt.

Neben der Strukturtiefe wurde der Füllfaktor durch eine optische und eine oberflächensensitive Methode ermittelt. Der Vergleich zwischen dem mit optischer Simulation bestimmten mittleren Füllfaktor \bar{F}_{Optik} und dem der Bildauswertung F_{REM} ist in Abhängigkeit der Energiedosis E_{Dosis} in Abbildung 4.25 dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Bildauswertung und der optischen Simulation erkennbar. Während F_{REM} mit steigender Energiedosis ansteigt, sinkt F_{Optik} (Abbildung 4.25). In Abschnitt 4.2.4 (Seite 87) wurden die möglichen Erklärungen für den mittels Bildauswertung ermittelten Füllfaktor in Abhängigkeit von der Energiedosis beschrieben. Diese zeigen, dass in den REM-Oberflächenaufnahmen vermutlich zusätzlich zur Topografie auch Informationen wie die Strukturtiefe und der Ordnungszahlkontrast enthalten sind. Die Trennung der verschiedenen enthaltenen Informa-

tionen bedarf weiterer Untersuchungen, die Gegenstand zukünftiger Arbeiten sind.

4.2.7 Schlussfolgerungen zum Einfluss eines magnetronbasierten Sauerstoffplasmaprozesses auf die Strukturbildung

ETFE-Oberflächen können mit dem in Abschnitt 3.1 (Seite 33) vorgestellten magnetronbasierten Verfahren plasmastrukturiert werden. In Abschnitt 2.3.3 (Seite 30) wurden verschiedene Parameter vorgestellt, die sich auf die Strukturierung von Polymeroberflächen auswirken können.

- Maskierung

Das im Prozess abgeschiedene Aluminiumoxid wurde vorrangig auf den Strukturen nachgewiesen (siehe Abbildung 4.18, Seite 86). *Vourdas et al.* zeigten, dass Aluminium maskierend wirken kann, wodurch eine Erhöhung der Rauheiten und damit eine stärkere Strukturierung auf Polymeren möglich ist [35]. Eine abgeschiedene Initialschicht vor der Strukturierung mittels APS-Quelle beeinflusst ebenfalls die Strukturierung von Polymeroberflächen [28]. Es wird vermutet, dass das während der Strukturierung abgeschiedene Aluminiumoxid im magnetronbasierten Plasmaprozess ebenfalls einen positiven Einfluss auf den Strukturierungsprozess hat. Nicht geklärt werden konnte, ob sich das Aluminium vorrangig auf den Strukturen anlagert oder aus den Gräben besser geätzt werden konnte.

- Energiedosis

Mit steigender Energiedosis steigt die Strukturtiefe. Auch der in Abbildung 4.8 (Seite 73) dargestellte Verlauf der Transmissionsänderung mit steigender Energiedosis lässt sich nach Betrachtung aller Untersuchungsergebnisse erklären. Mit steigender Energiedosis beginnt die Ausbildung von Nanostrukturen. Die Strukturiefen nehmen mit steigender Energiedosis zu, während die Strukturform zunächst kaum Änderungen aufweist. Das steigende Aspektverhältnis führt zu einem Anstieg der Transmission. Damit einhergehend

4.2 Veränderung der Grenz- und Oberflächeneigenschaften mit Plasma

sinkt der Anteil an ETFE an der Probenoberfläche, wie es aus der Füllfaktorenbetrachtung mittels optischer Modellierung und Linienschnittanalyse ersichtlich wurde. Nach Überschreiten des Maximums bei einer Energiedosis von $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ steigt die Strukturtiefe weiter und das Aspektverhältnis ändert sich. Damit einhergehend bilden sich Interferenzen aus, die darauf schließen lassen, dass eine Betrachtung der Strukturen als gradueller Übergang von Substrat zu Luft nicht mehr möglich ist und die Strukturen als poröse Schicht mit Grenzflächen auf der Substratoberfläche und beim Übergang zur Luft beschrieben werden sollten.

- Sauerstoffionen

Für den Nanostrukturierungsprozess wurde ein reines Sauerstoffplasma eingesetzt. Wie *Schönberger* beschrieb, findet der Ätzprozess vorrangig durch negative Sauerstoffionen statt [4]. Neben dem Abtrag von Polymermaterial kann das Reaktivgas Sauerstoff zu chemischen Veränderungen an der Probenoberfläche führen [29]. Die Ergebnisse der chemischen Auswertung mittels IR-ATR bestätigen dies durch eine breitbandige *OH*-Bande im Bereich $3150 \text{ cm}^{-1} - 3700 \text{ cm}^{-1}$ und eine Verschiebung bzw. Ausbildungen von Absorptionsbanden im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} . Weiterhin ist im Fingerprintbereich eine kontinuierliche Abnahme der *CH*₂ und *CF*₂-Banden mit steigender Energiedosis im Strukturierungsprozess ersichtlich. Diese Beobachtung wird durch Untersuchungen von *Coen et al.* bestätigt [29]. D. h., die im Plasmaprozess vorhandenen Sauerstoffionen interagieren mit *CH*₂ und *CF*₂-Gruppen. Die ETFE-Oberfläche wurde somit durch den Prozess auch chemisch verändert.

Neben dem Einfluss des Prozesses auf die Strukturbildung wurde in Abschnitt 2.3.3 (Seite 30) das Material selbst als Einflussgröße auf die Strukturbildung vorgestellt. Insbesondere die Kristallinität und deren Einfluss auf die Ätzraten bzw. Strukturbildung wurden diskutiert [22, 42]. Aus den Ergebnissen zur Untersuchung des verwendeten ETFE ist bekannt, dass es zu ca. 33 % kristallin ist und die Kristalllamellen ca.

100 nm dick sind. Eine Betrachtung der plasmastrukturierten Oberflächen (Abbildung 4.15, Seite 82) lässt vermuten, dass diese kristallinen Bereiche erhalten bleiben. Zur Bestätigung wurden die Ausrichtung und die Dimensionen der Kristalllamellen verändert. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im nachfolgenden Abschnitt 4.3 vorgestellt und diskutiert.

4.3 Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung

4.3.1 Anpassung der Molekül- bzw. Kristalllamellenorientierung von ETFE

Für die Untersuchung des Einflusses der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Ausbildung von Nanostrukturen wurde eine unbehandelte ETFE-Folie mit einer Ausgangsdicke von 300 μm entsprechend den in Abschnitt 3.3.3 (Seite 39) angegebenen Werten mechanisch verformt. Bei diesem Reckvorgang wird die Folie unter thermischer Belastung in eine Richtung (monoaxial) gezogen, wodurch eine Ausrichtung der Kristalllamellen hervorgerufen werden soll. Tabelle 4.7 fasst die Substratdicken nach dem Reckvorgang zusammen. Es treten Abweichungen von bis zu $\pm 12\%$ auf. Die Ursache für diese Dickenschwankungen werden durch den Aufbau des Reckversuches verursacht. Die seitlichen Halterungen beim Recken führen teilweise zu einem biaxialen Recken. Die Zugkräfte wirken ungleichmäßig auf die Folie ein und führen damit zu unterschied-

Tabelle 4.7: Ermittelte Substratdicke nach dem Reckvorgang. Die Ausgangsdicke betrug 300 μm .

Reckverhältnis (MD : TD)	Substratdicke gemessen [μm]
3,0 : 1,0	114 \pm 14
4,5 : 1,0	83 \pm 8
6,0 : 1,0	69 \pm 8

4.3 Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung

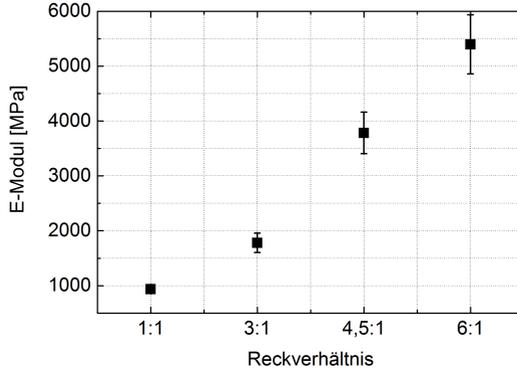


Abbildung 4.26: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Reckverhältnis (MD : TD) und Elastizitätsmodul.

lichen Substratdicken (siehe Abschnitt 3.3.3, Seite 39). Die sich bei der E-Modul-Bestimmung ergebenden Messunsicherheiten sind damit verbunden höher als in Abschnitt 3.5 (Seite 46) beschrieben und werden mit $\approx 10\%$ abgeschätzt. Die Ergebnisse der E-Modulbestimmung und die dazugehörigen Messunsicherheiten sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

Durch die mechanische Deformation des ETFE bei 140°C in Zugrichtung kommt es zur Erhöhung des E-Moduls in dieser Richtung (Abbildung 4.26). Der E-Modul steigt annähernd linear mit steigendem Reckverhältnis in Zugrichtung an. Der maximale E-Modul bei einem Reckverhältnis 6 : 1 beträgt $E = 5,40 \text{ GPa} \pm 0,54 \text{ GPa}$. Es konnte ein 6-fach höherer E-Modul im Vergleich zum Ausgangsmaterial erzielt werden. Auch *Ono et al.* konnten durch monoaxiales Recken bei 150°C eine Erhöhung der mechanischen Stabilität feststellen [77]. Bei einem Reckverhältnis von 5 : 1 erzielten sie eine 8-fach höhere Zugfestigkeit im Vergleich zu ungerecktem ETFE. Der Grund dafür ist die Ausrichtung der Kristalllamellen in Zugrichtung.

Die bereits aufgrund der E-Modul-Bestimmung vermutete Veränderung der Orientierung der Moleküle bzw. Kristalllamellen konnte durch Untersuchungen mit IR-ATR-Spektroskopie bestätigt werden. In Abbildung 4.27 wird die gemessene Extinktion der CF_2 - und CH_2 -Peaks einer

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

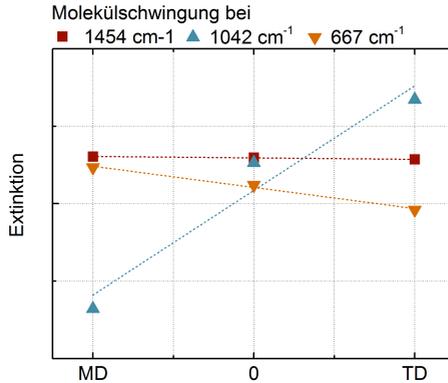


Abbildung 4.27: Vergleich der Molekülschwingungen einer ungereckten ETFE-Folie (Werte bei $x = 0$) mit den richtungsabhängigen Molekülschwingungen einer 6 : 1 gereckten ETFE-Folie ($x = \text{MD}$ bzw. TD). Es sind die mit IR-ATR gemessenen Extinktionen für die CH_2 -Deformationsschwingung bei 1454 cm^{-1} (rot), der asymmetrischen CF_2 -Valenzschwingung bei 1042 cm^{-1} (blau) und der CF_2 -Deformationsschwingung bei 667 cm^{-1} (orange) dargestellt.

6 : 1 gereckten Folie mit der von ungerecktem ETFE verglichen. Bei der gereckten Folie wurde richtungsabhängig gemessen, d. h. in Zugrichtung (MD) und senkrecht dazu (TD). Die Extinktion der CH_2 -Deformationsschwingung bei 1454 cm^{-1} zeigt keine Richtungsabhängigkeit innerhalb der gereckten Folie und auch keinen Unterschied der Extinktion zwischen gerecktem und ungerecktem ETFE. Für die CF_2 -Peaks wird eine Richtungsabhängigkeit der Extinktion beobachtet. Während die CF_2 -Deformationsschwingung bei 667 cm^{-1} eine höhere Extinktion in Transversrichtung zeigt als in Zugrichtung, verhält sich dies bei der asymmetrischen CF_2 -Valenzschwingung bei 1042 cm^{-1} umgekehrt, die Extinktion in Zugrichtung ist größer als die in Transversrichtung. Für das ungereckte ETFE liegt die Extinktion in beiden Fällen zwischen dem

4.3 Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung

der gereckten Folie in Zugrichtung und der Richtung senkrecht dazu. *Ono et al.* zeigten ebenfalls, dass der Reckvorgang zu Unterschieden der Extinktion in Zugrichtung und senkrecht dazu führt [77].

Bei der Untersuchung zur Abhängigkeit der Extinktion vom Reckverhältnis wurde für die CF_2 -Schwingung bei 1040 cm^{-1} ein Anstieg der Extinktion in Zugrichtung und ein Absinken in Transversrichtung mit steigendem Reckverhältnis beobachtet. Die Ergebnisse lassen sich so interpretieren, dass sich die Ausrichtung der Moleküle mit steigendem Reckverhältnis verstärkt und die unter einem Winkel auftreffende IR-Strahlung nur von bestimmten, in einem definierten Winkel zum Einfallswinkel ausgerichteten, Molekülen absorbiert werden kann. D. h. im Reckvorgang ändert sich die Ausrichtung bestimmter Moleküle im Polymer.

Neben der mechanischen und chemischen Untersuchung der Molekül- und Kristalllamellenorientierung wurde die spektrale Ellipsometrie als optisches Messverfahren genutzt. Mit dieser Methode konnte die Änderung der Orientierung der Kristalllamellen bestätigt werden. Dies zeigte sich durch die unterschiedlichen Dispersionen in Zugrichtung und senkrecht dazu. Exakte Dispersionen bzw. Brechungsindizes konnten nicht bestimmt werden, da die Modellierung - abhängig von den eingestellten Winkeln - unterschiedlich gute Übereinstimmungen zwischen den ellipsometrischen Parameter zeigten.

Zusätzlich wurde die Veränderung der Kristallitorientierung mittels XRD untersucht. Eine richtungsabhängige Betrachtung des Peaks bei $19,2^\circ$ ist in Abbildung 4.28 für eine 6 : 1 gereckte ETFE-Folie gezeigt. Die Intensität des Peaks wurde für Winkel von 0° (Zugrichtung) über 90° (Transversrichtung) bis 180° (Zugrichtung) in 15° -Schritten durchgeführt. Die ermittelte Peakfläche berechnet sich durch Integration der Fläche unter dem Peak von $2\theta = 10^\circ - 30^\circ$. Die Intensität ist in der transversalen Richtung wesentlich intensiver ausgeprägt als in Zugrichtung. Der Anstieg dieser Intensität ist auf eine veränderte Lage der Kristallite zurückzuführen [77]. Durch die XRD-Untersuchungen konnte die Änderung der Kristallitorientierung bestätigt werden.

In Abbildung 4.29 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Oberflächentopografie mittels REM (a-c) und AFM (d-f) dargestellt. Die in Abschnitt 4.1.2 auf Seite 68 beschriebenen Fasern - die als Kristalllamel-

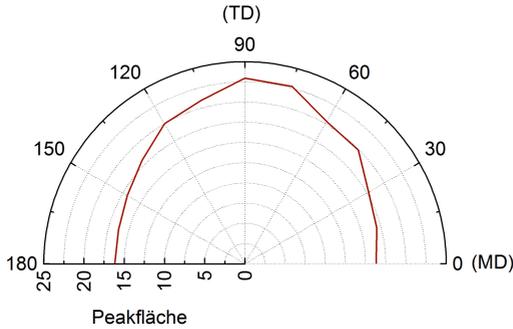


Abbildung 4.28: Darstellung einer winkelabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchung an ETFE-Folie mit dem monoaxialen Reckverhältnis 6 : 1. Die Messung der Intensität erfolgte durch Drehung der ETFE-Folie in 15°-Schritten. Die gezeigte Peakfläche berechnet sich durch Integration der Fläche unter dem Peak für einen Winkelbereich von $2\theta = 10^\circ$ bis $2\theta = 30^\circ$.

len interpretiert wurden - sind auch in den gezeigten REM-Aufnahmen der Oberflächentopografie ersichtlich. Im Gegensatz zu ungerecktem ETFE (a) sind diese nicht mehr stochastisch verteilt, sondern mit steigendem Reckverhältnis zunehmend in Reckrichtung ausgerichtet. Die gezeigten AFM-Oberflächenaufnahmen verdeutlichen diese Ausrichtung und zeigen zudem die Änderung der mittleren Rauheit und der Rautiefe durch die Kontrastunterschiede. Die mittlere Rauheit steigt von $R_a = 4,2 \text{ nm}$ für ungerecktes ETFE auf $R_a = 6,7 \text{ nm}$ für 6 : 1 gerecktes ETFE und die Rautiefe steigt von $R_t = 36 \text{ nm}$ auf $R_t = 69 \text{ nm}$. Die Lamellen sind zudem in ihrer Dimension verändert. Sie erscheinen in den Topografieaufnahmen der gereckten ETFE-Folien deutlich länger als bei ungerecktem ETFE.

