

# Sauerstoffhaltige, lithographisch strukturierte und plasmachemisch modifizierte amorphe Kohlenstoffschichten

Friederike Danneil

Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz.

*(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*

---

# **Sauerstoffhaltige, lithographisch strukturierte und plasmachemisch modifizierte amorphe Kohlenstoffschichten**

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Phys. Friederike Dima Danneil  
aus Karlsruhe

|                             |                                  |
|-----------------------------|----------------------------------|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 10.03.2015                       |
| Hauptreferent:              | PD Dr. rer. nat. Sven Ulrich     |
| Korreferent:                | Prof. Dr. rer. nat. Volker Saile |



## Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben, allen voran meiner Familie, die nie aufgehört hat, an mich zu glauben, und mich nach Kräften von anderen Verpflichtungen entlastet hat.

Herrn Privatdozenten Dr. Sven Ulrich danke ich für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit und die umfangreiche Unterstützung in Rat und Tat, die zu ihrer Finalisierung führte. Bei Herrn Professor em. Karl-Heinz Zum Gahr bedanke ich mich für die Chance, die er mir durch die Annahme meines Dissertationsvorhabens und durch viele Rücksprachen gab. Herrn Dr. Michael Stüber möchte ich für die mehrjährige Betreuung danken. Herrn Professor Volker Saile danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats. Herrn Professor Jürgen Fleischer danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich danke allen Kolleginnen und Kollegen aus der Abteilung „Stoffverbunde und Dünnschichten“ am ehemaligen Institut für Materialforschung I, jetzt Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik, die mich tatkräftig unterstützt haben:

- Frau Uta Gerhards mit der Durchführung der Elektronenstrahlmikroanalyse,
- Herr Dr. Harald Leiste bei der photolithographischen Strukturierung mit der Durchführung des reaktiven Ionenätzens und mit der Einarbeitung in die Röntgendiffraktometrie,
- Herr Steffen Mumbauer bei der Probenvorbereitung,
- Herr Eberhard Nold und Herrn Tobias Weingärtner mit der Durchführung der Auger-Elektronen-Spektroskopie,
- Frau Beate Rabsch mit den Messungen am Raster- und Transmissionselektronenmikroskop,
- Frau Dr. Monika Rinke mit der Einarbeitung in die Raman-Spektroskopie,
- Herr Dr. Klaus Seemann mit der Erstellung der CAD-Zeichnungen für die photolithographische Strukturierung und die Einarbeitung in das Photolabor,
- Herr Steffen Schweiger bei der Bedienung der Beschichtungsanlagen und der Einführung in den Scratch-Test,
- Herr Dr. Carlos Ziebert mit der Einarbeitung in die Rasterkraftmikroskopie,
- Herr Stefan Zils bei der Bedienung und Instandhaltung der Beschichtungsanlagen, der Probenvorbereitung und mit der Einarbeitung in die Kontaktprofilometrie.

Den Kollegen Herrn Marc Beiser und Herrn Heino Besser aus der Abteilung „Laserprozess-technik“ unter der Leitung von Herrn Dr. Wilhelm Pfleging danke ich für das Laserschneiden der Si-Wafer. Herr Dr. Olaf Fuhr am Institut für Nanotechnologie ermöglichte mir die Arbeit am Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer, wofür ich mich bedanke. Für die Kontaktwinkeluntersuchungen und biologischen Experimente erhielt ich Unterstützung von Herrn Dr. Alexander Welle, Herrn Dr. Tim Schwarnweber und Frau Maria Marin am Institut für Biologische Grenzflächen I, wofür ich mich herzlich bedanken möchte. Die XPS-Messungen und anschließende Analyse wurden mir am Ångström-Labor der Universität Uppsala, Schweden, ermöglicht. Danke dafür an Herrn Professor Ulf Jansson und Herrn Dr. Erik Lewin.

Die folgenden Kolleginnen und Kollegen haben meinen Arbeitsalltag durch zahlreiche Gespräche, fachliche Diskussionen oder einfach ihre Gesellschaft (vor Ort oder auch bei Tagungen) bereichert: Frau Sabine Dehm, Herr Dr.-Ing. Dominic Diechle, Herr Dr.-Ing. Christian Klever, Frau Dr. Matti Oron-Carl, Frau Dr. Isabelle Südmeyer, Frau Maika Torge und Frau Dr. Hristina Vasilchina. Außerdem bedanke ich mich bei meinen Vorgesetzten, Herrn Professor Eberhard Umbach, Frau Katrin Klink und Frau Birgit Binz für ihre jeweilige Unterstützung bei meinem Promotionsvorhaben.

---

Wer Geduld sagt, sagt Mut, Ausdauer, Kraft.

*Marie von Ebner-Eschenbach*

## KURZFASSUNG

Mit Hilfe der Oberflächentechnik werden Produkte und Bauteile für ihren Einsatz in der Medizintechnik anwendungsspezifisch optimiert. Produkte, wie Skalpelle und Blutbeutel oder in der Chirurgie eingesetzte Implantate, wie Stents oder Gelenkprothesen, gelangen in Kontakt mit Körperflüssigkeiten, also in eine biologische Umgebung. In dieser Umgebung wird das Anforderungsprofil an das entsprechende Produkt oder Bauteil neben mechanischen, physikalischen und tribologischen Eigenschaften maßgeblich durch die Reaktion bestimmt, die im umgebenden biologischen System, also hier einem lebenden Organismus, bei Kontakt und Beanspruchung ausgelöst wird. Ob eine Knochen- oder Gelenkprothese vom Körper angenommen wird oder ein Stent eine Thrombose verursacht, hängt maßgeblich von der Beschaffenheit<sup>1</sup> der Oberfläche des körperfremden Objekts ab. Kohlenstoff gilt als biokompatibel in seinen verschiedenen Modifikationen, weshalb er als Ausgangsmaterial der Untersuchungen in dieser Arbeit gewählt wurde.

Zur Einstellung des Oberflächenverhaltens wurden spezielle mit Sauerstoff modifizierte amorphe Kohlenstoffschichten mit Hilfe von reaktivem d. c. Hochleistungsmagnetronkathodenzerstäuben abgeschieden, wobei Parameter wie der Sauerstoffanteil, die d. c. Targetleistung oder die H. f. Substratvorspannung während des Beschichtungsprozesses systematisch variiert wurden. Der Aufbau des amorphen Netzwerks, Zusammensetzung, Oberflächenchemie und -topographie sowie weitere Eigenschaften dieser Schichten wurden mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Der Sauerstoffgehalt der amorphen Kohlenstoffschichten und die  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome nahmen mit zunehmendem Sauerstofffluss zu, bei gleichzeitiger Abnahme der Abscheiderate. Um das Benetzungsverhalten zu ermitteln, wurden die vorrückenden Kontaktwinkel des liegenden Tropfens von drei verschiedenen Flüssigkeiten (destilliertes Wasser, Formamid, Benzylalkohol) gemessen. Aus diesen Ergebnissen gelang es, die Oberflächenenergie nach der Methode von Owens und Wendt zu bestimmen. Es ergab sich eine Abnahme des vorrückenden Kontaktwinkels mit zunehmendem Sauerstofffluss, der polare Anteil der Oberflächenenergie nahm gleichzeitig zu. Als Referenz wurden zusätzlich mit verschiedenen Reaktivgasen ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) abgeschiedene amorphe Kohlenstoffschichten (Einzel- und Doppellagen) photolithographisch strukturiert und der Einfluss von acht verschiedenen Strukturen – vier Vertiefungs- und vier Pfeilerstrukturen – auf das Benetzungsverhalten untersucht, welcher sehr unterschiedlich ausfiel. Die Benetzungsmodelle nach Wenzel bzw. Cassie und Baxter lieferten z. T. nur eine unzureichende Übereinstimmung mit den Messergebnissen, so dass beide Modelle zu einem vereinigten Modell kombiniert wurden und somit erfolgreich eine beide Modelle als Grenzwerte umfassende Näherung geschaffen wurde.

Die Reaktion verschiedener Bestandteile menschlichen Blutes (Blutplasmaproteine, Blutplättchen) auf den sauerstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten wurde erfolgreich untersucht. Je höher der polare Anteil der Oberflächenenergie, desto größer fiel das Verhältnis HSA/Fib aus, was auf eine verbesserte Blutverträglichkeit hindeutete. Die Ergebnisse erster Tests mit Blutplättchen wiesen auf eine gute Blutverträglichkeit von a-C:O-Schichten hin.

---

<sup>1</sup> „Beschaffenheit“ bezeichnet die Gesamtheit der Oberflächeneigenschaften, also Chemie (chemische Zusammensetzung des Werkstoffs sowie funktionelle Gruppen an der Oberfläche, Bindungszustände) und Topografie.

## ABSTRACT

By means of surface engineering medical engineering products and components are optimized for their specific application. Medical engineering products, such as scalpels, stents and blood bags or surgical components like joint prostheses, get in contact with body fluids, a biological environment. In a biological environment the requirement profile of the component, besides mechanical, physical and tribological properties, is significantly governed by the reaction of the biological system after contact with and strain of the component's surface. Whether a prosthesis is accepted or a stent causes a thrombosis, primarily depends on the surface properties<sup>2</sup> of the exogenous component. Carbon in its different modifications is known to be biocompatible. Therefore it was chosen as basic material for the studies in this work.

In order to adjust the surface properties, with oxygen modified amorphous carbon coatings were deposited by reactive d. c. magnetron sputtering. Sputtering parameters like oxygen flow, d. c. target power or r. f. substrate bias were varied systematically. Structure of the amorphous network, composition, surface topography, surface chemistry, and other properties of the coatings were analysed by different methods. An increase of oxygen flow resulted in an increase of oxygen content in the coating and at the same time reduced the deposition rate. More sp<sup>2</sup> hybridized carbon atoms were found with increasing oxygen flow. In order to examine the wettability, contact angles of a sessile drop of three different test liquids (distilled water, formamide and benzyl alcohol) were successfully measured. From these results the surface free energy was derived by the method of Owens and Wendt. Contact angles decreased with increasing oxygen flow, resulting in an increase of the polar component of surface free energy. Additionally, amorphous carbon coatings (single and double layered), which were plasma-chemically modified during deposition by addition of different reactive gases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), were photolithographically structured with eight different patterns. The influence of these surface patterns – four pillar patterns and four well patterns – on the wettability was examined. The eight different patterns had very different influence on the wettability. The wettability models according to Wenzel as well as Cassie and Baxter did not satisfactorily explain the experimental results of the patterns. Therefore, both models were combined to a unified model. By this, a both models comprising function was successfully created, the models of Wenzel and Cassie-Baxter, respectively, representing a limit value.

The reaction of different components of human blood (blood plasma, platelets) was successfully tested on the oxygen containing amorphous carbon coatings. A higher polar component of surface free energy positively influenced the ratio of human serum albumin and fibrinogen (HAS/Fib) by increasing it. The results of first tests with human platelets showed a good hemocompatibility of the oxygen containing amorphous carbon coatings.

---

<sup>2</sup> „properties“ describing the overall surface condition: surface chemistry (chemical composition of the material as well as functional groups on the surface, bonding states) and surface topography.

# INHALTSVERZEICHNIS

|   |      |
|---|------|
| KURZFASSUNG.....  | ix   |
| ABSTRACT .....  | x    |
| INHALTSVERZEICHNIS .....  | xi   |
| NOMENKLATUR .....   | xiii |
| FORMELZEICHEN.....  | xvi  |
| MEDIZINISCHES GLOSSAR .....   | xxi  |
| 1 Einleitung mit Stand der Forschung und Technik.....   | 1    |
| 1.1 Benetzbarkeit, Benetzungsmodelle, Oberflächenenergie .....  | 2    |
| 1.2 Kohlenstoffbasierte Schichten.....  | 7    |
| 1.2.1 Kristalliner Kohlenstoff.....   | 8    |
| 1.2.2 Definition und Eigenschaften von amorphem Kohlenstoff – Aufbau,<br>Bindungsstruktur, Modifikationen ..... | 12   |
| 1.2.3 Herstellungsmethoden und ihre physikalischen Prinzipien .....   | 17   |
| 1.2.4 Anwendungsmöglichkeiten.....  | 25   |
| 1.3 Oberflächentechnik.....   | 26   |
| 1.3.1 Methoden.....   | 28   |
| 1.3.2 Änderung der Oberflächeneigenschaften und ihre Anwendungsmöglichkeiten ..                                 | 31   |
| 1.3.3 Benetzungsverhalten und biologische Antwort .....   | 32   |
| 1.4 Zielsetzung und Vorgehensweise.....   | 37   |
| 1.4.1 Ziele .....   | 37   |
| 1.4.2 Herstellung und Untersuchung von sauerstoffhaltigen amorphen<br>Kohlenstoffschichten .....                | 38   |
| 1.4.3 Herstellung und Untersuchung der Referenzschichten.....   | 38   |
| 2 Experimentelle Methoden.....  | 40   |
| 2.1 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten .....   | 40   |
| 2.1.1 Ausgangsmaterialien, Probenvorbereitung und Herstellung der a-C:O-<br>Schichten .....                     | 40   |
| 2.1.2 Herstellung von einlagigen Referenzschichten .....  | 43   |
| 2.1.3 Herstellung von zweilagigen Referenzschichten.....  | 43   |
| 2.2 Ermittlung der Ätz- und Aufwachsrate .....  | 44   |
| 2.3 Oberflächenstrukturierung durch Photolithographie .....   | 45   |
| 2.4 Untersuchung des Schichtaufbaus.....  | 47   |
| 2.4.1 Röntgendiffraktometrie .....  | 47   |
| 2.4.2 Rasterelektronenmikroskopie .....   | 47   |
| 2.4.3 Raman-Spektroskopie.....  | 48   |
| 2.4.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....   | 52   |
| 2.4.5 Auger-Elektronen-Spektroskopie.....   | 55   |
| 2.4.6 Elektronenstrahlmikroanalyse .....  | 57   |
| 2.4.7 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie.....  | 57   |
| 2.5 Bestimmung ausgewählter mechanischer und physikalischer Schichteigenschaften                                | 59   |
| 2.5.1 Härte und reduzierter Elastizitätsmodul.....  | 59   |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 2.5.2 | Dichte.....   | 62  |
| 2.5.3 | Eigenspannung .....   | 63  |
| 2.5.4 | Schichthftung auf Silizium .....  | 64  |
| 2.5.5 | Oberflchenrauheit.....  | 65  |
| 2.6   | Untersuchung der Benetzbarkeit zur Bestimmung der Oberflchenenergie .....       | 67  |
| 2.7   | Untersuchung der Hämokompatibilität .....                                       | 68  |
| 2.7.1 | Proteinadsorptionsverhalten.....  | 68  |
| 2.7.2 | Thrombozytenadhäsionsverhalten.....   | 72  |
| 3     | Versuchsergebnisse .....  | 75  |
| 3.1   | Aufbau der kohlenstoffbasierten Schichten .....                                 | 78  |
| 3.1.1 | Amorphizität .....  | 78  |
| 3.1.2 | Chemische Zusammensetzung und Bindungseigenschaften.....                        | 79  |
| 3.2   | Mechanische und physikalische Eigenschaften der a-C:O-Schichten .....           | 95  |
| 3.2.1 | Härte .....   | 95  |
| 3.2.2 | Reduzierter Elastizitätsmodul .....   | 97  |
| 3.2.3 | Eigenspannung .....   | 98  |
| 3.2.4 | Dichte.....   | 100 |
| 3.2.5 | Oberflchenrauheit.....  | 100 |
| 3.2.6 | Hafffestigkeit und Schichtversagen .....  | 111 |
| 3.2.7 | Benetzungsverhalten.....  | 113 |
| 3.2.8 | Hämokompatibilität.....   | 117 |
| 3.3   | Photolithographisch strukturierte amorphe Kohlenstoffschichten .....            | 121 |
| 3.3.1 | Vergleich der Soll- und Ist-Geometrie.....                                      | 121 |
| 3.3.2 | Raman-Spektroskopie der strukturierten Oberflchen.....                          | 131 |
| 3.3.3 | Benetzungsverhalten und Oberflchenenergie.....                                  | 140 |
| 4     | Diskussion .....  | 150 |
| 4.1   | Einfluss der Beschichtungsparameter auf Schichtwachstum und -konstitution ..... | 151 |
| 4.2   | Zusammenhang zwischen Oberflchen- und Benetzungseigenschaften.....              | 166 |
| 4.3   | Strukturierung und modifiziertes Benetzungsmodell.....                          | 167 |
| 4.4   | Hämokompatibilität .....  | 192 |
| 5     | Zusammenfassung .....   | 195 |
| 6     | Literatur .....   | 199 |
| 7     | Tabellarische Literaturlauswertung .....  | 236 |

# NOMENKLATUR

| Abkürzung | Beschreibung  |
|-----------|---|
| a-C       | amorpher Kohlenstoff  |
| a-C:H     | wasserstoffhaltiger (auch: hydrogenisierter) amorpher Kohlenstoff   |
| a-C:N     | wasserstofffreier, stickstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff  |
| a-C:O     | wasserstofffreier, sauerstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff  |
| AES       | Auger-Elektronen-Spektroskopie  |
| AFM       | Raster-Kraft-Mikroskopie (engl. atomic force microscopy)  |
| CAPF      | Untersuchung der Kapillarkräfte   |
| CV        | Strom-Spannungs-Kennlinien (engl. current-voltage curve)  |
| CVD       | chemische Abscheidung aus der Gasphase (engl. chemical vapor deposition)  |
| d. c.     | Gleichstrom (engl. direct current)  |
| DLC       | diamantartiger Kohlenstoff (engl. diamond-like carbon)  |
| DPN       | Dip-Pen-Nanolithographie  |
| EFE       | elektronische Feldemission  |
| EIS       | elektronische Impedanzspektrometrie   |
| E-Modul   | Elastizitätsmodul   |
| E*-Modul  | reduzierter Elastizitätsmodul ( $E^* = E/(1-\nu^2)$ )   |
| ECR       | Elektronzykloresonanz (engl. Electron cyclotron resonance)  |
| EDX       | energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)   |
| EELS      | Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy)   |
| EIS       | elektrochemische Impedanzspektren   |
| EBL       | Elektronenstrahlolithographie (engl. electron beam lithography)   |
| EPMA      | Elektronenstrahlmikroanalyse (engl. electron probe micro-analysis)  |
| EQE       | Externe Quanteneffizienz (engl. external quantum efficiency: ratio of the number of charge carriers collected by the solar cell to the number of photons of a given energy shining on the solar cell from outside (incident photons)) |
| ERDA      | Elastische Rückstredetektionsanalyse (engl. electron recoil detection analysis)   |
| FCVA      | gefilterte Kathodenstrahlabscheidung (engl. filtered cathodic vacuum arc)   |
| FE        | Feldemission  |
| Fib       | Fibrinogen  |
| FT-IR     | Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie   |
| FWHM      | Halbwertsbreite (engl. full-width half-maximum)   |

|                 |  |
|-----------------|--|
| H               | Wasserstoff  |
| H. f.           | Hochfrequenz   |
| HPHT            | Hochdruck-Hochtemperatur (Verfahren zur Herstellung von synthetischem Diamant; engl. high-pressure high-temperature) |
| HSA             | humanes Serum Albumin  |
| HSS             | Schnellarbeitsstahl (engl. high speed steel)   |
| IND             | Untersuchung mit Hilfe von Indentierung (z. B. Nano-indentierung)  |
| KLL-Prozess     | Emissionsprozess eines KLL-Auger-Elektrons   |
| LEED            | Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (engl. low energy electron diffraction)                        |
| LTI-Kohlenstoff | mit niedriger Temperatur hergestellter, isotroper Kohlenstoff (engl. low-temperature isotrope)                       |
| MCP             | Mikrokontaktdrucken (engl. microcontact printing)  |
| MIES            | Metastabiler-Einfall-Spektroskopie (engl. metastable impact electron spectroscopy)                                   |
| Mol cut-off     | Bestimmung der Molekularmasse mit cut-off  |
| MS              | Magnetronzerstäuben (engl. magnetron sputtering)   |
| N               | Stickstoff   |
| NCD             | nanokristalliner Diamant (engl. nanocrystalline diamond)   |
| NCG             | nanokristalliner Graphit (engl. nanocrystalline graphite)  |
| NEXAFS          | Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy)           |
| NIL             | Nanodrucklithographie (engl. nanoindentation lithography)  |
| NP              | Nanopartikel   |
| NRA             | Kernreaktionsanalyse (engl. nuclear reaction analysis)   |
| O               | Sauerstoff   |
| PE              | Polyethylen  |
| PECVD/PACVD     | Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (plasma-enhanced/plasma-assisted chemical vapor deposition)        |
| PFL             | profilometrische Untersuchungsmethode  |
| PIIID           | Plasmaimmersionenimplantation und -deposition  |
| PLD             | gepulste Laserabscheidung (engl. pulsed laser deposition)  |
| PSI             | Phasenverschiebungsinterferometrie (engl. phase shifting interferometry)   |
| PVD             | Physikalische Abscheidung aus der Gasphase (engl. physical vapor deposition)   |
| RAMAN           | Raman-Spektrometrie  |
| RBS             | Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. Rutherford backscattering spectrometry)                                    |
| REM             | Rasterelektronenmikroskopie  |
| RIE             | reaktives Ionenätzen (engl. reactive ion etching)  |
| SE              | spektroskopische Ellipsometrie   |

---

|                 |  |
|-----------------|--|
| SFE             | freie Oberflächenenergie (engl. surface free energy)   |
| SPEC            | verschiedene spektroskopische Methoden (z. B. VIS, UV)   |
| STM             | Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy)  |
| ta-C            | tetraedrisch gebundener amorpher Kohlenstoff (engl. tetrahedral amorphous carbon)  |
| TEM             | Transmissionselektronenspektroskopie   |
| ToF-SIMS        | Laufzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. time-of-flight secondary ion mass spectrometry)                              |
| Tribo<br>u-NCD  | tribologische Untersuchungsmethode (z. B. pin-on-disk)<br>ultra-nanokristalliner Diamant (engl. ultra-nanocrystalline diamond) |
| UV              | Wellenlänge im ultravioletten Bereich des Lichts ( $\lambda \approx 100 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ )                         |
| VIS             | Wellenlänge im sichtbaren Bereich des Lichts ( $\lambda \approx 400 \text{ nm} - 650 \text{ nm}$ )                             |
| XPS             | Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)  |
| XRD             | Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffractometry)  |
| $v_{\text{as}}$ | antisymmetrische Streckschwingung  |
| $v_{\text{s}}$  | symmetrische Streckschwingung  |

## FORMELZEICHEN

| Formelzeichen | Einheit        | Beschreibung   |
|---------------|----------------|--|
| $A_{ht}$      | -              | Flächenverhältnis hoch/tief zwischen den erhabenen und tiefer gelegenen horizontalen Flächen der Pfeiler- bzw. Vertiefungsstrukturen |
| $A_{hc}$      | m <sup>2</sup> | Kontaktfläche (= $f(h_c)$ )  |
| $A_c(h)$      | -              | Kontaktflächenfunktion   |
| $a_s$         | m              | Kantenlängen der Strukturelemente (Pfeiler oder Vertiefungen)  |
| <b>B</b>      | T              | Vektor der magnetischen Flussdichte  |
| $B_m$         | T              | maximale magnetische Flussdichte   |
| $B_r$         | T              | radiale Komponente der magnetischen Flussdichte  |
| $B_z$         | T              | Komponente der magnetischen Flussdichte in z-Richtung  |
| $b_s$         | m              | Abstand zwischen den Strukturelementen (Pfeiler oder Vertiefungen)   |
| $C_{sp^2}$    | -              | Anteil der sp <sup>2</sup> -hybridisierten Kohlenstoffatome  |
| $C_{sp^3}$    | -              | Anteil der sp <sup>3</sup> -hybridisierten Kohlenstoffatome  |
| $D$           | m              | Maximalabstand zwischen Messspur und zugehöriger Sehne S   |
| $d_{hkl}$     | m              | Netzebenenabstand mit Miller'schen Indizes   |
| $d_m$         | m              | Dicke einer atomaren Monolage  |
| $d_s$         | m              | Schichtdicke   |
| $d_{sub}$     | m              | Substratdicke  |
| <b>E</b>      | V/m            | Vektor des elektrischen Feldes   |
| $e_0$         | C              | Elementarladung ( $\approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ C)  |
| $E$           | N/m            | Elastizitätsmodul  |
| $E^*$         | N/m            | Reduzierter Elastizitätsmodul  |
| $E_0$         | eV             | Energie des Schwingungsgrundzustands (Raman-Effekt)  |
| $E_a$         | eV             | Energie der anregenden Strahlung (Raman-Effekt)  |
| $E_B$         | eV             | Bindungsenergie  |
| $E_F$         | eV             | Fermienergie ( $E_B = 0$ )   |
| $E_i$         | N/m            | Elastizitätsmodul des Nanoindenters  |

|                |       |   |
|----------------|-------|---|
| $E_K$          | eV    | Bindungsenergie eines Elektrons auf dem K-Niveau  |
| $E_{kin}$      | eV    | kinetische Energie eines Teilchens  |
| $E_{KLL}$      | eV    | Energie eines durch einen KLL-Prozess emittierten Auger-Elektrons   |
| $E_L$          | eV    | Bindungsenergie eines Elektrons auf dem L-Niveau  |
| $E_r, E_{r'}$  | eV    | virtuelle Energieniveaus (Raman-Effekt)   |
| $E_v$          | eV    | Energie des schwingungsangeregten Zustands (Raman-Effekt)   |
| $f_1$          | -     | Verhältnis zwischen Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörperoberfläche und projizierter Oberfläche = Wenzelfaktor |
| $f_2$          | -     | Verhältnis zwischen Grenzfläche Luft/Flüssigkeit und projizierter Oberfläche                                |
| $\mathbf{F}$   | N     | Kraftvektor   |
| $\mathbf{F}_L$ | N     | Vektor der Lorentzkraft   |
| $F_r$          | N     | radiale Komponente des Kraftvektors   |
| $F_z$          | N     | Komponente des Kraftvektors in z-Richtung   |
| $F_\theta$     | N     | winkelabhängige Komponente des Kraftvektors   |
| $F_{max}$      | N     | maximale Kraft (Nanoindentierung)   |
| $H$            | Pa    | Härte   |
| $H_{max}$      | m     | Strukturhöhe/-tiefe   |
| $H_{ub}$       | m     | Höhe des unbenetzten Teils der Strukturwände  |
| $h$            | J·s   | Planck'sches Wirkungsquantum ( $\approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s)  |
| $\hbar$        | J·s   | reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum ( $= \frac{h}{2\pi} \approx 1,05 \cdot 10^{-34}$ J·s)              |
| $h_{ätz}$      | m     | Ätztiefe  |
| $h_c$          | m     | Kontakttiefe  |
| $h_{el}$       | m     | elastische Rückfederung   |
| $h_f$          | m     | verbleibende Eindringtiefe (Nanoindentierung)   |
| $h_{max}$      | m     | maximale Eindringtiefe (Nanoindentierung)   |
| $h_s$          | m     | Schichthöhe ab der ungeätzten Substratoberfläche  |
| $I(D)$         | w. E. | Intensität der D-Bande (Fläche; Raman-Spektroskopie)  |
| $I(G)$         | w. E. | Intensität der G-Bande (Fläche; Raman-Spektroskopie)  |
| $I_1$          | w. E. | Intensität 1 (XPS)  |
| $I_2$          | w. E. | Intensität 2 (XPS)  |

|              |                    |  |
|--------------|--------------------|--|
| $k_B$        | J/K                | Boltzmann-Konstante ( $\approx 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)  |
| $L_a$        | m                  | Größe $sp^2$ -hybridisierter Cluster in amorphem Kohlenstoff; „Cluster“ bezeichnet einen „geordneten Bereich“ in amorphen Materialien, in dem eine gewisse Nahordnung vorliegt |
| $l_m, L_m$   | m                  | mittlere Messlänge   |
| $m_e$        | kg                 | Ruhemasse des Elektrons ( $\approx 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg)   |
| $N_A$        | mol <sup>-1</sup>  | Avogadrokonstante ( $\approx 6,022 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> )  |
| $n$          | -                  | Grad des Beugungsmaximums (XRD)  |
| $n_i$        | -                  | Brechungsindex des Materials $i$ ; $i = 1, 2, \dots$   |
| $P_{dc,T}$   | W                  | d. c. Targetleistung   |
| $P_{hf,S}$   | W                  | H. f. Substratleistung   |
| $p_m$        | N/m <sup>2</sup>   | mittlerer Kontaktdruck des Nanoindenters   |
| $q$          | C                  | Ladung   |
| $R$          | m                  | Krümmungsradius  |
| $r_{ätz}$    | m/s                | Ätzrate  |
| $r_{dep}$    | m/s                | Aufwachsrate   |
| $r_e$        | m                  | Elektronenradius ( $\approx 2,818 \cdot 10^{-15}$ m)   |
| $R_a$        | m                  | arithmetischer Mittenrauwert   |
| $R_z$        | m                  | Zehn-Punkte-Höhe   |
| $R_t$        | m                  | maximale Rautiefe  |
| $S$          | m                  | Länge der Sehne in der Stoney-Gleichung  |
| $S_K$        | kg·s <sup>-2</sup> | Kontaktsteifigkeit   |
| $t_{ätz}$    | s                  | Ätzdauer   |
| $t_{dep}$    | s                  | Beschichtungsdauer   |
| $T$          | K                  | Temperatur   |
| $U_{hf,S}$   | V                  | Gleichspannungsanteil der Hochfrequenz-Substratvorspannung   |
| $\mathbf{v}$ | m/s                | Geschwindigkeitsvektor   |
| $v_r$        | m/s                | radiale Komponente des Geschwindigkeitsvektors   |
| $v_z$        | m/s                | Komponente des Geschwindigkeitsvektors in z-Richtung   |
| $v_\theta$   | m/s                | winkelabhängige Komponente des Geschwindigkeitsvektors   |
| $X_H$        | -                  | Anteil der Wasserstoffatome  |
| $y(x)$       | m                  | Abstand des Rauheitsprofils von der Profilmittellinie  |

|                     |                  |  |
|---------------------|------------------|--|
| $\beta$             | -                | geometrieabhängiger Korrekturfaktor (Berkovich-Indenter $\beta = 1,034$ )            |
| $\gamma_{lg}$       | mN/m             | Oberflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase                         |
| $\gamma_{sg}$       | mN/m             | Oberflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase                            |
| $\gamma_{sl}$       | mN/m             | Oberflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase                              |
| $\varepsilon$       | -                | Geometriefaktor (Berkovich-Spitze $\varepsilon \cong 0,75$ )                         |
| $\varepsilon_0$     | A·s/(V·m)        | Dielektrizitätskonstante ( $\approx 8,854 \cdot 10^{-12}$ A·s/(V·m))                 |
| $\theta$            | Grad             | Winkel zwischen einfallender Strahlung und Netzebene (XRD)                           |
| $\theta_{adv}$      | Grad             | gemessener vorrückender Kontaktwinkel  |
| $\theta_{adv}^{CP}$ | Grad             | vorrückender Kontaktwinkel auf den Pfeilerstrukturen nach dem vereinigten Modell     |
| $\theta_{adv}^{CV}$ | Grad             | vorrückender Kontaktwinkel auf den Vertiefungsstrukturen nach dem vereinigten Modell |
| $\theta_{adv}^{CB}$ | Grad             | vorrückender Kontaktwinkel nach Cassie und Baxter                                    |
| $\theta_{adv}^W$    | Grad             | vorrückender Kontaktwinkel nach Wenzel   |
| $\theta_{rec}$      | Grad             | gemessener zurückweichender Kontaktwinkel  |
| $\theta_Y$          | Grad             | Kontaktwinkel nach Young   |
| $\lambda$           | m                | Wellenlänge  |
| $\lambda_m$         | m                | mittlere freie Weglänge  |
| $\nu_i$             | -                | Poisson-Zahl   |
| $\nu_i$             | -                | Poisson-Zahl des Indenters   |
| $\nu_{hf}$          | Hz               | Frequenz der eingekoppelten H. f. Substratvorspannung                                |
| $\sigma_{ES}$       | Pa               | Eigenspannung  |
| $\phi_f$            | eV               | Endzustände der Elektronen (XPS)   |
| $\phi_i$            | eV               | Anfangszustände der Elektronen (XPS)   |
| $\phi_s$            | eV               | spektrometerspezifische Arbeitsfunktion (XPS, AES)                                   |
| $\Phi_0$            | m <sup>-2</sup>  | Stromdichte der schichtbildenden Teilchen  |
| $\Phi_{ion}$        | A/m <sup>2</sup> | Ionenstromdichte   |
| $\Phi_{tot}$        | sccm             | Gesamtgasfluss   |
| $\Phi_{O_2}$        | vol%             | Flussanteil des Reaktivgases Sauerstoff am Gesamtgasfluss                            |

|               |          |   |
|---------------|----------|---|
| $\omega_{as}$ | $s^{-1}$ | Frequenz der Anti-Stokes-Streuung           |
| $\omega_i$    | $s^{-1}$ | Frequenz des einfallenden Photons           |
| $\omega_s$    | $s^{-1}$ | Frequenz der Stokes-Streuung                |
| $\omega_v$    | $s^{-1}$ | Frequenz des schwingungsangeregten Zustands |

# MEDIZINISCHES GLOSSAR

## Aminosäuren

Aminosäuren sind eine Klasse organischer Verbindungen mit mindestens einer Carboxygruppe ( $-\text{COOH}$ ) und einer Aminogruppe ( $-\text{NH}_2$ ), gehören also sowohl zur Gruppe der Carbonsäuren, als auch zu jener der Amine. Der Begriff Aminosäuren wird häufig vereinfachend als Synonym für die proteinogenen Aminosäuren verwendet. Diese sind die Bausteine der Proteine. Bisher sind 23 proteinogene Aminosäuren bekannt, das Spektrum der Klasse der Aminosäuren geht aber weit über diese hinaus. So sind bisher 400 nichtproteinogene natürlich vorkommende Aminosäuren bekannt, die biologische Funktionen haben [1].

## Biokompatibilität

Der Begriff Biokompatibilität bezeichnet die Verträglichkeit zwischen einem technischen und einem biologischen System. Sie gliedert sich in die Strukturkompatibilität, die die Anpassung der Implantatstruktur an das mechanische Verhalten des Empfängergewebes bezeichnet, und in die Oberflächenkompatibilität, die eine Anpassung an die chemischen, physikalischen, biologischen und morphologischen Oberflächeneigenschaften des Empfängergewebes mit dem Ziel einer klinisch erwünschten Wechselwirkung bedeutet [2].

## Biofunktionalität

Die Fähigkeit einer Substanz oder eines Produktes, die vorgesehene Funktion in Interaktion mit einem Organismus auszuführen, ohne bei diesem unerwünschte Effekte auszulösen, wird als Biofunktionalität bezeichnet [2].

## Dalton

Weltweit in der Biochemie und in den USA auch in der organischen Chemie wird die atomare Masseneinheit „u“ ( $=1/12 \text{ }^{12}\text{C}$ ) auch als Dalton bezeichnet (Einheitenzeichen: Da), benannt nach dem englischen Naturforscher John Dalton [3]. Obwohl in Deutschland die atomare Masseneinheit eine gesetzliche Einheit im Messwesen ist und das Dalton als besonderer Name hierfür betrachtet werden kann, ist das Dalton in Deutschland nicht normgerecht, wird aber dennoch häufig in den oben genannten Fachrichtungen verwendet [4].

## Endothel

Als Endothel bezeichnet man die zum Gefäßinnenraum hin gerichteten Zellen der innersten Wandschicht von Lymph- und Blutgefäßen. Unabhängig von ihrem, je nach Gefäßart unterschiedlichen Aufbau, sind alle Gefäße aus dem Herz-Kreislauf-System mit einer einzelligen Lage von Endothelzellen ausgekleidet. Die wichtigsten Funktionen des Endothels sind die Barrierefunktion bei Transport- und Diffusionsvorgängen zwischen Blut und Organen, die Kontrolle von Adhäsionsvorgängen und Blutgerinnung sowie die Regulation der Gefäßweite [5],[11]. Das Gesamtgewicht aller Endothelzellen eines Durchschnittsmenschen beträgt 1

Kilogramm, die Anzahl der Endothelzellen eines menschlichen Körpers gut 10000 Milliarden und die dabei mit dem Blut in Kontakt tretende Fläche 4000 bis 7000 m<sup>2</sup> [6].

## **Enzym**

Enzyme sind Proteine, die biochemische Reaktionen katalysieren. Enzyme haben wichtige Funktionen im Stoffwechsel von Organismen: Sie steuern den überwiegenden Teil biochemischer Reaktionen – von der Verdauung bis hin zum Kopieren und Transkribieren der Erbinformationen [7].

## **Fibrin**

Fibrin ist der aktivierte, vernetzte „Klebstoff“ der plasmatischen Blutgerinnung. Es handelt sich um ein Protein, das durch die Einwirkung des Enzyms Thrombin aus der fadenförmigen löslichen Vorstufe, dem Fibrinogen, gebildet wird. Das Fibrin polymerisiert anschließend und bildet ein Netz, den sogenannten sekundären Thrombus („weißer Thrombus“), das die Wunde verschließt. Erst später wird durch Quervernetzung mithilfe eines weiteren Gerinnungsfaktors der weiche Thrombus zu einer harten Kruste [2].

## **Fibrinogen**

Das Fibrinogen (Fib) ist ein Glykoprotein, das in der Leber von Wirbeltieren gebildet und ins Blutplasma ausgeschüttet wird. Fibrinogen wird bei der Blutgerinnung durch das Enzym Thrombin und Calcium in Fibrin umgewandelt, das für die Bildung des sekundären Thrombus verantwortlich ist [2],[13].

## **Hämokompatibilität**

Um die Blutverträglichkeit eines Materials zu testen, testet man seine Hämokompatibilität. Als hämokompatibel bezeichnet man ein Material, das bei Blutkontakt keine Thrombusbildung, keine Zerstörung zellulärer Elemente des Blutes, keine Inaktivierung von Plasmaenzymen und keine Änderung der Plasmaproteine hervorruft. Materialien, die derartige Eigenschaften bis zu einem bestimmten Grad aufweisen, finden sich zahlreich bei den Polymeren (Silikonkautschuk, Polypropylen, Teflon, Dacron, Polystyren, Polyurethane, Hydron, Zellulose), aber auch Edelstahl und verschiedene keramische Produkte zeichnen sich durch eine gewisse Hämokompatibilität aus. Durch Beschichten mit Polymeren (Hydron, Zellulose) oder Albumin kann auch bei nicht hämokompatiblen Materialien eine Hämokompatibilität erreicht werden [2].

## **Hämolyse**

Als Hämolyse bezeichnet man die Auflösung von roten Blutkörperchen, den Erythrozyten. Man unterscheidet zwischen der physiologischen Hämolyse nach 120 Tagen und der gesteigerten Hämolyse. Die gesteigerte Hämolyse geht mit einer verkürzten Lebensdauer der Erythrozyten einher. Es kommt zu einer Anämie, falls der Abbau der Erythrozyten die kompensatorische Neubildung übersteigt [13].

## Humanes Serumalbumin

Human Serumalbumin (HSA) gehört zur Gruppe der globulären Proteine. Diese Proteine zeichnen sich durch ihre Wasserlöslichkeit aus. HSA sorgt im menschlichen Körper für die Aufrechterhaltung des kolloidosmotischen Drucks, d. h. des Anteils des osmotischen Drucks innerhalb unserer Blutgefäße. Viele sonst wasserunlösliche Stoffe werden durch die Anbindung an HSA wasserlöslich, weshalb ihm auch thrombosehemmende Eigenschaften zugeschrieben werden. HSA ist ein Ampholyt, d. h. es kann sowohl Anionen als auch Kationen reversibel binden [8].

## in vitro

Organische Vorgänge, die außerhalb eines lebenden Organismus stattfinden, werden als *in vitro* bezeichnet (von lateinisch „in vitro“ – im Glas). In der Naturwissenschaft bezieht sich *in vitro* auf Experimente, die in einer kontrollierten künstlichen Umgebung außerhalb eines lebenden Organismus durchgeführt werden, zum Beispiel im Reagenzglas. Biologische und medizinische Forschung lassen sich experimentell kontrollierter *in vitro* durchführen. Die Parameter, die den In-vitro-Versuch beeinflussen, sind besser überschaubar als jene *in vivo* [2],[9].

## in vivo

Organische Prozesse, die im lebenden Organismus stattfinden, bezeichnet man in der Forschung als *in vivo* (von lateinisch „in vivo“ – im Lebenden). Forschungsergebnisse, die unter Laborbedingungen *in vitro* erzielt werden, lassen sich unter den komplexeren Bedingungen im lebenden Organismus *in vivo* nicht unbedingt bestätigen. In-vivo-Studien sind daher wissenschaftliche Praxis zur Überprüfung von *in vitro* erlangten Erkenntnissen [2],[9].

## Konformation

Die Konformation eines organischen Moleküls beschreibt die räumliche Anordnung seiner drehbaren Bindungen an den Kohlenstoffatomen. Durch sie sind die dreidimensionalen Raumkoordinaten aller Atome des Moleküls vollständig beschrieben [10].

## Makrophage

Makrophagen gehören zu den Fresszellen (Phagozyten) und sind Zellen des menschlichen Immunsystems. Sie sind auch als weiße Blutkörperchen (Leukozyten) bekannt. Sie dienen der Beseitigung von Mikroorganismen durch Phagozytose und stellen stammesgeschichtlich (phylogenetisch) die vermutlich ältesten Vermittler der angeborenen Immunabwehr dar [11].

## Osteoblast

Osteoblasten sind Zellen, die für die Knochenbildung verantwortlich sind. Sie entwickeln sich aus undifferenzierten Mesenchymzellen, embryonalen Bindegewebszellen. Sie lagern sich an Knochen hautschichtartig an und bilden indirekt die Grundlage für neue Knochen substanz, die Knochenmatrix, indem sie vor allem Typ-1-Kollagen, Calciumphosphate und Cal-

ciumcarbonate in den interstitiellen Raum ausscheiden. Bei diesem Prozess verändern sie sich zu einem Gerüst aus nicht mehr teilungsfähigen Osteozyten, das langsam mineralisiert und mit Calcium aufgefüllt wird. Diese Osteozyten bilden ein Netzwerk, das in den neugebildeten Knochen eingelagert wird [11].

## **Peptid**

Als Peptide werden kleine Proteine bezeichnet (bestehend aus weniger als ca. 100 Aminosäuren), deren Aminosäuren durch Peptidbindungen miteinander verbunden sind. Peptidbindungen sind durch eine amidartige Bindung zwischen der Carboxygruppe einer Aminosäure und der Aminogruppe des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms ( $\alpha$ -C-Atom) einer zweiten Aminosäure gekennzeichnet [14].

## **Protein**

Proteine oder Eiweiße sind aus Aminosäuren aufgebaute Makromoleküle. Proteine gehören zu den Grundbausteinen aller Zellen. Sie verleihen der Zelle nicht nur Struktur, sondern sind die molekularen „Maschinen“, die Stoffe transportieren, Ionen pumpen, chemische Reaktionen katalysieren und Signalstoffe erkennen. Die Gesamtheit aller Proteine in einem Lebewesen, einem Gewebe, einer Zelle oder einem Zellkompartiment, unter exakt definierten Bedingungen und zu einem bestimmten Zeitpunkt, wird als Proteom bezeichnet.

Bausteine der Proteine sind bestimmte proteinogene, also proteinaufbauende, Aminosäuren, die durch Peptidbindungen zu Ketten verbunden sind. Beim Menschen handelt es sich um 21 verschiedene Aminosäuren – die 20 seit langem bekannten, sowie Selenocystein. Die Aminosäureketten können eine Länge von bis zu mehreren tausend Aminosäuren haben, wobei man Aminosäureketten mit einer Länge von unter ca. 100 Aminosäuren als Peptide bezeichnet und erst ab einer größeren Kettenlänge von Proteinen spricht. Die molekulare Größe eines Proteins wird in der Regel in Kilo-Dalton (kDa) angegeben [12].

## **Prothrombin**

Prothrombin ist ein Glykoprotein (Kohlenhydrat-Protein-Verbindung), das im Blutplasma vorkommt und ein wesentlicher Bestandteil des Blutgerinnungsmechanismus ist. Durch einen Gerinnungsfaktor im Blut wird Prothrombin in Thrombin umgewandelt; Thrombin bewirkt dann eine Umwandlung von Fibrinogen, das sich ebenfalls im Plasma befindet, in Fibrin, welches in Kombination mit Blutplättchen aus dem Blut ein Gerinnsel bildet (die sogenannte Koagulation). Unter normalen Umständen verwandelt sich Prothrombin erst in Thrombin, wenn eine Schädigung des Gewebes oder Blutkreislaufsystems oder beides eintritt, daher werden Fibrin und Blutgerinnsel nur in Reaktion auf Blutungen gebildet [13].

## **Stent**

Ein Stent (dt. Gefäßstütze) ist ein medizinisches Implantat, das in Hohlgane eingebracht wird, um sie offen zu halten. Es handelt sich meist um ein kleines Gittergerüst in Röhrenform aus Metall oder Kunststoff.

Verwendung finden Stents zum einen in Blutgefäßen, speziell den Herzkranzgefäßen, um nach deren Aufdehnung einen erneuten Verschluss zu verhindern; eine solche Behandlung

wird als Stentangioplastie bezeichnet. Zum anderen dienen Stents in der Krebsbehandlung dazu, durch bösartige Tumoren verursachte Verengungen von Atemwegen (Luftröhre), Gallenwegen oder der Speiseröhre nach einer Aufdehnung offenzuhalten [2].

### **Thrombin**

Thrombin ist das wichtigste Enzym der Blutgerinnung bei Wirbeltieren und einer der Blutgerinnungsfaktoren. Thrombin spaltet Fibrinogen zu Fibrin und den Fibrinopeptiden, außerdem aktiviert es weitere Blutgerinnungsfaktoren. Es hat Funktionen beim Entzündungsgeschehen und bei der Wundheilung. Thrombin wird in der Leber gebildet und findet sich als Precursor (Prothrombin) kontinuierlich im Blutplasma [13].

### **Thrombose**

Die Thrombose ist eine Gefäßerkrankung, bei der sich ein Blutgerinnsel (Thrombus) in einem Gefäß bildet. Obwohl Thrombosen in allen Gefäßen auftreten können, ist umgangssprachlich meist eine Thrombose der Venen (Phlebothrombose), speziell der tiefen Beinvenen (Tiefe Venenthrombose), gemeint. Ein Thrombus entsteht durch Blutgerinnung – ein Vorgang, der eigentlich ein Schutzmechanismus ist. Nach einer äußeren Verletzung schützt das Gerinnungssystem den Körper vor dem Verbluten. Das Blut verklumpt und schließt die Wunde ab. In den unverletzten Blutgefäßen aber soll das Blut nicht verklumpen, sondern ungehindert fließen. Hier ist ein Gerinnsel ein störendes Hindernis für den Blutstrom und als Quelle für eine Lungenembolie gefährlich. Das Risiko für Thrombose und Embolie wird größer, wenn die natürliche Gerinnungsfähigkeit des Blutes krankhaft ansteigt [13].

### **Thrombozyt**

Thrombozyten (dt. Blutplättchen) sind die kleinsten Zellen des Blutes. Sie spielen eine wichtige Rolle bei der Blutgerinnung, indem sie sich bei einer Verletzung des Blutgefäßes an das umliegende Gewebe anheften („Thrombozytenadhäsion“) oder aneinanderheften („Thrombozytenaggregation“), so dass die Verletzung verschlossen wird. Zusätzlich setzen sie dabei gerinnungsfördernde Stoffe frei. Blutplättchen haben weder Zellkerne noch Erbinformation (DNA) und können sich deshalb nicht wie andere Zellen teilen. Thrombozyten entstehen im Knochenmark, wo sie von Megakaryozyten, riesigen thrombozyten-bildenden Zellen, abgeschnürt werden. Bis zu 8000 Thrombozyten können sich im Laufe eines Lebens von solch einer Knochenmarkszelle abschnüren. Dieser Vorgang wird Thrombopoese genannt und durch das Hormon Thrombopoietin unterstützt. Thrombozyten haben einen Durchmesser von 1,5 µm bis 3,0 µm und sind scheibenartig flach. Während der Blutgerinnung ändern die Thrombozyten durch Aktivatoren ihre Form. Es erfolgt die Ausstülpung von Pseudopodien, was mit einer mehrfachen Oberflächenvergrößerung einhergeht. Dies begünstigt die Thrombus-Bildung durch fibrin-vermittelte Bindung mit anderen Thrombozyten. Dieser Vorgang beschreibt die Funktion von Thrombozyten und wird Thrombozytenaggregation genannt. Bei gesunden Personen gilt eine Thrombozytenanzahl von 150000 – 350000 pro µl Blut als Normalwert [6]. Die durchschnittliche Lebensdauer von Thrombozyten beträgt acht bis zwölf Tage. Der Abbau erfolgt hauptsächlich in der Milz sowie in der Lunge und, in geringerem Maße, in der Leber [13].

## **Vaskulär**

Das Adjektiv „vaskulär“ bedeutet „sich auf ein Blutgefäß beziehend“ oder „durch ein Blutgefäß bedingt“ und leitet sich von dem lateinischen Wort „vasculum“, dem Diminutiv von „vas = Gefäß“, ab, bedeutet also „Gefäßchen“ oder „kleines Gefäß“. Vaskuläre Erkrankungen betreffen Erkrankungen der Blutgefäße [9].

## **Zelldifferenzierung**

In der Entwicklungsbiologie wird die Entwicklung von Zellen oder Geweben von einem weniger spezialisierten in einen stärker spezialisierten Zustand als Differenzierung (von lat. *differe* – sich unterscheiden) bezeichnet. Zellen differenzieren (= reifen), sobald sie sich in einer für sie lebensfreundlichen Umgebung befinden, indem bestimmte Gene stufenweise an- oder abgeschaltet werden. Dies ist abhängig vom Zelltyp [3],[11].

# 1 Einleitung mit Stand der Forschung und Technik

In der Technik, speziell in der Medizintechnik, werden Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaftsprofilen gefordert. Die Entwicklung von Oberflächen mit spezifisch einstellbaren, biofunktionalen Eigenschaften steht im Fokus der Entwicklung an der Schnittstelle zwischen Materialforschung, Ingenieurwissenschaften, Physik, Chemie und Biologie. Mit Hilfe der Dünnschichttechnologie kann ein Grundwerkstoff, der bereits viele der gewünschten Eigenschaften erfüllt, an seiner Oberfläche gezielt veredelt werden, um so z. B. eine höhere Härte oder eine höhere Korrosionsbeständigkeit zu erreichen. Die Optimierung der Oberfläche eines Bauteils kann durch Oberflächentechnik, insbesondere durch Beschichtungen, erlangt werden, die sowohl ein funktionelles als auch strukturelles Design aufweisen können. Das Benetzungsverhalten einer Oberfläche nimmt maßgeblich Einfluss auf ihr Verhalten gegenüber kontaktierenden Flüssigkeiten und biologischen Substanzen, so dass durch die Modifizierung und Optimierung dieser Eigenschaft ein verbessertes Oberflächenverhalten erreicht werden kann [28]. Die Untersuchung der Grenzflächen zwischen Bauteil und kontaktierenden biologischen Organismen erfordert sowohl Kenntnisse des Materialinnern, der Materialoberfläche, als auch des kontaktierenden Mediums, um die Ereignisse an der Materialoberfläche verstehen und schließlich steuern zu können.

Die Bandbreite der Anwendungsmöglichkeiten für biofunktionale Oberflächen reicht von Gelenkimplantaten, für die eine gute Körperverträglichkeit mit guten Verschleiß- und Reibungseigenschaften gepaart sein muss, über kieferorthopädische Anwendungen und chirurgische Instrumente, für die biokompatible korrosionsbeständige Schichten benötigt werden, bis hin zu kardiovaskulären Anwendungen, bei denen Oberflächen mit einstellbaren Oberflächenenergien gebraucht werden, die bestimmte Biomoleküle bzw. Proteine anziehen und aktivieren bzw. den Blutgerinnungsprozess unterbinden. Auch im Schiffsbau oder in der Nahrungsmittellagerung finden biofunktional gestaltete Oberflächen Anwendung, die anwuchsverhindernd (antifouling) wirken [112].

Die wichtigste Anforderung an die Oberfläche eines Bauteils für die medizinische Anwendung ist ihre **Biokompatibilität**. Bei der Biokompatibilität wird zwischen der Struktur- und der Oberflächenkompatibilität unterschieden [2]. Bei der **Strukturkompatibilität** handelt es sich um die Anpassung der Implantatstruktur an das mechanische Verhalten, z. B. die Stabilität eines Gelenkimplantats; bei der **Oberflächenkompatibilität** um die Anpassung der Implantatoberfläche an die chemischen, physikalischen, biologischen und morphologischen Eigenschaften des Empfängergewebes. Der menschliche Körper soll z. B. nicht durch eine toxische Reaktion der Implantatoberfläche vergiftet werden. Um die Oberfläche eines medizinischen Bauteils hinsichtlich seiner Oberflächenkompatibilität funktionsgerecht zu gestalten, eignet sich amorpher Kohlenstoff hervorragend als Beschichtungsmaterial, da er als bioinert gilt, d. h. es werden bei Kontakt mit biologischen Substanzen keine toxischen Stoffe freigesetzt. Als Biofunktionalität wird die Fähigkeit einer Substanz oder eines Produktes bezeichnet, die vorgesehene Funktion in Interaktion mit einem Organismus auszuführen, ohne bei diesem unerwünschte Effekte auszulösen [2]. Insbesondere werden für die Hämokompatibilität – also die Blutverträglichkeit – spezielle Anforderungen an die Materialoberfläche gestellt [172].

Wirtschaftlich gesehen birgt die Weiterentwicklung von kardiovaskulären Geräten, also Geräten zur Behandlung von arteriellen Verschlusskrankheiten, großes Potential: Der weltweite Markt wird von 85 Mrd. US \$ im Jahr 2010 auf knapp 97 Mrd. US \$ im Jahr 2015 um etwa

14% anwachsen, wie eine Studie der BBC prognostiziert [113]. Die Hauptsegmente des Marktes sind dabei Interventionsvorrichtungen (Herzklappen, Stents) und diagnostische Geräte, die jeweils etwa 74 Mrd. US \$ bzw. 16 Mrd. US \$ ausmachen werden. Stents werden nach wie vor das führende Produkt auf diesem Markt sein, wobei die medikamentenbeschichteten Stents 65% des Gesamtumsatzes aller Stents ausmachen werden. Daneben zählen Führungskatheter, Herzschrittmacher, Defibrillatoren, Herzklappen, künstliche Herzen, Führungsdrähte, etc. zu den umsatzstarken Produkten.

Der weltweite Markt für medizintechnische Produkte im Allgemeinen hat sich tatsächlich in den letzten Jahren zu einem Wachstumsmarkt entwickelt, in dem Deutschland nach den USA und Japan über den größten Absatzmarkt verfügt [32]. Im Jahr 2009 ergab die VDE-Trendstudie „MedTech 2020“ [33], dass die Medizintechnik zu den innovationsstärksten Bereichen der deutschen Wirtschaft gehört. Der Umsatz konnte im Jahr 2008 um 2,5 Prozent auf 17,8 Milliarden Euro gesteigert werden. Damit war die deutsche Medizintechnik einer der wenigen Wirtschaftsbereiche, der trotz wirtschaftlicher Schwankungen auf Wachstumskurs blieb. In der Studie wird Deutschland eine internationale Spitzenposition in dieser Branche attestiert. Die großen Hoffnungen, die in diese Branche gesetzt werden, zeigen sich auch in den Summen, die in Forschung und Entwicklung investiert werden. Rund neun Prozent des Umsatzes der Branche werden in Forschung und Entwicklung investiert; etwa 15% der 100.000 Mitarbeiter sind in diesem Bereich beschäftigt. Laut der Studie werden in zehn Jahren die regenerative Medizin, Telemedizin und eHealth sowie Prothesen und Implantate zu den dynamischsten Innovationsfeldern zählen. Europa kann laut dieser Studie in allen Innovationsfeldern seinen Status als eine führende Region halten, wobei Asien stark auf Kosten der USA gewinnen wird. Neben der wissenschaftlichen ist also auch die wirtschaftliche Bedeutung der Weiterentwicklung und Optimierung von Beschichtungen, die auf medizintechnischen Bauteilen angewandt werden, nicht unerheblich.

Gerade bei der Weiterentwicklung von Implantaten zur Behandlung von kardiovaskulären Verschlusskrankheiten bieten sich a-C-Schichten dank ihrer bereits bekannten hämokompatiblen Eigenschaften als Ausgangsmaterial an. Durch intelligentes Schichtdesign und neue Schichtzusammensetzungen können a-C-Schichten für ihre Anwendung im menschlichen Blutkreislauf optimiert werden.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Bedeutung von Benetzungseigenschaften, Benetzungsmodelle und die Berechnung der Oberflächenenergie erläutert. Kohlenstoff als Element in seinen verschiedenen Festkörpermodifikationen und als biokompatibles Beschichtungsmaterial wird vorgestellt. Methoden der Oberflächentechnik werden kurz dargestellt und die Bedeutung der Oberflächentechnik für die Modifikation und Optimierung von Bauteileigenschaften wird dargelegt. Abschließend werden die Ziele dieser Arbeit und die dafür gewählte Vorgehensweise beschrieben.

## **1.1 Benetzbarkeit, Benetzungsmodelle, Oberflächenenergie**

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche ist ein entscheidender Faktor für viele Arten der Anwendung [15],[173]. Sowohl die Beschaffenheit<sup>3</sup> der Oberfläche selbst als auch die chemische

---

<sup>3</sup> „Beschaffenheit“ bezeichnet die Gesamtheit der Oberflächeneigenschaften, also Chemie (chemische Zusammensetzung des Werkstoffs sowie funktionelle Gruppen an der Oberfläche, Bindungszustände) und Topografie.

Zusammensetzung des benetzenden Mediums bestimmen das Benetzungsverhalten. Dabei wird der Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Flüssigkeit und Festkörperoberfläche als Messgröße verwendet. Heutzutage werden Oberflächen von extremer Hydrophobizität (schlechte Benetzbarkeit mit Wasser, bis zu  $\theta_{adv}/\theta_{rec} = 180^\circ$ ) ebenso hergestellt und erforscht [16],[17],[18],[19],[20] wie extrem hydrophile Oberflächen [21],[22],[23],[24],[25] (Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser  $0 \leq \theta_{adv} \leq 10^\circ$ ). Mit im Labor einfach zugänglichen Methoden, wie z. B. UV-Bestrahlung [174] oder Laserbehandlung [175], können Oberflächen von einem hydrophoben Zustand in einen hydrophilen gebracht werden. Selbstreinigende Eigenschaften von superhydrophoben Oberflächen werden entwickelt und untersucht [26],[352] und können zur industriellen Anwendung kommen. Ebenso kommt das Design von neuartigen mikrofluidischen Schaltern und innovativen offenen mikrofluidischen Systemen (lab-on-a-chip) für eingegrenzte chemische oder biologische Reaktionen, für den in-situ-Nachweis von biologischen Reaktionen oder für den in-situ-Nachweis von Analyten, zur industriellen Anwendung, z. B. mit Biosensoren [16],[271]. Auch die Benetzbarkeit mit Ölen ist abhängig von der Oberflächenenergie [27] und von Bedeutung für die technische Anwendung, z. B. als geschmierte Elemente in Motoren.

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche hängt mit ihrer Oberflächenenergie zusammen, die sich aus Kontaktwinkelmessungen bestimmen lässt. Die Oberflächenenergie lässt sich thermodynamisch erklären. In einem geschlossenen physikalischen System nimmt die Entropie niemals ab, da isolierte Systeme sich spontan zum thermodynamischen Gleichgewicht hin entwickeln, was dem Zustand maximaler Entropie und minimaler Energie entspricht (2. Hauptsatz der Thermodynamik). Eine Oberfläche mit niedriger Oberflächenenergie (eigentlich Grenzflächenenergie an der Grenze Oberfläche/Luft) benetzt schlecht, da die Gesamtenergie des Systems Oberfläche/Luft durch die neuen Grenzflächen Tropfen/Luft und Tropfen/Oberfläche nicht weiter gesenkt wird. Die beobachteten Kontaktwinkel sind deshalb sehr groß. Eine Oberfläche mit großer Oberflächenenergie benetzt gut, da die Gesamtenergie des Systems Oberfläche/Luft durch die Grenzflächenenergie Tropfen/Luft und Tropfen/Oberfläche gesenkt wird. Ein aufgebrachtener Tropfen breitet sich flach darauf aus, er spreitet.

Bei einer ideal glatten Oberfläche [209] beschreibt die Young-Gleichung

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_Y \quad (1-1)$$

den Zusammenhang zwischen den Grenzflächenspannungen der drei Phasen Festkörper/Flüssigkeit/Gas im thermodynamischen Gleichgewicht (*Abb. 1-1 b*), wobei  $\theta_Y$  den Kontaktwinkel nach Young,  $\gamma_{sg}$  die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Luft,  $\gamma_{sl}$  die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit und  $\gamma_{lg}$  die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Luft bezeichnet. Die Benetzungsspannung  $\gamma_B$  ist definiert als  $\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$ . Bei konstanter Tropfenform und -zusammensetzung (keine aus der Luft oder dem Festkörper gelösten Stoffe, kein Verdampfen der Flüssigkeit), also einem Idealzustand, gilt diese Gleichgewichtsformel. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie werden verschiedene Testflüssigkeiten nach der Methode des liegenden Tropfens auf die zu testende Oberfläche aufgebracht (*Abb. 1-1 a*). Das Aufbringen kann dynamisch oder statisch geschehen [279]. Bei der statischen Messung des Kontaktwinkels wird die Größe des Tropfens während der Messung nicht mehr verändert. Das bedeutet jedoch nicht, dass der Kontaktwinkel konstant bleibt; im Gegenteil: durch Wechselwirkungen an der Grenzfläche kann sich der Kontaktwin-

kel über die Zeit deutlich verändern, d. h.  $\theta = \theta(t)$ , so dass er nicht mehr zwangsläufig mit  $\theta_Y$  übereinstimmt. Je nach Ursache der zeitlichen Veränderungen kann der Kontaktwinkel dabei kleiner oder größer werden. Diese zeitlichen Veränderungen können zum Beispiel verursacht werden durch:

- Verdampfen der Tropfenflüssigkeit,
- Wandern von im Tropfen gelösten Stoffen an die Grenzfläche (oder auch in die umgekehrte Richtung),
- Migration oberflächenaktiver Stoffe von der Festkörperoberfläche in die Flüssigkeitsoberfläche,
- chemische Reaktionen zwischen Festkörper und Flüssigkeit,
- Anlösen und Anquellen des Festkörpers durch die Flüssigkeit.

Es kann sinnvoll sein, sich gerade für die Messung des statischen Kontaktwinkels zu entscheiden, weil man die Zeitabhängigkeit verfolgen möchte. Ein weiterer Vorteil der Messung statischer Kontaktwinkel liegt darin, dass die Spritzenadel während der Messung nicht im Tropfen verbleibt. Gerade bei kleinen Tropfen wird dadurch eine Verzerrung des Tropfens verhindert. Außerdem können zur Bestimmung des Kontaktwinkels aus dem Tropfenbild problemlos Verfahren verwendet werden, die die gesamte Tropfenkontur auswerten und nicht nur den Kontaktbereich.

Zur dynamischen Kontaktwinkelbestimmung mit liegendem Tropfen wird der Tropfen aus einer Kapillare mit gleichmäßiger Flussgeschwindigkeit auf die Oberfläche aufgebracht und bei einem bestimmten Tropfenvolumen der Kontaktwinkel bestimmt, während der Tropfen weiterhin an Volumen zunimmt (Abb. 1-1 a).

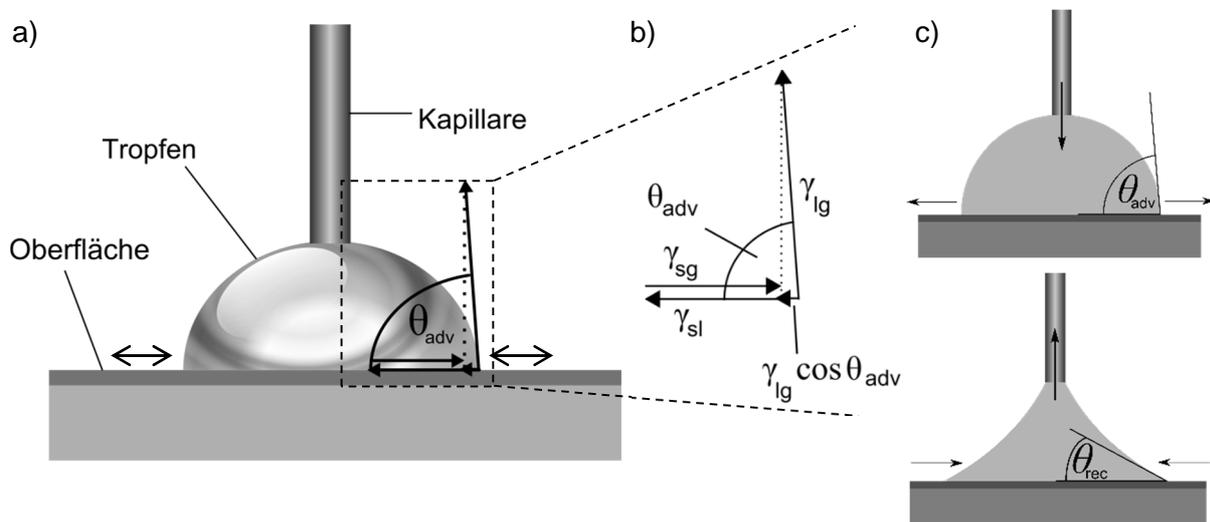


Abb. 1-1: a) Schematische Anordnung der Kontaktwinkelbestimmung mit Hilfe der dynamischen Methode des liegenden Tropfens [208], b) schematische Anordnung der verschiedenen Oberflächenspannungen, die im thermodynamischen Gleichgewicht des Dreiphasensystems Festkörper/Flüssigkeit/Gas existieren.  $\gamma_{sg}$ : Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Luft,  $\gamma_{sl}$ : Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit,  $\gamma_{lg}$ : Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Luft, c) schematische Darstellung der dynamischen Veränderung der Tropfengeometrie beim Vorrücken bzw. Zurückweichen der Flüssigkeit aus bzw. in die Kapillare.

Der Durchgangswinkel bei zunehmendem Tropfenvolumen wird als vorrückender Kontaktwinkel ( $\theta_{adv}$ ) bezeichnet. Das Tropfenvolumen wird im Anschluss wieder verringert und eben-

falls bei einem bestimmten Volumen der Winkel erneut bestimmt. Diesen Winkel, der beim Zurückziehen der Flüssigkeit in die Kapillare gemessen wird, nennt man zurückweichenden Kontaktwinkel ( $\theta_{\text{rec}}$ ). Die Grenzflächenspannungen der drei verschiedenen Grenzflächen Festkörper/Luft, Festkörper/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Luft sind in *Abb. 1-1 b*) und die in dieser Arbeit übliche Form des Tropfens während des Vorrückens und Zurückweichens ist in *Abb. 1-1 c*) dargestellt. Dynamische Kontaktwinkel beschreiben die Vorgänge an der Grenzfläche flüssig-fest während der Volumenvergrößerung (Fortschreitwinkel,  $\theta_{\text{adv}}$ ) oder -verkleinerung (Rückzugswinkel,  $\theta_{\text{rec}}$ ) des Tropfens, also während der Vorgänge der Benetzung und der Entnetzung. Eine Grenzfläche ist natürlich nicht schlagartig da, sondern benötigt Zeit, bis ein dynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Daher darf die Fließgeschwindigkeit bei der Messung von Fortschreit- und Rückzugswinkeln nicht zu hoch gewählt werden, weil sonst der Kontaktwinkel an einer nicht fertig ausgebildeten Grenzfläche gemessen wird. Sie darf aber auch nicht zu klein sein, da sonst die beschriebenen Zeiteffekte wieder eine Rolle spielen. Der **Vorteil der dynamischen Bestimmung des Kontaktwinkels** liegt darin, dass die zeitlichen Effekte eliminiert werden und bei hinreichend glatten Oberflächen der vorrückende Kontaktwinkel  $\theta_{\text{adv}}$  mit dem Kontaktwinkel nach Young  $\theta_Y$  identisch ist ( $\theta_{\text{adv}} = \theta_Y$ ), so dass er in die entsprechenden Gleichungen äquivalent eingesetzt werden darf [209]. Nach der Erläuterung der Young-Gleichung und der Bestimmung des Kontaktwinkels nach der dynamischen Methode des liegenden Tropfens wird nun die Berechnung der Oberflächenenergie nach der Methode von Owens und Wendt [207] vorgestellt. Auf einer ideal glatten Festkörperoberfläche lässt sich die Oberflächenenergie nach der Theorie von Owens und Wendt bestimmen. Die Oberflächenspannung jeder Phase lässt sich in einen polaren (Index p) und einen dispersiven (Index d) Anteil aufspalten:

$$\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{sg}}^{\text{p}} + \gamma_{\text{sg}}^{\text{d}}, \quad \gamma_{\text{lg}} = \gamma_{\text{lg}}^{\text{p}} + \gamma_{\text{lg}}^{\text{d}} \quad (1-2)$$

Zum polaren Anteil der Oberflächenspannung zählen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen polarisierten Atomen und Molekülen, zum dispersiven Anteil die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen neutralen Atomen und Molekülen.

Der Ansatz von Owens und Wendt [207] fordert:

$$\gamma_{\text{sl}} = \gamma_{\text{sg}} + \gamma_{\text{lg}} - 2 \left( \sqrt{\gamma_{\text{sg}}^{\text{p}} \cdot \gamma_{\text{lg}}^{\text{p}}} + \sqrt{\gamma_{\text{sg}}^{\text{d}} \cdot \gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}} \right) \quad (1-3)$$

da nur gleichartige Bindungskräfte, also Bindungskräfte zwischen Dipolen bzw. neutralen Atomen und Molekülen, miteinander wechselwirken können. Setzt man die Gleichungen (1-1) und (1-3) ineinander ein, so erhält man nach Umformung eine Geradengleichung der Form  $y = mx + c$ . Misst man die Kontaktwinkel für mindestens zwei Testflüssigkeiten, bei denen die Parameter  $\gamma_{\text{lg}}^{\text{p}}$ ,  $\gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}$  und  $\gamma_{\text{lg}}$  bekannt sind, lassen sich der polare ( $\gamma_{\text{sg}}^{\text{p}}$ ) und disperse ( $\gamma_{\text{sg}}^{\text{d}}$ ) Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers mit Hilfe von Gleichung (1-4) berechnen.

$$\frac{\cos \theta_{\text{adv}} + 1}{2} \cdot \frac{\gamma_{\text{lg}}}{\sqrt{\gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}}} = \sqrt{\gamma_{\text{sg}}^{\text{p}}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{\text{lg}}^{\text{p}}}{\gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}}} + \sqrt{\gamma_{\text{sg}}^{\text{d}}}$$

wobei

$$y = \frac{\cos \theta_{\text{adv}} + 1}{2} \cdot \frac{\gamma_{\text{lg}}}{\sqrt{\gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}}} \quad (1-4)$$

$$m = \sqrt{\gamma_{\text{sg}}^{\text{p}}}$$

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{lg}}^{\text{p}}}{\gamma_{\text{lg}}^{\text{d}}}} \text{ und}$$

$$c = \sqrt{\gamma_{\text{sg}}^{\text{d}}}$$

Es werden ideal glatte Oberflächen betrachtet, da nur hier die Young-Gleichung Gültigkeit besitzt, weil sie über den energetischen Zustand der Oberfläche eine Aussage trifft, so dass Oberflächenenergien berechnet werden können. Eine entscheidende Rolle bei der Benetzbarkeit spielt allerdings auch die Topographie. Der Einfluss der Topographie auf das Benetzungsverhalten wird häufig durch die Theorien von Wenzel [185] sowie Cassie und Baxter [186] beschrieben. Das Modell von Wenzel geht von einer vollständigen Benetzung des gesamten Profils aus (Abb. 1-2 a), während das Cassie-Baxter-Modell von einem Tropfen ausgeht, der nur mit den oberen Profilpunkten in Kontakt tritt und nicht notwendigerweise in die Hohlräume der Struktur eindringt (Abb. 1-2 b).

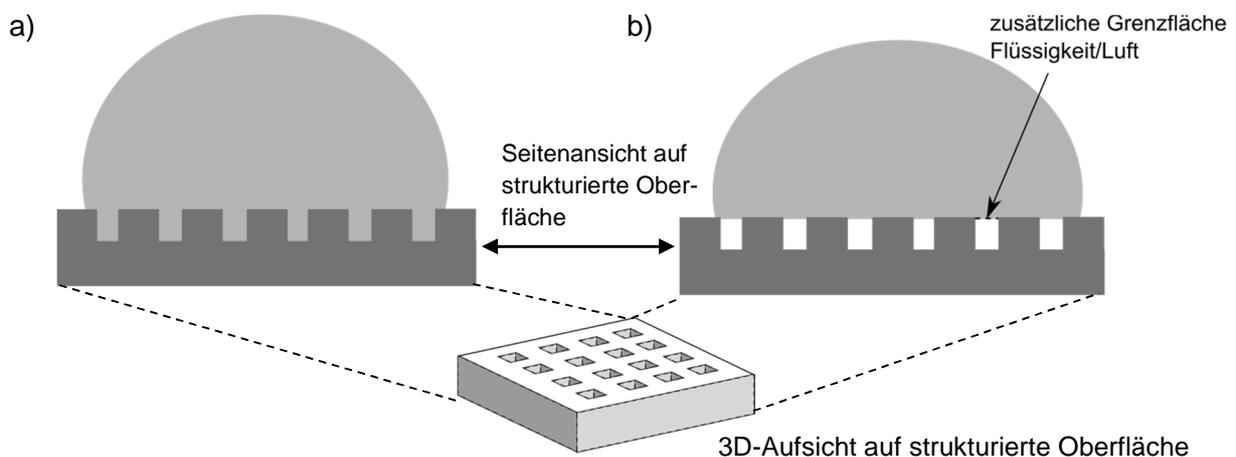


Abb. 1-2: Schematische Darstellung der Benetzung einer mit Vertiefungen strukturierten Oberfläche nach dem Modell von a) Wenzel und b) Cassie-Baxter.

Bei einer hohen Oberflächenenergie des Festkörpers und einer niedrigeren Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörperoberfläche führt die Ausbreitung eines Flüssigkeitstropfens zur Senkung der Gesamtenergie des Systems Festkörper/Flüssigkeit/umgebendes Gas und damit zu einer Spreitung des Tropfens. Nach dem Ansatz von Wenzel hängt der auf einer strukturierten Oberfläche gemessene Kontaktwinkel  $\theta_{\text{adv}}^{\text{W}}$  mit dem auf einer ideal glatten Oberfläche gemessenen Kontaktwinkel  $\theta_{\text{adv}}$  über die Einbeziehung des Rauheitsfaktors  $f_1$ , auch genannt Wenzelfaktor, zusammen:

$$\cos \theta_{adv}^W = f_1 \cdot \cos \theta_{adv} \quad (1-5)$$

wobei

$$f_1 = \frac{\text{benetzte (= reale) Oberfläche}}{\text{projizierte Oberfläche}} \quad (1-6)$$

Die benetzte Oberfläche entspricht in der Theorie von Wenzel der realen Oberfläche, d. h. hier müssen noch die vertikal angeordneten Seitenflächen der Strukturen einbezogen werden. Dasselbe Material sollte also unterschiedliche Kontaktwinkel liefern, wenn einmal mit und einmal ohne Struktur gemessen wird.

Der Ansatz von Cassie und Baxter fügt dem obigen Ansatz noch einen weiteren Faktor  $f_2$  hinzu:

$$\cos \theta_{adv}^{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_{adv} - f_2 \quad (1-7)$$

der die nicht vollständige Benetzung der realen Oberfläche berücksichtigt. Der Faktor  $f_1$  steht für den benetzten Anteil der Oberfläche. Die neu entstehenden Wasser-Luft-Grenzflächen innerhalb der Strukturen (*Abb. 1-2 b*) werden durch den Faktor  $f_2$ :

$$f_2 = \frac{\text{Grenzfläche Flüssigkeit/Luft}}{\text{projizierte Oberfläche}} \quad (1-8)$$

ausgedrückt. Geht die Benetzung der Oberfläche von teilweise zu vollständig über, geht  $f_2$  gegen Null, und die Gleichung geht in das Modell von Wenzel in Gleichung (1-5) über, d. h. die Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit vergrößert sich.

## 1.2 Kohlenstoffbasierte Schichten

Kohlenstoffbasierte Schichten, insbesondere amorpher Kohlenstoff, sind seit weit über 20 Jahren Gegenstand der Forschung, wobei sich die Forschungsaktivität innerhalb der letzten 20 Jahre stark erhöht hat, wie man aus der Zahl der jährlichen Veröffentlichungen sieht, die sich seit 1993 von etwa 260 auf knapp 780 fast verdreifachte (*Abb. 1-3*).

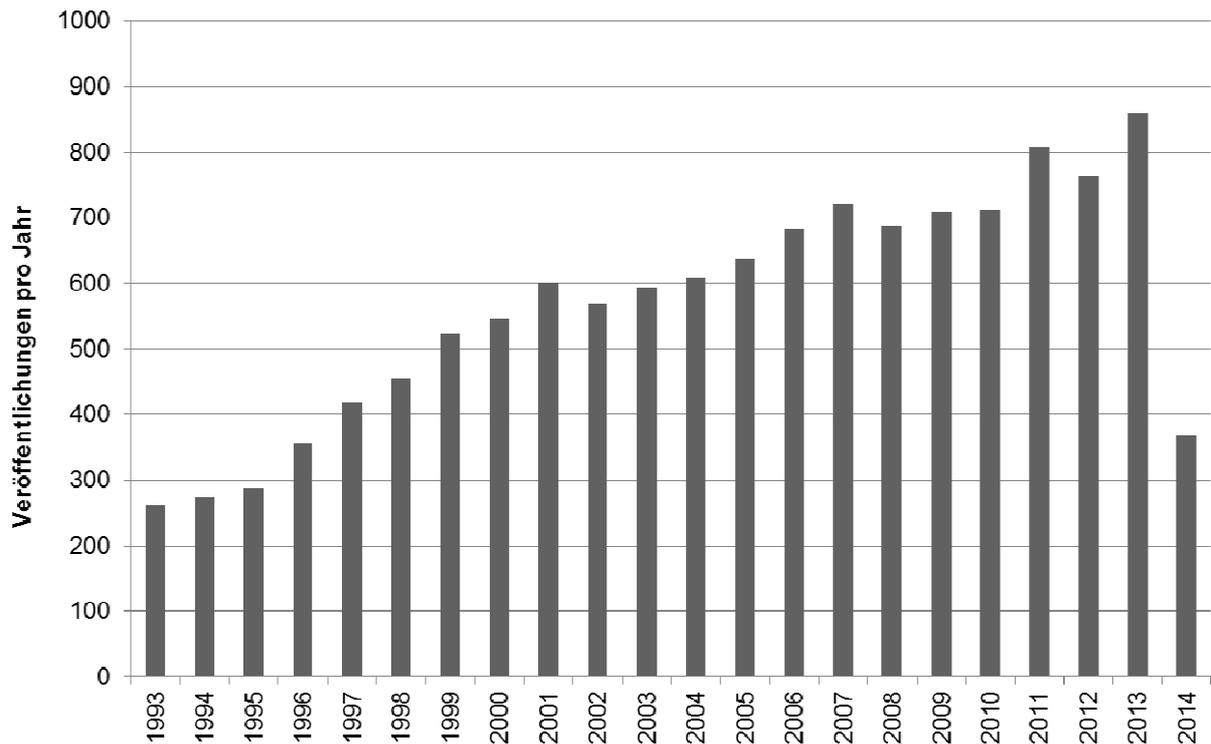


Abb. 1-3: Anzahl der jährlichen Veröffentlichungen zum Thema „Amorpher Kohlenstoff“<sup>1</sup> in den letzten 20 Jahren (aus: ISI Web of Knowledge, Web of Science, Stand: 01.07.2014).

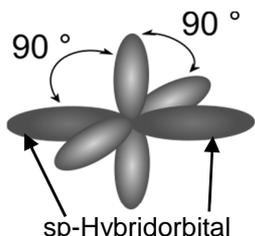
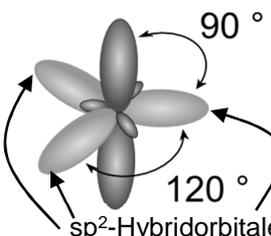
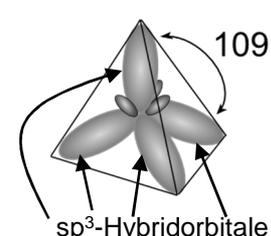
Der Fokus der Forscher liegt dabei auf dem atomaren und bindungsstrukturellen Aufbau des amorphen Kohlenstoffs und den daraus resultierenden verschiedenen physikalischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften. Um die Besonderheiten von amorphem Kohlenstoff zu verstehen, sollen zunächst die Eigenschaften des kristallinen Kohlenstoffs vorgestellt werden.

### 1.2.1 Kristalliner Kohlenstoff

Das gesamte Leben auf der Erde wird von Kohlenstoff bestimmt. Das System der chemischen Umwandlungen kohlenstoffhaltiger Verbindungen in den globalen Systemen Lithosphäre, Hydrosphäre, Erdatmosphäre und Biosphäre sowie der Austausch dieser Verbindungen zwischen diesen Geosphären wird als Kohlenstoffkreislauf bezeichnet [114]. Kohlenstoff spielt neben der Anorganik gerade auch in der Organik eine wichtige Rolle, da er eine Vielzahl chemischer Verbindungen eingehen kann. Dabei sind die Bindungsenergien der C–C-Bindungen etwa genauso groß wie die der Bindungen eines Kohlenstoffatoms mit dem Atom eines anderen Elements. Typische Werte für Bindungsenergien sind für C–C 347 kJ/mol, für C–O 335 kJ/mol, für C–H 414 kJ/mol und für C–N 305 kJ/mol [35]. Das Kohlenstoffatom zeichnet sich im Grundzustand durch eine besondere Elektronenkonfiguration, nämlich eine halbgefüllte L-Schale, aus, die je nach Hybridisierung sowohl Einfach- als auch Doppelbindungen eingehen kann. Im Grundzustand besitzt ein Kohlenstoffatom die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Von den sechs vorhandenen Elektronen können vier an den Hybridisie-

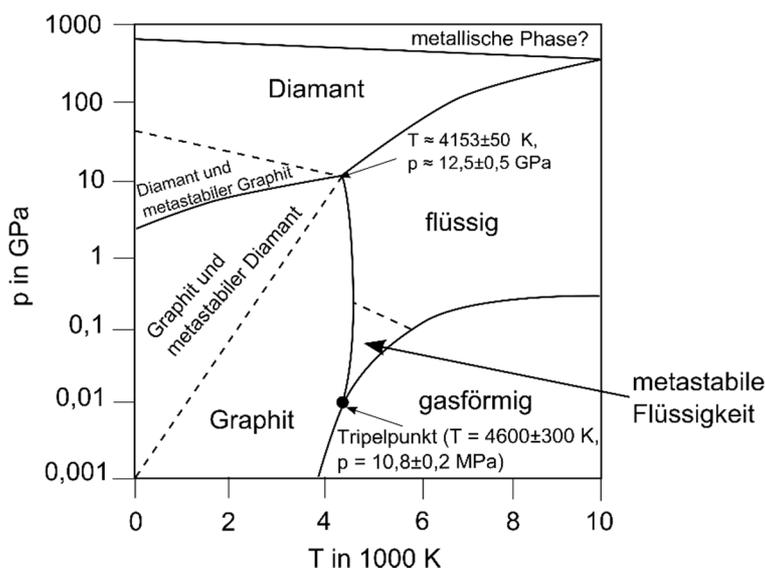
<sup>1</sup> Suche: Topic „amorphous carbon“, years „1993-2014“, Databases= Web of Science Core Collection

rungszuständen beteiligt sein. Die möglichen Hybridisierungszustände eines Kohlenstoffatoms sind in *Tab. 1-1* zusammengefasst [10].

| Hybridisierungs-Typ                                 | sp   | sp <sup>2</sup>   | sp <sup>3</sup>   |
|---|--|---|---|
| Anzahl der hybridisierten Orbitale                  | 2  | 3   | 4   |
| Elektronenkonfiguration des Hybridisierungszustands | 1s <sup>2</sup> (2sp) <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>   | 1s <sup>2</sup> (2sp <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> 2p   | 1s <sup>2</sup> (2sp <sup>3</sup> ) <sup>4</sup>  |
| Geometrie   | linear<br><br>sp-Hybridorbital | trigonal-planar<br><br>sp <sup>2</sup> -Hybridorbitale | tetraedrisch<br><br>sp <sup>3</sup> -Hybridorbitale |

*Tab. 1-1: Hybridisierungszustände des Kohlenstoffatoms; Darstellung in Anlehnung an [10].*

Die unterschiedlichen Hybridisierungszustände erlauben mehrere allotrope Kohlenstoffmodifikationen in Festkörperform. Im p-T-Phasendiagramm von Kohlenstoff (*Abb. 1-4* nach [34]) findet man als Feststoffphasen Graphit und Diamant, wobei der metastabile Graphit auch als  $\beta$ -Graphit und der metastabile Diamant auch als hexagonaler Diamant bekannt sind.