Ein direkter Vergleich von Transmissionsspektren der verschieden gereckten Folien ist aufgrund der unterschiedlichen Substratdicken schwierig. Dies zeigt bereits ein Vergleich zweier ungereckter ETFE-Folien unterschiedlicher Substratdicken in Abbildung 4.30. Es sind die opti-

4.3 Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung

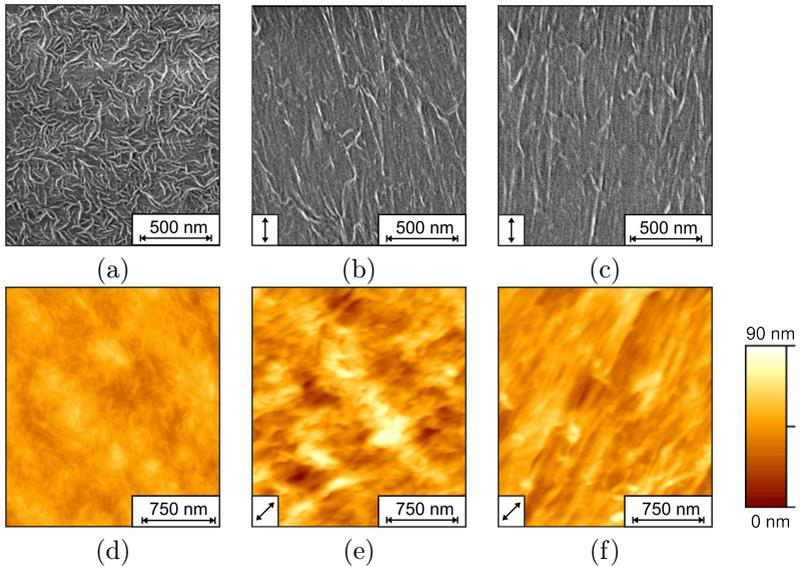


Abbildung 4.29: Vergleich der Oberflächentopografien von (a, d) un- gerecktem, (b, e) 3 : 1 und (c, f) 6 : 1 gerecktem ETFE. (a-c) zeigen REM-Oberflächenaufnahmen und (d-f) AFM-Topografieaufnahmen. Die Pfeile geben die Reckrichtung an.

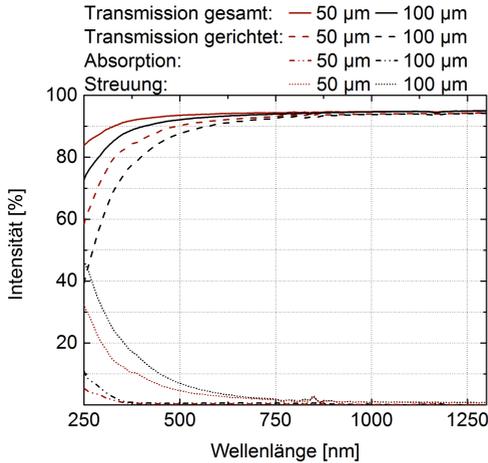
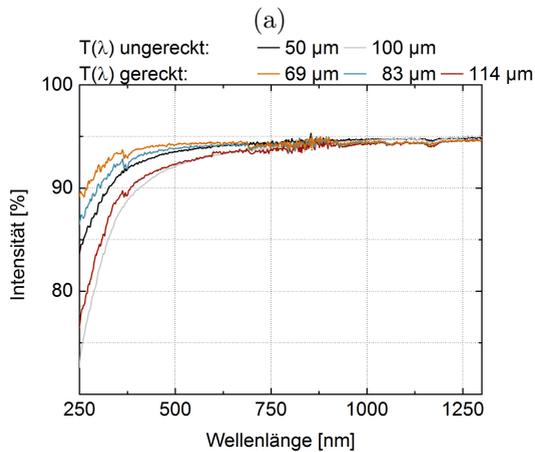
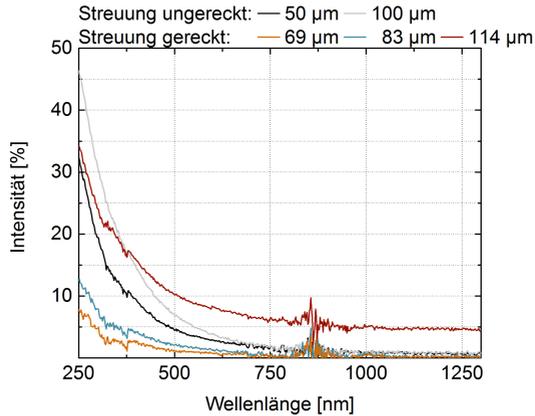


Abbildung 4.30: Übersicht des Transmissionsvermögens, der Absorption und der Streuung von ETFE-Folien unterschiedlicher Substratdicken im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 1300 nm.

schen Eigenschaften einer 50 μm dicken ETFE-Folie (rot) im Vergleich zu einer 100 μm dicken ETFE-Folie (schwarz) dargestellt. Mit steigender Substratdicke sinkt die Transmission im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 350 nm stark ab. Die Absorption steigt ab einer Wellenlänge von ca. 350 nm mit sinkender Wellenlänge an und erreicht bei einer 100 μm dicken ETFE-Folie ca. 10 % bei $\lambda = 250$ nm. Der Abfall der Gesamttransmission im kurzwelligen Wellenlängenbereich kann teilweise durch die Absorption erklärt werden.

Die gerichtete Transmission zeigt geringere Intensitäten im Vergleich zur Gesamttransmission. Dieser Unterschied wird durch Streuung hervorgerufen, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 auf Seite 61 erläutert. Zudem steigt die Streuung mit Erhöhen der Substratdicke an. Dieser Zusammenhang zwischen Streuung und Substratdicke kann für gereckte Folien nicht beobachtet werden, wie Abbildung 4.31a zeigt. Die Streuung der 83 μm (Reckverhältnis 4,5 : 1) und der 69 μm (Reckverhältnis

4.3 Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung



(b)

Abbildung 4.31: Vergleich (a) des Transmissionsvermögens und (b) der Streuung von ETFE-Folien unterschiedlicher Reckverhältnisse und Substratdicken.

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

6 : 1) dicken ETFE-Folien liegen deutlich unterhalb der von 50 μm bzw. 100 μm dickem ungerecktem ETFE. Da die mit AFM gemessene mittlere Oberflächenrauheit R_a mit steigendem Reckverhältnis steigt, kann ein Absinken der Streuung bei gereckten Folien nicht auf eine verringerte Oberflächenrauheit zurückgeführt werden. Eine mögliche Erklärung ist die Verringerung an Streuzentren im Volumen der gereckten ETFE-Folien. Eine DSC-Analyse ergab für eine 6 : 1 gereckte ETFE-Folie eine Kristallinität mit einem Massenanteil von 35 %. Eine signifikante Änderung der Kristallinität ist nicht ersichtlich. Neben der Änderung der Orientierung der Kristalllamellen zeigten REM- und AFM-Aufnahmen Veränderungen in den Dimensionen der Kristalllamellen mit steigendem Reckverhältnis. Das Absinken der Streuung bei gleichbleibender Kristallinität ist durch die Verlagerung und Änderung der Dimensionen der Kristalllamellen zu erklären. Die Anzahl an Korngrenzen im Volumen des gereckten ETFE sinkt.

In Abbildung 4.31b ist die Transmission der gereckten Folien im Vergleich zu ungerecktem ETFE dargestellt. Mit sinkender Substratdicke steigt die Transmission im kurzwelligen Wellenlängenbereich an. Die gereckten Folien zeigen zudem eine höhere Transmission als vergleichbar dicke ungereckte Folien. Die Reflexion sinkt im gleichen Maße mit steigendem Reckverhältnis. Die Absorption der gereckten Folien zeigt vergleichbare Verläufe wie die ungereckten Folien. Eine mögliche Erklärung für den gezeigten Anstieg der Gesamttransmission ist eine Erhöhung der Rauheit. AFM-Untersuchungen zeigten einen Anstieg der mittleren Rauheit R_a und der Rautiefe R_t mit steigendem Reckverhältnis. Durch die erhöhte Oberflächenrauheit und Rautiefe bildet sich ein Brechungsindexgradient aus, der zu einer entspiegelnden Wirkung der Substratoberfläche führt.

4.3.2 Plasmabehandlung von gerecktem ETFE

Für die Nanostrukturierung von gerecktem ETFE wurden die aus Abschnitt 4.2 (Seite 70) ermittelten Parameter mit einer Plasmaleistungsdichte von $\Phi = 3,55 \text{ W/cm}^2$ und einer Bandgeschwindigkeit von $v_{\text{Band}} = 0,95 \text{ m/min}$ für alle Reckverhältnisse genutzt. Im Ergebnis konnte eine Erhöhung des solaren Transmissionsgrades für alle Proben erzielt

4.3 Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung

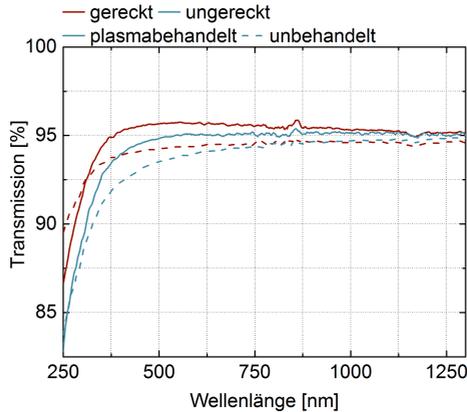


Abbildung 4.32: Darstellung der Transmissionspektren von unbehandelten (unterbrochene Linien) und plasmastrukturierten (kompakte Linien) ETFE-Folien, die nicht gereckt bzw. mit einem Reckverhältnis von 6 : 1 gereckt wurden. Die Dicke der ungereckten ETFE-Folie beträgt 50 μm und die der gereckten ETFE-Folie 69 μm .

werden. Der Absolutwert der Transmissionserhöhung ΔT_{Sonne} ist unabhängig vom Reckverhältnis und liegt im Bereich von 0,9 % bis 1,1 % für eine Energiedosis von $E_{\text{Dosis}} = 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$.

Ein Vergleich der spektralen Verläufe plasmastrukturierter, gereckter ETFE-Folie (Reckverhältnis 6 : 1) mit nicht gereckter, plasmastrukturierter ETFE-Folie ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Die Substratdicken sind vergleichbar, sodass die erkennbaren Unterschiede zwischen den Proben nicht auf Absorptions-Effekte zurückgeführt werden können. Wie in Abschnitt 4.3.1 gezeigt, weisen gereckte Folien eine höhere Transmission auf als ungerecktes ETFE. Durch die Plasmabehandlung steigt die Transmission beider Substratfolien an. Eine maximale Transmission wird für das gereckte ETFE mit einem Reckverhältnis von 6 : 1 erzielt (rote Kurve). Dies ist auf die kombinierte Wirkung aus Transmissionserhöhung durch Recken und anschließende Nanostrukturierung zurückzuführen.

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE

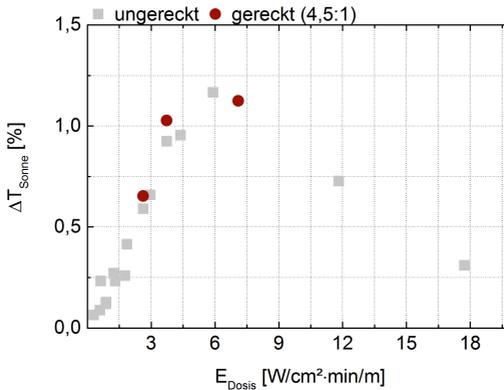


Abbildung 4.33: Ergänzung zur Darstellung der Abhängigkeit der Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} von der Energiedosis E_{Dosis} in Abbildung 4.8 (Seite 73). Die Transmissionsänderung in Abhängigkeit der Energiedosis ist für eine nanostrukturierte, gereckte ETFE-Folie durch rote Punkte gezeigt. Das Reckverhältnis betrug 4,5 : 1.

Für das Reckverhältnis 4,5 : 1 wurden zusätzlich Proben mit Bandgeschwindigkeiten von $v_{Band} = 0,5 \text{ m/min}$ und $v_{Band} = 1,35 \text{ m/min}$ hergestellt. Die Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} bei diesen Parametern steigt mit der Energiedosis E_{Dosis} . Die ermittelten Werte wurden dem in Abbildung 4.8 (Seite 73) gezeigten Diagramm hinzugefügt und sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Die Messergebnisse ordnen sich in den Verlauf ein und bestätigen diesen. Damit sind, unabhängig von der Orientierung der Kristalllamellen, im Substrat vergleichbare Transmissionserhöhungen für die jeweiligen Energiedosen erzielbar. Die Erhöhung der Transmission durch die Plasmastrukturierung ist für den untersuchten Parameterbereich nicht abhängig vom Reckverhältnis des ETFE.

Die Ergebnisse der Topografieuntersuchungen mittels REM sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Die Ausprägung der Nanostrukturen ist für alle Reckverhältnisse ersichtlich. Die Oberflächentopografie weicht mit steigendem Reckverhältnis zunehmend von der auf ungerectem ETFE

4.3 Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung

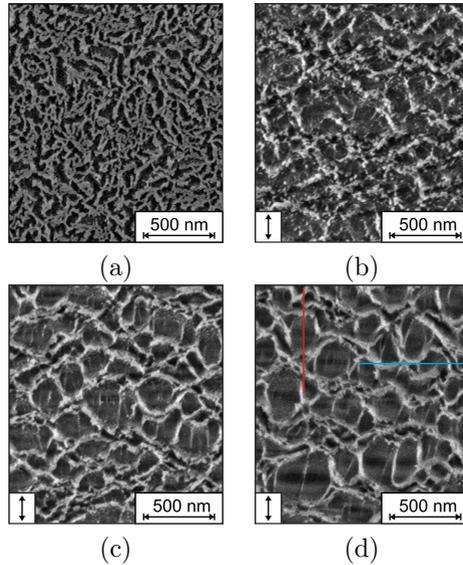


Abbildung 4.34: Darstellung von REM-Oberflächenaufnahmen nanostrukturierter (a) ungereckter und (b-d) gereckter ETFE-Folie mit Reckverhältnissen (b) 3 : 1, (c) 4,5 : 1 und (d) 6 : 1. Die Energiedosis zur Nanostrukturierung betrug $E_{Dosis} = 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Entlang der farbigen Linien in (d) wurden REM-Querschnitte angefertigt (siehe Abbildung 4.35).