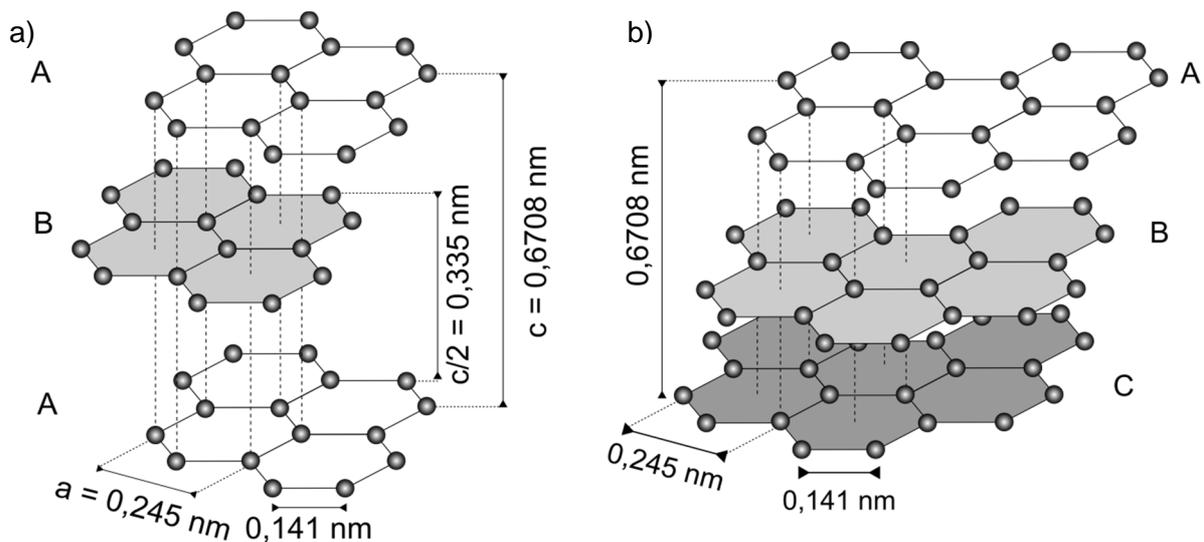
*Abb. 1-4: p-T-Phasendiagramm von Kohlenstoff nach [34],[353].*

Die wichtigsten Eigenschaften dieser Feststoffphasen werden in *Tab. 1-2* vorgestellt (aus [10],[35]-[38]).

|   | $\alpha$ -Graphit<br>(hexagonal)                       | $\beta$ -Graphit<br>(rhomboedrisch)                    | Diamant (ku-<br>bisch) | Diamant (hexa-<br>gonal)   |
|---|--|--|------------------------|----------------------------|
| thermodynamisch stabil unter Normbedingungen (DIN 1343) | ja   | nein   | nein                   | nein                       |
| Hybridisierung der C-Atome                              | $sp^2$   | $sp^2$   | $sp^3$                 | $sp^3$                     |
| Stapelfolge   | ABAB   | ABCABC   | ABCABC                 | ABAB                       |
| Kristallsystem  | hexagonal  | rhomboedrisch  | kubisch                | hexagonal                  |
| Gitterparameter in nm                                   | $a = 0,245$<br>$c = 0,671$                             | $a = 0,245$<br>$c = 1,006$                             | $a = 0,357$            | $a = 0,252$<br>$c = 0,412$ |
| Dichte in $g/cm^3$                                      | 2,26   | 2,1...2,26   | 3,51                   | 3,3...3,52                 |
| spezifischer Widerstand in $\Omega \cdot cm$            | $\parallel 0,4-0,5 \cdot 10^{-4}$ ,<br>$\perp 0,2-1,0$ | $\parallel 0,4-0,5 \cdot 10^{-4}$ ,<br>$\perp 0,2-1,0$ | $10^{14}-10^{16}$      | $10^{14}-10^{16}$          |
| Bandlücke in eV   | 0  | -  | 5,45                   | -                          |
| Härte in GPa (nach Knoop)                               | 0,12   | -  | 90                     | -                          |

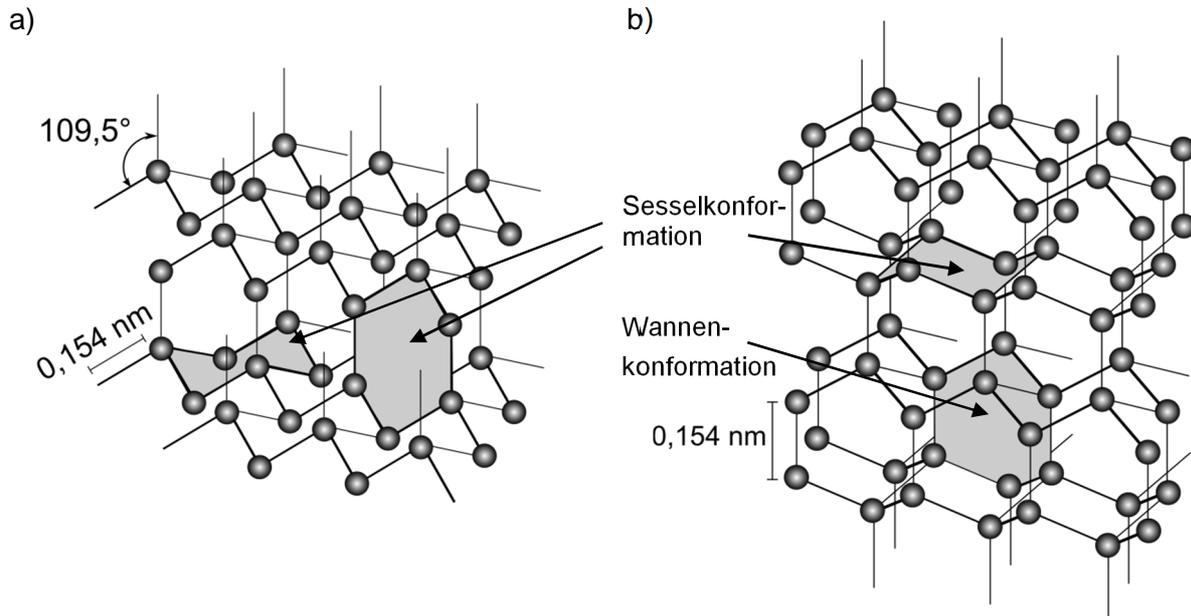
*Tab. 1-2: Ausgewählte Eigenschaften von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Graphit sowie von kubischem und hexagonalem Diamant; nach [10],[35]-[38].*

Offensichtlich besitzen Diamant und Graphit, obwohl sie ausschließlich aus demselben Element bestehen, sehr unterschiedliche Eigenschaften. Die Kristallstruktur des hexagonalen und rhomboedrischen Graphits ist in *Abb. 1-5* schematisch dargestellt.



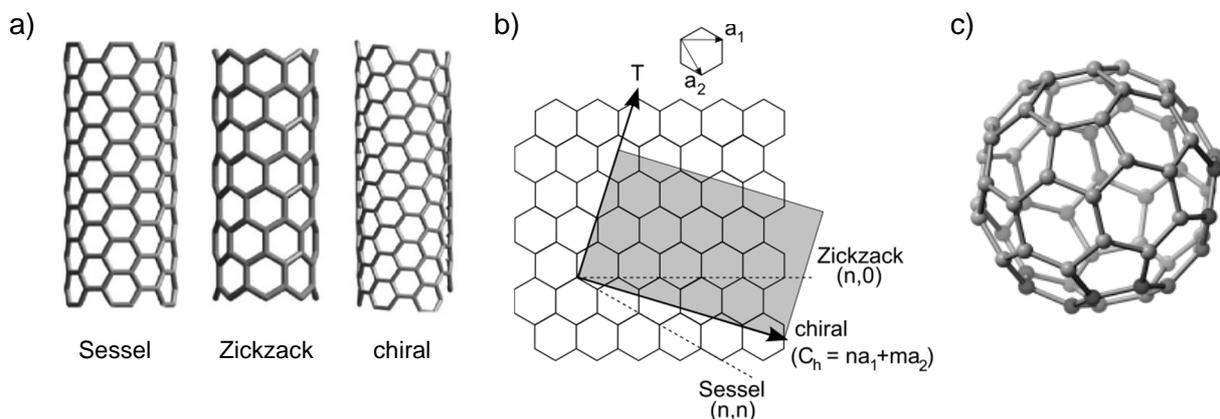
*Abb. 1-5: Schematische Darstellung der a) hexagonalen Kristallstruktur von  $\alpha$ -Graphit und b) rhomboedrischen Kristallstruktur von  $\beta$ -Graphit nach [35],[36].*

Die Kristallstruktur von kubischem und hexagonalem Diamant ist schematisch in *Abb. 1-6* dargestellt.



*Abb. 1-6: Schematische Darstellung der a) kubischen Kristallstruktur von Diamant; die Sesselkonformation ist grau unterlegt, b) hexagonalen Kristallstruktur von Diamant; Sessel- bzw. Wannenkongformation sind grau unterlegt; nach [35],[36].*

Neben Diamant und Graphit existieren weitere Feststoffallotrope von Kohlenstoff. So wird z. B. eine Graphit-Basalebene isoliert betrachtet auch Graphen genannt. Graphen, das streng genommen einen zweidimensionalen Kristall darstellt, hat ungewöhnliche physikalische Eigenschaften, die auf die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome zurückzuführen sind. Die  $sp^2$ -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome sind durch kovalente  $\sigma$ -Bindungen honigwabenartig miteinander verbunden, die freien 2p-Orbitale stehen senkrecht zu dieser Ebene. Rollt man die Graphit-Basalebene auf, erhält man ein Kohlenstoffnanoröhrchen, das abhängig vom Aufrollwinkel verschiedene Symmetriestrukturen aufweist (*Abb. 1-7 a und b*). Die Kohlenstoffnanoröhrchen besitzen strukturelle Ähnlichkeit mit den sogenannten Fullerenen, die einen käfigförmigen Aufbau besitzen (*Abb. 1-7 c*).



*Abb. 1-7: a) Verschiedene Typen von Kohlenstoffnanoröhrchen, die durch unterschiedliches Aufrollen von Graphen generiert werden; b) Darstellung der verschiedenen Aufrollwinkel auf einer Graphenlage, c) Buckminster-Fulleren ( $C_{60}$ ); nach [38].*

Da strikt zweidimensionale Strukturen thermodynamisch nicht stabil sein sollten, war es erstaunlich, als Konstantin Novoselov und Andre Geim sowie ihren Mitarbeitern 2004 die Präparation von Graphenkristallen (zweidimensionale Monolagen) gelang [39]. 2010 wurden Geim und Novoselov für ihre Untersuchungen mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Eine ebenfalls sehr aktuelle Entwicklung sind die sogenannten Carbon-Nanobuds, die 2006 entdeckt wurden [40]. Sie werden als Kombination aus Kohlenstoffnanoröhrchen und C<sub>60</sub>- oder C<sub>70</sub>-Fulleren generiert.

### 1.2.2 Definition und Eigenschaften von amorphem Kohlenstoff – Aufbau, Bindungsstruktur, Modifikationen

Amorphe Kohlenstoffschichten besitzen vielfältige Eigenschaften, die auf ihrem Grundelement, dem Kohlenstoff, und dessen Bindungseigenschaften beruhen. Aufgrund seiner flexiblen Orbitalstruktur existiert Kohlenstoff in unzähligen anorganischen und organischen Verbindungen [10]. Amorphe Kohlenstoffschichten (a-C-Schichten) erfüllen das Kriterium der Biokompatibilität, wobei sie für spezifische Anwendungen immer weiterentwickelt werden. Neben den drei kristallinen Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs – Graphit, Diamant und Fullerenen, zu denen auch die Kohlenstoffnanoröhrchen gezählt werden und die ebenfalls als Beschichtungsmaterial zum Einsatz kommen – existiert amorpher Kohlenstoff, der in der Regel als dünne Schicht in Form einer Beschichtung hergestellt wird. In amorphem Kohlenstoff sind die Kohlenstoffatome durch sp-, sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome miteinander ohne kristalline Fernordnung vernetzt [41], es liegt nur eine Nahordnung vor, jedoch mit Abweichungen der interatomaren Abstände und/oder der Bindungswinkel in Bezug auf das Graphitgitter, ebenso wie auf das Diamantgitter. Die Bezeichnung „amorpher Kohlenstoff“ (a-C) ist auf die Beschreibung von Kohlenstoffmaterialien mit lokalisierten  $\pi$ -Elektronen beschränkt, wie sie von P. W. Anderson beschrieben wurden [42], deren Zustand mit Abweichungen in den C-C-Abständen von > 5 % und Abweichungen in den Bindungswinkeln aufgrund von sogenannten „dangling bonds“ verknüpft ist. Oft wird in der Literatur der Begriff der „amorphen“ mit dem der „diamant-ähnlichen“ Kohlenstoffschichten (DLC) synonym verwendet, ohne den tatsächlichen Gehalt an sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen oder den enthaltenen Wasserstoffanteil zu berücksichtigen [44]. Von der Deutschen Keramischen Gesellschaft wurde 2009 eine Definition der Terminologie für diamantartige Kohlenstoffschichten herausgegeben, die DLC als harte, amorphe Schichten mit einem bedeutenden Anteil an sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen und einem erhöhten Anteil an Wasserstoff charakterisiert [41] und gleichzeitig feststellt, dass die Begriffe „amorpher Kohlenstoff“ und „diamant-ähnlicher“ Kohlenstoff aufgrund des Aufbaus der beiden Materialien synonym zu verwenden sind. Aus dem Jahr 2006 existiert eine weitere Definition zu verschiedenartigen Kohlenstoffschichten, die im Auszug aus der VDI-Richtlinie 2840 [43],[280] zur Klassifikation von amorphen Kohlenstoffschichten in *Tab. 1-3* gegeben ist und in der die Begriffe „a-C“ und „DLC“ ebenfalls synonym verwendet werden. Die Bezeichnung „a-C“ wird spezifiziert, indem z. B. „a-C:H“ die Anwesenheit von Wasserstoffatomen in der a-C-Matrix kennzeichnet und „ta-C“ auf einen erheblichen Anteil an sp<sup>3</sup>-hybridisierten (tetragonal-gebundenen) Kohlenstoffatomen hinweist.

Die Einbindung von anderen chemischen Elementen in die amorphe Kohlenstoffmatrix verändert den klaren Zusammenhang zwischen C-Hybridisierung und Materialeigenschaften. Die Materialeigenschaften werden beim amorphen Kohlenstoff durch die Anteile der unter-

schiedlich hybridisierten Kohlenstoffatome sowie den Anteil und die Art der eingebauten Fremdatome bestimmt.

| Kohlenstoffschichten                    |  |   |  |   |   |  |   |  |   |                                       |                              |                            |                                    |                 |           |
|---|--|---|--|---|---|--|---|--|---|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------|
| Bezeichnung (englischer Name)           | Plasmapoly-merschichten (plasma polymer films)         | Amorphe Kohlenstoffschichten (amorphous carbon films, diamond-like carbon films, DLC) |  |   |   |  |   |  | Kristalline Kohlenstoffschichten (crystalline carbon films) |                                       |                              |                            |                                    |                 |           |
|   |  |   |  |   |   |  |   |  | Diamantschichten (diamond films)                            |                                       |                              |                            | Graphit-schichten (graphite films) |                 |           |
| Dünnschicht/ Dickschicht                | Dünnschicht  | Dünnschicht   |  |   |   |  |   |  | Dünnschicht   |                                       |                              | Dickschicht (freitragend)  |                                    | Dünnschicht     |           |
| Dotierung/Zusatzstoffe                  |  | wasserstofffrei   |  |   | wasserstoffhaltig                               |  |   |  | undotiert   |                                       | dotiert                      |                            | undotiert                          | dotiert         | undotiert |
|   |  |   | modifiziert mit Metall                                       |   |   |  | modifiziert mit Metall  | modifiziert mit Nichtmetall                                  |   |                                       |                              |                            |                                    |                 |           |
| Kristallitgröße auf der Wachstums-seite |  | (amorph)  |  |   |   |  |   |  | 1 nm bis 500 nm, nanokristal-lin                            | 0,5 µm bis 10 µm, mikrokristal-lin    | 0,1 µm bis 5 µm              | (5 µm bis 80 µm bis 500 µm | 80 µm bis 500 µm                   |                 |           |
| Überwiegende C-C-Bindungsart            | sp <sup>2</sup> oder sp <sup>3</sup> , lineare Bindung | sp <sup>2</sup>   | sp <sup>3</sup>  | sp <sup>2</sup>   | sp <sup>2</sup> oder sp <sup>3</sup>            | sp <sup>3</sup>  | sp <sup>2</sup>   | sp <sup>2</sup>  | sp <sup>3</sup>   | sp <sup>3</sup>                       | sp <sup>3</sup>              | sp <sup>3</sup>            | sp <sup>3</sup>                    | sp <sup>2</sup> |           |
| Bezeichnung                             | Plasmapoly-merschicht                                  | wasserstoff-freie amorphe Kohlenstoff-schicht   | tetraedri-sche wasserstoff-freie amorphe Kohlenstoff-schicht | metallhaltige wasserstoff-freie amorphe Kohlenstoff-schicht | wasserstoff-haltige amorphe Kohlenstoff-schicht | tetraedri-sche wasserstoff-haltige amorphe Kohlenstoff-schicht | metallhaltige wasserstoff-haltige amorphe Kohlenstoff-schicht | modifizierte wasserstoff-haltige amorphe Kohlenstoff-schicht | nanokristal-line CVD-Diamant-schicht                        | mikrokristal-line CVD-Diamant-schicht | dotierte CVD-Diamant-schicht | CVD-Diamant                | dotierter CVD-Diamant              | Graphit-schicht |           |
| Empfohlene Abkürzung                    | -  | a-C   | ta-C   | a-C:Me (Me=W, Ti,...)                                       | a-C:H   | ta-C:H   | a-C:H:X:Me (Me=W, Ti...)                                      | a-C:H:X (X=Si, O, N, F, B,...)                               | -   | -                                     | -                            | -                          | -                                  | -               |           |

Tab. 1-3: Auszug aus der VDI-Richtlinie 2840 zur Klassifikation von amorphen Kohlenstoffschichten nach [43],[280].

Die Einbindung von Wasserstoff in die amorphe Kohlenstoffmatrix spielt eine wichtige Rolle, da Wasserstoffatome in der Kohlenstoffmatrix zu einer verstärkten  $sp^3$ -Hybridisierung der C-Atome führen, weil Wasserstoff nur eine einfache  $\sigma$ -Bindung eingehen kann. Abhängig von den Herstellungsbedingungen können der Anteil der Wasserstoffatome und der Anteil der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome variiert werden, so dass sich die Eigenschaften der jeweiligen Schichten von beinahe diamantartig bis hin zu graphit- bzw. polymerartig erstrecken [46]. In Abb. 1-8 ist das Zwangsbedingungsmodell von Angus nach [354] für das Verhältnis zwischen der Konzentration von  $sp^3$ - zu  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in wasserstoffhaltigem Kohlenstoff gegeben, das u. a. als Grundlage für die Darstellung des Konzentrationsdiagramms für a-C:H [47],[48] dient.

Die eingetragene Kurve folgt der Gleichung

$$\frac{C_{sp^3}}{C_{sp^2} + C_{sp^3}} = \frac{6X_H - 1}{7 - 7X_H}$$

wobei  $C_{sp^3}$  und  $C_{sp^2}$  den jeweiligen Anteil der  $sp^3$ - bzw.  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome angibt und  $X_H$  den atomaren Anteil an H-Atomen bezeichnet. Am Punkt der vollständigen  $sp^2$ -Hybridisierung ohne Wasserstoffanteil ist Graphit zu finden, am Punkt der vollständigen  $sp^3$ -Hybridisierung der Diamant.

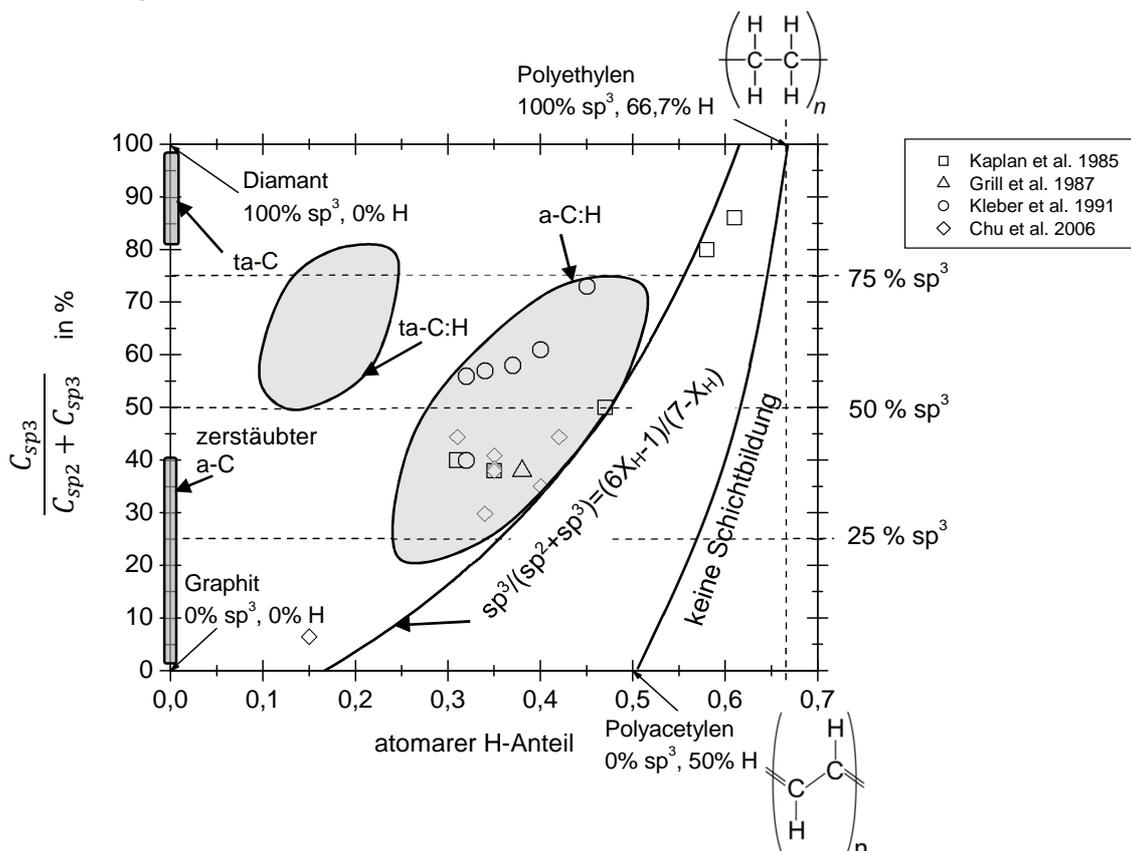


Abb. 1-8: Zwangsbedingungsmodell nach Angus für das Verhältnis von  $sp^3$ - zu  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in wasserstoffhaltigem amorphem Kohlenstoff (nach [354]; Datenpunkte aus [355],[356],[357],[357],[430]).

Enthält der amorphe Kohlenstoff mehr als 80 at%  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome und keinen Wasserstoff, spricht man von hochtetragonal gebundenem amorphem Kohlenstoff (ta-C [45]). Der wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoff (a-C:H) befindet sich in einem Be-

reich mit einem Wasserstoffanteil von etwa 20 – 60 at% und einem  $sp^3$ -Hybridisierungsanteil von etwa 20 – 65 at%. Selbstverständlich gibt es auch a-C:H-Schichten, die einen niedrigeren H-Gehalt aufweisen. Im Bereich von etwa 10 – 20 at% Wasserstoffanteil und einem  $sp^3$ -Hybridisierungsanteil von etwa 50 – 85 at% liegt der tetraedrische, hydrogenisierte amorphe Kohlenstoff, kurz ta-C:H. Polymere bilden sich in einem Bereich zwischen etwa 25 – 67 at% Wasserstoff bei 0 – 100%  $sp^3$ -Hybridisierung. Dabei liegt die obere Grenze des Wasserstoffgehalts und 0%  $sp^2$ -Hybridisierung bei Polyacetylen, bei dem das Verhältnis C:H = 1:1 gilt. Polymere mit einem noch höheren Wasserstoffanteil zwischen etwa 62 – 66 at% bilden sich bei bis zu 100 %  $sp^3$ -Hybridisierung aus, wobei die obere Grenze des Wasserstoffgehalts bei Polyethylen (PE) mit C:H = 1:2 liegt ( $sp^3$ -Hybridisierung 100%). Bei höherem H-Gehalt bildet sich ein amorphes Netzwerk (a-C:H) und eine Gasphase ( $H_2$ ) aus. Die molekulardynamische Simulation zur Herstellung von a-C:H zeigt [454], dass bei der Bildung von a-C:H-Schichten mit zunehmender Energie der schichtbildenden Teilchen die Schicht dichter wird und der Wasserstoffgehalt abnimmt. Ebenso nimmt der Anteil der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome mit zunehmender Teilchenenergie zu. Wird im Basisgas der Wasserstoffgehalt erhöht, erhöhen sich der Wasserstoffanteil und der Anteil der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome in der Schicht bei gleichzeitig sinkender Dichte.

Neben Wasserstoff lassen sich auch andere Fremdatome in die amorphe Kohlenstoffmatrix einbauen. So werden Metalle wie Titan [56],[57],[68], Nickel [58],[59], Eisen [60], Kobalt [431], Kupfer [61], Silber [62],[432], Platin [435], Erbium [436] und Aluminium [61],[115], Halbmetalle wie Silizium [69], Germanium [52] und Bor [53],[54],[55], Halogene wie Fluor [51] oder Nichtmetalle wie Phosphor [49],[50] und Stickstoff [87] und auch das Edelgas Xenon [441] einzeln oder in Kombination [66],[88] in die amorphe Kohlenstoffmatrix eingelagert [64],[65],[70]. Die Einbettung von Sauerstoffatomen in die (wasserstoffhaltige) amorphe Kohlenstoffmatrix und deren Auswirkung auf die Material- und Schichteigenschaften wurden bisher nur ansatzweise untersucht [77],[236],[281]. Neben der Einbettung von Fremdatomen in die a-C-Matrix, dem sogenannten Dotieren, lassen sich die Eigenschaften von a-C auch durch die Herstellung von Viellagensystemen [282],[283],[284], Nanokompositen [285],[286] und Gradientenschichten [287],[288],[289] modifizieren (vgl. Abb. 1-9).

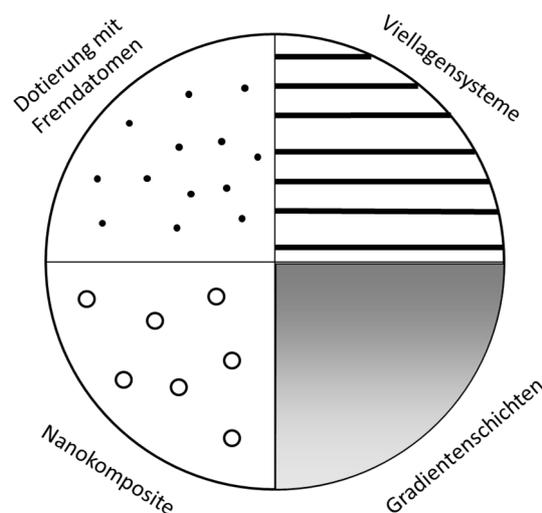


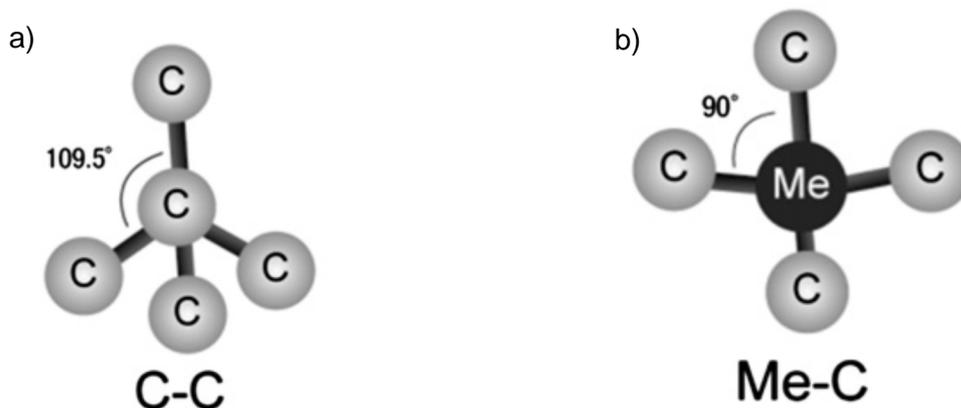
Abb. 1-9: Auswahl an Modifikationsmöglichkeiten durch Schichtkonzepte von amorphen Kohlenstoffschichten: Dotierung mit Fremdatomen, Viellagensysteme (z. B. a-C und TiAlN im Wechsel), Nanokomposite, Gradientenschichten.

Das durch  $sp^2$ -Hybridisierung verursachte delokalisierte  $\pi$ -Bindungssystem ist für die elektronischen und optischen Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit und Bandlücke, verantwortlich, während die  $\sigma$ -Bindungen die mechanischen Eigenschaften wie Härte und Elastizitätsmodul bestimmen [45]. In *Tab. 1-4* sind einige Eigenschaften von reinem amorphem Kohlenstoff zusammengefasst.

| Dichte in $g/cm^3$ | spezifischer Widerstand in $\Omega \cdot cm$ | optische Bandlücke in eV | Härte in GPa (nach Knoop) | Elastizitätsmodul in GPa |
|--------------------|--|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 0,6 – 3,5          | 0 - $\sim 10^4$                              | 0 – 4,0                  | 10 – 65                   | 10 – 250                 |

*Tab. 1-4: Physikalische Eigenschaften von amorphen Kohlenstoffschichten [31],[38],[87],[290].*

Amorpher Kohlenstoff besitzt hervorragende Eigenschaften wie hohe Härte, einen hohen Elastizitätsmodul, sehr guten Verschleißwiderstand, chemische Stabilität, Transparenz im Infrarotbereich, hohen elektrischen Widerstand, hohe Durchschlagfestigkeit und selbstschmierende Eigenschaften [45],[109],[111]. Durch die Modifikation des Benetzungsverhaltens werden neue Anwendungsbereiche für amorphem Kohlenstoff erschlossen [176]. Ein Problem von amorphen Kohlenstoffschichten können ihre teils sehr hohen, meist kompressiven herstellungsbedingten Eigenspannungen sein [81], die zu einer verminderten Haftung führen können [82]. Durch Einlagerung von Metallen [275], Silizium [69] oder Stickstoff [71], durch einen gradierten Schichtaufbau [57],[72],[73], oder durch eine Zwischenschicht oder mehrere Zwischenschichten [74],[75] bis hin zu gradiertem Schichtaufbau [442] kann die Eigenspannung von amorphen Kohlenstoffschichten signifikant verringert werden, was für ihre Haftungseigenschaften und damit die Schichtqualität von großer Bedeutung ist.



*Abb. 1-10: Schematische Darstellung des tetraedrischen Bindungsmodells für a) C-C-Bindungen und b) Metall-C-Bindungen (aus [275]). Bei Metall-C-Bindungen ist die räumliche Verteilung der pro Bindung involvierten Elektronen isotroper verteilt als bei den kovalenten C-C-Bindungen, so dass die Bindungsenergie weniger stark mit dem Bindungswinkel zusammenhängt, was zu geringeren Eigenspannungen führt.*

Modelle zur Eigenspannung erkennen einen Zusammenhang zwischen  $sp^3$ -Gehalt und dem Alterungsverhalten der Schichten, insbesondere der Reduktion der Eigenspannungen und der Umwandlung von  $sp^3$ - in  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome [76]. Zur Veränderung der Schichteigenschaften, insbesondere zur Reduktion der Eigenspannung, kann nach der Be-

schichtung eine Wärmebehandlung erfolgen [291],[292], die durch Zufuhr bestimmter Gase eine chemische Modifikation der Oberfläche bewirkt [64],[78].

### 1.2.3 Herstellungsmethoden und ihre physikalischen Prinzipien

Amorpher Kohlenstoff wird allgemein als Beschichtungsmaterial hergestellt, wobei verschiedene Beschichtungsmethoden zum Einsatz kommen. Beschichtungen zählen zu den Methoden der Oberflächentechnik. Mit Hilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) kann amorpher Kohlenstoff von hervorragender Schichtqualität hergestellt und gleichzeitig eine große Bandbreite an Modifikationsmöglichkeiten realisiert werden. Durch den gleichzeitigen Einsatz eines Graphit-Feststofftargets mit einem Gas oder einer Gasmischung kann bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, z. B. im Vergleich zur plasma-gestützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD), eine große Vielzahl an amorphen Kohlenstoffmodifikationen hergestellt werden. Dadurch dass keine chemische Reaktion an der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils notwendig ist, können die unterschiedlichsten Oberflächen (Metalle, Polymere, Gläser) beschichtet werden. Mit PECVD wurde amorpher Kohlenstoff zum ersten Mal bereits 1951 hergestellt. König und Helwig stellten dünnen Schichten aus Kohlenwasserstoffdämpfen durch Ionenbeschuss her [29]. Im Jahr 1971 wurden diamantartige Kohlenstoffschichten von Aisenberg und Chabot hergestellt [30],[31]. Die bereits vorhandene Bauteiloberfläche wird mit einer dünnen Schicht, in der Regel aus einem anderen Material, versehen, die entsprechend dem Anwendungsbereich die Eigenschaften des Bulk-Materials optimiert bzw. ergänzt. Beim CVD-Verfahren muss das abzuscheidende Material (in einer chemisch gebundenen Form) gasförmig vorliegen – Kohlenstoff z. B. als Methangas  $\text{CH}_4$ , Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  oder Campher  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  [433] – und zur Abscheidung sind hohe Temperaturen notwendig. Bei CVD-Prozessen findet eine chemische Gasphasenreaktion an der Oberfläche des Substrats bei Temperaturen von ca. 200 °C bis 2000 °C und Drücken von bis zu 1 bar statt, die zur Schichtbildung führt [80]. Diese chemische Reaktion kann entweder durch thermische Aktivierung (Erhitzen) des Substrats oder durch Plasmaaktivierung (PECVD) hervorgerufen werden, was bedeutet, dass im Prozessgas Ionen und Radikale erzeugt werden, die die Schichtbildung fördern, so dass es auch bei niedrigeren Temperaturen zur Schichtbildung kommen kann. Bei den CVD-Prozessen unterscheidet man Niederdruckplasma CVD, die Plasmapolymersation und Atmosphärendruckplasma CVD [293]. Der Vorteil der CVD-Verfahren liegt in ihrer räumlich isotropen Abscheidung, so dass komplexe dreidimensionale Oberflächen gleichmäßig beschichtet werden können. Nachteilig ist u. a., dass nicht alle zu beschichtenden Oberflächen für die notwendige Erhitzung geeignet sind. Es können auch Kombinationen aus mehreren Verfahren zur Herstellung von a-C-Schichten angewendet werden, um hohe Abscheideraten bei gleichbleibend hoher Schichtqualität zu erzielen, wie z. B. in [83] durchgeführt, wo Magnetronzerstäuben (PVD) mit einem Elektronenzyklotron-Plasma und beheizten Substraten (CVD) überlagert wurden.

Für die vorliegende Arbeit wurden die amorphen Kohlenstoffschichten mittels Magnetronzerstäuben (PVD-Prozess) hergestellt. Beim PVD-Verfahren kann nahezu jedes Material, das als Feststoff gebunden vorliegt, durch nicht-chemischen Materialabtrag (Zerstäuben, Ionenbeschuss, Verdampfen) und rein physikalisches Abscheiden (Kondensation) an der zu beschichtenden Oberfläche (Substrat) als Schichtmaterial deponiert werden [45],[95].

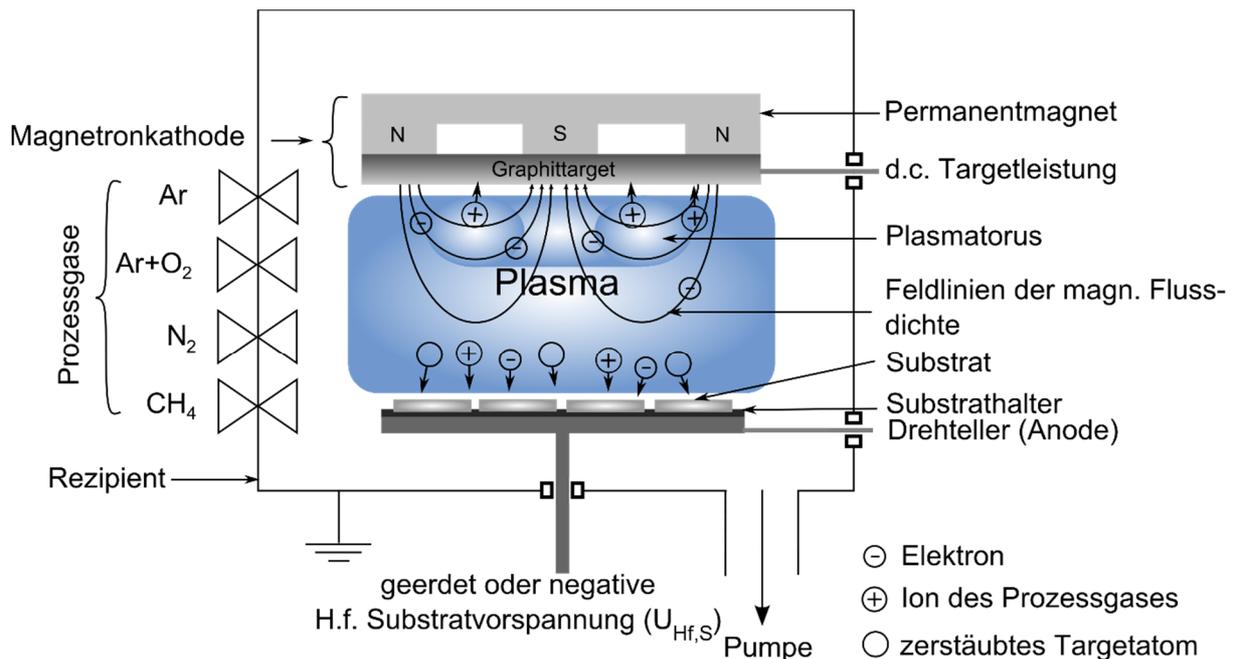
| <b>PVD-Prozesse [44],[95]</b>             |   |   |  |
|---|---|---|--|
|   | <b>Aufdampfen [84]</b>                            | <b>Ionenplattieren [83],[89],[103],[275]</b>  | <b>Zerstäuben [95]</b>   |
| <b>physikalisches Prinzip am Target</b>   | Erhitzen des Schichtmaterials bis zur Verdampfung | wie beim Zerstäuben oder beim Aufdampfen  | Plasmaionen werden auf Target beschleunigt und schlagen dort Atome heraus                          |
| <b>physikalisches Prinzip am Substrat</b> | Kondensation am Substrat                          | Beschleunigung von Ionen der Plasmapergrenzschicht auf Substrat durch Anlegen einer Vorspannung; bei höherem $U_{pl}$ auch ohne Vorspannung | Kondensation am Substrat   |
| <b>schichtbildende Teilchen</b>           | Atome und Moleküle                                | Ionen und Atome   | Atome  |
| <b>Varianten</b>                          | Elektronenstrahlverdampfung [294]                 | gefilterte Kathodenstrahl-Deposition (FCVA) [60],[86],[91],[115]  | Magnetronzerstäuben [64],[71],[73],[93]  |
|   | Widerstandsverdampfung [290]                      | plasmastrahlgestützte Deposition [71]   | Ionenstrahlzerstäuben [85], [93],[295]   |
|   | Lichtbogenverdampfung [110]                       |   | reaktives Zerstäuben [296]   |
|   | lasergestützte Verdampfung [81],[87],[112]        |   | d. c. (leitfähiges Targetmaterial) oder H. f. (isolierendes oder leitfähiges Targetmaterial) [358] |

Tab. 1-5: Übersicht der PVD-Prozesse zur Herstellung von dünnen Schichten.

Streng genommen ist das Ionenplattieren eine Variante des Aufdampfens bzw. des Zerstäubens, indem jeweils am Substrat eine Vorspannung angelegt wird, so dass ein ständiges Bombardement der sich bildenden Schicht durch geladene Teilchen erfolgt [95]. Der Vorteil der PVD-Verfahren liegt in der Vielfalt der möglichen Feststofftargets, die durch den gleichzeitigen Einsatz eines Feststofftargets mit einem Gas oder einer Gasmischung nahezu jede chemische Zusammensetzung der schichtbildenden Teilchen ermöglicht. Außerdem werden die Substrate keinen hohen Temperaturen ausgesetzt, es können also auch Polymere, Glas oder niedrigschmelzende Metalle beschichtet werden. Nachteile der PVD-Verfahren sind u. a. die teilweise niedrigen Aufwachsrate und die Schichtinhomogenitäten aufgrund der räumlich anisotropen Abscheidung, genauso wie die zum Teil hohen Schichteigenspannungen. Durch einen hinreichend hoch gewählten Prozessgasdruck können die Inhomogenitäten reduziert werden. Inzwischen wurden auch sogenannte PVD-CVD-Hybridprozesse [94] ent-

wickelt, bei denen die chemischen und physikalischen Prozesse überlagert werden, so dass auch bei großem Target-Substrat-Abstand hohe Abscheideraten realisiert werden können. Die Prozessparameter der verschiedenen Methoden beeinflussen entscheidend die resultierenden Materialeigenschaften [95],[96]. Auch mit Hilfe des Pyrolyseverfahrens können amorphe Kohlenstoffschichten hergestellt werden [417].

Beim Magnetronzerstäuben [64],[93], das in dieser Arbeit als Beschichtungsmethode gewählt wurde, wird durch das Positionieren eines Permanentmagneten hinter dem Target die Ionisierungsrate im Plasma vor dem Target und dadurch die Abtragsrate an der Targetoberfläche erhöht. Die Beschichtungsanordnung des Magnetronzerstäubungsprozesses ist in *Abb. 1-11* schematisch dargestellt.



*Abb. 1-11: Schematischer Aufbau des Magnetronzerstäubungsprozesses; nach [95].*

Die Proben werden zunächst in eine geeignete Apparatur, auch Rezipient genannt, eingebaut, die anschließend evakuiert wird. Danach wird ein Gas oder eine Gasmischung, das sogenannte Prozessgas, in den Rezipienten geleitet, bis der gewünschte Prozessgasdruck erreicht ist. Die Plasmazündung zwischen Targetelektrode und Rezipientenwand bzw. Substraten erfolgt über eine Gasentladung durch Anlegen einer Gleich- oder Wechselspannung an das als Kathode geschaltete Target. Die Gleichspannung wird für elektrisch leitfähiges Targetmaterial verwendet, die Wechselspannung für elektrisch leitfähiges oder isolierendes Targetmaterial. Die Gasionen werden auf das Targetmaterial beschleunigt und schlagen aus diesem Atome heraus, weshalb dieser Prozess Zerstäubung genannt wird. Die Substrate befinden sich in der Regel nah am Target, um eine möglichst große Ausbeute von sich am Substrat abscheidenden Atomen und damit eine möglichst hohe Aufwachsrate zu erhalten. Die physikalische Zerstäubung findet in einem nichtthermischen Niederdruckplasma statt, also bei  $10^{-3} - 10^{-2}$  mbar [226]. Nichtthermische Plasmen sind Plasmen, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden, in denen sich also die Temperaturen und damit die mittleren kinetischen Energien ( $\bar{E}_{kin} \sim T$ ) der enthaltenen Teilchensorten (Neutralteilchen, Ionen, Elektronen) signifikant unterscheiden. Die Ursache für diesen Unterschied liegt bei einem Niederdruckplasma in den großen mittleren freien Weglängen der Teilchen. Da die

Elektronen fast die gesamte elektrische Energie aufnehmen, findet aufgrund der großen mittleren freien Weglänge keine nennenswerte Energieübertragung zwischen den Teilchen (Elektronen und Neutralteilchen bzw. Elektronen und Ionen) statt, so dass kein thermisches Gleichgewicht durch Energieübertrag bei elastischen Stößen entstehen kann. Für den Großteil aller Gasteilchen liegt die Temperatur zwischen Raumtemperatur und wenigen 100°C. Das Plasma enthält aber Elektronen, die sehr hohe Energien, also Temperaturen bis mehrere 10000 K, aufweisen. In der Regel liegt in nichtthermischen Niederdruckplasmen keine Maxwell-Boltzmann-Verteilung vor. Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gibt die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in einem idealen Gas an und setzt das thermische Gleichgewicht der enthaltenen Teilchen voraus [227]. Für Gase, in denen Ionen höherer Masse enthalten sind, z. B. CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, kann die Wechselwirkung durch elastische Stöße von Elektronen und Ionen nicht mehr vernachlässigt werden. Für sie gilt die sogenannte Druyvesteyn-Verteilung [418],[419]. Die Anzahl der hochenergetischen Elektronen ist hier niedriger als bei der Maxwell-Verteilung, also ist der hochenergetische Teil der Verteilung – dort, wo Ionisationsenergie geliefert wird – stark unterbesetzt. Infolgedessen ist die Ionisationsrate hier viel kleiner als es der mittleren Elektronenenergie entspricht. Gewöhnlich reicht die Ionenenergie nicht für das Herauslösen ganzer Atomcluster oder für das Herausschlagen von ionisierten Atomen aus der Targetoberfläche aus [96]. Bei mit 400 eV beschleunigten Argonionen wird z. B. eine Zerstäubungsausbeute von lediglich 0,1 Kohlenstoffatomen pro auf dem Target auftreffendem Argonion erreicht [238]. Beim Zerstäubungsprozess wird die kinetische Energie der Ionen auf ein begrenztes Volumen der Gitteratome des Targetmaterials (im nm<sup>3</sup>-Bereich) durch Stöße verteilt, wobei ein Bruchteil der energetischen Rückstoßatome an die Targetoberfläche gelangt (Abb. 1-12).

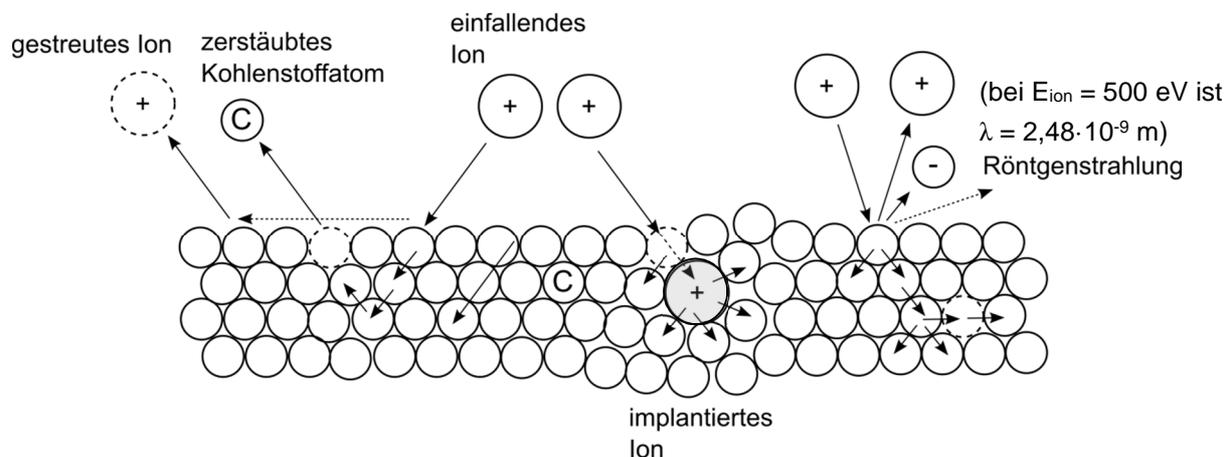


Abb. 1-12: Schematische Darstellung möglicher Vorgänge an der Targetoberfläche bei Beschuss des Targetmaterials durch energiereiche Inertgasionen nach [226].

Diese energetischen Rückstoßatome können die Targetoberfläche verlassen, wenn ihre Energie die Oberflächenbindungsenergie des Targetmaterials übersteigt. Die zerstäubten Atome des Targets driften durch das Plasma. Sie erfahren keine Beschleunigung durch das angelegte elektrische und magnetische Feld. Durch Stöße mit ionisierten Teilchen, z. B. Prozessgasen, oder auch driftenden Neutralteilchen können sich die Bewegungsrichtung und die kinetische Energie der zerstäubten Atome allerdings ändern. Sie kondensieren schließlich auf sämtlichen begrenzenden Wänden des Rezipienten, d. h. auch auf den Substraten.

Die Zahl der zerstäubten Teilchen an der Targetoberfläche wird durch einen hinter dem Target angebrachten konzentrischen Permanentmagnet erhöht (deshalb „Magnetronkathode“). Um die Magnetfeldlinien bewegen sich verstärkt Elektronen auf Gyrationenbahnen, die wiederum in diesem Bereich des Plasmas die Ionisationsrate und damit die Zahl der auf das Target beschleunigten Prozessgasionen erhöhen. Die verstärkte Ansammlung der Elektronen um die parallel zum Target befindlichen Magnetfeldlinien wird durch das konzentrische Magnetfeld verursacht, zwischen dessen Polen (Mitte Südpol, Rand ringförmiger Nordpol) eine so genannte magnetische Falle entsteht, falls die Feldstärke groß genug ist, so dass die Elektronen in diesem Bereich gefangen werden [239]. Eine magnetische Falle besteht aus zwei magnetischen Spiegeln, die sich jeweils an den beiden Polen des Magnetfeldes ausbilden (Abb. 1-13).

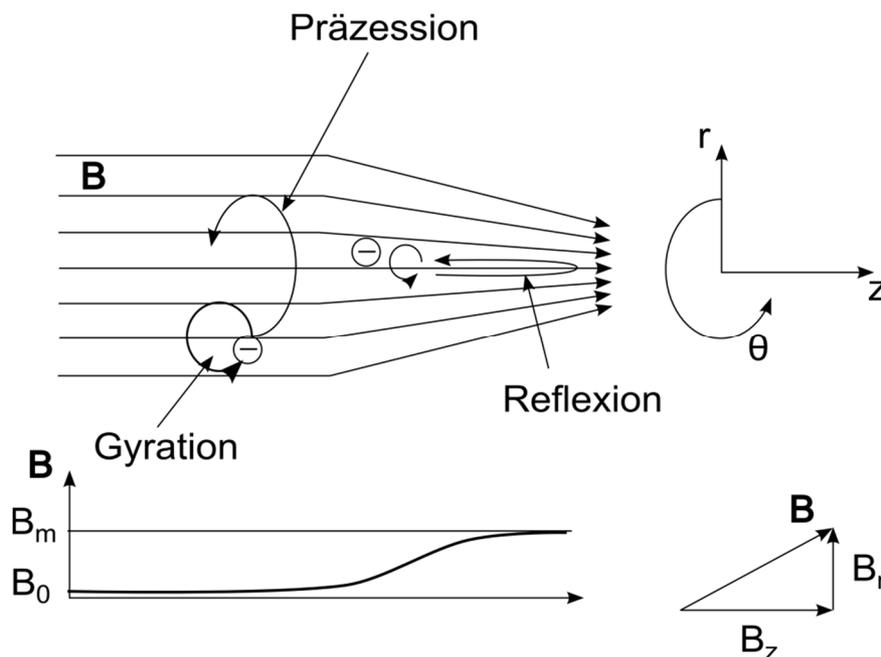


Abb. 1-13: Magnetischer Spiegel mit angedeuteter Gyrationen-, Präzessions- und Reflektionsbewegung des Elektrons (nach [98],[239]).  $\mathbf{B}$ : Vektor der magnetischen Flussdichte mit den Richtungskomponenten  $B_r$  und  $B_z$  sowie  $B_m$ : maximale Stärke des magnetischen Feldes.

Im Folgenden wird die Entstehung des magnetischen Spiegels anhand der Lorentzkraft, die in einem inhomogenen Magnetfeld auf einen Ladungsträger wirkt, beschrieben. Dazu wird zunächst die homogene Variante betrachtet. Gleichung (1-9) beschreibt die magnetische Komponente der Lorentzkraft  $\mathbf{F}_L$  im homogenen Magnetfeld  $\mathbf{B}$ :

$$\mathbf{F}_L = \begin{pmatrix} F_r \\ F_\theta \\ F_z \end{pmatrix} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = q \cdot \begin{pmatrix} v_r \\ v_\theta \\ v_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} = q \cdot \begin{pmatrix} v_\theta \cdot B_z \\ -v_r \cdot B_z \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1-9)$$

Es ergibt sich im homogenen Magnetfeld keine zusätzliche Krafteinwirkung  $F_z$  in z-Richtung, also in die Richtung des homogenen Magnetfeldes. Die Darstellung in Zylinderkoordinaten wird für die bessere Veranschaulichung der Lorentzkraft bei einem Magnetfeld ohne und mit Radialkomponente gewählt, wobei die vektoriellen Rechenoperationen wie in kartesischen Koordinaten durchgeführt werden können [420]. In einem hinreichend starken, inhomogenen Magnetfeld, in dem die Magnetfeldlinien wie in einem Flaschenhals zusammenlaufen, kann eine Umkehrung der Bewegungsrichtung („Spiegelung“) der Elektronen im Bereich des stär-

ker werdenden Magnetfelds erfolgen, also dort wo die magnetischen Feldlinien eng verlaufen, was direkt vor den magnetischen Polen an der Targetoberfläche der Fall ist (Abb. 1-11). Eine Umkehrung der Bewegungsrichtung kann nur bei einer hinreichend starken Verdichtung der Magnetfeldlinien, also in einem inhomogenen Magnetfeld, erfolgen, was sich durch eine radiale Komponente  $B_r$  des Magnetfelds äußert, so dass:

$$\mathbf{F}_L = \begin{pmatrix} F_r \\ F_\theta \\ F_z \end{pmatrix} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = q \cdot \begin{pmatrix} v_r \\ v_\theta \\ v_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} B_r \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} = q \cdot \begin{pmatrix} v_\theta \cdot B_z \\ v_z \cdot B_r - v_r \cdot B_z \\ -v_\theta \cdot B_r \end{pmatrix}. \quad (1-10)$$

Für  $B_r \rightarrow 0$  im homogenen Magnetfeld geht Gleichung (1-10) in Gleichung (1-9) über.

Weitere Effekte, die eine verstärkte Elektronenkonzentration konzentrisch vor dem Target erzeugen, sind die magnetische Drift entlang des Vektors  $q \cdot \mathbf{B} \times \text{grad } \mathbf{B}$  und die  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ -Drift, wobei  $\mathbf{E}$  den Vektor des elektrischen Feldes und  $\mathbf{B}$  den Vektor der magnetischen Flussdichte bezeichnet. Die Driftbewegung der Elektronen ist am größten, wo der Vektor  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  senkrecht zur Richtung des angelegten elektrischen Feldes und den torusförmigen Magnetfeldlinien orientiert ist, d. h. die Elektronen driften kreisförmig konzentrisch um den Mittelpunkt des Magnetrons. Die Driftbewegung der Elektronen in Richtung des Vektors  $\mathbf{B} \times \text{grad } \mathbf{B}$  ist am größten in dem Punkt, an dem die Magnetfeldlinien parallel zur Targetoberfläche verlaufen. In Richtung der Pole nimmt die Driftgeschwindigkeit aufgrund des kleiner werdenden Winkels zwischen  $\mathbf{B}$  und  $\text{grad } \mathbf{B}$  ab. Die Präzession der Elektronen, die magnetische Falle und die Driftbewegung der Elektronen in Richtung des Vektors  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  und des Vektors  $\mathbf{B} \times \text{grad } \mathbf{B}$  führen zur Bildung eines sogenannten Plasmatorus, in dem die Ionisationsrate und damit auch die Plasmadichte erhöht ist. Dies führt zusammen mit einer höheren Elektronentemperatur zu einer größeren Ionensättigungsstromdichte, so dass im Bereich des Plasmatorus mehr Targetmaterial zerstäubt wird, was zur Ausbildung eines ringförmigen Erosionsgrabens führt (Abb. 1-14).

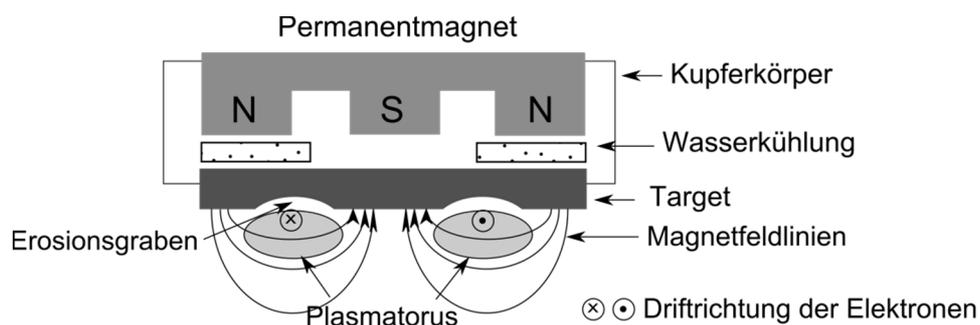


Abb. 1-14: Schematischer Aufbau eines Magnetrons mit Plasmatorus und Erosionsgraben in der Seitenansicht; nach [95].

Die Geometrie und Stärke des magnetischen Feldes haben einen großen Einfluss auf die Verteilung der Ladungsträgerdichte, was das entstehende Erosionsprofil und die Abtragsrate am Substrat stark beeinflusst. Dies wird durch theoretische Betrachtungen untermauert [99],[100].

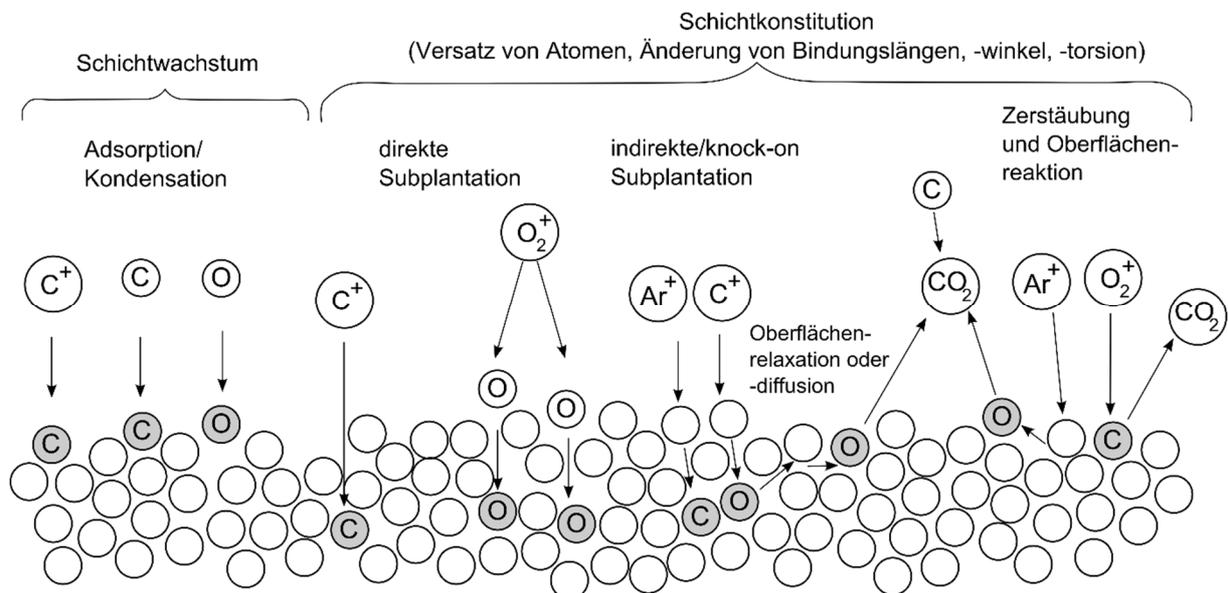
Der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf das Schichtwachstum und die Schichtkonstitution von amorphen Kohlenstoffschichten ist in *Tab. 1-6* zusammengestellt.

| <b>Prozessparameter</b>                     | <b>Variation</b>     | <b>physikalische Folge</b>  | <b>Auswirkung auf Wachstum/<br/>Konstitution der a-C-Schichten</b>   |
|---|----------------------|---|--|
| Arbeitsgasdruck [297],[298]                 | Erhöhung             | Elektronentemperatur nimmt ab; Ionenstrom und Plasmapotential nehmen ab, stärkerer Energieaustausch zwischen den Plasmateilchen, deshalb abnehmende Energie der schichtbildenden Teilchen   | im Durchschnitt geringere Energie der schichtbildenden Teilchen  |
| H. f. Substratvorspannung [106],[107],[108] | Anlegen und Erhöhung | Beschleunigung von Ionen in der Plasmagrenzschicht auf Substrat → erhöhter Energieeintrag von bombardierenden Ionen, damit Zunahme der Substrattemperatur – bis zu einem gewissen Energieeintrag Verdichtung; Elektronentemperatur, Ionenstrom, Energie der schichtbildenden Teilchen bleiben etwa konstant | Verdichtung des Kohlenstoffnetzwerks bis zu einem Maximalwert → Erhöhung der Eigenspannung, Härte, vermehrte sp <sup>3</sup> -Hybridisierung |
| d. c. Targetleistung [298]                  | Erhöhung             | höhere Zahl an schichtbildenden Teilchen wird aus dem Target herausgeschlagen; Elektronentemperatur, Ionenenergie, Energie der schichtbildenden Teilchen bleiben nahezu konstant; Anzahl der Elektronen und Ionenstrom nehmen zu.   | höhere Aufwachsrate  |
| Substrattemperatur [299]                    | Erhöhung             | höhere Mobilität der schichtbildenden Teilchen auf der Schichtoberfläche während der Schichtbildung   | Senkung der Eigenspannung, der Härte, des reduzierten E-Moduls, sp <sup>3</sup> -Anteils   |
| Reaktivgas [109]                            | Zugabe               | Plasmazusammensetzung   | dotierte Schichten, Kompositschichten  |

*Tab. 1-6: Prozessparameter und ihre Auswirkung auf den Beschichtungsvorgang und die Schichtkonstitution von amorphen Kohlenstoffschichten.*

Im Plasma befinden sich neben einer Majorität von Neutralteilchen auch Ionen der zugeführten Gase, z. B. Argon- oder Sauerstoffionen. Dabei bilden die Argonionen trotz ihrer relativ hohen Ionisierungsenergie von 15,8 eV/Atom [10] die Mehrzahl. Die Ionisationsenergie für Kohlenstoff beträgt nur 11,3 eV/Atom [10]. Zur Bildung der Sauerstoffionen muss zunächst das Sauerstoffmolekül  $O_2$  dissoziiert werden, wofür eine Energie von 5,1 eV/Molekül benötigt wird [10]. Für die Ionisierung eines O-Atoms werden weitere 13,7 eV/Atom benötigt [10]. Es können auch positiv geladene genauso wie negativ geladene Sauerstoffmolekülonen auftreten, die durch das Zusammentreffen von Elektronen mit Sauerstoffmolekülen entstehen können.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Schichteigenschaften, die durch Variation der physikalischen Parameter wie Arbeitsgasdruck, d. c. Targetleistung oder H. f. Substratvorspannung erreicht werden können, werden verschiedene Modelle für die Schichtbildung herangezogen, so auch das Subplantationsmodell [104],[105],[106], das durch zwei unterschiedliche Prozesse gekennzeichnet ist: die direkte und die indirekte Subplantation (vgl. *Abb. 1-15*).



*Abb. 1-15: Schematische Darstellung von Oberflächenprozessen, die für die Schichtbildung und Einstellung der Schichtkonstitution von a-C:O auf der Substratoberfläche relevant sind (nach [102]).*

Diesen Prozessen ist ein Relaxationsprozess überlagert, der zu einer Erwärmung der sich bildenden Schicht bzw. der darunterliegenden Substratoberfläche führt. Bei der **direkten Subplantation** dringt ein Atom mehrere Atomlagen tief in die sich bildende Schicht ein und wird dort durch Stöße mit den umgebenden Schichtatomen abgebremst, wobei die kinetische Energie zum Teil durch Relaxation und damit durch lokale ( $\text{nm}^3$ ) und temporäre ( $10^{-12}\text{s}$ ) Beweglichkeitserhöhung von der umgebenden Schicht aufgenommen wird. Die Relaxation führt zur Versetzung von einzelnen Atomen, Bildung von neuen Atombindungen und Änderung des Abstands der Atome untereinander. Bei der **indirekten Subplantation** erfolgt für ein Ion aus der Gasphase an der oberen Atomlage der bereits gebildeten Schicht eine Impulsumkehr, wobei es einen Teil seiner kinetischen Energie an ein Atom aus der Schichtoberfläche abgibt, welches dadurch in tiefere Atomlagen der Schicht befördert wird. Dadurch kommt es zu einer Verdichtung des atomaren Netzwerks, aber auch zu den oben genannten Relaxati-

onsprozessen, z. B. Änderung von bereits bestehenden Atombindungen und -abständen, und lokaler ( $\text{nm}^3$ ) und temporärer ( $10^{-12}\text{s}$ ) Beweglichkeitserhöhung [104]. Nach dem Abklingen verbleiben Gitterschwingungen (Phononen). Der Verdichtungsprozess führt zur Torsion und Stauchung bzw. Streckung der atomaren Bindungen. Die resultierende Eigenspannung der Schicht fällt umso stärker aus, je intensiver der Verdichtungsprozess stattfindet, also je höher der Energieeintrag in die Schicht ist [90].

#### 1.2.4 Anwendungsmöglichkeiten

Aufgrund dieses großen Anwendungspotentials werden a-C-Materialien ständig weiterentwickelt [138]. So wird a-C, u. a. wegen seiner guten Feldemissionseigenschaften mit Metall-Dotierung [58], als Schutzschicht auf optischen und magnetischen Speicherelementen (Festplatten, sowie Schreib-/Leselemente) [300],[301] oder als Komponente in Feldemissionsdisplays [45],[97],[109]-[112],[116] und in der Optik als Beschichtung von IR-Fenstern und Laserspiegeln [110],[111],[116] verwendet, ebenso als Verschleißschutz auf Reibungspaarungen und Präzisionsmessgeräten [109],[434]. In jüngster Zeit wird DLC in verschiedenen Modifikationen auch als Beschichtungsmaterial für Solarzellen [70],[228] oder für die Anwendung in der Solarthermie [432],[435] erforscht. Für die Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien wird amorpher Kohlenstoff modifiziert und untersucht [437],[438],[439],[443]. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht als Schutzschicht auf optischen Fasern, Rasierklingen und Treibstoffeinspritzsystemen im Automobilbereich [117],[280]. Beim Mikrospritzgießen wird eine strukturierte Beschichtung aus a-C:H als haltbarer der Druck-Master verwendet, mit dessen Hilfe Polymeroberflächen mit Mikro- und Nanostrukturen versehen werden [440]. Durch eine gute antibakterielle Wirkung von a-C-Schichten [118] kann eine Anwendung im Transport- und Lagerungsbereich von Lebensmitteln erschlossen werden. Trotz seiner Bioinertheit ist amorpher Kohlenstoff auch für die Herstellung von Biosensoren von Interesse, indem an seiner Oberfläche verschiedenartige Moleküle immobilisiert werden [240],[241]. Gerade die Eigenschaften von amorphem Kohlenstoff wie bioinertes Verhalten und Biokompatibilität machen biomedizinische Anwendungen möglich, z. B. als Beschichtungsmaterial für Implantate. Die Anforderungen an Implantate richten sich nach der Vielzahl von Belastungen im menschlichen Körper. So werden ein hoher Verschleiß- und Korrosionswiderstand [127],[128], ebenso wie die Biokompatibilität gefordert, um eine lange Lebensdauer und eine gute Körperverträglichkeit zu gewährleisten [129],[130]. Die ist gerade bei orthopädischen Implantaten [131],[132] von größter Bedeutung. Bestimmte Implantate sollen vom Körpergewebe angenommen und integriert werden, so z. B. künstliche Hüftgelenke durch Knochengewebe [67],[133],[135] oder Gefäßprothesen durch die Zellen aus den Wänden der Blutgefäße [136],[137],[452]. Man spricht bei der Integration körperfremder Materialien von der sogenannten Bioaktivität [2].

Kohlenstoff in verschiedenen Allotropen ist seit langem als Beschichtungsmaterial mit vielen positiven Eigenschaften für die Anwendung in der Medizin bekannt [119],[124],[125],[126],[127],[262] und wurde und wird z. B. in Bezug auf seine

- Tauglichkeit als Knochenprothesen hinsichtlich der Kompatibilität mit Fibro- und Osteoblastenplasten (Knochenzellen) [65],[122],[123],[149],
- Kompatibilität mit Makrophagen (Fresszellen des Immunsystems) [122],[123],[134],[141],
- Tauglichkeit als Zahnwurzelimplantate [124],
- Wechselwirkung mit Knochenmark- [139],[140] und Nervenzellen [142],

- Adsorptionsfähigkeit von Proteinen [125],[141],[144]-[146], Thrombozyten [120],[143]-[145] und Erythrozyten [147] sowie auf sein Adsorptionsverhalten von DNA [125] und RNA [149] und seine
- Wechselwirkung mit Epithelzellen [148]

hin untersucht. Die blutkontaktierenden medizinischen Anwendungen von amorphem Kohlenstoff stellen einen eigenen, besonders aktiven Forschungsbereich dar [120],[121],[122],[129],[150]-[155],[164],[263]. Dotierter amorpher Kohlenstoff wird für den Einsatz in der Brachytherapie, auch interne Strahlentherapie genannt, untersucht [441], bei der die Strahlungsquelle durch Implantation in den Körper gebracht wird. Zu den klinischen Anwendungen zählen bereits Koronarstents [156],[157] und künstliche Herzklappen [158]. Weitere potentielle Anwendungen könnten in Gefäßprothesen, extrakorporalen Bypassen, Hämodialyseapparaten, Hohlvenen-Filtern und Blutbeuteln [159] liegen.

### 1.3 Oberflächentechnik

Um Oberflächen für ihr jeweiliges Anwendungsfeld zu optimieren, wird die Oberflächentechnik („surface engineering“) eingesetzt. Die Modifikation von Oberflächen durch Änderung ihrer Chemie oder Topographie mit Hilfe der Oberflächentechnik entwickelte sich innerhalb der letzten 20 Jahre zu einem aktiven Forschungsfeld (Abb. 1-16).

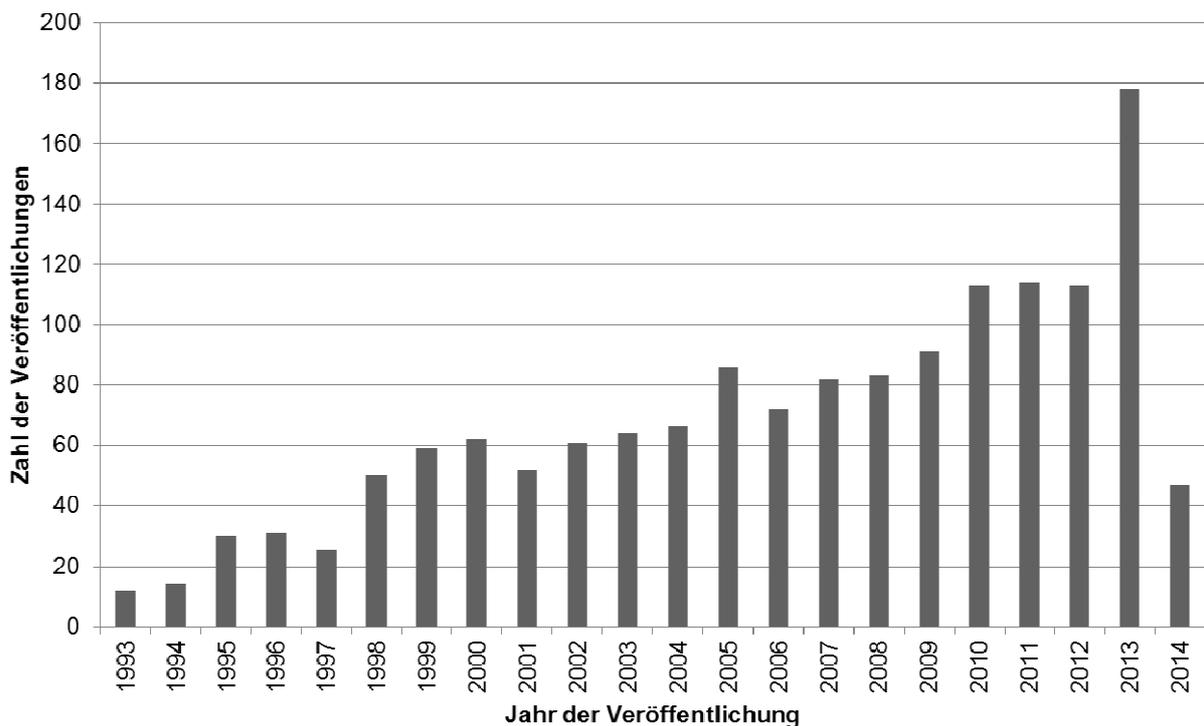


Abb. 1-16: Anzahl der jährlichen Veröffentlichungen zum Thema „Surface Engineering“<sup>1</sup> über die letzten 20 Jahre betrachtet (aus: ISI Web of Knowledge, Web of Science, Stand: 01.07.2014).

<sup>1</sup> Suche: Topic „Surface engineering“, years „1994-2014“, Databases= Web of Science Core Collection

Der Fokus der Forschung lag Anfang der 1990er Jahre hauptsächlich auf der Entwicklung von korrosionsbeständigen und verschleißfesten Oberflächen für technische Anwendungen [302],[303],[304]. Im Laufe der Jahre nahm die Forschung an technisch modifizierten Oberflächen mit biotechnologischer [306] oder medizinischer Anwendung zu [305],[307]. Etwa 60% der weltweiten Veröffentlichungen auf dem Forschungsgebiet der Oberflächentechnik von 1994 und 2014 wurde von den USA, England, der Volksrepublik China und Deutschland gemacht (aus: ISI Web of Knowledge, Web of Science, Stand 01.07.2014). Weltweit wird Forschung zur Oberflächentechnik betrieben, insbesondere in Nordamerika, Asien und Europa, was sich in der Anzahl der Veröffentlichungen widerspiegelt (Abb. 1-17).

**Veröffentlichungen zum Thema "surface engineering"  
1994 - 2014 nach Ländern**

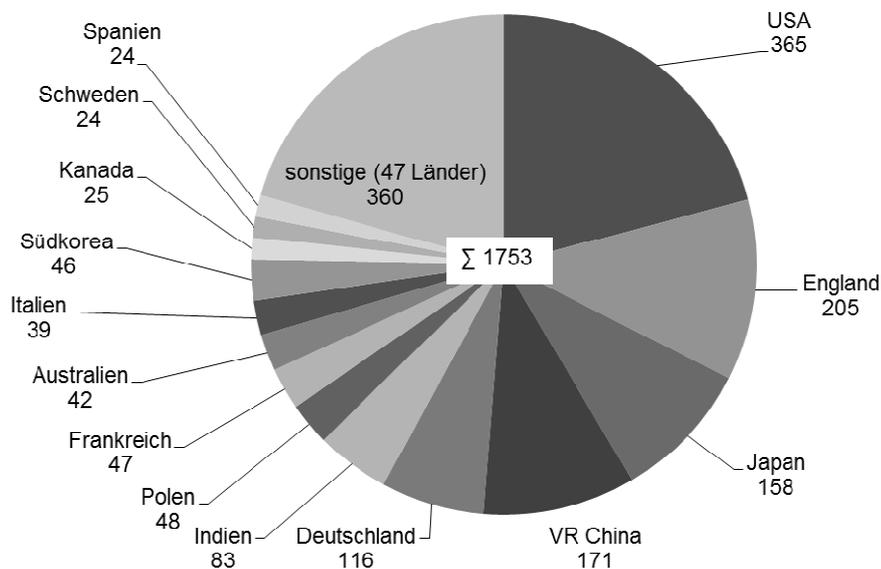


Abb. 1-17: Anzahl der Veröffentlichungen zwischen den Jahren 1994 bis 2014 nach Ländern sortiert (aus: ISI Web of Knowledge, Web of Science, Stand 01.07.2014). Länder mit  $\leq 21$  Veröffentlichungen sind unter „sonstige“ zusammengefasst.

In Europa stellt Deutschland den zweitgrößten Forschungsstandort für den Forschungsbereich "Oberflächentechnik" dar, liegt aber mit nur etwa der Hälfte an Veröffentlichungen deutlich hinter England zurück. Gerade in den Industriestaaten stellt die Veredlung von Oberflächen durch Oberflächentechnik einen wichtigen Forschungs- und nicht zuletzt auch Wirtschaftszweig dar.

Die Modifikation einer Oberfläche durch Aufbringen einer völlig neuen Oberflächenschicht auf die bestehende Oberfläche des Bulk-Materials wurde bereits in Kapitel 1.2.3 bei den Herstellungsmethoden von amorphen Kohlenstoffschichten beschrieben. Die Möglichkeiten zur chemischen Modifikation von kohlenstoffbasierten Beschichtungen in-situ [308] wurde ebenfalls in Kapitel 1.2.3 erläutert. Bei PECVD-Prozessen wird über die Wahl der Reaktivgase die chemische Zusammensetzung der kohlenstoffbasierten Schichten bestimmt. Bei PVD-Prozessen kann sowohl durch die Zusammensetzung des Feststofftargets als auch durch die Zugabe von Reaktivgasen während der Beschichtung Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Schicht genommen werden.

Neben der Modifikation von zusätzlich aufgebracht Schichtoberflächen in-situ während der Schichtherstellung existiert eine Vielzahl von oberflächentechnischen Methoden zur nachträglichen Modifikation von Oberflächen ex-situ.

### 1.3.1 Methoden

Es existieren die unterschiedlichsten chemischen, mechanischen oder physikalischen Methoden der Oberflächentechnik. Den größten Anteil an der Oberflächentechnik haben Methoden der Schichtaufbringung (Abb. 1-18).

| Methoden der Oberflächentechnik  |   |   |  |
|--|---|---|--|
| Schichtaufbringung   |   | Oberflächenveränderung  |  |
| atomare Abscheidung  | Partikelabscheidung   | Kompaktmaterialabscheidung  | Einwirkung von Partikeln und Quanten   |
| <b>elektrolytisch</b><br>kathodische Abscheidung<br>anodische Abscheidung<br>chemische Abscheidung   | <b>galvanisch</b><br>Dispersionsbeschichtung  | <b>Plattieren</b><br>Walzplattieren<br>Sprengplattieren<br>Plattenplattieren                              | <b>mechanisch</b><br>Walzen<br>Strahlen  |
|  | <b>physikalisch</b><br>Pulverbeschichtung   | <b>Auftragsschweißen</b><br>Gas-Schweißen<br>Spritz-Schweißen<br>Lichtbogen-Schweißen<br>Plasma-Schweißen | <b>physikalisch</b><br>Wärmebehandlung<br>Schmelzen<br>Ionenimplantation<br>Laserbehandlung<br>UV-Bestrahlung                                  |
| <b>(nass-)chemisch</b><br>CVD<br>PECVD<br>MOCVD<br>PEMOCVD<br>Aufbringung von selbstorganisierten Monolagen (SAMs)<br>Silansierung<br>Entmischen von Polymeren | <b>thermisches Spritzen</b><br>Flamspritzen<br>Lichtbogenspritzen<br>Plasmaspritzen<br>Flamschockspritzen | <b>Tauchsichten</b><br>Al-, Zn-, Sn-, Pb-Tauchsichten   | <b>physiko-chemisch (Diffusion+Reaktion)</b><br>Einsatzhärten<br>Borieren<br>Nitrieren<br>usw.   |
|  | <b>Siebdruckverfahren</b>   | <b>Spin-Coating</b>   | <b>Lithographie (Abtragen)</b><br>Fotolithographie<br>Elektronen-, Ionenstrahlolithographie<br>Imprintlithographie<br>Mikrokontaktstempeldruck |
| <b>physikalisch (PVD-Verfahren)</b><br>Aufdampfen<br>Ionenplattieren<br>Bogenverdampfen<br>Zerstäuben  |   | <b>Lithographie (Aufbringen)</b><br>Ink-Jet-Lithographie<br>Dip-Pen-Lithographie                          |  |

Abb. 1-18: Überblick über Methoden der Oberflächentechnik (frei nach [45],[109],[128],[415]).

Bei den Methoden der Oberflächentechnik wird zwischen Methoden der **Schichtaufbringung** und der **Oberflächenveränderung** unterschieden. Zur Schichtaufbringung werden Atome, Partikel oder Kompaktmaterial auf die Oberfläche aufgebracht. **Die atomare Abscheidung** kann elektrolytisch, chemisch oder physikalisch erfolgen. Bei der **elektrolytischen Abscheidung** werden die Materialabscheidung an der Kathode, der Anode (Voraussetzung: Leitfähigkeit der zu beschichtenden Oberfläche) oder die chemische Abscheidung unterschieden. Speziell zur Beschichtung von Oberflächen mit Aluminium oder Aluminiumoxid wird das Verfahren der elektrochemischen Anodisierung [345],[346] angewendet. Die **chemische Abscheidung** kann über verschiedene Varianten des CVD-Verfahrens erfolgen, so z. B. durch plasmagestütztes CVD (PECVD), metall-organisches CVD (MOCVD) oder eine Kombination beider Verfahren. Das Verfahren der Plasmapolymersation [339],[340],[341] ist eine PECVD-Methode zur Aufbringung einer Polymerschicht. Die **nass-chemischen Verfahren** zur Schichtaufbringung schließen **selbstorganisierende Monoschichten (SAMs)** ein. Dies sind geordnete molekulare Verbände [310], die sich bei der Adsorption von oberflächenaktiven Tensiden, z. B. Alkanthiole, Alkyltrichlorsilane und Fettsäuren an Feststoffoberflächen, z. B. auf Metallen wie Gold [311],[312],[402], Silber [312], Platin [313] und Kupfer [314] sowie auf Graphit [315], Silizium [316] und Polymeren [317]

bilden, wobei sich die aus derselben oberflächenaktiven Substanz gebildeten Monolagen abhängig vom darunterliegenden Material stark unterscheiden [310]. Durch SAMs können u. a. auch Nanopartikel auf Oberflächen aufgebracht werden [336], insbesondere durch Silanisierung [337]. Nanopartikel können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen, wobei Gold [324],[325],[326],[403] und Titanoxid [327],[328],[329] zu den am häufigsten verwendeten zählen. Daneben werden auch Kohlenstoff [330],[404], Platin [331],[332], Silber [333],[334],[444] und Silizium [335] als Nanopartikel zur Oberflächenmodifikation eingesetzt. Im Gegensatz zu Beschichtungsverfahren wie CVD oder PVD können SAMs nicht beliebig dick hergestellt werden, da ihre Dicke je nach verwendetem Molekül im Bereich von 0,1 nm bis zu einigen Nanometern liegt. Die für SAMs verwendeten Moleküle bestehen aus drei Teilen [316]: einer Kopfgruppe, einer Alkylkette und einer Oberflächengruppe, die durch weitere chemische Reaktionen durch funktionelle Gruppen ersetzt werden kann, um die gewünschten Anwendungseigenschaften zu erreichen. Die **Silanisierung** von Oberflächen ist eine Methode zur Herstellung von SAMs, bei der Silane, eine Stoffgruppe chemischer Verbindungen, die aus einem Silizium-Grundgerüst und Wasserstoff besteht, auf eine Oberfläche durch eine chemische Reaktion aufgebracht werden, z. B. in der Zahnmedizin [318]. Es werden drei Verfahren der Silanisierung unterschieden: das Nassverfahren, das Trockenverfahren und das in-situ-Verfahren [319]. Polymerbürsten können ebenfalls mit Hilfe der Selbstorganisation auf Oberflächen immobilisiert werden [343],[344],[322]. Die Technik der selbstorganisierenden Monoschicht kommt in der Sensorik [320],[316] und in der Nanoelektronik [321],[322],[316] zur Anwendung. Die **Entmischung von Polymeren** [323],[342] findet in einer wässrigen Umgebung statt und basiert auf der Inkompatibilität von zwei Polymeren miteinander. Das Anordnungsverhalten der Polymere ist weniger kontrollierbar als das der SAMs. Es können wurmartige und inselartige Strukturen entstehen. Dadurch dass die Oberflächenstrukturierung auf dem chemischen Unterschied der beiden Polymere beruht, geht die Änderung der Oberflächentopographie auch immer mit einer Änderung der Oberflächenchemie einher. So kann z. B. Papier superhydrophob gemacht werden [405]. Bei den **physikalischen Verfahren** (PVD) existieren das Aufdampfen, Bogenverdampfen, Ionenplattieren [89] und das Zerstäuben, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Durch plasmatechnische Verfahren können nicht nur kristalline oder amorphe Schichten hergestellt werden, auch die Abscheidung von Nanopartikeln ist damit möglich [332],[338], so dass hier die Grenze zwischen atomarer Abscheidung und Partikelabscheidung verschwimmt. Bei der **Partikelabscheidung** werden abzuscheidende Materialien in Form von Partikeln in der Größe von 10...50 µm verwendet. Im **chemischen Verfahren** der Dispersionsbeschichtung wird der Beschichtungswerkstoff, der als Dispersion (fest in flüssig) in einem Lösungsmittel fein verteilt ist, in dieser Mischung zu einem Nebel zerstäubt und auf das Werkstück gesprüht [421]. Die Pulverbeschichtung, bei der eine leitfähige Oberfläche mit einem elektrostatisch aufgeladenen Pulver aus dem gewünschten Material beschichtet wird [422], stellt ein physikalisches Verfahren zur Partikelabscheidung dar. Das **thermische Spritzen**, bei dem Materialpartikel, die so genannten Spritzzusätze, innerhalb oder außerhalb eines Spritzbrenners ab-, an- oder aufgeschmolzen und in einem Gasstrom in Form von Spritzpartikeln beschleunigt und auf die Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils geschleudert werden, existiert in vielen Variationen, die sich durch die Art der Materialerhitzung und den Druck und die Atmosphäre, worin der Materialauftrag stattfindet, unterscheiden (DIN EN 657 [309]). Mit Hilfe des **Siebdrucks** können insbesondere Textilien mit Partikeln beschichtet werden. Eine Möglichkeit, um Nanopartikel auf eine Oberfläche aufzubringen, ist ebenfalls das Drucken, z. B. mit dem Ink-Jet-Verfahren [327]. Bei der **Abscheidung von Kompaktmaterial** kommt das Plat-

tieren in seinen verschiedenen Methoden des Walz-, Spreng- und Plattenplattierens [423] zum Einsatz, bei dem mechanisch ein Material durch ein anderes bedeckt wird. Beim **Auftragsschweißen** wird auf vorhandene Werkstücke eine materialgleiche oder materialähnliche Beschichtung aufgeschweißt, die die Oberflächeneigenschaften der Werkstücke bei verschleißbedingter Abnutzung oder bei fehlerhafter Bearbeitung wiederherstellen kann. Verschiedene Methoden wie das Gas-, Spritz-, Lichtbogen- oder Plasma-Schweißen werden dabei, je nach der Methode, die zur Erhitzung gewählt wird, unterschieden. Bei der Herstellung von **Tauchschichten** [424] wird das Bauteil in eine Lösung des Beschichtungsmaterials gebracht und bei gleichmäßiger Geschwindigkeit herausgezogen, wobei die Geschwindigkeit die Schichtdicke bestimmt. Das Lösungsmittel verdunstet bei diesem Vorgang, so dass nur eine dünne Schicht aus dem Beschichtungsmaterial übrig bleibt. Beim **Spin-Coating** [425] wird eine Lösung des Beschichtungsmaterials auf die Oberfläche gebracht, während diese schnell rotiert, so dass die Zentrifugalkraft die Flüssigkeit gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Das Lösungsmittel verdunstet nach einer gewissen Zeit und lässt eine Schicht zurück. Die Viskosität der Lösung sowie Rotations- und Verdunstungsgeschwindigkeit bestimmen die Dicke der Beschichtung.

Neben den vorgestellten Beschichtungsmethoden der Oberflächentechnik existieren Methoden zur **Oberflächenveränderung**, durch die die Oberfläche nicht durch Aufbringung eines anderen Materials veredelt wird, sondern z. B. durch strahlungsbasierte Methoden, wie z. B. durch **Plasmabehandlung** [445], **Laserbehandlung** [250],[347],[406],[407] oder **UV-Bestrahlung** [28],[250],[256],[342] in verschiedenen Atmosphären, sowohl in ihrer Topographie als auch in ihrer Chemie verändert wird. Die Laserbehandlung bietet viele Variationsparameter, die zur gezielten Oberflächenmodifikation eingestellt werden können: Lasertyp [350] (in der Materialbearbeitung insbesondere durch Nd:YAG, HeCd-, CO- und CO<sub>2</sub>-Laser) und damit die Wellenlänge; Atmosphäre, in der bestrahlt wird; bei gepulster Laserbestrahlung die Wiederholungsrate und die Pulslänge; und schließlich die Fluenz. Auch bei der UV-Bestrahlung können Atmosphäre, Wellenlänge und Dauer der Bestrahlung variiert werden. Es kommen auch Teilchenströme bei der Bestrahlung durch Ionen [348] oder Elektronen [349],[408] zum Einsatz, die die Oberfläche oder den oberflächennahen Bereich des Bulkmaterials verändern. Weitere **physikalische Methoden** wie Wärmebehandlung, Schmelzen, Ionenimplantation können zur Oberflächenänderung herangezogen werden. Mit **chemischen Methoden** wie z. B. dem Ätzen mit Hilfe von nasschemischen Verfahren (z. B. mit Säuren [265],[346],[372]) oder Trockenätzverfahren (z. B. Plasmen [255],[373], reaktives Ionenätzen [374],[446]) können Oberflächen optimiert werden. Durch das Ätzen werden sowohl die Oberflächenchemie als auch -topographie verändert. Durch die plasmatechnische Behandlung einer Bauteiloberfläche mit oder ohne Reaktivgase, z. B. O<sub>2</sub> oder CHF<sub>3</sub>, kann einerseits geätzt werden, andererseits kann die Oberfläche gezielt durch das Aufbringen einer Oxidschicht attraktiver für die Terminierung durch funktionelle Gruppen gemacht werden. **Mechanische Methoden**, wie das Strahlen mit Sand, werden zur topographischen Modifikation von Oberflächen angewandt, insbesondere zur Herstellung von super-hydrophoben Oberflächen [264],[351],[352].

Die **lithographischen Methoden** zur Oberflächenmodifikation finden immer unter der Verwendung einer Maske statt, die die laterale, zweidimensionale Geometrie der Oberflächenstruktur vorgibt. Inzwischen gibt es lithographische Methoden, z. B. die Imprintlithographie, mit denen sogar dreidimensionale Oberflächenstrukturen erzeugt werden können, um z. B. das Verhalten von Proteinen zu steuern [359]. Zur Herstellung der Maske werden unterschiedlichste Materialien und Methoden verwendet, und die Geometrie der Maske wird durch

verschiedene Methoden auf die zu bearbeitende Oberfläche aufgebracht. Dementsprechend existiert eine große Bandbreite an lithographischen Methoden der Oberflächentechnik [360], wie etwa die Photolithographie [361], bei der mit Hilfe eines Photolackes, Belichtung und anschließendem Ätzen die Strukturierung erfolgt; der Mikrokontakt-Stempeldruck [362], bei dem ein spezieller, bis zu wenige nm kleiner Stempel bestehend aus einem Elastomer („soft lithography“) zum Aufbringen der Strukturen auf die Oberfläche gebracht wird; mikrofluidisches Strukturieren [363],[364], bei dem eine Maske bestehend aus Mikrokanälen auf die zu strukturierende Oberfläche aufgebracht wird und mit chemischen oder biologischen Reagenzien durchströmt wird, die eine Struktur auf der Oberfläche hinterlassen; die Laminarströmungstechnik [365], bei der ähnlich dem mikrofluidischen Strukturieren eine Maske von einer chemischen oder biologischen Flüssigkeit laminar durchströmt wird und so einen „Abdruck“ auf der Oberfläche hinterlässt; und die Stenciltechnik [366], bei der eine Art Polymerschablone verwendet wird, die bestimmte Bereiche der Oberfläche bedeckt, die nicht mit der chemischen oder biologischen Substanz in Kontakt kommt, die zur Oberflächenmodifikation verwendet wird. Herstellungstechniken der nächsten Generation für nanoskalige Muster sind z. B. die Elektronenstrahlolithographie [367],[368], bei der ähnlich der Photolithographie anstelle von UV-Licht mit einem Elektronenstrahl „belichtet“ wird – die Ionenstrahlolithographie funktioniert analog mit Ionen; die Dip Pen Nanolithographie (DPN) [369], bei der die Spitze des Cantilevers eines Rasterkraftmikroskops wie ein Stempel zur Erzeugung nanoskaliger Muster verwendet wird, wobei bestimmte chemische oder biologische Substanzen als „Tinte“ dienen; die Imprintlithographie [359], bei der das Substrat nach dem Aufbringen des Stempels kurzzeitig erhitzt wird, so dass dieser eindringt und nach dem Erkalten ein Muster hinterlässt; oder die kolloidale Lithographie [370],[371],[409] bei der ein Kolloidkristall als Maske dient.

Neben den bestehenden physikalischen und chemischen Methoden der Oberflächentechnik werden immer neue Methoden entwickelt, bei denen eine **biologische Funktionalisierung** der Oberfläche vorgenommen wird, wobei die Natur stets als Vorbild dient [447]. Zur biologischen Funktionalisierung werden in der Regel Biomoleküle [375],[376], Proteine [378],[410] oder DNA [306],[377] auf einer Oberfläche immobilisiert. Dies geschieht häufig in Kombination mit den bereits vorgestellten Methoden zur Herstellung von SAMs [411]. Auch mit den bereits vorgestellten lithographischen Methoden gibt es eine Überschneidung, da z. B. bei der Dip Pen Nanolithographie als „Tinte“ bestimmte biologische Substanzen, wie Proteine [378], DNA [379] oder andere biologische Moleküle [380] zum Einsatz kommen können. Immer häufiger werden Verfahren zur technischen Oberflächenmodifikation miteinander verknüpft [15],[22],[321],[322],[345],[381],[382],[413].

### 1.3.2 Änderung der Oberflächeneigenschaften und ihre Anwendungsmöglichkeiten

Mit Hilfe der Oberflächentechnik können die optischen und elektronischen Eigenschaften von Bauteilen verbessert werden, z. B. die Leistungsfähigkeit von Solarzellen [383], die Verbesserung der kapazitiven Eigenschaften von Halbleitern [325], der elektronischen [372], optoelektronischen [384] und photovoltaischen Eigenschaften [384],[385]. Außerdem können die Eigenschaften von Dünnschichttransistoren (TFTs) [386] in transparenten elektronischen Geräten optimiert werden [448]. In Kombination mit verbesserten selbstreinigenden Eigenschaften [327] durch oberflächentechnische Behandlung werden Anwendungen im Außenbereich möglich, z. B. als Beschichtungen auf Solarzellen. Auch verbesserte Anti-Beschlags-Eigenschaften (anti-fogging) [387] einer Oberfläche können durch Oberflächentechnik er-

reicht werden. Die Beschichtung von Polymeren mit DLC, z. B. bei PET-Flaschen, dient als Gasbarriere [388]. Ein Anwendungsbereich für die Oberflächentechnik ist die Fusionstechnologie, bei der a-C:H-Ablagerungen auf plasma-zugewandten Flächen ein Betriebs- und Sicherheitsproblem darstellen. Die regelmäßige Entfernung dieser Ablagerungen durch ein Sauerstoffplasma könnte dieses Problem lösen [272].

### 1.3.3 Benetzungsverhalten und biologische Antwort

Die Modifikation des Benetzungsverhaltens einer Oberfläche ermöglicht eine große Bandbreite von potentiellen Anwendungen. So werden Benetzungseigenschaften und Oberflächenenergie hinsichtlich ihrer technischen Anwendung in Motoren und Einspritzsystemen modifiziert [27]. Selbstreinigende Eigenschaften in Kombination mit optischen und elektronischen Eigenschaften werden im Hinblick auf ihre Anwendung im Photovoltaikbereich untersucht [26]. Mit Hilfe der Oberflächentechnik wird auch versucht, Benetzungseigenschaften von in der Natur vorkommenden Oberflächen zu imitieren, indem z. B. die Oberflächentopographie mit verschiedenen Strukturierungsmethoden künstlich nachgeahmt werden [264],[449]. In der Lebensmittellagerung spielen bewuchsverhindernde Eigenschaften einer Oberfläche eine große Rolle [389],[414]. Auch in der Medizintechnik ist die bewuchsverhindernde Eigenschaft von Oberflächen von Bedeutung [267].

Die Oberflächentechnik kommt in oder zur Untersuchung von biologischen Systemen zur Anwendung: z. B. wird bei der Optimierung von Impfstoffen durch die Immobilisation bestimmter Liganden auf der Oberfläche von dem Impferum beigefügten Nanopartikeln die Antikörpererkennung verstärkt, was zu einer stärkeren Immunantwort führt [390]. Auch Abgabesysteme für Medikamente werden durch verschiedene Methoden der Oberflächentechnik weiterentwickelt [412]. Laterale Kontrolle von Zellkulturen kann durch spezielle hydrophobe Bereiche auf engstem Raum („lab-on-a-chip“) realisiert werden [450]. Ein spezieller Bereich der Oberflächentechnik ist die zelluläre Oberflächentechnik. Durch das Immobilisieren funktioneller Proteine auf der Oberfläche von Hefezellen, werden diese in zelluläre Biokatalysatoren verwandelt, die z. B. zur Herstellung von Biotreibstoff [391],[392],[393], zur Synthese von Chemikalien, zur Adsorption und zum Abbau von Schadstoffen, zur Rückgewinnung von seltenen Metallionen und zur Anwendung in Biosensoren [394] dienen können [395].

An Materialien, die bereits in der Medizintechnik angewandt werden, wird aktuell das Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von der Oberflächentopographie in Zusammenhang mit dem Verhalten bestimmter Zelltypen [265],[266],[415],[451],[452] und/oder Proteine [267],[269],[270],[415] untersucht. Die Oberflächentechnik ermöglicht u. a. eine Verbesserung der Zytokompatibilität [396]. Durch besonders harte, widerstandsfähige Beschichtungen kann der Abrieb bei Gelenkprothesen [397] und ihre Korrosion durch eine Steigerung der Korrosionsresistenz [398] eingeschränkt werden.

Wie in [172] bereits ausführlich dargestellt, spielt neben der Topographie die Oberflächenchemie eine wichtige Rolle für das Benetzungsverhalten, die Oberflächenenergie und damit die biologische Antwort (vgl. *Abb. 1-19*).

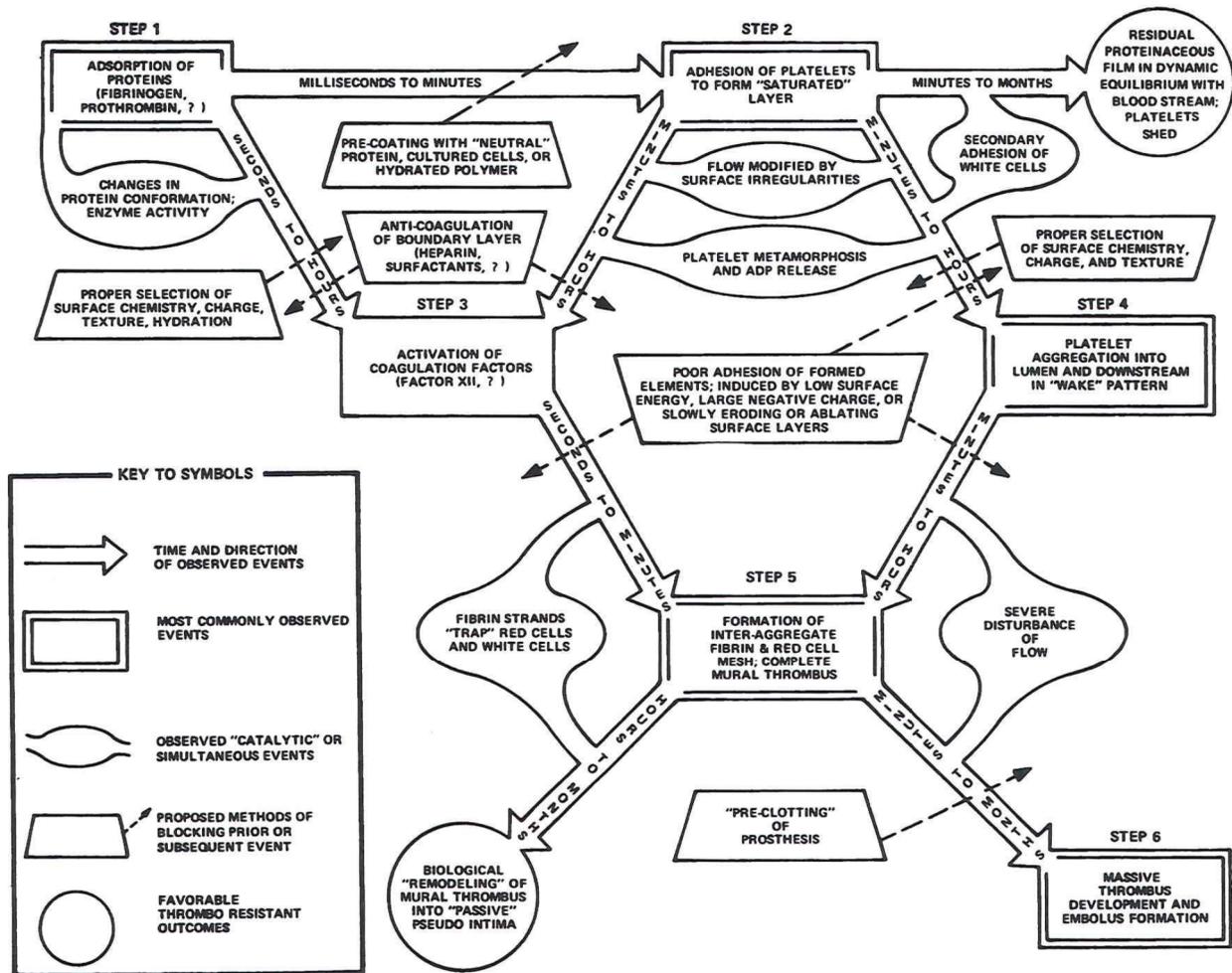


Abb. 1-19: Wechselwirkung von Blut mit nichtphysiologischen Oberflächen (aus [172]).

Die Oberflächenchemie, und damit das Benetzungsverhalten und die Oberflächenenergie, von amorphem Kohlenstoff können z. B. durch Herstellungsparameter [144] und Zugabe von Fremdelementen [63],[64],[145],[268], Lasermodifikation [165],[416], UV-Licht-Bestrahlung [56], chemische und elektrochemische Modifikation [166] sowie nachträgliche Plasmabehandlung [167] beeinflusst werden. Außerdem ist die Benetzbarkeit abhängig vom benetzenden Medium, und dessen polarem und dispersiven Anteil der Oberflächenspannung. Auch der pH-Wert der Flüssigkeit wirkt sich auf den sich auf der Oberfläche ausbildenden Kontaktwinkel aus: bei einem pH-Wert von 7 bildet sich auf einer a-C:H-Schicht der größte Kontaktwinkel aus, bei sehr kleinem und sehr großem pH-Wert bilden sich deutlich kleinere Kontaktwinkel aus [168].

Die Oberfläche eines Bauteils für die biomedizinische Anwendung beeinflusst abhängig von ihrem Benetzungsverhalten und damit der Oberflächenenergie das Konformationsverhalten der kontaktierenden Proteine, die wiederum das Verhalten der umgebenden Zellen bestimmen [28], wobei Oberflächenchemie und -topographie dabei die entscheidenden Parameter sind. Sie bestimmen die Oberflächenenergie, die über das Benetzungsverhalten mit verschiedenen Testflüssigkeiten bestimmt werden kann, so dass eine Korrelation zwischen Proteinverhalten nach Kontakt mit der Oberfläche nachgewiesen werden kann [159]. Die Oberflächentechnik wird zur gezielten Steuerung des Protein- [399] oder Zellverhaltens [400] an-

gewendet. Für eine blutkontaktierende, möglichst antithrombogene Oberfläche scheint ein hoher polarer Anteil der Oberflächenenergie günstig, da hier nur eine schwache Adsorption und Konformationsänderung von Proteinen des Blutplasmas erfolgt [50],[169]. Ein hoher polarer Anteil der Oberflächenenergie äußert sich durch das hydrophile Verhalten der Oberfläche, d. h. Wasser benetzt diese mit einem möglichst kleinen Kontaktwinkel. Bei der Änderung der Konformation verändert ein Molekül üblicherweise seine räumliche Struktur, auch Tertiärstruktur genannt, und kann dadurch eine neue Funktion ausüben. Eine niedrige Oberflächenenergie, die im Allgemeinen mit Hydrophobizität einhergeht, fördert normalerweise die reversible Proteinadsorption, die Konformationsänderung (z. B. Denaturierung) und irreversible Proteinadsorption [170]. Das Verhalten von Zellen an einer Oberfläche, wie Adhäsion, Vermehrung, Adhäsionskraft, Morphologie, Ausbreitungsfläche und Differenzierung, kann ebenfalls durch Änderung der Oberflächenenergie beeinflusst werden [171],[172], da das Zellverhalten eng mit der zuvor stattfindenden Proteinadsorption zusammenhängt.

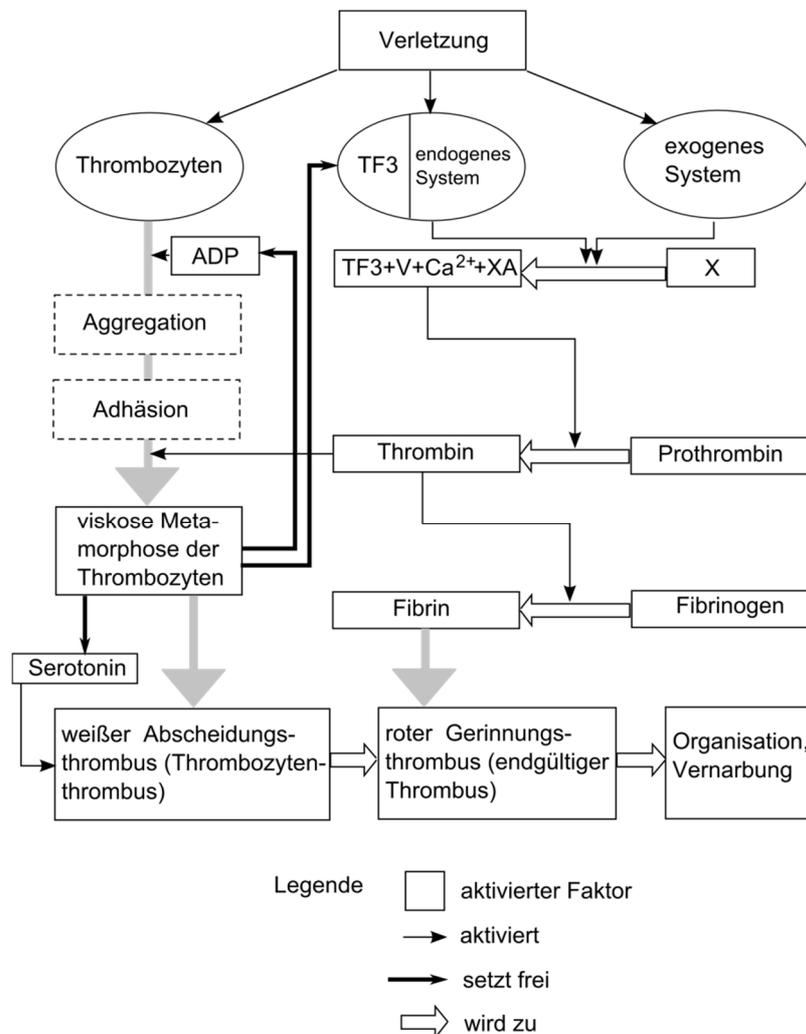
Da in Blut nach heutigem Kenntnisstand 1175 verschiedene Plasmaproteine enthalten sind [160], besteht die Schwierigkeit in der Forschung darin, die für die Blutgerinnung und Thrombosebildung wichtigsten Proteine zu identifizieren und zu untersuchen. In *Tab. 1-7* sind die Gerinnungsfaktoren nach [2] aufgeführt. Ein kleines „a“ bedeutet, dass der jeweilige Faktor in der aktiven Form vorliegt.

| <b>Faktor</b> | <b>Bezeichnung</b>            | <b>Funktion</b>   |
|---------------|-------------------------------|---|
| I             | Fibrinogen                    | Vorläufermolekül zur Bildung des Fibrinnetzes.  |
| II            | Prothrombin                   | Die aktive Form Thrombin (IIa) aktiviert die Faktoren I, V, VIII, XI und XIII.  |
| III           | Thromboplastin, -kinase       | Als einziger nicht im Blut, sondern im sub-endothelialen Gewebe, Kofaktor von VIIa.   |
| IV            | Ca <sup>2+</sup>              | Viele Faktoren benötigen das Calcium-Kation Ca <sup>2+</sup> , um an die negativ geladenen Phospholipide der Plasmamembranen zu binden. |
| V             | Akzeleratorglobulin           | Va und Xa bilden mit Ca <sup>2+</sup> und Phospholipiden den Komplex, der II aktiviert.   |
| VII           | Prokonvertin                  | VIIa und TF bilden mit Ca <sup>2+</sup> und Phospholipiden einen Komplex, der IX und X aktiviert.                                       |
| VIII          | Antihämophiles Globulin A     | VIIIa und IXa bilden mit Ca <sup>2+</sup> und Phospholipiden einen Komplex der X aktiviert.   |
| IX            | Antihämophiles Globulin B     | VIIIa und IXa bilden mit Ca <sup>2+</sup> und Phospholipiden einen Komplex der X aktiviert.   |
| X             | Stuart-Prower-Faktor          | Va und Xa bilden mit Ca <sup>2+</sup> und Phospholipiden den Komplex, der II aktiviert.   |
| XI            | Rosenthal-Faktor (PTA)        | XIa aktiviert IX.   |
| XII           | Hageman-Faktor                | XIIa aktiviert XI.  |
| XIII          | Fibrinstabilisierender Faktor | XIIIa wandelt Fibrinmonomere in vernetztes Fibrin um.   |

*Tab. 1-7: Gerinnungsfaktoren im Blutplasma nach [2].*

Bis auf den Faktor IV sind die Gerinnungsfaktoren Eiweiße. Aus historischen Gründen ist die Zahl VI nicht (mehr) vergeben, der entsprechende Faktor ist identisch mit Va.

Dem Plasmaprotein Fibrinogen wird eine Schlüsselrolle bei der Thrombosebildung zugeschrieben [161]. Aufgrund seiner Oberflächenenergie von 65 mN/m mit einem polaren Anteil von 40,3 mN/m ist zu erwarten, dass Fibrinogen im Gegensatz zu Albumin, das etwa die gleiche Oberflächenenergie, aber einen niedrigeren polaren Anteil daran besitzt (33,6 mN/m), vermehrt an Oberflächen mit großem polaren Anteil der Oberflächenenergie anhaftet [453]. Die Blutgerinnungsmechanismen nach [2] sind in *Abb. 1-20* dargestellt.



*Abb. 1-20: Mechanismen der Blutgerinnung nach [2]. Das endogene und das exogene System aktivieren (einzeln oder gemeinsam) den Plasmafaktor X, der zusammen mit anderen Faktoren Prothrombin zu Thrombin, und dieses wiederum Fibrinogen zu Fibrin umwandelt (ADP = Adenosindiphosphat, TF3 = Thrombozytenfaktor 3).*

Fibrinogen ist ein linear angeordnetes Molekül von etwa 48 nm × 6 nm × 9 nm Größe mit drei Globulardomänen (*Abb. 1-21*), das sich entsprechend seines Konformationszustands auseinander faltet [160]-[163].

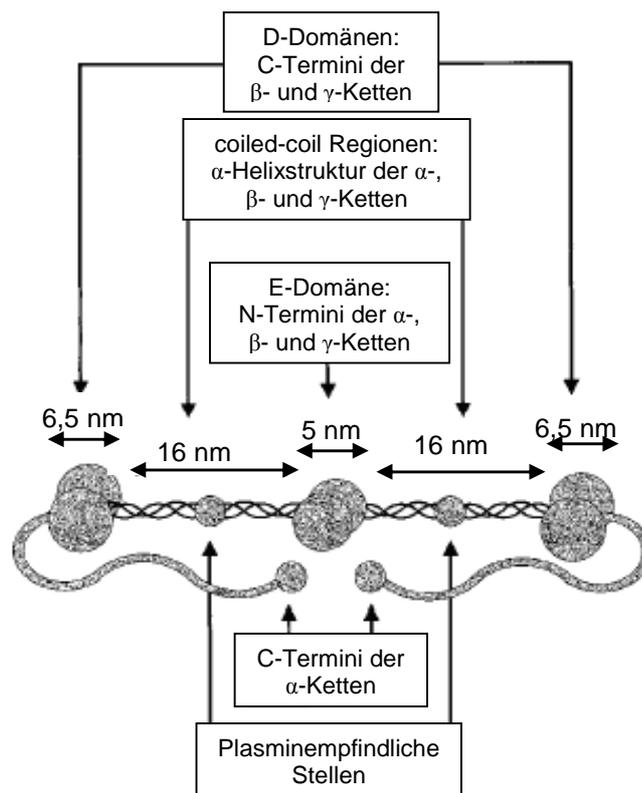


Abb. 1-21: Schematische Darstellung des Fibrinogenmoleküls (bearbeitet, aus [161]).

Das formlose, eher kugelförmige Plasmaprotein Albumin besitzt eine hohe Transportkapazität für Wassermoleküle und kann sowohl Anionen als auch Kationen reversibel binden, so dass ihm eine thrombosehemmende Rolle zugeschrieben wird [164]. Es ist deutlich kleiner als das Fibrinogen mit etwa  $8 \text{ nm} \times 8 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ . Man geht davon aus, dass ein möglichst großes Verhältnis zwischen adsorbiertem Albumin zu Fibrinogen auf der Oberfläche eines Bauteils auf dessen Antithrombogenität und damit gute Hämokompatibilität hinweist. Bei der Thrombosebildung wird durch eine komplexe Kaskade aus Proteinreaktionen Fibrinogen in Fibrin umgewandelt (vgl. Tab. 1-7, Abb. 1-20). In dem Fibrinnetzwerk haften die Thrombozyten fest, werden aktiviert und denaturieren anschließend, so dass ein fester Thrombus entsteht [2].

Durch gezielte Mikrostrukturierung von Oberflächen lassen sich Zellen in bestimmter Anordnung auf Oberflächen kontrollieren [142],[178]-[181], [269]. Eine hierarchische Strukturierung der Oberfläche, d. h. eine Überlagerung von mikro- und nanoskaligen Strukturen, kann z. B. zu einem verbesserten Anwachsen von Knochenzellen führen [182]-[184].

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit in der Medizin bietet sich für oberflächentechnisch behandelte Nanopartikel mit speziellen magnetischen und luminiszenten Eigenschaften, die als neuartige Kontrastmittel in der klinischen Anwendung zum Einsatz kommen können [401]. Durch die Möglichkeit der oberflächentechnischen Veränderung der elektronischen Eigenschaften bieten sich auch bioelektronische Anwendungen [306] an, z. B. Biosensoren.

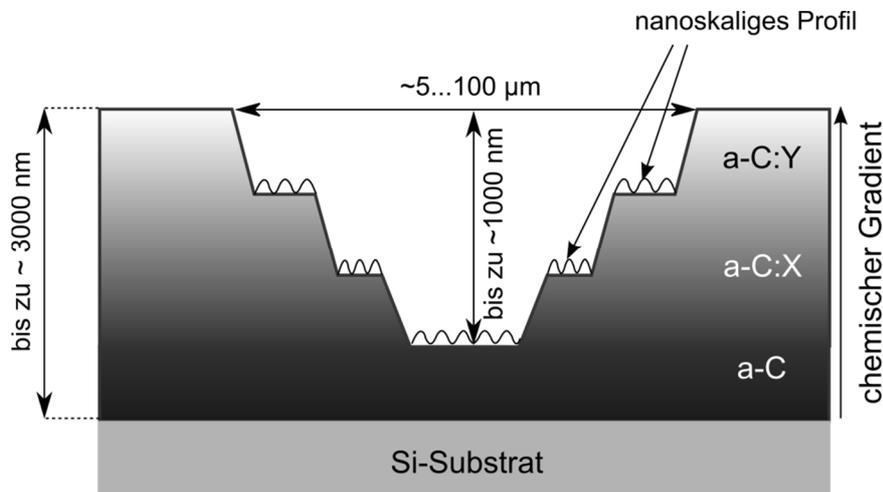
## 1.4 Zielsetzung und Vorgehensweise

### 1.4.1 Ziele

In der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Ziele verfolgt und erfolgreich erreicht:

- Herstellung und Untersuchung von bisher nur wenig untersuchten a-C:O-Schichten,
- Insbesondere die Untersuchung hinsichtlich ihrer Häkompatibilität,
- Fertigstellung von Vorarbeiten für ein neuartiges Beschichtungs- und Strukturierungskonzept durch Einstellung der Benetzbarkeit verschiedenartiger a-C-Schichten (a-C, a-C:O, a-C:N, a-C:H) durch Mikrostrukturierung und durch
- Einstellung der Benetzbarkeit verschiedenartiger a-C-Doppellagen (a-C/a-C:O, a-C:O/a-C, a-C:H/a-C:O, a-C:O/a-C:H, a-C:N/a-C:O, a-C:O/a-C:N) durch Mikrostrukturierung.

Bei dem neuartigen Beschichtungs- und Strukturierungskonzept (Konzeption: Dr. Michael Stüber) handelt es sich um ein komplexes Beschichtungs- und Strukturierungsmodell, bei dem eine chemische und topographische Strukturierung überlagert werden und das in *Abb. 1-22* schematisch dargestellt ist. In einer chemisch gradierten Schicht kann durch eine stufenförmige Strukturierung eine chemisch unterschiedlich zusammengesetzte Oberfläche systematisch erzeugt werden. Gleichzeitig kann die Überlagerung einer nanoskaligen Oberflächenstruktur, die während der Beschichtung erzeugt wird, mit einer mikroskaligen Oberflächenstruktur, die durch photolithographische Strukturierung erzeugt wird, zu gezieltem Benetzungsverhalten führen.



*Abb. 1-22: Schematische Darstellung des hierarchischen Schichtkonzepts, bei dem chemische und topographische Oberflächenmodifikation überlagert wird. Bei der topographischen Modifikation überlagern sich Strukturen auf der Mikro- und der Nanoskala.*

In dieser Arbeit sollen Vorarbeiten (ungradierte Einzellagen und Doppellagen aus zwei unterschiedlichen a-C-Schichten) für dieses Schichtkonzept durchgeführt werden und das Benetzungsverhalten der amorphen Kohlenstoffschichten eingestellt werden.

#### 1.4.2 Herstellung und Untersuchung von sauerstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten

In der vorliegenden Arbeit wurden a-C:O-Schichten mit Hilfe des PVD-Prozesses der Magnetronzerstäubung eines Graphittargets hergestellt und mit Hilfe verschiedener Methoden auf ihren Aufbau und ihre mechanischen sowie physikalischen Eigenschaften hin untersucht. Als Arbeitsgas wurde Argon, als Reaktivgas wurde Sauerstoff verwendet. Für sauerstoffhaltigen amorphen Kohlenstoff lagen bisher nur wenige systematische Untersuchungen in der Literatur vor, was ihn zu einem wissenschaftlich besonders interessanten Material machte. Durch Variation der Herstellungsparameter Sauerstofffluss und der d. c. Targetleistung wurde die Benetzbarkeit und Oberflächenenergie von sauerstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffoberflächen (a-C:O) gezielt variiert. Die Schichten wurden mit Hilfe von verschiedenen Methoden auf ihre chemische Zusammensetzung, Morphologie, Dichte, Bindungszustände und Rauheit hin untersucht. Die chemische Zusammensetzung der Schichtoberflächen wurde mit oberflächensensitiven Methoden ermittelt. Des Weiteren wurde die Oberflächenenergie mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Die Benetzbarkeit mit körpersimulierenden Flüssigkeiten wie physiologischer NaCl-Lösung und Phosphatpuffer wurden untersucht. Zu einer ersten Beurteilung der Hämokompatibilität wurde auf den unstrukturierten a-C:O-Schichten ein Proteinadsorptionstest (ELISA) mit den Blutplasmaproteinen Albumin und Fibrinogen durchgeführt und schließlich das Verhalten von Blutplättchen an der Schichtoberfläche mit Hilfe eines Thrombozytenadhäsionstests bestimmt. Da die biologische Antwort auf ein Material direkt von dessen Oberflächenchemie und -topographie abhängt, wurden in der vorliegenden Arbeit der Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit und Oberflächenenergie dargestellt und der Einfluss der Topographie auf das Benetzungsverhalten untersucht. Durch die Variation der genannten Oberflächenparameter wurde eine veränderte Reaktion der kontaktierenden biologischen Substanzen, der Plasmaproteine Albumin und Fibrinogen sowie der Thrombozyten hervorgerufen. Motivation war die Verbesserung der antithrombogenen Eigenschaften von sauerstoffhaltigem amorphem Kohlenstoff.

#### 1.4.3 Herstellung und Untersuchung der Referenzschichten

Als Referenzmaterialien wurden einlagige a-C:H- und a-C:N-Schichten mit Hilfe der entsprechenden Reaktivgase CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> sowie a-C-Schichten ohne Reaktivgase, aber mit und ohne H. f. Substratvorspannung, abgeschieden. Ebenfalls wurden Doppellagen aus a-C:O und einem der Referenzmaterialien hergestellt. Die Einzel- und Doppellagen wurden photolithographisch strukturiert und hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens untersucht. Ein nachträgliches Strukturieren der Oberflächen mit Hilfe der Photolithographie ermöglichte die Herstellung von Oberflächen als Voruntersuchung für ein neuartiges Konzept, bei dem mikro- und nanoskaligen Topographien überlagert werden sollen (hierarchische Strukturierung, vgl. [175]) bei gleichzeitiger Kombination mit chemischer Modifikation.

Die Untersuchung der abgeschiedenen Schichten fand nach dem folgenden Schema statt:

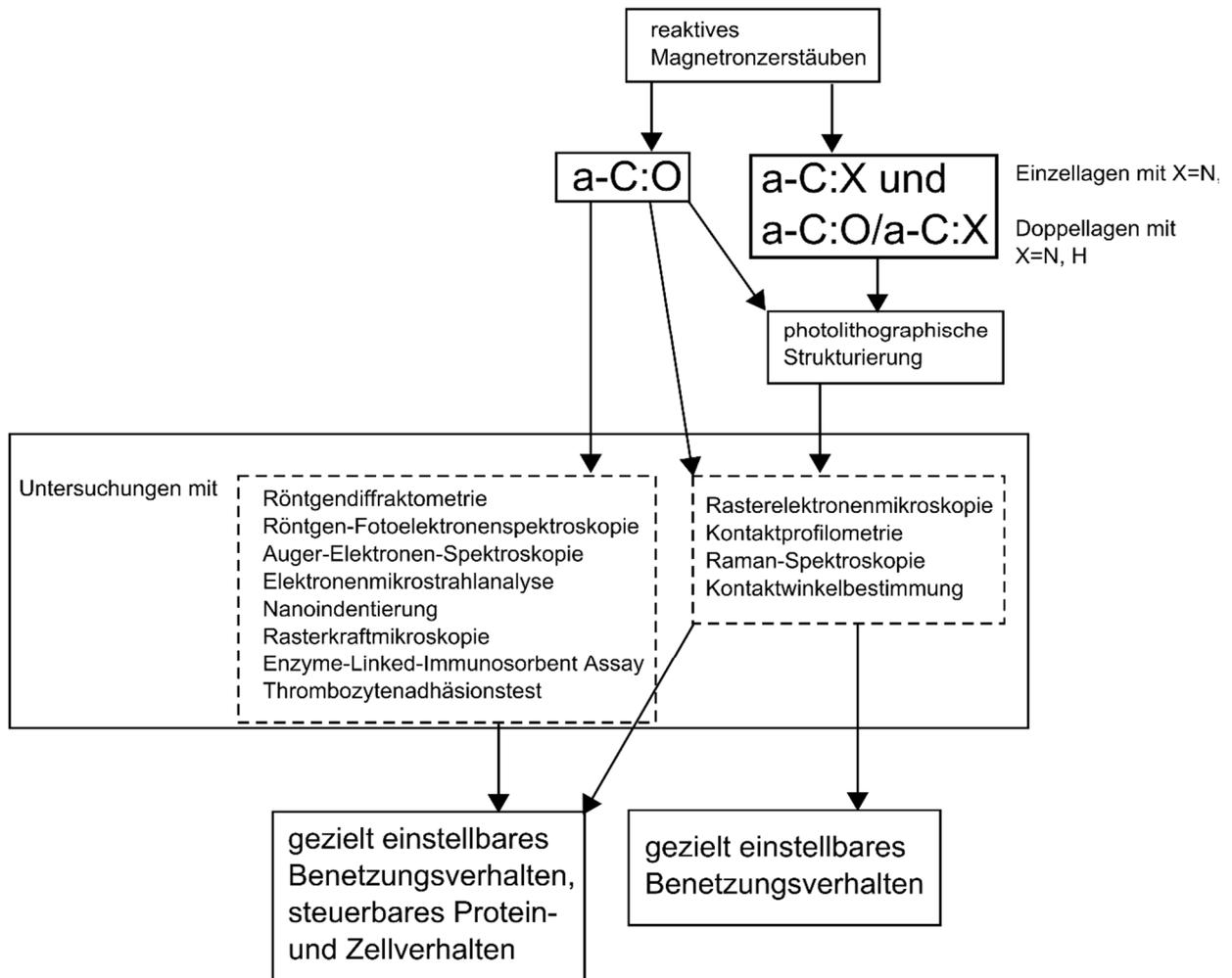


Abb. 1-23: Schematische Darstellung der Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit: Schichtherstellung durch Magnetronzerstäuben, nachträgliches Strukturieren ausgewählter Einzel- und Doppellagen, Untersuchung von Schichtaufbau, mechanischen sowie physikalischen Eigenschaften mit Hinblick auf ein gezielt einstellbares Benetzungs-, sowie ein steuerbares Protein- und Zellverhalten an der Schichtoberfläche.

## 2 Experimentelle Methoden

### 2.1 Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten

#### 2.1.1 Ausgangsmaterialien, Probenvorbereitung und Herstellung der a-C:O-Schichten

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Schichten erfolgte in einer Beschichtungsanlage der Firma Leybold AG vom Typ Z550 nach dem Prinzip des Magnetronzerstäubens. Die Beschichtungsanlage bestand aus einem Rezipienten, der nach Einbau der zu beschichtenden Substrate mit Hilfe einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe in einem zweistufigen Prozess auf bis zu  $2 \times 10^{-6}$  mbar evakuiert wurde (Abb. 1-11). Die zu beschichtenden Substrate befanden sich unterhalb des Targets auf einem balkenförmigen Drehteller (Abb. 2-1; Abmessungen  $500 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ) innerhalb des Rezipienten, der für die einzelnen Prozessabläufe an festgelegte Positionen bewegt werden konnte. Die Substrate selbst wurden mit einem speziell angefertigten quadratischen Substrathalter mit den Maßen  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  auf dem Drehteller fixiert. In den Substrathalter waren 16 quadratische Vertiefungen ( $11 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 200 \mu\text{m}$ ) gefräst. Der Abstand zwischen der Teller- und der Targetoberfläche betrug 60 mm. Des Weiteren enthielt der Rezipient eine Segmentblende zwischen Target und Drehteller, die ebenfalls an festgelegte Positionen gefahren werden konnte (Abb. 2-1 a). Die Segmentblende diente der Abschirmung der zu beschichtenden Substrate während der Target- und Substratreinigungsprozesse vor dem Beschichtungsvorgang. Der Abstand zwischen Segmentblende und Target betrug etwa 16 mm, zwischen Segmentblende und Substraten 44 mm. Der Durchmesser der Segmentblende betrug 179 mm. Die magnetische Flussdichte zwischen den Polen des Magnetrons betrug in den für diese Arbeit ausgeführten Versuchsreihen etwa 380 mT.

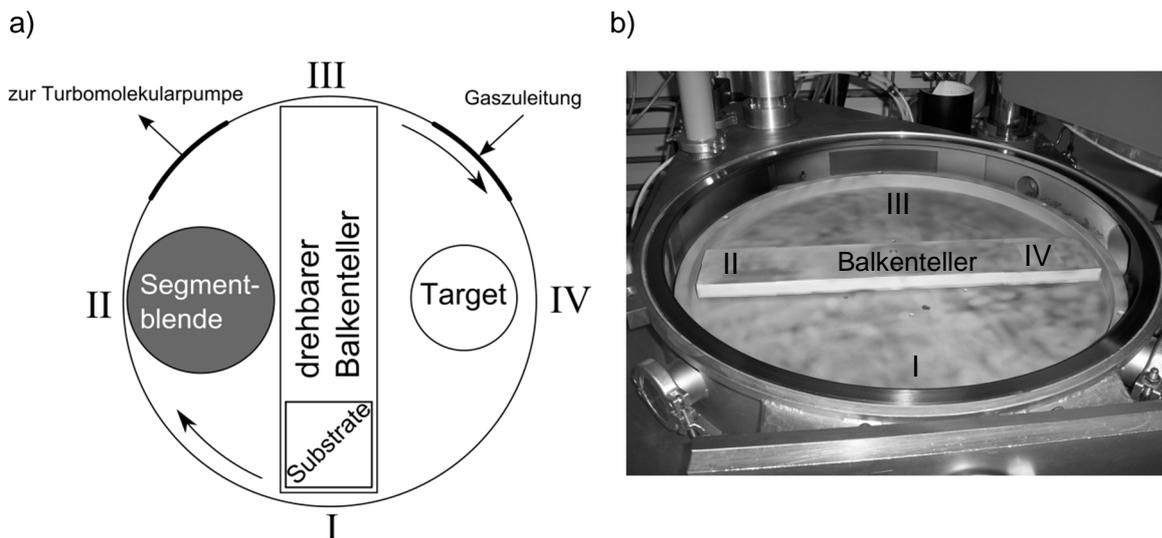


Abb. 2-1: a) Aufsicht auf die möglichen Probenpositionen in der Leybold Z550 PVD-Beschichtungsanlage. Hier: Substrate auf Position I, Segmentblende auf Position II, Target auf Position IV (fix), b) Photographie des Innenraums des Rezipienten. Balkenteller in Position II/IV-Ausrichtung.

Über den Drehbalkenteller konnte eine H. f. Substratvorspannung ( $v_{\text{hf}} = 13,56 \text{ MHz}$ ) während des vorangestellten Ätzprozesses eingekoppelt werden. Zur Beschichtung wurde die Anlage im d. c.-Modus betrieben. Für ausgewählte Schichten wurde zusätzlich zur d. c. Einkopplung am Target eine negative H. f. Substratvorspannung über den Drehbalkenteller an den Substraten eingekoppelt. Eine Darstellung der verschiedenen Positionen des Drehtellers und der Segmentblende ist in *Abb. 2-1* gegeben. Auf Position I befanden sich die Substrate während der Abpump- oder Gaszuleitungsvorgänge. Wenn sie auf den Positionen II-IV lagerten, bestand für sie die Möglichkeit, durch einen Druckstoß während des Abpumpens oder der Gaszuleitung aus dem Substrathalter in den Rezipienten bewegt zu werden. Durch das Sichtfenster bei Position I ließ sich die Lage der Substrate außerdem am einfachsten überprüfen. Als Substrate wurden für diese Arbeit angelieferte Silizium-Wafer der Firma CrysTec GmbH verwendet. Die Eigenschaften der Wafer sind in *Tab. 2-1* zusammengefasst.

|                  |                                    |
|------------------|------------------------------------|
| Orientierung     | <100>                              |
| Dicke            | $325 \pm 25 \mu\text{m}$           |
| Dotierung        | p                                  |
| Oberfläche       | nicht oxidiert, beidseitig poliert |
| spez. Widerstand | 1-30 Ohm·cm                        |

*Tab. 2-1: Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Si-Wafer laut Hersteller CrysTec GmbH.*

Die im Durchmesser 4"-großen Wafer wurden in verschieden große Stücke zerteilt, in dem sie zunächst mit Hilfe eines Lasers geätzt wurden, um Sollbruchstellen zu erzeugen, und anschließend entlang der geätzten Linien gebrochen wurden. Zur Bestimmung der mechanischen Schichteigenspannungen kamen  $12 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  große Si-Stücke zum Einsatz, für alle übrigen Untersuchungen wurden  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  große Si-Stücke verwendet. Das Targetmaterial bestand aus einer ca. 5 mm dicken, kreisförmigen Scheibe isostatisch gepressten mikrokristallinen Graphits. Die mittlere Korngröße betrug laut Hersteller (Fa. Schunk) etwa  $25 \mu\text{m}$ . Die Graphitscheibe war mit Silberleitkleber auf einem Targetsockel aus Kupfer befestigt. Eine schematische Darstellung des Magnetrontargets im Querschnitt ist in *Abb. 1-14* gezeigt.

Vor dem Einbau in den Rezipienten erhielten die Siliziumsubstrate eine 15-minütige Reinigung in Aceton in einem Ultraschallbad. Nach dem Einbau in den Rezipienten und anschließender Evakuierung erfolgte zunächst das fünfminütige Zerstäuben des Targets bei  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$  in einer Argonatmosphäre mit einem Druck von  $0,6 \text{ Pa}$  (Substrate auf Pos. I, Segmentblende auf Pos. I). Adsorbate, die durch die Öffnung des Rezipienten an die Targetoberfläche gelangt waren, wurden so entfernt. Die Positionen von Proben und Segmentblende während der verschiedenen Prozesse sind in *Tab. 2-2* zusammengefasst.

| Prozess   | Si-Substratposition | Segmentblendenposition | Zeit in min | $P_{dc,T}$ in W | $P_{Hf,S}$ in W |
|---|---------------------|------------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Abpumpen  | I                   | I                      | > 180       | 0               | 0               |
| Reinigung der Targetoberfläche durch Zerstäuben | I                   | I                      | 5           | 500             | 0               |
| Plasmaätzen der Substrate                       | I                   | IV                     | 15          | 0               | 500             |
| Beschichtung                                    | IV                  | II                     | s. Tab. 2-3 | s. Tab. 2-3     | s. Tab. 2-3     |
| Abkühlen  | I                   | IV                     | 60          | 0               | 0               |

Tab. 2-2: Positionen und Parameter von Substraten und Segmentblende vor, während und nach der Beschichtung.

Danach wurden die Substrate mit einer am Drehteller angelegten H. f. Substratvorspannung von etwa  $U_{Hf,S} = -1100$  V ( $P_{Hf,S} = 500$  W) in einem reinen Argon-Plasma für 15 Minuten geätzt, um ebenfalls Adsorbate aus der Luft und die natürliche Oxidschicht des Siliziums zu entfernen (Substrate auf Pos. I, Segmentblende auf Pos. IV). Zerstäubungsprozess der Substrate und Ätzprozess des Targets wurden leistungsgesteuert gefahren. Der Argon-Fluss  $\Phi_{Ar}$  betrug dabei konstant 52,8 sccm, was einem Druck  $p$  von etwa 0,6 Pa entsprach. Die reflektierte Leistung wurde dabei stets geringer als 2 % gehalten. Unmittelbar nach dem sekundären Reinigungsvorgang wurde mit der Beschichtung begonnen. Nach der Beschichtung verblieben die Proben zum Abkühlen noch einige Zeit im Rezipienten.

Als Prozessgase wurden Argon mit einer Reinheit  $\geq 99,9999$  % und Sauerstoff mit einer Reinheit von  $\geq 99,999$  % verwendet. Der Sauerstoff wurde aus Sicherheitsgründen in einer Mischung mit Argon im Verhältnis 1:4 angeliefert. Eine Zusammenfassung der verwendeten Beschichtungsparameter ist in Tab. 2-3 zu finden.

| d. c. Targetleistung in W | Argonanteil in vol% | Sauerstoffanteil in vol% | H. f. Substratvorspannung in V | Gesamtgasfluss in sccm | Druck in Pa |
|---------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------|
| 300, 500, 700             | 98, 96, 94, 92      | 2, 4, 6, 8               | 0, -25, -50, -75, -100, -125   | 52,8                   | 0,6         |

Tab. 2-3: Beschichtungsparameter für die Herstellung der sauerstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten; keine zusätzliche Substrateheizung.

Für Beschichtungen, die mit einer dem Betrag nach größeren als -50 V H. f. Substratvorspannung abgeschieden wurden, wurde zunächst eine haftvermittelnde Zwischenschicht aus amorphem Kohlenstoff mit  $U_{Hf,S} = -50$  V und ansonsten gleichen Parametern wie in Tab. 2-3 abgeschieden. Bei 300 W d. c. Targetleistung wurde 30 Minuten lang und bei 700 W d. c. Targetleistung 15 Minuten lang eine haftvermittelnde Zwischenschicht abgeschieden. Auf dieser Zwischenschicht wurde der Abscheidvorgang mit den dem Betrag nach höheren Einstellungen der H. f. Substratvorspannung -75 V, -100 V und -125 V fortgesetzt.

### 2.1.2 Herstellung von einlagigen Referenzschichten

Neben den Untersuchungen zum Benetzungsverhalten und der Hämokompatibilität der a-C:O-Schichten ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit, erste Schritte zur Realisierung eines hierarchischen Schichtkonzepts vorzunehmen (Kapitel 1.4.1). Beim hierarchischen Schichtkonzept wird ein vertikaler, chemischer Gradient innerhalb der Schicht mit einer hierarchischen Topographie überlagert, d. h. mit sich überlagernden topographischen Strukturen auf Mikro- und Nanometerskala. Als erster vorbereitender Schritt wurden verschiedenartig plasmachemisch modifizierte, einlagige amorphe Kohlenstoffschichten – zusätzlich zu a-C:O – auf 6“-Wafern hergestellt, deren Topographie im Anschluss mittels photolithographischer Strukturierung verändert wurde. Sowohl der Einfluss auf das Benetzungsverhalten der unterschiedlichen Oberflächenchemie und -topographie als auch ihrer Überlagerung wurden untersucht. Zusätzlich zu den a-C:O-Schichten wurden a-C-, a-C( $U_{Hf,S}$ )-, a-C:H- und a-C:N-Schichten hergestellt. a-C steht für reinen amorphen Kohlenstoff, der mit Graphittarget ohne Reaktivgas in einer reinen Argon-Atmosphäre abgeschieden wurde, a-C ( $U_{Hf,S}$ ) steht für reinen amorphen Kohlenstoff, der mit Graphittarget und einer am Drehbalkenteller eingekoppelten H. f. Substratvorspannung abgeschieden wurde, a-C:H steht für wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoff, der mit Graphittarget in einer Atmosphäre gemischt aus Argon und Methan hergestellt wurde, a-C:N steht für stickstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschichten, die mit Graphittarget in einer Atmosphäre gemischt aus Argon und Stickstoff abgeschieden wurden. Die d. c. Targetleistung bei sämtlichen hergestellten Doppellagen betrug 500 W. Die Reinheit der hierfür verwendeten Reaktivgase Methan und Stickstoff betrug  $\geq 99,995\%$  ( $CH_4$ ) und  $\geq 99,9999\%$  ( $N_2$ ).

Die Vor- und Nachbehandlung der Si-Substrate bei diesen Beschichtungsprozessen entsprach der Behandlung der Si-Substrate vor und nach der Herstellung der a-C:O-Schichten (Tab. 2-2). Die Beschichtungsparameter sind in Tab. 2-4 angegeben.

| Schichttyp        | d. c. Targetleistung<br>in W | Volumenanteil des<br>Reaktivgasflusses<br>in vol%/sccm | negative H. f. Sub-<br>stratvorspannung<br>in V |
|-------------------|------------------------------|--|---|
| a-C               | 500                          | 0  | 0   |
| a-C( $U_{Hf,S}$ ) | 500                          | 0  | -100  |
| a-C:H             | 500                          | 20/10,6 ( $CH_4$ )                                     | 0   |
| a-C:N             | 500                          | 50/26,4 ( $N_2$ )                                      | 0   |

Tab. 2-4: Schichtabscheidungsparameter der als Referenz herangezogenen, amorphen Kohlenstoffschichten.

Bevor die a-C-Beschichtungen mit -100 V H. f. Substratvorspannung abgeschieden wurden (bezeichnet als a-C( $U_{Hf,S}$ )), wurde eine haftvermittelnde Zwischenschicht aus amorphem Kohlenstoff mit  $U_{Hf,S} = 0$  V abgeschieden.

### 2.1.3 Herstellung von zweilagigen Referenzschichten

Als Vorstufe eines chemischen Gradienten wurden Doppellagen aus unterschiedlich plasmachemisch modifizierten amorphen Kohlenstoffschichten auf 6“-Wafern hergestellt. Die Be-

schichtungsparameter wurden identisch zu den für die Herstellung der Einzellagen verwendeten gewählt. Es wurden keine a-C( $U_{\text{Hf,S}}$ )-Schichten bei der Abscheidung der Doppellagen verwendet. Eine bestimmte Doppellage wurde immer zweimal mit identischen Parametern hergestellt, um zwei unterschiedliche Topographien – eine mit Hellfeldmaske, eine mit Dunkelfeldmaske hergestellt – besser analysieren zu können. Die zuerst abgeschiedene Schicht wird als Lage I bezeichnet, die folglich unter der als zweites abgeschiedenen Lage II liegt (Abb. 2-2).

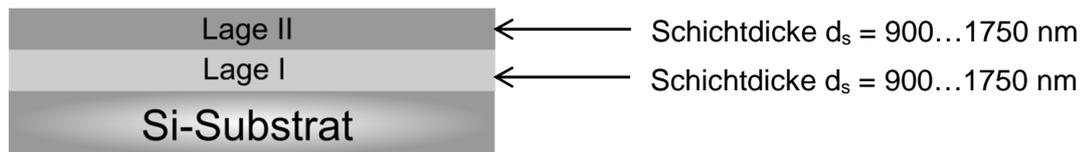


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Schichtabfolge bei den Doppellagen.

Die beiden Lagen unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung, da der Reaktivgasfluss beim Wechsel von Lage I zu Lage II simultan herunter- bzw. hochgeregelt wurde. Die realisierten Doppellagen und ihre Beschichtungsparameter sind in Tab. 2-5 angegeben.

| Schichtbezeichnung | Lage I | Reaktivgas I in vol%/sccm | Lage II | Reaktivgas II in vol%/sccm |
|--------------------|--------|---------------------------|---------|----------------------------|
| a-C/a-C:O          | a-C    | 0/0                       | a-C:O   | 8/4,2 ( $\text{O}_2$ )     |
| a-C:O/a-C          | a-C:O  | 8/4,2 ( $\text{O}_2$ )    | a-C     | 0/0                        |
| a-C:H/a-C:O        | a-C:H  | 20/10,6 ( $\text{CH}_4$ ) | a-C:O   | 8/4,2 ( $\text{O}_2$ )     |
| a-C:O/a-C:H        | a-C:O  | 8/4,2 ( $\text{O}_2$ )    | a-C:H   | 20/10,6 ( $\text{CH}_4$ )  |
| a-C:N/a-C:O        | a-C:N  | 50/26,4 ( $\text{N}_2$ )  | a-C:O   | 8/4,2 ( $\text{O}_2$ )     |
| a-C:O/a-C:N        | a-C:O  | 8/4,2 ( $\text{O}_2$ )    | a-C:N   | 50/26,4 ( $\text{N}_2$ )   |

Tab. 2-5: Zusammenfassung der verschiedenen Reaktivgasflüsse zur Herstellung der Doppellagen. Die Schichtabscheidung erfolgte mit  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$  und  $U_{\text{Hf,S}} = 0 \text{ V}$ . Trägergas war Ar.

## 2.2 Ermittlung der Ätz- und Aufwachsrate

Die Schichtdicke  $d_s$  wurde mit einem Kontaktprofilometer vom Typ P-10 der Fa. KLA-Tencor ermittelt. Zur Bestimmung von  $d_s$  bzw. der Aufwachsrate  $r_{\text{dep}}$  wurde zunächst die Ätzrate  $r_{\text{ätz}}$  des Siliziums bei den gewählten Ätzparametern ermittelt. Hierzu wurde ein Stück des Siliziumwafers mit einem Streifen Polyimidfolie (Kapton®-Band; temperaturdauerbeständig bis  $T \leq 200^\circ\text{C}$ , kurzzeitig auch bis  $260^\circ\text{C}$ ) abgeklebt (Abb. 2-3 a) und im reinen Argonplasma für  $t_{\text{ätz}} = 15 \text{ min}$  mit einer H. f. Substratvorspannung von  $U_{\text{Hf,S}} = -1100 \text{ V}$  ( $P_{\text{Hf,S}} = 500 \text{ W}$ ) geätzt (Abb. 2-3 b) und anschließend, nach Abziehen des Klebestreifens, die entstandene Stufenhöhe  $h_{\text{ätz}}$  mit einer Tastnadel (Spitzenradius  $5 \mu\text{m}$ ) durch Abrastern gemessen. Diese Höhe musste im Folgenden immer zu der gemessenen Schichthöhe  $h_s$  addiert werden.

Zur Messung der Schichtdicke wurde ebenfalls zunächst ein Stück des Wafers mit Polyimidfolie abgeklebt. Die Probe wurde im Rezipienten geätzt und anschließend beschichtet, wobei die Folie die ganze Zeit auf dem Wafer blieb. Nach der Beschichtung wurde die Folie

vom Wafer abgelöst und man erhielt einen Graben, dessen Tiefe der Schichthöhe ab der ungeätzten Substratoberfläche  $h_s$  entsprach.

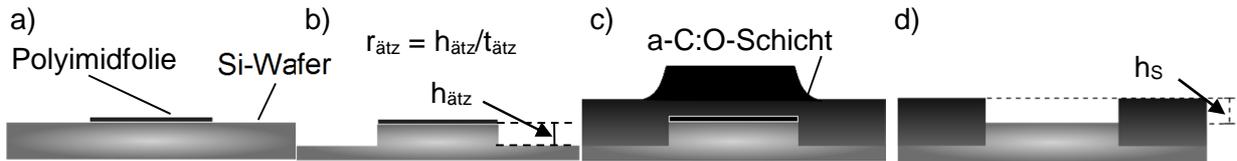


Abb. 2-3: Bestimmung der Ätzrate der Si-Substrate und der Schichthöhe einer amorphen Kohlenstoffschicht: a) nach dem Abkleben des Si-Wafers, b) nach dem Ätzen, c) nach dem Beschichten, d) Messen der Schichthöhe  $h_s$  nach dem Entfernen der Polyimidfolie.

Um die Schichtdicke  $d_s$  zu erhalten, musste zu der in Vorversuchen ermittelten Ätztiefe die gemessene Schichthöhe  $h_s$  addiert werden:

$$d_s = h_s + h_{\text{ätz}} = h_s + r_{\text{ätz}} \cdot t_{\text{ätz}} \quad (2-1)$$

Die Aufwachsrate berechnet sich durch:

$$r_{\text{dep}} = \frac{d_s}{t_{\text{dep}}} \quad (2-2)$$

wobei  $r_{\text{dep}}$  die Aufwachsrate und  $t_{\text{dep}}$  die Beschichtungsdauer bezeichnen.

### 2.3 Oberflächenstrukturierung durch Photolithographie

Die amorphen Kohlenstoffschichten wurden nach der Beschichtung photolithographisch strukturiert, um dadurch das Benetzungsverhalten zu modifizieren. Hierfür wurden in einem CAD-Programm Masken gezeichnet, die von der Fa. PHOTRONICS MZD GmbH hergestellt werden. Es wurde je eine Hellfeld- und eine Dunkelfeldmaske erzeugt, um Pfeiler bzw. quadratische Vertiefungen als Strukturen auf den beschichteten Wafern zu realisieren.

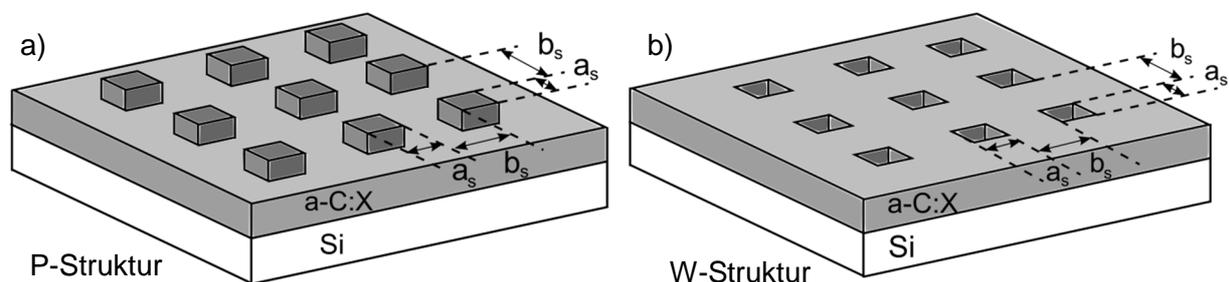


Abb. 2-4: Schematische Darstellung der mit Hellfeld- und Dunkelfeldmaske realisierten Oberflächenstrukturen, die mit a) P für Pfeilerstruktur und b) W für Vertiefungsstruktur bezeichnet wurden.

Die mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Wafer wurden zunächst mit einem Haftvermittler (Microposit® Primer) beschichtet und danach mit Positiv-Photolack der Firma „micro resist

technology GmbH“ (ma-P 1225 und ma-P 1215) belackt. Anschließend wurden die belackten Wafer unter der Maske mit UV-Licht ( $\lambda = 350 - 450 \text{ nm}$ ) für 5 s belichtet. Die Entwicklung fand in dem Entwicklerbad ma-D 331 der Firma „micro resist technology GmbH“ statt. Abschließend wurden die Strukturen mittels reaktiven Ionenätzens (RIE) mit Sauerstoffradikalen und -ionen in die amorphen Kohlenstoffschichten geätzt, wobei die Reste des Photolacks komplett entfernt (verascht) wurden. Bei der sogenannten Veraschung wird der Photolack komplett durch das Reaktivgas Sauerstoff unter der Bildung von  $\text{CO}_2$  und Wasser weggeätzt. Die Strukturtiefe wurde über die Dicke der Photolackschicht gesteuert, da Lack und amorphe Kohlenstoffschicht simultan geätzt wurden, aber unterschiedliche Ätzraten besaßen. Diese mussten entsprechend im Vorfeld gemessen werden. Mit Hilfe einer Hell- und einer Dunkel-feldmaske konnten Pfeiler- und Vertiefungsstrukturen hergestellt werden (Abb. 2-4). Die Pfeilerkantenlänge und der Pfeilerabstand (bzw. Vertiefungskantenlänge und Vertiefungsabstand) wurden durch verschiedene Strukturen auf den Masken variiert, so dass vier verschiedene Typen der jeweiligen Struktur (Pfeiler oder Vertiefungen) realisiert wurden (Tab. 2-6). Das Flächenverhältnis zwischen den erhöht und tiefer liegenden Oberflächenanteilen der verschiedenen Strukturen ( $A_{ht}$ ) gibt im Falle der P-Strukturen das Verhältnis der Pfeileroberfläche ( $a_s^2$ ) zu der horizontalen Fläche zwischen den Pfeilern ( $2a_s b_s + b_s^2$ ) an. Im Falle der W-Strukturen drückt das Flächenverhältnis  $A_{ht}$  das Verhältnis der erhöhten horizontalen Fläche zwischen den Vertiefungen ( $2a_s b_s + b_s^2$ ) zu der Fläche am Boden der Vertiefung ( $a_s^2$ ) aus.

| Bezeichnung der strukturieren Oberfläche | Kantenlänge $a_s$ in $\mu\text{m}$ | Abstand $b_s$ in $\mu\text{m}$ | Flächenverhältnis hoch/tief P-Struktur | Flächenverhältnis hoch/tief W-Struktur |
|--|------------------------------------|--------------------------------|--|--|
| P-I und W-I                              | 75                                 | 25                             | 9/7                                    | 7/9                                    |
| P-II und W-II                            | 15                                 | 5                              | 9/7                                    | 7/9                                    |
| P-III und W-III                          | 25                                 | 75                             | 1/15                                   | 15                                     |
| P-IV und W-IV                            | 5                                  | 15                             | 1/15                                   | 15                                     |

Tab. 2-6: Sollgrößen der in Abb. 2-4 vorgestellten Oberflächenstrukturen und das Flächenverhältnis hoch/tief. Die Strukturen P-I, W-I, P-III und W-III sind dreimal so groß dimensioniert wie die kleineren Strukturen P-II, W-II, P-IV und W-IV.

Das Flächenverhältnis hoch/tief  $A_{ht}$  wurde für P-I und P-II wie folgt berechnet:

$$A_{ht} = \frac{a_s^2}{2a_s b_s + b_s^2} = \frac{9b_s^2}{7b_s^2} = \frac{9}{7} \quad (2-3)$$

wobei  $a_s = 3b_s$ . Für W-I und W-II gilt entsprechend der Kehrwert 7/9.

Der Flächenanteil hoch/tief für P-III und P-IV errechnet sich aus:

$$A_{ht} = \frac{a_s^2}{2a_s b_s + b_s^2} = \frac{a_s^2}{15a_s^2} = \frac{1}{15} \quad (2-4)$$

wobei  $b_s = 3a_s$ . Für W-III und W-IV ergibt sich entsprechend der Kehrwert 15.

## 2.4 Untersuchung des Schichtaufbaus

Die einzelnen Methoden zur Untersuchung des Schichtaufbaus ermöglichten keine vollständige Charakterisierung der Schichten. Ein komplementärer Einsatz verschiedener Methoden, wie Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Raman-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Auger-Elektronen-Spektroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, ermöglichte jedoch eine detaillierte Analyse der chemischen Zusammensetzung und der vorhandenen Bindungsarten.

### 2.4.1 Röntgendiffraktometrie

Bei kristallinen Materialproben wird zum Erhalt von Informationen über die Kristallstruktur, kristalline Defekte und Orientierung im mikroskopischen Bereich die Röntgendiffraktometrie (XRD) verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Untersuchung mit XRD zum Nachweis der Amorphizität der Kohlenstoffschichten durchgeführt. Für einen röntgenamorphen Festkörper ergeben sich keine scharfen Röntgenreflexe, da keine kristalline Ordnung vorliegt und es somit zu keiner konstruktiven Interferenz der gebeugten Strahlung kommt.

Bei der Röntgendiffraktometrie sollte die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung in der Größenordnung der zu charakterisierenden Gitterabmessungen liegen, da die Beugung der Röntgenstrahlung gemäß der Bragg-Gleichung (2-5)

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (2-5)$$

erfolgt, in der der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  über die Beugungsordnung  $n$  und den Bragg-Winkel  $\theta$  miteinander verknüpft werden [227].

Die XRD-Diffraktogramme wurden an einem Röntgendiffraktometer vom Typ C3000 der Firma Seifert durchgeführt, das eine Kupferkathode als  $K\alpha$ -Röntgenquelle nutzte. Der  $K\alpha$ -Strahl bestand aus der Überlagerung der  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Dublette, wobei  $\lambda_{Cu}(K_{\alpha 1}) = 0,15406$  nm und  $\lambda_{Cu}(K_{\alpha 2}) = 0,15444$  nm [229]. Zur Aufzeichnung der Röntgendiffraktogramme wurde der monochromatische  $K_{\alpha 1}$ -Übergang mit  $\lambda_{Cu}(K_{\alpha 1}) = 0,15406$  nm verwendet. Der Winkelbereich  $\theta$  von  $10^\circ$  bis  $45^\circ$  wurde mit einer Schrittgröße von  $0,025^\circ$  und einer Messdauer von 5 s pro Schritt abgefahren. Der Messbereich wurde gewählt, weil hier – falls vorhanden – die relevanten Beugungsspitzen für Kohlenstoff zu erwarten waren: der starke (111)-Reflex von Diamant bei  $\theta = 22^\circ$  und der starke (002)-Reflex von Graphit bei  $\theta = 13,25^\circ$ .

### 2.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächenbeschaffenheit der a-C-Schichten und ihrer Bruchflächen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht. In einem REM wird zunächst ein Elektronenstrahl erzeugt. Hierfür verwendet man eine in der Regel aus Wolfram bestehende Haarnadelkathode, die im glühenden Zustand Elektronen erzeugt, welche durch einen sogenannten Wehnelt-Zylinder gebündelt und in Richtung Anode auf sehr hohe Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Da allerdings die Anwesenheit reaktiver Gase (Luftsauerstoff) zu Wechselwirkungen mit dem aufgeheizten Elektronenemitter führen und der Wolframfaden infolgedessen durchbrennen würde, wird im Elektronenmikroskop ein Vakuum benötigt. Nun

muss der Elektronenstrahl noch gelenkt und gebündelt werden. Dies erfolgt mit Hilfe inhomogener magnetischer Felder (Linsen). Der Elektronenstrahl wird durch eine Kondensorlinse gebündelt und durch eine Objektivlinse als sehr kleiner Punkt auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Oberfläche wird durch Ablenkspulen Punkt für Punkt und Zeile für Zeile vom gebündelten Elektronenstrahl abgetastet ("abgerastert"). Wenn der Elektronenstrahl auf die Probe trifft, treten eine Reihe komplexer Wechselwirkungen auf, die zum Austritt von Sekundärelektronen aus der Probe führen. Diese Sekundärelektronen werden von einem Detektor gesammelt. Die Anzahl der detektierten Elektronen bestimmt dann die Intensität der Lichtpunkte auf dem Bildschirm (Abb. 2-5).

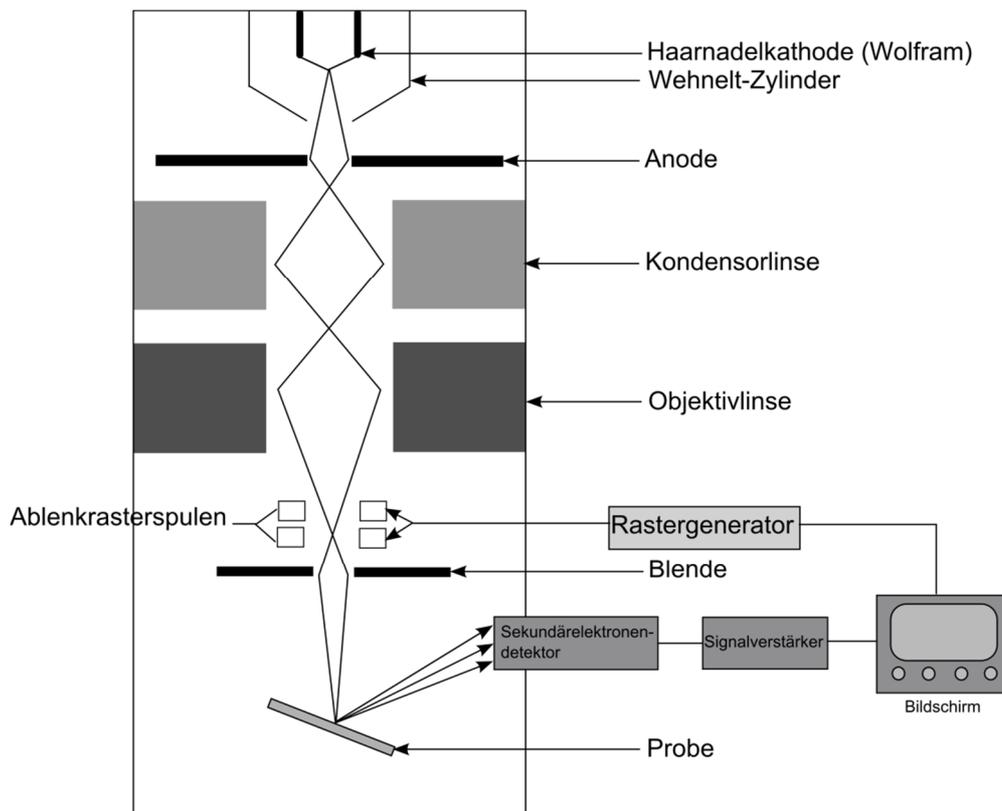


Abb. 2-5: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops (nach [426]).

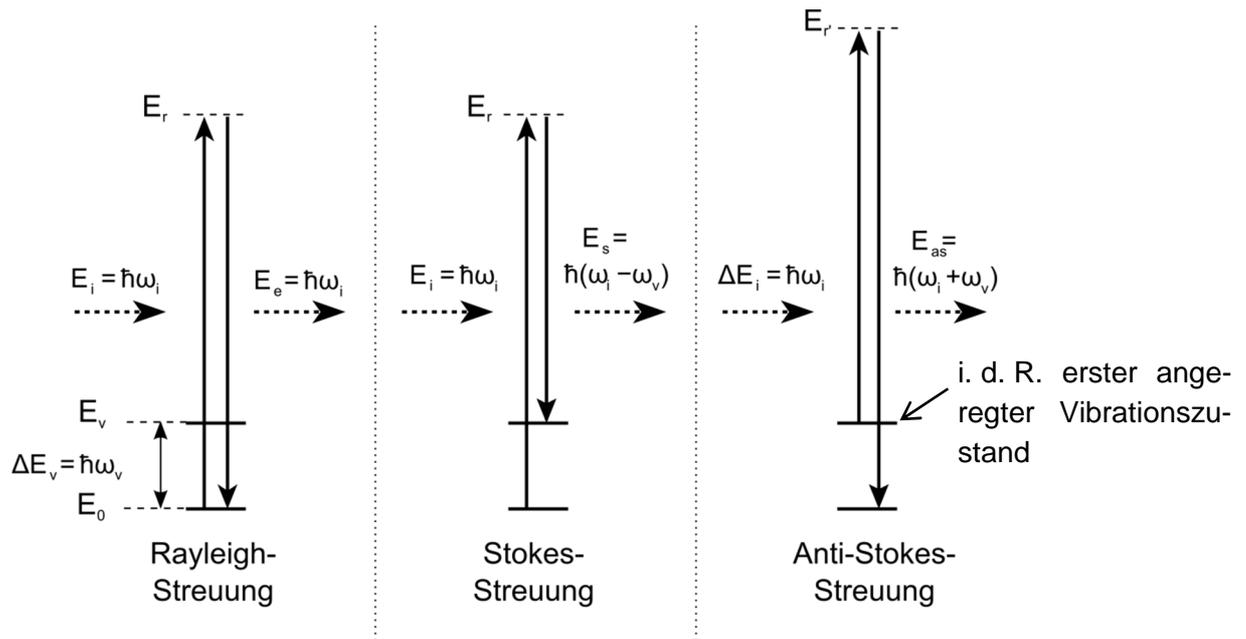
Die zum Teil elektrisch isolierenden Schichten (insbesondere a-C:H kann elektrisch isolierend sein) wurden vor der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung mit einer wenige Nanometer dicken Goldschicht bedampft (Zerstäubung eines Goldtargets bei  $p = 10^{-3}$  bar, Ar-Atmosphäre), um Aufladungseffekte zu verhindern. Die Untersuchungen wurden an einem Raster-Elektronenmikroskop vom Typ LEO 1530 durchgeführt.

### 2.4.3 Raman-Spektroskopie

Um die unterschiedlichen Bindungsarten der Kohlenstoffatome in den verschiedenen amorphen Kohlenstoffschichttypen zu untersuchen, wurde die Raman-Spektroskopie herangezogen.

Die Raman-Spektroskopie basiert auf der inelastischen Streuung eines einfallenden Photons an einem Molekül oder Gitterbaustein. Im Gegensatz zur elastischen Streuung, bei der die

Energie des Photons unverändert bleibt (Rayleigh-Streuung), wird beim Raman-Effekt entweder Energie aus den Molekül- oder Kristallgitterschwingungen aufgenommen (anti-Stokesche Linie,  $\omega_{as} > \omega_i$ ) oder an diese abgegeben (Stokesche Linie,  $\omega_s < \omega_i$ ) [189]. Da der Anti-Stokes-Streuprozess von einem bereits thermisch angeregten Zustand erfolgt, der bei Raumtemperatur gemäß der Boltzmann-Verteilung weniger stark besetzt ist als der tiefer gelegene Schwingungsgrundzustand, ist die Intensität der Anti-Stokes-Streuungsstrahlung im Normalfall geringer. Eine schematische Darstellung der Energiezustände der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung ist in *Abb. 2-6* gegeben. Für Strukturuntersuchungen wurde in der vorliegenden Arbeit nur die Stokes-Strahlung spektroskopisch erfasst.



*Abb. 2-6: Energiezustände bei der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung.  $E_0$ : Energie des Schwingungsgrundzustands,  $E_v$ : Energie des elektronisch- bzw. schwingungsangeregten Zustands,  $E_r$ : Energie des einfallenden Photons, Frequenz der Stokes-Streuung:  $\omega_s = \omega_i - \omega_v$ , Frequenz der Anti-Stokes-Streuung:  $\omega_{as} = \omega_i + \omega_v$ ,  $E_r$  und  $E_r'$ : virtuelle Energieniveaus; in Anlehnung an [35].*

Mit einer Anregungswellenlänge im sichtbaren Bereich (z. B.  $\lambda = 514,5$  nm, was einer Energie von 2,42 eV entspricht) ist es möglich, zwischen ring- oder kettenförmig (aromatisch bzw. olefinisch) angeordneten Strukturen  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome zu unterscheiden und die Ordnung bzw. die Unordnung in einem amorphen Kohlenstoffnetzwerk zu charakterisieren. Hierfür kann man charakteristische spektrale Parameter eines Raman-Spektrums von Kohlenstoff heranziehen. Für amorphen Kohlenstoff beobachtet man in einem solchen Spektrum zwischen  $1900\text{ cm}^{-1}$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  zwei unterschiedlich hohe und breite Banden, die G-Bande bei etwa  $1560\text{ cm}^{-1}$  und die D-Bande bei etwa  $1380\text{ cm}^{-1}$  (*Abb. 2-7*).

Die D-Bande wird einer Schwingungsbewegung der Kohlenstoffatome in einem Kohlenstoff-6er-Ring zugeordnet, die einer  $A_{1g}$ -Symmetrie entspricht [223]. Diese Schwingungssymmetrie zeigt sich in einer Art „Atmungsbewegung“ des Kohlenstoffrings (*Abb. 2-7*). Aromatische Ringe bestehen aus konjugierten Doppelbindungen und/oder freien Elektronenpaaren oder unbesetzten p-Orbitalen und genügen der Hückel-Regel. Mit der Hückel-Regel [190] lässt

sich bestimmen, ob es sich bei einer chemischen Verbindung um ein aromatisches Molekül handelt. Sie kann aus der umfassenderen Hückel-Näherung abgeleitet werden. Ein zyklisch durchkonjugiertes Molekül ist mit  $[4n+2]$   $\pi$ -Elektronen (einer ungeraden Zahl von Elektronenpaaren; Bsp:  $n=1$ ,  $[4\cdot 1+2=6]$ , also drei Elektronenpaare) besonders stabil und wird als Aromat bezeichnet. Bei  $[4n]$   $\pi$ -Elektronen (einer geraden Zahl von Elektronenpaaren; Bsp:  $n=2$ ,  $[4\cdot 2=8]$ , also vier Elektronenpaare) ist es instabil und wird als Antiaromat bezeichnet. Für  $n$  sind dabei positive, ganze Zahlen, einschließlich der Null einsetzbar ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Ohne die Existenz von einzelnen aromatischen Kohlenstoffringen im amorphen Kohlenstoffnetzwerk entsteht im Raman-Spektrum von Kohlenstoff keine D-Bande. Daher ist im Raman-Spektrum von einkristallinem Graphit nur eine scharfe G-Mode bei etwa  $1582 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

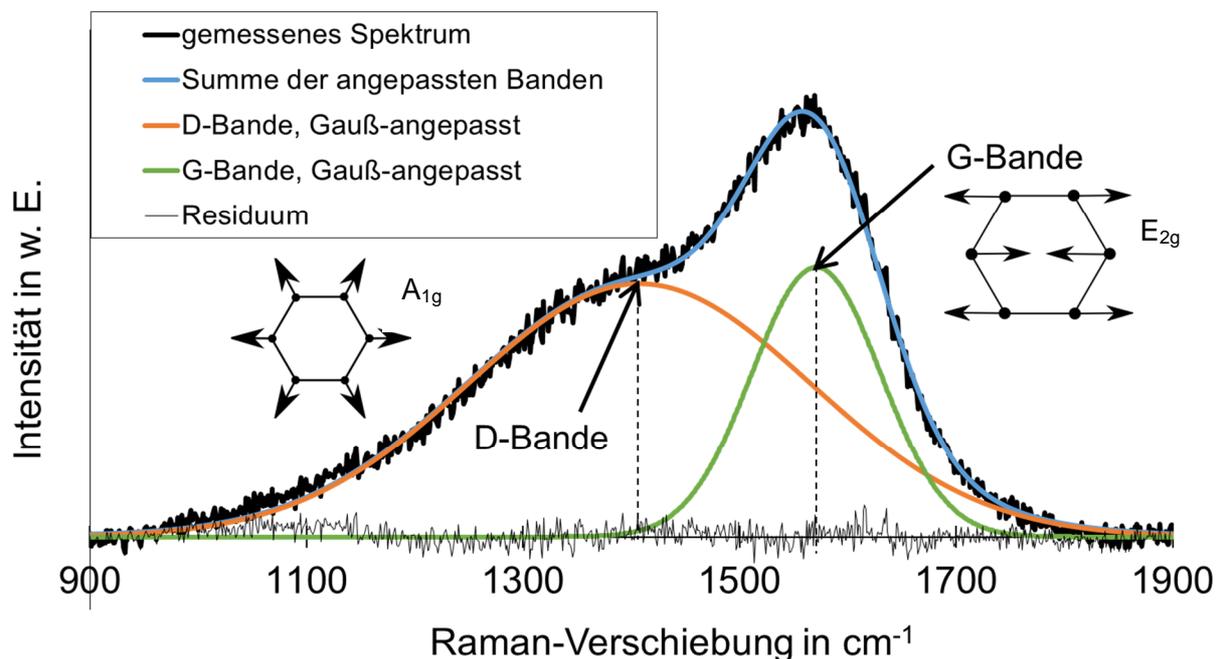


Abb. 2-7: Exemplarisches Raman-Spektrum (Anregungswellenlänge  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) gemessen an einer a-C:O-Schicht ( $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ ). Die Gauß-Anpassungen der G- und D-Bande sind in unterschiedlichem Grau gekennzeichnet und die mit ihnen assoziierten Schwingungsmoden nach [223] schematisch dargestellt.

Die G-Bande kommt durch Streckerschwingungen aller  $\text{sp}^2$ -hybridisierten, in Ketten (olefinisch) oder Ringen gebundenen Kohlenstoffatome zustande (Abb. 2-7) und entspricht einer  $E_{2g}$ -Schwingungssymmetrie [223],[230]. Die Anregungsenergie von  $2,42 \text{ eV}$  liegt in einem Bereich starker optischer Absorption von  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen an  $\text{sp}^2$ -gebundenen Kohlenstoffatomen, so dass die Vibrationsmoden dieser Bindungen stark resonant erhöht werden. Der  $\text{sp}^3$ -Anteil der Kohlenstoffatome kann selbst bei einem Wert von mehr als  $80 \text{ at\%}$  nicht im sichtbaren Spektralbereich detektiert werden, da hier der Wirkungsquerschnitt für die Anregung der  $\pi$ -Bindungen um ein 50 bis 250-faches größer ist als für die der  $\sigma$ -Bindungen [199],[200]. Um über die  $\text{sp}^3$ -hybridisierten amorphen Kohlenstoffatome eine Aussage treffen zu können, müssen Spektren im ultravioletten Spektralbereich ( $\lambda \leq 360 \text{ nm}$ ; entspricht  $E_a \geq 3,44 \text{ eV}$ ) aufgenommen werden, da hier der Wirkungsquerschnitt der Anregung der  $\pi$ -Bindungen gegenüber dem der  $\sigma$ -Bindungen sinkt. Im Raman-Spektrum von Diamant ist allerdings eine scharfe Mode bei  $1332 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Dies ist nur möglich, da keine

sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome vorliegen, die das Signal der  $\sigma$ -Bindungen, das bei sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen ausschließlich vorkommt, mit ihrem deutlich erhöhten Wirkungsquerschnitt der  $\pi$ -Bindungen überdecken. Bei NCD werden noch eine Reihe weiterer scharfer Moden neben der bei 1332 cm<sup>-1</sup>, basierend auf verschiedenen Berechnungsmodellen, postuliert und gemessen [427].