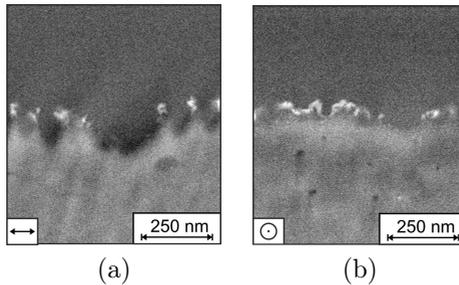


Abbildung 4.35: REM-Querschnittsaufnahmen, die entlang der in Abbildung 4.34d eingezeichneten Linien der Topografieaufnahme aufgenommen wurden. (a) zeigt den Querschnitt entlang der roten Linie und (b) den entlang der blauen Linie.

ab. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Strukturform von der Ausrichtung der Kristalllamellen abhängig ist. Davon ausgehend, dass helle Bereiche wieder Strukturen und dunkle Bereiche Gräben darstellen, werden die Gräben mit zunehmendem Reckverhältnis größer. Es bilden sich wabenartige Oberflächentopografien aus. Es zeigte sich eine Periodizität der Strukturen, die durch die Ausrichtung der Kristallite hervorgerufen wird. Es konnten mittlere Durchmesser von 200 nm gemessen werden. Die Strukturen sind im Vergleich dazu schmal. Obwohl die Transmissionserhöhung auf gerecktem ETFE vergleichbar ist zu der auf ungerecktem ETFE, weicht die Oberflächentopografie auf gerecktem ETFE signifikant von der auf ungerecktem ETFE ab.

In Abbildung 4.35 sind REM-Querschnittsaufnahmen einer 6 : 1 gereckten, nanostrukturierten ETFE-Folie dargestellt. Abbildung 4.35a zeigt eine Aufnahme entlang der in Abbildung 4.34d gezeigten roten Linie und Abbildung 4.35b entlang der blau eingezeichneten Linie. Die in Abbildung 4.5 (Seite 69) ersichtlichen kristallinen Bereiche des ETFE sind in beiden Querschnittsaufnahmen nicht erkennbar. Aus den REM-Querschnittsaufnahmen kann nicht auf den kristallinen Aufbau oder die Ausrichtung der Kristalllamellen geschlossen werden. Es lassen sich auch keine Rückschlüsse ziehen, ob die Nanostrukturen aus kristallinen

4.3 Einfluss der kristallinen Bereiche des ETFE auf die Strukturbildung

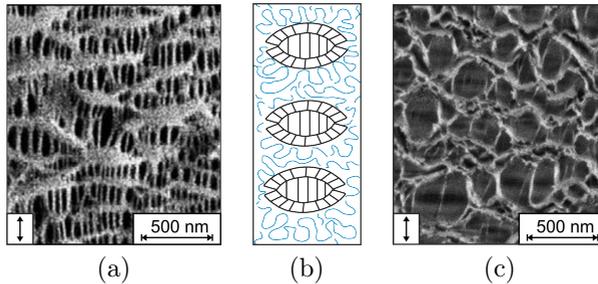


Abbildung 4.36: Vergleich einer (a) Topografieaufnahme von gerecktem PP ([111]) und (b) der Beschreibung zur Ausrichtung von Kristalllamellen im Reckprozess nach [112] mit (c) einer Topografieaufnahme einer nanostrukturierten, 6 : 1-gereckten ETFE-Folie. In (b) sind die Kristalllamellen schwarz und die amorphen Bereiche blau dargestellt.

Bereichen bestehen. Die auf den Strukturen erkennbaren hellen Bereiche sind Aluminiumoxid. Der in Abschnitt 4.2.7 (Seite 98) beschriebene Maskierungseffekt durch Aluminiumoxid kann auch bei den nanostrukturierten, gereckten Folien beobachtet werden. Die ermittelte Strukturtiefe beträgt $h_{REM} \approx 130$ nm. Die Strukturen sind - bei einer Energiedosis von $E_{Dosis} = 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ - tiefer als bei ungerecktem ETFE.

Eine ähnliche REM-Topografieaufnahme, wie in Abbildung 4.34d dargestellt, zeigten *Tabatabaei et al.* für teilkristallines Polypropylen [111] (Abbildung 4.36a). Es wurde der Einfluss des Luftstromes auf die Kristallisation und Ausrichtung der Kristallite bei der Herstellung von Polypropylenfolie untersucht. Die Folien wurden bei der Herstellung gereckt. Es konnte ein signifikanter Einfluss des Luftstroms auf die mechanischen Eigenschaften, wie die Zugfestigkeit, nachgewiesen werden. Zudem zeigten die REM-Untersuchungen der Topografie, dass sich Poren und Lamellen ausbilden. Abhängig vom Luftstrom bildeten sich beim Recken dünnere Lamellen mit einer hohen Anzahl an gleichmäßigen Poren aus. Auch *Samuels* beschrieb die Ausbildung von

Lamellen mit dazwischen liegenden Poren und nichtkristallinen Fäden bei Polypropylen (Abbildung 4.36b) [112]. Beide Beschreibungen lassen sich auf die Topografieaufnahmen von plasmabehandeltem, gerecktem (Reckverhältnis 6 : 1) ETFE übertragen (Abbildung 4.36c). Allerdings wird die Ausbildung der Poren/Mikrolöcher auf das Recken bei Raumtemperatur zurückgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde oberhalb des Glasübergangsbereiches gereckt, um die Bildung von Mikrolöchern zu minimieren und die Umlagerung der Kristallite zu fördern [77, 78]. Durch die Ausrichtung der Kristalllamellen im Reckprozess bilden sich größere Bereiche von amorphem Material zwischen den Lamellen, wie von *Mamun et al.* beschrieben [113]. Infolge der Plasmabehandlung wurde dieses Material mit einer höheren Rate geätzt als die kristallinen Bereiche, wodurch die in Abbildung 4.34 und 4.35 gezeigten Gräben entstehen. Dadurch kann der vergleichbare Eindruck wie bei *Samuels* und *Tabatabaei et al.* erklärt werden.

4.4 Erklärung der Strukturbildung auf ETFE

Der Einfluss des Prozesses auf die Ausbildung der Strukturen wurde in Abschnitt 4.2 (Seite 70ff.) untersucht und der Einfluss des Polymers in Abschnitt 4.3 (Seite 100ff.). Für beide Einflussgrößen konnten Zusammenhänge zur Strukturbildung hergestellt werden:

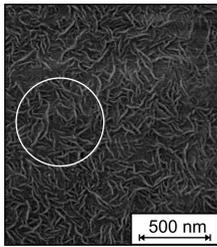
- Der Plasmaprozess beeinflusst die Ausbildung der Nanostrukturen. Durch Veränderung der Energiedosis im Plasmaprozess wurden die Strukturtiefe, die Strukturform und das damit verbundene Aspektverhältnis der Strukturen verändert. Neben der Energiedosis selbst wurde dabei auch die Menge an abgeschiedenem Aluminiumoxid variiert. REM-Querschnittsaufnahmen zeigten, dass Aluminiumoxid vorrangig auf den Strukturen und nicht in den Gräben gefunden wird. Dies konnte auf ungereckten und gereckten, nanostrukturierten ETFE-Oberflächen beobachtet werden. Daraus wird geschlossen, dass es durch das Aluminiumoxid zur Maskierung der Oberfläche kommt. Bereiche, die vom Aluminium bedeckt sind, werden weniger schnell geätzt im Vergleich zu unbedeckten Oberflächen.

4.4 Erklärung der Strukturbildung auf ETFE

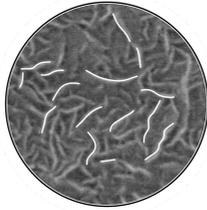
- Der Zustand des Substrates beeinflusst die Ausbildung der Nanostrukturen.

Basierend auf den Untersuchungsergebnissen in Abschnitt 4.3 (Seite 100) und durch Vergleich mit der Literatur wurde ein Zusammenhang zwischen der Ausbildung der Strukturen, deren Form und der Teilkristallinität des ETFE festgestellt. Kristalline Bereiche werden langsamer geätzt als amorphe Bereiche. Dadurch verändert sich das Aspektverhältnis der Strukturen in Abhängigkeit vom Reckverhältnis. Der Vergleich zwischen ungerecktem und gerecktem, nanostrukturiertem ETFE verdeutlicht diesen Zusammenhang. Aus den Ergebnissen ergibt sich der in Abbildung 4.37 dargestellte Zusammenhang. Die linke Spalte zeigt eine Übersicht der behandelten und unbehandelten ETFE-Oberflächen für ungerecktes und gerecktes ETFE. In der mittleren Spalte sind vergrößerte Ausschnitte aus den zugehörigen Abbildungen der linken Spalte dargestellt. Die kristallinen Bereiche werden durch weiße Linien betont. Während die ungereckte ETFE-Oberfläche (Abbildung 4.37b) stochastisch verteilte kristalline Bereiche aufweist, sind diese bei der gereckten ETFE-Folie (Abbildung 4.37h) ausgerichtet. Auch die strukturierten Oberflächen zeigen deutliche Unterschiede zwischen ungerecktem (Abbildung 4.37e) und gerecktem (Abbildung 4.37k) ETFE, insbesondere die dunklen Bereiche zwischen den kristallinen Bereichen weisen unterschiedliche Dimensionen auf. Die rechte Spalte zeigt einen Vorschlag zur modellhaften Beschreibung des Einflusses der kristallinen Bereiche auf die Strukturbildung. Dafür wurden die kristallinen Bereiche, die in der mittleren Spalte durch weiße Linien gekennzeichnet sind, durch die Kristalllamellen dargestellt. Diese modellhafte Beschreibung ergibt sich durch die Kombination der Untersuchungsergebnisse, der Beschreibung von Lamellen (siehe Abbildung 2.4 auf Seite 24), der modellhaften Beschreibung des Reckvorganges in Abbildung 2.7 auf Seite 28 und den Vergleich der Topografieaufnahmen mit Literaturangaben in Abbildung 4.36.

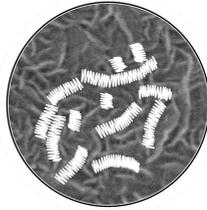
Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion zur Strukturbildung auf ETFE



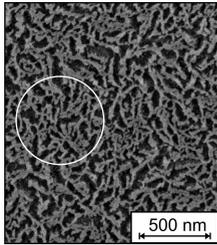
(a)



(b)



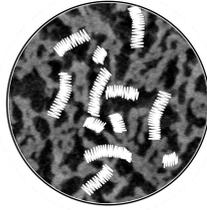
(c)



(d)



(e)



(f)

4.4 Erklärung der Strukturbildung auf ETFE

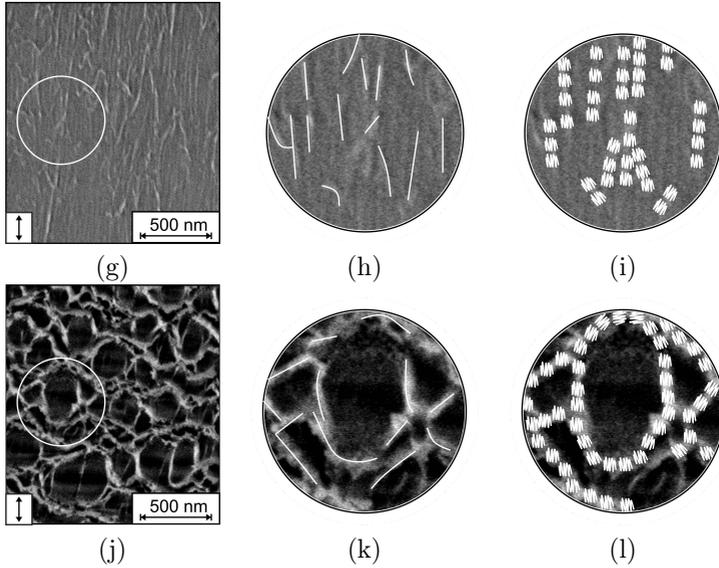


Abbildung 4.37: Beschreibung der Strukturbildung anhand kristalliner Bereiche des (a-c) ETFE-Sustrates und (d-f) nanostrukturierten ETFE sowie des (g-i) 6 : 1-gereckten ETFE und (j-l) nanostrukturierten gereckten ETFE. Darstellung der (links) Oberflächenaufnahmen mit Markierungen der vergrößerten Ausschnitte in der Mitte und rechts, (Mitte) Kristalllamellen durch weiße Striche hervorgehoben und (rechts) Ausrichtung der Kristalllamellen.

Kapitel 5

Anwendungsrelevanz, Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Anwendungsrelevanz

5.1.1 Erhöhung der Energiedosis

Die maximale Transmissionserhöhung von $\Delta T_{\text{Sonne}} = 1,2\%$ in einem Behandlungsdurchlauf wurde für eine Bandgeschwindigkeit von $v_{\text{Band}} = 0,1 \text{ m/min}$ und die Energiedosis $E_{\text{Dosis}} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ erzielt. Für einen höheren Durchsatz an Folienmaterial pro Zeiteinheit ist eine Steigerung der Bandgeschwindigkeit notwendig. Damit einhergehend ist - entsprechend Gleichung 4.1 (Seite 72) - eine höhere Plasmaleistungsdichte Φ einzustellen. Wie in Abschnitt 4.2.1 (Seite 70) beschrieben, ist dies mit dem genutzten Versuchsaufbau nicht möglich. Zur Überwindung der technischen Grenzen und einer Erhöhung der Entspiegelungswirkung bei höheren Bandgeschwindigkeiten wurden mehrere Durchläufe durch die Prozesskammer vorgenommen und dabei die Energiedosis von $E_{\text{Dosis}} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ eingestellt. Damit wird der Durchlauf der Folie durch Pilot- und Industrieanlagen, die eine höhere Anzahl an Prozesskammern aufweisen, nachgestellt (Abbildung 5.1). In der Laboranlage erfolgten 1 – 9 Durchläufe, sodass Energiedosen von

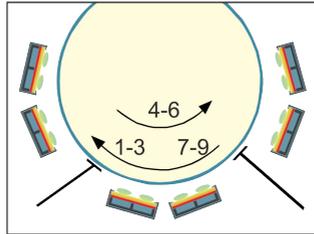


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Möglichkeit einer Mehrfachbehandlung mit drei Prozestationen. Drei Durchläufe ergeben dadurch eine „9-fache“ Behandlung.

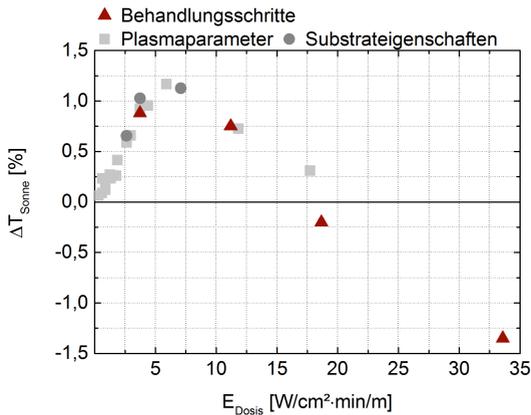


Abbildung 5.2: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} und Energiedosis E_{Dosis} entsprechend Abbildung 4.33 (Seite 110), der um die roten, dreieckigen Symbole erweitert wurde. Diese entsprechen der Transmissionsänderung in Abhängigkeit der, aus den Behandlungsschritten resultierenden, Energiedosen. Es wurden 1, 3, 5 und 9 Behandlungsschritte mit je einer Energiedosis von $3,73 \text{ W}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}/\text{m}$ durchgeführt.

$E_{Dosis} = (3,73 - 33,59) \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ ¹⁶ bei einer Bandgeschwindigkeit von $v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$ erzielt wurden.