Mit Hilfe der Multi-Wellenlängen-Analyse [231] wurde die G-Banden-Dispersion bestimmt, die zur Untersuchung der Unordnung im amorphen Kohlenstoffnetzwerk herangezogen werden kann. Als G-Banden-Dispersion wird die Änderung der G-Banden-Position in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge bezeichnet; ihre Einheit ist cm<sup>-1</sup>/nm:

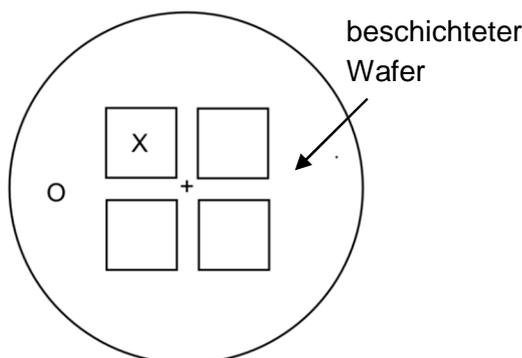
$$\frac{\text{G-Banden-Position}(\lambda_1) - \text{G-Banden-Position}(\lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_2} \left[ \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{nm}} \right] \quad (2-6)$$

wobei  $\lambda_1$  bzw.  $\lambda_2$  jeweils eine unterschiedliche Anregungswellenlänge bezeichnet.

Für einen idealen Graphiteinkristall ist die G-Banden-Dispersion Null, da hier keinerlei Unordnung im Gitteraufbau existiert.

a)

- X auf dem Pfeiler oder in der Vertiefung
- + im Zwischenbereich zwischen Pfeilern oder Vertiefungen
- O außerhalb des strukturierten Bereichs



b)

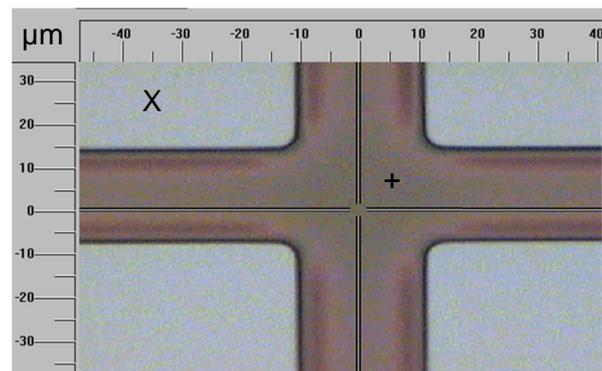


Abb. 2-8: a) Schematische Darstellung der Messpunkte für die Raman-Spektroskopie auf den beschichteten und strukturierten Wafern sowie b) Bildausschnitt bei der Raman-Messung im Zwischenbereich der Pfeiler.

Auf den strukturierten Wafern wurden in drei verschiedenen Bereichen Raman-Spektren aufgenommen: auf einem Pfeiler P (X) oder in einer Vertiefung W (X), in dem Bereich zwischen den Pfeilern oder Vertiefungen (+) und außerhalb des strukturierten Bereichs (O) (Abb. 2-8).

Die Untersuchungen fanden an einem Gerät vom Typ Renishaw 1000 statt, das mit einem Argonionen-Laser ( $\lambda_1 = 514,5$  nm; entspr.  $E_a = 2,42$  eV) und einem Helium-/Cadmiumionen-Laser ( $\lambda_2 = 325$  nm; entspr.  $E_a = 3,82$  eV) ausgestattet war. Die Messungen wurden mit den zwei zur Verfügung stehenden Wellenlängen durchgeführt, so dass eine Multi-Wellenlängen-Analyse der Schichten möglich war. Die Auswertung erfolgte mit der Software Grams/32 AI, indem zunächst ein linearer Hintergrund abgezogen wurde und anschließend Gauß-Kurven an die Banden angepasst wurden. Die Kurven wurden anschließend hinsichtlich ihrer Position, Halbwertsbreite und Intensität (Bandenhöhe, insbesondere zur besseren Vergleichbarkeit der Dispersion mit der Literatur, vgl. [246]) untersucht und die Ergebnisse interpretiert.

## 2.4.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Um Informationen über die Zusammensetzung der Schichtoberfläche zu erhalten, wird die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) verwendet. Das physikalische Prinzip der Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt (Abb. 2-9).

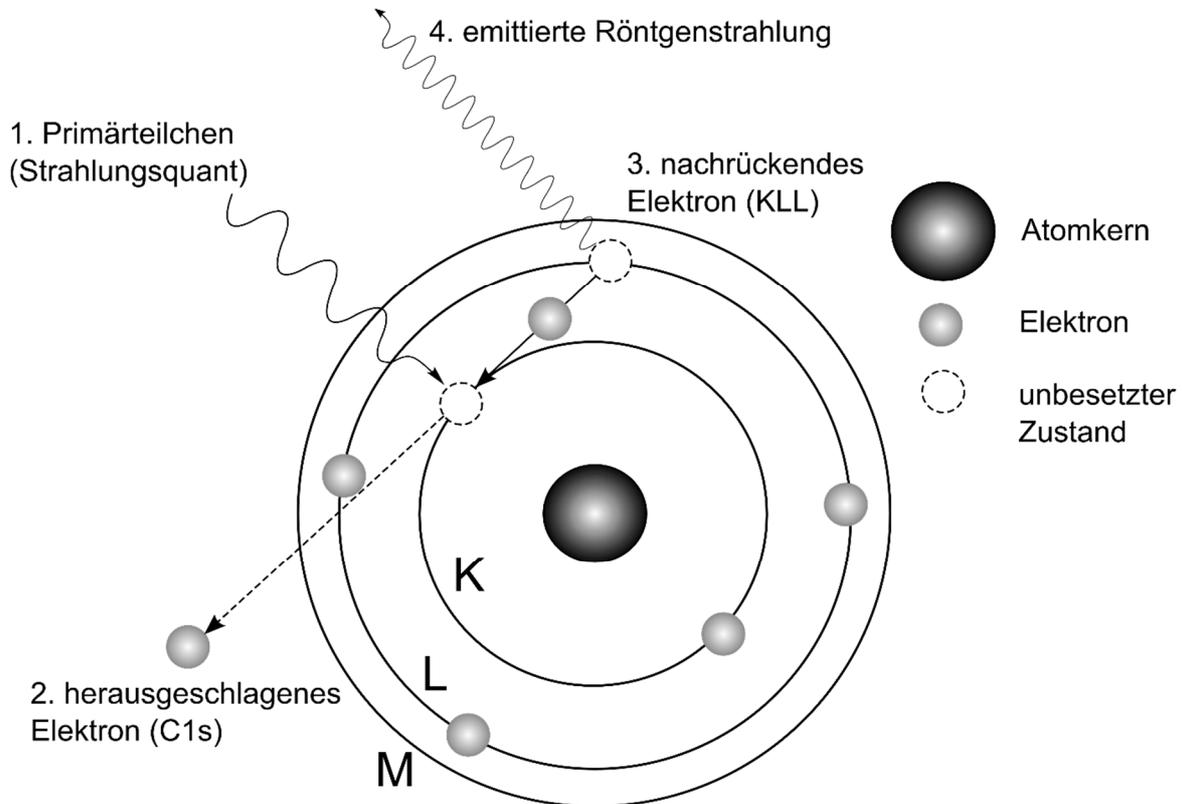


Abb. 2-9: Schematische Darstellung des Photoelektrischen Effekts an einem Kohlenstoffatom, dargestellt mit den Elektronenschalen K, L und M. Gezeigt ist die Abfolge der Vorgänge, die zur Emission eines C1s- und eines KLL-Elektrons führen (nach [227]).

Durch Bestrahlung einer Oberfläche mit elektromagnetischen Wellen, deren Energie  $\hbar\omega$  größer als die Austrittsarbeit  $\phi$  aus der Probe, also der Differenz aus Vakuumenergie  $E_{\text{vac}}$  und Fermienergie  $E_F$  (bei  $E_F$  ist per Definition die Bindungsenergie  $E_B = 0$ ) ist, werden Elektronen aus besetzten Anfangszuständen  $\phi_i$  in unbesetzte, ungebundene Endzustände  $\phi_f$  der Probe angeregt ( $E_B = E_f - E_i$ , analoge Bezeichnung). Die kinetische Energie der Photoelektronen ist gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B - \phi_s \quad (2-7)$$

wobei  $E_B$  die Bindungsenergie des Orbitals, aus dem das Elektron stammt, und  $\phi_s$  eine spektrometerspezifische Arbeitsfunktion ist [193]. Die Arbeitsfunktion  $\phi_s$  des Spektrometers berücksichtigt Messunterschiede, die sich durch verschiedene Gerätetypen ergeben. Die Informationstiefe bei XPS wird durch die „Ausdringtiefe“ der Photoelektronen aus der Schicht bestimmt. Nur aus oberflächennahen Atomen der Probe können Photoelektronen emittiert und im Photoelektronenspektrometer energiedispersiv detektiert werden. Elektronen, die tiefer als etwa 2 nm im Probenmaterial ihr Atom verlassen, werden auf ihrem Weg zur Pro-

benoberfläche von anderen Atomen wieder eingefangen. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper (bestehend aus einem Element) wird mit der folgenden Gleichung beschrieben [428]:

$$\lambda_m[nm] = \frac{538[nm \cdot eV^2]}{E_{kin}^2} + 0,41 \left[ nm^{\frac{1}{2}} \cdot eV^{-\frac{1}{2}} \right] \cdot \sqrt{d_m \cdot E_{kin}} \quad (2-8)$$

Der Faktor  $d_m$  in der Wurzel repräsentiert die Dicke einer Monolage des entsprechenden Festkörpers in nm (= Atomdurchmesser des entsprechenden Elements),  $\lambda_m$  wird ebenfalls in nm angegeben. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper und damit der geringen „Ausdringtiefe“ ist XPS eine besonders oberflächensensitive Analysemethode. Die Bindungsenergie  $E_B$ , und damit auch die Austrittsarbeit eines Elektrons aus einem bestimmten Orbital, ist eine charakteristische, material- bzw. oberflächenspezifische Größe, die sich mittels des äußeren Photoeffekts bestimmen lässt. In einer Näherung nach Koopmans [429] wird angenommen, dass sich die Lage der Energieniveaus eines Atoms oder Moleküls bei seiner Ionisierung nicht ändert. Dadurch ist die Ionisationsenergie  $E_{ion}$  für das höchste besetzte Orbital gleich der Bindungsenergie. Bei genauer Betrachtung dieser Energie bei Rumpfniveauelektronen kann so auf die Atomsorte geschlossen werden und man erhält aus der quantitativen Analyse die chemische Zusammensetzung der Probe und bis zu einem gewissen Grad auch die chemischen Bindungsverhältnisse im untersuchten Festkörper. In Tab. 2-7 sind die für diese Arbeit verwendeten XPS-Messparameter zusammengefasst. Der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Oberflächenparallele betrug bei allen Messungen 90°. Hoch aufgelöste Messungen wurden zur detaillierten Analyse der Hybridisierungszustände der C-Atome an der Schichtoberfläche und im Schichtinnern erstellt. Die etwas niedriger aufgelösten Abtragsprofile wurden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung im Verlauf der oberen 10 nm der Schicht aufgezeichnet.

| Art der Messung         | hoch aufgelöste Messung des C1s- und O1s-Signals | Abtragsprofil    |
|-------------------------|--|------------------|
| Strahlungsquelle        | Al (K $\alpha$ )                                 | Al (K $\alpha$ ) |
| Strahlungsenergie in eV | 1486,6   | 1486,6           |
| Wellenlänge in nm       | 0,83386  | 0,83386          |
| Durchgangsenergie in eV | 11,75  | 58,70            |
| Schrittgröße in eV      | 0,05   | 0,25             |

Tab. 2-7: Messeinstellungen bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung der  $sp^3$ -Hybridisierung (hoch auflösende Messung) und des Abtragsprofils.

Für die Abtragsprofile erfolgte das Zerstäuben der Schicht mit Argonionen bei 500 eV, wobei 10-mal für 6 s und danach 6-mal für 30 s an einer  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  großen Fläche Material abgetragen und nach jedem Abtragungsschritt ein Spektrum aufgezeichnet wurde. Für die Signalanalyse wurde zunächst ein Shirley-Hintergrund angepasst [232]. Er berücksichtigt insbesondere die Erhöhung des Streuuntergrunds durch die inelastischen Streuelektronen, die aus dem Photoelektronenpeak selbst erzeugt werden. Die Intensität des Shirley-Hintergrunds für eine vorgegebene Bindungsenergie ist proportional zur gesamten Fläche des jeweiligen Peaks unterhalb dieser Bindungsenergie, d. h. der Shirley-Hintergrund wächst in Proportion mit der Gesamtzahl an detektierten Photoelektronen unterhalb der momentanen Position der Bindungsenergie [233]. Im Anschluss wurde eine gemischte Gauß-Lorenz-

Anpassung (20 % Lorenz, 80 % Gauß) mehrerer Kurven vorgenommen: Erhielte man eine rein durch die atomaren Energieniveaus bestimmte Signalverteilung, könnte mit einer 100 % Lorenz-Anpassung gearbeitet werden. In amorphem Kohlenstoff kommt es aufgrund der nicht vorhandenen Fernordnung und der dadurch statistisch verteilten Hybridisierungszustände der C-Atome zu einem hohen Gauß-Anteil in der Energieverteilung.

| Signaltyp | Bindungsenergie [eV]                             | Gewichtungsfaktor |
|-----------|--|-------------------|
| C1s       | 284,5 (in Graphit) [193], 285,2 (Diamant) [194]  | 0,296             |
| O1s       | 531,0 (in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [193] | 0,711             |

Tab. 2-8: Charakteristische mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie betrachtete Signaltypen und Gewichtungsfaktoren [193],[194]. Der Gewichtungsfaktor ist ein geräteabhängiger Faktor und bezeichnet die relative Signalintensität des jeweiligen Signaltyps im Vergleich zum F1s-Peak.

Die Menge der enthaltenen Elemente in at% wurde durch Vergleich der jeweiligen gesamten Banden-Intensitäten ermittelt, indem die dem Signaltyp entsprechenden Gewichtungsfaktoren berücksichtigt wurden (Tab. 2-8). Auf ähnliche Weise wurde der sp<sup>3</sup>-Gehalt ermittelt, indem eine der angepassten C1s-Banden auf sp<sup>3</sup>-gebundenen Kohlenstoff zurückgeführt wurde, z. B. durch den Vergleich mit Ergebnissen der NMR [430]. Diese liegt etwa 0,7 bis 0,9 eV höher als die Bande von Graphit [195],[430]. Aus dem Intensitätsverhältnis der sp<sup>3</sup>-zugeordneten Banden und der sp<sup>2</sup>-zugeordneten Banden lässt sich der Gesamtanteil an sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen ermitteln.

Ein Beispiel für ein in dieser Arbeit gemessenes Spektrum eines C1s-Signals und den zugehörigen angepassten Banden ist in Abb. 2-10 gegeben, wobei die Anpassungskurven der durch unterschiedliche atomare Bindungen hervorgerufenen Signale und der Shirley-Hintergrund gekennzeichnet sind.

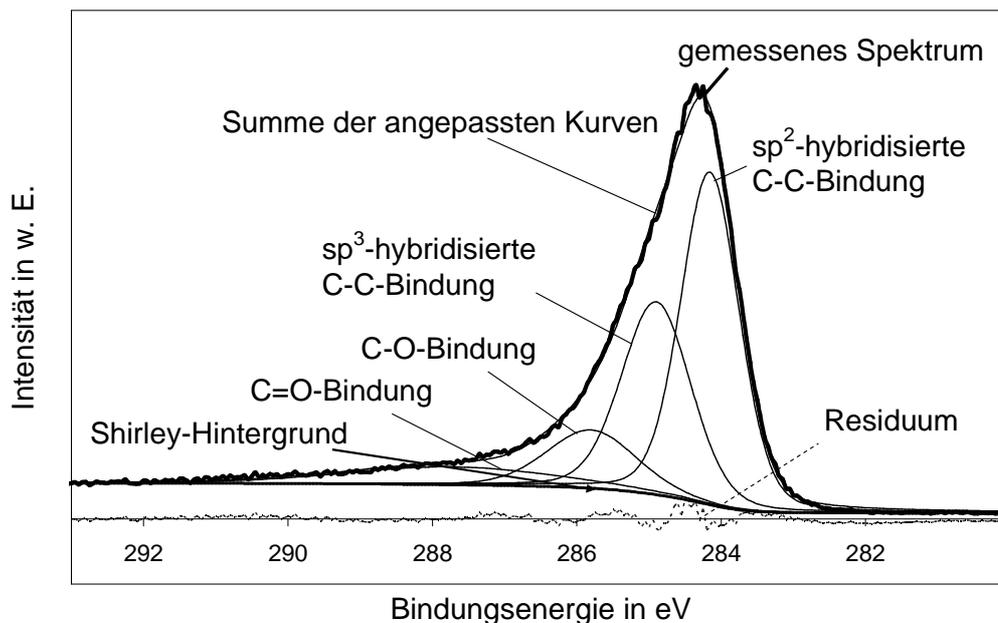
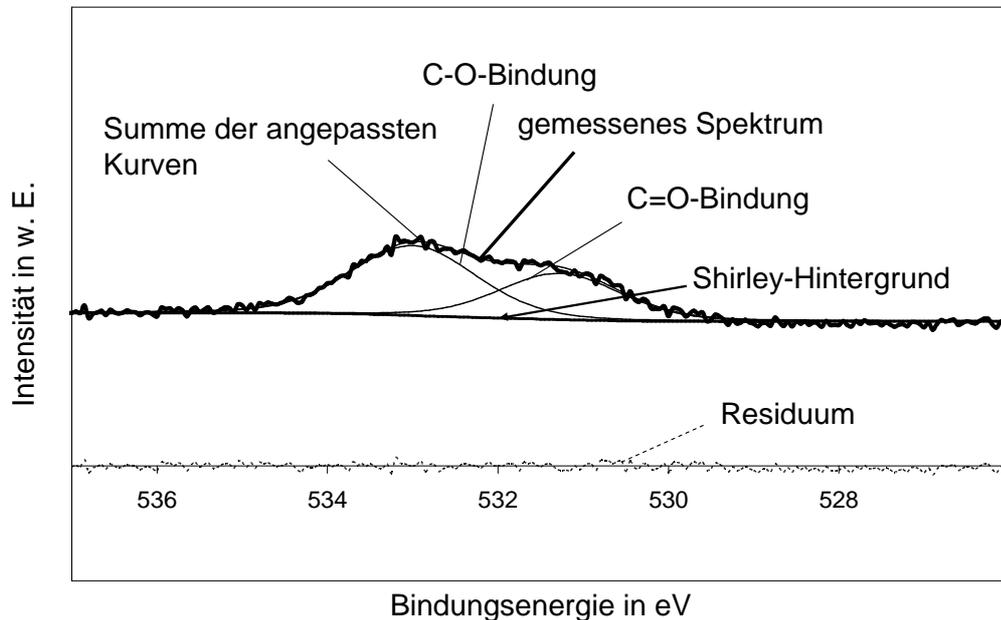


Abb. 2-10: Exemplarisches C1s-Spektrum des Innern einer a-C:O-Schicht ( $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{O_2} = 6$  vol%,  $U_{Hi,S} = 0$  V), in dem die verschiedenen Anpassungskurven gekennzeichnet sind.

Zur Berechnung des Shirley-Hintergrunds wird iterativ ein Algorithmus angewandt, der die Fläche unter dem gemessenen Intensitätsprofil in Richtung der niedrigeren Bindungsenergien berücksichtigt. In *Abb. 2-11* ist ein Beispiel für ein in dieser Arbeit gemessenes O1s-Spektrum einer a-C:O-Schicht gezeigt.



*Abb. 2-11: Exemplarisches O1s-Spektrum des Innern einer a-C:O-Schicht ( $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{O_2} = 6$  vol%,  $U_{Hi,S} = 0$  V), in dem die verschiedenen Anpassungskurven gekennzeichnet sind.*

Die Anpassungskurven, die Summe der Anpassung, der Shirley-Hintergrund und das Residuum sind in *Abb. 2-11* gekennzeichnet. Das Residuum stellt den Anteil des Spektrums dar, der nicht durch Abzug der Anpassungskurven und des Shirley-Hintergrunds eliminiert werden konnte. Die Messungen wurden an einem XPS-Spektrometer vom Typ Quantum 2000 der Firma Physical Electronics Inc. (PHI) am Ångström-Labor in Uppsala, Schweden, durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software XPSPeak41 (Peak-Analyse) und Multipak (Abtragsprofile).

#### 2.4.5 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Ähnlich der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie lässt sich mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie ebenfalls die oberflächennahe Schichtzusammensetzung analysieren. Der zugrunde liegende physikalische Effekt, der Auger-Meitner-Effekt, ist ein strahlungsloser Übergang eines Elektrons innerhalb der Elektronenhülle, der alternativ zur Röntgenemission bei Auffüllung eines Lochs in einer stärker gebundenen Elektronenschale auftritt. Durch ein Primärteilchen (*Elektron*; 1. in *Abb. 2-12*) wird ein Elektron aus einer der inneren Schalen der Elektronenhülle herausgeschlagen (2. in *Abb. 2-12*). Beim Auffüllen des unbesetzten Zustands mit einem Elektron aus einer höheren Schale (3. in *Abb. 2-12*) wird Energie frei, die wiederum einem anderen Elektron aus einer höheren Schale zum Entweichen zur Verfügung steht.

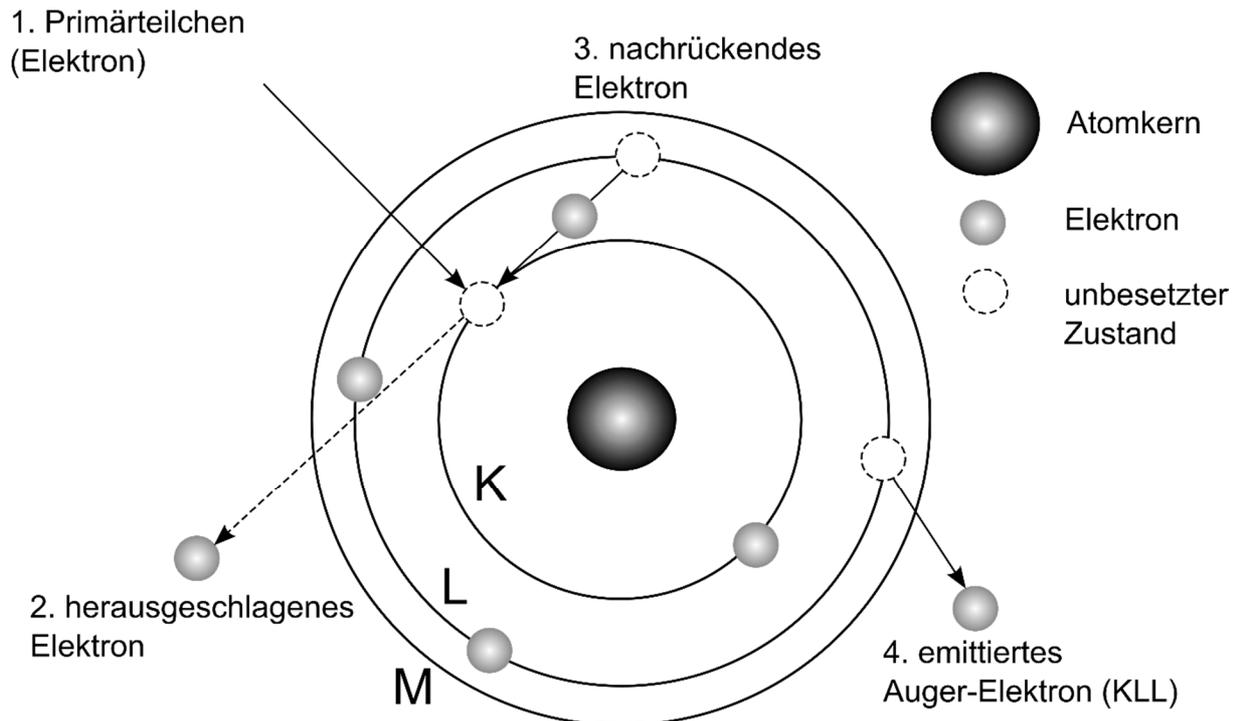


Abb. 2-12: Schematische Darstellung des Auger-Meitner-Effekts an einem Kohlenstoffatom, dargestellt mit den Elektronenschalen K, L und M. Gezeigt ist die Abfolge der Vorgänge, die zur Emission eines KLL-Elektrons führen (nach [227]).

Die Auger-Elektronen, die mit dem Kohlenstoff KLL-Signal korrespondieren, haben Energien von etwa 280 eV, was einer mittleren freien Weglänge im Festkörper von  $\leq 1$  nm entspricht, so dass wirklich nur Auger-Elektronen aus den oberen Nanometern der Schicht emittiert werden. Die Bezeichnung KLL beschreibt die Reihenfolge der verschiedenen energetischen Übergänge innerhalb des C-Atoms: zunächst wird ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen, ein Elektron aus der L-Schale rückt nach, wobei Energie frei gesetzt wird. Diese Energie reicht aus, um ein weiteres Elektron aus der L-Schale in den ungebundenen Zustand zu befördern. Die kinetische Energie des emittierten Auger-Elektrons ist unabhängig von der Energie des Primärteilchens und ergibt sich für ein KLL-Elektron zu:

$$E_{\text{KLL}} = E_{\text{K}} - (E_{\text{L}} + E_{\text{L}}) + \phi_{\text{s}} \quad (2-9)$$

wobei  $E_{\text{KLL}}$  die Energie des durch einen KLL-Auger-Prozess emittierten Elektrons,  $E_{\text{K}}$  bzw.  $E_{\text{L}}$  die Bindungsenergie des Elektrons auf dem jeweiligen Niveau und  $\phi_{\text{s}}$  die spezifische Austrittsarbeit des Analysators bezeichnet.

Die Messungen wurden an einem Auger-Elektronen-Spektroskop vom Typ PHI 680 Field Emission Scanning Auger Nanoprobe der Firma Physical Electronics durchgeführt. Zur Anregung diente ein Elektronenstrahl mit einer Primärelektronenenergie von 10 keV. Zur Ermittlung der Tiefenprofile wurden mit 250 eV beschleunigte Argonionen verwendet, wobei nach jeweils 20 s Abtragsdauer eine Messung gemacht wurde. Die Abtragsdauer insgesamt betrug 10 min (insgesamt 34 Messpunkte). Die Analyse der Spektren zur Bestimmung des atomaren Gehalts der verschiedenen Elemente an der Schicht wurde mit den Programmen Multipak und XMA bestimmt.

### 2.4.6 Elektronenstrahlmikroanalyse

Eine weitere Methode zur zerstörungsfreien Analyse der chemischen Zusammensetzung eines Werkstoffs in einer oberflächennahen Zone ist die Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA). Die Energie, die zur Emission des Auger-Elektrons führen kann (4. in Abb. 2-12), kann stattdessen auch zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung führen, die mit Hilfe von EPMA ermittelt werden kann.

Energereiche Primärelektronen regen eine Probe unter anderem zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung an. Dieser Prozess steht in Konkurrenz zur Emission eines Auger-Elektrons, das ebenfalls ein Produkt der Anregung sein kann. Die emittierte Röntgenstrahlung liefert Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe, wobei die Informationstiefe deutlich größer ist als bei AES und XPS. Die laterale Auflösung liegt dabei im Bereich von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $2\ \mu\text{m}$ , die Informationstiefe ist vom Probenmaterial und von der Beschleunigungsspannung abhängig und liegt normalerweise im Bereich weniger  $\mu\text{m}$ . Man erhält Information aus einem birnenförmigen Ausschnitt der Probe, der sowohl Schichtoberfläche als auch Schichtinneres einschließt. In Abb. 2-13 ist dieser Informationsbereich („Anregungsbirne“) im Querschnitt dargestellt.

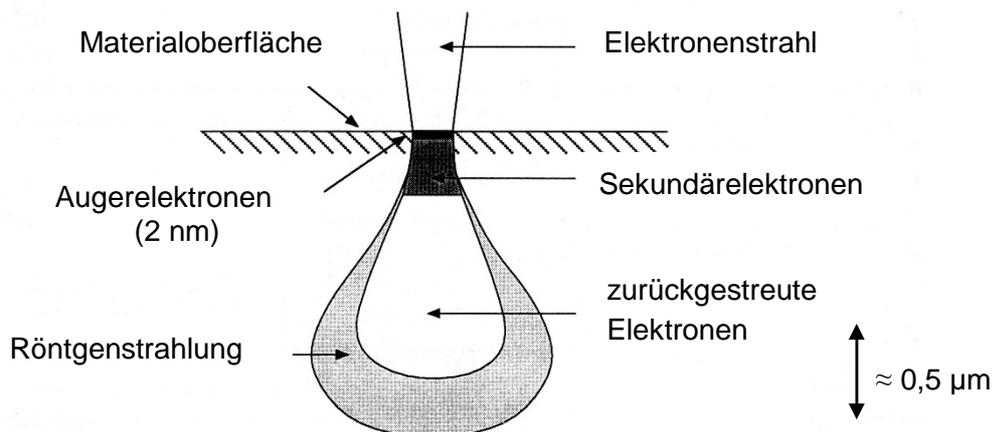


Abb. 2-13: Schematische Darstellung des Informationsbereichs bei EPMA und AES im Querschnitt in Anlehnung an [196].

Für die Untersuchungen wurde ein Spektrometer vom Typ Cameca Camebax Microbeam mit einer Primärelektronenenergie von 6 kV verwendet. Da der größte Teil der gestreuten Röntgenstrahlung aus dem Schichtvolumen und nicht von dem kleinen Oberflächenanteil stammte (birnenförmiges Informationsvolumen, vgl. Abb. 2-13), war eine Reinigung der Schichten im Vorfeld der EPMA-Untersuchungen nicht nötig.

### 2.4.7 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Um ergänzende Informationen zur Bindungscharakteristik zu erhalten, wurde die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) angewendet [197]. Mit dieser Methode lassen sich die Schwingungsmoden einzelner Moleküle detektieren. Existieren diese Molekülbindungen innerhalb eines Festkörpers, werden sie mit einer leichten energetischen Erhöhung ebenfalls detektiert. Hier sorgen IR-aktive Phononen und Vibrationsmoden

für Absorption bzw. Reflexion. Mit Hilfe eines Fourier-Transformations-Spektrometers ist es nicht mehr nötig, das bestrahlende Licht in seine spektralen Komponenten zu dispergieren. Vielmehr wird die gesamte Lichtenergie gleichzeitig gemessen und erst nach dem Experiment mathematisch in ihre spektralen Komponenten zerlegt.

In Molekülen werden je nach Bindungsart durch Infrarotstrahlung Dehnungs- oder Rotations-schwingungen einer bestimmten Frequenz angeregt. Die Lage und die Intensität der IR-Moden hängen von der Symmetrie der Bindung im Netzwerk ab, so dass es zu einer Verbreiterung und einer Verschiebung dieser Frequenzen um  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  in amorphen Materialien kommt. Im kristallinen Festkörper können alle Einheitszellen, die ein Dipolmoment besitzen oder in denen ein solches induziert werden kann, Photonen im Infrarotbereich absorbieren, wenn deren Energie der Anregungsenergie für Schwingungs- bzw. Rotationszustände entspricht. In einem amorphen Festkörper gilt Ähnliches für Nahordnungsbereiche, die ebenfalls ein (induziertes) Dipolmoment besitzen müssen. Graphit ist z. B. sowohl IR- ( $A_{2u}$ - und  $E_{1u}$ -Schwingungsmode) als auch Raman-aktiv (u. a.  $A_{1g}$ - und  $E_{2g}$ -Schwingungsmode) [38]. Für Diamant existieren ebenfalls sowohl IR-aktive Schwingungsmoden [454] – allerdings erst ab Schwingungsmoden zweiter Ordnung bzw. sobald verunreinigende Elemente im Diamant enthalten sind [38] – als auch Raman-aktive Schwingungsmoden ( $A_{1g}$ -,  $E_g$ -,  $F_{2g}$ -Schwingungsmoden) [455].

Die Infrarotmessungen wurden an einem FT-IR-Spektrometer vom Typ Spectrum GX FT-IR-System der Firma Perkin-Elmer ausgeführt. Als Strahlungsquelle diente hierbei ein Nernst-Stift, der Wellenlängen im mittleren Infrarotbereich aussandte ( $\lambda = 3000 - 5000 \text{ nm}$ ). Für Anwendungen in der Infrarotspektroskopie werden Nernststifte gerne eingesetzt, da sie wegen einer hohen Betriebstemperatur von 1900 K im mittleren IR-Bereich eine sehr günstige spektrale Energieverteilung aufweisen. Die Nernstlampe wird nicht im Vakuum oder Schutzgas betrieben, sondern kann und muss an Luft betrieben werden, da die elektrische Leitfähigkeit nicht auf Elektronen wie bei Metallen, sondern auf Ionenleitung von zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ionen beruht. Der Strahldurchmesser betrug etwa 1 mm. Die Spektren wurden im Transmissionsmodus zwischen den Wellenzahlen  $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, da sich in diesem Bereich die meisten charakteristischen Absorptionsbanden für Kohlenstoffverbindungen befinden (Tab. 2-9).

| Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ | Konfiguration / Schwingungstyp | Hybridisierung des C-Atoms | Zugehörige funktionelle Gruppe |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| $\sim 1400-1300$               | -C-O-H / $\nu_s$               | $sp^2$                     | Carboxygruppe                  |
| $\sim 1700$                    | C=O / $\nu_s$                  | $sp^2$                     | Carbonylgruppe                 |
| $\sim 2100$                    | C=C=O / $\nu_s$                | $sp^1$                     | Keten                          |
| $\sim 2143$                    | C=O / $\nu_s$                  | $sp^1$                     | Keten                          |
| $\sim 2335$                    | CO <sub>2</sub> / $\nu_{as}$   | $sp^1$                     | gasförmiges CO <sub>2</sub>    |
| $\sim 3300$                    | -O-H / $\nu_s$                 | an $sp^2$ C-Atom           | Carboxygruppe                  |

Tab. 2-9: Zuordnung der verschiedenen Absorptionsbanden im FT-IR-Spektrum zu den verschiedenen Schwingungs- und Bindungsarten von sauerstoffhaltigen Verbindungen [198]-[201].

Die symmetrische ( $\nu_s$ ) und antisymmetrische ( $\nu_{as}$ ) Streckschwingung eines linearen Moleküls sind in Abb. 2-14 dargestellt.

Um zu verhindern, dass dem Siliziumsubstrat zuzuordnende Absorptionsbanden im Spektrum auftraten, wurde zuvor ein unbeschichteter, ungeätzter gleichartiger Siliziumwafer gemessen und dieses Spektrum von dem des beschichteten Siliziumsubstrats abgezogen. Zusätzlich wurde der Umgebungshintergrund der Laborluft ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ) bei der Kalibrierungsmessung mit der Si-Probe abgezogen.

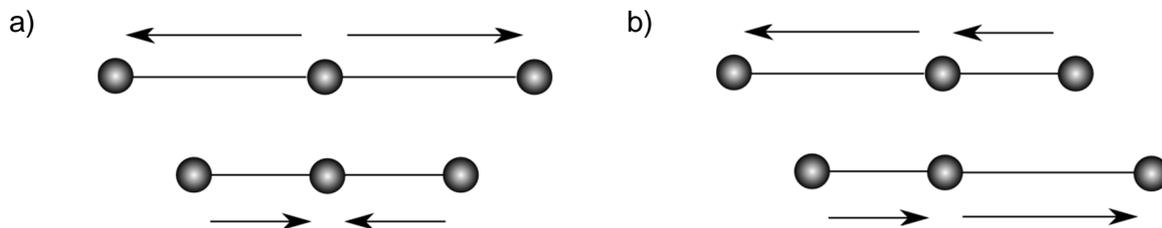


Abb. 2-14: Schematische Darstellung der a) symmetrischen ( $\nu_s$ ) und b) asymmetrischen ( $\nu_{as}$ ) Valenzschwingung eines linearen Moleküls in Anlehnung an [198].

Durch das einseitige Ätzen des Wafers vor der Beschichtung kommt es in den Transmissionspektren der beschichteten Siliziumsubstrate häufig zu einer Überkompensation der SiO- und SiO<sub>2</sub>-Peaks bei  $1108\text{ cm}^{-1}$  und  $615\text{ cm}^{-1}$ , da zur Korrektur die Transmissionswerte von dem zur Kalibrierung verwendeten, beidseitig mit natürlichem Oxid überzogenen Siliziumwafer dazu addiert wurden. Der beschichtete Wafer besaß aber nur noch auf einer Seite eine Oxidschicht, da vor der Beschichtung die Oxidschicht auf der zu beschichtenden Si-Oberfläche entfernt wurde. Da die IR-Messungen nicht im Vakuum durchgeführt wurden, hätte auch die Messung eines zuvor einseitig geätzten, unbeschichteten Si-Wafers keine Verbesserung gebracht, da sich die natürliche Oxidschicht bei Luftkontakt sofort ausbildet. Die Messkammer wurde mit Stickstoff gespült. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software Spectrum IR.

## 2.5 Bestimmung ausgewählter mechanischer und physikalischer Schichteigenschaften

### 2.5.1 Härte und reduzierter Elastizitätsmodul

Zur Bestimmung von Härte und reduziertem Elastizitätsmodul wurden Nanoindentierungsversuche mit einer Berkovich-Diamantspitze als Prüfkörper durchgeführt. Es wurden in einem konstanten, kraftgesteuerten Prozess neun Einzelmessungen an unterschiedlichen Stellen auf jeder Schicht gemacht (Abstand  $20\ \mu\text{m}$ ), wobei bei jeder Messung die Kraft in 50 Einzelschritten von  $0,02\text{ mN}$  auf die Maximallast ( $= F_{\text{max}}$ ) von  $5\text{ mN}$  erhöht wurde. Die Gesamteindringtiefe überstieg dabei nie  $20\%$  der Schichtdicke, was im Bereich von  $100$  bis  $300\text{ nm}$  lag. Die Schichtrauheit war gegenüber der Eindringtiefe zu vernachlässigen. Die Haltezeit des Indenters bei  $F_{\text{max}}$  betrug  $10$  Sekunden. Der Entlastungsvorgang fand in  $30$  Einzelschritten statt. Dabei ging die elastische Verformung zurück, die plastische Verformung der Probenoberfläche blieb. Die Berkovich-Pyramide besitzt den gleichen Geometriefaktor wie die Vickers-Pyramide:  $\epsilon \cong 0,75$  [203],[456] und die gleiche Kontaktflächenfunktion  $A_c(h) = 24,5\ h^2$  ([456], Verweis auf DIN EN ISO 14577) wie die Vickers-Pyramide (Abb. 2-15).

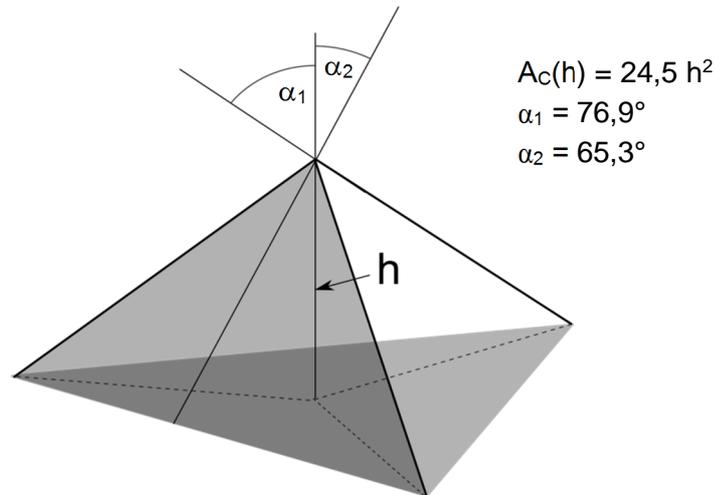


Abb. 2-15: Geometrische Parameter einer perfekten Berkovich-Spitze in Anlehnung an [204].

Das Ergebnis eines Nanoindentierungsexperiments ist eine Kräfteindringkurve. Die wichtigsten Kenngrößen, die sich aus dieser Kurve ableiten lassen, sind: die maximale Kraft  $F_{max}$ , die maximale und die verbleibende Eindringtiefe  $h_{max}$  und  $h_f$  sowie die Kontaktsteifigkeit  $S_K$ , welche sich als Ableitung der Kraft nach der Eindringtiefe im Entlastungsast ergibt (siehe Gleichungen (2-13) und (2-14)). Dabei wird ein Potenzansatz zur Beschreibung des Kraftverlaufs genutzt ( $F \sim h_{el}^m$ ) [202]. Eine schematische Kraft-Eindringkurve ist in Abb. 2-16 dargestellt.

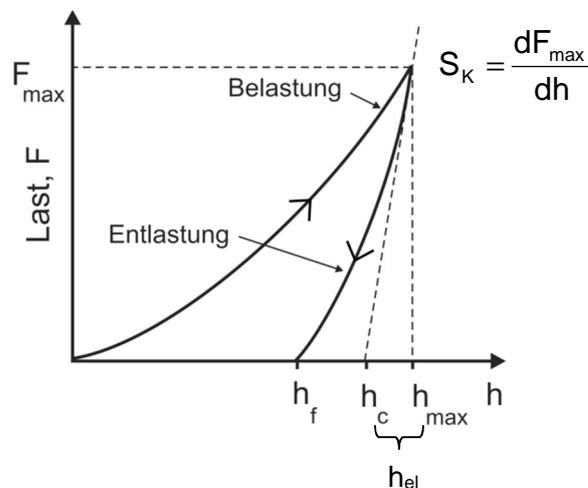


Abb. 2-16: Schematische Darstellung einer Kräfteindringkurve in Anlehnung an [202].

Ein wichtiger Schritt in der Analyse der Kräfteindringkurve ist die Bestimmung der projizierten Kontaktfläche zwischen Probe und Indenter (Gleichung (2-10)). Dazu muss aus der maximalen Eindringtiefe  $h_{max}$  die Kontakttiefe  $h_c$  berechnet werden:

$$h_c = h_{max} - h_{el} = h_{max} - \varepsilon \frac{F}{S_K} \tag{2-10}$$

Die elastische Rückfederung  $h_{el}=F/S$  wird dabei noch mit einem Geometriefaktor  $\varepsilon$  multipliziert. Mit der Kenntnis der Spitzenformfunktion  $A_c(h)$  kann die Kontaktfläche  $A_{hc}$  ( $= f(h_c)$ ) in Abhängigkeit von der Eindringtiefe berechnet werden.

Die Härte  $H$  (Gleichung (2-11)) wird als mittlerer Kontaktdruck  $p_m$  unter Last, also dem Quotienten von maximaler Kraft und Kontaktfläche definiert [204]:

$$H = p_m = \frac{F_{max}}{A_{hc}} \quad (2-11)$$

Die Kontaktsteifigkeit der Entlastung  $S$  wird berechnet, indem die Entlastungskurve der Beziehung

$$F = A_{hc}(h_{max} - h_f)^m \quad (2-12)$$

angepasst wird. Durch die Ableitung der Gleichung (2-12) kann die Kontaktsteifigkeit berechnet werden:

$$S_K = \frac{dF}{dh}(h_{max}) = mA_{hc}(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (2-13)$$

Die Kontaktsteifigkeit eines Festkörpers in der Materialwissenschaft entspricht der allgemeinen Federkonstanten des Festkörpers bei äußerer mechanischer Belastung z. B. durch Aufbringen eines Gewichts. D. h. der Festkörper gibt dem Hook'schen Gesetz folgend der Belastung durch Verformung um eine bestimmte Höhe nach.

Der reduzierte E-Modul  $E^*$  wird aus der Sneddon-Gleichung (2-14) berechnet, die für alle rotationssymmetrischen Indenter den Zusammenhang zwischen Kontaktsteifigkeit und Elastizität beschreibt:

$$S_K = \frac{\partial F}{\partial h} = 2\beta \cdot E^* \cdot \left(\frac{A_{hc}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-14)$$

also

$$E^* = \frac{S_K}{2\beta} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{A_{hc}}}$$

$S$  ist die Kontaktsteifigkeit der a-C-Schicht,  $\beta$  ein geometrieabhängiger Korrekturfaktor ( $\beta = 1,034$  für den Berkovich-Indenter),  $E^*$  bezeichnet den reduzierten Elastizitäts-Modul der a-C-Schicht, welcher die elastische Verformung der Indenterspitze während des Eindringvorgangs berücksichtigt (der Index  $i$  kennzeichnet die zum Indenter gehörigen Kennwerte). Der reduzierte Elastizitätsmodul  $E^*$  hängt mit dem Elastizitätsmodul  $E$  wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2-15)$$

Für Diamant beträgt der E-Modul  $E_i = 1141$  GPa, die Querkontraktionszahl  $\nu_i = 0,07$ . Die aus den Einzelkurven ermittelten Härte- und E-Modulwerte wurden gemittelt und der reduzierte E-Modul  $E^*$  berechnet.

Die Härte und der reduzierte Elastizitätsmodul wurden mit einem Nanoindenter vom Typ UMIS 2000 (CSIRO, Australien) bestimmt.

## 2.5.2 Dichte

Die Dichte der amorphen Kohlenstoffschichten wurde mit Hilfe der Röntgenreflektometrie (XRR) ermittelt [234]. Bei der Röntgenreflektometrie wird ein Röntgenstrahl unter einem flachen Einfallswinkel an der Materialoberfläche reflektiert und die Intensität des reflektierten Röntgenstrahls in der gerichteten Reflexion (Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel) gemessen. Grundlage dieses Verfahrens ist ein Brechungsindex des Materials, der geringfügig kleiner als eins ist. Festkörper besitzen genau diese Eigenschaft im Bereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlung, so dass es unterhalb eines kritischen (materialabhängigen) Einfallswinkels zu einer Totalreflexion kommt. Oberhalb dieses kritischen Winkels für die Totalreflexion wird die Röntgenstrahlung an Medien verschiedener Dichte nur teilweise reflektiert. Durch Variation des Einfallswinkels der streifend einfallenden Röntgenstrahlung wird ein Gangunterschied zwischen der an der Probenoberfläche und der an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat reflektierten Strahlung erzeugt (Abb. 2-17).

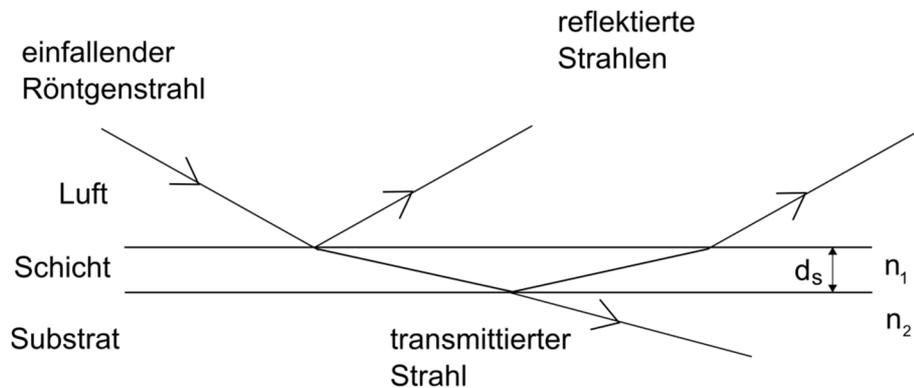


Abb. 2-17: Schematische Darstellung der Reflexion eines Röntgenstrahls unter streifendem Einfall an einer Einzellschicht mit dem Brechungsindex  $n_1$  und der Dicke  $d_s$  auf einem Substrat mit dem Brechungsindex  $n_2$  in Anlehnung an [227]

Da die Oberfläche nicht perfekt glatt ist, tritt Interferenz auf, so dass in Abhängigkeit vom Einfallswinkel die reflektierte Intensität Extrema aufweist und von der durch die Fresnel-Gleichungen vorhergesagten Intensität abweicht. Dadurch lässt sich das Dichteprofil senkrecht zur Oberfläche ermitteln. Als variable Parameter der Simulation stehen die Dicke, die Dichte und die Oberflächenrauheit zur Verfügung. Durch die Wahl der Schichtdicke wird der Abstand der Interferenzen festgelegt, durch die Oberflächenrauheit des darunterliegenden Si-Substrats kann die Amplitude der Interferenz bestimmt werden. Die Schichtdicke bestimmt den kritischen Grenzwinkel der Totalreflexion und legt dadurch den Startpunkt der Interferenzen fest. Zur Dichtemessung waren Proben mit geringer Schichtdicke und sehr geringer Oberflächenrauheit erforderlich.

Die Messungen wurden an einem Gerät vom Typ XRD 3003 PTS-HR der Firma Seifert mit 2 kW einer Cu-K $\alpha$  Röntgenquelle im Messbereich  $0^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$  und einer Schrittweite von  $0,005^\circ$  und einer Messzeit von 30 s pro Schritt durchgeführt.

### 2.5.3 Eigenspannung

Der Eigenspannungszustand einer Schicht ist abhängig vom schichtbildenden Material sowie von den Herstellungsparametern. Er beeinflusst das Haftungs- und Verschleißverhalten der Schichten und ihre Härte. Mechanische Spannungen in dünnen Schichten beeinflussen deren optische, elektrische, magnetische, mechanische und chemische Eigenschaften, insbesondere aber die Haftfestigkeit. Die Eigenspannungen in einer a-C-Schicht können ihre Haftfestigkeit drastisch verringern und sogar so groß sein, dass sie die Ursache für eine Schichtablösung darstellen [235]. Die Schichtablösung tritt ein, wenn die Scherkraft an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht die Adhäsionskraft überschreitet. Es können sowohl Druck- als auch Zugspannungen auftreten, wobei Zugspannungen ein positives und Druckspannungen ein negatives Vorzeichen erhalten. Thermisch induzierte Spannung entsteht, wenn Schicht und Substrat einen unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Während der Schichtabscheidung kommt es durch Aufnahme von kinetischer Energie zu Relaxationsprozessen (lokale ( $\text{nm}^3$ ) und temporäre ( $10^{-12}\text{s}$ ) Beweglichkeitserhöhung der Schichtatome) und damit zur Wärmeentwicklung in der neu entstehenden Schicht, die beim Abkühlen zur Scherspannung zwischen Schicht und Substrat führt. Der Beitrag der intrinsischen Spannung ist in der Regel jedoch deutlich größer als der der thermisch induzierten Eigenspannung. Adsorbierte Atome nehmen beim Abscheiden nicht unmittelbar die Plätze mit der geringsten Energie ein, so dass bei entsprechend hoher Abscheiderate oder einer geringen Platzwechselrate nicht genügend Zeit bleibt, die Konfiguration mit der niedrigsten Energie einzunehmen. Es entstehen Defekte, die zur intrinsischen Spannung führen. Bei den in dieser Arbeit hergestellten a-C-Schichten bildeten sich Druckspannungen, auch kompressive Spannungen genannt, aus, d. h. ein hinreichend dünnes Substrat wie der Si-Wafer wurde dadurch konvex gekrümmt (*Abb. 2-18*). Anhand des Krümmungsradius konnte die Eigenspannung der Schichten berechnet werden. Die Gleichung (2-16) (Stoney-Gleichung) wurde in dieser Arbeit zur Berechnung der Eigenspannungen der amorphen Kohlenstoffschichten verwendet [205]:

$$\sigma_{ES} = \frac{1}{6R} \cdot \frac{E}{(1-\nu)} \cdot \frac{d_{sub}}{d_s} \quad (2-16)$$

wobei  $\sigma_{ES}$  die Eigenspannung der Schicht,  $\frac{E}{1-\nu}$  die Elastizitätskonstante des Substrats,  $\nu$  die Poisson-Zahl des Substrats,  $d_{sub}$  die Substratdicke,  $d_s$  die Schichtdicke und  $R$  der Krümmungsradius ist. Dieser kann folgendermaßen für kleine Biegung gegenüber einer großen Messstrecke angenähert werden:

$$R = \frac{L_m^2}{8D} \quad (2-17)$$

wobei  $L_m \gg D$ .

Hier ist  $L_m$  die Messstrecke und  $D$  der Maximalabstand zwischen der Messspur und der zugehörigen Sehne  $S$  (vgl. *Abb. 2-18*).

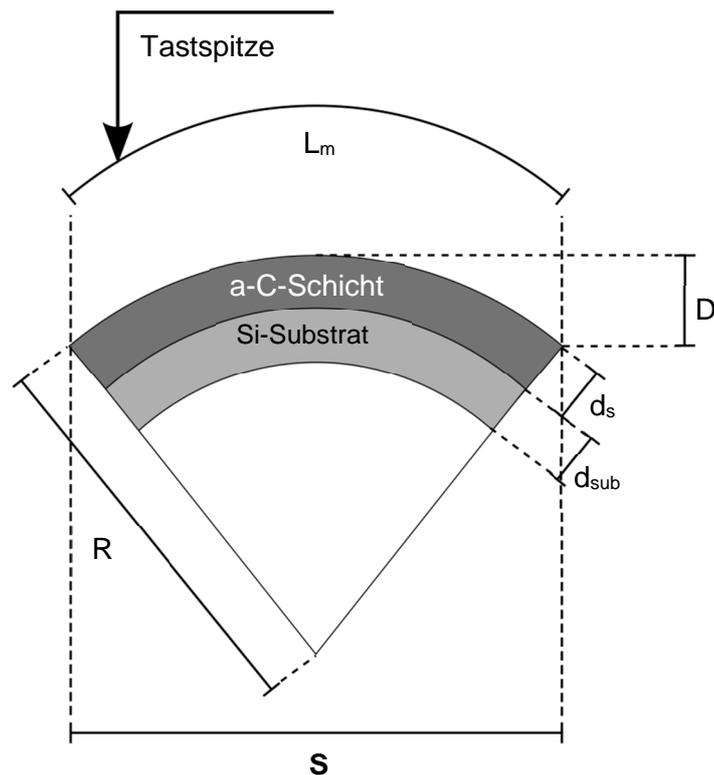


Abb. 2-18: Schema des Messverfahrens zur Bestimmung der Schichteigenspannung. Dargestellt ist ein Schicht-Substrat-Verbund mit kompressiver Eigenspannung (nach [205]).

In dieser Arbeit wurde eine Messstrecke von  $L_m = 10$  mm abgefahren und die Durchbiegung  $D$  bestimmt. Die Messung wurde vor und nach der Beschichtung ausgeführt, um eine von vorneherein bestehende Eigenspannung im Siliziumplättchen aus dem Schichteigenspannungswert zu eliminieren. Ausgehend vom reduzierten Elastizitätsmodul für  $\langle 100 \rangle$ -orientiertes Si  $E/(1-\nu) = 180,5$  GPa wurde die Eigenspannung der Schicht mit Hilfe der Gleichungen (2-16) und (2-17) berechnet. Die Messungen wurden an einem Kontaktprofilometer vom Typ P-10 der Fa. KLA-Tencor durchgeführt.

#### 2.5.4 Schichthaftung auf Silizium

Die Haftfestigkeit der amorphen Kohlenstoffschichten auf den  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  großen Si-Substraten wurde mit Hilfe eines Ritztests ermittelt. Dabei wurde ein Rockwellhärteprüfkörper (Diamantkegel mit Spitzenradius  $200 \mu\text{m}$ ,  $120^\circ$  Öffnungswinkel des Kegels) mit einer Geschwindigkeit von  $5,7 \text{ mm/min}$  über die Probe gefahren. Gleichzeitig erfolgte eine vertikale Bewegung der Spitze, so dass eine lineare Kraftzunahme von  $0$  bis  $30 \text{ N}$  erfolgte. Bei einer Ritzlänge von  $1,6 \text{ mm}$  entsprach dies einer Belastungsrate von  $1,78 \text{ N/s}$ . Eine höhere Maximalkraft konnte aufgrund der Sprödigkeit der dünnen Silizium-Substrate nicht eingestellt werden. Es wurden jeweils drei Einzelmessungen durchgeführt, aus denen der Wert für die kritische Last des Versagens ermittelt wurde. Die kritische Last des Versagens ergibt sich aus der Länge der Ritzspur von ihrem Anfangspunkt bis zum ersten Auftreten von Schichtversagen (Risse, Delamination). Die Ritzspuren wurden  $50 \times$  und  $100 \times$  vergrößert mit einem Lichtmikroskop aufgenommen und das Schichtversagen qualitativ analysiert. Die unter-

schiedlichen Schadensmerkmale wurden wie in [457] beschrieben interpretiert. Duktile Schichtversagen stellt sich demnach wie folgt dar (Abb. 2-19):

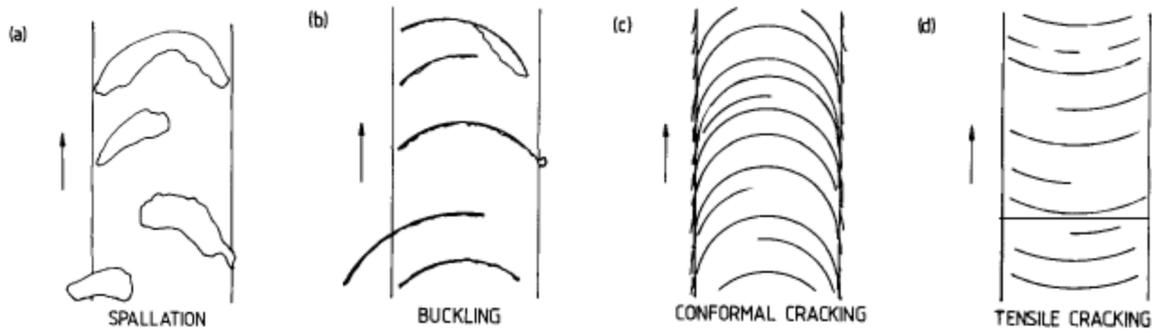


Abb. 2-19: Duktile Versagensarten beim Ritztest: a) Absplittern, b) Ausbeulen, c) gleichförmige Risse, d) Dehnungsrisse (aus [457]).

Das spröde Schichtversagen kann folgendermaßen aussehen (Abb. 2-20):

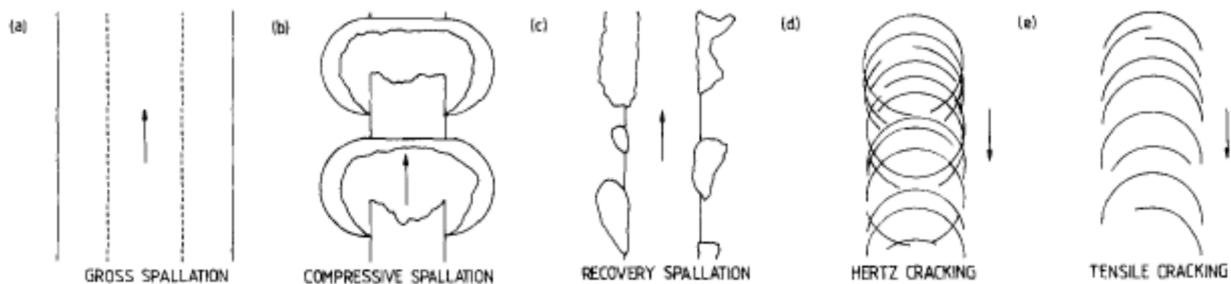


Abb. 2-20: Spröde Versagensarten bei Ritztest: a) grobes Absplittern, b) kompressives Absplittern, c) Entspannungsabsplittern, d) Hertz-Splittern, e) Dehnungsrisse (aus [457]).

Das Hertz-Splittern folgt der Theorie nach Heinrich Hertz, die für zwei Körper unter statischer kompressiver Belastung entwickelt wurde, wobei folgende fundamentale Annahmen gelten: die Materialien müssen homogen sein, die Kontaktspannung tritt auf einer kleinen Fläche im Vergleich zur Größe der beiden Körper auf, der Krümmungsradius des kontaktierenden Körpers ist deutlich größer als der des kontaktierten Körpers und die Oberflächen beider Körper müssen glatt sein [458].

Der Ritztest wurde mit einem Gerät vom Typ Revetest LSRH durchgeführt.

### 2.5.5 Oberflächenrauheit

Die Rauheit einer Oberfläche ist die Gestaltabweichung des Oberflächenprofils von einer hypothetisch atomar flachen, ideal glatten Atomanordnung des Festkörpers an der Grenzfläche Festkörper/Gas oder Festkörper/Flüssigkeit. Man unterscheidet nach DIN 4760 sechs Grade der Gestaltabweichung einer technischen Oberfläche, wobei die Rauheit einer Oberfläche durch die Grade drei bis fünf bestimmt wird.

| Gestaltabweichung | Bezeichnung                                  |
|-------------------|--|
| 1. Ordnung        | Formabweichungen                             |
| 2. Ordnung        | Welligkeit                                   |
| 3. Ordnung        | Rauheit in Form von Rillen                   |
| 4. Ordnung        | Rauheit in Form von Riefen, Schuppen, Kuppen |
| 5. Ordnung        | Rauheit der Gefügestruktur                   |
| 6. Ordnung        | Gitteraufbau des Werkstoffs                  |

Tab. 2-10: Ordnungen der Gestaltabweichungen nach DIN 4760.

Die Oberflächenrauheit wurde auf zwei verschiedene Weisen bestimmt, die jeweils einen anderen Größenbereich der Oberfläche untersuchten. Mit Hilfe der Kontaktprofilometrie ließ sich ein zweidimensionales Oberflächenprofil im Millimetermaßstab erstellen, die Rasterkraftmikroskopie war auf eine dreidimensionale Messfläche im Mikrometermaßstab beschränkt. Auch die vertikale Auflösung der beiden Methoden unterschied sich stark. Das Kontaktprofilometer konnte Profilhöhen bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  abfahren, wohingegen das Rasterkraftmikroskop auf maximal 200 nm Profilhöhe beschränkt war.

#### Kontaktprofilometrie

Die Oberfläche wurde dreimal auf einer Strecke von 4 mm mit einer Geschwindigkeit von 100  $\mu\text{m}/\text{s}$  bei einer Messrate von 200 Hz abgetastet, d. h. alle 0,5  $\mu\text{m}$  wurde ein Messwert aufgenommen. Der Spitzenradius der Tastnadel betrug 5  $\mu\text{m}$ . Der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  wird definiert durch (DIN EN ISO 4287):

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y(x)| dx \quad (2-18)$$

wobei  $l_m$  die Länge der Gesamtmessstrecke und  $y(x)$  den Abstand des Rauheitsprofils von der Profilmittellinie bezeichnet.

Die Zehnpunktehöhe  $R_z$  (Abb. 2-21) wird definiert durch (DIN EN ISO 4287):

$$R_z = \frac{1}{5} \left( \sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}| \right) \quad (2-19)$$

wobei  $y_{pi}$  die Höhe der  $i$ -ten Profilkuppe und  $y_{vi}$  die Tiefe des  $i$ -ten Profiltals bezeichnet. Die maximale Rauhtiefe  $R_t$  (Abb. 2-17) wird als der Abstand zwischen der höchsten Kuppe und dem tiefsten Tal des Gesamtprofils definiert [206].

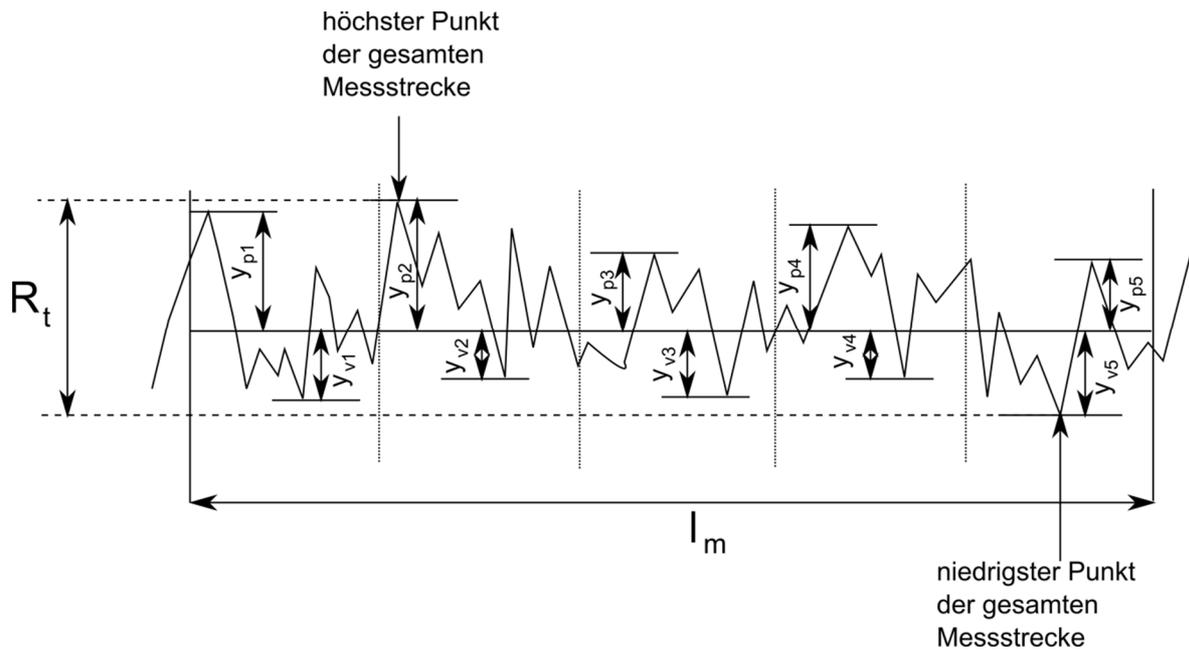


Abb. 2-21: Schematische Darstellung der Ermittlung der Zehnpunktehöhe  $R_z$ , wobei  $y_{p_i}$  die höchste Kuppe im Abschnitt  $i$  und  $y_{v_i}$  das tiefste Tal im Abschnitt  $i$ ,  $i = 1, \dots, 5$ , bezeichnet, und der maximalen Rauhtiefe  $R_t$ ,  $l_m$  bezeichnet die Messstrecke (in Anlehnung an [206]).

Die Durchbiegung des Substrats aufgrund der Schichteigenspannungen wird rechnerisch aus dem Ergebnis eliminiert. Dies ist dadurch möglich, dass das Auswertungsprogramm des KLA Tencor P-10 Gestaltabweichungen der 2. (Welligkeit) und 3. (Rillen) oder 4. (Riefen) Ordnung nach der Messung unabhängig voneinander darstellen kann. Die Oberflächenrauheit auf der makroskopischen Skala wurde mit einem Kontaktprofilometer vom Typ P-10 der Fa. KLA-Tencor ermittelt.

### Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie diente der Untersuchung der Oberflächentopographie auf der Nanometerskala. Es wurden an drei verschiedenen Stellen auf der Probe  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  große Flächen abgerastert. Aus den gewonnenen Bildern wurden verschiedene Rauheitsparameter bestimmt ( $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_t$ ). Außerdem wurden  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  große Flächen abgerastert, aus denen eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche generiert wurde. Es wurde ein Rasterkraftmikroskop vom Typ Dimension 3100 der Firma Digital Instruments (DI) im Tapping Modus verwendet, zur Auswertung wurde die zugehörige DI Software verwendet. Der Cantilever vom Typ NSC 15/AIBS der Firma MikroMash bestand aus einkristallinem, phosphor dotiertem, rückseitig mit Aluminium beschichtetem Silizium, wobei die konisch geformte Spitze einen Spitzenradius von etwa 10 nm aufwies.

## 2.6 Untersuchung der Benetzbarkeit zur Bestimmung der Oberflächenenergie

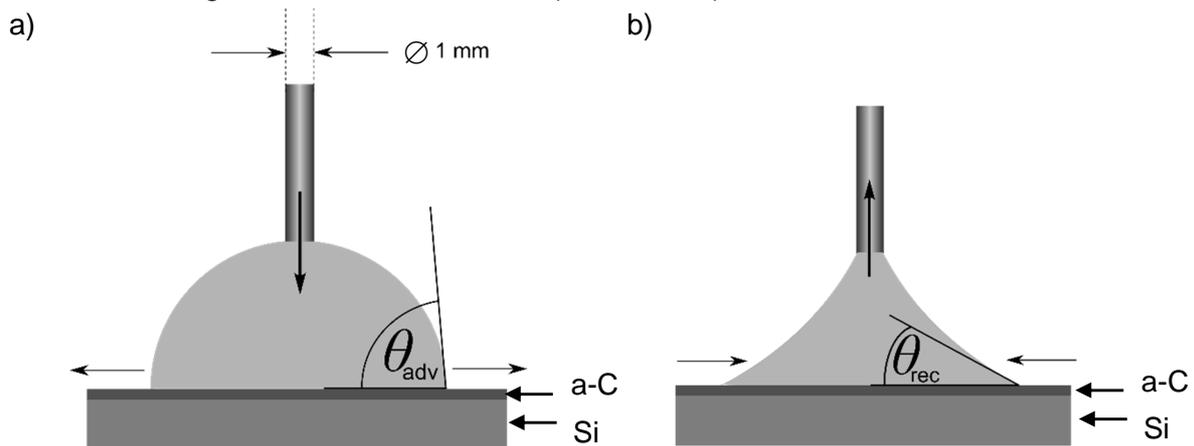
Die Benetzbarkeit wurde mit Hilfe der Methode des liegenden Tropfens dynamisch bestimmt, um zeitliche Veränderungen, die bei einer statischen Messung am Tropfen auftreten können, zu vermeiden (vgl. dazu Abschnitt 1.1). Als Testflüssigkeiten wurden destilliertes Wasser,

Formamid und Benzylalkohol verwendet, deren polare und dispersive Anteile an der Oberflächenenergie in *Tab. 2-11* zusammengefasst sind.

| Testflüssigkeit      | $\gamma_g^p$ in mN/m | $\gamma_g^d$ in mN/m | $\gamma_g$ in mN/m |
|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| destilliertes Wasser | 52,2                 | 19,9                 | 72,1               |
| Formamid             | 33,4                 | 23,5                 | 56,9               |
| Benzylalkohol        | 8,7                  | 30,3                 | 39,0               |

*Tab. 2-11: Verwendete Testflüssigkeiten und ihre Oberflächenspannungen bei Raumtemperatur [460].*

Die dynamische Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgte, indem durch eine 1 mm dicke Kapillare ein Tropfen auf die zu untersuchende Oberfläche gesetzt wurde. Der Tropfen wurde durch Zugabe von Flüssigkeit durch die Kapillare vergrößert, wodurch die Seiten des Tropfens immer weiter auseinander rückten, so dass der vorrückende Kontaktwinkel ( $\theta_{adv}$ ) zwischen Tropfenseite und benetzter Oberfläche gemessen werden konnte (*Abb. 2-22 a*). Im Anschluss wurde die Flüssigkeit wieder in die Kapillare gezogen, so dass sich der Tropfen verformte und der zurückweichenden Kontaktwinkel ( $\theta_{rec}$ ) zwischen Tropfenseite und benetzter Oberfläche gemessen werden konnte (*Abb. 2-22 b*).



*Abb. 2-22: Schematische Darstellung der dynamischen Methode des liegenden Tropfens zur Bestimmung der Benetzbarkeit und der Oberflächenenergie. a) Messung des vorrückenden Tropfens, b) Messung des zurückweichenden Tropfens.*

Die Kontaktwinkelhysterese ist als die Differenz zwischen vorrückendem und zurückweichendem Kontaktwinkel definiert und geht bei glatten Festkörperoberflächen gewöhnlich gegen Null [209]. Ist die Kontaktwinkelhysterese nicht vernachlässigbar, ist von einer sehr rauen oder sehr heterogenen Oberfläche auszugehen bzw. es ist zu berücksichtigen, dass eine einmal benetzte Oberfläche sich anders verhält als eine trockene. Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem DataPhysics Contact Angle Goniometer durchgeführt.

## 2.7 Untersuchung der Hämokompatibilität

### 2.7.1 Proteinadsorptionsverhalten

Um die Adsorption der beiden Plasmaproteine Albumin (HSA) und Fibrinogen (Fib) zu untersuchen, wurde ein invertierter ELISA (Enzyme-linked Immunosorbent Assay [210]) verwen-

det, bei dem diese beiden Proteine durch eine Körper-Antikörper-Reaktion nachgewiesen wurden. Es wurden in einem sandwichartigen Aufbau verschiedene Proteine und Antikörper nacheinander auf die zu untersuchende Oberfläche gebracht, um durch eine abschließende Farbreaktion die tatsächlich anhaftenden Proteine zu detektieren (Abb. 2-23).

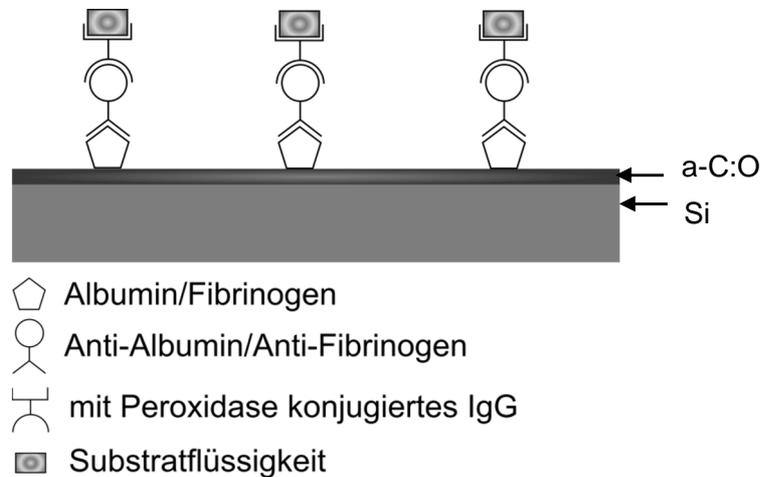


Abb. 2-23: Schematische Darstellung des invertierten Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay (ELISA) nach [210].

Es wurden folgende Reagenzien verwendet:

- Phosphatpufferlösung  
Die Phosphatpufferlösung (engl. phosphate buffered saline - PBS) wurde hergestellt, indem auf einen Liter destilliertes Wasser die in der folgenden Tab. 2-10 aufgeführten Substanzen gegeben wurden.

| Molekül   | Chemische Formel          | Molares Gewicht | Gewünschte Konzentration | Benötigte Menge |
|---|---------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| Phosphatpuffer (Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat) | $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | 156,01 g/Mol    | 0,01 Mol/l               | 1,5601 g        |
| Kaliumchlorid   | KCl                       | 74,56 g/Mol     | 0,0027 Mol/l             | 0,2013 g        |
| Natriumchlorid  | NaCl                      | 58,44 g/Mol     | 0,137 Mol/l              | 8,0063 g        |

Tab. 2-12: Chemische Zusammensetzung der Phosphatpufferlösung.

Um die Struktur der Plasmaproteine nicht zu beschädigen, wurde ein pH-Wert von 7,4 eingestellt, der dem von Blut entspricht.

- Standardisiertes Humanplasma  
Für die in-vitro Analyse der Fibrinogen- und Albuminadsorption wurde das standardisierte Humanplasma PreciClot I der Firma Roche verwendet. Es wurde gefriergetrocknetes (lyophilisiertes) und durch Zugabe von Natriumcitrat ungerinnbar gemachtes Plasma angeliefert. Das Produkt erfüllte die Anforderungen der Europäischen Richtlinie 98/79 EG

für in-vitro-diagnostische medizinische Geräte. Die Verdünnung erfolgte durch die Zugabe von 1 ml destilliertem Wasser und 9 ml PBS auf 1 ml reines Plasma.

- **Anti-Albumin**  
Der Primärantikörper zum Nachweis des Plasmaproteins Albumin war das Anti-Human-Albumin der Firma Sigma, das in einer Ziege entwickelt worden war, indem man gereinigtes menschliches Albumin als Immunogen verwendet hatte. Das Anti-Serum war von seinen Lipoproteinen befreit und zur besseren Haltbarkeit mit 0,1% Natriumazid versetzt.
- **Anti-Fibrinogen**  
Der zweite Primärantikörper, der zum Nachweis des Plasmaproteins Fibrinogen verwendet wurde, war das Anti-Human-Fibrinogen der Firma Sigma, das ebenfalls in einer Ziege mit menschlichem Albumin als Immunogen entwickelt worden war. Auch hier waren die Lipoproteine entfernt worden und 0,1 % Natriumazid hinzugefügt worden.
- **IgG-Peroxidase-Konjugat**  
Der Sekundärantikörper Immunglobulin G (IgG) war in einem Kaninchen mit dem IgG der Ziege als Immunogen entwickelt worden. Das IgG war mit Peroxidase konjugiert worden, indem Proteinquervernetzung mit Hilfe von 0,2 % Glutaraldehyd realisiert worden war. Das Konjugat wurde als Lösung in 0,01 Mol/l PBS mit dem pH-Wert 7,4 angeboten, die für eine bessere Haltbarkeit 0,01 % Thiomersal enthielt.
- **Substratflüssigkeit**  
2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid) in saurem Puffer.
- **Stopperlösung SDS**  
Die 20%ige Stammlösung von Natriumlaurylsulfat, ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ) wurde auf eine 1%ige Verdünnung gebracht.

Die Proben wurden auf einem speziell für diesen Versuch modifizierten Deckel einer 12-Well-Platte aus durchsichtigem Polystyrene der Firma BD Falcon™ mit Silikonpaste befestigt, so dass sie kopfüber, mit der mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Seite nach unten, in die jeweiligen Reagenzflüssigkeiten eintauchten (*Abb. 2-24*).

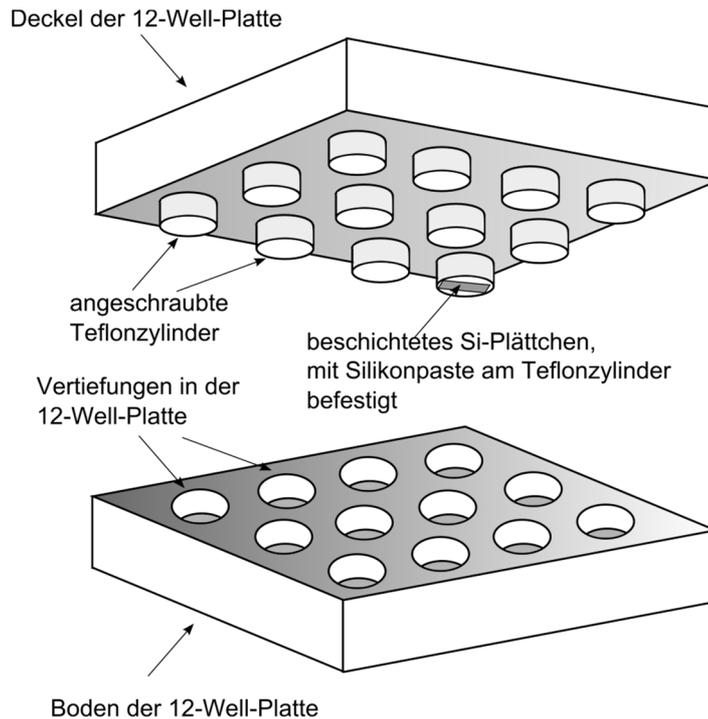


Abb. 2-24: Schematische Darstellung der modifizierten 12-Well-Platte mit exemplarisch angeordneter Versuchsanordnung.

### Versuchsabfolge:

Als erstes wurden die Proben dreimal mit Phosphatpuffer (Tab. 2-12) gewaschen. Danach wurden sie für 30 Minuten in das standardisierte Humanplasma getaucht, wobei sie auf einem Schwenktisch standen. Nach der 30-minütigen Inkubationszeit des Blutplasmas wurden die Proben erneut mit Phosphatpufferlösung gewaschen, um alle nicht an der Oberfläche haftenden proteinartigen Bestandteile zu entfernen. Als nächstes wurde entsprechend dem nachzuweisenden Protein als Primärantikörper entweder Anti-Albumin oder Anti-Fibrinogen zugegeben, worin die Proben dann für 10 Minuten geschwenkt wurden. Es folgte wieder ein Waschvorgang in Phosphatpufferlösung, danach die 10-minütige Inkubation des Sekundärantikörpers IgG, der sich mit einem seiner Enden an die durch den Primärantikörper markierten Proteine heftete und am anderen Ende durch eine Peroxidase-Gruppe terminiert war, so dass mit einer entsprechenden Substratflüssigkeit eine Farbreaktion hervorgerufen wurde. Die Farbreaktion wurde nach 6 Minuten mit einer SDS-Lösung gestoppt und der jeweilige Färbungszustand der Flüssigkeit mit Hilfe einer Absorptionmessung mit einem Multi-plate Lesegerät vom Typ SpectraMax M2 der Firma Molecular Devices bei einer Wellenlänge von 405 nm ausgewertet. Diese Methode der Auswertung ermöglichte eine qualitative Aussage über die Menge des jeweils gemessenen Plasmaproteins.

In Tab. 2-13 sind der polare und dispersive Anteil der Oberflächenenergie sowie die gesamte Oberflächenenergie der menschlichen Plasmaproteine Albumin und Fibrinogen zusammengefasst. Nach diesen Werten sollte Fibrinogen verstärkt auf einer polaren Oberfläche anhaften, da der polare Anteil der Oberflächenenergie dieses Proteins deutlich höher als der dispersive Anteil ist. Bei Albumin sind der polare und dispersive Anteil der Oberflächenenergie beinahe gleich groß, der polare Anteil ist hier nur um 2 mN/m größer. Dieses Protein sollte

also weder auf einer polaren noch auf einer dispersiven Oberfläche besonders gut oder schlecht anhaften.

| Protein          | $\gamma_g^p$ in mN/m | $\gamma_g^d$ in mN/m | $\gamma_g$ in mN/m |
|------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| Albumin (HSA)    | 33,6                 | 31,4                 | 65,0               |
| Fibrinogen (Fib) | 40,3                 | 24,7                 | 65,0               |

Tab. 2-13: Oberflächenenergie sowie ihr dispersiver und polarer Anteil der getesteten Plasmaproteine (nach [211]).

Das Verhältnis aus den mit Hilfe von ELISA ermittelten Signalen der adsorbierten HSA und Fib auf den verschiedenen amorphen Kohlenstoffoberflächen wurde mit dem Proteinverhältnis auf den als Positivkontrollen verwendeten, unbeschichteten Si-Plättchen gemessenen Signalen normiert.

### 2.7.2 Thrombozytenadhäsionsverhalten

Das Verhalten der Blutplättchen (Thrombozyten) auf den amorphen Kohlenstoffoberflächen wurde untersucht, indem ein Thrombozytenadhäsionstest nach [212] durchgeführt wurde. Bei diesem Test wird mit Thrombozyten angereichertes Plasma (PRP) auf die Probe gebracht, für eine bestimmte Zeit inkubiert und nach mehreren Waschvorgängen die anhaftenden Thrombozyten auf der Probenoberfläche mit einem Fluoreszenten fixiert, so dass sie unter dem Fluoreszenzmikroskop auswertbar sind. Für den Test wurden die folgenden Reagenzien benötigt (falls nicht schon in Kapitel 2.7.1 erläutert):

- Citratpuffer  
Der Citratpuffer wurde hergestellt, indem die in der folgenden Tab. 2-14 aufgeführten Chemikalien auf 1 Liter destilliertes Wasser gegeben wurden. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge bzw. Salzsäure auf 7,4 eingestellt.

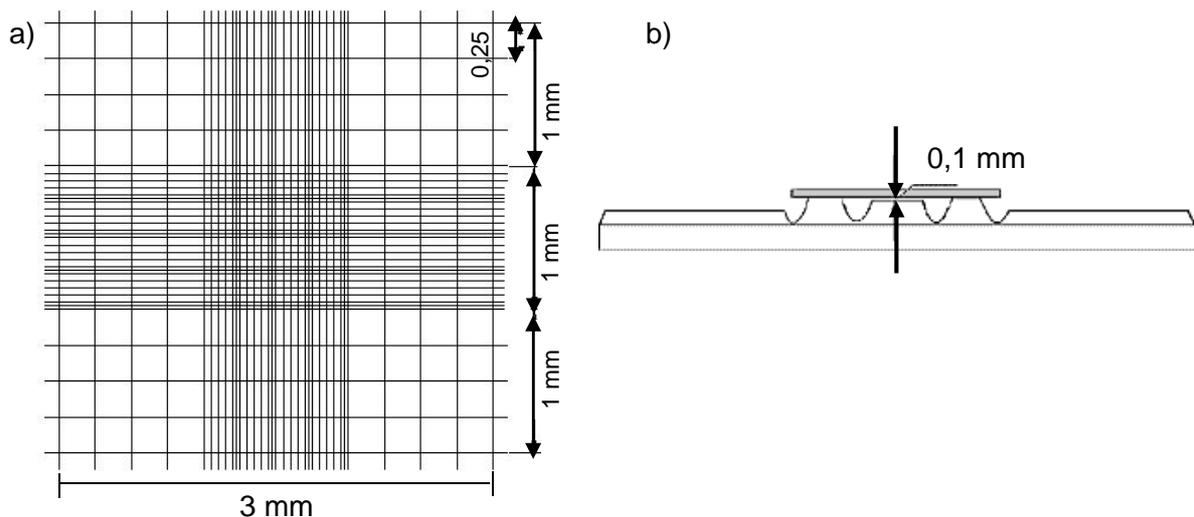
| Molekül                    | Chemische Formel                  | Molares Gewicht in g/Mol | Gewünschte Konzentration in Mol/l | Benötigte Menge in g |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Tri-Natriumcitrat-Dihydrat | $C_6H_5O_7 \cdot 3Na \cdot 2H_2O$ | 294,1                    | 0,015                             | 4,4115               |
| Natriumchlorid             | NaCl                              | 58,44                    | 0,135                             | 7,9                  |

Tab. 2-14: Chemische Zusammensetzung des Citratpuffers.

- Physiologische Kochsalzlösung  
Es wurden 8,500 g NaCl auf 1000 ml destilliertes H<sub>2</sub>O gegeben.
- Glutardialdehyd  
Eine 25%ige Stammlösung des giftigen Glutardialdehyds (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) wurde mit PBS auf 1,5% verdünnt.