Abbildung 5.2 zeigt den aus den Abschnitten 4.2.1 (Seite 73) und 4.3.2 (Seite 110) bekannten Verlauf der Entspiegelungswirkung in Abhängigkeit von der Energiedosis. Zusätzlich in der Abbildung enthalten sind die durch Erhöhung der Anzahl an Behandlungsschritten ermittelten Werte für die Entspiegelungswirkung. Der bereits ermittelte Verlauf wird durch die zusätzlichen Werte bestätigt und erweitert. Bei Energiedosen $E_{Dosis} > 18 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ werden Transmissionsverluste beobachtet. Die Nanostrukturen wirken nicht mehr entspiegelnd. Mögliche Ursachen dafür sind ein geändertes Aspektverhältnis der Strukturen und die sich ausbildende, zunehmend geschlossene Schicht an Aluminiumoxid. Aufgrund des höheren Brechungsindex von Aluminiumoxid ($n_{Al_2O_3} = 1,65$ bei $\lambda = 550 \text{ nm}$) im Vergleich zu ETFE ($n_{ETFE} = 1,39$ bei $\lambda = 550 \text{ nm}$) wirkt eine geschlossene Aluminiumoxidschicht nicht entspiegelnd auf ETFE. Die in Abschnitt 4.2.1 (Seite 70) ermittelte Entspiegelungswirkung bei $E_{Dosis} = 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ wurde in diesem Versuch reproduziert. Für die industrielle Anwendung des Plasmaprozesses auf ETFE ergibt sich die maximale Entspiegelungswirkung bei $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Entsprechend Gleichung 4.1 (Seite 72) kann diese durch Nutzung zweier Prozessstationen, für eine Bandgeschwindigkeit von $v_{Band} = 3 \text{ m/min}$ und eine Plasmaleistungsdichte pro Station von je $\Phi = 1 \text{ W/cm}^2$ erzielt werden.

Die Übertragung des ermittelten Zusammenhangs zwischen Entspiegelungswirkung und Energiedosis von ETFE auf andere Polymere erfolgte am Beispiel von PET. *Schönberger* untersuchte die Strukturierbarkeit von PET mit dem in Abschnitt 3.2 (Seite 36) beschriebenen Prozess [4]. Die von ihm nachgewiesenen, reflexionsmindernden Eigenschaften konnten, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, reproduziert werden. Zusätzlich ist die Transmissionsänderung in Abhängigkeit von der Energiedosis dargestellt. Die Energiedosis wurde durch Erhöhung der Anzahl an Behandlungsschritten eingestellt. Ein Vergleich zwischen ETFE (blaue Symbole) und PET (rote Symbole) zeigt einen ähnlichen Verlauf für beide Polymere. Mit steigender Energiedosis steigt die Transmission,

¹⁶Die Energiedosis $E_{Dosis} = 33,59 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ wurde durch 9 Durchläufe erzielt, d. h. $33,59 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m} = 9 \cdot 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$.

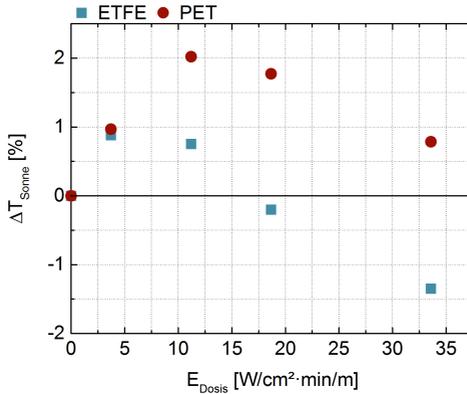


Abbildung 5.3: Vergleich des Einflusses einer Mehrfachbehandlung auf die optischen Eigenschaften zwischen ETFE und PET.

durchläuft ein Maximum und sinkt bei weiterer Steigerung der Energiedosis wieder ab. Die maximale, absolute Transmissionserhöhung ist bei PET größer als bei ETFE. Die größere Transmissionssteigerung auf PET ist auf die optischen Eigenschaften von PET zurückzuführen. PET hat einen Brechungsindex von $n_{PET} = 1,65$ bei $\lambda = 550 \text{ nm}$ [114]. Daraus ergibt sich unter Anwendung von Gleichung 2.2 (Seite 13) ein Reflexionsgrad von $R_{Grad} \approx 6 \%$ pro Folienseite. Eine relative Betrachtung der Transmissionserhöhung zeigt, dass die Entspiegelungswirkung auf ETFE und PET vergleichbar ist. In Abbildung 5.3 ist eine Verlagerung der maximalen Transmissionserhöhung für PET zu größeren Energiedosen im Vergleich zu ETFE ersichtlich. Diese Verlagerung verdeutlicht die Abhängigkeit der Entspiegelungswirkung von Substrat und Prozess und hat aus technischer Sicht zur Folge, dass für jede Polymerfolie das Maximum ermittelt werden sollte.

Die Strukturform unterscheidet sich ebenfalls zwischen PET und ETFE (Abbildung 5.4). Beide Polymere sind teilkristallin, wobei die Kristallinität von ETFE einen Massenanteil von 33% hat und PET eine deutlich geringere Kristallinität aufweist. Bei gleichen Energiedosen ergeben sich für ETFE schwammartige und für PET noppenartige

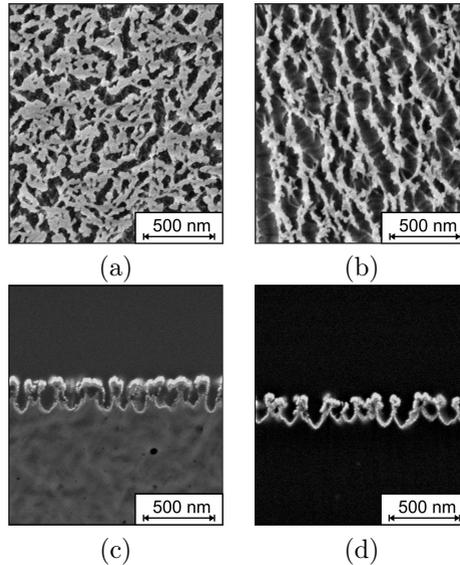


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen der Topografie und des Querschnittes von nanostrukturiertem (a/c) ETFE und (b/d) PET. Zur Strukturierung wurde eine Mehrfachbehandlung mit einer Energiedosis von insgesamt $11,19 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ ($3 \cdot 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$) genutzt.

Strukturen (Abbildung 5.4a und b). Die Strukturiefen sind dagegen vergleichbar mit $h_{REM} \approx 250 \text{ nm}$.

5.1.2 Optimierung der optischen Eigenschaften

Für den Transmissionsgrad von ETFE mit $T_{Sonne} = 93,8\%$ ergibt sich die theoretisch maximal mögliche Entspiegelungswirkung pro Folienseite in erster Näherung zu $\Delta T_{Sonne} \approx 3\%$. Durch die Nanostrukturierung mit dem in Abschnitt 3.1 (Seite 33) beschriebenen Plasmaätzprozess konnte nur $\Delta T_{Sonne} = 1,2\%$ erzielt werden. Zur weiteren Verbesserung der optischen Eigenschaften wurde mit einer Initialschicht und Überbe-



Abbildung 5.5: Darstellung der Prozessschritte zur Erzeugung von nanostrukturierten Polymeroberflächen mit Initialschicht und Überbeschichtung.

schichtung entsprechend Abbildung 5.5 gearbeitet. Zunächst wird eine Initialschicht abgeschieden, gefolgt von einer Plasmastrukturierung und der Abscheidung einer Deckschicht. Die Abscheidung einer Initialschicht vor dem Prozess kann die Plasmastrukturierung positiv beeinflussen, wie *Schulz et al.* beschrieben [28]:

- Ausgehend von der Annahme, dass die Initialschicht eine nicht geschlossene Schicht ist, wirkt die inselförmig aufgebraute Schicht als Maskierung.
- Die Initialschicht ist sehr dünn und risseempfindlich. Durch den Ionenbeschuss wird die Schicht teilweise aufgesprengt und das sich darunter befindende Polymer wird geätzt.

Die Deckschicht dient der weiteren Erhöhung der Transmission und mechanischen Stabilisierung der Nanostrukturen gegen Abrieb [28, 44, 115]. In Abbildung 5.6 ist die spektrale Transmission einer einseitig (rot) und einer beidseitig (blau) nanostrukturierten ETFE-Folie im Vergleich zum unbehandelten Substrat (schwarz) dargestellt. Für die Initial- und Deckschicht wurde Siliziumoxid mit einem Einzelmagnetron abgeschieden, da mit diesem Material bereits eine erhöhte Abriebfestigkeit von Nanostrukturen erzielt werden konnte [44]. Für den Ätzschritt wurde der in Abschnitt 3.1 (Seite 33) beschriebene Prozess genutzt. Bei einer einseitigen Strukturierung wurde eine Transmissionserhöhung von $\Delta T_{\text{Sonne}} = 1,7\%$ gemessen. Bei beidseitiger Entspiegelung ist eine maximale Transmission von $T = 98,7\%$ bei $\lambda = 600\text{ nm}$ und eine Transmissionserhöhung von $\Delta T_{\text{Sonne}} = 3,4\%$ möglich.

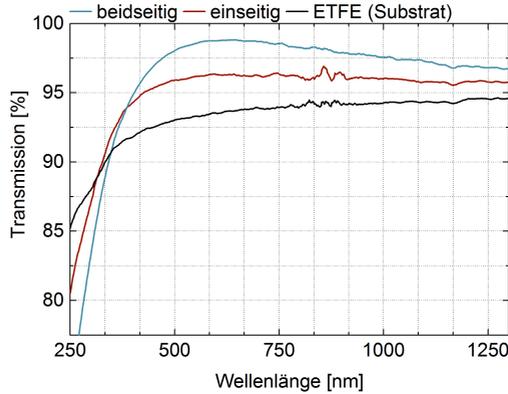


Abbildung 5.6: Vergleich von Transmissionsspektren unbehandelter, einseitig behandelter und beidseitig behandelter ETFE-Folie.

5.1.3 Witterungsstabilität nanostrukturierter ETFE-Folie

Bei ETFE handelt es sich um ein witterungsstabiles Polymer, das im Fassaden- und Dachbau eingesetzt wird. Durch Nanostrukturierung der Oberfläche ist eine Entspiegelungswirkung und damit eine Steigerung des Transmissionsvermögens möglich. Damit ergibt sich für die Anwendung im Außenbereich die Möglichkeit, die nanostrukturierte Folie in optische Anwendungen in Kombination mit Leichtbau zu integrieren. Beispiele hierfür sind die Verbesserung der Lichteinkopplung in Solarzellen, die bisher vorrangig mit Glas verkapselt werden, sowie die Verkapselung von organischen Leuchtdioden (OLED) mit ETFE-Folie zur Verbesserung der Lichtauskopplung. Zur Ermittlung der Beständigkeit der Nanostrukturen im Außeneinsatz wurden Witterungstests im Stadtgebiet Dresden durchgeführt. Die Proben wurden nach Süden und in einem Winkel von 45° Neigung zum Boden ausgerichtet. Zur Fixierung wurden Aluminiumrahmen genutzt und die nanostrukturierte, exponierte Probenoberfläche von $(15 \times 15) \text{ cm}^2$ wurde direkt der Witterung ausgesetzt.

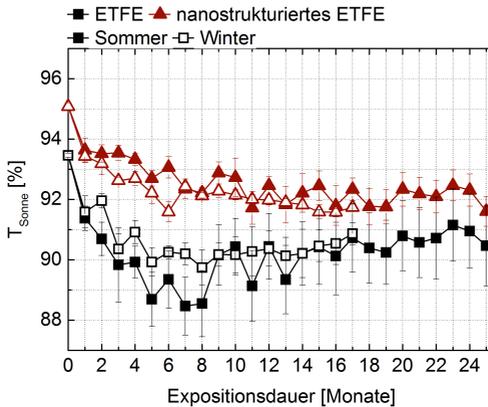


Abbildung 5.7: Darstellung der Änderung der optischen Eigenschaften langzeitbewitterter, unbehandelter und nanostrukturierter ETFE-Folie.

Die exponierten Proben wurden mit dem in Abschnitt 5.1.2 (Seite 123) beschriebenen Prozess hergestellt. Zudem wurden Untersuchungen mit Beginn im Sommerhalbjahr (Beginn: 25.04.2014) und im Winterhalbjahr (Beginn: 04.11.2015) durchgeführt. Die Abhängigkeit des mittleren solaren Transmissionsgrades¹⁷ T_{Sonne} von der Expositionsdauer ist in Abbildung 5.7 für unbehandeltes ETFE (schwarze Punkte) und nanostrukturiertes ETFE (rote Punkte) dargestellt. Für die Unterscheidung zwischen den Startzeitpunkten wurden geschlossene (Sommerhalbjahr) und offene (Winterhalbjahr) Symbole gewählt. Die Folien wurden für die Messungen nicht gereinigt, sodass Verschmutzungen der Proben durch z. B. sauren Regen, Abgase und Pollen in die Messungen eingehen. Für das unbehandelte ETFE ist ein hoher Transmissionsverlust von ca. 5 % im ersten Halbjahr erkennbar, bevor ein leichter Anstieg und eine Stabilisierung der Transmissionswerte bei $T \approx 90,5$ % eintritt. Die nanostrukturierten ETFE-Folien zeigen einen Abfall der Transmission um ca.

¹⁷Die spektrale Transmission wird an je vier Positionen pro Probe gemessen. Durch Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung aus allen vier Positionen ergeben sich die in Abbildung 5.7 dargestellten Werte.

2,5 % im ersten Halbjahr. Dieser geringere Abfall der Transmission nanostrukturierter ETFE-Folien im Vergleich zu unbehandelten ETFE-Folien deutet darauf hin, dass die Nanostrukturen weniger verschmutzen im Vergleich zu unbehandeltem ETFE. Der Anstieg der Transmission des unbehandelten ETFE nach den ersten 6 Monaten ist auf eine Reinigung der Oberfläche durch z. B. Regen zurückzuführen. Über den gesamten Verlauf von ca. 2 Jahren zeigt die nanostrukturierte ETFE-Folie höhere Transmissionsgrade als die unbehandelte Substratfolie. Daraus wird geschlossen, dass die Nanostrukturen auch nach 2 Jahren noch wirksam sind. Für Sommer- und Winterhalbjahr zeigen sich vergleichbare Werte und Verläufe. Der Startzeitpunkt scheint somit keinen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben.

5.2 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurde die Ausbildung von Nanostrukturen auf ETFE untersucht. Das Ziel bestand darin, die Strukturformen und den Einfluss von Prozess bzw. Substrat auf die Strukturbildung zu untersuchen.

Da aus der Literatur bekannt ist, dass die Volumen- und Oberflächeneigenschaften von ETFE abhängig sind vom Herstellungsprozess und der Zusammensetzung aus Ethylen (E) und Tetrafluorethylen (TFE), wurde zunächst die 50 μm dicke ETFE-Substratfolie charakterisiert. Es handelt sich um ein teilkristallines Polymer mit ca. 33 % kristallinem Anteil. Das Co-Polymer besteht aus annähernd gleichen Stoffmengenanteilen Ethylen und Tetrafluorethylen. Dies wurde durch Vergleich von gemessenen und aus der Literatur ermittelten Extinktionsspektren, sowie einer DSC-Analyse bestätigt. Die mechanischen Eigenschaften konnten durch einen Reckprozess angepasst werden. Im nahezu monoaxialen Reckprozess war eine Steigerung des E-Moduls von $E \approx 900 \text{ MPa}$ auf $E \approx 5400 \text{ MPa}$ bei einem Reckverhältnis 6 : 1 (MD : TD) möglich. Durch den Reckprozess wurde die Ausrichtung der Kristalllamellen im Polymer verändert, wie u. a. XRD-Untersuchungen zeigten. Die Intensität des Peaks bei $2\theta = 19,2^\circ$ weist einen höheren Wert in Transversrichtung verglichen mit der Zugrichtung auf. Die Oberflächentopografie des Substratmate-

rials wurde mit REM und AFM untersucht. Die mittlere Rauheit R_a stieg von 4,2 nm für ungerecktes ETFE auf 6,7 nm für 6 : 1 gerecktes ETFE. Als hochtransparentes Material ist ETFE eine Polymerfolie, die im Ausgangszustand eine solare Transmission von $T_{\text{Sonne}} = 93,8\%$ hat. Durch den Reckprozess einer 300 μm dicken ETFE-Folie stieg die Transmission im kurzwelligen Wellenlängenbereich und die Streuung der 6 : 1 gereckten und damit 67 μm dicken ETFE-Folie sank.

Der Einfluss des Plasmaprozesses auf die Strukturbildung wurde durch Variation der Prozessparameter Bandgeschwindigkeit und Plasmaleistungsdichte untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass die ETFE-Oberfläche durch diesen Prozess nanostrukturiert werden kann. Es bilden sich schwammartige Strukturen aus. Diese Strukturform ist für Außenanwendungen von Vorteil, da schwammartige Strukturen im Vergleich zu noppenartigen Strukturen mechanisch stabiler sind.

Die Ausprägung der Strukturen, insbesondere die Strukturtiefe und damit verbunden das Aspektverhältnis der Strukturen, ist durch den Plasmaprozess einstellbar. Es konnte die Kenngröße „Energiedosis“ eingeführt werden, die das Verhältnis zwischen Plasmaleistungsdichte und Bandgeschwindigkeit in Bezug auf die Entspiegelungswirkung darstellt. Der Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und Strukturausprägung wurde durch optische Modellierung und bildgebende Verfahren dargestellt. Durch den Vergleich der Transmissionsänderung mit den REM-Oberflächen- und Querschnittsaufnahmen der Strukturen in Abhängigkeit von der Energiedosis zeigte sich dieser Zusammenhang. Die Transmissionsänderung und die Struktur Tiefen steigen mit Erhöhen der Energiedosis bis zu einem Maximum von $\Delta T_{\text{Sonne}} = 1,2\%$ bei einer Energiedosis von $E_{\text{Dosis}} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Die Strukturform bleibt in diesem Bereich nahezu unverändert, wie REM-Querschnittsaufnahmen zeigten. Auch optische Simulationen bestätigen, dass die Strukturform erhalten bleibt und sich ein gradueller Übergang des Brechungsindex vom Substrat zur Umgebung ausbildet. Die Strukturen sind trapezförmig (Abbildung 4.13, Seite 79) und mit steigender Energiedosis werden die Strukturen tiefer, wodurch die Seitenwände steiler werden. Eine optimale Entspiegelungswirkung wird nicht erreicht. Die Strukturen bilden keine spitz zulaufenden, sondern abgerundete Formen mit einem Plateau an der Oberfläche aus. An diesem Plateau

kommt es zur sprunghaften Änderung des Brechungsindex von Struktur zur Umgebung, wodurch Reflexion auftritt. Eine Erhöhung der Energiedosis über $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ führt zu einer weiteren Erhöhung der Strukturtiefe. Das Aspektverhältnis der Strukturen ist zunehmend ungünstig für die optische Entspiegelung. Dies äußert sich durch das Absinken der Transmission mit steigender Energiedosis über $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Der Zusammenhang zwischen Transmissionsänderung und Energiedosis konnte auch für teilkristallines PET nachgewiesen werden. Inwiefern dies auch auf amorphe Polymere übertragen werden kann, bleibt zu untersuchen.

Die Strukturbildung wird neben der Energiedosis durch die Abscheidung von Aluminiumoxid beeinflusst. Dieses anorganische Material wird aufgrund des genutzten Versuchsaufbaus mit einem Doppel-Magnetron-System abgeschieden. Dabei steigt die Menge an Aluminiumoxid mit steigender Energiedosis. In REM-Querschnittsaufnahmen konnte die Anlagerung von Aluminiumoxid auf den Strukturen nachgewiesen werden. Durch diese Anlagerung kommt es zur Maskierung der Oberfläche und die Bereiche direkt unter dem Aluminiumoxid werden vor einem Ätzangriff geschützt. Ob die punktuelle Anlagerung von Aluminiumoxid von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig ist und es sich z. B. auf kristallinen Bereichen bevorzugt anlagert, bleibt zu untersuchen.

Die Untersuchung des Einflusses der kristallinen Bereiche des ETFE wurde an monoaxial gerecktem ETFE durchgeführt. Die Ausrichtung der Lamellen hat einen signifikanten Einfluss auf die Strukturform und -ausprägung, aber nicht auf die entspiegelnde Wirkung, die durch den Plasmaätzprozess hervorgerufen wird. Die absolute Transmissionserhöhung ist vergleichbar zu der auf ungerecktem ETFE. Im Vergleich zu Strukturen auf ungerecktem ETFE bilden sich schmalere Strukturen und breitere, wabenartige Gräben aus. Aufgrund der Ausrichtung der Strukturen und durch Vergleich der REM-Oberflächenaufnahmen mit Literaturangaben wird darauf geschlossen, dass amorphe Bereiche schneller geätzt werden als kristalline Bereiche. Damit verbunden wird vermutet, dass die Strukturen vorrangig aus kristallinem ETFE bestehen. Aufgrund der Auflösungs Grenze des REM konnte dies nicht nachgewiesen werden.

Kapitel 5 Anwendungsrelevanz, Zusammenfassung und Ausblick

Die Strukturbildung auf ETFE wird vom Prozess (Energiedosis und Maskierung mit Aluminiumoxid) und der Beschaffenheit des Substrates (Ausrichtung der kristallinen Bereiche) beeinflusst.

Neben der Erklärung zur Strukturbildung auf ETFE wurde die Eignung verschiedener Charakterisierungsmethoden zur Analyse der Strukturen untersucht. Bekannte oberflächensensitive Verfahren, wie die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Adsorptionsisothermen, waren aufgrund einer unzureichenden Adsorption der Messgase auf ETFE und der zu geringen spezifischen Oberfläche nicht zielführend. Auch TEM-Untersuchungen zur Ermittlung der Strukturform waren nicht erfolgreich. Dennoch konnte durch Kombination optischer, chemischer und oberflächensensitiver Messverfahren die Strukturbildung auf ETFE erklärt werden:

- **Strukturform**

Aus der gemessenen spektralen Transmission wurde - durch optische Simulation - ein linearer Brechungsindexverlauf vom Substrat zur Umgebung ermittelt und die Strukturform bestimmt. Die Zerlegung von REM-Querschnittsaufnahmen mittels Linienschnittanalyse bestätigten die Strukturform weitestgehend. Zusätzlich zur optischen Simulation wurden zwischen den Strukturen Gräben beobachtet.

- **Strukturtiefe**

Durch optische Simulation sowie REM- und AFM-Analysen konnte die Strukturtiefe bestimmt werden. Alle drei Verfahren zeigen einen Anstieg der Strukturtiefe mit steigender Energiedosis. Insbesondere sehr geringe Strukturturen, die sich bei niedrigen Energiedosen ausbilden, führen zu starken Abweichungen zwischen den drei Messverfahren. Bei REM-Untersuchungen wird die untere Auflösungsgrenze für polymere Oberflächen erreicht. Für die optische Simulation ist die Änderung der spektralen Transmission im Vergleich zum Substratspektrum zu gering, sodass die Genauigkeit des Ergebnisses sinkt.

- Füllfaktor

Durch die quantitative Auswertung von REM-Oberflächenaufnahmen wurde der Füllfaktor F_{REM} und die Abhängigkeit des Füllfaktors von der Energiedosis ermittelt. Mit steigender Energiedosis erhöht sich der Füllfaktor. Ein Vergleich des Verlaufs mit Ergebnissen der optischen Simulation zeigte einen gegenläufigen Verlauf. Mögliche Ursachen, die zu diesem gegenläufigen Verlauf führten, wurden in den Abschnitten 4.2.4 (Seite 87) und 4.2.6 (Seite 95) beschrieben. Die Bildauswertung von REM-Oberflächenaufnahmen konnte nicht abschließend bewertet werden und ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

- Einfluss von Aluminiumoxid

Durch XRF-Untersuchungen wurde der Anstieg der Menge an abgeschiedenem Aluminiumoxid mit steigender Energiedosis ermittelt. REM-Oberflächenaufnahmen zeigten durch Auswertung des Signales der Rückstreuelektronen, dass sich Aluminiumoxid ungleichmäßig auf dem ETFE anlagert. In REM-Querschnittsaufnahmen wurde gezeigt, dass sich Aluminiumoxid auf den Stegen der Strukturen anlagert.

Das Verständnis der Strukturbildung und die sich ergebenden Strukturformen konnten durch Kombination verschiedener Charakterisierungsmethoden ermittelt werden. Zudem konnten Ergebnisse, wie die Strukturtiefe, durch mehrere Verfahren bestimmt und die Charakterisierungsmethoden dadurch miteinander verglichen und validiert werden.

Durch eine Mehrfachbehandlung konnte die Prozessführung optimiert werden. In Kombination mit dem Zusammenhang zwischen Entspiegelungswirkung und Energiedosis ist damit eine Übertragung des Prozesses in eine industrielle Umgebung gegeben. Zusätzlich wurde die Entspiegelungswirkung durch Hinzufügen einer Initialschicht und Überbeschichtung erhöht. Es konnte zudem eine erhöhte Witterungsstabilität der Nanostrukturen erreicht werden, wodurch die nanostrukturierte ETFE-Folie für die Verkapselung von Bauelementen im Außenbereich eingesetzt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Barthlott, W. und Neinhuis, C. “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces”. In: *Planta* 202(1), 1997, S. 1–8.
- [2] Nguyen, S. H. u. a. “Natural insect and plant micro-/nanostructured surfaces: An excellent selection of valuable templates with superhydrophobic and self-cleaning Properties”. In: *Molecules* 19(9), 2014, S. 13614–13630.
- [3] Schönberger, W. u. a. “Large-area fabrication of stochastic nanostructures on polymer webs by ion- and plasma treatment”. In: *Surface and Coatings Technology* 205, Supplement 2, 2011, S. 495–497.
- [4] Schönberger, W. “Großflächige Entspiegelung von Kunststofffolien durch Plasma- und Ionenbehandlung”. Dissertation. Technische Universität Dresden, 2012.
- [5] Chilton, J. “Lightweight envelopes: ethylene tetra-fluoro-ethylene foil in architecture”. In: *Proceedings of the ICE - Construction Materials* 166, 2013, S. 343–357.
- [6] Pasternak, H. “From the CargoLifter airship hangar to Tropical Islands”. In: *Steel - A New and Traditional Material for Building*. Hrsg. von Dubina D. und Ungureanu, V. Taylor & Francis, 2006, S. 65–71.
- [7] Charbonneau, L. u. a. “Mechanical properties of ETFE foils: Testing and modelling”. In: *Construction and Building Materials* 60, 2014, S. 63–72.
- [8] *NOWOFLON[®] ET Fluoropolymerfilm - Technical Information* -. NOWOFLON[®] Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG. 2003.

- [9] Schröder, G. und Treiber, H. *Technische Optik: Grundlagen und Anwendungen*. 9. erweiterte Auflage. Würzburg: Vogel, 2002.
- [10] Kienel, G., (Hrsg.). *Vakuumbeschichtung 4. Anwendungen Teil 1*. VDI-Verlag Düsseldorf, 1993.
- [11] Jeong, S.-H. u. a. “Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating”. In: *Vacuum* 76(4), 2004, S. 507–515.
- [12] Schulz, U. u. a. “A double nanostructure for wide-angle antireflection on optical polymers”. In: *Optical Materials Express* 4(3), 2014, S. 568–574.
- [13] Schulz, U. u. a. “Optische Schichten für transparente Kunststoffe. Optical Coatings for transparent Plastics”. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 16(4), 2004, S. 183–186.
- [14] Li, X. u. a. “Polymer thin films for antireflection coatings”. In: *Journal of Materials Chemistry C* 1, 2013, S. 2266–2285.
- [15] Bläsi, B. “Holographisch hergestellte Antireflexoberflächen für solare und visuelle Anwendungen”. Dissertation. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2000.
- [16] Gombert, A. u. a. “Subwavelength-structured antireflective surfaces on glass”. In: *Thin Solid Films* 351, 1999, S. 73–78.
- [17] Hensch, G. und Deubener, J. “Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties”. In: *Solar Energy* 86(3), 2012, S. 831–836.
- [18] Chou, S. Y. u. a. “Imprint of sub25 nm vias and trenches in polymers”. In: *Applied Physics Letters* 67(21), 1995, S. 3114–3116.
- [19] Lee, K.-J. u. a. “Fabrication of plasma-induced polymer nanograss for a synthetic moth-eye antireflection nanostructure”. In: *Journal of the Korean Physical Society* 55(2), 2009, S. 566–571.
- [20] Chang, C.-H. u. a. “Nanostructured gradient-index antireflection diffractive optics”. In: *Optics Letters* 36(12), 2011, S. 2354–2356.
- [21] Clapham, P. B. und Hutley, M. C. “Reduction of lens reflexion by the „moth eye“ principle”. In: *Nature* 244, 1973, S. 281–282.

- [22] Dwight, D. W. *Ion beam surface modification*. NASA-CR-165062. 1982.
- [23] Sigmund, P. “A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment”. In: *Journal of Materials Science* 8(11), 1973, S. 1545–1553.
- [24] Huang, Y. u. a. “Improved broadband, and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures”. In: *Nature Nanotechnology* 2, 2007, S. 770–774.
- [25] Kaless, A. u. a. “NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers”. In: *Surface and Coatings Technology* 200, 2005, S. 58–61.
- [26] Liston, E. M. “Plasma treatment for improved bonding: A review”. In: *The Journal of Adhesion* 30(1-4), 1989, S. 199–218.
- [27] Gogolides, E. u. a. “Controlling roughness: from etching to nanotexturing and plasma-directed organization on organic and inorganic materials”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44(17), 2011, S. 174021–174034.
- [28] Schulz, U. u. a. “Antireflection of transparent polymers by advanced plasma etching procedures”. In: *Optics Express* 15(20), 2007, S. 13108–13113.
- [29] Coen, M. C. u. a. “Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments”. In: *Applied Surface Science* 207(1–4), 2003, S. 276–286.
- [30] Fernández-Blázquez, J. P. u. a. “Superhydrophilic and superhydrophobic nanostructured surfaces via plasma treatment”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 357(1), 2011, S. 234–238.
- [31] Milella, A. u. a. “Plasma nanostructuring of polymers: Different routes to superhydrophobicity”. In: *Plasma Processes and Polymers* 6(6-7), 2009, S. 460–466.

- [32] Gnanappa, A. K. u. a. “Hierarchical, plasma nanotextured, robust superamphiphobic polymeric surfaces structurally stabilized through a wetting–drying cycle”. In: *Plasma Processes and Polymers* 9(3), 2012, S. 304–315.
- [33] Kaless, A. “Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch Plasmabehandlung”. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2006.
- [34] Kontziampasis, D. u. a. “Biomimetic, antireflective, superhydrophobic and oleophobic PMMA and PMMA-coated glass surfaces fabricated by plasma processing”. In: *Microelectronic Engineering* 121, 2014, S. 33–38.
- [35] Vourdas, N. u. a. “Nanotextured super-hydrophobic transparent poly(methyl methacrylate) surfaces using high-density plasma processing”. In: *Nanotechnology* 18(12), 2007, S. 125304–125311.
- [36] Tsougeni, K. u. a. “Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: From stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces”. In: *Langmuir* 25(19), 2009, S. 11748–11759.
- [37] Mundo, R. D. u. a. “Nanotexturing of polystyrene surface in fluorocarbon plasmas: From sticky to slippery superhydrophobicity”. In: *Langmuir* 24(9), 2008, S. 5044–5051.
- [38] Mundo, R. D. u. a. “Fluorocarbon plasmas for nanotexturing of polymers: A route to water-repellent antireflective surfaces”. In: *Applied Surface Science* 255(10), 2009, S. 5461–5465.
- [39] Tserepi, A. D. u. a. “Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces”. In: *Nanotechnology* 17(15), 2006, S. 3977–3983.
- [40] Riekerink, M. B. O. u. a. “Selective etching of semicrystalline polymers: CF₄ gas plasma treatment of poly(ethylene)”. In: *Langmuir* 15(14), 1999, S. 4847–4856.
- [41] Munzert, P. u. a. “Plasma-generated nanostructure formation on polymer surfaces depending on the polymer type”. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Plasma Surface Engineering*, 2012, S. 258–261.