### Versuchsabfolge:

Es wurden jeweils zwei Proben einer Schichtart in eine 24-Well-Platte (vgl. 12-Well-Platte, *Abb. 2-24*, statt 12 mit 24 Vertiefungen) gegeben, d. h. es konnten in einem Test maximal 11 unterschiedliche Proben untersucht werden, da noch zwei unbeschichtete Siliziumplättchen als Positivkontrollen verwendet wurden. Die Proben wurden zunächst dreimal mit physiologischer Kochsalzlösung gewaschen. Das Blut einer gesunden, unmedikamentierten Person wurde in einer Zentrifuge bei 150 g und 4° C für 15 Minuten zentrifugiert, um ein thrombozytenreiches Plasma (kurz: PRP) zu erhalten. Die Thrombozytenzahl pro  $\mu\text{l}$  Blut kann von 150000 bis 380000 schwanken [3]. Nach dem Zentrifugieren befinden sich drei- bis viermal so viele Thrombozyten in einem  $\mu\text{l}$  des PRP. Das PRP schwimmt dabei auf der erythrozytenreichen Phase, so dass es mit der Pipette abgenommen und gesammelt werden kann. Die erythrozytenreiche Phase wurde noch ein- bis zweimal wiederholt zentrifugiert, wobei jedes Mal noch weiteres PRP separiert werden konnte, allerdings in immer geringerer Menge. Das PRP wurde anschließend im Gesamtmischungsverhältnis 1:20 verdünnt, d. h. es wurden 10  $\mu\text{l}$  PRP auf 190  $\mu\text{l}$  Citratpuffer gegeben. Das so verdünnte PRP wurde in eine Neubauer-Kammer (*Abb. 2-25*) gegeben, in der die Thrombozyten in Bezug auf das Volumen gezählt wurden.



*Abb. 2-25: Schematische Darstellung einer Neubauer-Kammer. a) Zählnetz von oben, Kantenlänge 3 mm, b) Seitenansicht einer einzelnen Zählkammer [214].*

Die Thrombozytenzahl pro  $\mu\text{l}$  des verdünnten PRP sollte gemäß [213] 50.000 betragen, um die Tests miteinander vergleichbar zu machen. Deshalb musste dem bereits verdünnten PRP noch entsprechend weiterer Citratpuffer zugesetzt werden. Nach der Einstellung der Thrombozytenzahl pro  $\mu\text{l}$  wurden die Proben jeweils mit 0,95 ml der Suspension eingedeckt und für 30 Minuten bei 37° C inkubiert. Während dieser Zeit hafteten die Thrombozyten an der Probenoberfläche an. Danach erfolgten drei Waschvorgänge mit physiologischer Kochsalzlösung, so dass nur noch das anhaftende Zellmaterial auf den Proben verblieb. Um später Fluoreszenz der anhaftenden Thrombozyten zu erhalten, wurden die Proben mit 1,5 %iger Glutardialdehydlösung eingedeckt und 45 Minuten bei Raumtemperatur inkubiert (sog. GIFT-Methode [213]). Nach der Inkubation wurden die Proben noch zweimal mit physi-

ologischer Kochsalzlösung und einmal mit destilliertem Wasser gewaschen, bevor sie mit einem Trägermedium (Dako Fluorescent Mounting Medium) auf einem Objektträger eingedeckt wurden, das selbst nicht fluoresziert, die Proben aber vor Umgebungseinflüssen schützt und sie haltbar macht. Von jeder Probe wurden 10 Bilder an zufällig ausgewählten Positionen mit einem Mikroskop vom Typ Zeiss Axiovert 200M, das mit einer Kamera vom Typ Zeiss AxioCam MRm ausgestattet war, aufgenommen. Die Auszählung und Auswertung der Thrombozyten erfolgte mit dem Programm ImageJ, indem eine Einteilung der Thrombozyten in fünf Aktivierungsstadien (Abb. 2-26) vorgenommen wurde. Je weiter die Aktivierung der Blutplättchen fortschreitet, umso mehr nimmt die Flächenbedeckung durch ein einzelnes Blutplättchen zu.

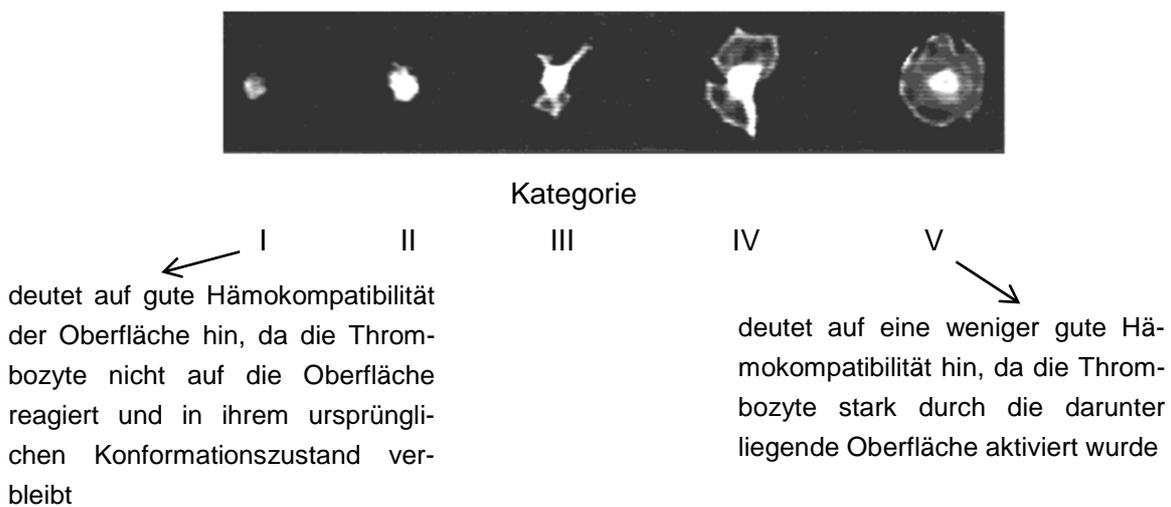


Abb. 2-26: Die fünf Aktivierungsstadien der Blutplättchen nach [213]: (I) rund, (II) dendritisch, (III) ausgebreitete Dendriten, (IV) pseudopodial, (V) vollständige Ausbreitung.

Die Ausbreitung der Blutplättchen, die mit ihrer Denaturierung einhergeht, lässt Rückschlüsse auf die Hämokompatibilität der Oberfläche zu. Je weniger Blutplättchen auf einer Oberfläche anhaften und je kleiner das Aktivierungsstadium, umso vielversprechender ist eine Oberfläche für blutkontaktierende Anwendungen. Für die Auswertung der Thrombozytenadhäsion wurden folgende maximale Größen für die einzelnen Aktivierungsstadien nach [213] festgelegt:

| Kategorie                               | I | II | III | IV | V  |
|---|---|----|-----|----|----|
| maximale Ausbreitung in $\mu\text{m}^2$ | 5 | 9  | 20  | 38 | 61 |

Tab. 2-15: Maximale Größen der Blutplättchen zur optischen Auswertung ihres Aktivierungsstadiums nach [213].

### 3 Versuchsergebnisse

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Charakterisierung der verschiedenartig plasma-chemisch modifizierten und strukturierten amorphen Kohlenstoffschichten vorgestellt.

Wie in Tab. 2-3 dargestellt, wurden a-C:O-Schichten mit verschiedenen Beschichtungsparametern hergestellt. In Tab. 3-1 bis Tab. 3-3 ist eine Zusammenfassung der gemessenen Schichtdicken der mit  $P_{dc,T} = 300, 500$  und  $700$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten gegeben, die gemäß der in Kapitel 2.2 beschriebenen Weise ermittelt wurden. Der Druck während der Beschichtungen entsprach immer  $0,6$  Pa und die Substrate waren geerdet.

| Sauerstofffluss in vol%/sccm | Argonfluss in vol%/sccm | Schichtdicke in nm | Beschichtungszeit in min |
|------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|
| 0/0                          | 100/52,8                | 1500               | 60                       |
| 2/1,1                        | 98/51,7                 | 824                | 90                       |
| 4/2,1                        | 96/50,7                 | 743                | 90                       |
| 6/3,2                        | 94/49,6                 | 886                | 120                      |
| 8/4,2                        | 92/48,6                 | 793                | 120                      |

Tab. 3-1: Sauerstofffluss bei der Herstellung und Schichtdicken der a-C:O-Schichten mit den konstanten Herstellungsparametern  $P_{dc,T} = 300$  W,  $U_{Hf,S} = 0$  V,  $p = 0,6$  Pa und  $T < 393$  K.

| Sauerstofffluss in vol% | Argonfluss in vol%/sccm | Schichtdicke in nm | Beschichtungszeit in min |
|-------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|
| 0/0                     | 100/52,8                | 1550               | 35                       |
| 2/1,1                   | 98/51,7                 | 1738               | 90                       |
| 4/2,1                   | 96/50,7                 | 1601               | 90                       |
| 6/3,2                   | 94/49,6                 | 1527               | 90                       |
| 8/4,2                   | 92/48,6                 | 1385               | 90                       |

Tab. 3-2: Sauerstofffluss bei der Abscheidung und Schichtdicken der a-C:O-Schichten mit den konstanten Herstellungsparametern  $P_{dc,T} = 500$  W,  $U_{Hf,S} = 0$  V,  $p = 0,6$  Pa und  $T < 393$  K.

| Sauerstofffluss in vol% | Argonfluss in vol%/sccm | Schichtdicke in nm | Beschichtungszeit in min |
|-------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|
| 0/0                     | 100/52,8                | 1820               | 30                       |
| 2/1,1                   | 98/51,7                 | 2801               | 90                       |
| 4/2,1                   | 96/50,7                 | 2630               | 90                       |
| 6/3,2                   | 94/49,6                 | 3183               | 120                      |
| 8/4,2                   | 92/48,6                 | 3056               | 120                      |

Tab. 3-3: Sauerstofffluss bei der Abscheidung und Schichtdicken der a-C:O-Schichten mit den konstanten Herstellungsparametern  $P_{dc,T} = 700$  W,  $U_{Hf,S} = 0$  V,  $p = 0,6$  Pa und  $T < 393$  K.

Die ermittelten Aufwachsrate zu den jeweiligen Abscheidebedingungen sind in Abb. 3-1 zusammengefasst.

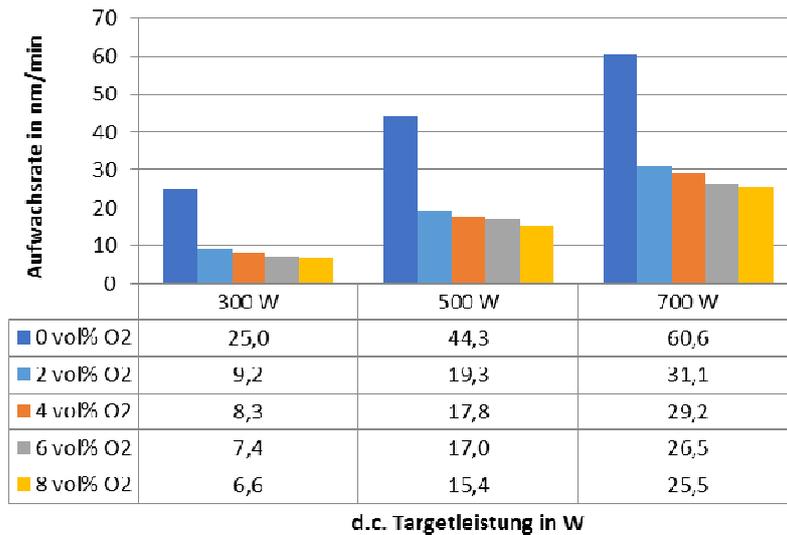


Abb. 3-1: Aufwuchsraten der a-C:O-Schichten bei unterschiedlichem Sauerstofffluss ( $\Phi_{O_2} = 0, 2, 4, 6, 8 \text{ vol\%}$ ) und unterschiedlichen d. c. Targetleistungen ( $P_{dc,T} = 300, 500, 700 \text{ W}$ ) bei geerdeten Substraten ( $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) und  $p = 0,6 \text{ Pa}$ , Trägergas: Ar.

Die Aufwuchsrate der a-C:O-Schichten wurde zum einen durch den Sauerstofffluss  $\Phi_{O_2}$  während der Beschichtung bestimmt, dessen Anstieg von 2 vol% auf 8 vol% bei allen drei verwendeten d. c. Targetleistungen die Aufwuchsrate verkleinerte. Zum anderen verursachte in dem hier beobachteten Bereich eine größere d. c. Targetleistung eine linear zunehmende Aufwuchsrate der a-C:O-Schichten. Eine Steigerung der d. c. Targetleistung um 200 W führte bei den Aufwuchsraten mit jeweils gleichem Sauerstofffluss zu einer Zunahme um etwa 9 bis 10 nm/min.

Es wurden außerdem a-C:O-Schichten mit variabler negativer H. f. Substratvorspannung hergestellt, deren Schichtdicken in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung und der Targetleistung in den Tab. 3-4 und Tab. 3-5 dargestellt sind.

| $U_{Hf,S}$ der Zwischenschicht in V | $U_{Hf,S}$ der Schicht in V | Schichtdicke Zwischenschicht in nm | Schichtdicke in nm | Beschichtungszeit in min<br>-50V/ $U_{Hf,S}$ (Schicht) |
|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------------|--|
| -                                   | 0                           | -                                  | 725                | -/90   |
| -                                   | -50                         | -                                  | 1106               | -/120  |
| -50                                 | -75                         | 277                                | 565                | 30/90  |
| -50                                 | -100                        | 277                                | 794                | 30/120   |
| -50                                 | -125                        | 277                                | 989                | 30/240   |

Tab. 3-4: Negative H. f. Substratvorspannung und Schichtdicken der a-C:O-Schichten mit den konstanten Parametern  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$ ,  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$  und  $T < 393 \text{ K}$ .

Ab einer Substratvorspannung von -75 V ließ die Schichthftung deutlich nach, so dass die Schichten zum Teil direkt nach der Entnahme aus dem Rezipienten delaminierten. Deshalb wurde für a-C:O-Schichten mit  $U_{Hf,S} = -75 \text{ V}$ ,  $-100 \text{ V}$ ,  $-125 \text{ V}$  eine haftvermittelnde a-C:O-Zwischenschicht bei  $-50 \text{ V } U_{Hf,S}$  und ansonsten gleichen Herstellungsparametern abgeschieden. Deshalb findet sich in Tab. 3-4 und Tab. 3-5 noch ein zweiter Wert von -50 V vor den

eigtl. variierten  $U_{\text{Hf,S}}$ -Werten. Wurde nach Abscheiden der Zwischenschicht der Beschichtungsprozess mit der höheren Substratvorspannung fortgesetzt ( $U_{\text{Hf,S}} = -75 \text{ V}$ ,  $-100 \text{ V}$ ,  $-125 \text{ V}$ ), zeigten diese Schichten eine deutlich verbesserte Haftung im Vergleich zu den Schichten, die ohne Zwischenschicht hergestellt worden waren.

| $U_{\text{Hf,S}}$ der Zwischenschicht in V | $U_{\text{Hf,S}}$ der Schicht in V | Schichtdicke Zwischenschicht in nm | Schichtdicke in nm | Beschichtungszeit in min |
|--|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| -  | -                                  | -                                  | 2618               | -/90                     |
| -  | -50                                | -                                  | 2017               | -/75                     |
| -50  | -75                                | 403                                | 1937               | 15/60                    |
| -50  | -100                               | 403                                | 1756               | 15/60                    |
| -50  | -125                               | 403                                | 1758               | 15/60                    |

Tab. 3-5: Schichtdicken und Aufwachraten der a-C:O-Schichten mit den konstanten Parametern  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$ ,  $\Phi_{\text{O}_2} = 4 \text{ vol\%}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$  und  $T < 393 \text{ K}$ .

Die Änderung der Aufwachrate mit Variation der d. c. Targetleistung und der negativen H. f. Substratvorspannung ist in Abb. 3-2 dargestellt. Zur Berechnung wurde die Dicke der mit  $U_{\text{Hf,S}}$  hergestellten Schichten abzüglich der Dicke der Zwischenschicht mit der entsprechenden Beschichtungszeit herangezogen.

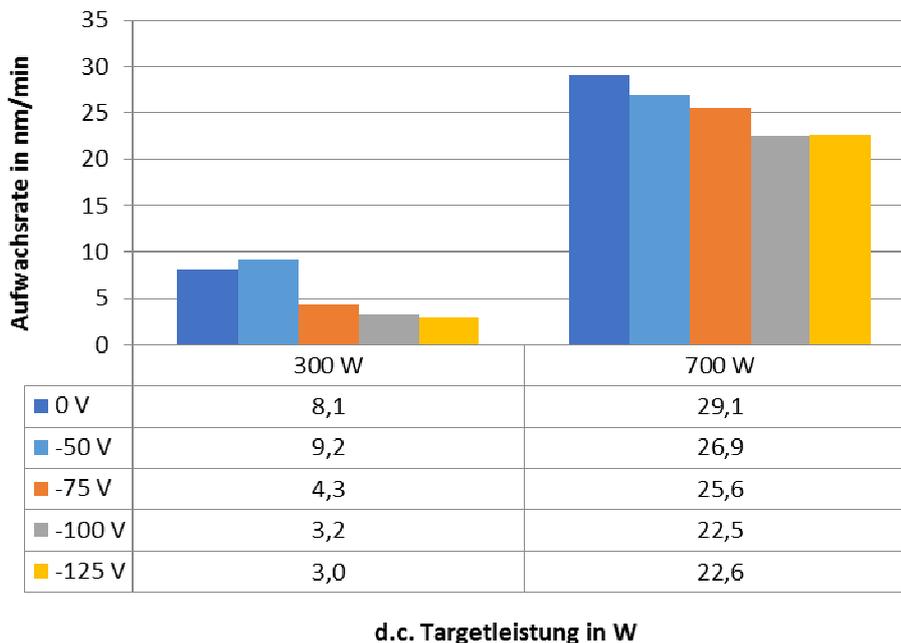


Abb. 3-2: Aufwachraten in nm/min der a-C:O-Schichten bei unterschiedlichen H. f. Substratvorspannungen ( $U_{\text{Hf,S}} = 0, -50, -75, -100, -125 \text{ V}$ ) und unterschiedlichen d. c. Targetleistungen ( $P_{\text{dc,T}} = 300, 500, 700 \text{ W}$ ) bei konstantem Sauerstofffluss von  $4 \text{ vol\%}$  und  $p = 0,6 \text{ Pa}$ .

Wurde der Sauerstofffluss konstant gehalten, aber zusätzlich noch eine negative H. f. Substratvorspannung angelegt, nahm die Aufwachrate mit dem Betrag nach zunehmender H. f. Substratvorspannung ab. Allerdings führte die höhere d. c. Targetleistung von  $700 \text{ W}$  dazu, dass der Einfluss der negativen H. f. Substratvorspannung auf die Aufwachrate im Vergleich zur gesamten Aufwachrate geringer ausfiel als bei  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$ .

### 3.1 Aufbau der kohlenstoffbasierten Schichten

#### 3.1.1 Amorphizität

Die Kristallinität der amorphen Kohlenstoffschichten wurde mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD) geprüft. Bei einem kristallinen Gefüge treten für Graphit oder Diamant charakteristische Diffraktogramme ab einem Kristallitdurchmesser von etwa 1 nm auf: für Diamant findet sich bei  $2\theta = 44^\circ$  der starke (111)-Reflex, für Graphit findet sich bei  $2\theta = 26,5^\circ$  der starke (002)-Reflex. Für die bei  $P_{dc,T} = 500$  W und  $\Phi_{O_2} = 8$  vol% bei  $p = 0,6$  Pa abgeschiedene a-C:O-Schicht, die bei  $P_{dc,T} = 500$  W und  $\Phi_{N_2} = 50$  vol% bei  $p = 0,6$  Pa abgeschiedene a-C:N-Schicht, die bei  $P_{dc,T} = 500$  W und  $\Phi_{CH_4} = 20$  vol% bei  $p = 0,6$  Pa abgeschiedene a-C:H-Schicht und die bei  $P_{dc,T} = 500$  W und bei  $p = 0,6$  Pa in reiner Ar-Atmosphäre abgeschiedene a-C-Schicht wurden im XRD-Spektrum keine zusätzlichen Beugungsreflexe zu denen des Si-Hintergrunds beobachtet (Abb. 3-3). Auf Basis der XRD-Untersuchungen sind alle Schichten amorph.

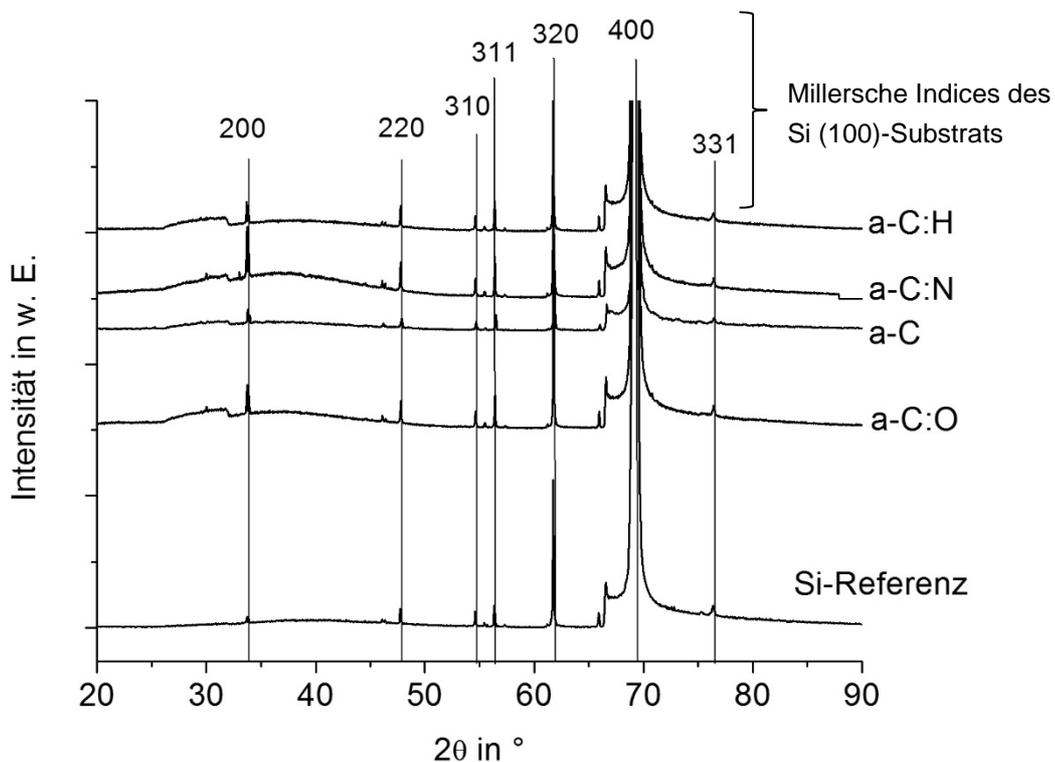
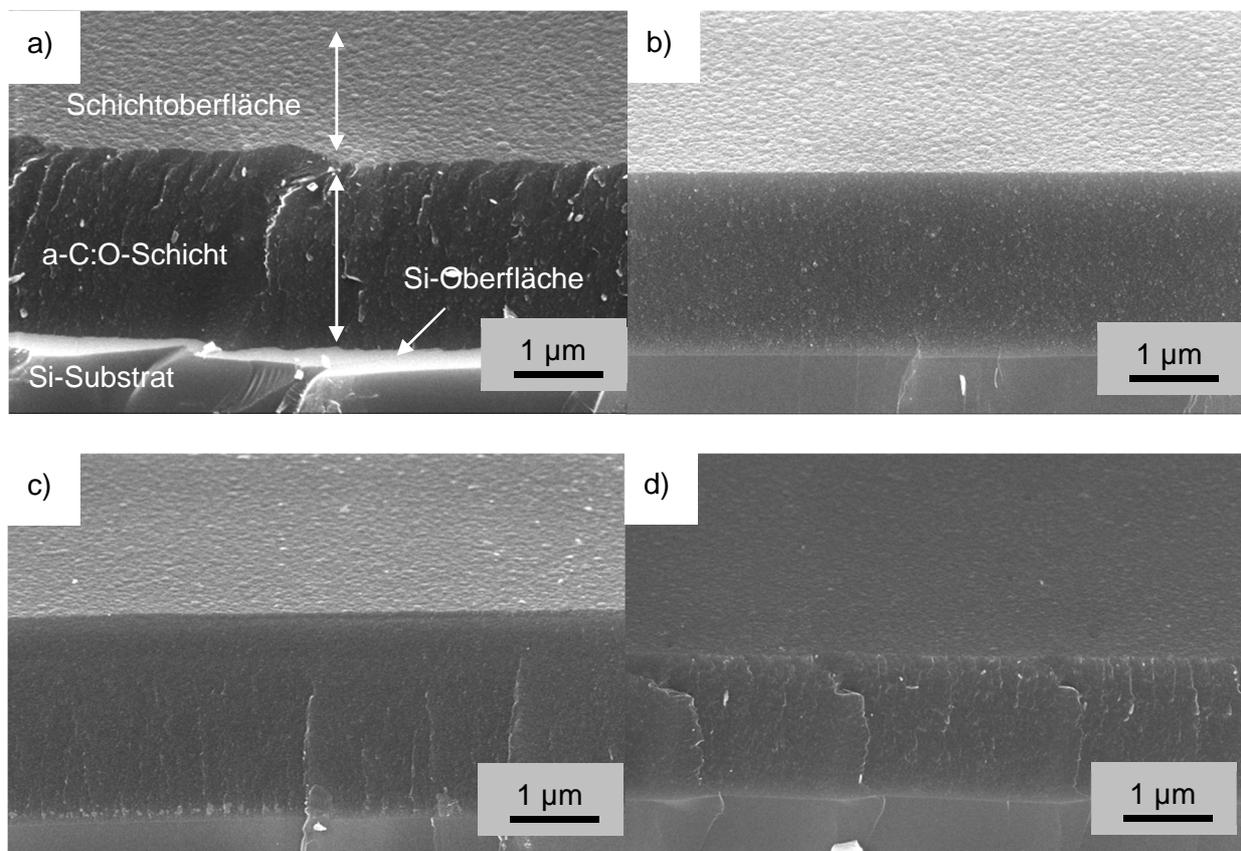


Abb. 3-3: Röntgendiffraktogramme einer a-C:H- ( $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{CH_4} = 20$  vol%,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $U_{Hf,S} = 0$  V), einer a-C- ( $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{Ar} = 100$  vol%,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $U_{Hf,S} = 0$  V), einer a-C:O- ( $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{O_2} = 8$  vol%,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $U_{Hf,S} = 0$  V) und einer a-C:N-Schicht ( $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{N_2} = 50$  vol%,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $U_{Hf,S} = 0$  V) – jeweils auf Si (100) abgeschieden – und eines Si (100)-Substrats. Die Millerschen Indices der Beugungsreflexe des Si (100)-Substrats sind eingezeichnet (nach [459] und eigenen Berechnungen).

Der Schichtaufbau und die Schichtoberfläche wurden weiterhin mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchfläche des Si-Substrats, der Schicht sowie der Schichtoberfläche (Abb. 3-4) der mit  $P_{dc,T} = 500$  W und

ohne H. f. Substratvorspannung hergestellten a-C:O-Schichten zeigten keinen wahrnehmbaren Einfluss der Zunahme des Sauerstoffflusses auf die Morphologie der Bruch- und Oberflächen der Schichten. Die Bruchflächen zeigten, dass es sich um Sprödbrüche handelte, da die Bruchflächen relativ strukturlos und glatt waren und keine auf Duktilität schließen lassende Verformung des Schichtmaterials stattgefunden hatte. Schuppige Strukturen auf der Bruchfläche sind in *Abb. 3-4 a)* und *d)* gut zu erkennen. In *Abb. 3-4 b)* und *c)* sieht die Bruchfläche homogener aus. Die Schichtoberfläche änderte sich mit zunehmendem Sauerstofffluss nicht wahrnehmbar. Die Haftung der a-C:O-Schichten auf dem Siliziumsubstrat war in *Abb. 3-4 b), c)* und *d)* ähnlich gut, was aus dem glatten Bruchverlauf durch a-C:O-Schicht und Si-Substrat zu erkennen ist. Die Steigerung der Zugabe von Sauerstoff scheint die Haftung leicht zu verbessern. In *Abb. 3-4 a)* ist eine Stufe zwischen Si-Substrat und a-C:O-Schicht zu erkennen, an der sich beim Brechen die a-C:O-Schicht abgelöst hat, was auf eine weniger gute Haftung schließen ließ.



*Abb. 3-4: REM-Aufnahmen der Schichtoberfläche, Bruchkante und Bruchfläche der a-C:O-Schichten abgeschieden mit a)  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$ , b)  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$ , c)  $\Phi_{O_2} = 6 \text{ vol\%}$  und d)  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ , wobei  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ . Der Übergang zum darunterliegenden Si-Substrat ist erkennbar.*

### 3.1.2 Chemische Zusammensetzung und Bindungseigenschaften

Um die chemische Zusammensetzung der Schichten zu analysieren, wurden verschiedene Methoden verwendet, die sich in ihrer Informationstiefe und ihrer Sensitivität unterscheiden.

Die Schwierigkeit der Messungen lag darin, dass Elemente mit geringen, sehr ähnlichen Ordnungszahlen (wie C, N und O mit den jeweiligen Ordnungszahlen 6, 7 und 8) differenziert detektiert und quantifiziert werden sollten. Erst durch den Vergleich der mit komplementären Methoden erhaltenen Informationen wurde ein Rückschluss auf die tatsächliche Schichtzusammensetzung möglich.

Der Sauerstoffgehalt des Innern der a-C:O-Schichten<sup>2</sup>, also nach Zerstäuben der oberen 10 nm im Vakuum, wurde mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES) ermittelt.

Bei den XPS-Spektren wurden die C1s- und die O1s-Bande gemessen, die in *Abb. 3-5 a)* und *b)* dargestellt sind. Die Auswertung erfolgte mit der in Abschnitt 2.4.4 beschriebenen Methode. Als Strahlungsquelle wurde eine Al (K $\alpha$ )-Quelle herangezogen. Deren charakteristische K $\alpha$ -Linie besitzt eine Energie von 1486,6 eV und eine Wellenlänge von 0,83386 nm. Als Durchgangsenergie wurden 11,75 eV gewählt, als Schrittgröße 0,05 eV. Der Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Oberflächennormalen betrug 0°.

Man erkennt bereits mit bloßem Auge, dass sich die Position des Banden-Maximums mit zunehmendem Sauerstofffluss zu höheren Energien verschiebt, wobei die Höhe des Maximums der C1s-Bande sinkt und die der O1s-Bande zunimmt.

---

<sup>2</sup> > 10 nm unterhalb der Schichtoberfläche

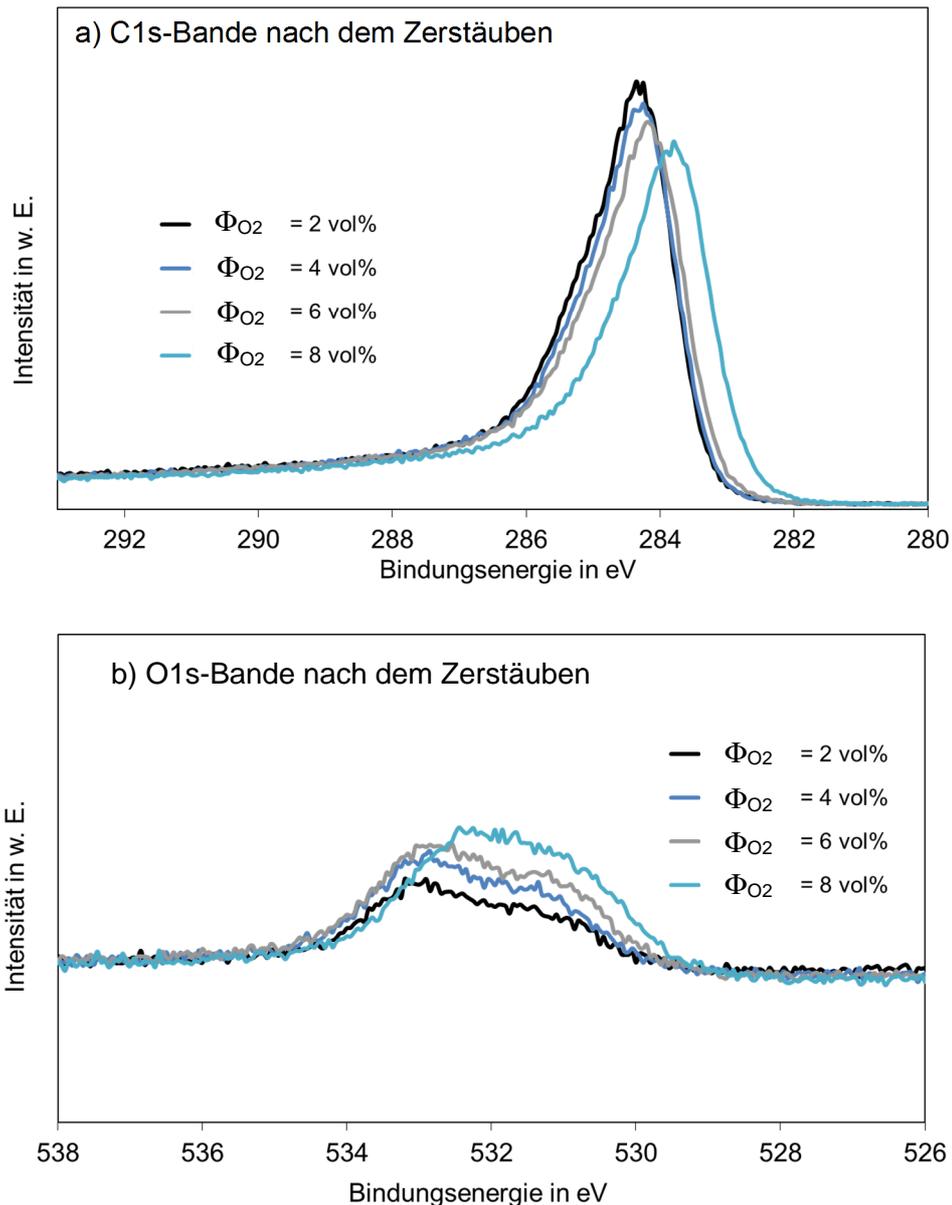


Abb. 3-5: XPS-Spektren der a) C1s- und b) O1s-Bande der a-C:O-Schichten nach dem Zerstäuben der oberen 10 nm ( $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hi,S} = 0$  V) in Abhängigkeit von der Bindungsenergie. Die Auswertung wurde für jedes der gezeigten Spektren analog zu der in Abb. 2-10 (C1s) und Abb. 2-11 (O1s) gezeigten Auswertung vorgenommen.

Die Auswertung erfolgte mit der in Abschnitt 2.4.4 beschriebenen Methode. Als Strahlungsquelle wurde eine Al ( $K\alpha$ )-Quelle herangezogen. Deren charakteristische  $K\alpha$ -Linie besitzt eine Energie von 1486,6 eV und eine Wellenlänge von 0,83386 nm. Als Durchgangsenergie wurden 11,75 eV gewählt, als Schrittgröße 0,05 eV. Der Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Oberflächennormalen betrug  $0^\circ$ . In Abb. 3-6 sind die Ergebnisse dieser Auswertung angegeben. Man beobachtete eine Verschiebung der gesamten C1s-Bande zu niedrigeren Bindungsenergiewerten und eine leichte Intensitätsverringernung mit zunehmendem Sauerstofffluss. Gleichzeitig verschob sich das Maximum der O1s-Bande mit zunehmendem Sauerstofffluss zu niedrigeren Bindungsenergien und nahm leicht an Intensität zu.

Mit der XPS-Methode ergab sich ein Sauerstoffgehalt von 3,7 bis 7,5 at% im Schichtinnern in Korrelation mit dem bei der Schichtherstellung verwendeten Sauerstofffluss (Abb. 3-6).

Die größten Werte für den Sauerstoffgehalt im Schichtinnern der a-C:O-Schichten wurden mit Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA) ermittelt und lagen zwischen etwa 11 at% bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% und 17 at% bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol%, wobei die Werte mit steigendem Sauerstofffluss zunahmten und bei  $\Phi_{O_2} = 6$  vol% scheinbar in eine Sättigung übergangen.

Die Resultate des mit XPS bestimmten Sauerstoffanteils des Schichtinnern lagen mit etwa 4 at% bis 8 at% deutlich unter den mit EPMA bestimmten Werten (Abb. 3-6). Gleichzeitig stiegen sie wie die mit EPMA ermittelten Ergebnisse mit steigendem Sauerstofffluss an.

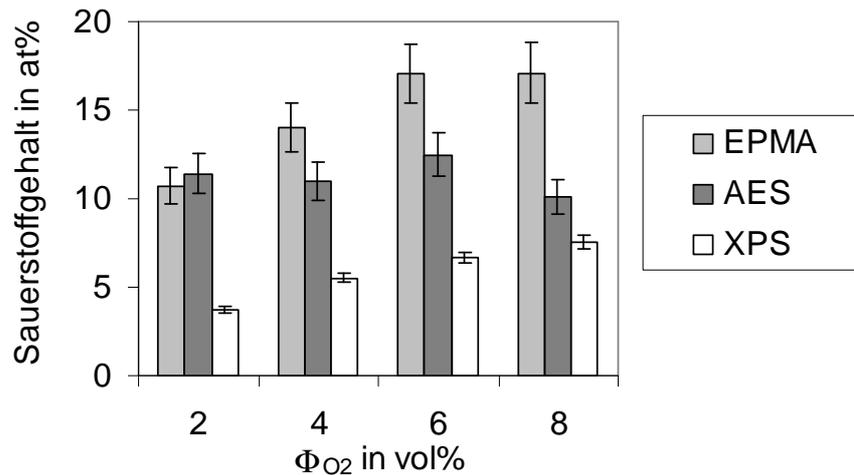


Abb. 3-6: Sauerstoffgehalt des Schichtinnern etwa 10 nm unter der Oberfläche der a-C:O-Schichten ( $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V) in Abhängigkeit vom Sauerstoffflussanteil  $\Phi_{O_2}$  bestimmt mit XPS, EPMA und AES.

Die Abtragsprofile der AES zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Sauerstofffluss während der Beschichtung und dem Sauerstoffgehalt des Schichtinnern der a-C:O-Schichten (Abb. 3-7).

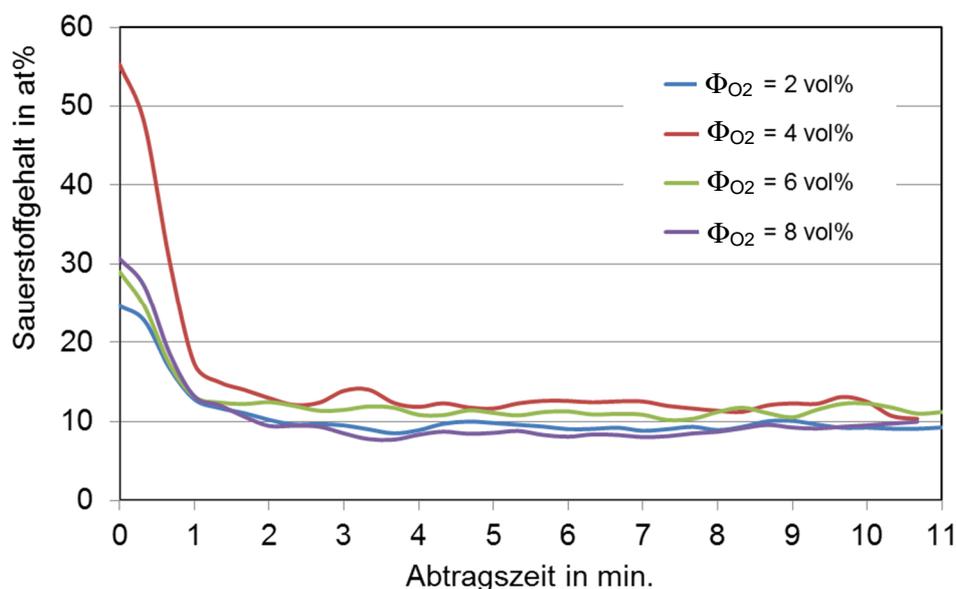


Abb. 3-7: Mit AES ermittelter Sauerstoffgehalt der a-C:O-Schichten in at% in Abhängigkeit von der Abtragszeit;  $P_{dc,T} = 500$  W,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V.

Dabei wurde die Schichtoberfläche mit Ar-Ionen, die mit 250 eV beschleunigt wurden, zerstäubt und nach jeweils 20s eine Messung vorgenommen. Nach einer Zerstäubungszeit (Abtragszeit) von etwa 1 Minute befand man sich im Schichtinnern, d. h. 10 nm unter der ursprünglichen Schichtoberfläche. Der gemessene Sauerstoffgehalt im Schichtinnern schwankte um den Mittelwert von etwa 10 at% mit einer Standardabweichung von etwa 1 at% unabhängig vom Sauerstofffluss. An der Schichtoberfläche (Abtragszeit = 0 min.) ist bei den dargestellten AES-Abtragsprofilen (Abb. 3-7) eine Abhängigkeit vom Sauerstofffluss während der Beschichtung für  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$ , 6 vol% und 8 vol% zu erkennen. Der Sauerstoffanteil in der Schicht betrug hier jeweils 24,6 at%, 29,0 at% und 30,7 at%. Für  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$  wurde mit Hilfe der Abtragsprofile ein Sauerstoffanteil von 55,3 at% an der Schichtoberfläche ermittelt, der auf Verunreinigung schließen lässt.

Das mit XPS ermittelte Tiefenprofil des Sauerstoffgehalts der a-C:O-Schichten ist in Abb. 3-8 dargestellt.

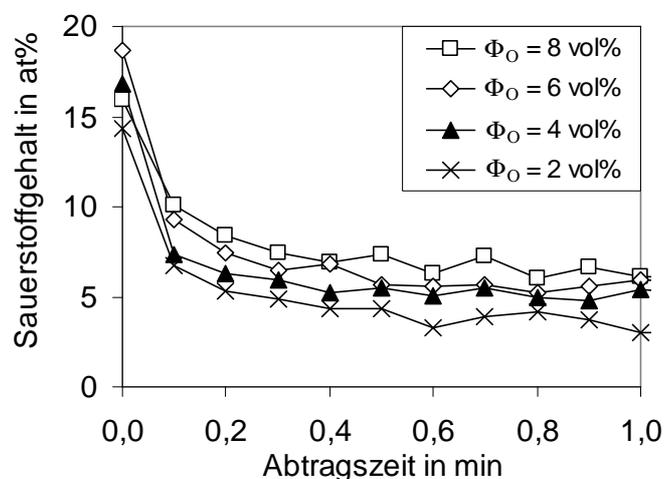


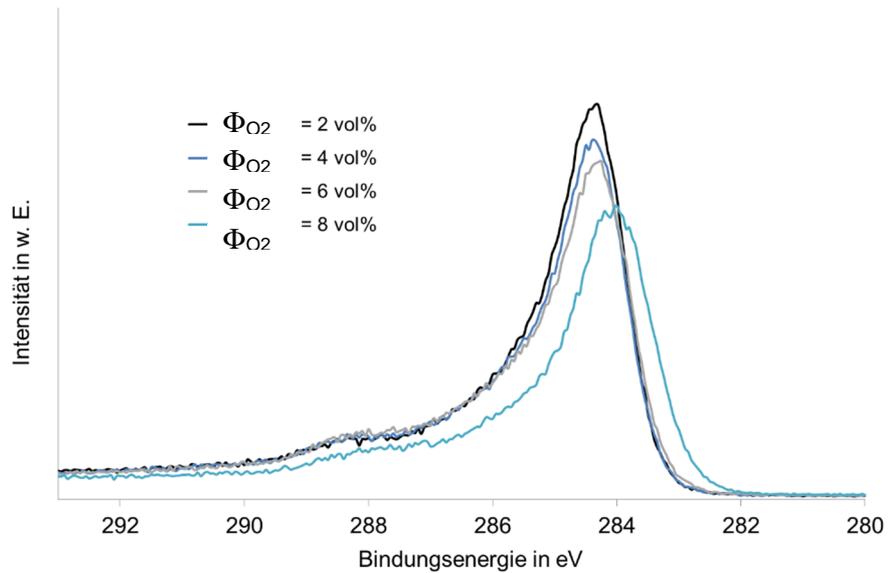
Abb. 3-8: Mit XPS ermittelter Sauerstoffgehalt der a-C:O-Schichten in at% in Abhängigkeit von der Abtragszeit;  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ .

An der Schichtoberfläche vor dem ersten Abtrag durch Zerstäuben zeigte sich bei einer Durchgangsenergie von 58,7 eV und einer Schrittgröße von 0,25 eV noch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Sauerstofffluss während der Herstellung und dem in der Schicht befindlichen Sauerstoff.

Die Schichtoberfläche wurde schrittweise durch Argonionen mit einer Ionenenergie von 500 eV zerstäubt. Bereits nach dem ersten Abtragsschritt war ein Zusammenhang zwischen Sauerstoffgehalt der a-C:O-Schicht und dem Sauerstofffluss während der Beschichtung zu erkennen: der Sauerstoffgehalt nahm mit jedem Abtragsschritt, also je weiter man in das Innere vordrang, weiter ab. Nach etwa 30 s Abtragsdauer ging der Sauerstoffgehalt der Schichten in Sättigung.

Die chemische Zusammensetzung der a-C:O-Schichtoberfläche im abgeschiedenen Zustand inklusive Adsorbate wurde ebenfalls mit Hilfe der XPS- und der AES-Daten aus den einzelnen C1s- und O1s-Peaks errechnet. Bei XPS dienten die in (Abb. 3-9) dargestellten Spektren als Datengrundlage.

## a) C1s-Bande vor dem Zerstäuben



## b) O1s-Bande vor dem Zerstäuben

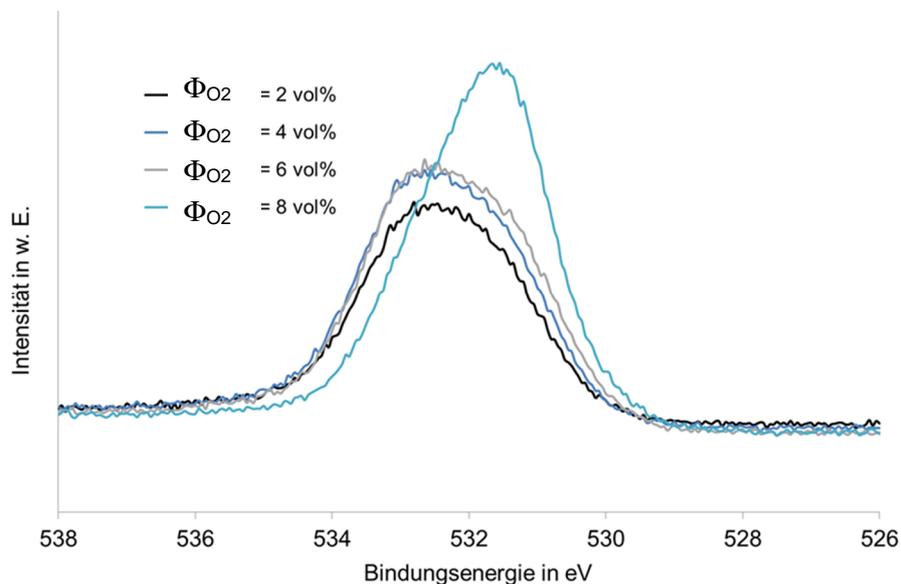


Abb. 3-9: XPS-Spektren der a) C1s- und b) O1s-Bande der wie-abgeschiedenen a-C:O-Schichten vor dem Zerstäuben der oberen 10 nm ( $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{HF,S} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit von der Bindungsenergie. Die Auswertung wurde für jedes der gezeigten Spektren analog zu der in Abb. 2-10 (C1s) und Abb. 2-11 (O1s) gezeigten Auswertung vorgenommen.

Bei AES dienen die gewonnenen AES-Spektren als Datengrundlage (Abb. 3-10) für die Ermittlung der elementaren Bestandteile der a-C:O-Schichten. Ein Stickstoffgehalt von weniger als 1 at% wurde bei der Auswertung vernachlässigt.

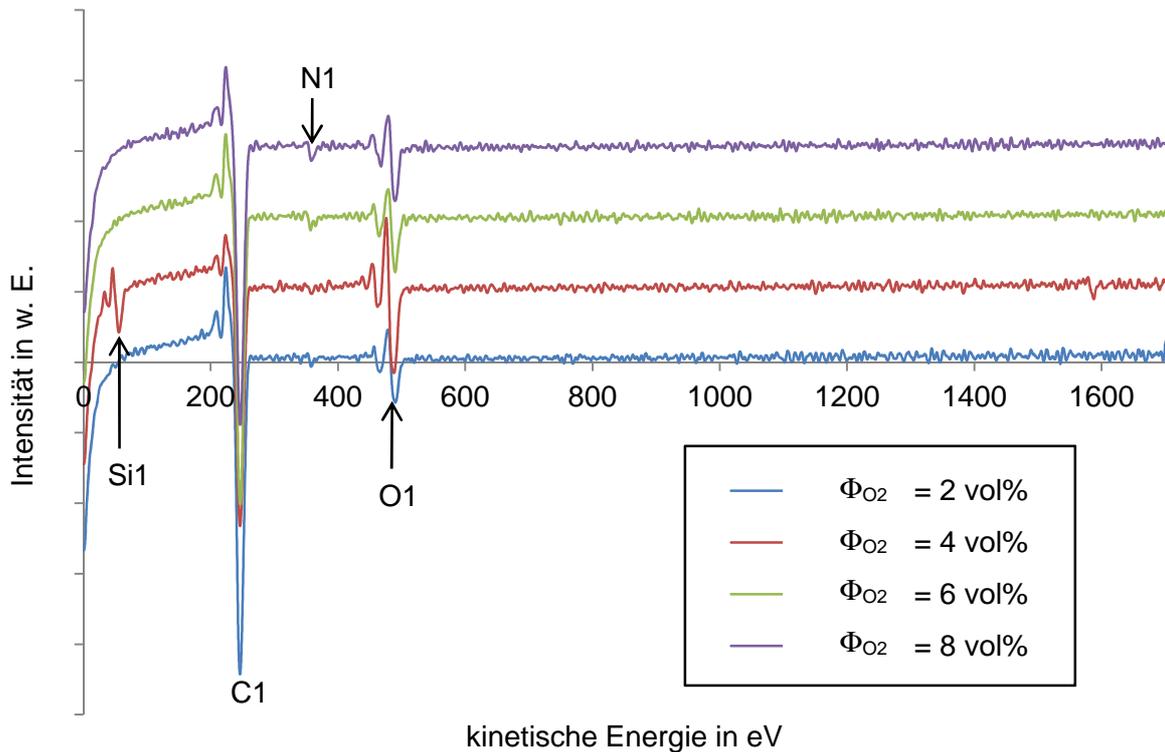


Abb. 3-10: AES-Spektren der wie-abgeschiedenen a-C:O-Schichten ( $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der austretenden Auger-Elektronen.

Der durch die an der Schichtoberfläche ermittelte Sauerstoffgehalt ist in Tab. 3-6 zusammengefasst. Die EPMA-Methode war für die Untersuchung der Schichtoberfläche nicht geeignet, da der Großteil der Information aus dem Schichtinnern stammte.

Bei den Ergebnissen der XPS-Messungen erkannte man zum einen, dass der Sauerstoffgehalt an der Schichtoberfläche deutlich höher war im Vergleich zum Schichtinnern (Abb. 3-6). Zum anderen wurde ein Zusammenhang zwischen dem Sauerstofffluss während der Beschichtung und dem Sauerstoffgehalt an der Schichtoberfläche durch die hoch aufgelösten XPS-Messungen ersichtlich. Dieser Zusammenhang war im Tiefenprofil (Abb. 3-8) nicht eindeutig zu erkennen, was vermutlich auf die größere Durchgangsenergie (engl. pass energy) der Elektronen beim Ermitteln der Tiefenprofile zurückzuführen ist, die zu einer größeren Messungenauigkeit führte. Die Ergebnisse der AES zeigten für den Sauerstoffgehalt der Schichtoberfläche eine Korrelation zum Sauerstofffluss während der Beschichtung (Tab. 3-6). Insgesamt lag der an der Schichtoberfläche mit AES festgestellte Sauerstoffanteil deutlich über den mit XPS ermittelten Werten (Tab. 3-6).

| $\Phi_{O_2}$ in vol% | O in at% (XPS) | O in at% (AES) |
|----------------------|----------------|----------------|
| 2                    | 16,2           | 29,2           |
| 4                    | 20,0           | 50,4           |
| 6                    | 21,1           | 33,2           |
| 8                    | 26,0           | 34,5           |

Tab. 3-6: Sauerstoffgehalt in den a-C:O-Schichtoberflächen ( $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) in abgedehntem Zustand inklusive Adsorbate ermittelt mit XPS und AES in Abhängigkeit von  $\Phi_{O_2}$ .

Allerdings wurde bei  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$  ein Sauerstoffgehalt der Oberfläche von 50,4 at% mit AES gemessen. Dies war ein extrem hoher Wert, der stark von den anderen Messwerten abwich. Dieses Ergebnis wurde an verschiedenen Stellen auf dieser Probe erzielt und ließ sich nur durch eine Verunreinigung oder falsche Lagerung der Probe erklären. Da alle Proben in gleicher Umgebung gelagert wurden, blieb nur eine Verunreinigung als mögliche Erklärung für die ungewöhnliche Abweichung.

Zusätzlich zur Bestimmung des elementaren Sauerstoffanteils in den a-C:O-Schichten ließ sich der Anteil der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome mit Hilfe der XPS-Analyse abschätzen, indem das Flächenverhältnis der den  $sp^3$ - und den  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen zugeordneten Anpassungskurven (vgl. Abb. 2-10) ermittelt wurde (Abb. 3-11).

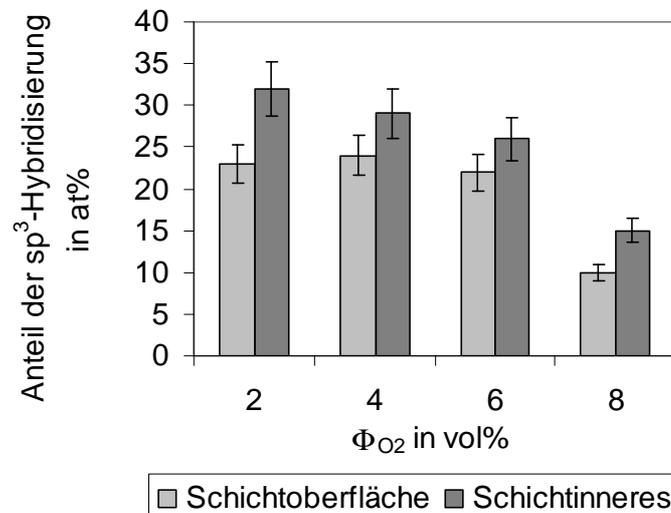


Abb. 3-11: Anteil der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in den a-C:O-Schichten ( $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit von  $\Phi_{O_2}$  an der Schichtoberfläche im abgedehnten Zustand und im Schichtinnern (ab 10 nm Tiefe) nach Abtrag durch Zerstäuben.

Der Anteil der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome an der Schichtoberfläche nahm von 23 at% auf 10 at% mit zunehmendem Sauerstofffluss ab. Im Schichtinnern ergab sich die gleiche Tendenz, hier nahm der Anteil der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome von 32 at% auf 15 at% mit zunehmendem Sauerstofffluss ab. Auffällig war der deutlich höhere Anteil an  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen im Schichtinnern im Vergleich zur Schichtoberfläche.

Die in die amorphe Kohlenstoffmatrix eingebauten Sauerstoffatome kamen in verschiedenen molekularen Bindungen vor. Dies ließ sich aus den Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie-Transmissionsspektren (FT-IR-Spektroskopie) der a-C:O-Schichten (Abb. 3-12 – Abb. 3-16) erkennen. Auffällig war die scharfe Absorptionsbande bei etwa  $2335\text{ cm}^{-1}$  (der Streckschwingung von  $\text{CO}_2$  zuzuordnen), die mit steigendem Sauerstofffluss immer stärker wurde. Die Absorptionsbande bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  (Streckschwingung der  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Bindung) schien sich hingegen nicht mit zunehmendem Sauerstofffluss zu verändern. Die Absorptionsbande bei etwa  $1700\text{ cm}^{-1}$  (Streckschwingung von  $\text{C}=\text{O}$ ) zeigte ebenfalls nur eine schwache Zunahme mit steigendem Sauerstofffluss. Die Absorptionsbande der Streckschwingung von  $\text{C}=\text{C}$  bei etwa  $1590\text{ cm}^{-1}$  zeigte eine deutliche Verstärkung mit zunehmendem Sauerstofffluss, wobei sich gleichzeitig die breite Absorptionsbande im Bereich zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$ , die von den symmetrischen Streckschwingungen der C-O-H- und C-O-Gruppen verursacht wurde, stärker ausprägte.

In Abb. 3-12 sind die Spektren der mit  $P_{\text{dc,T}} = 300\text{ W}$  ( $\Phi_{\text{tot}} = 52,8\text{ sccm}$ ,  $p = 0,6\text{ Pa}$ ,  $U_{\text{Hf,S}} = 0\text{ V}$ ) hergestellten a-C:O-Schichten dargestellt. Deutlich zu erkennen waren die beiden schmalen, durch die Überkompensation der SiO- und SiO<sub>2</sub>-Absorption entstandenen, Banden bei  $1108\text{ cm}^{-1}$  und  $615\text{ cm}^{-1}$ .

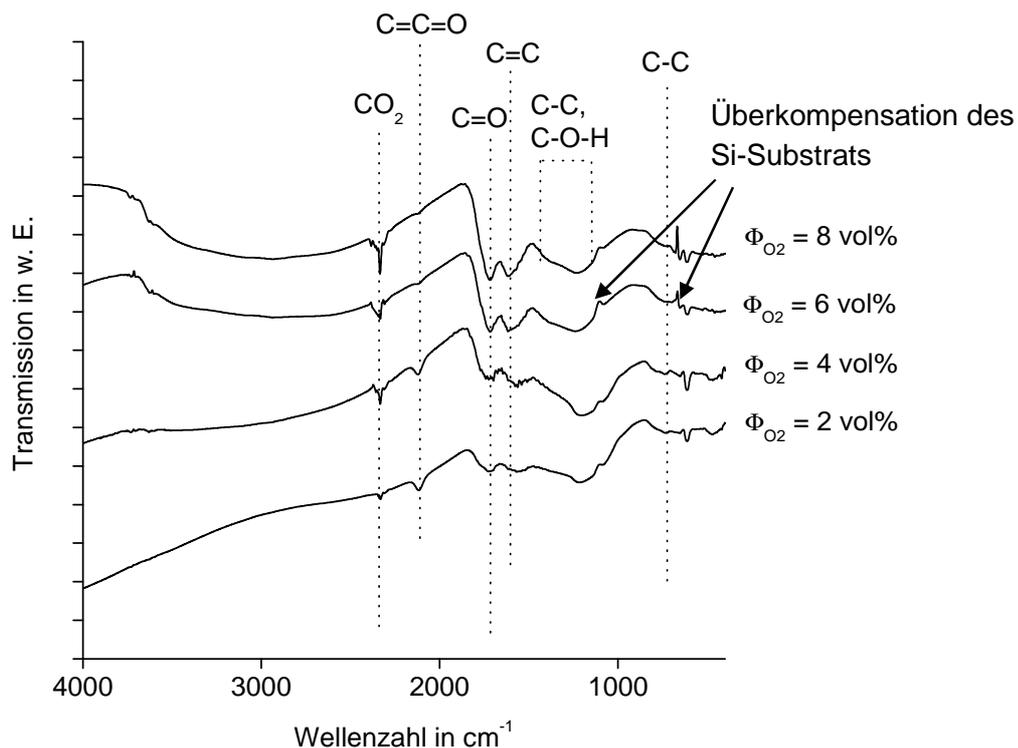


Abb. 3-12: FT-IR-Spektren der a-C:O-Schichten ( $P_{\text{dc,T}} = 300\text{ W}$ ,  $\Phi_{\text{tot}} = 52,8\text{ sccm}$ ,  $p = 0,6\text{ Pa}$ ,  $U_{\text{Hf,S}} = 0\text{ V}$ ) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss.

Im Vergleich zu den mit  $P_{\text{dc,T}} = 300\text{ W}$  abgeschiedenen a-C:O-Schichten ergab sich bei den mit  $P_{\text{dc,T}} = 500\text{ W}$  (Abb. 3-13) hergestellten Schichten eine deutliche Verstärkung der Absorptionsbande bei  $2335\text{ cm}^{-1}$ , die mit steigendem Sauerstofffluss deutlich zunahm. Ebenfalls deutlich zu erkennen war die stärkere Absorption im C-C-/C-O-H-Absorptionsbereich, wobei hier der zunehmende Sauerstofffluss für eine Verschärfung der einzelnen Absorptionsban-

den in diesem Bereich sorgte. Eine gute Unterscheidung zwischen C=C-, C=O- und C-C-/C-O-H-Banden war möglich.

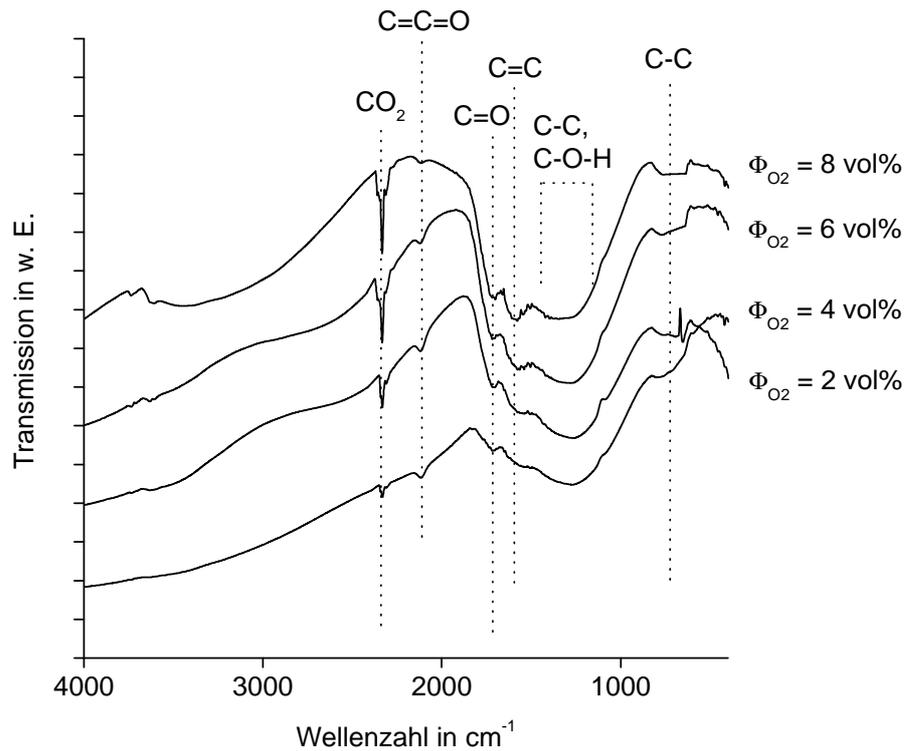


Abb. 3-13: FT-IR-Spektren der a-C:O-Schichten ( $P_{\text{dc},T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{hf},S} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss.

Bei den mit  $P_{\text{dc},T} = 700 \text{ W}$  abgeschiedenen a-C:O-Schichten (Abb. 3-16) traten die Absorptionsbanden bei  $2335 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  nur noch schwach auf. Mit Verstärkung des Sauerstoffflusses verschärften sich die Absorptionsbanden der C=O- und C=C-Schwingungen. Auch die Signale der C-O- und C-O-H-Gruppen wurden mit zunehmendem Sauerstofffluss intensiver. Dies ließ auf insgesamt mehr in die Schicht inkorporierte Sauerstoffatome schließen.

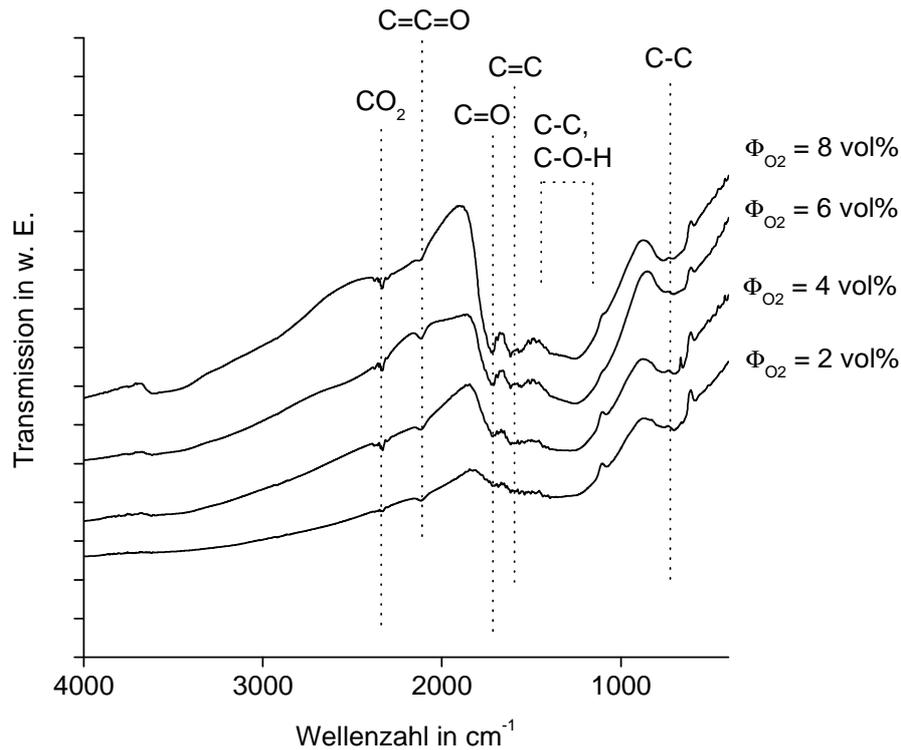


Abb. 3-14: FT-IR-Spektren der a-C:O-Schichten ( $P_{dc}, T = 700 \text{ W}$ ) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss.

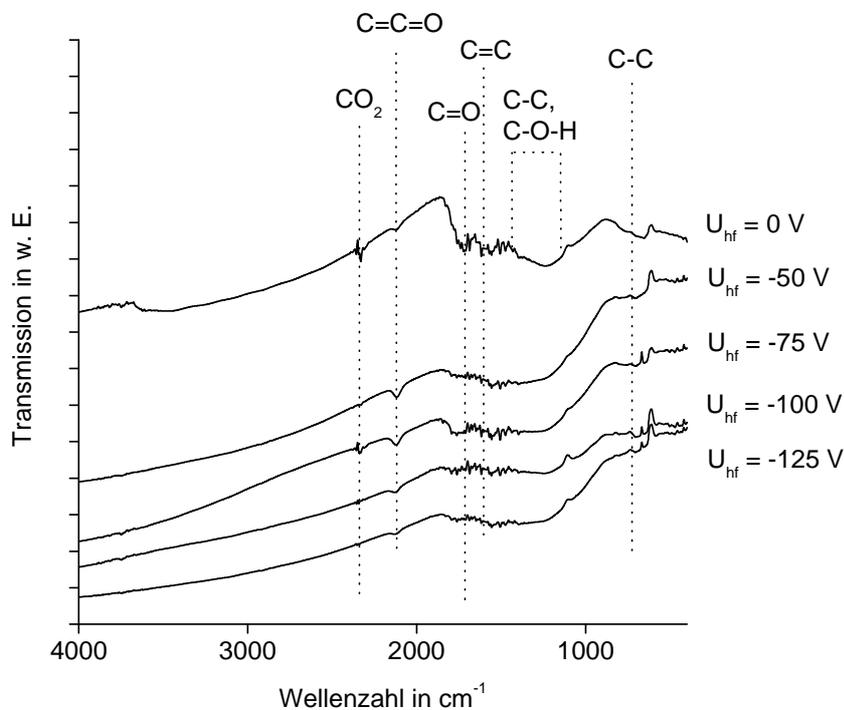


Abb. 3-15: FT-IR-Spektren der a-C:O-Schichten ( $P_{dc}, T = 300 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $\Phi_{\text{O}_2} = 4 \text{ vol\%}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ) in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung.

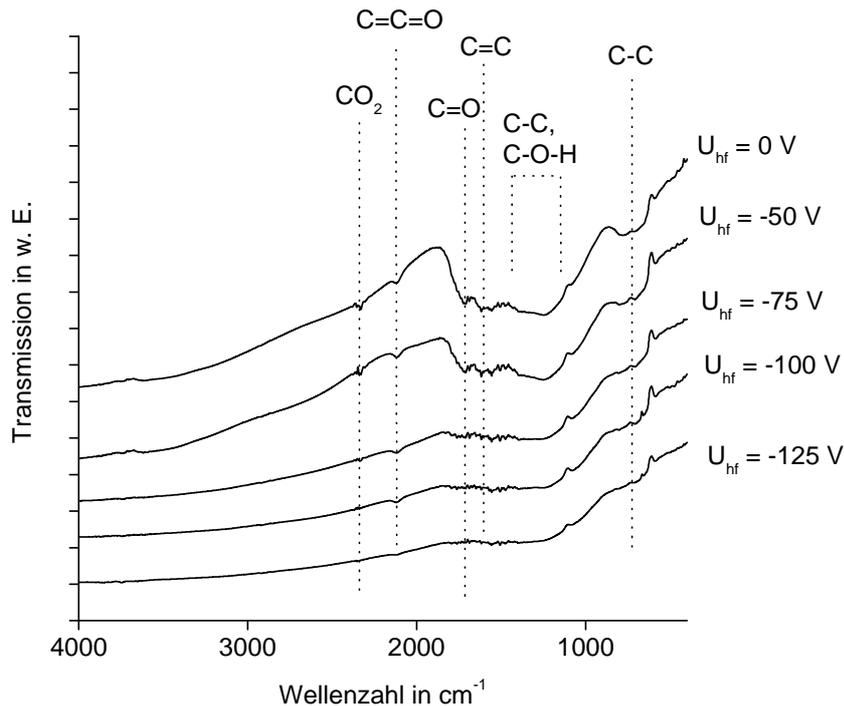


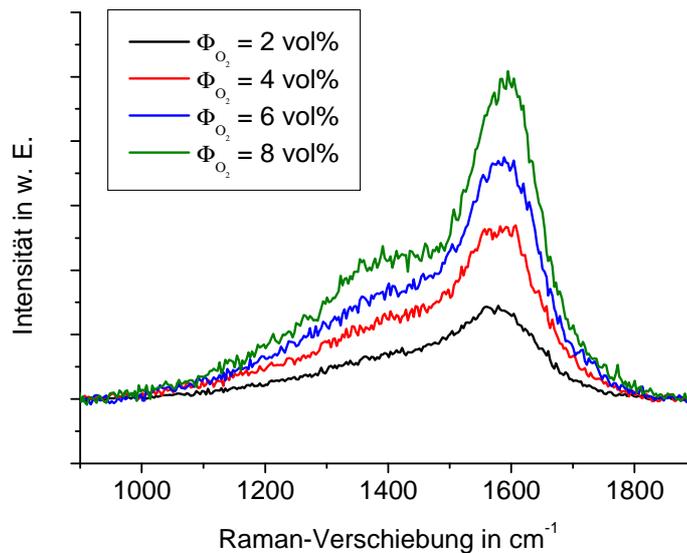
Abb. 3-16: FT-IR-Spektren der a-C:O-Schichten ( $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ) in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung.

Der Einfluss der H. f. Substratvorspannung war in den Abb. 3-15 und Abb. 3-16 gut zu erkennen. Bei einer d. c. Targetleistung von 300 W traten für  $U_{Hf,S} = -125 \text{ V}$  kaum noch Absorptionsbanden von sauerstoffhaltigen Molekülen im Spektrum auf, und selbst bei  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$  waren die Bande der CO<sub>2</sub>-Absorption und der Ketengruppe nur schwach zu erkennen (vgl. Tab. 2-9). Bei  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  verstärkte sich dieser Effekt noch, die Spektren wirkten ab einer H. f. Substratvorspannung von -75 V wie nivelliert, die Beteiligung von sauerstoffhaltigen Molekülen an den Absorptionsbanden war kaum noch zu erkennen. Diese qualitative Betrachtung der verschiedenen molekularen Bindungen der Kohlenstoffatome in der amorphen Schicht zeigte, dass sowohl die vermehrte Sauerstoffzufuhr als auch die angelegte H. f. Substratvorspannung während des Beschichtungsprozesses das Bindungsverhalten der einzelnen Atome und damit den Aufbau des amorphen Netzwerks stark beeinflussten.

Die Messergebnisse der FT-IR-Untersuchung bestätigen die Ergebnisse von XPS und EPMA: die Durchstrahlung der amorphen Kohlenstoffproben ergab eine Vergrößerung der Absorptionsbanden von sauerstoffhaltigen Verbindungen mit zunehmendem Sauerstofffluss, d. h. der Sauerstoffgehalt der Schichten nahm zu. Die Erhöhung der d. c. Targetleistung führte zu einer Verkleinerung der Absorptionsbanden der sauerstoffhaltigen Verbindungen, d. h. der Sauerstoffgehalt der Schichten nahm ab. Mit abnehmender negativer H. f. Substratvorspannung nahmen auch die Intensitäten der Absorptionsbanden der sauerstoffhaltigen Verbindungen ab, was auch hier auf eine Abnahme des Sauerstoffs in den Schichten schließen ließ.

Bei der Auswertung der Raman-Spektren, die mit den beiden Anregungswellenlängen  $\lambda = 325 \text{ nm}$  und  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  aufgenommen wurden (Abb. 3-17), zeigte sich für die Position der G-Bande, dass sie sich mit zunehmendem Sauerstofffluss zu höheren Wellenzahlen verschob (Abb. 3-18).

## a) Anregungswellenlänge 325 nm (UV)



## b) Anregungswellenlänge 514,5 nm (VIS)

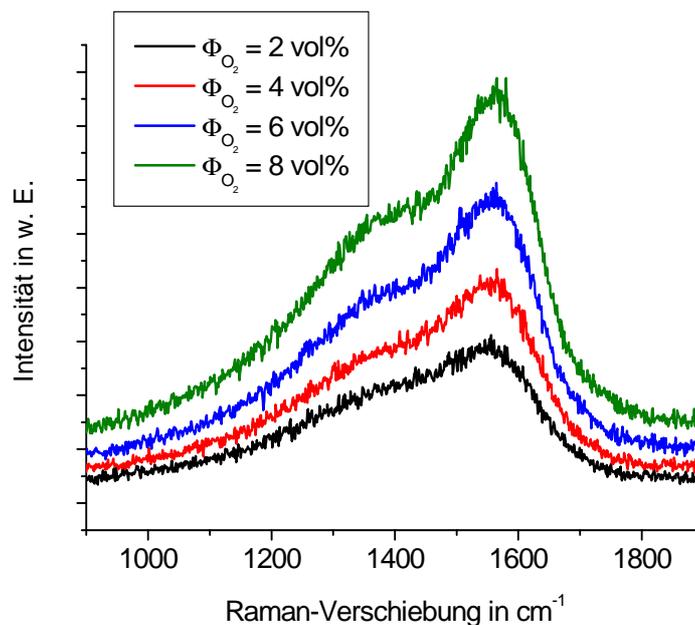


Abb. 3-17: Raman-Spektren der a-C:O-Schichten ( $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{HF,S}} = 0 \text{ V}$ ), aufgenommen mit der Anregungswellenlänge a)  $\lambda = 325 \text{ nm}$  (UV) und b)  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  (VIS). Die Auswertung wurde für jedes der gezeigten Spektren analog zu der in Abb. 2-7 gezeigten Auswertung vorgenommen.

Die Werte der mit 700 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten lagen mit  $1589 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1596 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\lambda = 325 \text{ nm}$  (UV) etwas über den Werten der bei 500 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten, die sich zwischen  $1582 \text{ cm}^{-1}$  und  $1594 \text{ cm}^{-1}$  befanden. Die G-Banden-Positionen der mit  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$  hergestellten Schichten befanden sich

mit Werten von  $1587\text{ cm}^{-1}$  bis  $1603\text{ cm}^{-1}$  knapp über den Werten der beiden anderen Messreihen. Bei  $\lambda = 514,5\text{ nm}$  unterschieden sich die G-Banden-Positionen der drei Messreihen kaum voneinander und lagen für beide Leistungen zwischen  $1563\text{ cm}^{-1}$  und  $1571\text{ cm}^{-1}$ .

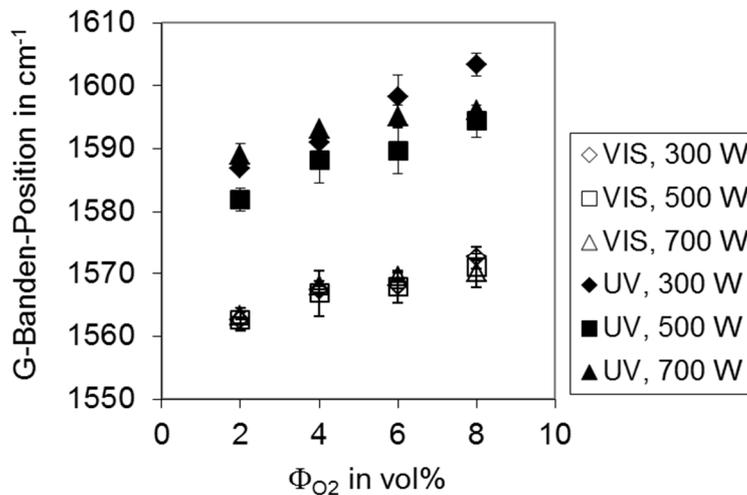


Abb. 3-18: G-Banden-Position in Abhängigkeit von dem Sauerstofffluss, aufgenommen mit den Anregungswellenlängen  $\lambda = 325\text{ nm}$  (UV) und  $\lambda = 514,5\text{ nm}$  (VIS) für  $P_{dc,T} = 300\text{ W}$ ,  $P_{dc,T} = 500\text{ W}$  und  $P_{dc,T} = 700\text{ W}$  ( $\Phi_{tot} = 52,8\text{ sccm}$ ,  $p = 0,6\text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0\text{ V}$ ).

Die D-Banden-Position lag bei Wellenzahlen  $1445\text{ cm}^{-1}$  bis  $1457\text{ cm}^{-1}$  bei  $\lambda = 325\text{ nm}$  (UV) für die mit  $700\text{ W}$  hergestellten a-C:O-Schichten deutlich erhöht gegenüber den bei  $500\text{ W}$  hergestellten, bei denen die Position der Wellenzahlen  $1435\text{ cm}^{-1}$  bis  $1445\text{ cm}^{-1}$  anstieg (Abb. 3-19).

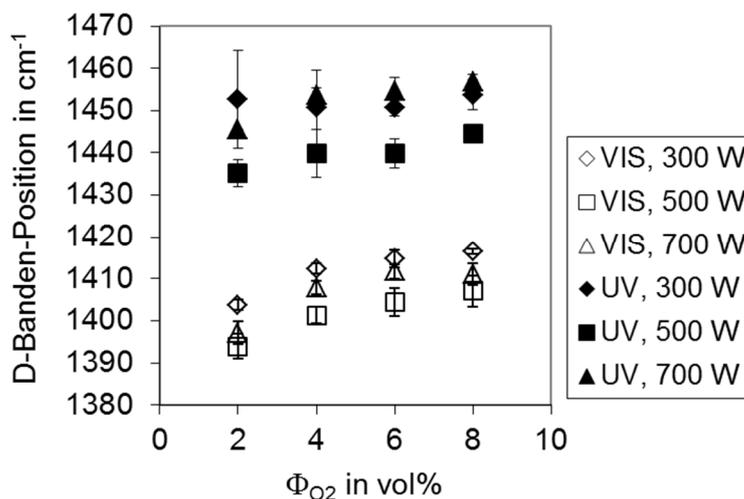


Abb. 3-19: D-Banden-Position in Abhängigkeit von dem Sauerstofffluss, aufgenommen mit den Anregungswellenlängen  $\lambda = 325\text{ nm}$  (UV) und  $\lambda = 514,5\text{ nm}$  (VIS) für  $P_{dc,T} = 300\text{ W}$ ,  $P_{dc,T} = 500\text{ W}$  und  $P_{dc,T} = 700\text{ W}$  ( $\Phi_{tot} = 52,8\text{ sccm}$ ,  $p = 0,6\text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0\text{ V}$ ).

Die mit  $300\text{ W}$  d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten zeigten keine eindeutige Tendenz der Veränderung der D-Banden-Position, diese lag zwischen  $1451\text{ cm}^{-1}$  und  $1453\text{ cm}^{-1}$ . Für  $\lambda = 514,5\text{ nm}$  (VIS) lagen die D-Banden-Positionen erwartungsgemäß bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als für  $\lambda = 325\text{ nm}$  (UV). Für alle drei d. c. Targetleistun-

gen stieg die D-Banden-Position mit zunehmendem Sauerstofffluss an. Dabei lagen die Werte der mit 500 W d. c. Targetleistung abgeschiedenen Schichten am niedrigsten zwischen  $1394 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1407 \text{ cm}^{-1}$ . Die D-Banden-Position der mit 700 W d. c. Targetleistung abgeschiedenen Schichten nahm von  $1397 \text{ cm}^{-1}$  auf  $1411 \text{ cm}^{-1}$  zu. Die mit 300 W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten wiesen die größte D-Banden-Position auf, die mit zunehmendem Sauerstofffluss von  $1404 \text{ cm}^{-1}$  auf  $1417 \text{ cm}^{-1}$  anstieg.

Das Intensitätsverhältnis zwischen D- und G-Bande  $I(D)/I(G)$ , das über die Bandenhöhe bestimmt wurde (vgl. Kapitel 2.4.3), nahm mit zunehmendem Sauerstofffluss bei sämtlichen a-C:O-Schichten ab (Abb. 3-20).

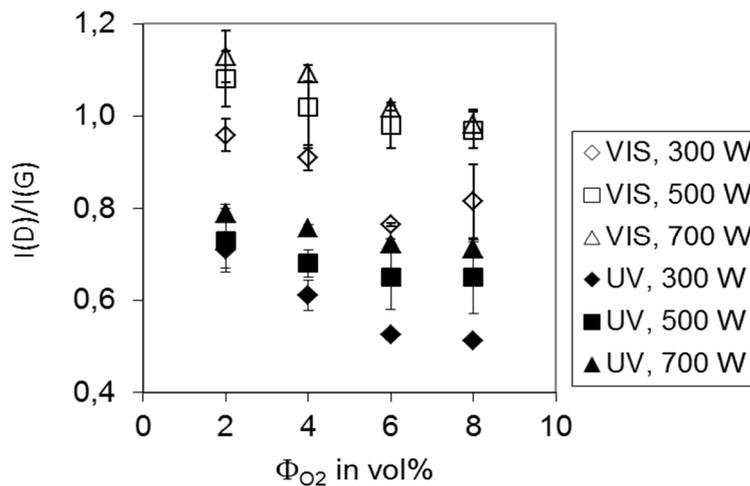


Abb. 3-20: Das Intensitätsverhältnis der Bandenhöhe von D- und G-Bande  $I(D)/I(G)$  in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss, aufgenommen mit den Anregungswellenlängen  $\lambda = 325 \text{ nm}$  (UV) und  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  (VIS) für  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$ ,  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  und  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ).

Dabei lagen die mit  $\lambda = 325 \text{ nm}$  ermittelten Werte von 0,51 bis 0,79 unter den mit  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  ermittelten Werten von 0,77 bis 1,13. Die mit  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  hergestellten Schichten wiesen bei beiden Anregungswellenlängen die höchsten  $I(D)/I(G)$ -Werte auf, wobei für  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  abnehmende Werte von 1,13 bis 0,98, für  $\lambda = 325 \text{ nm}$  Werte von 0,79 bis 0,71 gemessen wurden. Die niedrigsten Werte mit  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  von 0,96 bis 0,77 wurden für die mit  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  hergestellten Schichten gemessen. Allerdings lag das Minimum bei  $\Phi_{O_2} = 6 \text{ vol\%}$ . Für  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  wurde ein leicht ansteigender Wert von 0,82 ermittelt, allerdings verknüpft mit einer im Vergleich relativ großen Standardabweichung. Bei  $\lambda = 325 \text{ nm}$  wurden für die mit 300 W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten ebenfalls die niedrigsten Werte abnehmend von 0,71 bis 0,51 ermittelt. Die mit  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  hergestellten Schichten lagen mit ihren  $I(D)/I(G)$ -Werten zwischen den mit 300 W und 700 W abgeschiedenen Schichten, wobei das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis mit zunehmendem Sauerstofffluss für beide Anregungswellenlängen abnahm.

Die Halbwertsbreite der G-Bande nahm mit zunehmendem Sauerstofffluss deutlich ab (Abb. 3-21). Dabei sanken die Werte für  $\lambda = 325 \text{ nm}$  (UV) der mit  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  hergestellten a-C:O-Schichten von etwa  $134 \text{ cm}^{-1}$  auf  $111 \text{ cm}^{-1}$ , die der mit  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  hergestellten von etwa  $125 \text{ cm}^{-1}$  auf  $104 \text{ cm}^{-1}$ . Die Werte der Halbwertsbreite der mit  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  abgeschiedenen Schichten nahmen mit zunehmendem Sauerstofffluss von  $129 \text{ cm}^{-1}$  auf  $90 \text{ cm}^{-1}$  ab.

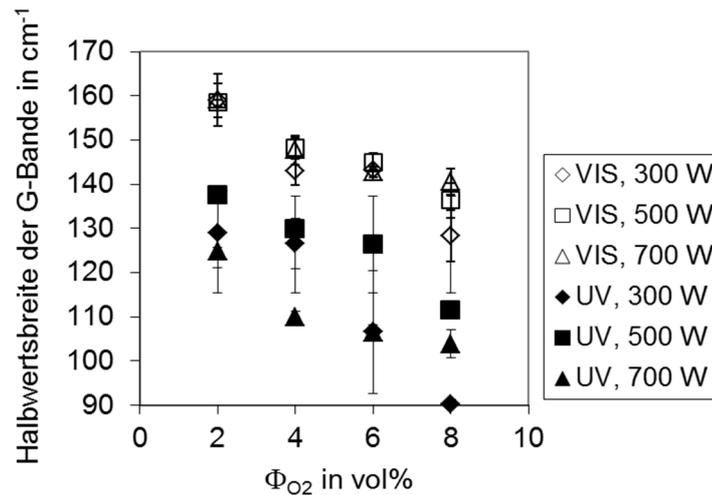


Abb. 3-21: Halbwertsbreite der G-Bande in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss, aufgenommen mit den Anregungswellenlängen  $\lambda = 325$  nm (UV) und  $\lambda = 514,5$  nm (VIS) für  $P_{dc,T} = 300$  W,  $P_{dc,T} = 500$  W und  $P_{dc,T} = 700$  W ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V).