- [42] Cross, J. H. u. a. “Texturing of poly(ethylene terephthalate) film surfaces by sputter etching”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 3(3), 1985, S. 495–498.
- [43] Tsougeni, K. u. a. “Nano-texturing of poly(methyl methacrylate) polymer using plasma processes and applications in wetting control and protein adsorption”. In: *Microelectronic Engineering* 86(4–6), 2009, S. 1424–1427.
- [44] Munzert, P. u. a. “Thin film growth on nanostructured polymer webs for anti-reflection purposes”. In: *Surface and Coatings Technology* 205, Supplement 2, 2011, S. 498–501.
- [45] Schönberger, W. u. a. “Fabrication of stochastic nanostructures on polymer webs for AR-effect using roll-to-roll equipment”. In: *Proceedings of the 54th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 2011.
- [46] Fahland, M. *Polymerfolien mit Anti-Reflexeigenschaften durch Plasmaätzen (PolAR)*. Abschlussbericht Innonet-Projekt Förderkennzeichen 16IN0723. VDI/VDE Innovation+Technik GmbH, 2011.
- [47] French, R. u. a. “Optical properties of polymeric materials for concentrator photovoltaic systems”. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95(8), 2011, S. 2077–2086.
- [48] Bergmann, L. und Schaefer, C. *Lehrbuch der Experimentalphysik 3, Optik: Wellen- und Teilchenoptik*. Hrsg. von Niedrig, H. 10. Auflage. Berlin: Walter de Gruyter, 2004.
- [49] Gombert, A. “Mikrooptik im großen Stil - Mikrostrukturierte Oberflächen verbessern die Eigenschaften von Quadratmeter großen Displays, Fenstern oder Solarzellen”. In: *Physik Journal* 1(9), 2002, S. 37–41.
- [50] Wilson, S. und Hutley, M. “The optical properties of ‘moth eye’ antireflection surfaces”. In: *Optica Acta: International Journal of Optics* 29(7), 1982, S. 993–1009.
- [51] Choy, T. *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, 2015.

- [52] Theiß, W. “The use of effective medium theories in optical spectroscopy”. In: *Advances in Solid State Physics 33*. Hrsg. von Helbig, R. Springer Berlin Heidelberg, 1993, S. 149–176.
- [53] *Getting Started Manual (Professional Version) of the Film Wizard Software*. Scientific Computing International. 1998.
- [54] Stenzel, O. *The Physics of Thin Film Optical Spectra - An Introduction*. 2. Auflage. Bd. 44. Springer International Publishing, 2016.
- [55] Bruggeman, D. A. G. “Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen”. In: *Annalen der Physik* 416(7), 1935, S. 636–664.
- [56] Jousten, K., (Hrsg.). *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*. 10. Auflage. Vieweg + Teubner Verlag, 2010.
- [57] Fahlteich, J. “Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten”. Dissertation. Technische Universität Chemnitz, 2010.
- [58] Günther, S. “Der Prozess der plasmaunterstützten Aluminiumverdampfung und die Eigenschaften dadurch hergestellter Schichten”. Dissertation. Technischen Universität Ilmenau, 2007.
- [59] David, C. “Entwicklung eines optimierten Magnetron-PECVD Prozesses zur Verringerung der Defektdichte in mit diesem Prozess hergestellten Schichten”. Bachelorarbeit. Westsächsische Hochschule Zwickau, 2011.
- [60] Park, Y. W. und Inagaki, N. “A new approach for selective surface modification of fluoropolymers by remote plasmas”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 93(3), 2004, S. 1012–1020.
- [61] Lai, J. u. a. “Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment”. In: *Applied Surface Science* 252(10), 2006, S. 3375–3379.
- [62] Munzert, P. “Entwicklung von Vakuumbeschichtungsprozessen für die Entspiegelung von Polymethylmethacrylat”. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004.

- [63] Poll, H.-U. und Meichsner, J. "Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen. I. Plasma-Polymer-Wechselwirkung". In: *Acta Polymerica* 31(12), 1980, S. 757–766.
- [64] Wertheimer, M. u. a. "Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation". In: *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms* 151(1–4), 1999, S. 65–75.
- [65] Nic, M. u. a. *IUPAC compendium of chemical terminology*. Hrsg. von McNaught, A. und Wilkinson, A. 2. Auflage. Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [66] Ehrenstein, G. W. *Polymer-Werkstoffe / Struktur - Eigenschaften - Anwendung*. 2. Auflage. Hanser Fachbuch, 1999.
- [67] Menges, G. u. a. *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 5. Auflage. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2002.
- [68] Calleja, G. u. a. "Conversion of poly(ethylene-tetrafluoroethylene) copolymers into polytetrafluoroethylene by direct fluorination: A convenient approach to access new properties at the ETFE surface". In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 49(7), 2011, S. 1517–1527.
- [69] Kerbow, D. L. "Ethylene/Tetrafluoroethylene Copolymer Resins". In: *Modern fluoropolymers / high performance polymers for diverse applications*. Hrsg. von Scheirs, J. John Wiley & Sons, 1999.
- [70] Modena, M. u. a. "A new high temperature thermoplastic material: Tetrafluoroethylene - ethylene copolymer". In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 10(2), 1972, S. 153–156.
- [71] Moritz, K. "ETFE-Folie als Tragelement". Dissertation. Technische Universität München, 2007.
- [72] Iuliano, M. u. a. "Structural variations in ethylene-tetrafluoroethylene copolymers as a function of composition and temperature". In: *Die Makromolekulare Chemie* 190(4), 1989, S. 827–835.

- [73] Zabel, K. u. a. “Structural characterization of an ethylene-tetrafluoroethylene alternating copolymer by polarized Raman scattering”. In: *Macromolecules* 16(3), 1983, S. 446–452.
- [74] Phongtamrug, S. u. a. “Structural study of a series of ethylene-tetrafluoroethylene copolymers with various ethylene contents, Part 1: Structure at room temperature investigated for uniaxially-oriented samples by an organized combination of 2D-WAXD/SAXS and IR/Raman spectra”. In: *Polymer* 49(2), 2008, S. 561–569.
- [75] Forsythe, J. und Hill, D. “The radiation chemistry of fluoropolymers”. In: *Progress in Polymer Science* 25(1), 2000, S. 101–136.
- [76] Phongtamrug, S. u. a. “Structural study of a series of ethylene-tetrafluoroethylene copolymers with various ethylene contents, Part 2: Phase transition behavior investigated by temperature dependent measurements of X-ray fiber diagrams”. In: *Polymer* 49(23), 2008, S. 5072–5083.
- [77] Ono, Y. u. a. “Structural and property changes during uniaxial drawing of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer films as analyzed by in-situ X-ray measurements”. In: *Polymer* 52(4), 2011, S. 1172–1179.
- [78] Tanigami, T. u. a. “Structural studies on ethylene-tetrafluoroethylene copolymer 1. Crystal structure”. In: *Polymer* 27(7), 1986, S. 999–1006.
- [79] Scheirs, J. “Structure/Property Considerations for Fluoropolymers and Fluoroelastomers to Avoid In-service Failure”. In: *Modern fluoropolymers / high performance polymers for diverse applications*. Hrsg. von Scheirs, J. John Wiley & Sons, 1999.
- [80] Katan, E. u. a. “The effect of some fluoropolymers’ structures on their response to UV irradiation”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 70(8), 1998, S. 1471–1481.

- [81] Inagaki, N. “Surface modification of ethylene-co-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) by plasma”. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 208, 2003, S. 277–280.
- [82] Inagaki, N. “Is there any possibility that plasma could selectively modify polymer surfaces?” In: *Journal of Photopolymer Science and Technology* 15(2), 2002, S. 291–296.
- [83] Beake, B. D. u. a. “Scanning force microscopy investigation of poly(ethylene terephthalate) modified by argon plasma treatment”. In: *Journal of Materials Chemistry* 8, 1998, S. 1735–1742.
- [84] Bradley, R. M. und Harper, J. M. E. “Theory of ripple topography induced by ion bombardment”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 6(4), 1988, S. 2390–2395.
- [85] Schulze, M. “Physikalische Vorgänge in gepulsten Magnetronentladungen”. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2001.
- [86] Steiner, C. u. a. “Nanostructuring of ethylene tetrafluoroethylene films by a low pressure plasma treatment process”. In: *Proceedings of the 58th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 2015.
- [87] Nijnatten, P. A. van. “Regular Reflectance and Transmittance”. In: Germer, T. A. u. a. *Spectrophotometry: Accurate Measurement of Optical Properties of Materials*. Band 46 von Experimental Methods in the Physical Sciences. Elsevier, 2014, S. 143–178.
- [88] *NORM DIN EN 410 Glas im Bauwesen - Bestimmung der lichttechnischen und strahlungsphysikalischen Kenngrößen von Verglasungen*. NORM. 2011.
- [89] Riordan, C. und Hulstrom, R. “What is an air mass 1.5 spectrum?” In: *Photovoltaic Specialists Conference*. 1990, S. 1085–1088.
- [90] Wagemann, H.-G. und Eschrich, H. *Photovoltaik - Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften and Solarzellenkonzepte und Aufgaben*. 2. Auflage. Vieweg + Teubner Verlag, 2010.

- [91] *NORM DIN EN ISO 527-1 Bestimmung der Zugeigenschaften Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. Deutsch. NORM. 1996.
- [92] Miranda, D. F. u. a. “Fluoropolymer microstructure and dynamics: Influence of molecular orientation induced by uniaxial drawing”. In: *Polymer* 91, 2016, S. 211–221.
- [93] Kim, H. und Shi, F. “Thickness-dependent thermal reliability of low-dielectric constant polycrystalline PTFE submicron dielectric thin films”. In: *Microelectronics Journal* 32(3), 2001, S. 215–219.
- [94] Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*. 1. Auflage. Bd. 45. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [95] Sezgin, M. und Sankur, B. “Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation”. In: *Journal of Electronic Imaging* 13(1), 2004, S. 146–168.
- [96] Otsu, N. “A threshold selection method from gray level histograms”. In: *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics* 9, 1979, S. 62–66.
- [97] Bernsen, J. “Dynamic thresholding of gray level images”. In: *Proceedings of International Conference on Pattern Recognition*, 1986, S. 1251–1255.
- [98] Schumann, H. und Oettel, H., (Hrsg.). *Metallografie*. 14. Auflage. Wiley-VCH, 2005.
- [99] Condon, J. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*. Elsevier Science, 2006.
- [100] Espinal, L. “Porosity and Its Measurement”. In: *Characterization of Materials*. Hrsg. von Kaufmann, E. N. John Wiley & Sons, 2012.
- [101] Pirozhnaya, L. und Tarutina, L. “IR absorption spectra and distribution of units in copolymers of ethylene with tetrafluoroethylene”. In: *Journal of Applied Spectroscopy* 34(5), 1981, S. 539–541.

- [102] Pirozhnaya, L. u. a. "Vibration spectra of polymers and copolymers consisting of CH₂ and CF₂ groups". In: *Journal of Applied Spectroscopy* 48(1), 1988, S. 51–56.
- [103] Böhme, M. "Synthese und Charakterisierung von Protonenaustauschmembranen durch strahlungsinduziertes Pfropfen auf Basis von Sulfon-, Phosphor- und Phosphonsäure". Dissertation. Technische Universität Clausthal, 2005.
- [104] Focatiis, D. S. D. und Gubler, L. "Uniaxial deformation and orientation of ethylene-tetrafluoroethylene films". In: *Polymer Testing* 32(8), 2013, S. 1423–1435.
- [105] Galliot, C. und Luchsinger, R. "Uniaxial and biaxial mechanical properties of ETFE foils". In: *Polymer Testing* 30(4), 2011, S. 356–365.
- [106] Ruesch, F. und Brunold, S. *Langzeitalterungsuntersuchungen an Abdeckungsmaterialien für thermische Sonnenkollektoren*. Studie. Institut für Solartechnik Prüfung Forschung SPF, 2008.
- [107] Pompe, G. u. a. "Analysis of the influence of the polymerisation degree on the thermal properties of irradiation-modified poly(tetrafluoroethylene)". In: *Thermochimica Acta* 391(1–2), 2002, S. 257–269.
- [108] Suwa, T. u. a. "Effect of molecular weight on the crystalline structure of polytetrafluoroethylene as-polymerized". In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 13(11), 1975, S. 2183–2194.
- [109] Fahlteich, J. u. a. "Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates". In: *Thin Solid Films* 517, 2009, S. 3075–3080.
- [110] Shriver, D. F. und Atkins, P. W. *Inorganic chemistry*. 3. Auflage. Oxford University Press, 1999.
- [111] Tabatabaei, S. H. u. a. "Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation". In: *Polymer* 50(17), 2009, S. 4228–4240.

Literaturverzeichnis

- [112] Samuels, R. J. “High strength elastic polypropylene”. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 17(4), 1979, S. 535–568.
- [113] Mamun, M. A. A. u. a. “Flexible transparent fluorinated nanohybrid with innovative heat-resistance property - new technology proposal for fabrication of transparent materials using “crystalline” polymer”. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 53(23), 2015, S. 1674–1690.
- [114] Elman, J. u. a. “Characterization of biaxially-stretched plastic films by generalized ellipsometry”. In: *Thin Solid Films* 313-314, 1998, S. 814–818.
- [115] Steiner, C. u. a. “Eigenschaften nanostrukturierter Fluorpolymerfolien”. In: *Tagungsband der 10. ThGOT Thementage Grenz- und Oberflächentechnik*, 2014.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht zu Möglichkeiten der Reflexionsminderung. . .	4
2.1	Schematische Darstellung einer strukturierten Oberfläche. Die Strukturen (hellgrau) sind gekennzeichnet durch die Strukturtiefe h_t , die Strukturbreite b_{St} und den Abstand zwischen den Strukturen (Grabenbreite b_{Gr}). Die Strukturperiode Λ ergibt sich aus der Summe der Struktur- und der Grabenbreite. Violett dargestellt sind die Seitenwände der Strukturen und grün der Steg. . . .	16
2.2	Darstellung eines Brechungsindexgradienten durch (a) eine nanostrukturierte Oberfläche und (b) die modellhafte Zerlegung der Nanostrukturen in homogene Schichten. Das Gradientenmodell wird zur mathematischen Beschreibung der Nanostrukturen genutzt. Der Brechungsindex sinkt vom Substrat (schwarz) zur Luft (weiß). . .	17
2.3	Schematische Darstellung des Potenzialverlaufes im Plasma an einer Begrenzungsfläche (in Anlehnung an: <i>Günther</i> und <i>David</i>).	20
2.4	Aufbau teilkristalliner Polymere mit den Grundflächen des Kristall-Monoblocks (a,b,c), der Lamellendicke $d_{Lamelle}$ und -breite $b_{Lamelle}$	24
2.5	Darstellung (a) des chemischen Aufbaus von ETFE, bestehend aus einer C_2H_4 - Gruppe und einer C_2F_4 -Gruppe, sowie (b) der Zick-Zack-förmige Kettenaufbau von ETFE.	25