Für  $\lambda = 514,5$  nm (VIS) nahm die Halbwertsbreite der G-Bande der bei  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellten a-C:O-Schichten mit zunehmendem Sauerstofffluss von  $159$   $cm^{-1}$  auf  $141$   $cm^{-1}$ , die der bei  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten von  $158$   $cm^{-1}$  auf  $136$   $cm^{-1}$  und die der bei  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellten von  $159$   $cm^{-1}$  auf  $128$   $cm^{-1}$  ab.

Bei beiden Anregungswellenlängen nahm die Halbwertsbreite der D-Bande mit zunehmendem Sauerstofffluss zu, wobei eine stärkere Zunahme mit  $\lambda = 325$  nm (UV) gemessen wurde (Abb. 3-22).

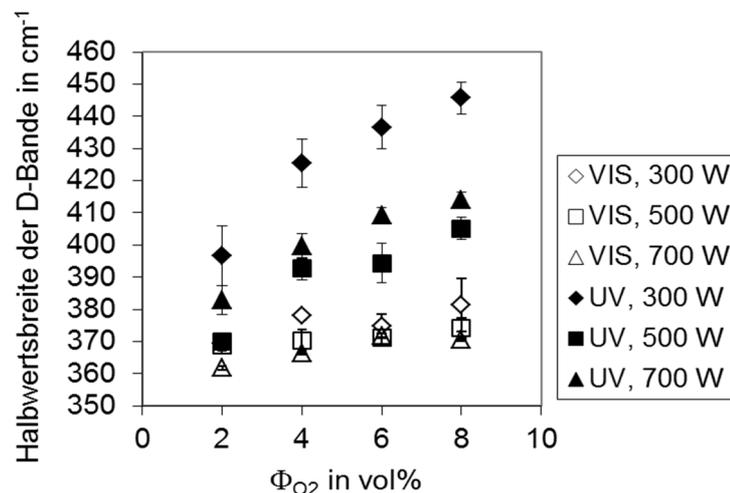


Abb. 3-22: Halbwertsbreite der D-Bande in Abhängigkeit von dem Sauerstofffluss, aufgenommen mit den Anregungswellenlängen  $\lambda = 325$  nm und  $\lambda = 514,5$  nm bei a)  $P_{dc,T} = 500$  W und b)  $P_{dc,T} = 700$  W ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V).

Die Halbwertsbreiten der D-Banden der mit  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellten a-C:O-Schichten nahmen bei  $\lambda = 514,5$  nm (VIS) um  $12$   $cm^{-1}$  von  $369$   $cm^{-1}$  auf  $381$   $cm^{-1}$  zu. Die Halbwertsbreiten der mit  $500$  W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten nahmen von  $369$   $cm^{-1}$  auf

374  $\text{cm}^{-1}$  um 5  $\text{cm}^{-1}$ , die der mit  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$  abgeschiedenen Schichten nahmen um 9  $\text{cm}^{-1}$  von 362  $\text{cm}^{-1}$  auf 371  $\text{cm}^{-1}$  zu. Für  $\lambda = 325 \text{ nm}$  (UV) nahm die Halbwertsbreite der mit 300 W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten deutlich stärker von 397  $\text{cm}^{-1}$  auf 446  $\text{cm}^{-1}$  um 49  $\text{cm}^{-1}$  zu. Nicht ganz so drastisch war der Unterschied bei den mit  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$  hergestellten a-C:O-Schichten, bei denen die Halbwertsbreite der D-Bande von 370  $\text{cm}^{-1}$  auf 405  $\text{cm}^{-1}$  um 35  $\text{cm}^{-1}$  zunahm. Bei den mit  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$  hergestellten Schichten wurde eine Zunahme von 383  $\text{cm}^{-1}$  auf 414  $\text{cm}^{-1}$  um 31  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.

Die Dispersion der G-Bande wurde für alle drei Schichttypen ermittelt (Abb. 3-23), wobei sich für die mit 300 W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten eine Zunahme der Dispersion von 0,128  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$  auf 0,161  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$  ergab.

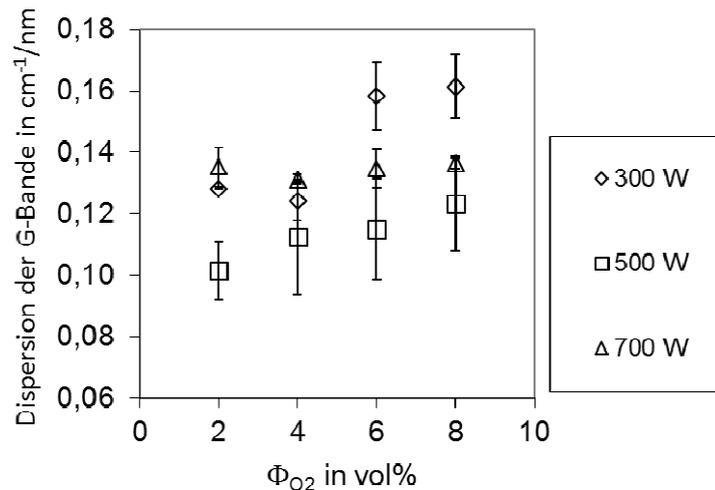


Abb. 3-23: Dispersion der G-Bande in Abhängigkeit von dem Sauerstofffluss, bestimmt mit den Anregungswellenlängen  $\lambda = 325 \text{ nm}$  und  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  für  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$ ,  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$  und  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$  ( $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{Hf,S}} = 0 \text{ V}$ ).

Für die mit  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$  hergestellten Schichten wurde eine etwas geringere Zunahme von 0,102  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$  auf 0,123  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$  ermittelt. Für die mit 700 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten ergab sich von  $\Phi_{\text{O}_2} = 4 \text{ vol}\%$  bis  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol}\%$  eine leichte Zunahme der Dispersion von 0,131  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$  auf 0,136  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ . Für  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol}\%$  lag bei diesen Schichten die Dispersion bei 0,135  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ .

## 3.2 Mechanische und physikalische Eigenschaften der a-C:O-Schichten

### 3.2.1 Härte

Die Härte der a-C:O-Schichten nahm mit zunehmendem Sauerstofffluss von 11,7 GPa auf 9,5 GPa ( $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$ ) und von 11,2 GPa auf 8,6 GPa ( $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$ ) leicht ab (Abb. 3-24). Für  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$  wurde der gleiche Trend beobachtet. Die Ergebnisse lagen insgesamt sehr nah beieinander. Der Einfluss der d. c. Targetleistung war also sehr gering, die Härte werte sanken nur leicht bei der niedrigsten d. c. Targetleistung von 300 W.

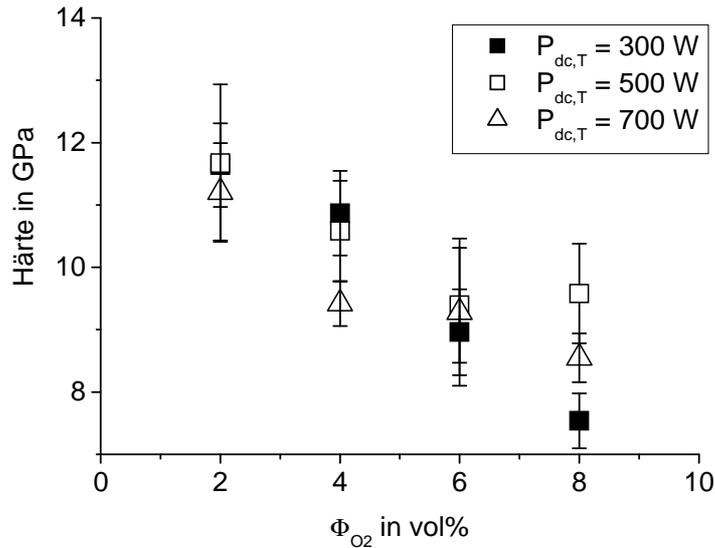


Abb. 3-24: Härte der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss bei unterschiedlichen d. c. Targetleistungen.

Mit dem Anlegen einer H. f. Substratvorspannung von 0 V bis etwa -100 V nahm die Härte unabhängig auf knapp 16 GPa für  $P_{dc,T} = 700$  W und auf etwas über 16 GPa für  $P_{dc,T} = 300$  W zu (Abb. 3-25). Wurde  $U_{Hf,S}$  noch darüber hinaus auf -125 V eingestellt, nahm die Härte der a-C:O-Schicht wieder ab. Dabei wurden die etwas höheren Härtewerte für die niedrigere d. c. Targetleistung erreicht.

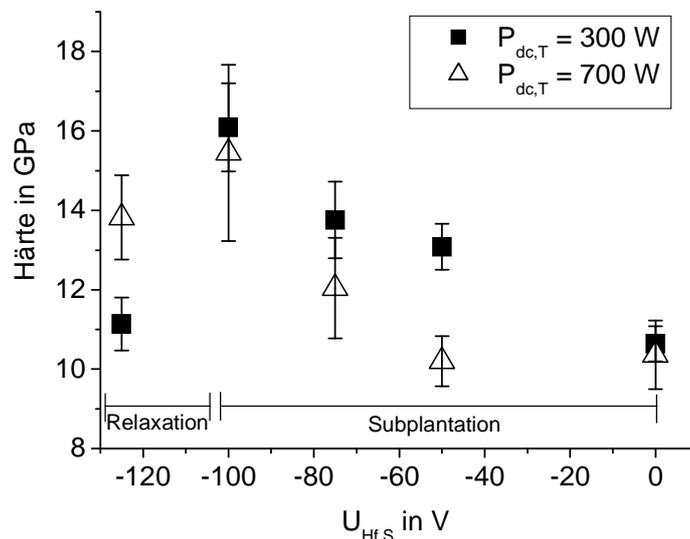


Abb. 3-25: Härte der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{O_2} = 4$  vol%,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa) in Abhängigkeit von der negativen H. f. Substratvorspannung  $U_{Hf,S}$  bei unterschiedlichen d. c. Targetleistungen.

Die Datenpunkte sind in Übereinstimmung mit dem Subplantationsmodell nach Davis [81], das zunächst einen Anstieg der Härte mit zunehmender Ionenenergie, die direkt mit der

Substratvorspannung zusammenhängt, und nach Erreichung eines Maximalwertes ein Absinken der Härte bei weiterhin zunehmender Ionenenergie vorhersagt.

### 3.2.2 Reduzierter Elastizitätsmodul

Ähnliches wie für die Härte beobachtete man auch für den reduzierten Elastizitätsmodul: mit zunehmendem Sauerstofffluss sanken die Werte, mit dem Betrag nach steigender, negativer H. f. Substratvorspannung erhöhten sie sich. Ein eindeutiges Maximum des reduzierten Elastizitätsmoduls bei  $U_{\text{Hf,S}} = -100 \text{ V}$  konnte allerdings nicht beobachtet werden. Die Werte bei  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$  sanken mit zunehmendem Sauerstofffluss von etwa 136 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol\%}$  auf 99 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$ , bei  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$  sogar auf nur etwa 76 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$  (Abb. 3-26).

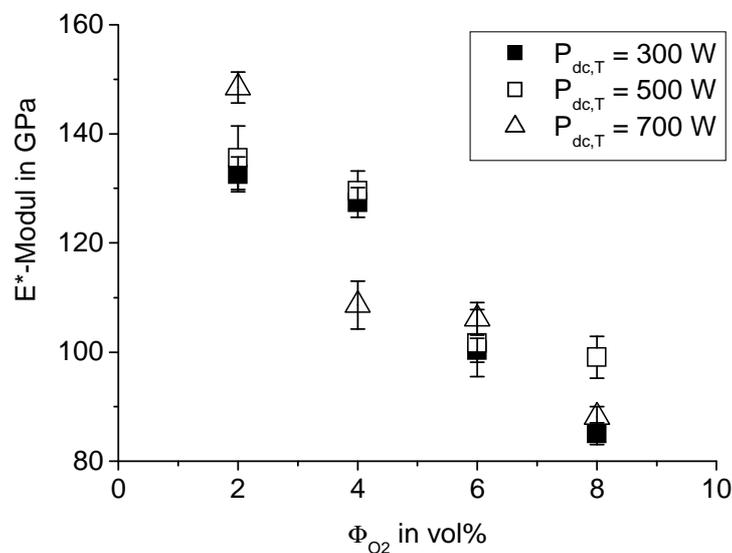


Abb. 3-26: Reduzierter Elastizitätsmodul der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{Hf,S}} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss bei unterschiedlichen d. c. Targetleistungen.

Die Unterschiede zwischen den mit unterschiedlicher d. c. Targetleistung abgeschiedenen Schichten waren sehr gering, wobei die etwas niedrigeren Resultate für die höheren  $P_{\text{dc,T}}$  erzielt wurden.

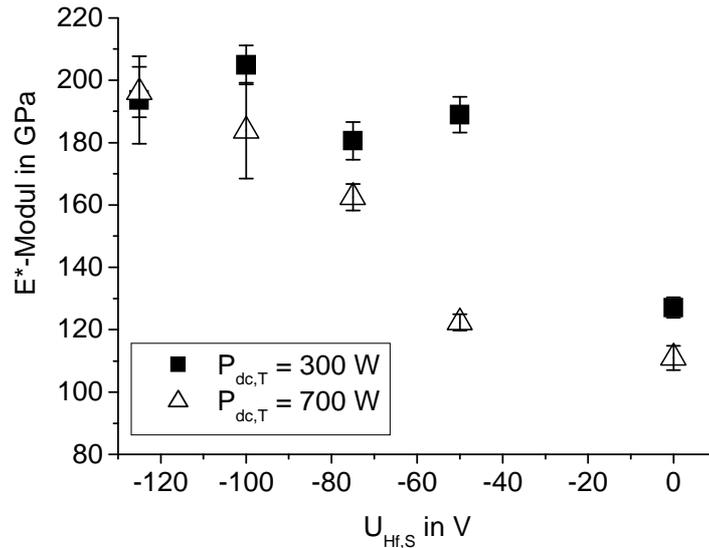


Abb. 3-27: Reduzierter Elastizitätsmodul der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{\text{O}_2} = 4 \text{ vol\%}$ ,  $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ) in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung  $U_{\text{Hf,S}}$  bei unterschiedlichen d. c. Targetleistungen.

Durch die Erhöhung der  $U_{\text{Hf,S}}$  von 0 V auf -100 V nahm der Wert des reduzierten Elastizitätsmoduls bei  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$  von etwa 127 GPa bei  $U_{\text{Hf,S}} = 0 \text{ V}$  auf etwa 200 GPa bei  $U_{\text{Hf,S}} = -100 \text{ V}$  zu (Abb. 3-27). Für  $U_{\text{Hf,S}} = -125 \text{ V}$  nahm dieser Wert leicht auf 193 GPa ab. Bei  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$  war eine ähnliche Vergrößerung des Elastizitätsmoduls zu beobachten. Allerdings lagen diese Werte im Durchschnitt etwa 20 GPa unter den Werten der bei  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$  abgeschiedenen a-C:O-Schichten.

### 3.2.3 Eigenspannung

Die Druckeigenspannung – auch kompressive Eigenspannung genannt – der a-C:O-Schichten zeigte unterschiedliche Abhängigkeiten vom Sauerstofffluss, je nachdem welche d. c. Targetleistung bei ihrer Herstellung verwendet wurde (Abb. 3-28). Während für  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$  die Druckeigenspannungswerte von 0,44 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol\%}$  auf 0,57 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$  anstiegen, sanken die Werte bei  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$  von 0,38 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol\%}$  auf 0,20 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$ . Bei  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$  nahmen die Eigenspannungswerte von 0,54 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol\%}$  auf 0,75 GPa bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 6 \text{ vol\%}$  zu. Bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$  ging die kompressive Eigenspannung jedoch wieder auf ihren Ausgangswert von 0,55 GPa zurück.

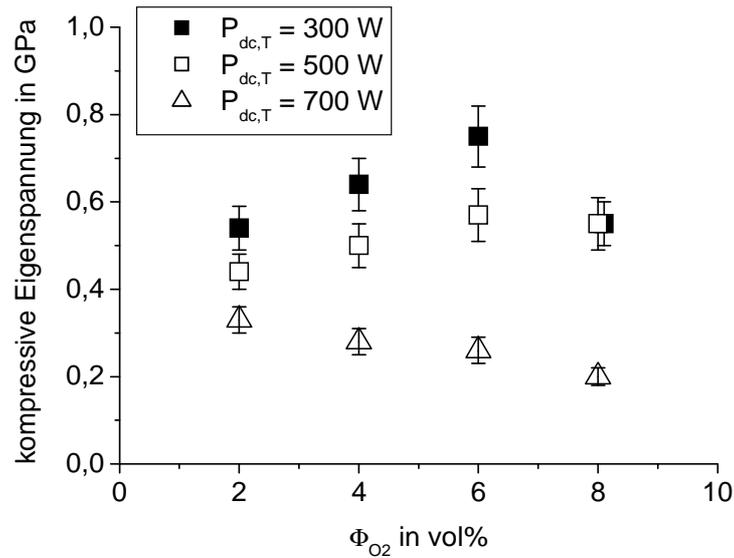


Abb. 3-28: Kompressive Eigenspannungen der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss und der d. c. Targetleistung.

Die kompressiven Eigenspannungen in Abhängigkeit von der negativen H. f. Substratvorspannung zeigten einen deutlicheren Trend als in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss (Abb. 3-29).

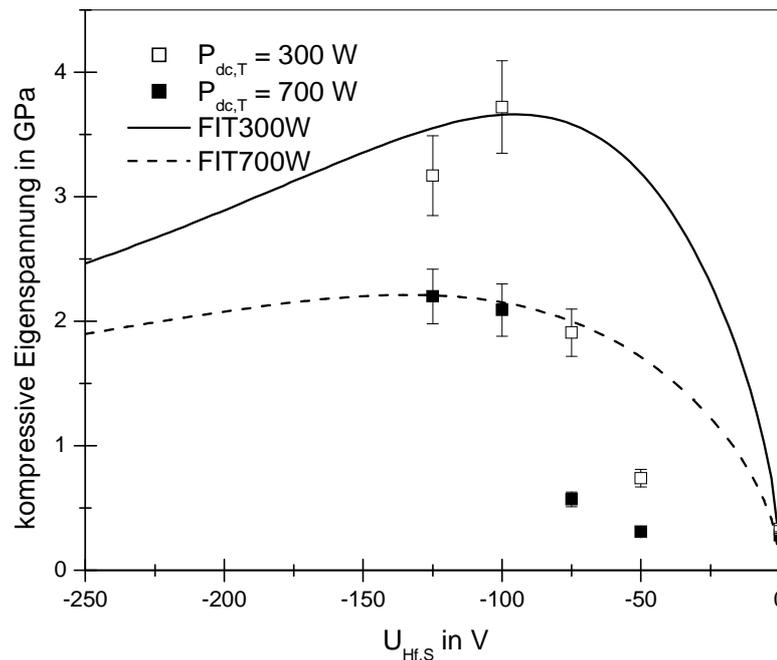
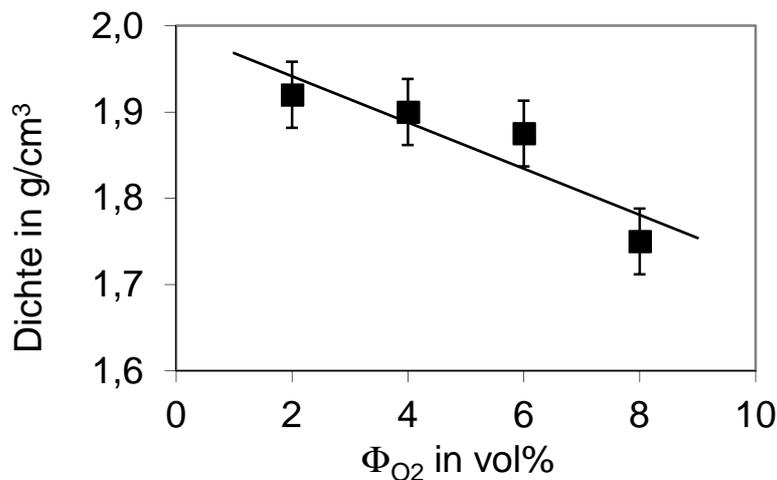


Abb. 3-29: Kompressive Eigenspannungen der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{O_2} = 4$  vol%,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa) in Abhängigkeit von der negativen H. f. Substratvorspannung  $U_{Hf,S}$  bei unterschiedlichen d. c. Targetleistungen. Die Kurven Fit300W und Fit700W stellen eine Kurvenanpassung gemäß dem Subplantationmodell nach Davis [81] dar mit Parametern in Anlehnung an [105] mit einem Flussverhältnis von  $\frac{\Phi_{Ar}}{\Phi_C + \Phi_O} = 2,8$  (300 W) bzw. 1,6 (700 W) und  $E_0 = 1,9$  eV.

Hier wurde eine deutliche Zunahme der kompressiven Eigenspannung mit dem Betrag nach zunehmender H. f. Substratvorspannung für beide untersuchten d. c. Targetleistungen gemessen. Der größte kompressive Eigenspannungswert wurde für die mit  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  und  $U_{Hf,S} = -100 \text{ V}$  hergestellten a-C:O-Schichten gemessen und lag bei etwa 3,75 GPa. Bei  $U_{Hf,S} = -125 \text{ V}$  wurde eine leichte Abnahme der kompressiven Eigenspannung auf etwa 3,25 GPa beobachtet. Die Gleichungen für Fit300W und Fit700W wurden in Anlehnung an [105] aufgestellt mit  $\frac{\Phi_{Ar}}{\Phi_C + \Phi_O} = 2,8$  (300 W) bzw. 1,6 (700 W) und  $E_0 = 1,9 \text{ eV}$ . Wie schon von Davis in [81] festgestellt, liegen in der Regel die Messwerte im ersten Bereich der Näherung von Null bis zum Maximum unter der errechneten Kurve. Für den sinkenden Bereich der Kurve ab dem Maximum der Kurve kann hier keine hinreichende Aussage getroffen werden, da zu wenige Datenpunkte vorliegen.

### 3.2.4 Dichte

Die Dichte der a-C:O-Schichten wurde mittels XRR exemplarisch an den mit  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  ohne H. f. Substratvorspannung hergestellten a-C:O-Schichten untersucht, da dies der mittleren d. c. Targetleistung entsprach. Die Ergebnisse wurden in *Abb. 3-30* zusammengefasst. Für  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$  beträgt die Dichte etwa  $1,92 \text{ g/cm}^3$ . Mit zunehmendem Sauerstofffluss nahm dieser Wert leicht auf etwa  $1,75 \text{ g/cm}^3$  für  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  ab.



*Abb. 3-30: Dichte der a-C:O-Schichten ( $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss.*

### 3.2.5 Oberflächenrauheit

Da die Rauheit einer Oberfläche Einfluss auf ihr Benetzungsverhalten ausübt, wurden die Rauheitswerte der verschiedenen a-C:O-Schichten mit Hilfe von Kontaktprofilometrie und Rasterkraftmikroskopie ermittelt. Diese beiden Methoden unterscheiden sich in der Dimension ihrer Datenerfassung: mittels Kontaktprofilometrie wurden entlang einer vorgegebenen Messstrecke in mm-Länge eindimensional die Daten erfasst, während mittels der Rasterkraftmikroskopie eine Fläche mit einer Kantenlänge von wenigen  $\mu\text{m}$  zweidimensional abgefahren wurde.

Die Ergebnisse der Kontaktprofilometrie für den Rauheitswert  $R_a$ -Wert (Abb. 3-31 a) zeigten für die mit  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellten a-C:O-Schichten eine Abnahme des mittleren  $R_a$ -Wertes von 2,6 nm bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% auf 1,4 nm bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol%. Bei  $P_{dc,T} = 500$  W stieg der mittlere  $R_a$ -Wert von 4,1 nm auf 4,9 nm, die Messabweichung der bei  $P_{dc,T} = 500$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten war dabei sehr groß. Bei  $P_{dc,T} = 700$  W nahm der  $R_a$ -Wert von 2,9 nm auf etwa 5,2 nm bei einer Erhöhung des Sauerstoffflusses von 2 vol% auf 8 vol% zu.

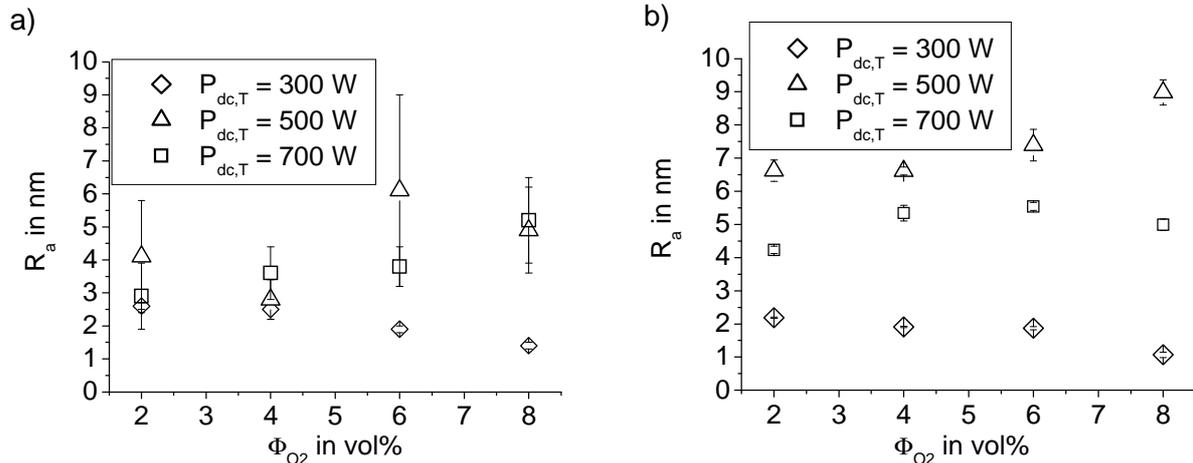


Abb. 3-31: Rauheitswert  $R_a$  der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V) ermittelt durch a) Kontaktprofilometrie ( $l = 4$  mm) und b) Rasterkraftmikroskopie (Messfläche =  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ), jeweils in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss  $\Phi_{O_2}$  bei  $P_{dc,T} = 300$  W, 500 W und 700 W.

Die Auswertung des mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie ermittelten mittleren  $R_a$ -Wertes ergab für die mit  $P_{dc,T} = 300$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten einen  $R_a$ -Wert von etwa 2,2 nm bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol%, der mit zunehmendem Sauerstofffluss auf etwa 1,1 nm bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol% sank (Abb. 3-31 b). Die mit  $P_{dc,T} = 500$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten zeigten eine leicht ansteigende Tendenz des mittleren  $R_a$ -Wertes mit steigendem Sauerstofffluss. Der  $R_a$ -Wert nahm bei den mit  $P_{dc,T} = 700$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten von 6,6 nm auf etwa 9 nm zu. Bei der Untersuchung mit Kontaktprofilometrie zeigten die a-C:O-Schichten, die mit  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellt wurden, einen mittleren  $R_a$ -Wert, der von 4,2 nm auf etwa 5 nm bei einer Erhöhung des Sauerstoffflusses von 2 vol% auf 8 vol% zunahm, wobei er bei  $\Phi_{O_2} = 6$  vol% seinen Maximalwert von 5,5 nm erreichte. Der mit Kontaktprofilometrie ermittelte  $R_a$ -Wert lag bei den mit  $P_{dc,T} = 500$  W und  $P_{dc,T} = 700$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten gegenüber dem mit dem Kontaktprofilometer ermittelten Wert leicht erhöht.

Insgesamt zeigten die mit  $P_{dc,T} = 500$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten den höchsten mittleren  $R_a$ -Wert. Bei  $P_{dc,T} = 300$  W sank der  $R_a$ -Wert mit zunehmendem Sauerstofffluss, bei  $P_{dc,T} = 700$  W stieg der  $R_a$ -Wert zunächst und fiel dann leicht. Bei  $P_{dc,T} = 500$  W nahm der mittlere  $R_a$ -Wert mit steigendem Sauerstofffluss zu.

Die mit der Kontaktprofilometrie bestimmten mittleren  $R_z$ -Werte (Abb. 3-32 a) nahmen für die mit  $P_{dc,T} = 300$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten mit zunehmendem Sauerstofffluss von 23,6 nm bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% auf 10,6 nm bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol% ab. Für die mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten a-C:O-Schichten nahm der mittlere  $R_z$ -Wert von etwa 83 nm auf 114 nm mit zunehmendem Sauerstofffluss zu. Für  $P_{dc,T} = 700$  W nahm der  $R_z$ -Wert von 54,6 nm auf 100,9 nm

zu. Die mit Kontaktprofilometrie bestimmten Messabweichungen für die mit  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  abgeschiedenen a-C:O-Schichten waren sehr hoch und erlauben keine konkrete Aussage über den Zusammenhang zwischen Sauerstofffluss und  $R_z$ -Wert. Diese starken Messabweichungen ließen auf eine zum Teil sehr heterogene Schichtoberfläche schließen, auf der vereinzelt bei genügend langer Messstrecke extrem hohe  $R_z$ -Werte erreicht wurden. Aus diesem Grund wurden bei den AFM-Messungen keine so großen Abweichungen festgestellt, da um zwei Größenordnungen kleinere Messstrecken abgetastet wurden.

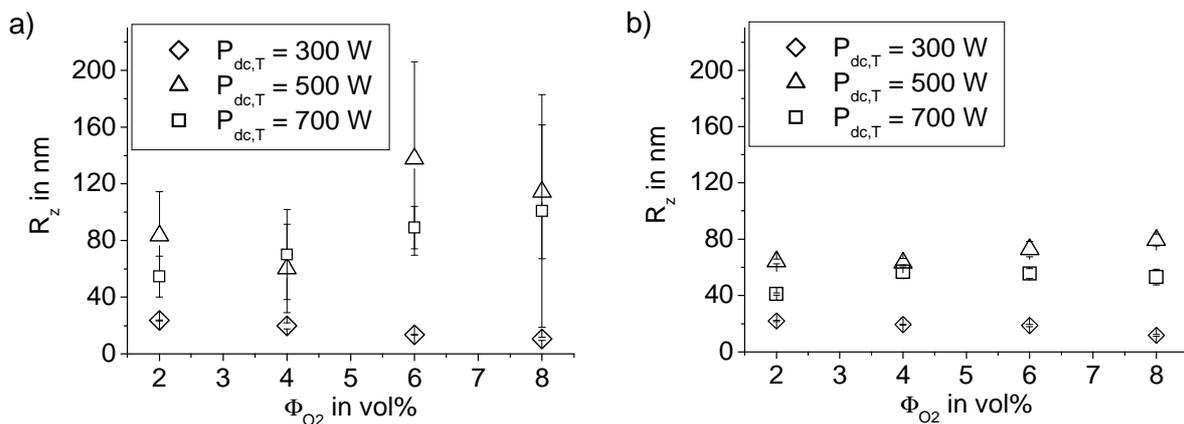


Abb. 3-32: Rauheitswert  $R_z$  der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) ermittelt durch a) Kontaktprofilometrie ( $l = 4 \text{ mm}$ ) und b) Rasterkraftmikroskopie (Messfläche =  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ), jeweils in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss  $\Phi_{O_2}$  bei  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$ ,  $500 \text{ W}$  und  $700 \text{ W}$ .

Der mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie ermittelte mittlere  $R_z$ -Wert für  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  entsprach fast genau den mit Kontaktprofilometrie ermittelten Werten und sank von  $21,9 \text{ nm}$  bei  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$  auf  $11,7 \text{ nm}$  bei  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  (Abb. 3-32 b). Bei  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  lag der mit Rasterkraftmikroskopie ermittelte Wert etwas unter dem des Kontaktprofilometers und stieg mit zunehmendem Sauerstofffluss von  $64,1 \text{ nm}$  auf etwa  $79,5 \text{ nm}$  an. Für  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  lagen die  $R_z$ -Werte unter denen bei  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ , stiegen aber von  $41,1 \text{ nm}$  auf  $58,1 \text{ nm}$  mit zunehmendem Sauerstofffluss. Die steigende Tendenz des  $R_z$ -wertes mit zunehmendem Sauerstofffluss war hier deutlicher zu erkennen als bei den kontaktprofilometrisch ermittelten Werten. Die bei den AFM-Messungen ermittelten Messabweichungen waren deutlich geringer als die der Kontaktprofilometrie, was auf die um zwei Größenordnungen kleinere Abtastlänge zurückzuführen war.

Die mit Kontaktprofilometrie bei  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  ermittelten mittleren  $R_t$ -Werte (Abb. 3-33 a) nahmen von  $35,9 \text{ nm}$  bei  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$  auf  $12,3 \text{ nm}$  bei  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  ab. Bei  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  zeigte sich für das Verhalten des  $R_t$ -wertes keine eindeutige Tendenz, da er von  $233,4 \text{ nm}$  bei  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$  auf  $92,7 \text{ nm}$  bei  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$  sank und dann auf  $429,6 \text{ nm}$  bei  $\Phi_{O_2} = 6 \text{ vol\%}$  anstieg, um bei  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  auf  $167,4 \text{ nm}$  abzusinken. Die Messabweichung bei diesen  $R_t$ -Werten war sehr groß, weshalb der Zusammenhang zwischen dem Anstieg des mittleren  $R_t$ -wertes bei steigendem Sauerstofffluss anhand dieser Messmethode nicht eindeutig festzustellen war.

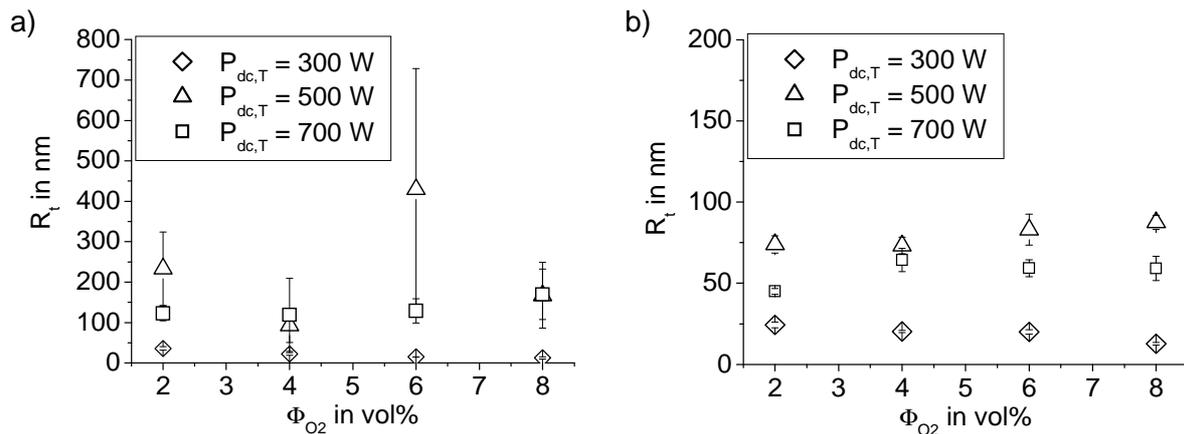


Abb. 3-33: Rauheitswert  $R_t$  der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V) ermittelt durch a) Kontaktprofilometrie ( $l = 4$  mm) und b) Rasterkraftmikroskopie (Messfläche =  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ), jeweils in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss  $\Phi_{O_2}$  bei  $P_{dc,T} = 300$  W, 500 W und 700 W.

Bei  $P_{dc,T} = 700$  W nahm der mittlere  $R_t$ -Wert von 122,4 nm auf etwa 169,9 nm zu, während der Sauerstofffluss von 2 vol% auf 8 vol% gesteigert wurde. Insgesamt war die steigende Tendenz des  $R_t$ -Wertes mit zunehmendem Sauerstofffluss bei den mit 700 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten deutlicher zu erkennen als bei den mit 500 W d. c. Targetleistung hergestellten.

Bei der Untersuchung mit Rasterkraftmikroskopie zeigten die a-C:O-Schichten, die mit  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellt wurden, niedrigere mittlere  $R_t$ -Werte als die mit  $P_{dc,T} = 500$  W oder 700 W abgeschiedenen (Abb. 3-33 b). Für  $P_{dc,T} = 300$  W sank der  $R_t$ -Wert von 24,4 nm bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% auf 12,7 nm bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol%. Für  $P_{dc,T} = 500$  W nahm der  $R_t$ -Wert von 73,9 nm auf 87,5 nm bei steigendem Sauerstofffluss zu. Der  $R_t$ -Wert unterschied sich bei den Messungen mit Rasterkraftmikroskopie kaum vom  $R_z$ -Wert und war diesem gegenüber nur geringfügig erhöht. Für  $P_{dc,T} = 700$  W nahm der  $R_t$ -Wert von 45 nm bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% auf 59,1 nm bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol% zu.

Die drei verschiedenen mit Kontaktprofilometrie ermittelten Rauheitswerte  $R_a$ ,  $R_z$  und  $R_t$  unterschieden sich deutlich in ihrer jeweiligen Größenordnung. Auffällig waren die hohen Messabweichungen, die sich bei dieser Messmethode ergaben. Bei den AFM-Messungen ergaben sich bei allen drei Rauheitsparametern deutlich geringere Messabweichungen.

Die Abhängigkeit des mit AFM bestimmten  $R_a$ -Wertes von der negativen H. f. Substratvorspannung wird in Abb. 3-34 deutlich. Er nahm mit steigenden Werten der negativen H. f. Substratvorspannung erst leicht von 2 nm auf etwa 3 nm zu, um dann bei einer d. c. Targetleistung von 300 W und einem Wert von  $U_{Hf,S} = -125$  V sprunghaft auf 20,4 nm anzusteigen. Bei  $P_{dc,T} = 700$  W wurde dieser sprunghafte Anstieg nicht beobachtet. Die Werte nahmen hier gleichmäßig von 4 nm bei  $U_{Hf,S} = 0$  V auf etwa 5,7 nm bei  $U_{Hf,S} = -125$  V zu.

Die Ergebnisse der mit Kontaktprofilometrie und mit Rasterkraftmikroskopie ermittelten Rauheitswerte unterschieden sich für die mit 300 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten kaum. Die Messabweichungen waren gering.

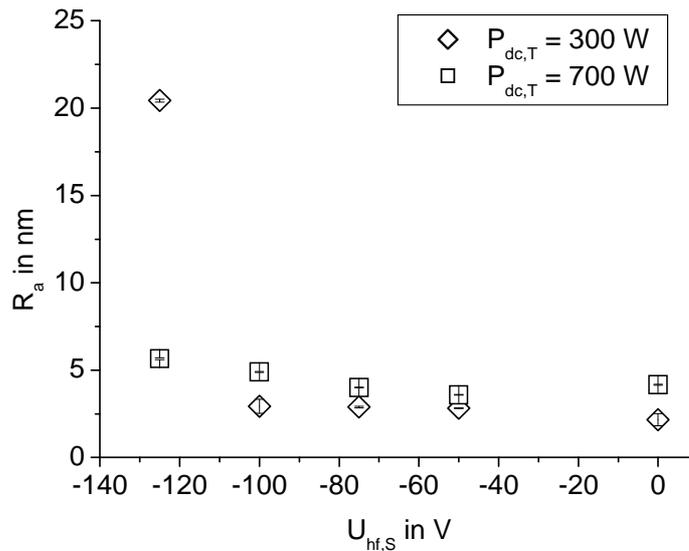


Abb. 3-34: Rauheitswert  $R_a$  der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $\Phi_{O_2} = 4$  vol%) ermittelt durch Rasterkraftmikroskopie in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung.

Der  $R_z$ -Wert zeigte eine ähnliche Tendenz wie der  $R_a$ -Wert (Abb. 3-35). Für  $P_{dc,T} = 300$  W nahm der  $R_z$ -Wert zunächst leicht von 23 nm bei  $U_{Hf,S} = 0$  V auf etwa 28 nm bei  $U_{Hf,S} = -100$  V zu. Danach stieg der  $R_a$ -Wert bei  $U_{Hf,S} = -125$  V sprunghaft auf 155 nm an. Für die d. c. Targetleistung von 700 W nahm der  $R_z$ -Wert gleichmäßig von 40 nm bei  $U_{Hf,S} = 0$  V auf etwa 54 nm bei  $U_{Hf,S} = -125$  V zu.

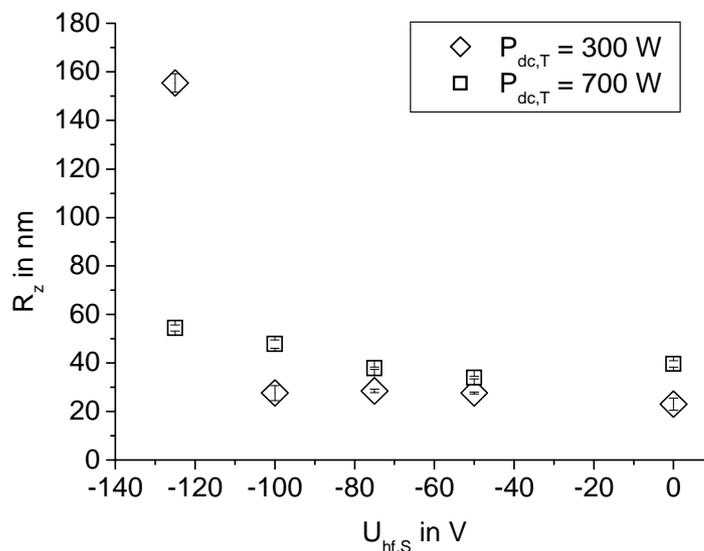


Abb. 3-35: Rauheitswert  $R_z$  der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $\Phi_{O_2} = 4$  vol%) ermittelt durch Rasterkraftmikroskopie in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung.

Die  $R_t$ -Werte waren gegenüber den  $R_z$ -Werten nur leicht erhöht, verhielten sich aber ansonsten genauso, indem sie mit dem Wert nach zunehmenden H. f. Substratvorspannung zunahmen.

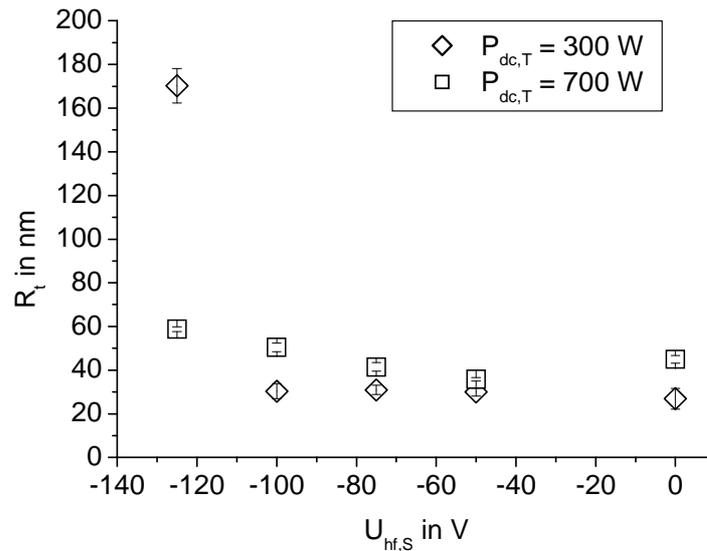


Abb. 3-36: Rauheitswert  $R_t$  der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $\Phi_{O_2} = 4$  vol%) ermittelt durch Rasterkraftmikroskopie in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung.

Die mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie ermittelten 3D-Oberflächenprofile von  $10 \times 10 \mu\text{m}$  großen Flächenausschnitten der verschiedenen a-C:O-Schichten bestätigten qualitativ, was in den Abb. 3-31 b bis Abb. 3-33 b bereits quantifiziert dargestellt wurde. Die Profilhöhe der Oberflächenstrukturen der mit  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellten Schichten nahmen mit zunehmendem Sauerstofffluss sichtbar ab (Abb. 3-37).

Gleichzeitig wurden die erhabenen Strukturen feiner. Die mit 500 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten zeigten eine deutlich höhere Abweichung von der mittleren Profilhöhe (Abb. 3-38). Der Vergleich von Abb. 3-38 a bis d zeigte für die Oberflächenunebenheiten kleinere Durchmesser und niedrigere Höhen mit zunehmendem Sauerstofffluss. Allerdings war in Abb. 3-38 b und d deutlich erkennbar, dass in unregelmäßigen Abständen größere Profilstrukturen zwischen den in ihrer lateralen Ausdehnung und Höhe immer kleiner werdenden Strukturen auftraten.

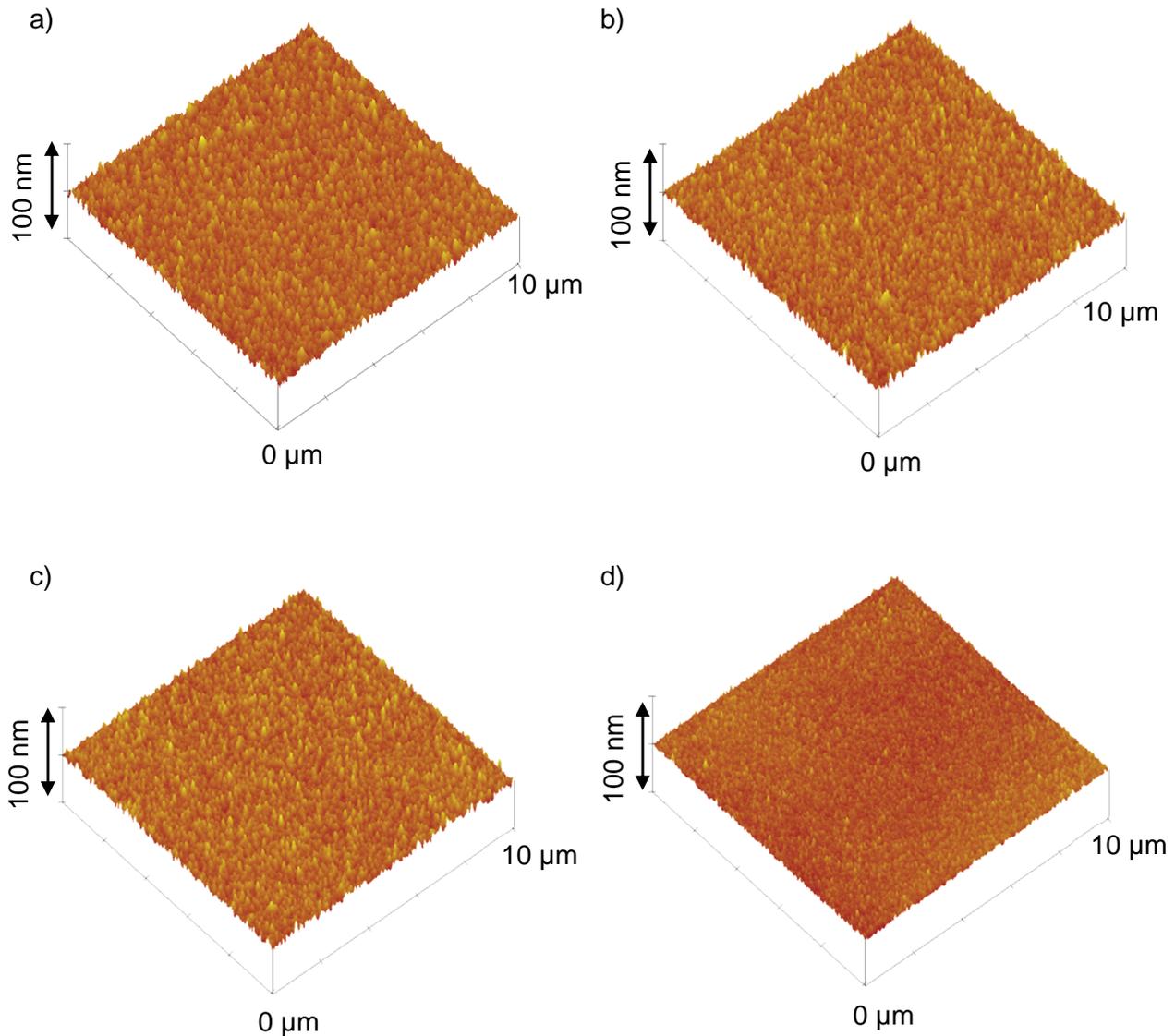


Abb. 3-37: Aus AFM-Daten erstellte 3-D-Oberflächenprofile der mit  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  hergestellten a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) mit a)  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$ , b)  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$ , c)  $\Phi_{O_2} = 6 \text{ vol\%}$ , d)  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ .

Diese größeren, zufällig verteilt auftretenden Oberflächenunebenheiten könnten die Ursache der in Abb. 3-32 a und b festgestellten großen Messabweichungen sein. Bei den rasterkraftmikroskopischen Messungen kamen diese unregelmäßigen Oberflächenstrukturen nicht so stark zum Tragen wie bei den kontaktprofilometrischen Messungen, was an der unterschiedlichen Größenordnung der Taststrecke bzw. -fläche lag. Offensichtlich traten bei den Schichten mit  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$  und  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  noch größere unregelmäßige Oberflächenunebenheiten auf, die erst ab einer Tastlänge von mehreren Millimetern registriert wurden.

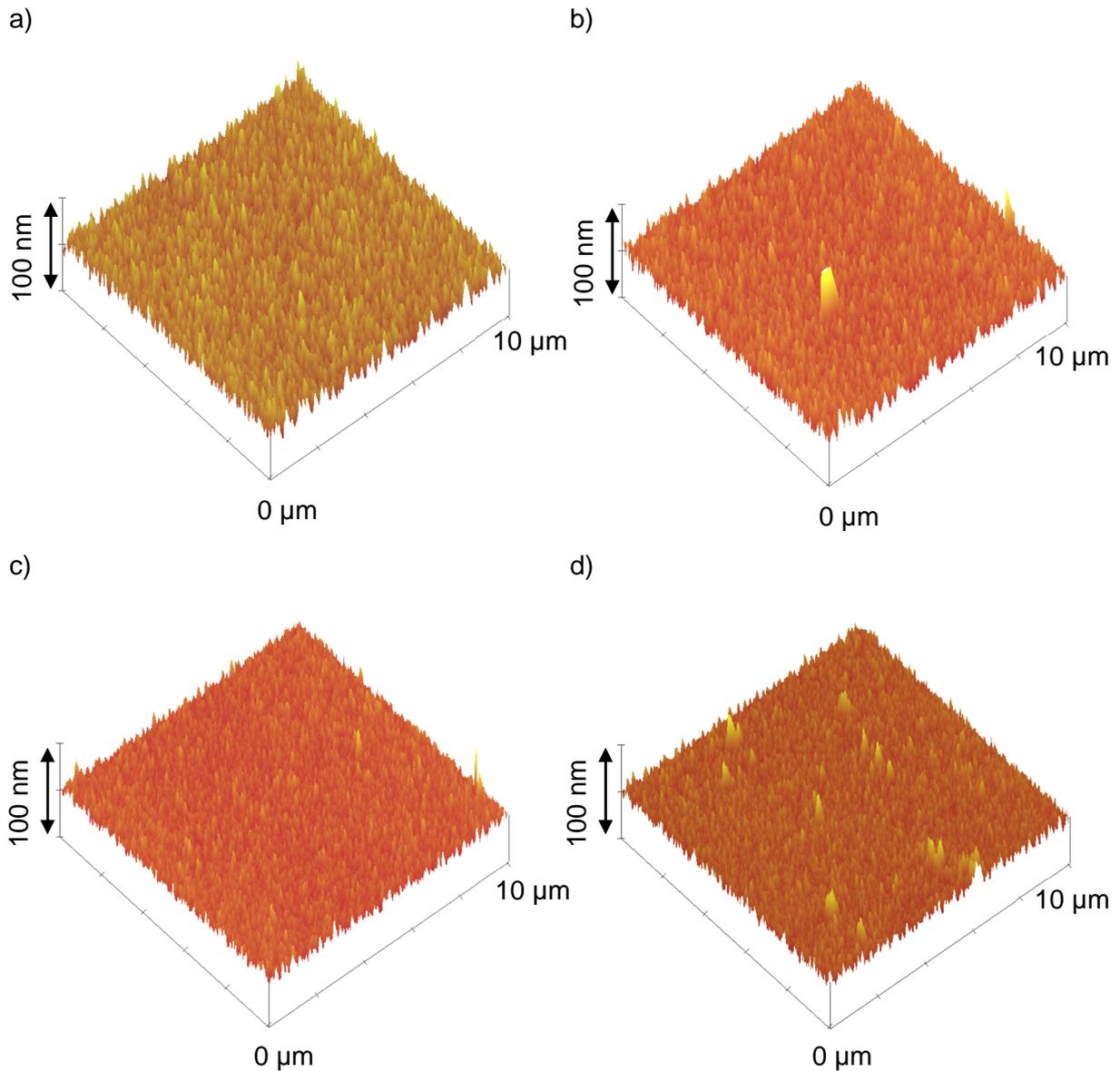


Abb. 3-38: Aus AFM-Daten erstellte 3-D-Oberflächenprofile der mit 500 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten ( $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{\text{Hf,S}} = 0 \text{ V}$ ) mit a)  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol\%}$ , b)  $\Phi_{\text{O}_2} = 4 \text{ vol\%}$ , c)  $\Phi_{\text{O}_2} = 6 \text{ vol\%}$ , d)  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$ .

Bei den mit  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$  hergestellten a-C:O-Schichten (Abb. 3-39) verursachte der zunehmende Sauerstofffluss kaum Veränderungen in der Oberflächentopographie der a-C:O-Schichten. Eine leichte Zunahme der Höhe der einzelnen Profilsitzen bis zu einem Sauerstofffluss von 6 vol% war zu beobachten, was bereits in Abb. 3-33 b quantitativ ausgewertet dargestellt wurde. Bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$  war hingegen wieder eine Abnahme der mittleren Profilhöhe zu beobachten.

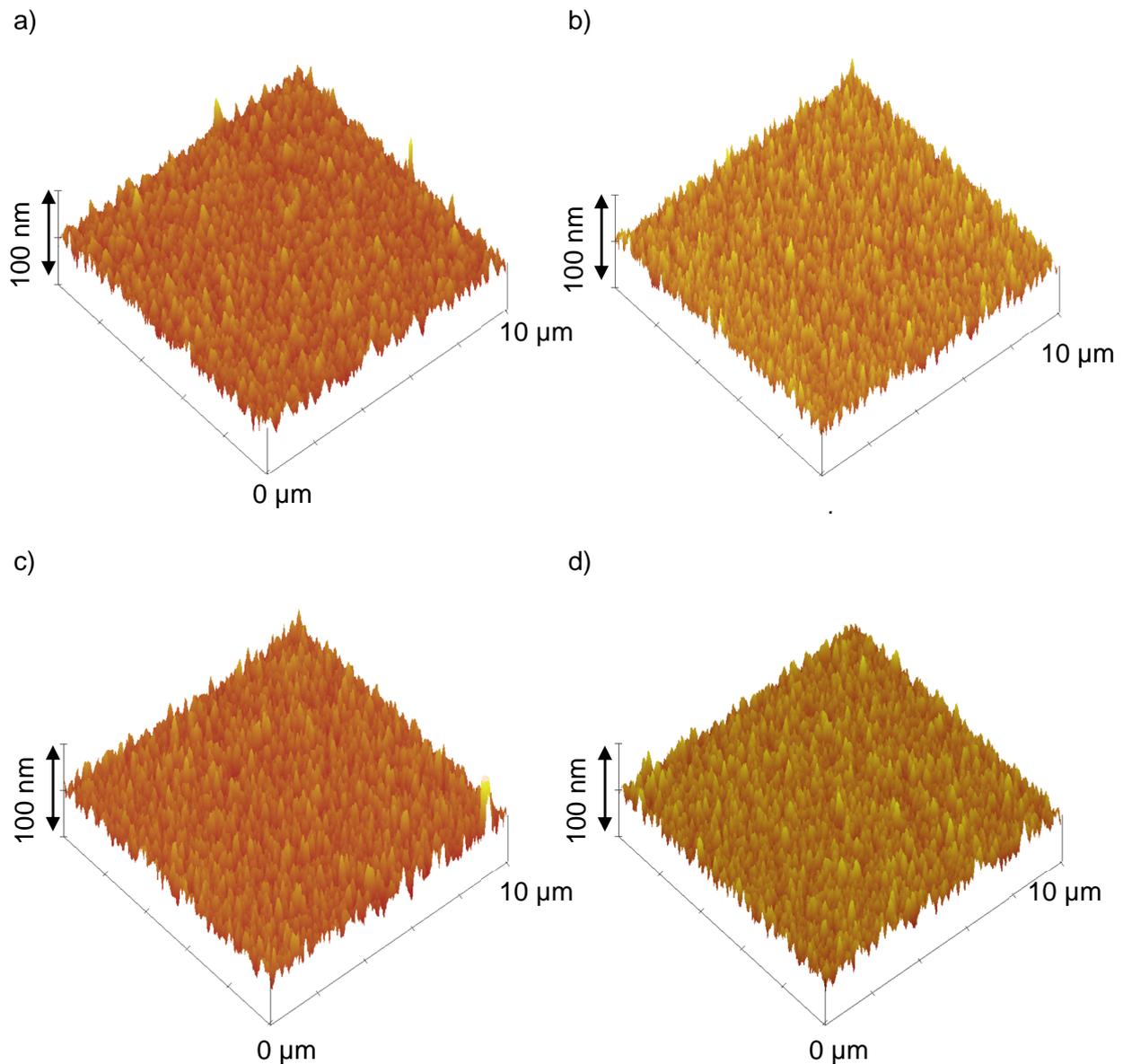


Abb. 3-39: Aus AFM-Daten erstellte 3-D-Oberflächenprofile der mit 700 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V) mit a)  $\Phi_{O_2} = 2$  vol%, b)  $\Phi_{O_2} = 4$  vol%, c)  $\Phi_{O_2} = 6$  vol%, d)  $\Phi_{O_2} = 8$  vol%.

Die 3D-Oberflächenprofile der mit  $P_{dc,T} = 300$  W und einem Sauerstofffluss von 4 vol% abgeschiedenen a-C:O-Schichten sind in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung in Abb. 3-40 dargestellt.

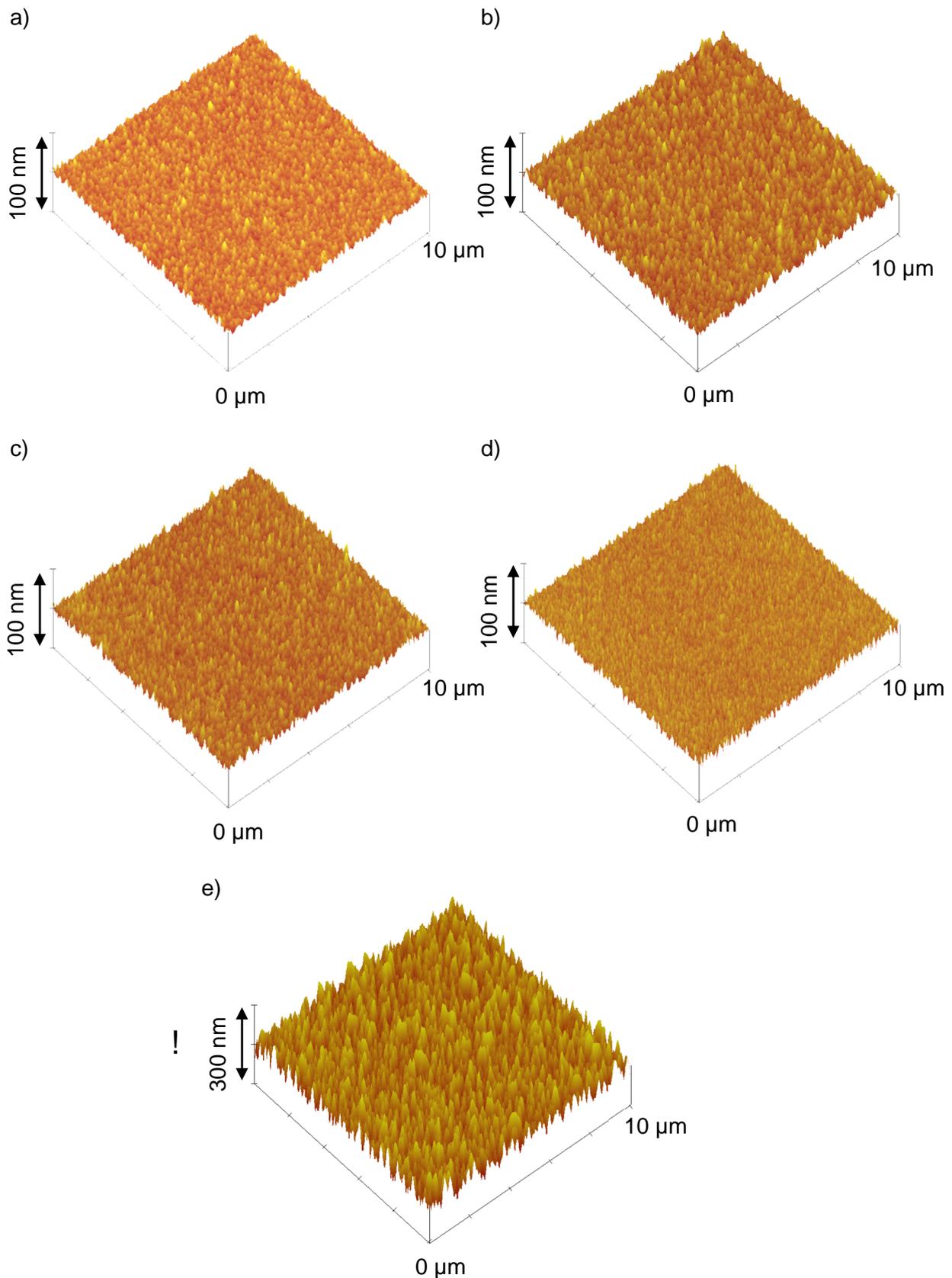


Abb. 3-40: Aus AFM-Daten erstellte 3-D-Oberflächenprofile der mit 300 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$ ) mit a)  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ , b)  $U_{Hf,S} = -50 \text{ V}$ , c)  $U_{Hf,S} = -75 \text{ V}$ , d)  $U_{Hf,S} = -100 \text{ V}$ , e)  $U_{Hf,S} = -125 \text{ V}$ . Achtung: größere z-Skala in e)!

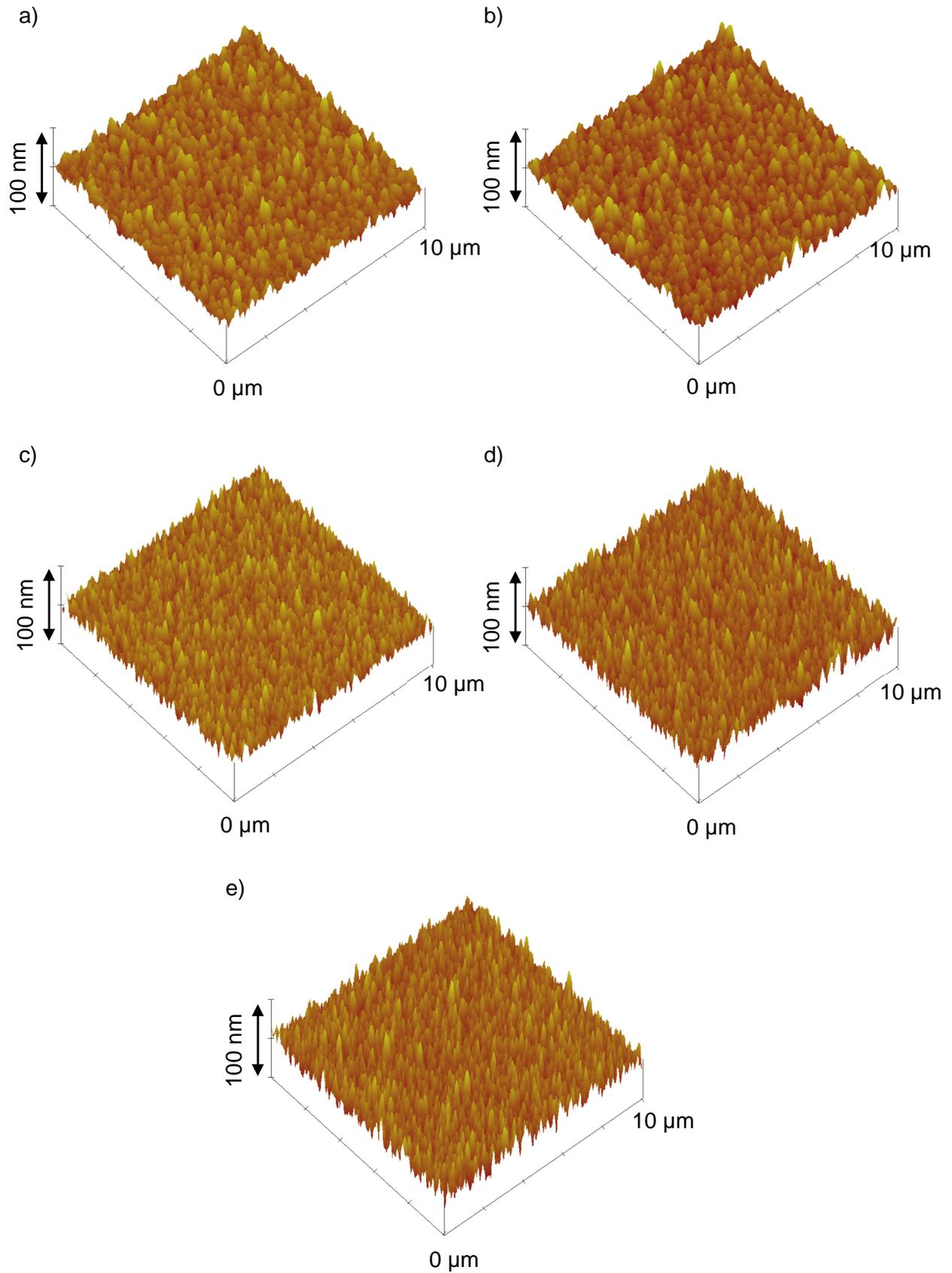


Abb. 3-41: Aus AFM-Daten erstellte 3-D-Oberflächenprofile der mit 700 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $\Phi_{O_2} = 4 \text{ vol\%}$ ) mit a)  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ , b)  $U_{Hf,S} = -50 \text{ V}$ , c)  $U_{Hf,S} = -75 \text{ V}$ , d)  $U_{Hf,S} = -100 \text{ V}$ , e)  $U_{Hf,S} = -125 \text{ V}$ .

Es war zu erkennen, dass die laterale Ausdehnung der Oberflächenstrukturen für die mit  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  hergestellten Schichten sich bei  $U_{Hf,S} = -50 \text{ V}$  leicht vergrößerte. Von  $U_{Hf,S} = -50 \text{ V}$  bis  $U_{Hf,S} = -100 \text{ V}$  verkleinerte sich die laterale Ausdehnung der Oberflächenstrukturen und auch ihre Höhe nahm leicht ab. Bei  $U_{Hf,S} = -125 \text{ V}$  stieg die laterale und vertikale Größe sprunghaft an (*Abb. 3-34* und *Abb. 3-35*). Man beachte bei *Abb. 3-40 e*, dass die z-Skalenhöhe eine Einheit von 300 nm aufwies. In *Abb. 3-40 a* bis *d* betrug die Skalenhöhe 100 nm. Die 3D-Oberflächenprofile der mit einer d. c. Targetleistung von 700 W und einem Sauerstofffluss von 4 vol% abgeschiedenen a-C:O-Schichten sind in Abhängigkeit von der H. f. Substratvorspannung in *Abb. 3-41* dargestellt. Es war zu erkennen, dass die laterale Ausdehnung der Oberflächenstrukturen sich mit zunehmenden Werten der negativen H. f. Substratvorspannung verkleinerte. Die Höhe der Oberflächenstrukturen nahm dabei leicht zu. Die z-Skalenhöhe in *Abb. 3-40 a – e* beträgt 100 nm.

### 3.2.6 Haftfestigkeit und Schichtversagen

Mit dem Ritztest wurde das Versagensverhalten der a-C:O-Schichten untersucht. Das Schichtversagen der a-C:O-Schichten setzte zum großen Teil zwischen 20 N und 30 N ein (*Abb. 3-42*). Da bei einer Last von mehr als 30 N die Siliziumsubstrate versagten (sie zerbrachen unter einer Lasteinwirkung  $\geq 30 \text{ N}$ ), wurde darüber hinaus nicht gemessen. Bei weiterer Vergrößerung der Aufnahmen der Ritzspuren konnte die Art des Schichtversagens analysiert werden. Auf den in *Abb. 3-42* gezeigten lichtmikroskopischen Aufnahmen der Ritzspuren ist zu erkennen, dass das Versagensverhalten der a-C:O-Schichten von spröder Natur ist, wobei man Dehnungsrisse ebenso erkennen kann (*Abb. 3-42 a*) wie Hertz-Splittern (*Abb. 3-42 b und c*, vgl. *Abb. 2-20*). Der Sauerstofffluss schien bei den mit  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  abgeschiedenen a-C:O-Schichten keinen großen Einfluss auf den Beginn des Schichtversagens zu haben (*Abb. 3-42 a und b*). Man beobachtete nur eine geringe Veränderung der Versagenscharakteristik in der Ritzspur, die durch vermehrten Sauerstofffluss enger zusammenliegende Risse aufwies. Für  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  und  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$  setzte das Schichtversagen erst oberhalb von 30 N ein (*Abb. 3-42 c*). Für die anderen Sauerstoffflüsse setzte das Versagen schon bei etwa 25 N ein, in *Abb. 3-42 d* ist exemplarisch das Schichtversagen der mit  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  hergestellten a-C:O-Schichten gezeigt.

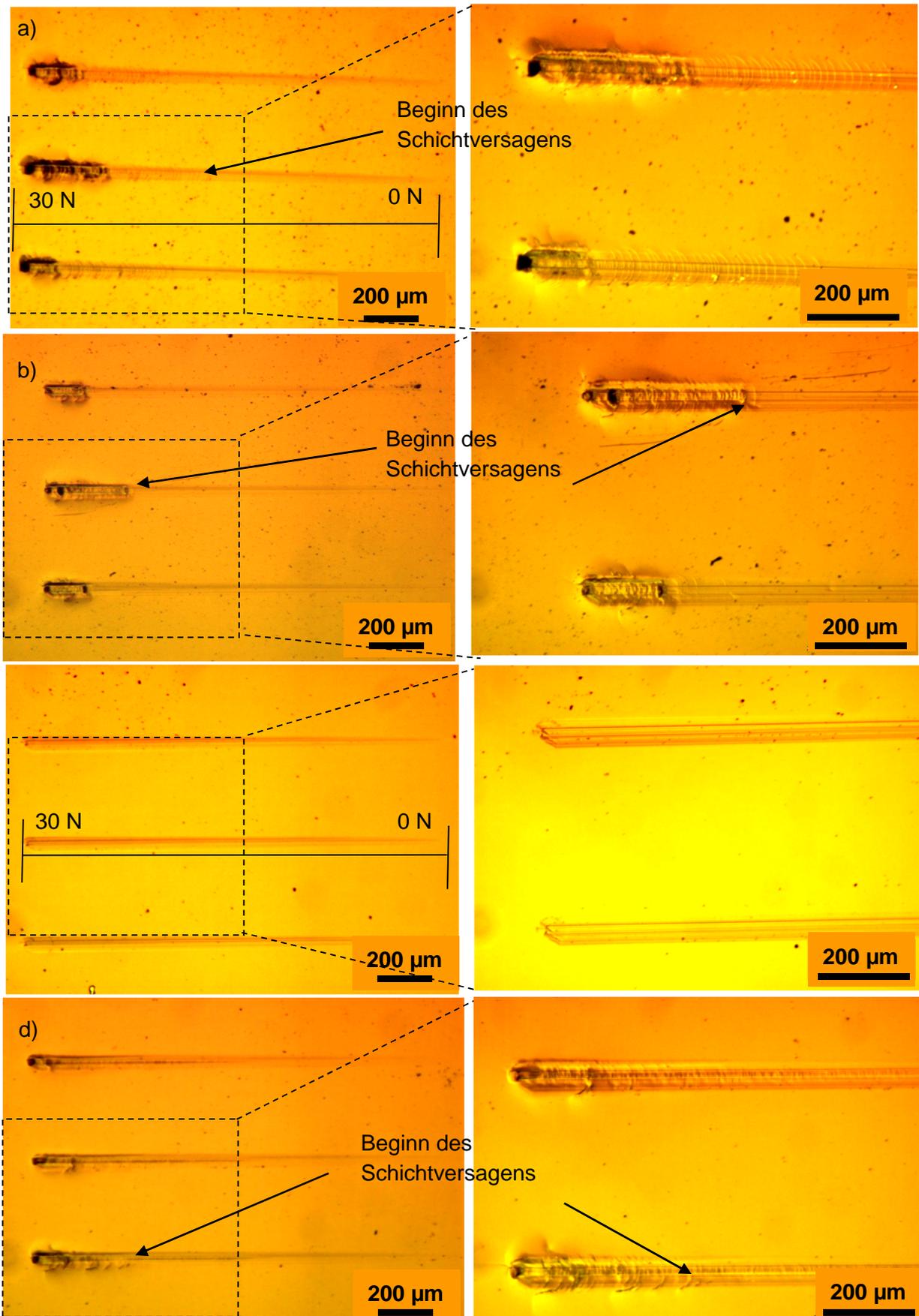


Abb. 3-42: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ritzspuren auf a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) mit a)  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$ , b)  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ , c)  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$ ,  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$ , d)  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$ ,  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ .

Als die kritische Last des Versagens wird die Last bezeichnet, bei der die ersten Erscheinungen des Schichtversagens, wie z. B. Risse, in der Ritzspur auftreten. Die kritische Last des Versagens und die vorliegende Versagensart der Schicht sind in *Tab. 3-7* zusammengefasst. Bei  $P_{dc,T} = 500$  W d erhöhte sich die kritische Last des Versagens von 17 N – 21 N für  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% auf etwa 24 N – 27 N bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol%. Bei 700 W d. c. Targetleistung überschritt die kritische Last des Versagens für  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% die Messgrenze von 30 N.

| Sauerstofffluss in vol% | d. c. Targetleistung in W | Schichtdicke in nm | Kritische Last des Versagens in N | Versagensart |
|-------------------------|---------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------|
| 2                       | 500                       | 1700               | 17-21                             | kohäsiv      |
| 4                       | 500                       | 1600               | 22-23                             | kohäsiv      |
| 6                       | 500                       | 1500               | 23-26                             | kohäsiv      |
| 8                       | 500                       | 1400               | 24-27                             | kohäsiv      |
| 2                       | 700                       | 2800               | > 30                              | -            |
| 4                       | 700                       | 2600               | 25-26                             | kohäsiv      |
| 6                       | 700                       | 3100               | 25-26                             | kohäsiv      |
| 8                       | 700                       | 3000               | 23-27                             | kohäsiv      |

*Tab. 3-7: Kritische Last des Versagens der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V).*

Die Zunahme des Sauerstoffflusses führte bei niedrigerer Kraftereinwirkung zu einem Schichtversagen der a-C:O-Schichten, die mit  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellt wurden.

### 3.2.7 Benetzungsverhalten

Die vorrückenden Kontaktwinkel ( $\theta_{adv} = \theta_Y$ ) von destilliertem Wasser auf den mit  $P_{dc,T} = 300$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten nahmen mit zunehmendem Sauerstofffluss ab (*Abb. 3-43 a*). Die zurückweichenden Kontaktwinkel blieben nahezu unverändert. Zwischen den vorrückenden und den zurückweichenden Kontaktwinkeln lag eine Kontaktwinkelhysterese, die leicht von etwa  $27,5^\circ$  auf  $25^\circ$  sank. Die Streuung der Messergebnisse war so gering, dass sich die Fehlerbalken innerhalb der hier dargestellten Messpunkte befanden. Der vorrückende Kontaktwinkel sank mit zunehmendem Sauerstofffluss für die 500 W-Schichten (*Abb. 3-43 b*) von etwa  $50^\circ$  auf  $41^\circ$ , der zurückweichende Kontaktwinkel wurde ebenfalls kleiner und sank von etwa  $31^\circ$  auf  $20^\circ$ . Die Kontaktwinkelhysterese war deutlich kleiner als bei den mit 300 W d. c. Targetleistung abgeschiedenen a-C:O-Schichten. Sie nahm für den Sauerstofffluss von 8 vol% leicht zu, bei den übrigen Messpunkten blieb sie nahezu unabhängig vom Sauerstofffluss.

Der vorrückende Kontaktwinkel von destilliertem Wasser war auf den mit  $P_{dc,T} = 700$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten (*Abb. 3-43 c*) deutlich größer als auf den mit  $P_{dc,T} = 500$  W abgeschiedenen. Er sank leicht mit zunehmendem  $\Phi_{O_2}$  von  $66^\circ$  auf  $60^\circ$ , der zurückweichende von  $35^\circ$  auf  $32^\circ$ . Entsprechend nahm die Kontaktwinkelhysterese für diese Schichten von  $31^\circ$  auf etwa  $28,5^\circ$  ab.

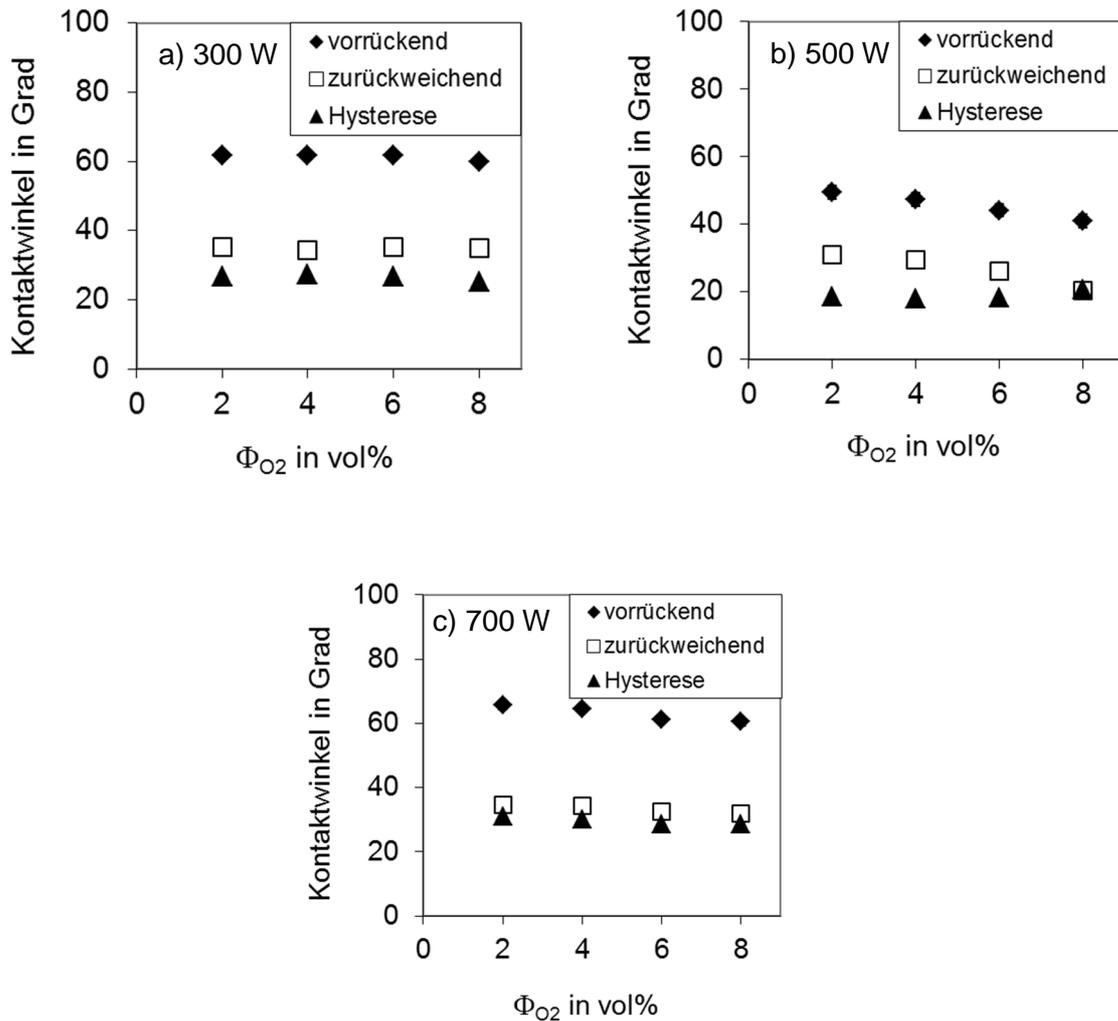


Abb. 3-43: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel von destilliertem Wasser und Kontaktwinkelhysterese auf a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0$  V) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss, hergestellt mit a) 300 W, b) 500 W und c) 700 W d. c. Targetleistung.

Bei den mit 300 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten war der Einfluss der negativen H. f. Substratvorspannung nicht eindeutig (Abb. 3-44 a). Bis zu etwa  $U_{Hf,S} = -100$  V schwankte der vorrückende Kontaktwinkel zwischen  $62^\circ$  und  $66^\circ$  und nahm dann abrupt bei  $U_{Hf,S} = -125$  V auf  $52,3^\circ$  ab. Bei den zurückweichenden Kontaktwinkeln schwankte der Wert zwischen  $32^\circ$  und  $38,5^\circ$ , zeigte aber keine eindeutige Zu- oder Abnahme. Die Kontaktwinkelhysterese lag bis  $U_{Hf,S} = -100$  V konstant bei etwa  $28^\circ$  und nahm bei  $U_{Hf,S} = -125$  V auf  $20^\circ$  ab. Für die mit 700 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten (Abb. 3-44 b) beobachtete man eine leichte Zunahme des vorrückenden Kontaktwinkels von  $66^\circ$  bei  $U_{Hf,S} = 0$  V auf etwa  $68^\circ$  bei  $U_{Hf,S} = -100$  V. Bei  $U_{Hf,S} = -125$  V sank der vorrückende Kontaktwinkel wieder auf  $66^\circ$ . Die zurückweichenden Kontaktwinkel verhielten sich ähnlich, indem sie von etwa  $34^\circ$  bei  $U_{Hf,S} = 0$  V auf etwa  $40^\circ$  bei  $U_{Hf,S} = -100$  V zunahm. Bei  $U_{Hf,S} = -125$  V sank der Wert auf  $37,5^\circ$  ab. Die Kontaktwinkelhysterese sank von  $32^\circ$  bei  $U_{Hf,S} = 0$  V auf etwa  $28^\circ$  bei  $U_{Hf,S} = -125$  V.

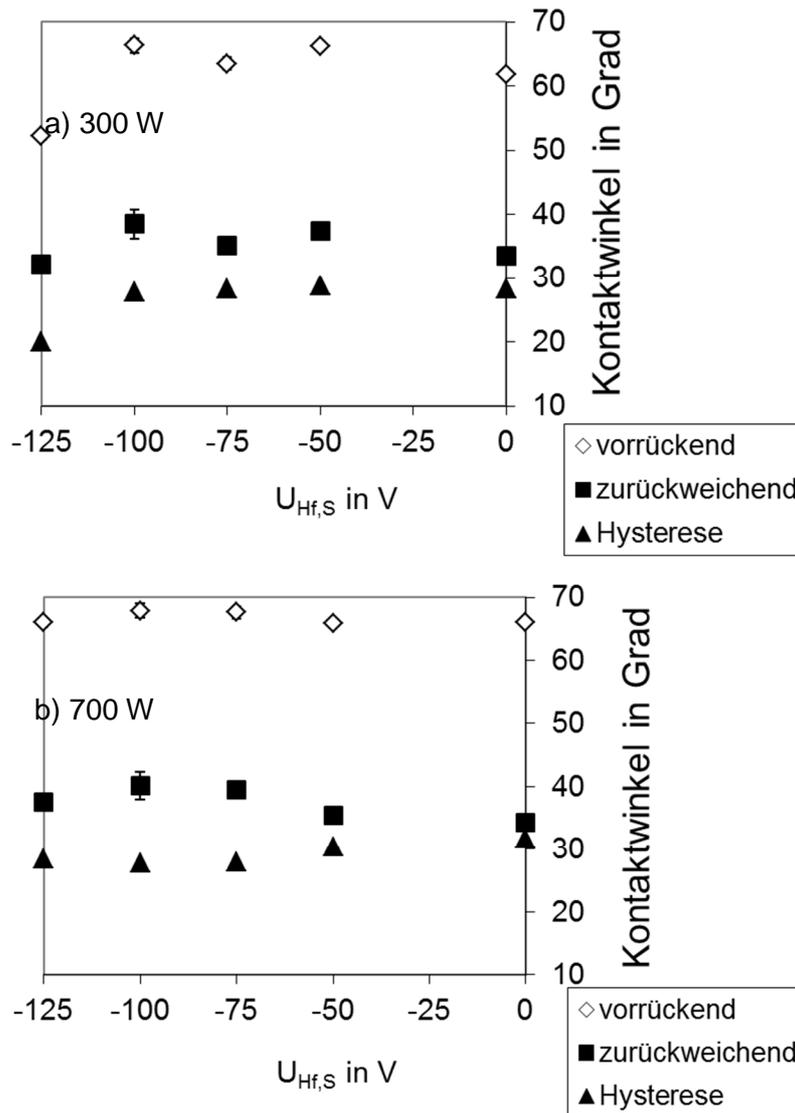


Abb. 3-44: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel von destilliertem Wasser und Kontaktwinkelhysterese auf a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $\Phi_{O_2} = 4$  vol%) in Abhängigkeit von der negativen H. f. Substratvorspannung, hergestellt mit a) 300 W und b) 700 W d. c. Targetleistung.