Abbildungsverzeichnis

2.6 Darstellung der Abhängigkeit der Glasübergangs- und Schmelztemperatur von der Zusammensetzung des ETFEs nach *Phongtamrug et al.*. Die experimentell bestimmten Werte für die Schmelztemperatur sind durch schwarze, kreisförmige Symbole und die Glasübergangstemperatur durch diamantförmige Symbole dargestellt. Diese werden durch obere und untere Markierungen begrenzt und spannen damit einen Bereich auf (grau schraffiert). Dieser Bereich wird als Glasübergangsbereich bezeichnet. Innerhalb des grauen Bereichs liegt das Polymer im festen Zustand vor und im weißen Bereich ist das Polymer flüssig. 26

2.7 Schematische Darstellung (a) des Ausgangszustandes eines teilkristallinen Polymers mit Kristalllamellen (schwarz) und umgebenden amorphen Bereichen (blau), sowie (b) die Ausrichtung der Lamellen und das Strecken der amorphen Bereiche in Zugrichtung (MD) durch den Reckprozess. 28

2.8 Darstellung der chemischen Reaktionen von ETFE mit den verschiedenen Teilchen im Sauerstoffplasma und die daraus resultierenden chemischen Veränderungen der Bindungen an der Oberfläche. Die Energie der UV-Strahlung ist durch die Beziehung $h \cdot f$ mit dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Frequenz des Lichtes f angegeben. 29

3.1 Aufbau und Funktionsweise eines Magnetrons mit (1) Anode, (2) Magnet, (3) Kathode (Target), (4) positiv geladenen Ionen und (5) ausgelösten Targetatomen. . . . 34

3.2 Schema der genutzten Rolle-zu-Rolle Laboranlage *labFlex® 200*. 37

3.3	Schematische Darstellung des monoaxialen Reckprozesses im Labormaßstab. (a) zeigt den Ausgangszustand der Einspannvorrichtung mit den seitlichen Halterungen (orange), der Substratfolie (blau) und dem beweglichen Teil der Einspannvorrichtung in Zugrichtung (grün). Durch die seitliche Halterung bleibt die Ausgangsbreite der Folie in (b) erhalten. An diesen Positionen wirken Zugkräfte senkrecht zur Zugrichtung (rote Pfeile) und die Folie wird teilweise biaxial gereckt. In (c) wird eine 3 : 1 ideal monoaxial gereckte Folie nach dem Reckvorgang gezeigt. Der Pfeil gibt die Zugrichtung an.	40
3.4	Darstellung der Strahlengänge im VN-Einsatz. Für die (a) Transmissionsmessung wird der Strahlengang durch ein V beschrieben und für die (b) Reflexionsmessung durch ein N. Durch den VN-Einsatz ist eine Messung der gleichen Probenposition in Transmission und Reflexion möglich.	42
3.5	(a) Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Auftreffwinkel des Primärelektronenstrahls und der Ausbeute an Sekundärelektronen. In den blauen Bereichen ist die Sekundärelektronenausbeute geringer als in den roten Bereichen. Dadurch erscheinen diese in einem Graustufenbild dunkler als die roten Bereiche. In (b) ist die Kontrastierung für eine nanostrukturierte ETFE-Oberfläche dargestellt. Entsprechend der erwarteten Sekundärelektronenausbeute sind die dunklen Bereiche Gräben und die hellen Bereiche zeigen die Seitenwände der Strukturen.	52
3.6	REM-Oberflächenaufnahme einer nanostrukturierten ETFE-Oberfläche (a) im Ausgangszustand und nach der Binarisierung mit dem (b) Otsu-Algorithmus sowie (c) dem Bernsen-Algorithmus.	54
3.7	REM-Oberflächenaufnahme einer nanostrukturierten ETFE-Oberfläche (a) im Ausgangszustand, (b) nach der Binarisierung ohne Glättung und (c) nach der Binarisierung mit Glättung.	55

Abbildungsverzeichnis

3.8	Binarisierte Darstellung einer nanostrukturierten ETFE-Oberfläche mit Glättung (a) vor der Partikelanalyse und (b) nach der Partikelanalyse.	56
3.9	Darstellung der Grenzen der Strukturiefenbestimmung mittels AFM, (a) für hohe Strukturiefen und schmale Gräben und (b) geringe Strukturiefen und breite Gräben.	57
4.1	Darstellung der IR-Absorptionsspektren von ETFE, aufgenommen mit einer ATR-Messzelle. (a) zeigt charakteristische Schwingungsbanden von ETFE im Fingerprintbereich und (b) die Darstellung des Wellenzahlbereichs von 725 cm^{-1} bis 950 cm^{-1} . Die rote Kurve zeigt das gemessene Spektrum. Die Absorptionsspektren für verschiedene chemische Zusammensetzungen von ETFE sind der Literatur entnommen und grau bzw. schwarz dargestellt.	62
4.2	Darstellung des XRD-Diffraktogramms von ETFE im Beugungswinkelbereich 2θ . Die Zuordnung der Netzebenen wurde in Anlehnung an Ergebnisse von <i>Miranda et al.</i> und <i>Iuliano et al.</i> durchgeführt.	65
4.3	Übersicht der Gesamttransmission- und -reflexion von ETFE sowie der jeweilige gerichtete Anteil im Bereich von 250 nm bis 1300 nm. Zusätzlich sind die berechnete, spektrale Absorption und die Streuung dargestellt. . . .	67
4.4	(a) REM-Oberflächenaufnahme und (b) AFM-Aufnahme des Ausgangszustandes der ETFE-Oberfläche.	69
4.5	(a) REM-Aufnahme einer ETFE-Folie im Querschnitt (präpariert mittels Ionenstrahlätzen) und (b) Bildauswertung nach Bernsen entsprechend Abschnitt 3.7.1 (Seite 52).	69

4.6	Darstellung der spektralen gemessenen Transmission sowie berechneten Absorption und Streuung des ETFE-Substrates im Vergleich zu einer nanostrukturierten ETFE-Folie. Die Nanostrukturierung erfolgte bei einer Geschwindigkeit $v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$ und einer Plasmaleistungsdichte $\Phi = 3,55 \text{ W/cm}^2$. Die Berechnung der Absorption erfolgt entsprechend Gleichung 2.1 und die Berechnung der Streuung ist in Abschnitt 4.1.1 beschrieben.	71
4.7	Darstellung der Abhängigkeit der Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} von der eingebrachten Plasmaleistungsdichte Φ . ΔT_{Sonne} wird durch die Differenz aus dem gemessenen solaren Transmissionsgrad der plasmabehandelten Probe und dem solaren Transmissionsgrad des unbehandelten Substrates ermittelt.	72
4.8	Darstellung der Abhängigkeit der Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} von der Energiedosis E_{Dosis} . Die farbigen Symbole dienen als Zuordnungskriterium zu den Bandgeschwindigkeiten v_{Band} und für eine Vergleichbarkeit mit Abbildung 4.7.	73
4.9	Darstellung der spektralen Gesamttransmission für verschiedenen Energiedosen E_{Dosis} . Diese ergeben sich für eine konstante Bandgeschwindigkeit von $v_{Band} = 0,1 \text{ m/min}$ und eine Variation der eingebrachten Plasmaleistungsdichte von $\Phi = 0,59 \text{ W/cm}^2$ bis $\Phi = 1,77 \text{ W/cm}^2$	74
4.10	Vergleich der spektralen Absorption und Streuung zwischen der ETFE-Substratfolie und der mit einer Energiedosis $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ nanostrukturierten ETFE-Folie.	75
4.11	Darstellung der Massenbelegung an Aluminium auf nanostrukturierten ETFE-Proben in Abhängigkeit von der Energiedosis E_{Dosis} . Diese Massenbelegung wurde mittels XRF-Analyse und der in Anlage B beschriebenen Kalibration ermittelt. Das Aluminium liegt als stöchiometrisches Aluminiumoxid vor.	76

Abbildungsverzeichnis

- 4.12 Grafische Darstellung der ermittelten Brechungsindizes nanostrukturierter ETFE-Proben in Abhängigkeit von der Strukturtiefe. Die Tiefe ist normiert und daher als normierte Strukturtiefe angegeben. Die normierte Strukturtiefe 0 % entspricht dem Substratmaterial ETFE und 100 % entspricht der Grenzfläche zur Luft. Die Proben wurden bei $v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$ hergestellt. 78

- 4.13 Schematische Darstellung der mittels optischer Simulation (a) modellierten Strukturform und dem (b) Verlauf des Brechungsindex, der sich bei der optischen Simulation durch die Zerlegung der Strukturen in zehn Schichten ergibt. Die Darstellungen beziehen sich auf eine ETFE-Oberfläche, die bei einer Energiedosis von $3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ nanostrukturiert wurde. 79

- 4.14 Darstellung der ermittelten mittleren effektiven Brechungsindizes \bar{n}_{eff} in Abhängigkeit der mittleren effektiven Füllfaktoren \bar{F}_{Optik} . Die gestrichelte Linie beschreibt den theoretischen Verlauf, der sich nach Gleichung 3.4 (Seite 44) ergibt. 80

- 4.15 REM und AFM-Oberflächenaufnahmen sowie REM-Querschnittsaufnahmen von plasmastrukturierten ETFE-Oberflächen bei einer Bandgeschwindigkeit von $0,95 \text{ m/min}$ und Energiedosen von (a-c) $0,62 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$, (d-f) $1,87 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ sowie (g-i) $3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Die in den REM-Querschnitten zu erkennenden, weißen Bereiche entstehen durch die Beschichtung mit Gold, welches zur Kontrastierung der ETFE-Proben eingesetzt wurde. 82

- 4.16 Binarisierte Darstellung des REM-Querschnittes aus Abbildung 4.15h. Für die Linienschnittanalyse wurden die gezeigten fünf horizontal verlaufenden Linien mit konstantem Abstand von 20 nm genutzt. Die grünen Liniensegmente entsprechen Luft und die roten Abschnitte ETFE. 84

- 4.17 Darstellung des Füllfaktors $F_{Linienchnitt}$ in Abhängigkeit von der Strukturtiefe. Die Strukturtiefe beginnt bei 0 auf der ETFE-Oberfläche und steigt mit dem Abstand zur Substratoberfläche. Die Ermittlung des Füllfaktor erfolgt durch Auswertung der grünen und roten Linienabschnitte der in Abbildung 4.16 gezeigten Linien. 84
- 4.18 REM-Oberflächen- und Querschnittsaufnahmen von plasmastrukturierten ETFE-Oberflächen, die bei (a, b) $5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ und (c, d) $17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ behandelt wurden. Bei den REM-Querschnitten wurde auf die Beschichtung mit Gold verzichtet. Während die Oberflächenaufnahmen den Topografiekontrast darstellen, ist in den Querschnitten der Ordnungszahlkontrast zwischen ETFE (hellgrau bis dunkelgrau) und Aluminium bzw. Aluminiumoxid (weiß) erkennbar. 86
- 4.19 Darstellung der Abhängigkeit des Füllfaktors F_{REM} von der Energiedosis E_{Dosis} 87
- 4.20 Schematische Darstellung (a) des ETFE-Substrates im Querschnitt mit amorphen (grau) und kristallinen (weiß) Bereichen, das in (b) bei einer geringen Energiedosis und in (c) einer hohen Energiedosis nanostrukturiert wurde. Rot dargestellt ist der Konturverlauf der Nanostrukturen. Die blauen Linien sind Gräben. Mit steigender Energiedosis verändert sich die Anzahl und Breite der Gräben. 88
- 4.21 Schematische Darstellung (a) des ETFE-Substrates im Querschnitt, das in (b) bei einer geringen Energiedosis und in (c) einer hohen Energiedosis nanostrukturiert wurde. Rot dargestellt sind die Seitenwände der Strukturen, die in REM-Oberflächenaufnahmen zu hellen Bereichen beitragen. 90

4.22 Vergleich von REM-Aufnahmen, die durch Auswertung der (a, c) Sekundärelektronen bzw. (b, d) Rückstreu-
elektronen aufgenommen wurden. Die REM-Aufnahmen
zeigen bei (a, b) $E_{Dosis} = 5,9 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ bzw. (c, d)
 $E_{Dosis} = 17,7 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ nanostrukturierte ETFE-
Oberflächen. Für einen direkten Vergleich zwischen
Topografie- und Ordnungszahlkontrast wurden für beide
REM-Oberflächenaufnahmen die gleiche Probenposition
gewählt. 92

4.23 Schematische Darstellung der Nanostrukturen im Quer-
schnitt. Die Topografieaufnahmen aus Sekundärelektro-
nen (rot) werden durch den Ordnungszahlkontrast (grün)
überlagert. Alle farbig markierten Bereiche führen zu
hellen Bereichen in der REM-Oberflächenaufnahme. . . 93

4.24 Darstellung der Extinktion, die den Abbau der *CH*-
Bindung bei 2970 cm^{-1} , die Entstehung eines *CH*-Peaks
bei 2930 cm^{-1} und den Anstieg der *OH*-Banden bei
 3450 cm^{-1} mit Erhöhung der Energiedosis zeigt. Die Ex-
tinktionswerte für die *OH*-Banden sind Mittelwerte, die
sich für den Bereich von 3150 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} ergeben. 94

4.25 Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem mittleren
Füllfaktor \bar{F}_{Optik} (Modellierung mittels „Film Wizard“) und dem mit REM bestimmten Füllfaktor F_{REM} (Bild-
auswertung mittels „ImageJ“) in Abhängigkeit von der
Energiedosis E_{Dosis} 97

4.26 Darstellung des Zusammenhangs zwischen Reckverhältnis
(MD:TD) und Elastizitätsmodul. 101

4.27 Vergleich der Molekülschwingungen einer ungereckten
ETFE-Folie (Werte bei $x = 0$) mit den richtungs-
abhängigen Molekülschwingungen einer 6 : 1 gereck-
ten ETFE-Folie ($x = \text{MD}$ bzw. TD). Es sind die
mit IR-ATR gemessenen Extinktionen für die *CH*₂-
Deformationsschwingung bei 1454 cm^{-1} (rot), der asym-
metrischen *CF*₂-Valenzschwingung bei 1042 cm^{-1} (blau)
und der *CF*₂-Deformationsschwingung bei 667 cm^{-1}
(orange) dargestellt. 102

4.28 Darstellung einer winkelabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchung an ETFE-Folie mit dem monoaxialen Reckverhältnis 6 : 1. Die Messung der Intensität erfolgte durch Drehung der ETFE-Folie in 15°-Schritten. Die gezeigte Peakfläche berechnet sich durch Integration der Fläche unter dem Peak für einen Winkelbereich von $2\theta = 10^\circ$ bis $2\theta = 30^\circ$ 104

4.29 Vergleich der Oberflächentopografien von (a, d) ungerectem, (b, e) 3 : 1 und (c, f) 6 : 1 gerecktem ETFE. (a-c) zeigen REM-Oberflächenaufnahmen und (d-f) AFM-Topografieaufnahmen. Die Pfeile geben die Reckrichtung an. 105

4.30 Übersicht des Transmissionsvermögens, der Absorption und der Streuung von ETFE-Folien unterschiedlicher Substratdicken im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 1300 nm. 106

4.31 Vergleich (a) des Transmissionsvermögens und (b) der Streuung von ETFE-Folien unterschiedlicher Reckverhältnisse und Substratdicken. 107

4.32 Darstellung der Transmissionspektren von unbehandelten (unterbrochene Linien) und plasmastrukturierten (kompakte Linien) ETFE-Folien, die nicht gereckt bzw. mit einem Reckverhältnis von 6 : 1 gereckt wurden. Die Dicke der ungerecten ETFE-Folie beträgt 50 μm und die der gereckten ETFE-Folie 69 μm 109

4.33 Ergänzung zur Darstellung der Abhängigkeit der Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} von der Energiedosis E_{Dosis} in Abbildung 4.8 (Seite 73). Die Transmissionsänderung in Abhängigkeit der Energiedosis ist für eine nanostrukturierte, gereckte ETFE-Folie durch rote Punkte gezeigt. Das Reckverhältnis betrug 4,5 : 1. 110