Die Oberflächenenergie der mit 300 W abgeschiedenen a-C:O-Schichten betrug im Mittel 42 mN/m (Abb. 3-45 a). Bei einer Zunahme des Sauerstoffflusses nahm der polare Anteil leicht von 21,3 mN/m bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% auf 23,1 mN/m bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol% zu. Gleichzeitig sank der dispersive Anteil von 20,8 mN/m bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% auf 19,2 mN/m bei  $\Phi_{O_2} = 8$  vol%. Die Oberflächenenergie der mit 500 W hergestellten a-C:O-Schichten (Abb. 3-45 b) war im Mittel etwa 10 mN/m größer als die der mit 700 W hergestellten (Abb. 3-45 c) und die mit 300 W abgeschiedenen. Die gesamte Oberflächenenergie nahm von etwa 50 mN/m auf 52,5 mN/m mit steigendem Sauerstofffluss für die mit 500 W abgeschiedenen a-C:O-Schichten zu. Dabei stieg der polare Anteil der Oberflächenenergie von etwa 35 mN/m auf 42,3 mN/m an, der dispersive Anteil sank von etwa 16 mN/m auf 10 mN/m. Für die 700 W-Schichten nahm die gesamte Oberflächenenergie mit zunehmendem Sauerstofffluss leicht von etwa 40 mN/m auf etwa 43 mN/m zu. Dabei wurde der polare Anteil mit 16,7 mN/m bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% und

23,1 mN/m bei  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  deutlich größer, der dispersive Anteil nahm gleichzeitig von 23,7 mN/m auf 19,7 mN/m ab.

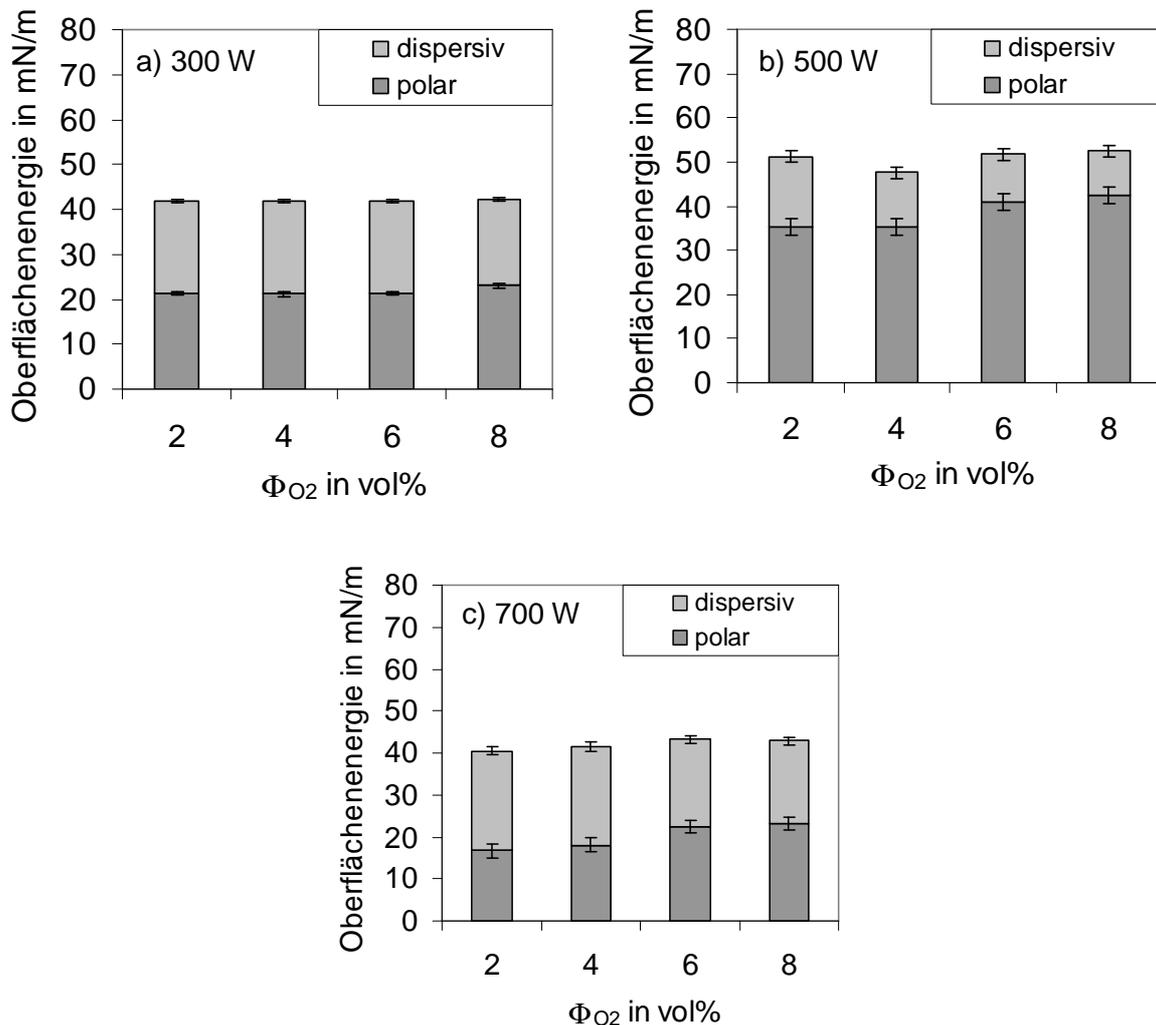


Abb. 3-45: Polarer und dispersiver Anteil der Oberflächenenergie der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{HF,S} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss, hergestellt mit a) 300, b) 500 W und b) 700 W d. c. Targetleistung.

Die Oberflächenenergie der mit  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  abgeschiedenen a-C:O-Schichten (Abb. 3-46 a) änderte sich erst bei  $U_{HF,S} = -125 \text{ V}$  sprunghaft von im Mittel 42 mN/m auf im Mittel 49 mN/m. Dies stand in direktem Zusammenhang mit dem plötzlichen Absinken des vorrückenden Kontaktwinkels. Der polare Anteil nahm von etwa 20 mN/m auf etwa 32 mN/m zu, während der dispersive von etwa 22 mN/m auf 16 mN/m abnahm. Die Oberflächenenergie der mit  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  abgeschiedenen a-C:O-Schichten änderte sich kaum (Abb. 3-46 b). Während der polare Anteil leicht bei  $U_{HF,S} = -75 \text{ V}$  und  $U_{HF,S} = -100 \text{ V}$  um im Mittel 2 mN/m absank, nahm der dispersive Anteil hier leicht um im Mittel 2 mN/m zu.

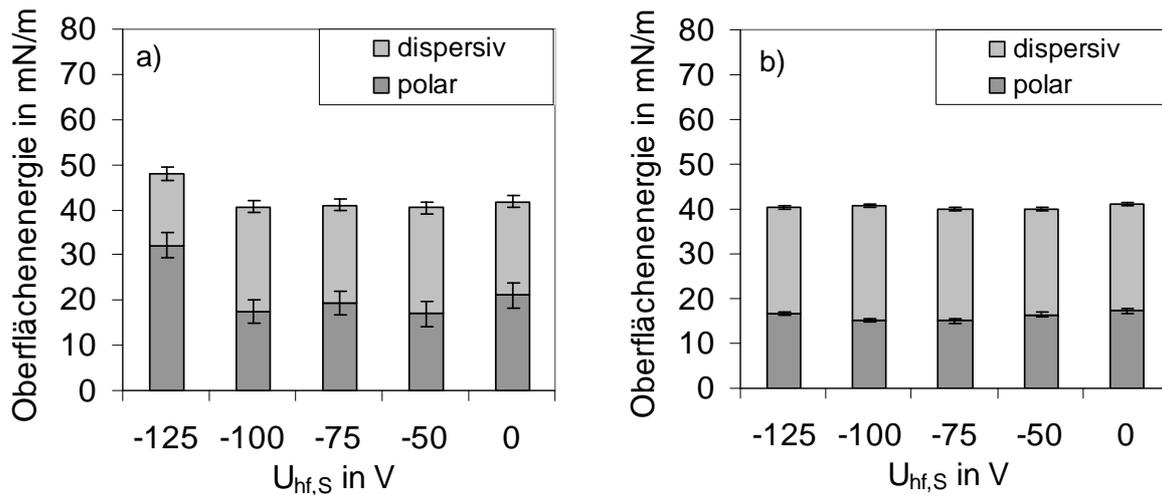


Abb. 3-46: Polarer und dispersiver Anteil der Oberflächenenergie der a-C:O-Schichten ( $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $\Phi_{\text{O}_2} = 4 \text{ vol\%}$ ) in Abhängigkeit von der negativen H. f. Substratvorspannung bei a) 300 W und b) 700 W d. c. Targetleistung.

### 3.2.8 Hämokompatibilität

Für die Untersuchung der Hämokompatibilität wurde das Verhältnis aus dem humanen Serum Albumin (HSA) und Fibrinogen (Fib) bestimmt, das als guter Indikator für eine mögliche Hämokompatibilität gilt. Je größer das Verhältnis des an der Oberfläche adsorbierten HSA/Fib ist, desto wahrscheinlicher ist eine gute Hämokompatibilität der Oberfläche zu erwarten. Das Verhältnis HSA/Fib nahm mit zunehmendem Sauerstofffluss ab, wie man aus Abb. 3-47 erkennt. Bei der d. c. Targetleistung von 300 W lag der Wert bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol\%}$  zunächst bei 0,61 und stieg dann auf im Mittel 0,7 bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$ . Wurde die d. c. Targetleistung auf 500 W erhöht, stieg das HSA/Fib-Verhältnis insgesamt leicht an. Für  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol\%}$  lag der Wert im Mittel bei 0,63, für  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$  lag der Wert bei im Mittel 0,77. Bei einer d. c. Targetleistung von 700 W sank das Verhältnis aus Albumin- und Fibrinogenadsorption deutlich. Allerdings waren hier die Ergebnisse für den Sauerstofffluss von 2 vol% und 8 vol% nicht auswertbar. Generell war bei der Betrachtung der Proteinadsorptionsergebnisse zu beachten, dass der Test extrem starken täglichen Schwankungen unterworfen war. Dies war besonders gut an den stark schwankenden Ergebnissen der Si-Referenzproben zu erkennen. Bei den Si-Referenzproben handelte es sich um  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  große Waferstücke, die zuvor im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt worden waren. Die starken Messschwankungen hingen also nicht mit den Lagerungsbedingungen der a-C:O-Schichten oder ihrer Beschaffenheit zusammen. Bei der Durchführung des Versuchs mit den Schichten, die mit  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$  abgeschieden wurden, wurde ein Verhältnis HSA/Fib von 0,5 erreicht, bei denen mit  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$  wurde HSA/Fib = 0,9 erreicht und bei denen mit  $P_{\text{dc,T}} = 700 \text{ W}$  wurde ein Verhältnis HSA/Fib = 0,8 festgestellt. Das Proteinadsorptionsverhältnis auf den a-C:O-Proben wurde entsprechend der Ergebnisse der Referenzproben normiert.

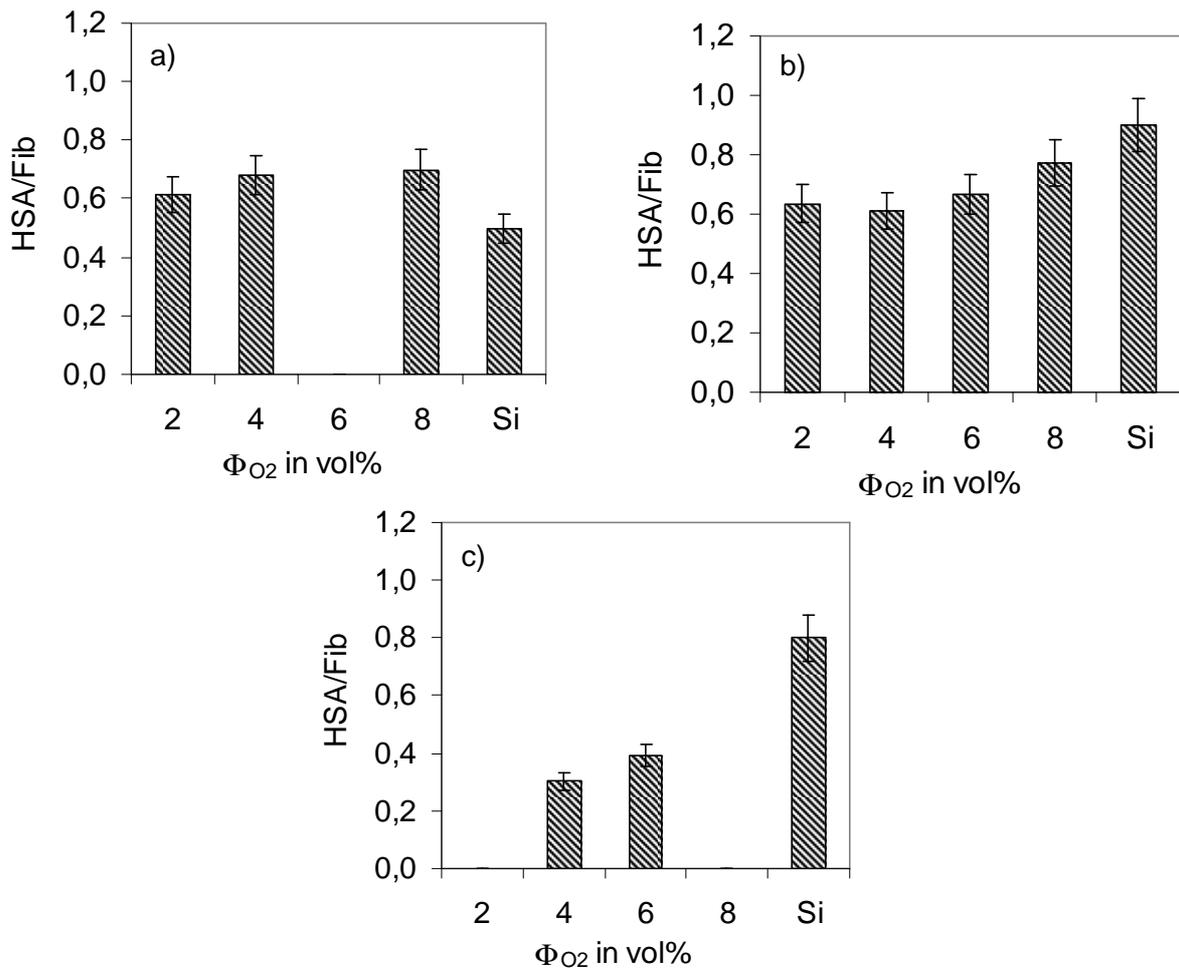


Abb. 3-47: Verhältnis von HSA/Fib gemessen auf den a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hi,S} = 0$  V) in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss bei der d. c. Targetleistung von a) 300 W, b) 500 W und c) 700 W.

Exemplarische Photolumineszenzbilder der anhaftenden Blutplättchen auf den a-C:O-Schichten, die mit  $P_{dc,T} = 500$  W und  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellt wurden, sind in Abb. 3-48 wiedergegeben. Der Unterschied zwischen der Größe und der Anzahl der Thrombozyten war deutlich zwischen den verschiedenen Proben zu erkennen. In Abb. 3-48 a war eine deutlich geringere Anzahl von Blutplättchen zu erkennen als in Abb. 3-48 b. Diese schienen sich auch in einem niedrigeren Aktivierungsstadium zu befinden. Zwischen Abb. 3-48 c und d fiel der Unterschied noch geringer aus. Die Thrombozytenanzahl fiel bei höherem Sauerstofffluss geringfügig höher aus als bei niedrigerem. Bei  $P_{dc,T} = 500$  W befanden sich mit zunehmendem Sauerstofffluss mehr Thrombozyten in einem höheren Aktivierungsstadium, bei  $P_{dc,T} = 700$  W befanden sich mehr Thrombozyten in einem niedrigeren Aktivierungsstadium (vgl. Kapitel 2.7.2, Abb. 2-26). Dies deutete auf eine verbesserte Hämokompatibilität mit zunehmendem Sauerstofffluss für die mit  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellten Schichten hin.

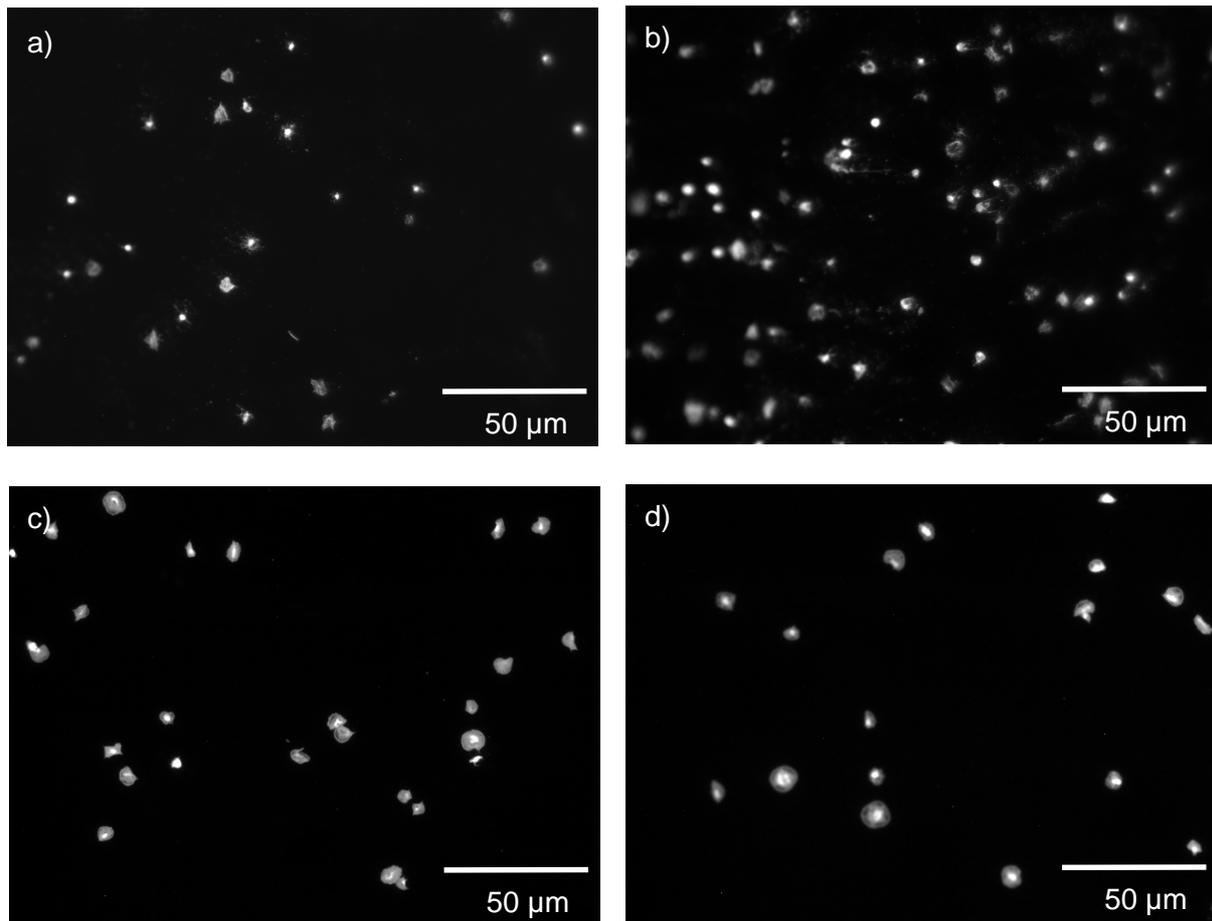


Abb. 3-48: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Thrombozyten auf a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) mit a)  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$ ,  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ , b)  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ ,  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ , c)  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$ ,  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$ , d)  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ ,  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$ .

Zum Vergleich sei mit Abb. 3-49 noch die Aufnahme einer Kontrolluntersuchung mit dem <100>-Siliziumwafer gezeigt, auf dem ein beträchtlicher Unterschied der Thrombozytenzahl und -größe im Vergleich zu den a-C:O-Schichten (Abb. 3-48) zu erkennen ist.

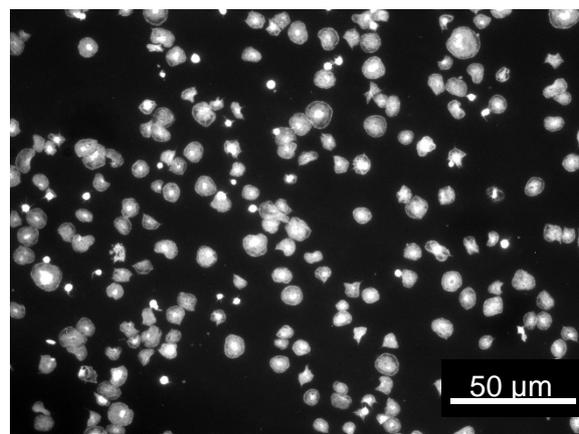


Abb. 3-49: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von Thrombozyten auf einem <100>-Siliziumwafer, der zur Kontrolluntersuchung verwendet wurde.

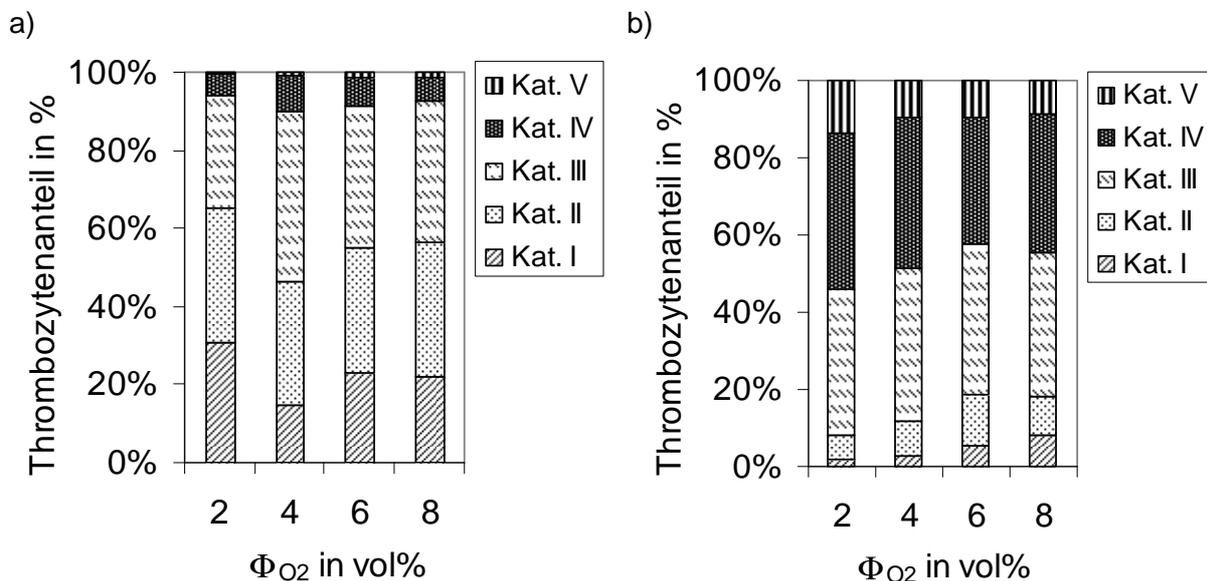
Die Blutplättchen in *Abb. 3-49* waren auf dem Si-Wafer zahlreicher und deutlich größer, d. h. sie befanden sich in einem höheren Aktivierungsstadium.

Die schlechtere Hämokompatibilität des Si-Wafers im Vergleich zu den a-C:O-Schichten ist hier offensichtlich. Die Auswertung sämtlicher Bilder ergab (*Tab. 3-8*), dass die Thrombozytenzahl/mm<sup>2</sup> auf den a-C:O-Schichten ( $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ,  $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) mit steigendem Sauerstoffgehalt anstieg. Im Verhältnis zu der Si-Referenz ist die Thrombozytenzahl auf diesen a-C:O-Schichten jedoch sehr gering. Für die mit  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  hergestellten a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) nahm die Zahl der anhaftenden Blutplättchen mit zunehmendem Sauerstofffluss ( $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$  bis  $\Phi_{O_2} = 6 \text{ vol\%}$ ) zunächst ab. Bei  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  stieg die Anzahl jedoch wieder.

| $\Phi_{O_2}$ in vol% | Thrombozytenzahl/mm <sup>2</sup><br>(500 W) | Thrombozytenzahl/mm <sup>2</sup><br>(700 W) |
|----------------------|---|---|
| Si-Referenz          | 7812  | 2236  |
| 2                    | 313   | 517   |
| 4                    | 688   | 458   |
| 6                    | 559   | 440   |
| 8                    | 747   | 480   |

*Tab. 3-8: Gesamtzahl der auf den a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) pro mm<sup>2</sup> anhaftenden Thrombozyten in Abhängigkeit von  $\Phi_{O_2}$  und  $P_{dc,T}$ .*

Die Aktivierungsstadien der Thrombozyten auf den mit zwei verschiedenen d. c. Targetleistungen hergestellten a-C:O-Schichtserien unterschieden sich stark (*Abb. 3-50*).



*Abb. 3-50: Verteilung der Thrombozyten entsprechend der Kategorien I – V (vgl. *Abb. 2-26*) an a-C:O-Schichten ( $\Phi_{tot} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit vom  $\Phi_{O_2}$  mit a)  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  und b)  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$ .*

Während bei der 500 W-Serie die Kategorien I bis III über 90 % der anhaftenden Blutplättchen ausmachten, waren es bei der 700 W-Serie nur etwa 45 % bis 55 %. In *Abb. 3-50 a* erkennt man, dass bei  $\Phi_{O_2} = 2 \text{ vol\%}$  der Anteil von Kategorie I, sowie Kategorie I-III, am

größten war. Bei  $\Phi_{O_2} = 4$  vol% nahm Kategorie III im Verhältnis zu Kategorie I deutlich zu, was sich aber bei  $\Phi_{O_2} = 6$  vol% und  $\Phi_{O_2} = 8$  vol% wieder ausglich und fast die Werte von  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% erreichte. Für die mit  $P_{dc,T} = 700$  W abgeschiedenen a-C:O-Schichten beobachtete man eine leichte Zunahme von Kategorie I und II mit zunehmendem Sauerstofffluss, wobei gleichzeitig die Anteile von Kategorie IV und V leicht zurückgingen. Die vermehrte Zugabe von Sauerstoff schien die Hämokompatibilität der mit  $P_{dc,T} = 700$  W zu verbessern, da weniger Blutplättchen anhafteten, die zudem weniger aktiviert waren.

### 3.3 Photolithographisch strukturierte amorphe Kohlenstoffschichten

#### 3.3.1 Vergleich der Soll- und Ist-Geometrie

Zur Überprüfung der durch Photolithographie realisierten Strukturen auf den unterschiedlich plasmachemisch modifizierten amorphen Kohlenstoffschichten wurden exemplarisch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen gemacht (Abb. 3-51 und Abb. 3-53).

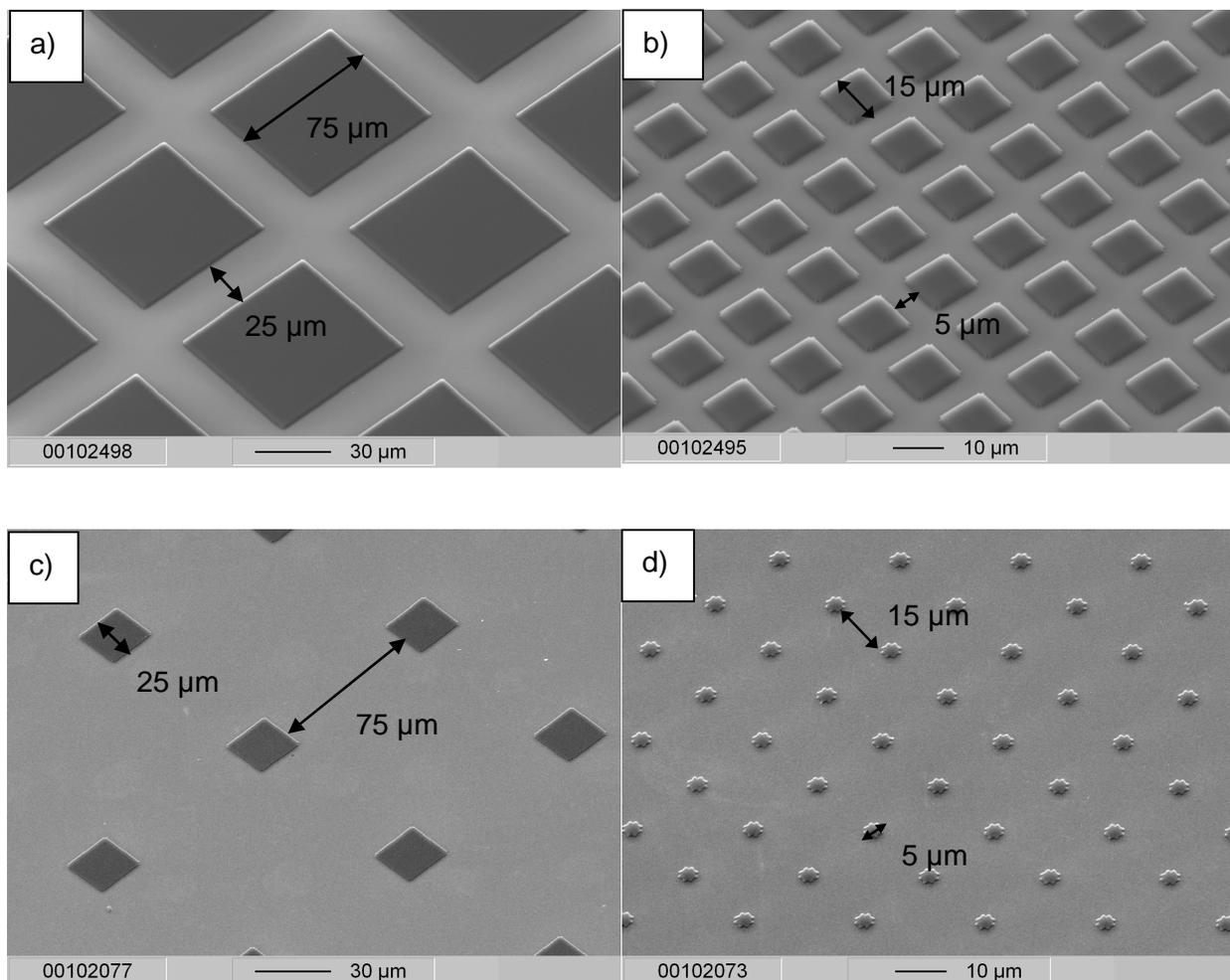
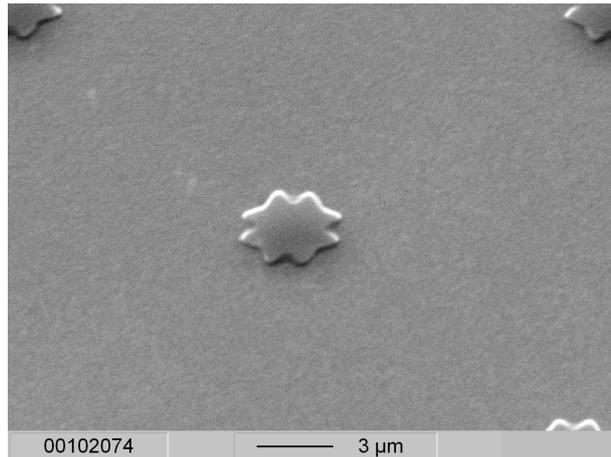


Abb. 3-51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Pfeilerstrukturen (vgl. Tab. 2-6) auf einer a-C:H-Schicht ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $\Phi_{CH_4} = 20$  vol%,  $U_{Hf,S} = 0$  V,  $p = 0,6$  Pa) a) Struktur P-I, b) Struktur P-II, c) Struktur P-III, d) Struktur P-IV.

Die vier unterschiedlichen Pfeilerstrukturen P-I bis P-IV sind deutlich zu erkennen. Allerdings fiel die Kantenlänge der Pfeiler  $a_s$  etwas geringer aus als die theoretische Vorgabe beim Zeichnen der Maske in CAD. In *Abb. 3-51* wurden die Soll-Werte der Kantenlängen  $a_s$  und der Abstände  $b_s$  eingetragen. Zu beachten ist, dass in *Abb. 3-51 b* und *c* zur besseren Darstellung ein anderer Maßstab gewählt wurde als in *Abb. 3-51 a* und *b*. Das reaktive Ionenätzen beeinflusste nicht nur die Kantenlänge der Pfeiler, sondern hatte einen Einfluss auf die endgültige Gestalt der Strukturen. So wurde bei allen vier Pfeilertypen ein „Ausfransen“ der Ecken beobachtet. Am auffälligsten war dies bei der Struktur P-IV, da diese in der Folge nicht mehr wie ein Quadrat, sondern wie ein Stern aussah (*Abb. 3-52*).



*Abb. 3-52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Pfeilerstruktur P-IV auf einer a-C:H-Schicht ( $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $\Phi_{CH_4} = 20$  vol%,  $U_{Hf,S} = 0$  V,  $p = 0,6$  Pa).*

Bei den Vertiefungsstrukturen W-I bis W-IV wurde der umgekehrte Effekt wie bei den Pfeilern beobachtet: die Kantenlängen der Vertiefungen  $a_s$  fallen etwas länger aus, die Abstände zwischen den Vertiefungen  $b_s$  etwas kürzer als die Vorgabe durch die CAD-Maske (*Abb. 3-53*). In *Abb. 3-53* wurden die Soll-Werte der Kantenlängen  $a_s$  und der Abstände  $b_s$  eingetragen. Für die Darstellung der W-IV-Struktur (*Abb. 3-53 d*) wurde eine höhere Vergrößerung gewählt, um die Details der Gestalt der Vertiefungen besser darstellen zu können. Auch bei den Vertiefungsstrukturen beeinflusste der Herstellungsprozess die tatsächliche Ausformung der Strukturen. Durch die höhere Vergrößerung wurde eine Abrundung der Ecken sichtbar, was bei der vierten Struktur W-IV am auffälligsten war (*Abb. 3-53 d*), da diese beinahe rund erschien und nicht mehr quadratisch, wie vorgesehen.

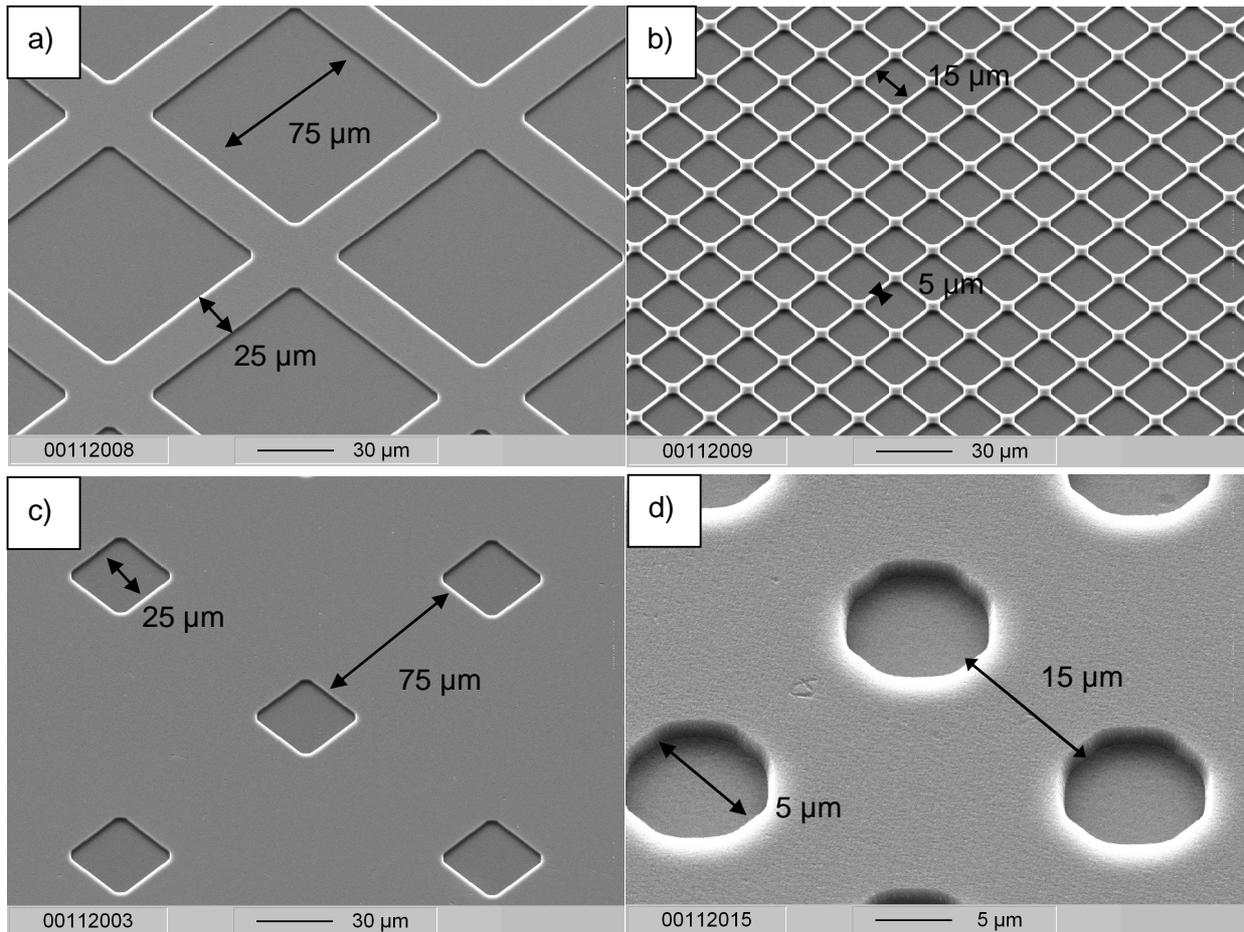


Abb. 3-53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Vertiefungsstrukturen auf der a-C:O-Schicht ( $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ): a) Struktur W-I, b) Struktur W-II, c) Struktur W-III, d) Struktur W-IV.

Eine Untersuchung des entwickelten Photolacks mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abb. 3-54) zeigte, dass die Abrundung bzw. das Ausfransen der Ecken, die auf den obigen REM-Aufnahmen (Abb. 3-51 – Abb. 3-53) zu erkennen sind, sehr wahrscheinlich bereits beim Belichten oder bei der Entwicklung des Photolacks entstanden.

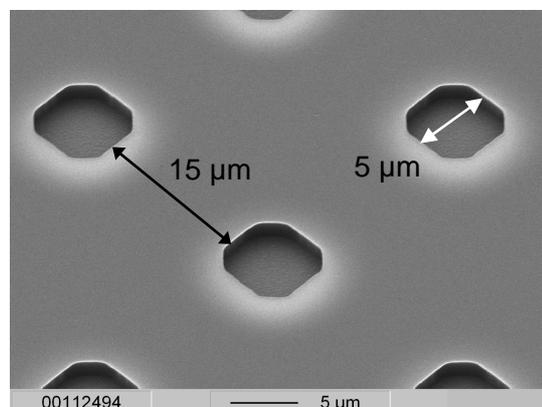


Abb. 3-54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Vertiefungsstruktur W-IV auf dem entwickelten Photolack.

Die theoretisch angestrebten Kantenlängen wurden hier noch erreicht. Erst der finale RIE-Prozess vergrößerte die laterale Ausdehnung der Vertiefungen im Photolack bzw. verkleinerte die Pfeilerstrukturen im Photolack. Die Masken selbst zeigten bei lichtmikroskopischen Untersuchungen keinerlei Abrundung der Ecken, wodurch die vom Hersteller angegebene garantierte Genauigkeit der Maskenstruktur von  $\pm 0,1 \mu\text{m}$  bestätigt wurde.

Die Ist-Maße der Kantenlänge  $a_s$  der Pfeiler auf den einlagigen, plasmachemisch modifizierten a-C-Schichten sind in *Tab. 3-9* zusammengefasst.

| Schichttyp                   | $a_s$ P-I Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ P-II Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ P-III Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ P-IV Ist<br>in $\mu\text{m}$ |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| a-C*                         | -                                 | -                                  | 24,5                                | 3,4                                |
| a-C (mit $U_{\text{Hf,S}}$ ) | 74,5                              | 13,4                               | 24,3                                | 4,7                                |
| a-C:H                        | 72,8                              | 12,2                               | 23,0                                | 4,4                                |
| a-C:N                        | 73,8                              | 13,2                               | 24,7                                | 4,6                                |
| a-C:O                        | 73,8                              | 14,3                               | 24,5                                | 3,1                                |
| Standardabweichung           | $\pm 0,7$                         | $\pm 0,9$                          | $\pm 0,8$                           | $\pm 0,7$                          |
| Soll-Wert                    | 75                                | 15                                 | 25                                  | 5                                  |

*Tab. 3-9: Gemittelte Ist-Maße der Kantenlänge  $a_s$  der Pfeilerstrukturen I bis IV auf den verschiedenen einlagigen mit H, N, O und  $U_{\text{Hf,S}}$  modifizierten amorphen Kohlenstoffschichten (Herstellungparameter: *Tab. 2-4*).*

Die Ist-Kantenlängen  $a_s$  der Pfeilerstrukturen fielen insgesamt kürzer aus als die Soll-Kantenlängen. Besonders auffällig zeigte sich dies bei der a-C:H-Schicht.

Die Ist-Maße der Kantenlänge  $a_s$  der Vertiefungen auf den einlagigen, plasmachemisch modifizierten a-C-Schichten wurden in *Tab. 3-10* zusammengefasst.

| Schichttyp                   | $a_s$ W-I Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ W-II Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ W-III Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ W-IV Ist<br>in $\mu\text{m}$ |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| a-C                          | 76,8                              | 15,1                               | 27,0                                | 5,4                                |
| a-C (mit $U_{\text{Hf,S}}$ ) | 75,0                              | 15,2                               | 25,0                                | 6,1                                |
| a-C:H                        | 75,5                              | 15,4                               | 26,0                                | 5,1                                |
| a-C:N                        | 75,5                              | 15,0                               | 24,5                                | 7,0                                |
| a-C:O                        | 77,3                              | 15,1                               | 27,2                                | 5,4                                |
| Standardabweichung           | $\pm 1,0$                         | $\pm 0,2$                          | $\pm 1,2$                           | $\pm 0,8$                          |
| Soll-Wert                    | 75                                | 15                                 | 25                                  | 5                                  |

*Tab. 3-10: Gemittelte Ist-Maße der Kantenlänge  $a_s$  der Vertiefungsstrukturen I bis IV auf den verschiedenen einlagigen mit H, N, O und  $U_{\text{Hf,S}}$  modifizierten amorphen Kohlenstoffschichten (Herstellungparameter: *Tab. 2-4*).*

Die Ist-Kantenlängen  $a_s$  der Vertiefungen fielen größer aus als die Soll-Werte. Die a-C- und die a-C:O-Schicht zeigten im Schnitt die größten Abweichungen von den Soll-Werten. Die Kantenlänge  $a_s$  der W-IV-Struktur auf der a-C:N-Schicht wich ebenfalls deutlich von der Soll-Kantenlänge ab, nämlich um 40%.

\* nur P-III und P-IV realisiert.

Die Ist-Maße der Kantenlänge  $a_s$  der Pfeiler auf den doppellagigen, plasmachemisch modifizierten a-C-Schichten wurden in *Tab. 3-11* zusammengefasst.

| Schichttyp                | $a_s$ P-I Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ P-II Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ P-III Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ P-IV Ist<br>in $\mu\text{m}$ |
|---------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| a-C/a-C:O                 | 73,3                              | 14,0                               | 23,3                                | 4,1                                |
| a-C:O/a-C                 | 72,7                              | 13,2                               | 23,0                                | 3,3                                |
| a-C:H/a-C:O               | 73,8                              | 12,1                               | 22,5                                | 4,9                                |
| a-C:O/a-C:H               | 72,5                              | 14,2                               | 24,7                                | 4,8                                |
| a-C:N/a-C:O               | 74,8                              | 14,6                               | 24,5                                | 4,5                                |
| a-C:O/a-C:N               | 69,3                              | 11,2                               | 21,0                                | 3,1                                |
| <i>Standardabweichung</i> | $\pm 1,9$                         | $\pm 1,3$                          | $\pm 1,4$                           | $\pm 0,8$                          |
| <i>Soll-Wert</i>          | 75                                | 15                                 | 25                                  | 5                                  |

*Tab. 3-11: Gemittelte Ist-Maße der Kantenlänge  $a_s$  der Pfeilerstrukturen I bis IV auf den verschiedenen doppellagigen mit H, N und O modifizierten amorphen Kohlenstoffschichten (Herstellungparameter: Tab. 2-5).*

Hier waren die stärksten Abweichungen von der Soll-Geometrie bei der a-C:O/a-C:N-Schicht zu beobachten. Sämtliche Ist-Kantenlängen der Pfeiler fielen kürzer aus als die Soll-Kantenlängen.

Die Ist-Maße der Kantenlänge  $a_s$  der Vertiefungen auf den doppellagigen, plasmachemisch modifizierten a-C-Schichten wurden in *Tab. 3-12* zusammengefasst.

| Schichttyp                | $a_s$ W-I Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ W-II Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ W-III Ist<br>in $\mu\text{m}$ | $a_s$ W-IV Ist<br>in $\mu\text{m}$ |
|---------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| a-C/a-C:O                 | 76,8                              | 16,3                               | 27,2                                | 5,8                                |
| a-C:O/a-C                 | 76,8                              | 15,4                               | 26,3                                | 6,3                                |
| a-C:H/a-C:O               | 80,8                              | 17,0                               | 30,3                                | 8,9                                |
| a-C:O/a-C:H               | 75,7                              | 15,0                               | 27,2                                | 5,0                                |
| a-C:N/a-C:O               | 76,7                              | 16,5                               | 27,2                                | 7,5                                |
| a-C:O/a-C:N               | 82,8                              | 16,1                               | 33,2                                | 10,6                               |
| <i>Standardabweichung</i> | $\pm 2,8$                         | $\pm 0,7$                          | $\pm 2,7$                           | $\pm 2,1$                          |
| <i>Soll-Wert</i>          | 75                                | 15                                 | 25                                  | 5                                  |

*Tab. 3-12: Gemittelte Ist-Maße der Kantenlänge  $a_s$  der Vertiefungsstrukturen I bis IV auf den verschiedenen doppellagigen mit H, N und O modifizierten amorphen Kohlenstoffschichten (Herstellungparameter: Tab. 2-5).*

Die Ist-Kantenlängen der Vertiefungen fielen auch bei den Doppellagen insgesamt länger aus als die Soll-Kantenlängen. Die stärksten Abweichungen wurden bei der a-C:H/a-C:O-Schicht und bei der a-C:O/a-C:N-Schicht gemessen.

Auf den unterschiedlich plasmachemisch modifizierten amorphen Kohlenstoffoberflächen wurden nicht ganz einheitliche Profiltiefen realisiert, obwohl die Abtragsraten beim RIE-Prozess im Vorfeld materialabhängig bestimmt worden war. Mit Hilfe des Kontaktprofilometers wurden sämtliche strukturierten Schichten abgefahren und die Profilhöhe daraus bestimmt. Aus den REM-Aufnahmen der Strukturen waren bereits herstellungsbedingte Abweichungen vom Soll-Wert der Strukturen („Ausfransen“ der Ecken) zu erkennen. Bei der Abtas-

tung mit dem Kontaktprofilometer fielen teilweise Erhebungen (Wälle) an den Außenrändern der erhöht liegenden Profiloberfläche auf (Abb. 3-55 c). An den kleineren Strukturen (P-II und P-IV, Abb. 3-55 b und d) erkannte man außerdem, dass die Seitenwände der Pfeiler nicht ganz senkrecht waren, sondern eine leichte Neigung von im Mittel 1 bis 2° hatten, so dass sich die Pfeiler nach oben verjüngten. Die Stärke der Neigung hing von der jeweiligen Größe der Strukturierung ab: die kleineren Strukturen P-II und P-IV wiesen größere Neigungswinkel auf als die größeren Strukturen P-I und P-III. Aus den REM-Aufnahmen der Strukturen wurden bereits herstellungsbedingte Abweichungen vom Sollwert der Strukturen in Form von Abweichungen von der Idealgestalt eines Quadrates („Abrundung“ der Ecken) zu erkennen (Abb. 3-53 d).

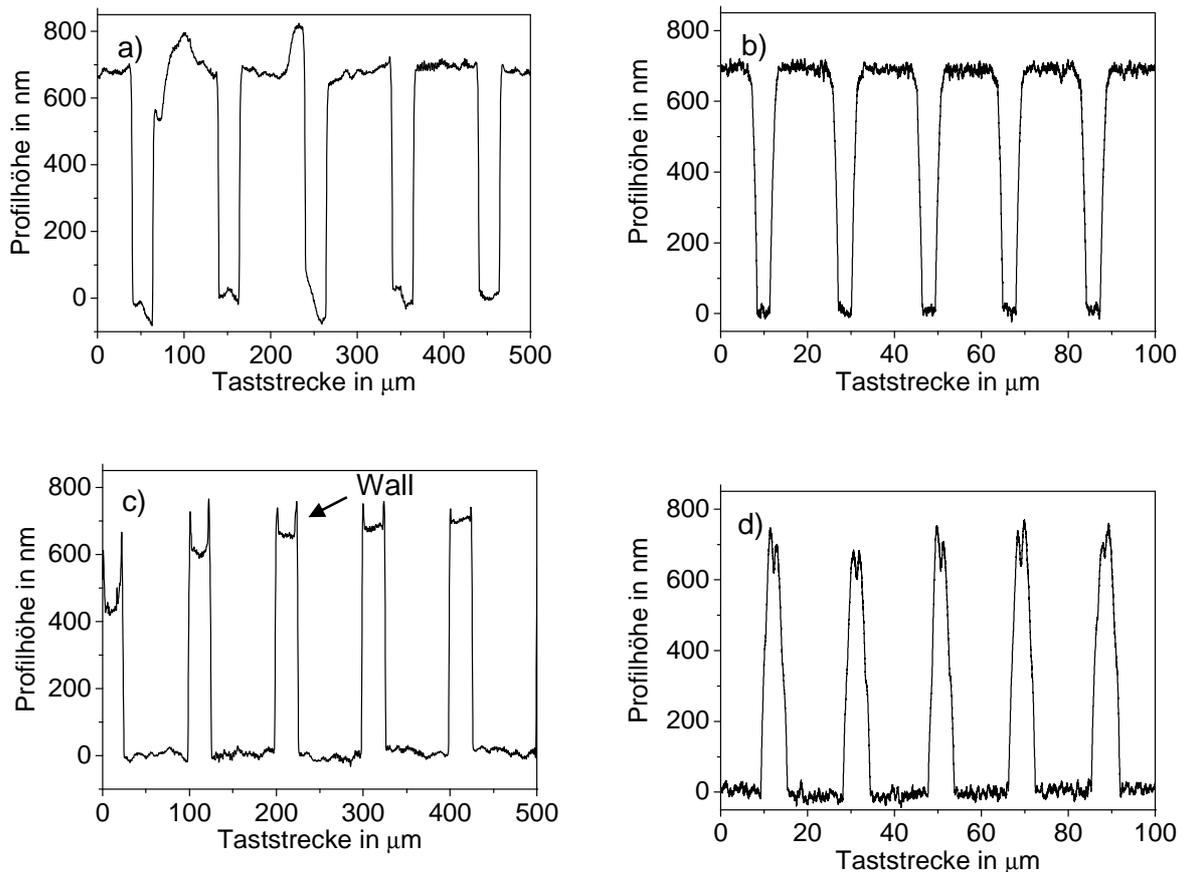


Abb. 3-55: Profilhöhen der Pfeilerstrukturen a) P-I, b) P-II, c) P-III, d) P-IV auf der a-C:O-Schicht ( $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$ ,  $U_{Hf,S} = 0 \text{ V}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ).

Bei den kleinen Vertiefungsstrukturen (Abb. 3-56 b und d) kam es zu einer Abrundung der die Vertiefungen trennenden Zwischenwände. Dies äußerte sich auch in dem bereits für die Pfeilerstrukturen erwähnten Neigungswinkel der Seitenwände. Dieser führte dazu, dass sich die trennenden Wände zwischen den Vertiefungen nach oben immer weiter verjüngten.

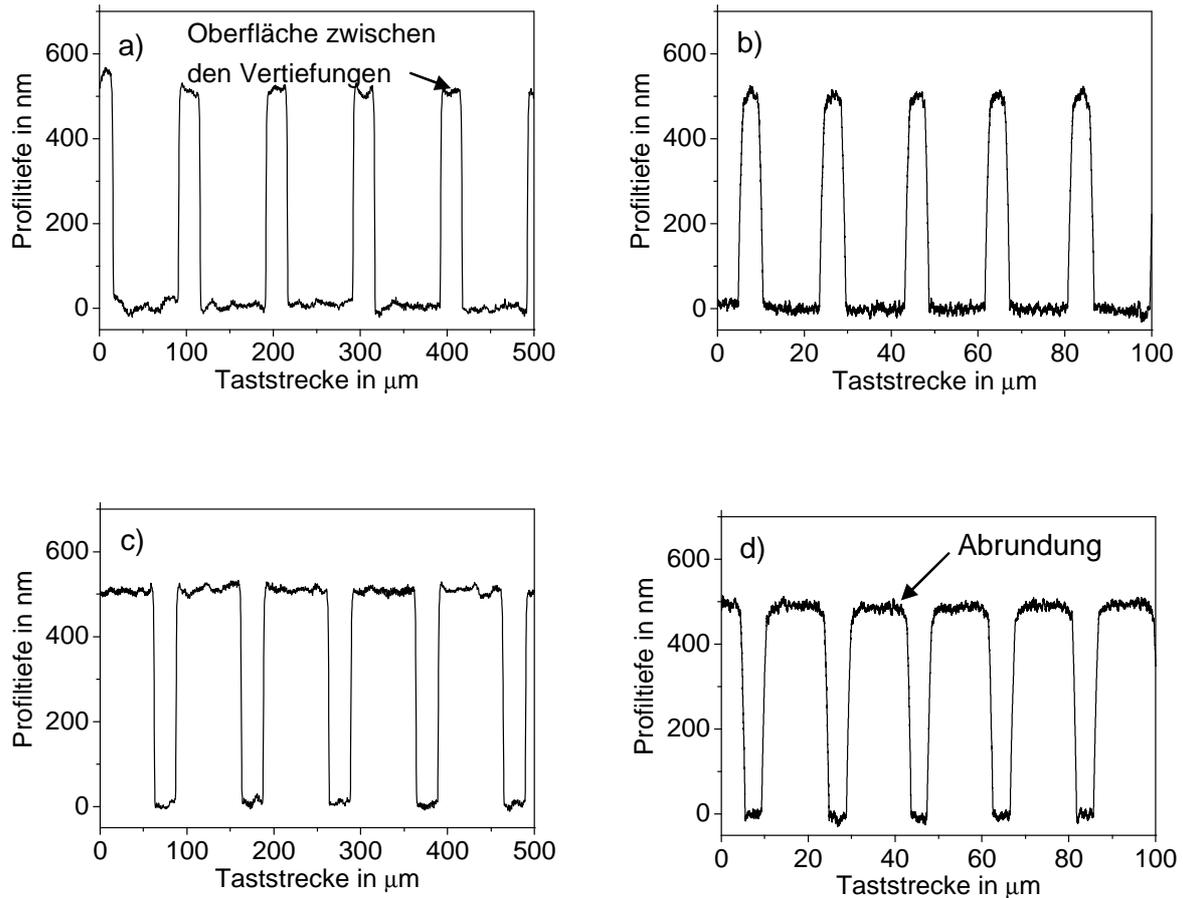


Abb. 3-56: Profiltiefe der Vertiefungsstrukturen a) W-I, b) W-II, c) W-III, d) W-IV auf der a-C-Schicht ( $\Phi_{\text{tot}} = 52,8 \text{ sccm}$ ,  $U_{\text{HF,S}} = 0 \text{ V}$ ,  $p = 0,6 \text{ Pa}$ ). Die Ist-Größe der Vertiefungen fiel etwas größer aus als die berechnete Soll-Größe.

Die durch Kontaktprofilometrie ermittelten Profile der Pfeilerstrukturen auf den plasmachemisch modifizierten Kohlenstoffdoppellagen wurden exemplarisch in der folgenden Abb. 3-57 dargestellt. Es sind die vier verschiedenen Profile auf der a-C:N/a-C:O-Schicht zu sehen. Es wurde ein Unterschied von etwa 50 – 100 nm in den Profilhöhen zwischen den großen Profilen P-I und P-III (Abb. 3-57 a und c), die etwa 1600 nm Profilhöhe aufwiesen, und den kleinen Profilen P-II und P-IV (Abb. 3-57 b und d), die etwa 1500 nm Profilhöhe haben, gemessen.

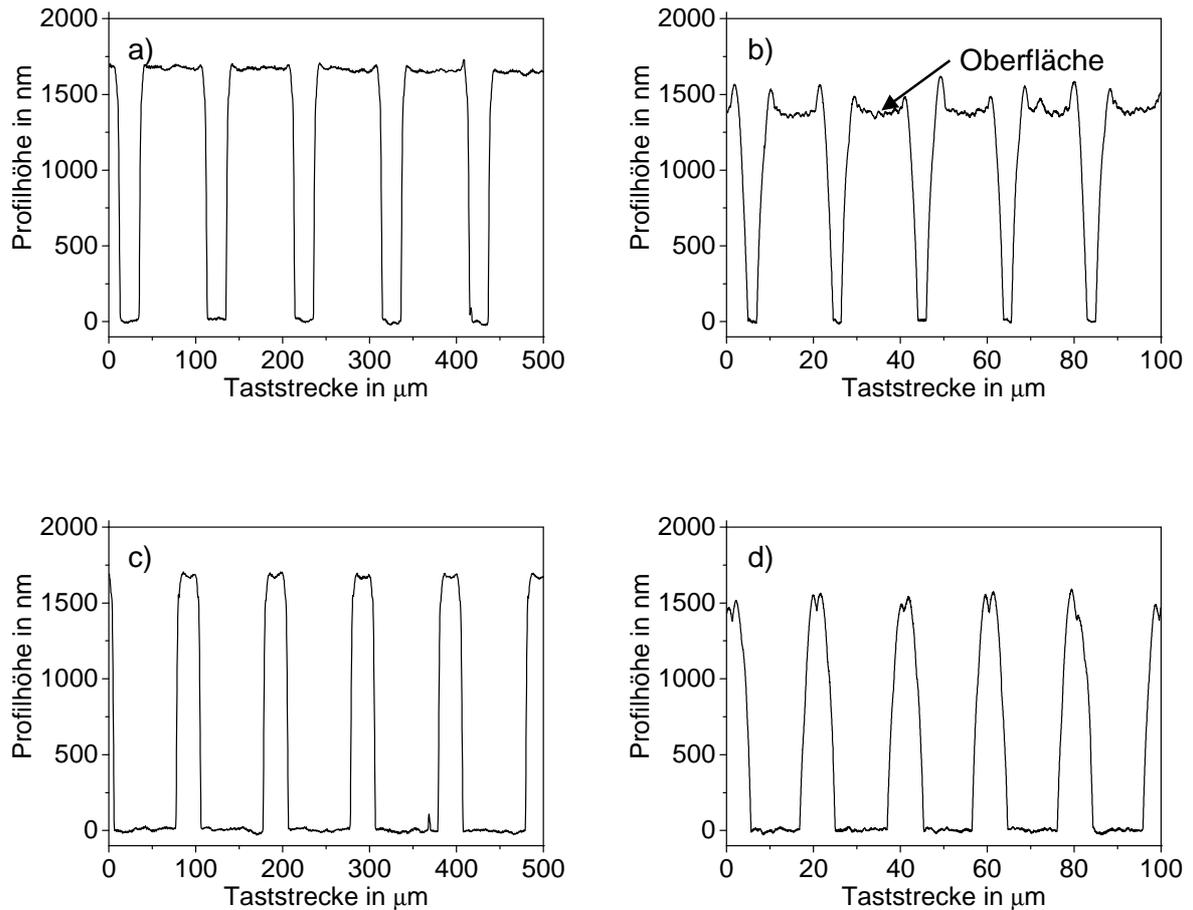


Abb. 3-57: Profilhöhen der Pfeilerstrukturen a) P-I, b) P-II, c) P-III, d) P-IV auf der a-C:N/a-C:O-Schicht.

In Abb. 3-58 sind die Profile der realisierten Vertiefungen exemplarisch für die a-C/a-C:O-Schicht dargestellt. Man beobachtete bei den kleinen Strukturen W-II und W-IV (Abb. 3-58 b und d), dass es zu Abrundungen der Profiloberkanten kam, was auch schon bei den Pfeilerstrukturen auftrat. Dieselbe Abrundung und Neigung der Strukturwände wurde auch für die großen Strukturen W-I und W-III gemessen (Abb. 3-58 a und c), sobald man eine ähnlich hohe Auflösung der Messstrecke wie für die kleinen Strukturen wählte.

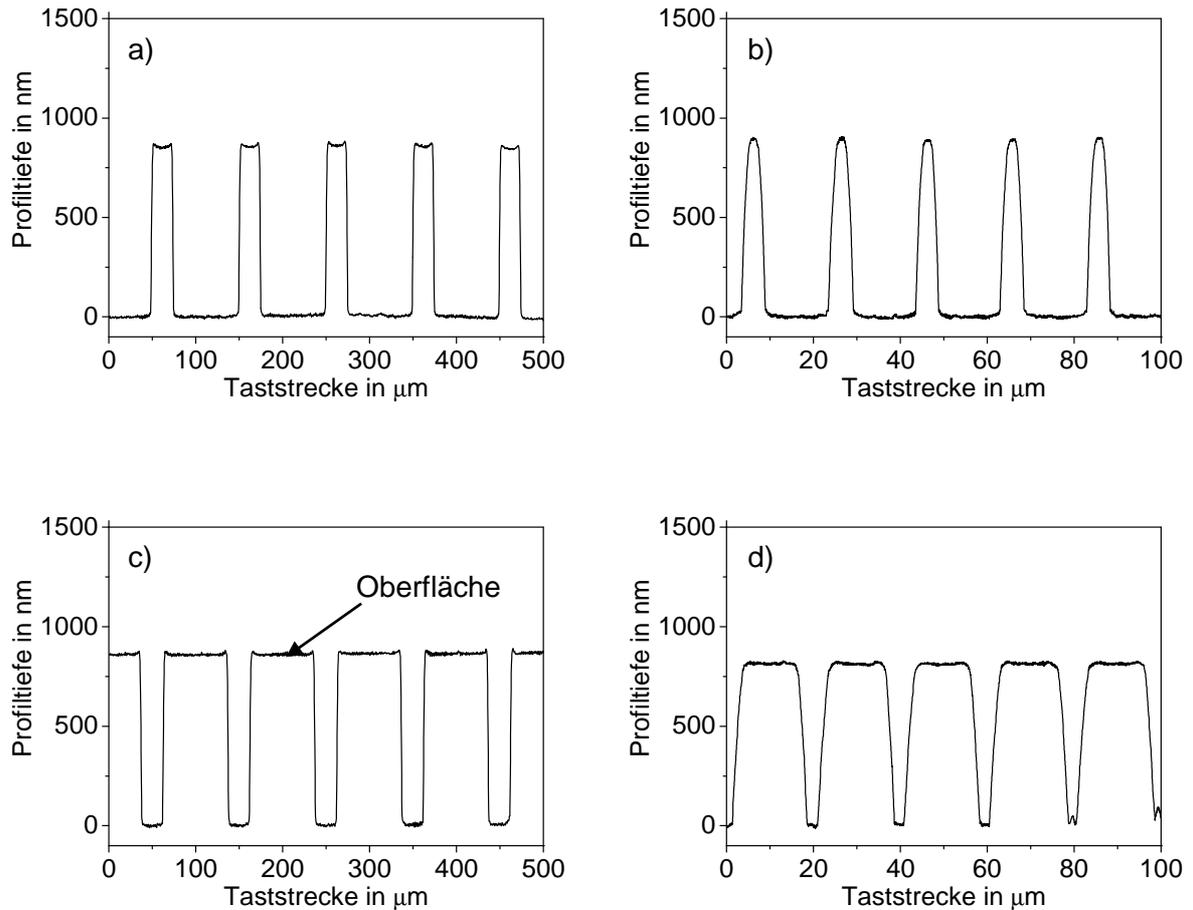


Abb. 3-58: Profiltiefen der Vertiefungsstrukturen a) W-I, b) W-II, c) W-III, d) W-IV auf der a-C/a-C:O-Schicht.

Die Profilhöhen und Schichtdicken der mit Pfeilern strukturierten, plasmachemisch modifizierten einlagigen a-C-Schichten sind in Tab. 3-13 gegeben.

| Schichttyp            | Profilhöhe in nm | Schichtdicke in nm |
|-----------------------|------------------|--------------------|
| a-C*                  | 1150             | 1500               |
| a-C (mit $U_{Hf,S}$ ) | 350              | 1100               |
| a-C:H                 | 1120             | 1100               |
| a-C:N                 | 550              | 1500               |
| a-C:O                 | 700              | 1500               |

Tab. 3-13: Realisierte Profilhöhe der Pfeilerstrukturen I bis IV auf den verschiedenen einlagigen mit H, O, N und  $U_{Hf,S}$  modifizierten amorphen Kohlenstoffschichten (Herstellungsparameter: Tab. 2-4).

\* nur P-III und P-IV realisiert.

Die Profiltiefen und Schichtdicken der mit Vertiefungen strukturierten, plasmachemisch modifizierten einlagigen a-C-Schichten sind in Tab. 3-14 zusammengefasst.

| Schichttyp         | Profiltiefe in nm | Schichtdicke in nm |
|--------------------|-------------------|--------------------|
| a-C                | 500               | 2500               |
| a-C ( $U_{Hf,S}$ ) | 800               | 1100               |
| a-C:H              | 500               | 850                |
| a-C:N              | 900               | 2200               |
| a-C:O              | 400               | 750                |

Tab. 3-14: Realisierte Profiltiefe der Vertiefungsstrukturen I bis IV auf den verschiedenen einlagigen mit H, O, N und  $U_{Hf,S}$  modifizierten amorphen Kohlenstoffschichten (Herstellungsparameter: Tab. 2-4).

Auf den Doppellagen wurden Pfeilerstrukturen mit verschiedenen Höhen mit Hilfe der Photolithographie realisiert. Ziel war es, die obere Lage II zu durchdringen, um zwei chemisch unterschiedliche Oberflächen zu erhalten, nämlich die Oberfläche des Pfeilers, die der Lage II entsprach, und die Flächen in den Vertiefungen zwischen den Pfeilern, wo Lage I die Oberfläche darstellte. Dies ist ein erster Schritt zur Realisierung einer Kombination aus chemischer und topographischer Oberflächenmodifikation. Die Lagenfolge, die Schichtdicke und die realisierte Profilhöhe der mit Pfeilern strukturierten a-C-Doppellagen ist in Tab. 3-15 dargestellt. Die obere Lage, Lage II, wurde mit dem Profil komplett durchdrungen, so dass in den Zwischenräumen zwischen den Pfeilern die Lage I als Oberfläche zum Vorschein kam.

| Bezeichnung | Lage I | Lage II | Schichtdicke in nm | Profilhöhe in nm |
|-------------|--------|---------|--------------------|------------------|
| a-C/a-C:O   | a-C    | a-C:O   | 3000               | 1150             |
| a-C:O/a-C   | a-C:O  | a-C     | 3000               | 800              |
| a-C:H/a-C:O | a-C:H  | a-C:O   | 2800               | 2100             |
| a-C:O/a-C:H | a-C:O  | a-C:H   | 2800               | 1600             |
| a-C:N/a-C:O | a-C:N  | a-C:O   | 3500               | 1550             |
| a-C:O/a-C:N | a-C:O  | a-C:N   | 3500               | 1900             |

Tab. 3-15: Realisierte Kohlenstoffdoppellagen: Schichtdicke und Profilhöhe der Pfeilerstrukturen.

Die auf den verschieden aufgebauten Doppellagen realisierten Profiltiefen sind in Tab. 3-16 zusammengefasst.

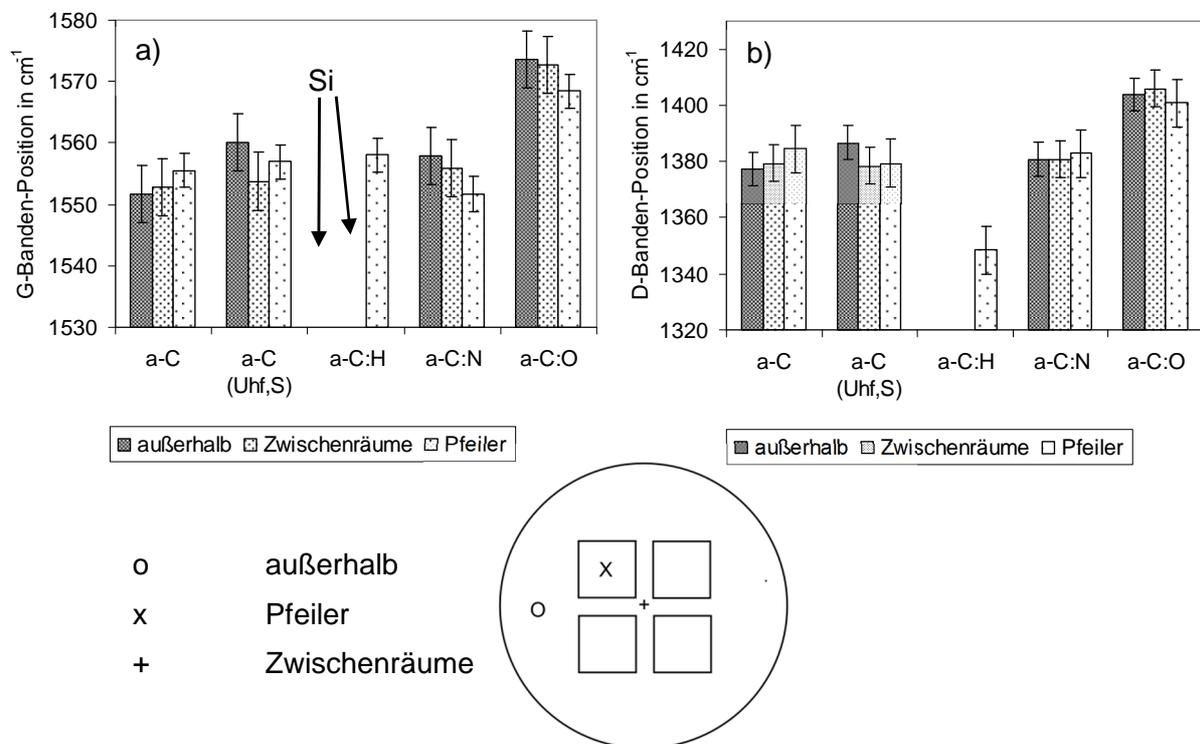
| Bezeichnung | Lage I | Lage II | Schichtdicke in nm | Profiltiefe in nm |
|-------------|--------|---------|--------------------|-------------------|
| a-C/a-C:O   | a-C    | a-C:O   | 3000               | 850               |
| a-C:O/a-C   | a-C:O  | a-C     | 3000               | 1150              |
| a-C:H/a-C:O | a-C:H  | a-C:O   | 1800               | 500               |
| a-C:O/a-C:H | a-C:O  | a-C:H   | 2800               | 2000              |
| a-C:N/a-C:O | a-C:N  | a-C:O   | 3500               | 1250              |
| a-C:O/a-C:N | a-C:O  | a-C:N   | 3500               | 1300              |

Tab. 3-16: Realisierte Kohlenstoffdoppellagen: Schichtdicke und Profilhöhe der Vertiefungsstrukturen.

Bei den Vertiefungsprofilen sollte die obere amorphe Kohlenstofflage II mit Hilfe der Strukturierung teilweise entfernt werden, so dass die untere Lage I in den Vertiefungen an die Oberfläche käme. Die Strukturierung der Doppellagen konnte erfolgreich realisiert werden, wobei die obere Schichtlage gemäß den errechneten Schichtdicken und der gemessenen Strukturhöhen und -tiefen durchdrungen wurde, so dass die zweite Lage erreicht wurde. Die Oberflächenchemie sollte sich also unterscheiden, je nachdem welchen Teil der Strukturen man betrachtet – Oberfläche oder Vertiefungen.

### 3.3.2 Raman-Spektroskopie der strukturierten Oberflächen

Um zu überprüfen, ob die obere amorphe Kohlenstofflage durchdrungen wurde, wurde die Raman-Analyse herangezogen, die auf unkomplizierte Weise einen Eindruck der Veränderung der Bindungszustände an unterschiedlichen Positionen auf den Strukturen vermittelt. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie sind in *Abb. 3-59* bis *Abb. 3-62* für die verschiedenen Messpunkte (*Abb. 2-8*) auf dem Oberflächenprofil der Pfeilerstruktur dargestellt. Es wird mit einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm gemessen. Die Messung mit einer kleineren Wellenlänge führte bei der a-C:H-Schicht zu einer sekundenschnellen Zerstörung der Schichtoberflächen, weshalb nur im niedrigeren Energiebereich gemessen wurde. Das Fehlen der Messergebnisse außerhalb und in den Zwischenräumen der Pfeilerstruktur auf der a-C:H-Schicht ist auf die komplette Schichtentfernung durch den RIE-Prozess zurückzuführen. Außerhalb und in den Zwischenräumen wurde ein reines Raman-Spektrum des Si-Substrats gemessen.



*Abb. 3-59: a) G- und b) D-Banden-Position gemessen auf den verschiedenen Bereichen der einlagigen, mit P-I strukturierten Schichten (vgl. *Abb. 2-8 a*).*

Die G-Banden-Position befand sich für die a-C:O-Schicht deutlich an der höchsten Position von etwa  $1572 \text{ cm}^{-1}$ . Man erkannte für sämtliche Schichten, dass sich die G-Banden-Position an den verschiedenen Messpunkten auf ein und derselben amorphen Kohlenstoffschicht zwar leicht unterschied, aber keine Abweichungen außerhalb der Messabweichung zeigte (Abb. 3-59 a). Die höchsten Positionen der D-Bande wurden, wie auch die der G-Bande, von der a-C:O-Schicht erreicht (Abb. 3-59 b). Das a-C:H-Spektrum der Pfeilerstruktur ist in Abb. 3-60 dargestellt. Die Schwierigkeit der Analyse ist aus dieser Abbildung deutlich zu erkennen. Die G- und D-Bande hoben sich nicht sehr deutlich von dem Photolumineszenzhintergrund ab, was die Messung der Position und der Halbwertsbreite sehr unsicher machte.

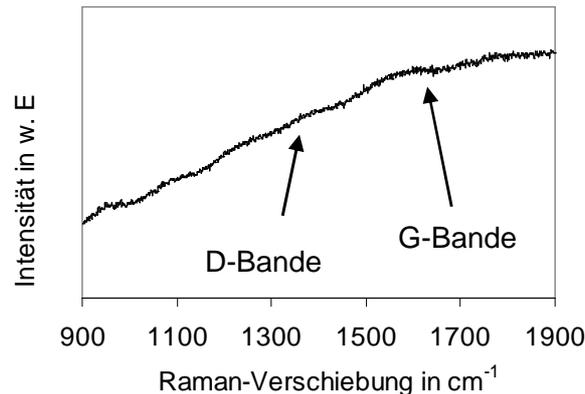


Abb. 3-60: Raman-Spektrum gemessen auf einem Pfeiler der mit P-I strukturierten a-C:H-Schicht.

Die Halbwertsbreite der G-Bande fiel für die a-C:O-Schichten am geringsten aus (Abb. 3-61).

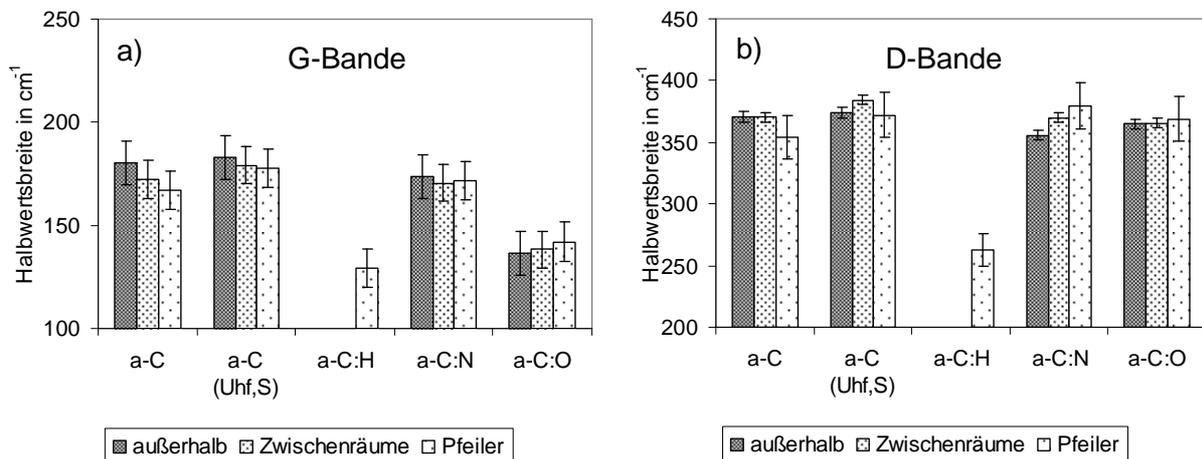


Abb. 3-61: Halbwertsbreite der a) G- und b) D-Bande gemessen auf den verschiedenen Bereichen der einlagigen, mit P-I strukturierten Schichten.

Die Halbwertsbreite der D-Bande war deutlich größer als die der G-Bande, wobei der Unterschied zwischen den einzelnen Schichttypen hier sehr gering ausfiel. Eine Ausnahme stellte die a-C:H-Schicht dar, die eine sehr schmale Halbwertsbreite der D-Bande aufwies

(Abb. 3-61 b), was aber aufgrund der Auswertungsschwierigkeiten nicht weiter in den Vergleich mit den anderen Schichten mit einbezogen wurde.

Das Intensitätsverhältnis zwischen D- und G-Bande –  $I(D)/I(G)$  – lag bei den a-C- und a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schichten, die mit Pfeilern P-I strukturiert waren, auf ähnlichem Niveau (Abb. 3-62). Die a-C:N- und a-C:O-Schichten zeigten ebenfalls nur geringe Abweichungen von einem Wert um etwa 2,5. Die a-C:H-Schicht weicht mit einem Wert von etwa 1,25 deutlich von diesem Ergebnis ab.

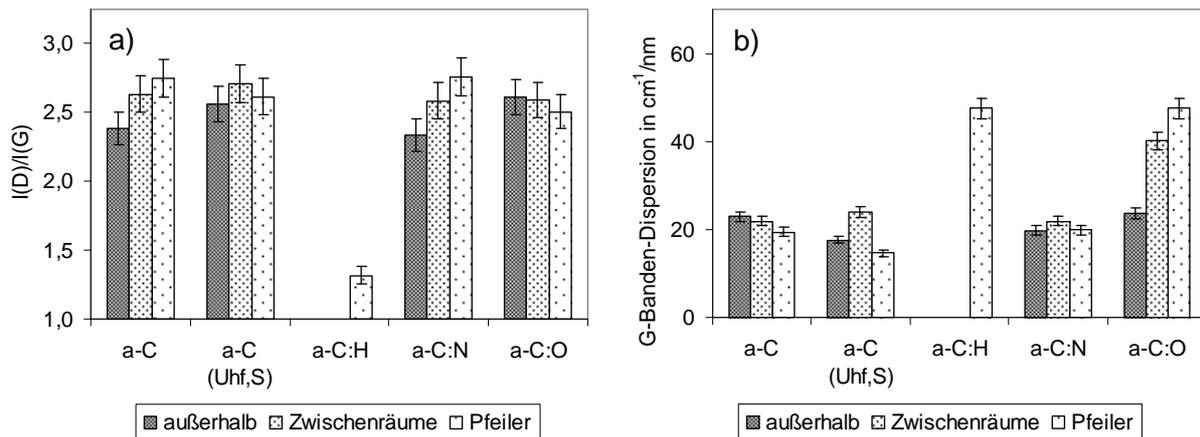


Abb. 3-62: Intensitätsverhältnis  $I(D)/I(G)$  und b) G-Banden-Dispersion gemessen auf den verschiedenen Bereichen der einlagigen (Tab. 2-4), mit P-I strukturierten Schichten.

Die G-Banden-Dispersion war für die Pfeileroberfläche der a-C:H- und a-C:O-Schicht mit jeweils etwa  $47\text{ cm}^{-1}/nm$  am größten. Am kleinsten fiel die G-Banden-Dispersion für die mit H. f. Substratvorspannung ( $U_{Hf,S}$ ) hergestellte a-C-Schicht mit etwa  $15\text{ cm}^{-1}/nm$  aus. Die Werte für die a-C:N- und a-C-Schichten lagen bei etwa  $20\text{ cm}^{-1}/nm$  und unterschieden sich auf den einzelnen Messpunkten kaum.

Bei den Vertiefungsstrukturen wurde für die G-Banden-Position eine teilweise starke Abhängigkeit vom Messort festgestellt (Abb. 3-63 a). Für die a-C ( $U_{Hf,S}$ )-Schicht erkannte man eine Abweichung der G-Banden-Position in Abhängigkeit vom Messort, was darauf hindeuten könnte, dass in der Vertiefung die haftvermittelnde a-C-Zwischenschicht gemessen wurde, die ohne H. f. Substratvorspannung abgeschieden wurde (vgl. Tab. 2-4 und Abschnitt darunter). Die fehlenden Ergebnisse bei der Messung der Vertiefung der a-C:H- und a-C:O-Schicht waren durch ein vollständiges Entfernen der amorphen Kohlenstoffschicht vom Silizium-Untergrund durch den RIE-Prozess zu erklären. Die a-C-, a-C ( $U_{Hf,S}$ )- und a-C:N-Schichten lagen deutlich unter den Resultaten der a-C:H- und a-C:O-Schichten.

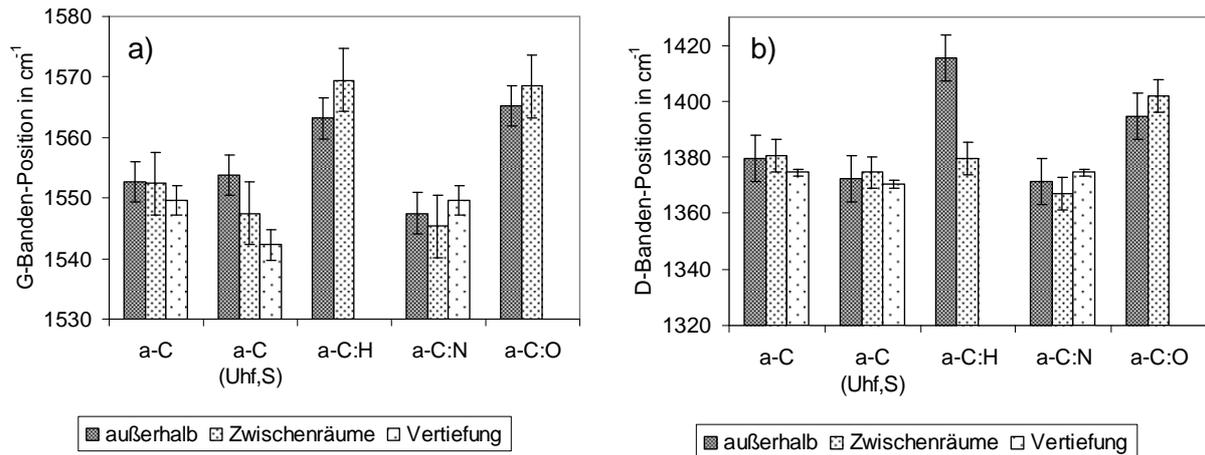


Abb. 3-63: a) G- und b) D-Banden-Position gemessen auf den verschiedenen Bereichen der einlagigen, mit W-I strukturierten Schichten.

Die D-Banden-Position lag bei allen gemessenen Profilen für die verschiedenen Messpunkte etwa an der gleichen Position, wobei die Messung der a-C:H-Schicht die Ausnahme bildete (Abb. 3-63 b). Hier lag die D-Banden-Position, die außerhalb des strukturierten Bereichs auf dem Wafer gemessen wurde, deutlich über der D-Banden-Position, die in den Zwischenräumen zwischen den Vertiefungen gemessen wurde. Da die a-C:H-Spektren aufgrund ihres starken Photolumineszenzhintergrunds schwierig auszuwerten waren, wurden diese Abweichungen nicht weiter quantitativ bewertet. Die höchsten Positionen der D-Bande wurden, wie auch die der G-Bande, von den a-C:O-Schichten mit etwa  $1400 \text{ cm}^{-1}$  erreicht.