Abbildungsverzeichnis

4.34 Darstellung von REM-Oberflächenaufnahmen nanostrukturierter (a) ungereckter und (b-d) gereckter ETFE-Folie mit Reckverhältnissen (b) 3 : 1, (c) 4,5 : 1 und (d) 6 : 1. Die Energiedosis zur Nanostrukturierung betrug $E_{Dosis} = 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$. Entlang der farbigen Linien in (d) wurden REM-Querschnitte angefertigt (siehe Abbildung 4.35). 111

4.35 REM-Querschnittsaufnahmen, die entlang der in Abbildung 4.34d eingezeichneten Linien der Topografieaufnahme aufgenommen wurden. (a) zeigt den Querschnitt entlang der roten Linie und (b) den entlang der blauen Linie. 112

4.36 Vergleich einer (a) Topografieaufnahme von gerecktem PP und (b) der Beschreibung zur Ausrichtung von Kristalllamellen im Reckprozess mit (c) einer Topografieaufnahme einer nanostrukturierten, 6 : 1-gereckten ETFE-Folie. In (b) sind die Kristalllamellen schwarz und die amorphen Bereiche blau dargestellt. 113

4.37 Beschreibung der Strukturbildung anhand kristalliner Bereiche des (a-c) ETFE-Sustrates und (d-f) nanostrukturierten ETFE sowie des (g-i) 6 : 1-gereckten ETFE und (j-l) nanostrukturierten gereckten ETFE. Darstellung der (links) Oberflächenaufnahmen mit Markierungen der vergrößerten Ausschnitte in der Mitte und rechts, (Mitte) Kristalllamellen durch weiße Striche hervorgehoben und (rechts) Ausrichtung der Kristalllamellen. 117

5.1 Schematische Darstellung der Möglichkeit einer Mehrfachbehandlung mit drei Prozesstationen. Drei Durchläufe ergeben dadurch eine „9-fache“ Behandlung. 120

5.2	Darstellung des Zusammenhangs zwischen Transmissionsänderung ΔT_{Sonne} und Energiedosis E_{Dosis} entsprechend Abbildung 4.33 (Seite 110), der um die roten, dreieckigen Symbole erweitert wurde. Diese entsprechen der Transmissionsänderung in Abhängigkeit der, aus den Behandlungsschritten resultierenden, Energiedosen. Es wurden 1, 3, 5 und 9 Behandlungsschritte mit je einer Energiedosis von $3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ durchgeführt.	120
5.3	Vergleich des Einflusses einer Mehrfachbehandlung auf die optischen Eigenschaften zwischen ETFE und PET.	122
5.4	REM-Aufnahmen der Topografie und des Querschnittes von nanostrukturiertem (a/c) ETFE und (b/d) PET. Zur Strukturierung wurde eine Mehrfachbehandlung mit einer Energiedosis von insgesamt $11,19 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$ ($3 \cdot 3,73 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{min/m}$) genutzt.	123
5.5	Darstellung der Prozessschritte zur Erzeugung von nanostrukturierten Polymeroberflächen mit Initalschicht und Überbeschichtung.	124
5.6	Vergleich von Transmissionsspektren unbehandelte, einseitig behandelte und beidseitig behandelte ETFE-Folie.	125
5.7	Darstellung der Änderung der optischen Eigenschaften langzeitbewitterter, unbehandelte und nanostrukturierte ETFE-Folie.	126

Tabellenverzeichnis

3.1	Datenblatt-Auszug der verwendeten ETFE-Folie NOWOFLON ET6235-Z von NOWOFOL® Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG.	38
3.2	Übersicht der Prozessparameter für die Untersuchung des Einflusses auf die Ausbildung von Nanostrukturen auf ETFE.	39
3.3	Zusammenfassung der Parameter, die für die Modellierung der optischen Eigenschaften in Abschnitt 4.2.2 (Seite 77) genutzt wurden.	45
4.1	Tabellarische Zusammenfassung der in Abbildung 4.1a gezeigten Schwingungsbanden. Die mit IR-ATR gemessenen Schwingungsbanden wurden mit Untersuchungen von <i>Pirozhnaya</i> abgeglichen und den Schwingungsarten zugeordnet.	63
4.2	Ermittelte E-Moduln und Brechungsindizes bei $\lambda = 550$ nm parallel (MD) und senkrecht (TD) zur Zugrichtung.	66
4.3	Zusammenfassung der optischen Kenngrößen, die mit der Optik-Software „Film Wizard“ ermittelt wurden. Als Modell wurde der Effektive Medienansatz nach der Theorie von Maxwell-Garnett genutzt. Alle Proben wurden bei $0,95$ m/min hergestellt. Die ermittelten Werte für die Energiedosis $E_{Dosis} = 0,62$ W/cm ² · min/m stehen in Klammern, da sie an die Grenzen der Messgenauigkeit stoßen und deshalb infrage gestellt werden.	81

Tabellenverzeichnis

4.4	Vergleich der Ergebnisse zur Ermittlung der mittleren Strukturtiefe aus den in Abbildung 4.15 gezeigten REM-Querschnittsaufnahmen (h_{REM}) und AFM-Oberflächenaufnahmen (R_t). Die Proben wurden bei $v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$ nanostrukturiert.	85
4.5	Ergebnisse der Linienschnittanalyse an REM-Oberflächenaufnahmen nanostrukturierter ETFE-Folien ($v_{Band} = 0,95 \text{ m/min}$).	89
4.6	Vergleich der Strukturiefen die durch Auswertung optischer Spektren, REM-Querschnittsaufnahmen und AFM-Untersuchungen in den Abschnitten 4.2.1 - 4.2.3 ermittelt wurden.	96
4.7	Ermittelte Substratdicke nach dem Reckvorgang. Die Ausgangsdicke betrug $300 \mu\text{m}$	100

Formelzeichen

A	Absorption
A_Q	Querschnittsfläche
A_{Target}	Targetfläche
B	Magnetfeld
b	Probenbreite
b_{Gr}	Grabenbreite
$b_{Lamelle}$	Breite einer Kristalllamelle
b_{St}	Strukturbreite
c	Stoffmengenkonzentration des Materials
D	Kristallitgröße
d	Dicke des durchstrahlten Materials
$d_{Al_2O_3}$	Schichtdicke stöchiometrischen Aluminiumoxids
$d_{Lamelle}$	Dicke einer Kristalllamelle
d_S	Schichtdicke
$d_{Substrat}$	Dicke der Folie
d_T	Teilchendurchmesser
E	Elastizitätsmodul - kurz: E-Modul
\bar{E}	Mittelwert des E-Modul
E_{Dosis}	Energiedosis
E_{el}	elektrisches Feld
E_i	i-ter bestimmter E-Modul
E_λ	Spektrale Leistungsdichte der Sonne bei AM 1,5g
E_x	Extinktion
$F_{Linienschnitt}$	Füllfaktor durch Linienschnittanalyse von REM-Querschnittsaufnahmen
F_{Optik}	Füllfaktor der Optiksimation
\bar{F}_{Optik}	gemittelter Füllfaktor der Optiksimation
F_{REM}	Füllfaktor aus REM-Oberflächen-aufnahmen
F_Z	Zugkraft

Formelzeichen

f	Frequenz des Lichtes
f_{ETFE}	Volumenanteil an ETFE im Materialgemisch
f_j	Volumenanteil
f_{Luft}	Volumenanteil an Luft im Materialgemisch
h	Plancksches Wirkungsquantum
h_{Optik}	Strukturtiefe bestimmt aus optischen Messungen
h_{REM}	mittlere Strukturtiefe bestimmt mittels REM
h_t	Strukturtiefe
I_0	Ausgangsintensität ohne Probe
I_1	gemessene Intensität
K	Scherrer-Formfaktor
k_B	Boltzmann-Konstante
\bar{l}	mittlere freie Weglänge
l_0	Ausgangslänge im Zugversuch
m	Anzahl der Materialien
N	Stichprobenumfang
n	Brechungsindex
n_1	Brechungsindex des Materials
$n_{Al_2O_3}$	Brechungsindex von Aluminiumoxid
n_e	Elektronendichte
n_{eff}	effektiver Brechungsindex
\bar{n}_{eff}	gemittelter effektiver Brechungsindex
n_{ETFE}	Brechungsindex von ETFE
n_{Luft}	Brechungsindex von Luft
n_{MgF_2}	Brechungsindex von Magnesiumfluorid
n_{PET}	Brechungsindex von PET
n_S	Brechungsindex einer Schicht
n_x	Teilchendichte
P	induzierte Plasmaleistung
p	Prozessdruck
q_0	Elementarladung
R	Reflexion
R_a	arithmetische Mittenrauheit
R_{Grad}	Reflexionsgrad
$R(\lambda)$	spektrale Gesamtreflexion
R_t	Rauhtiefe

r	Radius
T	Transmission
T_e	Elektronentemperatur
T_G	Glasübergangstemperatur
$T(\lambda)$	spektrale Gesamttransmission
t_{OFF}	Zeitdauer, die das Magnetron ausgeschaltet ist
t_{ON}	Zeitdauer, die das Magnetron angeschaltet ist
T_S	Schmelztemperatur
T_{Sonne}	solarer Transmissionsgrad
U_{fl}	Floatingpotenzial
U_{Pl}	Plasmapotenzials
v_{Band}	Bandgeschwindigkeit
Y	Strukturfaktor
z_i	i-ter Messwert
z_{max}	höchster Messwert
z_{min}	tiefster Messwert
z_{Target}	Anzahl an Targets
β	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes
Δ	ellipsometrischer Parameter
Δl	Längenänderung im Zugversuch
$\Delta \lambda$	Schrittweite zur Messung der spektralen Transmission/Reflexion
Δn	Messunsicherheit des Brechungsindex
Δx	Messunsicherheit des Mittelwertes
ΔT_{Sonne}	absolute Transmissionsänderung
$T_{Sonne_{nano}}$	absolute Transmissionserhöhung
$T_{Sonne_{ETFE}}$	absolute Transmissionserhöhung
ϵ	dielektrische Funktion des Materialgemischs
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_1	dielektrische Funktion des Matrixmaterials im Modell nach Maxwell-Garnett
ϵ_j	dielektrische Funktion der eingelagerten Partikel
ϵ_h	dielektrische Funktion des Matrixmaterials
ϵ_λ	Absorptionskoeffizient
ϵ_m	mechanische Dehnung

Formelzeichen

Λ	Strukturperiode
λ	Wellenlänge des Lichtes
λ_D	Debyelänge
λ_{xray}	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Φ	Plasmaleistungsdichte
Ψ	ellipsometrischer Parameter
ρ_{Al}	Dichte von Aluminium
$\rho_{Al_2O_3}$	Dichte von Aluminiumoxid
ρ_{ETFE}	Dichte von ETFE
ρ_{Glas}	Dichte von Glas
σ	mechanische Spannung
$\sigma_{\bar{E}}$	Standardabweichung des mittleren E-Moduls
θ	Braggwinkel

Abkürzungen

C_2F_4 bzw. TFE	Tetrafluorethylen
CF_4	Tetrafluormethan
MgF_2	Magnesiumfluorid
SF_6	Schwefelhexafluorid
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
AM	Luftmasse (engl. air mass)
APS	Ionenquelle mit magnetfeldgestützter Plasmaerzeugung (engl. Advanced Plasma Source)
AR	Anti-Reflexion engl. anti reflection
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
BET	Adsorptionsisotherme nach Brunauer-Emmett-Teller
DC	Gleichstrom (engl. direct current)
DMS	Doppel-Magnetron-System
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
E	Ethylen
E-Modul	Elastizitätsmodul
ECR	Elektron-Zyklotron-Resonanz (engl. electron cyclotron resonance)
EMA	Effektive Medienannäherung (engl. effective medium approximation)
ETFE	Ethylentetrafluorethylen
FT	Fourier-Transformation
HF	Hochfrequenz
LDPE	Polyethylen geringer Dichte (engl. low density poly ethylene)
MD	Zugrichtung (engl. machine direction)

Abkürzungen

MFC	Massenflussregler (engl. mass flow controller)
MW	Mikrowellen
PA	Polyamid
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PECVD	Plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. plasma enhanced chemical vapor deposition)
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	Reaktives Ionenätzen (engl. reactive ion etching)
TD	Senkrecht zur Zugrichtung (engl. transverse direction)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFE	Tetrafluorethylen
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (engl. X-ray diffraction)
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. X-ray fluorescence)

Anhang A

Messwerte zur Bestimmung der Messunsicherheit bei der E-Modul-Messung

i-ter Messwert	bestimmter E-Modul	i-ter Messwert	bestimmter E-Modul
1	952,4	17	967,0
2	974,0	18	994,3
3	914,3	19	925,3
4	928,7	20	934,9
5	912,0	21	903,9
6	917,0	22	914,9
7	953,7	23	929,1
8	932,8	24	909,0
9	942,7	25	933,5
10	941,3	26	932,3
11	955,8	27	913,3
12	957,6	28	922,2
13	956,9	29	940,7
14	906,2	30	958,6
15	931,1	31	966,4
16	939,2	32	940,9

Anhang B

Kalibration und Bestimmung der Massenbelegung von ETFE-Oberflächen mit Aluminium

Für die Bestimmung der Massenbelegung an Aluminium auf nanostrukturierten ETFE-Oberflächen wurde die XRF-Analyse genutzt. Für Aluminium zeigt sich eine Emission der K_{α} -Strahlung bei 1,48 keV. Durch Auswertung der Intensität ist eine quantitative Bestimmung der Menge an Aluminium auf den Probenoberflächen möglich. Hierfür werden die Intensitäten von Proben mit bekannter Schichtdicke gemessen. Daraus kann eine Kalibrierfunktion ermittelt werden, wie *Günther* für Aluminiumschichten auf PET zeigte [58]. Die Messungen an Aluminium auf ETFE verdeutlichten, dass eine direktes Übertragen bzw. Anwenden der Kalibrierfunktionen nicht möglich ist. Die Spektren auf ETFE unterscheiden sich von denen auf PET durch einen Offset. Zudem handelt es sich nicht um geschlossene Aluminiumschichten, sodass die Angabe der Schichtdicke nicht zielführend ist und eine Massenbelegung ermittelt werden sollte.

Nachfolgend wird das Vorgehen zur Bestimmung der Massenbelegung an Aluminium auf nanostrukturierten ETFE-Proben beschrieben:

1. Offset

Damit die Messungen auf PET und ETFE vergleichbar sind, wurde zunächst der Offset entfernt. Dafür wurden die PET-Proben

mit Aluminiumschichten bekannter Dicke, je eine unbeschichtete PET- und ETFE-Folie sowie die nanostrukturierten ETFE-Proben gemessen. Das gemessene PET-Spektrum wurde von den Spektren der mit Aluminium beschichteten Proben abgezogen. Für die nanostrukturierten ETFE-Proben wurde dies analog durchgeführt. Der Substrateinfluss konnte so beseitigt und die Proben direkt miteinander verglichen werden.

2. Aufstellen der substratunabhängigen Kalibrierfunktion für Aluminiumschichten

Analog der von *Günther* angewandten Methode wurde die Kalibrierfunktion für die Aluminiumschichten bekannter Dicke berechnet [58].

3. Berechnung der Massenbelegung an Aluminium auf/in den Nanostrukturen

Durch Anwendung der Kalibrierfunktion auf die nanostrukturierten Proben konnten den gemessenen Intensitäten Schichtdicken zugeordnet werden. Aus der Schichtdicke d_S wurde mithilfe der Dichte von Aluminium ($\rho_{Al} = 2,71 \text{ g/cm}^3$) die Massenbelegung an Aluminium entsprechend Gleichung B.1 berechnet.

$$\text{Massenbelegung} = \rho_{Al} \cdot d_S \quad (\text{B.1})$$