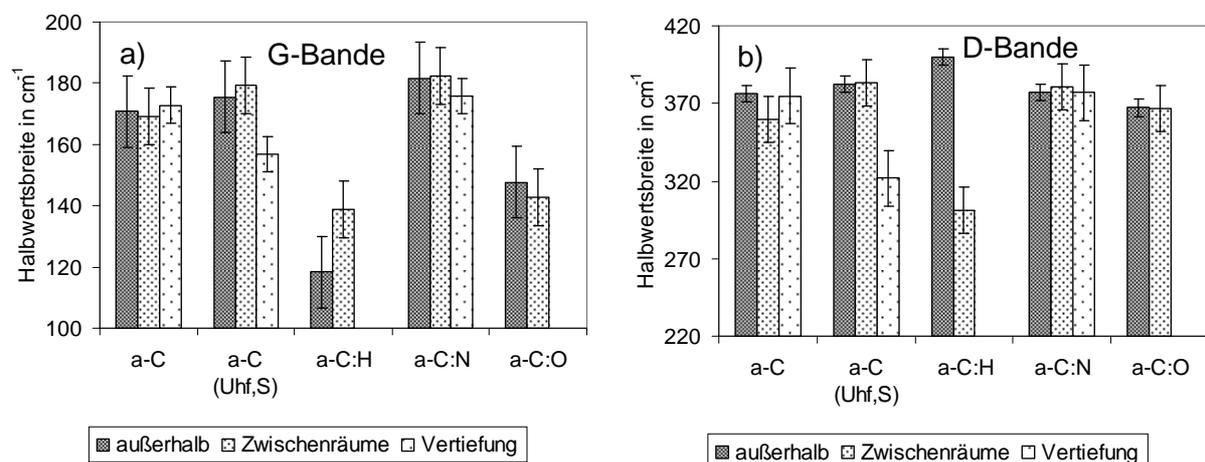
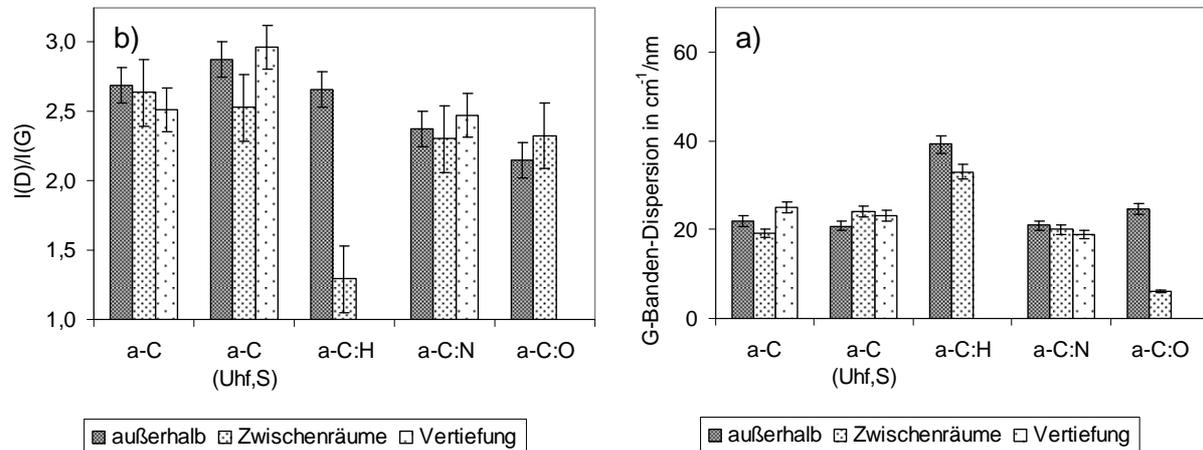


Abb. 3-64: Halbwersbreite der a) G- und b) D-Bande gemessen auf den verschiedenen Bereichen der einlagigen, mit W-I strukturierten Schichten.

Die Halbwersbreite der G-Bande war für die a-C:O- und a-C:H-Schichten am geringsten (Abb. 3-64), wie auch schon bei den Pfeilerstrukturen gemessen (Abb. 3-61 a). Die Halbwersbreite der D-Bande der a-C:H-Schicht (Abb. 3-64 b) zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom Messort. So betrug die Halbwersbreite der D-Bande, die außerhalb gemessen wurde, etwa  $400 \text{ cm}^{-1}$ , wohingegen die, die zwischen den Vertiefungen ermittelt wurde, nur etwa  $300 \text{ cm}^{-1}$  betrug. Bei der a-C(Uhf,S)-Schicht war ebenfalls ein Unterschied der Halbwersbreite

zwischen dem in der Vertiefung gemessenen Wert und den beiden Werten, die außerhalb des strukturierten Bereichs bzw. in den Zwischenräumen gemessen wurden, zu erkennen. Dieser Unterschied zwischen den unterschiedlichen Messbereichen war bereits bei der G-Banden-Position und der Halbwertsbreite der G-Bande in *Abb. 3-63* bzw. *Abb. 3-64* zu beobachten.



*Abb. 3-65: a) Intensitätsverhältnis  $I(D)/I(G)$  und b) G-Banden-Dispersion gemessen auf den verschiedenen Bereichen der einlagigen, mit W-I strukturierten Schichten.*

Das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis lag für die a-C-Schicht im Mittel bei einem Wert von 2,5 für sämtliche Messpunkte. Bei der a-C(U<sub>Hf,S</sub>)-Schicht war der Wert demgegenüber leicht erhöht und lag im Mittel bei 2,8. Die a-C:N- und a-C:O-Schicht wiesen ein niedrigeres Verhältnis von im Mittel 2,3 bis 2,4 auf. Auffällig war die a-C:H-Schicht, für die das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis außerhalb des strukturierten Bereichs im Mittel bei 2,7 lag, in den Zwischenräumen jedoch nur bei 1,3. Die G-Banden-Dispersion fiel für die a-C:H-Schicht mit  $40 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$  am größten aus. Die a-C:O-Schicht wies einen äußerst niedrigen Dispersionswert für die Messpunkte in den Zwischenräumen der Vertiefungen auf, nämlich etwa  $6 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$ . Für die a-C-, a-C(U<sub>Hf,S</sub>)- und a-C:N-Schichten wurden ziemlich ähnliche Werte für die G-Banden-Dispersion ermittelt, die etwa um  $20 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$  lagen.

In *Abb. 3-66* sind die G- und D-Banden-Position auf den doppelagigen, mit Pfeilern strukturierten a-C-Schichten dargestellt. Man erkannte bei den einzelnen Schichtsystemen, dass sich die Positionen von außerhalb bzw. den Zwischenräumen und den Pfeileroberflächen teilweise deutlich unterscheiden. Ein gutes Beispiel hierfür war die Pfeilerstruktur auf der a-C:O/a-C-Doppellage. Die Pfeileroberfläche, die aus der a-C-Schichtoberfläche bestand, wies eine deutlich niedrigere G-Banden-Position auf als die Zwischenräume und der Bereich außerhalb der Strukturierung (a-C:O-Oberflächen). Ähnliches maß man für die a-C:O/a-C:H-Doppellage, wo die G-Banden-Position der Pfeileroberfläche (a-C:H) deutlich niedriger lag als die Position, die außerhalb der Strukturen und zwischen den Pfeilern gemessen wurde. Bei den Schichten, wo nur die G-Banden-Position der Pfeiler angegeben wurde, wurden die Zwischenräume und die Bereiche außerhalb vollständig beim RIE-Prozess entfernt. Hier wurde das Signal des Si-Substrats gemessen.

Auch bei der D-Banden-Position erkannte man einen deutlichen Unterschied zwischen den Positionen von außerhalb, zwischen und auf den Pfeilern gemessenen Werten (*Abb. 3-66 b*). So hatte z. B. die a-C:N/a-C:O-Doppellage außerhalb und in den Zwischenräumen eine D-

Banden-Position von etwa  $1390\text{ cm}^{-1}$  (a-C:N-Oberflächen), auf der Pfeileroberfläche gemessen lag die D-Bande jedoch bei etwa  $1410\text{ cm}^{-1}$  (a-C:O-Oberflächen).

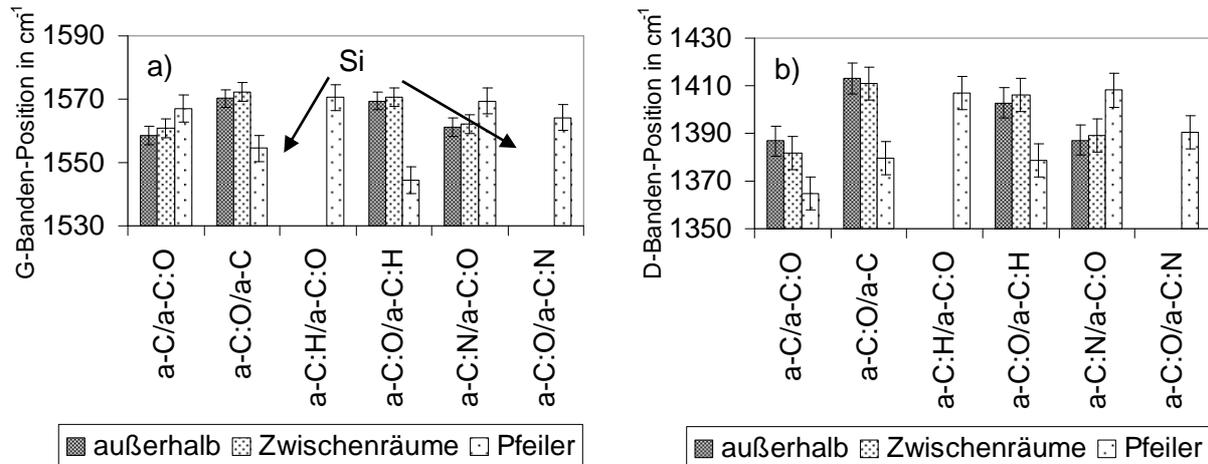


Abb. 3-66: a) G- und b) D-Banden-Position gemessen auf den verschiedenen Bereichen der mit P-I strukturierten Kohlenstoffdoppellagen (vgl. Tab. 3-15).

Die Halbwertsbreite der G-Bande zeigte ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit vom Messort (Abb. 3-67 a). Die außerhalb und in den Zwischenräumen gemessenen Halbwertsbreiten korrespondierten sehr gut miteinander, während die auf den Pfeilern gemessene Halbwertsbreite einen Wert darüber (a-C/a-C:O, a-C:O/a-C) oder darunter (a-C:O/a-C:H, a-C:N, a-C:O) annahm. Die Halbwertsbreite der D-Bande zeigte nur leichte Unterschiede zwischen den verschiedenen Messpunkten auf den Strukturen (Abb. 3-67 b).

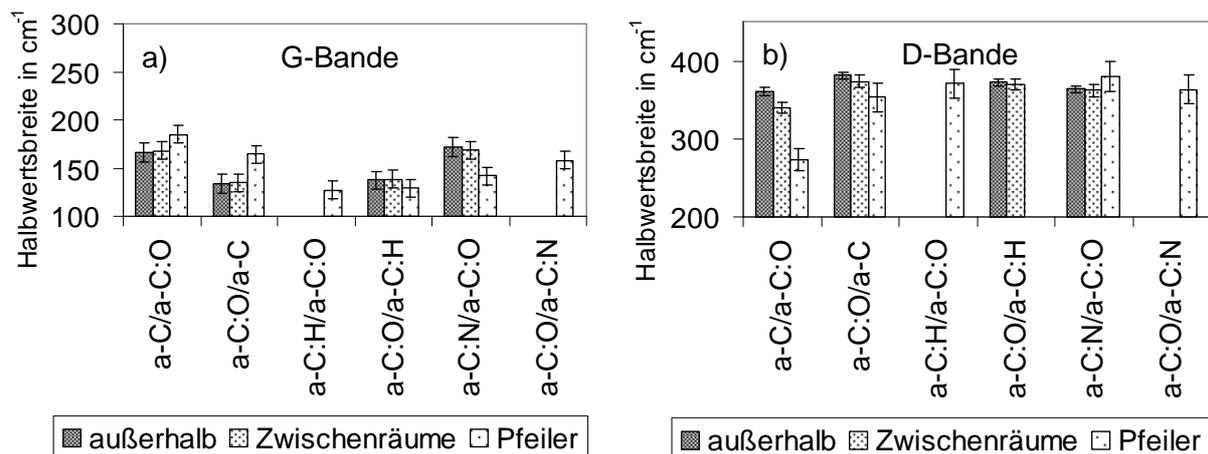
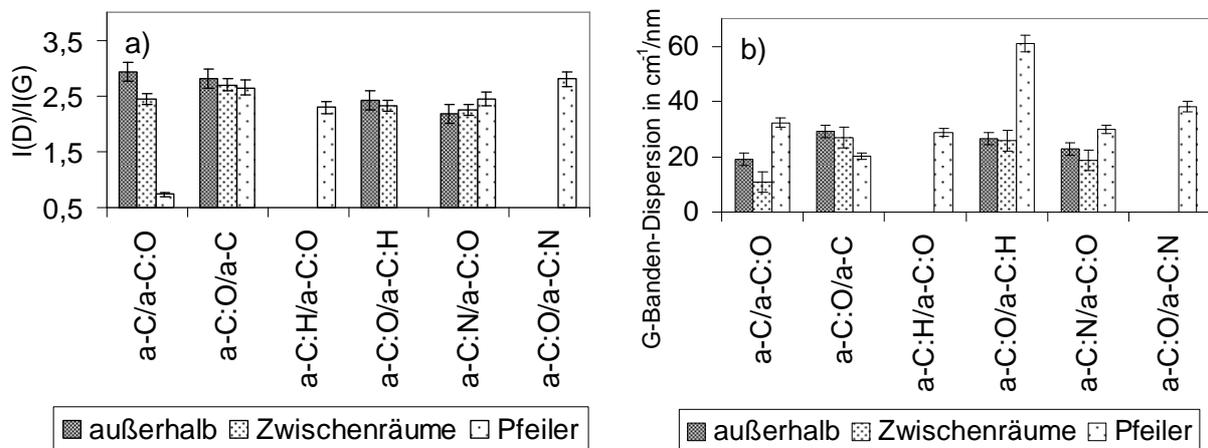


Abb. 3-67: Halbwertsbreite der a) G- und b) D-Bande gemessen auf den verschiedenen Bereichen der mit P-I strukturierten Kohlenstoffdoppellagen (vgl. Tab. 3-15).

Bei der a-C:N/a-C:O-Schicht war ein leichter Anstieg der Halbwertsbreite der D-Bande auf dem Pfeiler (etwa  $1410\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu dem außerhalb und zwischen den Pfeilern ermittelten Wert (etwa  $1390\text{ cm}^{-1}$ ) festzustellen. Bei der a-C/a-C:O-Doppellage war die auf dem

Pfeiler gemessene Halbwertsbreite der D-Bande mit etwa  $275\text{ cm}^{-1}$  schmäler als die zwischen den Pfeilern und außerhalb festgestellte Halbwertsbreite (etwa  $340 - 360\text{ cm}^{-1}$ ). Die D-Banden-Position auf dem Pfeiler der a-C:O/a-C:H-Schicht in *Abb. 3-67 b*) war nicht auswertbar, da in diesem Bereich kein einheitlicher Fluoreszenzhintergrund abgezogen werden konnte und so auch keine festgelegte D-Bande ermittelt werden konnte. Das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis zeigte starke Schwankungen abhängig von dem Messort und den untersuchten Schichttypen. Bei der a-C/a-C:O-Doppellage betrug das Verhältnis außerhalb und in den Zwischenräumen etwa 2,5, auf den Pfeilern nur etwa 0,75 (*Abb. 3-68 a*). Bei der a-C:H/a-C:O-Doppellage ließ sich das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis nur für die Pfeileroberfläche (a-C:O) ermitteln, wo es etwa bei 2,3 lag. Für die a-C:O/a-C:N-Doppellage wurde auf der Pfeileroberfläche ein  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis von 2,8 gemessen.



*Abb. 3-68: a) Intensitätsverhältnis  $I(D)/I(G)$  und b) G-Banden-Dispersion gemessen auf den verschiedenen Bereichen der mit P-I strukturierten Kohlenstoffdoppellagen (vgl. Tab. 3-15).*

Die G-Banden-Dispersion war für die Pfeileroberfläche der a-C:O/a-C:H-Doppellage mit im Mittel  $61\text{ cm}^{-1}/\text{nm}$  am größten und wich deutlich von den Messwerten außerhalb und in den Zwischenräumen dieser Doppellage ab, wo nur ungefähr  $26\text{ cm}^{-1}/\text{nm}$  gemessen wurden. Der Wert der Pfeileroberfläche überstieg auch die Ergebnisse der übrigen Doppellagen deutlich. Außerhalb und in den Zwischenräumen der a-C/a-C:O-Doppellage wurden sehr niedrige Werte für die G-Banden-Dispersion von 11 bzw.  $19\text{ cm}^{-1}/\text{nm}$  ermittelt.

Die Raman-Spektroskopie wurde auch bei den mit Vertiefungen strukturierten, plasmachemisch modifizierten a-C-Schichten angewendet. Bei der mit Vertiefungen strukturierten a-C:H/a-C:O-Doppellage waren die gemessenen Raman-Spektren nicht mit dem Verfahren, das normalerweise zur Analyse von amorphem Kohlenstoff verwendet wurde, auszuwerten, da neben G- und D-Bande noch zahlreiche weitere Signale auftraten (*Abb. 3-69*). Viele kleine Banden neben G- und D-Bande wurden außerhalb des strukturierten Bereichs und in den Zwischenräumen gemessen, die aufgrund des Vergleichs der Raman-Spektren auf die Polymerisierung der a-C:H-Schicht durch die Sauerstoffionen während des RIE-Prozesses zurückzuführen sind. In den Vertiefungen wurde nur noch das Signal des Si-Substrats gemessen, da hier die a-C:H-Schicht vollständig entfernt wurde. Der Unterschied zwischen den beiden Spektren „außerhalb“ und „Zwischenraum“ kann durch die Wiederanlagerung von

während des RIE-Prozesses abgetragenen Atomen, besonders im Zwischenraum, erklärt werden.

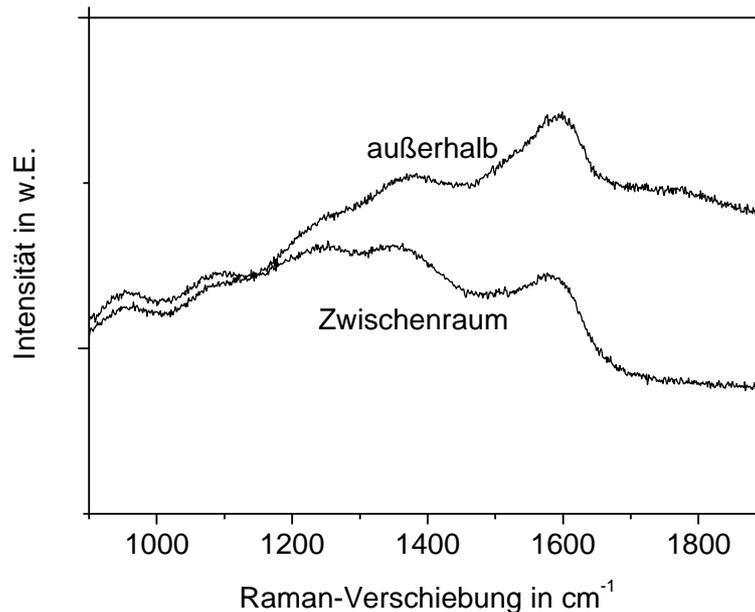


Abb. 3-69: Raman-Spektren ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) der strukturierten a-C:H/a-C:O-Doppellage gemessen im Zwischenraum der Vertiefungen und neben dem strukturierten Bereich. In den Zwischenräumen wird nur ein Siliziumsignal detektiert.

Ähnliche Veränderungen des Spektrums wurden auch für die a-C:O/a-C:H-Doppellage beobachtet, allerdings war hier eine Analyse der Vertiefungsstruktur möglich, da die a-C:O-Schicht als Oberfläche in den Vertiefungen vorlag. Man erkannte die Abhängigkeit der G-Banden-Position von dem Messort gut bei der a-C:O/a-C-Doppellage (Abb. 3-70 a), bei der in der Vertiefung ein deutlich höherer Wert für die G-Banden-Position ermittelt wurde (etwa 1570 cm<sup>-1</sup>, sehr wahrscheinlich a-C:O zuzuordnen) als zwischen den Vertiefungen und außerhalb (etwa 1550 cm<sup>-1</sup>, sehr wahrscheinlich a-C zuzuordnen). Bei der a-C:N/a-C:O-Doppellage mit Vertiefungsstruktur war die Zuordnung der D-Banden-Position zu den einzelnen Schichtlagen nicht eindeutig (Abb. 3-70 b).

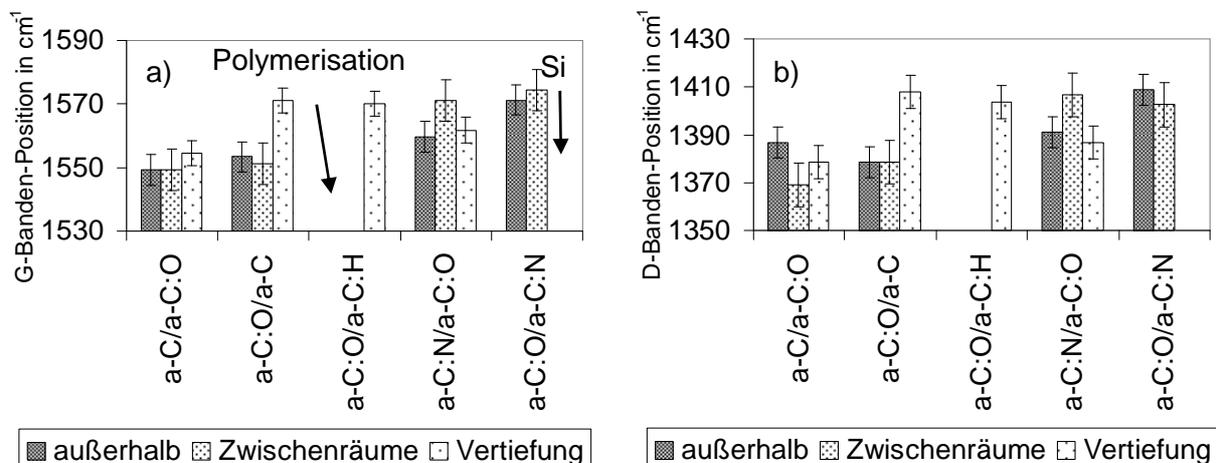


Abb. 3-70: a) G- und b) D-Banden-Position gemessen auf den verschiedenen Bereichen der mit W-I strukturierten Kohlenstoffdoppellagen (vgl. Tab. 3-16).

Außerhalb des strukturierten Bereichs, was der Oberfläche der Zwischenräume zwischen den Vertiefungen entsprach, wurde etwa derselbe Wert gemessen wie in der Vertiefung. Lediglich in den Zwischenräumen zwischen den Vertiefungen war die für eine a-C:O-Schicht typische hohe D-Banden-Position erkennbar.

Bei der Vertiefungsstruktur waren die Resultate nicht ganz so eindeutig (Abb. 3-71), einzig bei der a-C:O/a-C-Doppellage erkannte man einen deutlichen Unterschied zwischen der außerhalb und in den Zwischenräumen gemessenen Halbwertsbreite der G-Bande, wobei die der Vertiefung (a-C:O) bei etwa  $140\text{ cm}^{-1}$  deutlich niedriger lag als die außerhalb und die der Zwischenräume mit etwa  $170\text{ cm}^{-1}$ .

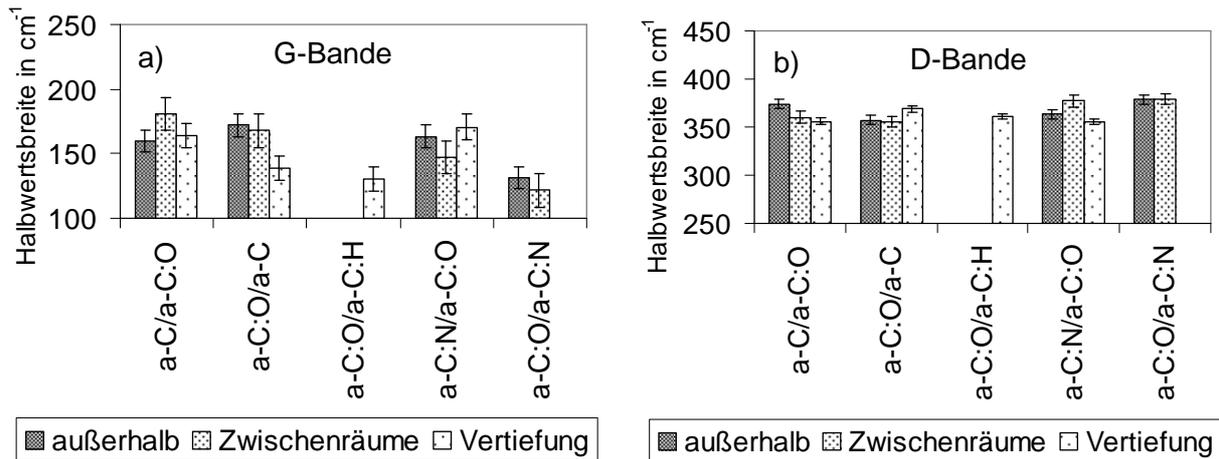


Abb. 3-71: Halbwertsbreite a) der G-Bande und b) der D-Bande gemessen auf den verschiedenen Bereichen der mit W-I strukturierten Kohlenstoffdoppellagen (vgl. Tab. 3-16).

Nahezu keine Änderung des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses war bei der Vertiefungsstruktur auf der a-C:O/a-C-Doppellage zu erkennen (Abb. 3-72 a), wo der Wert für alle drei Messpunkte etwa bei 2,5 liegt. Der höchste  $I(D)/I(G)$ -Wert wurde für die a-C:O/a-C:N-Doppellage mit Vertiefungsstruktur in den Zwischenräumen gemessen, wo der Wert bei etwa 3,3 liegt.

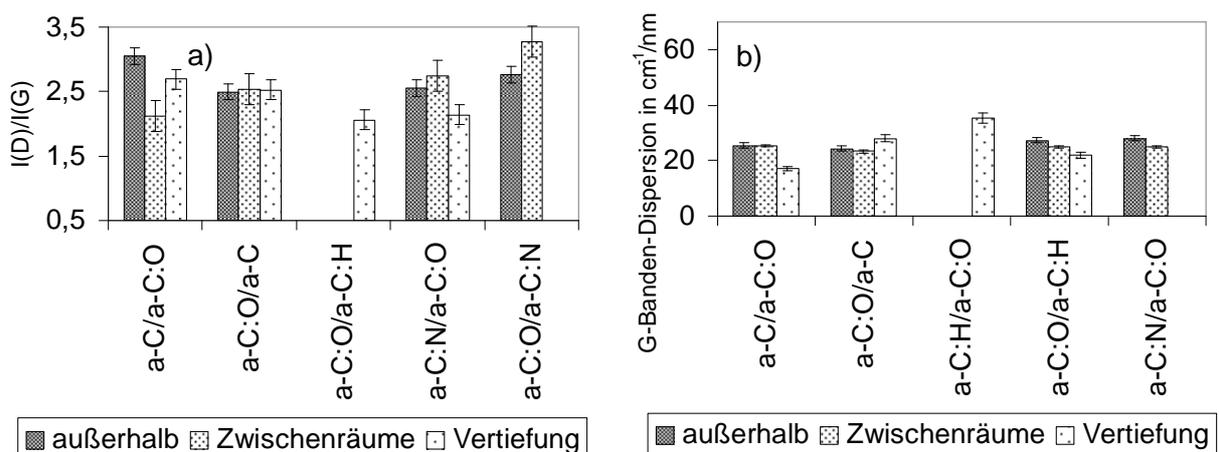


Abb. 3-72: a) Intensitätsverhältnis  $I(D)/I(G)$  und b) G-Banden-Dispersion gemessen auf den verschiedenen Bereichen der mit W-I strukturierten Kohlenstoffdoppellagen (vgl. Tab. 3-16).

Die G-Banden-Dispersion war in der Vertiefung der a-C:H/a-C:O-Doppellage mit im Mittel  $35 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$  am größten. Am geringsten fiel sie für die Vertiefung in der a-C/a-C:O-Doppellage mit im Mittel  $17 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$  aus. Für die übrigen Messpunkte lag die G-Banden-Dispersion im Mittel bei  $25 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$ .

Durch die Raman-spektroskopische Analyse war eine erste Beurteilung der unterschiedlichen Bindungsstruktur der C-Atome an verschiedenen Stellen (außerhalb auf dem unstrukturierten Teil des Wafers, in den Zwischenräumen zwischen Pfeilern bzw. Vertiefungen, und auf den Pfeilern bzw. in den Vertiefungen) auf den strukturierten Wafern möglich. Es wurde i. d. R. ein Unterschied der Bindungsstruktur abhängig vom Messort festgestellt, was bei den Doppellagen auf eine Durchdringung der oberen Schicht (Lage I) hinweist. Bei den einlagigen Schichten könnte der messortabhängige Unterschied durch die unterschiedliche Einwirkung der Sauerstoffatome und -radikale während des RIE-Vorgangs begründet werden, da diese durch Abschattungseffekte in tieferliegenden Bereichen anders auf die Oberfläche einwirken. Weiterführende oberflächensensitive Untersuchungen (insbesondere für die leichteren Elemente, z. B. mit XPS) empfehlen sich für eine detailliertere Analyse der Oberflächenchemie auf den unterschiedlichen Bereichen der strukturierten Wafer.

### 3.3.3 Benetzungsverhalten und Oberflächenenergie

Der vorrückende und der zurückweichende Kontaktwinkel sowie die Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den vier verschiedenen Pfeilertypen P-I bis P-IV sind in *Abb. 3-73* dargestellt. Auf der a-C-Schicht wurden nur die Strukturen P-III und P-IV hergestellt.

Man beobachtete für P-I (*Abb. 3-73 a*), dass diese Struktur auf sämtlichen Schichttypen bis auf a-C:O zu einem ähnlich großen vorrückenden Kontaktwinkel von etwa  $54^\circ$  führte. Lediglich auf der a-C:O-Schicht wurde ein vorrückender Kontaktwinkel von nur etwa  $44^\circ$  ermittelt. Die zurückweichenden Kontaktwinkel  $\theta_{\text{rec}}$  variierten ebenfalls nur leicht um etwa  $19^\circ$ , und auch hier wurde auf der a-C:O-Schicht der geringste Wert mit  $17^\circ$  gemessen. Die Kontaktwinkelhysterese betrug für alle Schichtsysteme, außer der a-C:O-Schicht, etwa  $34^\circ$ . Für die a-C:O-Schicht wurden im Mittel  $27^\circ$  gemessen.

Die vorrückenden Kontaktwinkel  $\theta_{\text{adv}}$  auf der P-II-Struktur (*Abb. 3-73 b*) zeigten eine Abhängigkeit von dem verwendeten Schichtmaterial. So wurde der größte  $\theta_{\text{adv}}$  auf der a-C:N-Schicht mit  $67^\circ$  gemessen, der kleinste auf der a-C:H-Schicht mit  $50^\circ$ . Die a-C:O- und a-C( $U_{\text{HF,S}}$ )-Schicht lagen mit etwa  $55^\circ$  dazwischen. Die zurückweichenden Kontaktwinkel hatten für sämtliche Schichten mit der P-II-Struktur nahezu denselben Wert von etwa  $19^\circ$  bis  $20^\circ$ , so dass die Kontaktwinkelhysterese eine direkte Abhängigkeit vom vorrückenden Kontaktwinkel aufwies. Am größten war die Kontaktwinkelhysterese auf a-C:N mit  $46^\circ$ , am kleinsten auf a-C:H mit  $30^\circ$ .

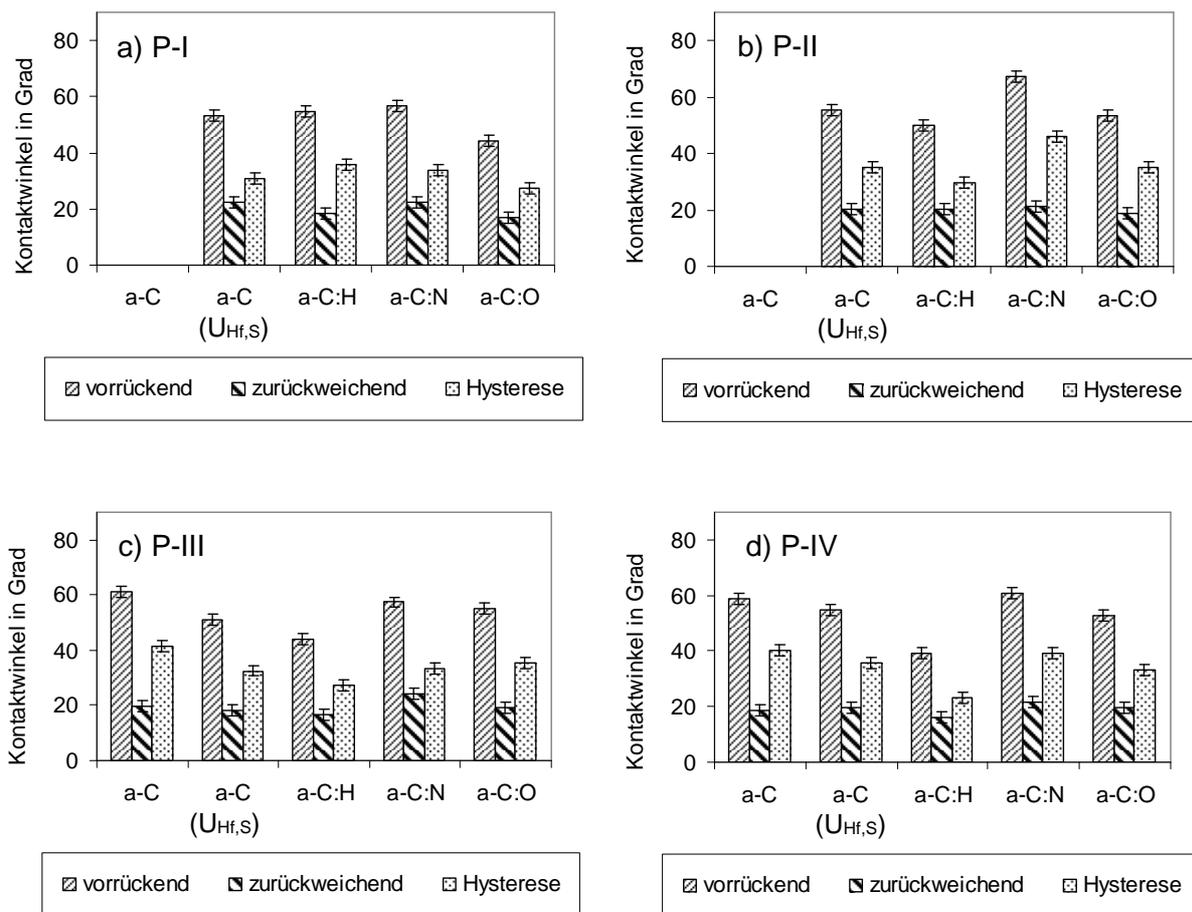


Abb. 3-73: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den einlagigen, amorphen Kohlenstoffschichten auf den verschiedenen Pfeilerstrukturen a) P-I, b) P-II, c) P-III und d) P-IV.

Die Struktur P-III (Abb. 3-73 c) erzeugte sehr unterschiedliche vorrückende Kontaktwinkel auf den verschiedenen amorphen Kohlenstoffschichten. Der größte  $\theta_{adv}$  mit  $61^\circ$  wurde auf der a-C-Schicht festgestellt, gefolgt von  $57^\circ$  auf der a-C:N-Schicht, der kleinste auf der a-C:H-Schicht mit im Mittel  $44^\circ$ . Den größten  $\theta_{rec}$  mit  $24^\circ$  stellte man auf der a-C:N-Schicht fest, den kleinsten auf der a-C:H mit  $17^\circ$ . Entsprechend war die Kontaktwinkelhysterese auf der P-III-Struktur für die a-C-Schicht am größten mit etwa  $41^\circ$  und am kleinsten auf der a-C:H-Schicht mit etwa  $27^\circ$ .

Auf P-IV (Abb. 3-73 d) wurde der größte vorrückende Kontaktwinkel bei der a-C:N-Schicht mit etwa  $61^\circ$  gemessen, der kleinste auf der a-C:H-Schicht mit etwa  $39^\circ$ . Der zurückweichende Kontaktwinkel war ebenfalls auf der a-C:N-Schicht mit  $22^\circ$  am größten. Die Kontaktwinkelhysterese schwankte zwischen  $40^\circ$  bei der a-C-Schicht und  $23^\circ$  bei der a-C:H-Schicht. Die verschiedenen Kontaktwinkel und die Kontaktwinkelhysterese der strukturierten Schichten, allerdings außerhalb des strukturierten Bereichs gemessen, sind in Abb. 3-74 dargestellt. Vergleicht man die Kontaktwinkel-Werte der einzelnen Schichttypen mit denen der vier verschiedenen Strukturen aus Abb. 3-73, erkennt man, dass auf den meisten Schichten die Aufbringung einer Struktur zur Vergrößerung des vorrückenden und einer Verkleinerung des zurückziehenden Kontaktwinkels führt. Die Kontaktwinkelhysterese wird also durch eine Oberflächenstrukturierung stark vergrößert.

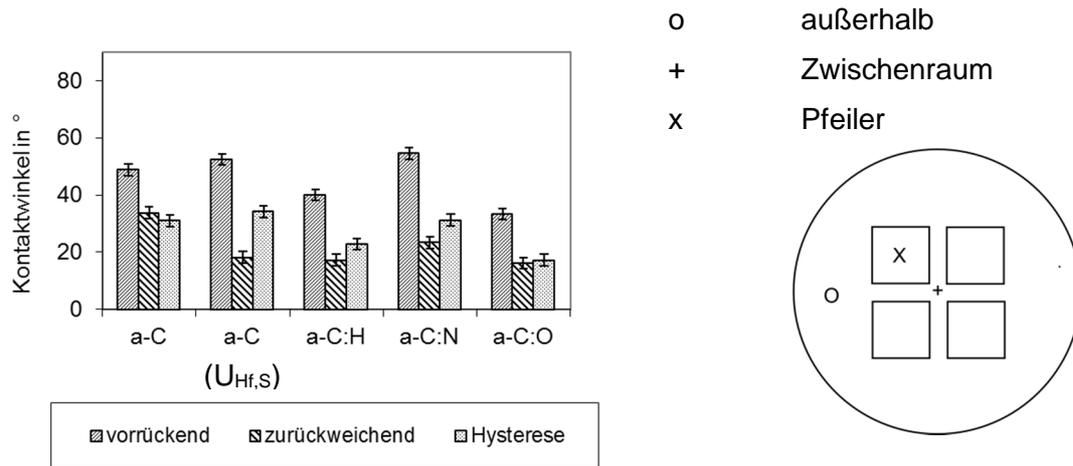


Abb. 3-74: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den einlagigen, amorphen Kohlenstoffschichten außerhalb (o) des mit verschiedenen Pfeilern strukturierten Bereichs.

Die Oberflächenenergie, die im Bereich (o) außerhalb des mikrostrukturierten Bereichs auf dem Wafer gemessen wurde, stellt sich für die einzelnen Schichttypen wie folgt dar:

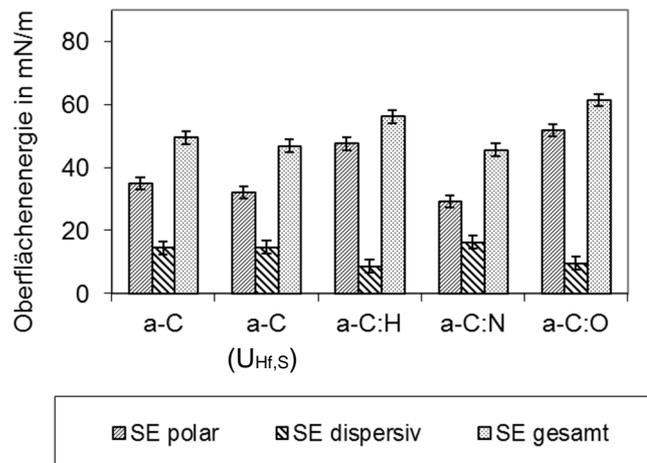


Abb. 3-75: Oberflächenenergie SE (polar, dispersiv und gesamt) der einlagigen, amorphen Kohlenstoffschichten außerhalb (o) des mit verschiedenen Pfeilern strukturierten Bereichs (vgl. Abb. 3-74).

Die größte Oberflächenenergie mit 61,4 mN/m wurde für die a-C:O-Schicht gefunden, auch der polare Anteil war hier mit 51,8 mN/m am größten. Die kleinste Oberflächenenergie wurde für die a-C:N-Schicht ermittelt mit 45,5 mN/m, wobei hier gleichzeitig der höchste Anteil der dispersiven Oberflächenenergie mit 16,3 mN/m gefunden wurde.

Der vorrückende und der zurückweichende Kontaktwinkel sowie die Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den vier verschiedenen Vertiefungsstrukturen W-I bis W-IV sind in Abb. 3-76 dargestellt.

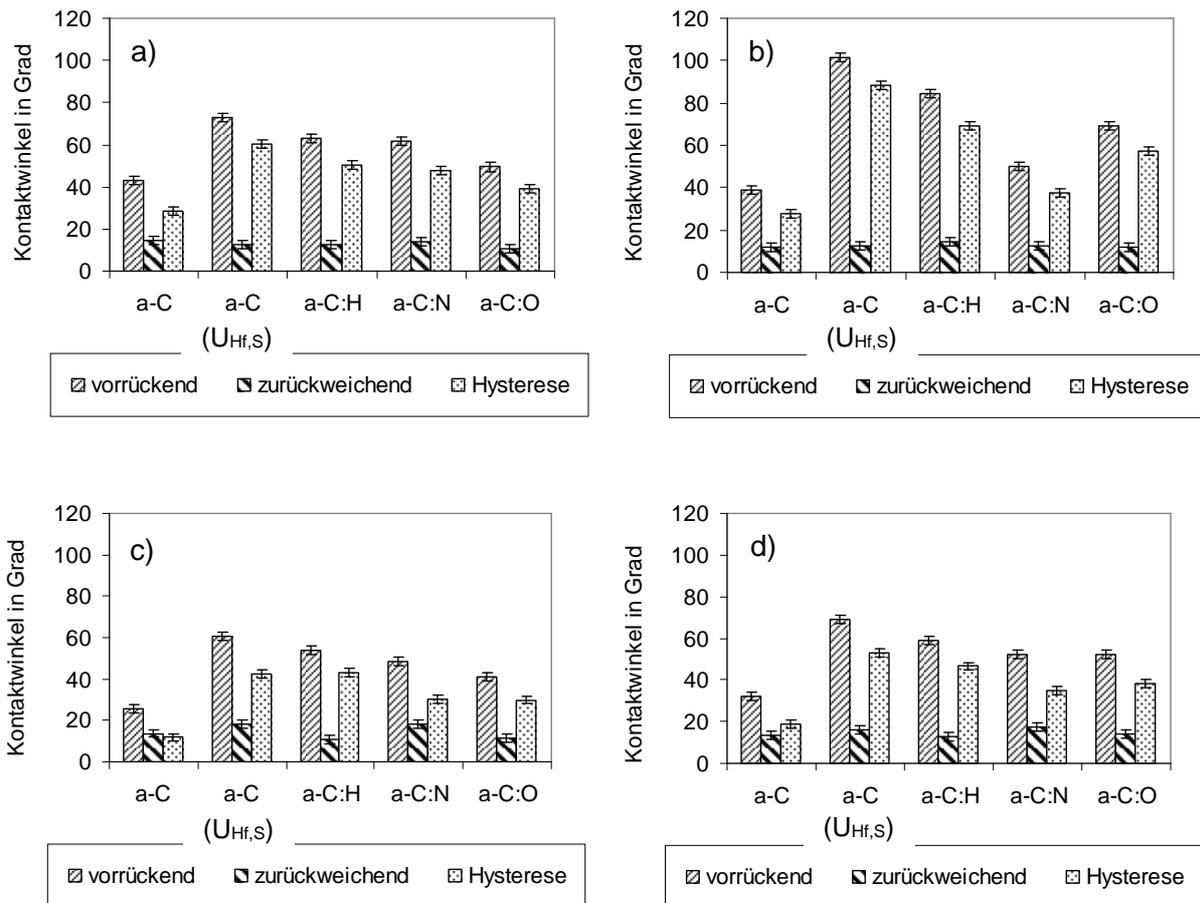


Abb. 3-76: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den einlagigen, amorphen Kohlenstoffschichten auf den verschiedenen Vertiefungsstrukturen a) W-I, b) W-II, c) W-III und d) W-IV.

Der größte vorrückende Kontaktwinkel wurde auf der W-I-Struktur (Abb. 3-76 a) auf der a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schicht mit  $73^\circ$  gemessen. Der kleinste vorrückende Kontaktwinkel wurde auf der a-C-Schicht gemessen mit etwa  $43^\circ$ . Da die zurückweichenden Kontaktwinkel nur geringfügig zwischen  $12^\circ$  und  $14^\circ$  variierten, verhielt sich die Kontaktwinkelhysterese ähnlich wie der vorrückende Kontaktwinkel und war bei der a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schicht am größten mit  $60^\circ$ , bei der a-C-Schicht mit  $29^\circ$  am kleinsten.

Die W-II-Struktur (Abb. 3-76 b) sorgte auf der a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schicht für eine starke Erhöhung von  $\theta_{adv}$  auf  $101^\circ$ , wohingegen sich der vorrückende Kontaktwinkel auf der a-C-Schicht kaum im Vergleich zu W-I veränderte und mit  $39^\circ$  den niedrigsten Wert von  $\theta_{adv}$  bei dieser Struktur erreichte. Auch bei W-II schwankten die Werte von  $\theta_{rec}$  nur wenig zwischen  $13^\circ$  und  $15^\circ$ , so dass die Kontaktwinkelhysterese stark mit dem vorrückenden Kontaktwinkel korrelierte.

Die Struktur W-III (Abb. 3-76 c) zeichnete sich durch verhältnismäßig kleine vorrückende Kontaktwinkel aus, wobei der größte auf der a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schicht mit  $61^\circ$ , der kleinste auf der a-C-Schicht mit  $26^\circ$  gemessen wurde. Der zurückweichende Kontaktwinkel war auf der a-C:N-Schicht mit  $18^\circ$  am größten und auf der a-C:H-Schicht mit  $11^\circ$  am kleinsten. Die Kontaktwinkelhysterese betrug sowohl bei der a-C:H- als auch bei der a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schicht etwa  $43^\circ$ , bei der a-C-Schicht nur etwa  $12^\circ$ .

In Abb. 3-76 d ist der Einfluss der Vertiefungsstruktur W-IV auf das Benetzungsverhalten deutlich zu erkennen. Auf der a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schicht wurde ein vorrückender Kontaktwinkel von  $69^\circ$  gemessen, auf der a-C-Schicht lediglich einer von  $32^\circ$ . Dazwischen reihten sich die a-C:H-Schicht mit  $59^\circ$ , a-C:N-Schicht mit  $52^\circ$  und die a-C:O-Schicht mit ebenfalls etwa  $52^\circ$ . Der zurückweichende Kontaktwinkel war auf der a-C:N-Schicht mit etwa  $17^\circ$  am größten, wobei die a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schicht dicht mit  $16^\circ$  folgte. Die  $\theta_{rec}$  der übrigen Schichten lagen zwischen  $13^\circ$  und  $14^\circ$ . Ein Blick auf die Kontaktwinkelhysterese zeigte, dass diese am größten für die a-C ( $U_{Hf,S}$ )-Schicht mit  $53^\circ$  ausfiel und am kleinsten für die a-C-Schicht mit  $19^\circ$ . Die Kontaktwinkelhysterese der a-C:N- und der a-C:O-Schicht lag jeweils bei etwa  $36^\circ$ . Auf dem unstrukturierten Bereich der Schichten wurden die Kontaktwinkel und ihre Hysterese gemessen (Abb. 3-77) und mit den Werten des strukturierten Bereichs verglichen.

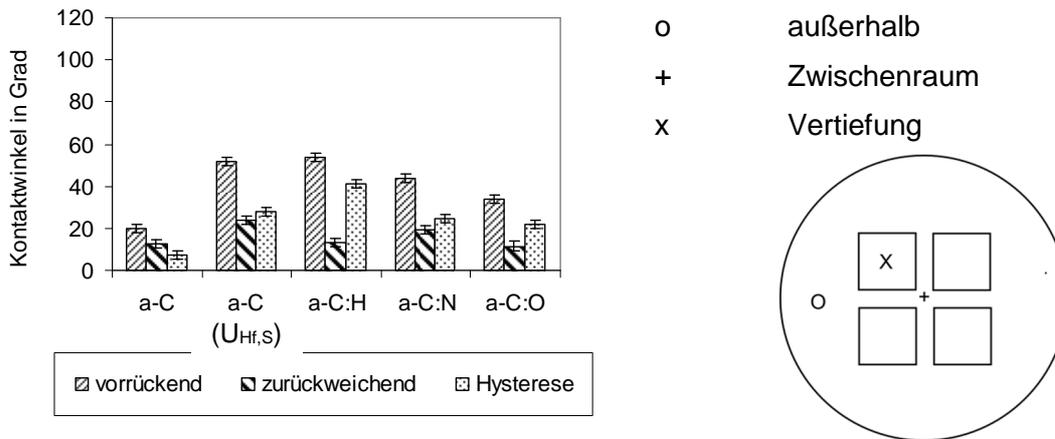


Abb. 3-77: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den einlagigen, amorphen Kohlenstoffschichten außerhalb (o) des mit verschiedenen Vertiefungen strukturierten Bereichs.

Es zeigte sich, dass die Strukturierung mit den Vertiefungen einen deutlichen Anstieg des vorrückenden Kontaktwinkels auf der jeweiligen amorphen Kohlenstoffschicht verursacht, wobei der Einfluss von W-III am geringsten ist. Der zurückweichende Kontaktwinkel wird durch die Vertiefungsstruktur in den meisten Fällen verringert, eine Ausnahme aber ist z. B. die Struktur W-II auf der a-C:H-Schicht, wo sich  $\theta_{rec}$  von  $13^\circ$  auf  $15^\circ$  vergrößert.

Die höchste Oberflächenenergie auf dem unstrukturierten Bereich der mit Vertiefungen strukturierten Wafer wurde auf der a-C-Schicht mit  $69,9 \text{ mN/m}$  ermittelt (vgl. Abb. 3-78), wobei sich hier auch der höchste polare Anteil der Oberflächenenergie mit  $63,0 \text{ mN/m}$  ergab. Die niedrigste Oberflächenenergie wurde für die a-C( $U_{Hf,S}$ )-Schicht mit  $48,0 \text{ mN/m}$  ermittelt. Den höchsten Anteil an dispersiver Oberflächenenergie besaß die a-C:H-Schicht mit  $30,6 \text{ mN/m}$ .

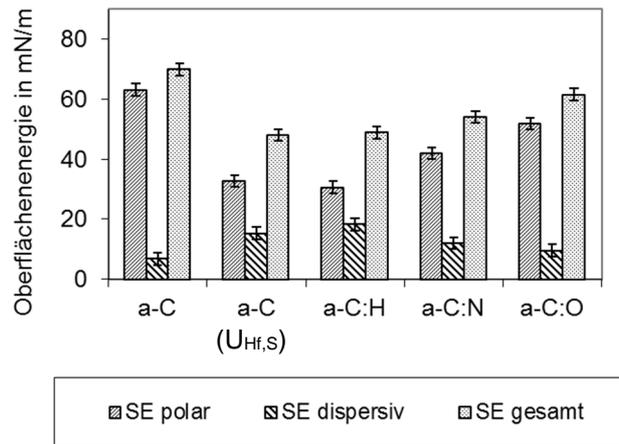


Abb. 3-78: Oberflächenenergie SE (polar, dispersiv und gesamt) der einlagigen, amorphen Kohlenstoffschichten außerhalb (o) des mit verschiedenen Vertiefungen strukturierten Bereichs (vgl. Abb. 3-77).

Die Strukturierung mit Pfeilern führte bei den doppelagigen amorphen Kohlenstoffschichten zu einer Vergrößerung des vorrückenden Kontaktwinkels (Abb. 3-79) im Vergleich zu dem unstrukturierten Bereich (Abb. 3-80). Besonders deutlich wurde dies für die a-C:O/a-C-Doppellage, wo der vorrückende und zurückweichende Kontaktwinkel jeweils zu 0° auf dem unstrukturierten Bereich bestimmt wurden. Generell führte die Struktur P-II zur stärksten Vergrößerung der Kontaktwinkel, dicht gefolgt von P-I.

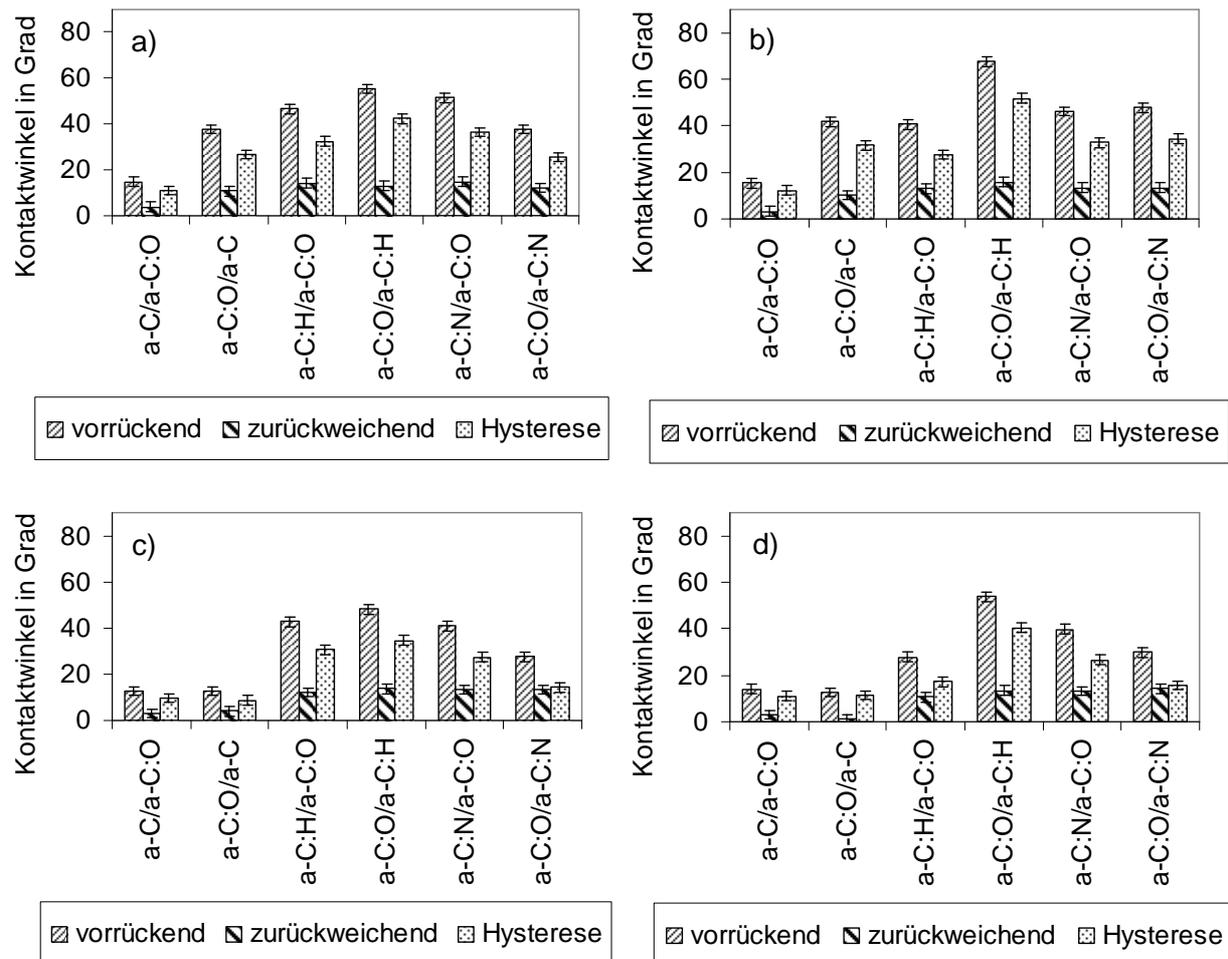


Abb. 3-79: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den mit a) P-I, b) P-II, c) P-III und d) P-IV strukturierten amorphen Kohlenstoffdoppellagen.

Die Kontaktwinkel, die außerhalb des strukturierten Bereichs auf den verschiedenen beschichteten Wafern gemessen wurden, sind in Abb. 3-80 dargestellt. Auf der a-C:O/a-C-Schicht fand die Spreitung des destillierten Wassers statt, die Schicht wurde vollständig benetzt, so dass ein vorrückender Kontaktwinkel von im Mittel  $0^\circ$  gemessen wurde. Der größte vorrückende Kontaktwinkel wurde auf der a-C:O/a-C:H-Schicht mit etwa  $46^\circ$  gemessen. Da sich die zurückziehenden Kontaktwinkel für die a-C:O/a-C:H- und a-C:H/a-C:O- sowie für die a-C:N/a-C:O- und a-C:O/a-C:N-Doppellagen kaum unterschieden ( $\sim 13^\circ$ ), ergab sich für die a-C:O/a-C:H-Schicht auch die größte Kontaktwinkelhysterese.

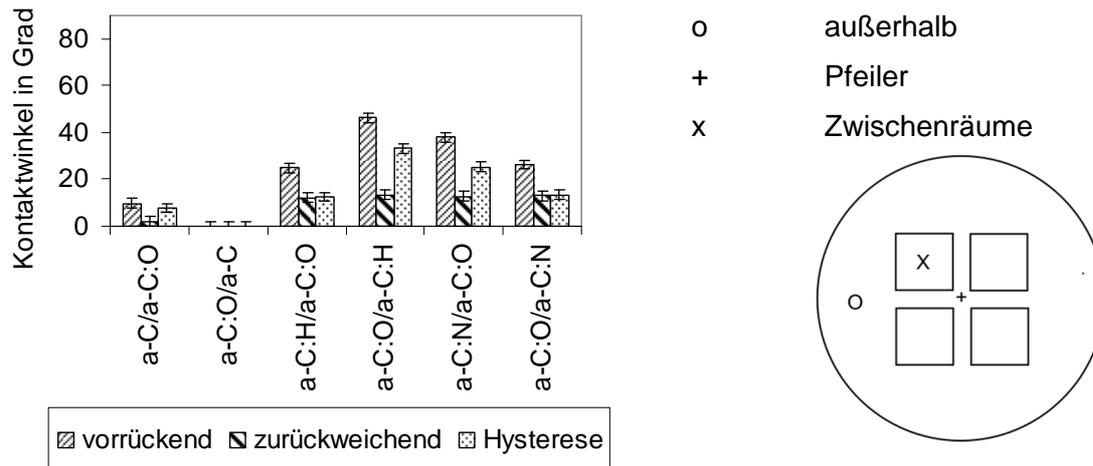


Abb. 3-80: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den amorphen Kohlenstoffdoppellagen außerhalb (o) des mit verschiedenen Pfeilern strukturierten Bereichs.

Die Vertiefungsstrukturen auf den Kohlenstoffdoppellagen führten zu einer deutlichen Zunahme des vorrückenden Kontaktwinkels von Wasser, wobei der stärkste Effekt bei der W-II-Struktur (Abb. 3-81 b) gemessen wurde. Die a-C:O/a-C:N-Doppellage verlor ihren im unstrukturierten Bereich (Abb. 3-82) hydrophilen Charakter und verhielt sich im Bereich der W-II-Struktur hydrophob mit einem vorrückenden Kontaktwinkel von 90°. Den geringsten Einfluss hatte die Struktur W-III (Abb. 3-81 c), die den vorrückenden Kontaktwinkel im Vergleich zum unstrukturierten Bereich nur um 1-3° vergrößerte. Die Ergebnisse der W-I- und W-IV-Strukturen (Abb. 3-81 a und d) ähnelten sich stark, wobei die W-IV-Struktur eine etwas vermehrte Zunahme der vorrückenden Kontaktwinkel im Vergleich zur W-I-Struktur aufwies. Der Einfluss der Vertiefungsstrukturen auf den zurückweichenden Kontaktwinkel ist nur sehr gering, so dass die Werte der Kontaktwinkelhysterese in erster Linie mit den Werten des vorrückenden Kontaktwinkels korrelieren und sich im Bereich zwischen 8° und 13° bewegen. Die Doppellagen, bei denen Lage II aus a-C:O bestand, also a-C/a-C:O, a-C:H/a-C:O und a-C:N/a-C:O, wiesen kleinere vorrückende Kontaktwinkel auf als die Doppellagen, die durch eine andere Schichtart terminiert wurden.

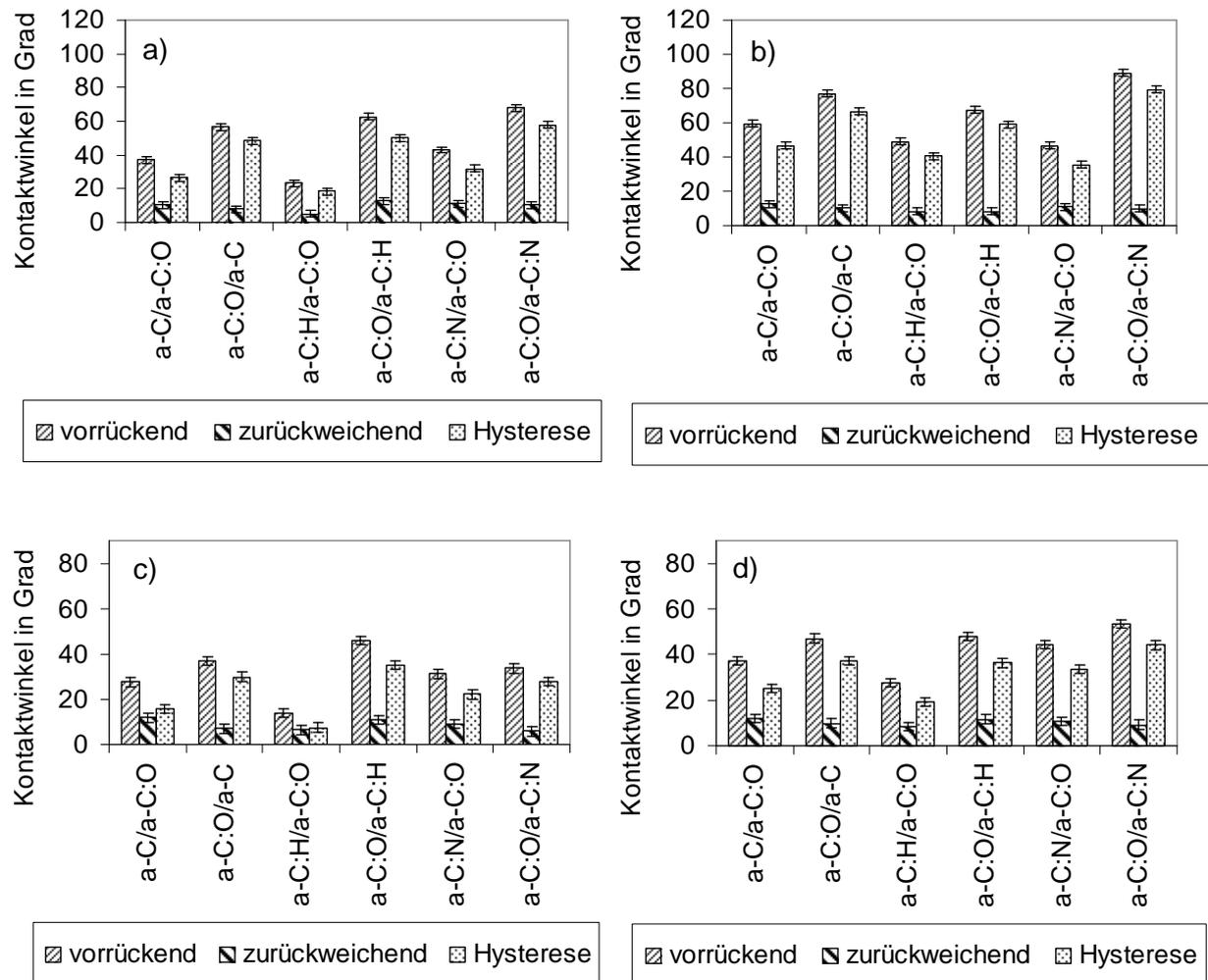


Abb. 3-81: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den mit a) W-I, b) W-II, c) W-III und d) W-IV strukturierten amorphen Kohlenstoffdoppellagen.

Die Kontaktwinkel und ihre Hysterese auf dem unstrukturierten Bereich der mit Vertiefungen strukturierten Kohlenstoffdoppellagen (Abb. 3-82) waren schwierig zu bestimmen, da die Oberflächen einen extrem hydrophilen Charakter besaßen. Bei der a-C:N/a-C:O-Doppellage wurde für den zurückweichenden Kontaktwinkel ein Messwert von  $0^\circ$  angegeben, da hier eine vollständige und irreversible Spreitung des Wasserstropfens stattfand. Auf der a-C:O/a-C:H-Schicht war dieses Phänomen nicht ganz so extrem, es wurde ein zurückweichender Kontaktwinkel von  $11^\circ$  erreicht.

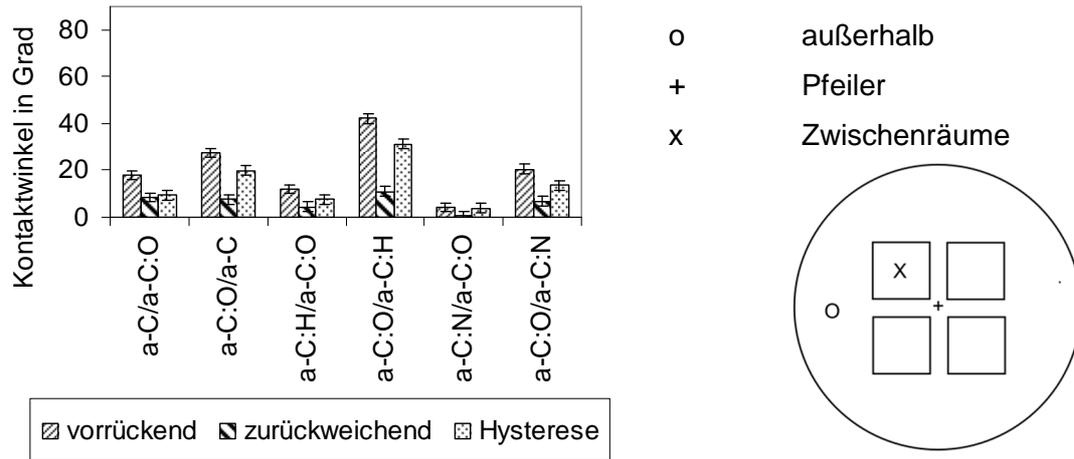


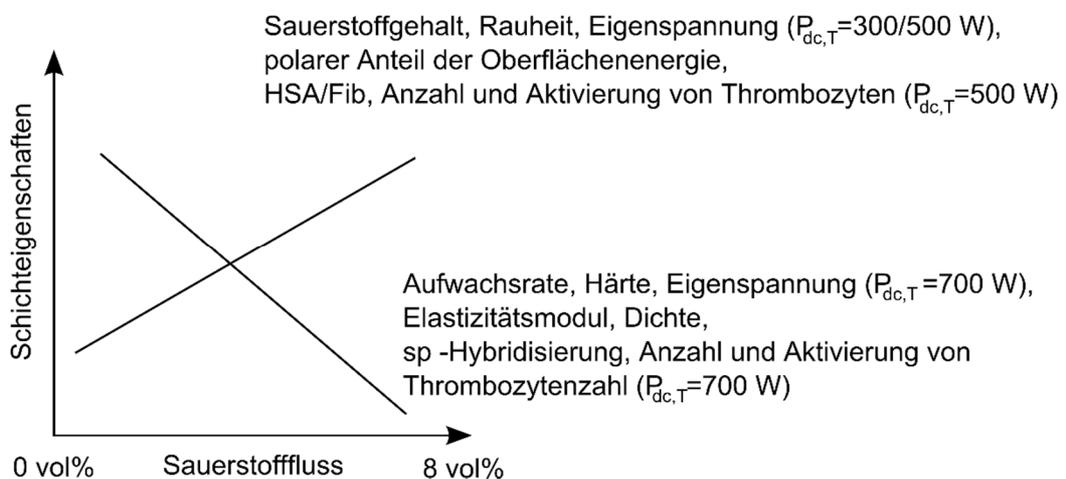
Abb. 3-82: Vorrückender und zurückweichender Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese von destilliertem Wasser auf den amorphen Kohlenstoffdoppellagen außerhalb (o) des mit verschiedenen Vertiefungen strukturierten Bereichs.

## 4 Diskussion

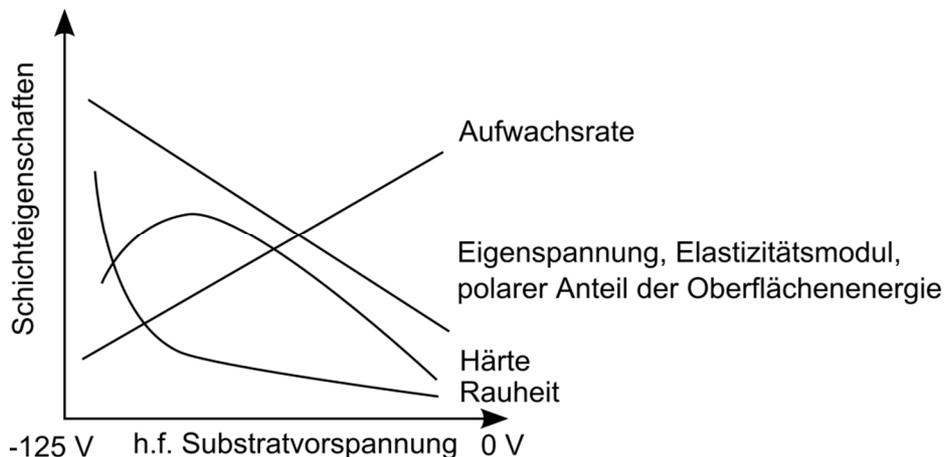
In der vorliegenden Arbeit wurden mit verschiedenen Abscheideparametern hergestellte a-C:O-Schichten und einige ausgewählte, plasma-chemisch modifizierte a-C-Schichten als strukturierte Referenzmaterialien untersucht. Der Zusammenhang zwischen Schichtherstellung und Schichteigenschaften wird in Kapitel 4.1 hergestellt, der Zusammenhang zwischen Benetzungsverhalten und Topographie wird in Kapitel 0 erläutert und diskutiert. Auf die Hä-mokompatibilität der Schichten wird in Kapitel 4.4 eingegangen.

Die Messergebnisse für die Variation des Sauerstoffflusses und der H. f. Substratvorspannung sind in *Abb. 4-1* qualitativ zusammengefasst.

a)



b)



*Abb. 4-1: Schematische Darstellung der verschiedenen Eigenschaften der einlagigen a-C:O-Schichten für a) Variation des Sauerstoffflusses ( $P_{dc,T} = 300/500/700$  W,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa,  $U_{Hf,S} = 0V$ ) und b) Variation der H. f. Substratvorspannung ( $P_{dc,T} = 300/700$  W,  $\Phi_{tot} = 52,8$  sccm,  $p = 0,6$  Pa  $\Phi_{O_2} = 4$  vol%) während der Beschichtung.*

Aus *Abb. 4-1* ist der Einfluss der Beschichtungsparameter Sauerstofffluss und H. f. Substratvorspannung auf verschiedene physikalische und mechanische Schichteigenschaften wie Aufwachsrate, Härte, reduzierter Elastizitätsmodul, Oberflächenenergie und biologische

Schichteigenschaften wie das HSA/Fib-Absorptionsverhältnis und die Zahl und Aktivierung der adsorbierten Thrombozyten dargestellt. Bei den mit Sauerstoffvariation hergestellten a-C:O-Schichten (Abb. 4-1 a) nahmen Sauerstoffgehalt, Rauheit, Eigenspannung ( $P_{dc,T} = 300/500 \text{ W}$ ), polarer Anteil der Oberflächenenergie, das HSA/Fib-Absorptionsverhältnis, Thrombozytenzahl und -aktivierung ( $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$ ) linear mit zunehmendem Sauerstofffluss zu. Aufwachsrate, Härte, Eigenspannung ( $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$ ), Elastizitätsmodul, Dichte,  $sp^3$ -Hybridisierung, Thrombozytenzahl und -aktivierung ( $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$ ) nahmen linear mit zunehmendem Sauerstofffluss ab. Mit zunehmender H. f. Substratvorspannung, angefangen bei  $-125 \text{ V}$ , (Abb. 4-1 b) nahm die Aufwachsrate linear zu. Eigenspannung, Elastizitätsmodul und polarer Anteil der Oberflächenenergie nahmen linear ab. Die Härte erreichte einen Maximalwert bei  $-100 \text{ V}$  und nahm bei  $-125 \text{ V}$  und bei größer werdender H. f. Substratvorspannung ab. Die Rauheitswerte nahmen sprunghaft von  $-125 \text{ V}$  auf  $-100 \text{ V}$  ab, und sanken noch leicht bis  $0 \text{ V}$ .

#### 4.1 Einfluss der Beschichtungsparameter auf Schichtwachstum und -konstitution

Parameter, die bei der Schichtherstellung variiert wurden, wie das Prozessgasgemisch  $\text{Ar}+\text{O}_2$ , die angelegte d. c. Targetleistung und die H. f. Substratvorspannung, beeinflussten das Schichtwachstum auf der Substratoberfläche und dadurch die Konstitution der entstehenden Schicht und die Eigenschaften der Schichtoberfläche.

##### Schichtwachstum

Man beobachtet mit einer Zunahme des Sauerstoffanteils in der Gasatmosphäre während der Schichtabscheidung eine geringer werdende Aufwachsrate (Tab. 3-1 bis Tab. 3-5). Vergleichbare Ergebnisse wurden mit ähnlichen Herstellungsparametern ebenfalls erhalten [236]. Die geringere Aufwachsrate ist einerseits durch Reaktionen des Sauerstoffs mit den sich durch das Plasma bewegenden Kohlenstoffatomen bzw. mit bereits kondensierten Kohlenstoffatomen auf der Oberfläche der entstehenden a-C:O-Schicht zu erklären. Bei zunehmendem Sauerstofffluss innerhalb des Plasmas können sich immer mehr Sauerstoffatome mit Kohlenstoffatomen zu größeren, gasförmigen Molekülen verbinden, die sich einerseits abscheiden können oder vorher abgepumpt werden (Tab. 4-1).

| Mögliche Reaktion im Plasma                                  | Reaktionsenergie        |
|--|-------------------------|
| $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$              | $-393,5 \text{ kJ/mol}$ |
| $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$    | $-110,5 \text{ kJ/mol}$ |
| $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ | $-283,0 \text{ kJ/mol}$ |

Tab. 4-1: Mögliche Reaktionen zwischen Sauerstoffmolekülen und -atomen im Argon-Sauerstoffplasma mit zugehöriger Reaktionsenergie (nach [10]).

Die Endprodukte dieser Reaktionen waren die flüchtigen Moleküle Kohlenstoffmonoxid (CO) bzw. -dioxid ( $\text{CO}_2$ ), die über die Gaspumpen dem Rezipienten entzogen wurden. Es gelangen mit zunehmendem Sauerstofffluss immer weniger schichtbildende Teilchen an die Sub-

stratoberfläche oder bereits abgeschiedene Kohlenstoff- oder Sauerstoffatome wurden verstärkt aus der Schichtoberfläche herausgelöst. Aufgrund seiner reaktiven Eigenschaften wird Sauerstoff zum Entfernen bereits abgeschiedener amorpher Kohlenstoffschichten verwendet [242]. So wird die ätzende Wirkung des Sauerstoffs u. a. auch für die Reinigung/Beseitigung von Kohlenstoffablagerungen in Fusionsreaktoren erforscht [272]. Zum anderen kann die geringer werdende Abscheiderate mit der sogenannten Target-Vergiftung erklärt werden, die bei der Verwendung von Sauerstoff in der Abscheideatmosphäre auftreten kann [243], da sich eine schlecht- bis nicht-leitende Oxidschicht auf der Oberfläche des Targets bildet (sog. „Targetvergiftung“). Diese unerwünschte Oxidschicht ist in ihrem Aufbau ähnlich der abzuschheidenden amorphen Kohlenstoffschicht – was auf der Targetoberfläche allerdings unerwünscht ist. Beide Prozesse – das reaktive Ätzen an der Substrat-/Schichtoberfläche und die Targetvergiftung – bewirkten, dass das Schichtwachstum proportional zum Sauerstofffluss abnahm. Auch andere Wissenschaftler haben dieses Phänomen beobachtet und wie oben erklärt [236].

Mit zunehmender d. c. Targetleistung nimmt die Ionisationsrate des Plasmas zu, wodurch mehr geladene Gasionen aus dem Plasma auf die Targetoberfläche beschleunigt werden, der Ionensättigungsstrom nimmt zu. So wurden mehr Kohlenstoffatome aus dem Target herausgelöst, die totale Zerstäubungsausbeute nahm zu. Es drifteten mehr Kohlenstoffatome durch das Plasma, was zu einer verstärkten Abscheidung u. a. auch an der Substratoberfläche führte. Die d. c. Targetleistung hatte also in erster Linie einen Einfluss auf die Menge der aus dem Target geschlagenen Kohlenstoffatome und dadurch auf die Schichtaufwachsrate. Der Einfluss der d. c. Targetleistung auf die Ionenenergie im Plasma war wie erwartet nur marginal [215]-[217].

Durch das Zuschalten und die Steigerung einer H. f. Substratvorspannung erhöhte sich die Ionenenergie und der Ionenstrom auf das Substrat. Dies wiederum führte zu einer Erhöhung der deponierten Energie pro schichtbildendem Teilchen. Über die Beschleunigung in der Plasmagrenzschicht vor dem Substrat konnten geladene Teilchen mehr Energie aufnehmen, so dass die sich an der Substratoberfläche abscheidenden Teilchen durch aufprallende Ionen tiefer in die entstehende Schicht gestoßen wurden. Dadurch kam es zu einer Verdichtung der sich neu bildenden Schichtoberfläche (direkte und indirekte Subplantation [81],[82]) bzw. zu vermehrter Oberflächendiffusion, da durch den vermehrten Energieeintrag oberflächennahe Atome energiereicher und dadurch mobiler waren und so die Möglichkeit hatten, in die energetisch günstigste Position zu wandern. Das Zwei-Phasen-Modell der Subplantation nach Davis [81], das drei Zeitskalen während der Subplantation unterscheidet: Stoßkaskade ( $10^{-14}$  s), thermische Spitze ( $10^{-12}$  s) und die Relaxationszeit ( $10^{-9}$  s), und das von einer sofortigen Einbindung des implantierten Atoms entweder mit  $sp^2$ - oder  $sp^3$ -Hybridisierung ausging [461], wurde von Robertson zu einem Drei-Phasen-Modell erweitert [274], das neu in die Schicht eindringende Atome als interstitielle Atome behandelt, die sich zunächst physikalisch und energetisch von den  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen der Schicht unterscheiden und die erst in der Relaxationszeit ihren Hybridisierungszustand einnehmen. Das Drei-Phasen-Modell erklärt die  $sp^3$ -Hybridisierung von Kohlenstoffatomen besser als das Zwei-Phasen-Modell. Neue Modellrechnungen mittels der Molekulardynamik von Joe et al. bestätigen den Zusammenhang zwischen  $sp^3$ -Hybridisierung, Dichte und Härte [275] sowie elektronischen Eigenschaften [462]. Die Richtung der Energie der schichtbildenden Atome spielt eine wichtige Rolle bei der Entstehung der Schichteigenschaften: bei überwiegend vertikale Einfallenergie wird die Schicht kompaktiert und die Oberfläche geglättet; der horizontale Anteil der Einfallenergie verstärkt das atomare Chaos in der sich bildenden Schicht und

sorgt für eine Zunahme der Rauheit [463]. Bei einer Erhöhung der Substratvorspannung erwartet man deshalb bis zu einem gewissen Scheitelwert eine Zunahme der  $sp^3$ -Hybridisierung der C-Atome [464]. Ab diesem bestimmten Substratvorspannungswert überschreitet die kinetische Energie der Teilchen an der Oberfläche die Austrittsarbeit aus dem Schichtverband, so dass sie die Schicht wieder verlassen und so das Verhältnis zwischen schichtbildenden und zerstäubenden Teilchen an der Substratoberfläche stark abnimmt. So konnte es zur Zerstäubung an der Substratoberfläche kommen, indem durch eintreffende Ionen schichtoberflächennahe Atome herausgeschlagen wurden (*Abb. 1-15*), oder indem durch die vermehrt eingetragene Energie Teilchen an der Oberfläche diese durch Desorption verlassen konnten. Dies führte zu keinem oder nur noch sehr geringem Schichtwachstum. So war auch das Ergebnis in *Tab. 3-4* zu erklären, bei dem die Aufwachsrate der Schicht mit zunehmender H. f. Substratvorspannung deutlich abnahm. Bei einer noch niedrigeren H. f. Substratvorspannung als -125 V kam es bei der in dieser Arbeit verwendeten Versuchsanordnung zu keinem Schichtwachstum mehr.

### Schichtkonstitution

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung einer bei einer Targetleistung von  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  ohne H. f. Substratvorspannung abgeschiedenen a-C:O-Schicht gab keinerlei Hinweis auf deren Kristallinität. Die Amorphizität der sauerstoffhaltigen Kohlenstoffschichten wurde festgestellt, da sich das Ergebnis der XRD-Messung ähnlich dem der reinen amorphen Kohlenstoffschichten darstellt (*Abb. 3-3*). Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie bestätigen im möglichen Rahmen die Amorphizität der Schichten, da sie auf eine vermehrte Unterbrechung der Ringstrukturen und Zunahme von Kettenstrukturen, insgesamt also auf eine zunehmende Unordnung, hindeuten [46],[273]. Die Temperatur während des Abscheidungsprozesses war für eine Graphitisierung zu niedrig ( $< 150^\circ$ ). Die Abscheidung von Diamant ist mit der Methode des Magnetronzerstäubens nicht möglich [244]. Die Diamantsynthese kann mit Hilfe der CVD-Methode mit den Reaktivgasen Methan und Wasserstoff realisiert werden [465],[218]. Das Diamantwachstum mittels CVD beruht auf der vereinfacht dargestellten Reaktion  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}(\text{Diamant}) + 2\text{H}_2$ . Verschiedene Ion-Molekül- und Radikal-Molekül-Prozesse finden allerdings im Methan-Wasserstoff-Plasma statt [466],[467], während es zur Schichtbildung an der Substratoberfläche kommt. Durch atomaren Wasserstoff – durch Aufbrechen der  $\text{H}_2$ -Bindung im Plasma – in der Reaktivgasmischung werden die Kohlenwasserstoffbindungen des  $\text{CH}_4$  aufgebrochen, wenn sich C-Atome auf der Oberfläche des wachsenden Diamants anlagern. Mittels Magnetronzerstäubung konnten zwar diamantartige Schichten mit einem hohen  $sp^3$ -Gehalt hergestellt werden, dies allerdings zu Lasten der Aufwachsrate [103]. Bei geeignet gewählten Prozessparametern lassen sich damit extrem harte, amorphe Kohlenstoffschichten herstellen. Diese bestehen jedoch nicht ausschließlich aus  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, sondern aus einer Mischung von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Mit den für diese Arbeit gewählten Parametern wurde ein „weicherer“ amorpher Kohlenstoff mit einer Härte von maximal 16 bis ca. 8 GPa und mit einem relativ geringen  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffanteil im Schichtinnern von 32 at% bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 2 \text{ vol\%}$  und 15 at% bei  $\Phi_{\text{O}_2} = 8 \text{ vol\%}$  hergestellt.

Neben den Kohlenstoffatomen und den Argonionen befanden sich auch noch Sauerstoffmoleküle, -atome und -ionen in der Plasmaatmosphäre, die ebenfalls einen Einfluss auf die Schichtbildung ausübten. So war ein Teil der Sauerstoffteilchen am Schichtwachstum beteiligt. Auch bei Schichten anderer chemischer Zusammensetzung, die mit Hilfe des d. c. Mag-

netronzerstäubens in einem Ar/O<sub>2</sub>-Gasgemisch abgeschieden wurden, wurde die Beteiligung der Sauerstoffatome am Schichtwachstum beobachtet [276]. Dies äußerte sich in der chemischen Zusammensetzung des Schichtinneren der a-C:O-Schichten, das mit drei verschiedenen Methoden, XPS, AES und EPMA untersucht wurde, wobei sich unterschiedliche Messergebnisse einstellten (Abb. 3-6). Im Folgenden wird versucht, eine Erklärung für diese Unterschiede zu geben.

Für die XPS-Untersuchung des Schichtinneren wurden die a-C:O-Oberflächen in-situ mit Hilfe von Argonionen einige Nanometer tief zerstäubt (Einfallswinkel 90°, Energie der Ar-Ionen 500 eV), so dass eine zusätzlich zum Sauerstoffanteil der wie-abgeschiedenen a-C:O-Schicht, oxidierte und mit funktionellen Gruppen terminierte Schichtoberfläche entfernt wurde. Dieser Zerstäubungsprozess veränderte aber die Zusammensetzung und den Aufbau der darunter freigelegten Atomlagen. So wurde eine Abreicherung von Sauerstoff beobachtet, die durch ein bevorzugtes Zerstäuben der Sauerstoffatome erklärt werden kann. Dieser Effekt wurde an den vorliegenden a-C:O-Schichten bei den XPS-Messungen beobachtet. Durch den Beschuss der Schichtoberfläche mit Argonionen wurde der reaktivere Sauerstoff bevorzugt aktiviert und zerstäubt und konnte die Schicht in Form von Sauerstoff-Atomen verlassen, die schnell miteinander zu O<sub>2</sub>-Molekülen oder mit herausgeschlagenen C-Atomen zu C-O- oder CO<sub>2</sub>-Molekülen reagierten. Zusätzlich zur dadurch verursachten Kohlenstoffanreicherung an den mit XPS beobachtbaren oberen Atomlagen der a-C:O-Schicht kam es durch die Knock-On-Implantation [245] durch Argonionen (Abb. 1-15) zu einer Verdichtung dieser oberen Atomlagen. Die XPS-Messergebnisse nach Abtrag der oberen 10 nm der Schicht stellten somit kein Bild der wie-abgeschiedenen Zusammensetzung des Schichtinneren dar, vielmehr musste mit einem erhöhten Kohlenstoffanteil im Verhältnis zum Sauerstoffanteil im Vergleich zum tatsächlich wie-abgeschiedenen Schichtinneren gerechnet werden. Auch auf den bereits erwähnten Anteil der sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atome hatte das Zerstäuben Einfluss, indem durch Verdichtung der sp<sup>3</sup>-Anteil im Vergleich zur wie-abgeschiedenen Schichtoberfläche erhöht wurde. Die Tendenz, dass mit zunehmendem Sauerstofffluss während der Beschichtung auch der Sauerstoffgehalt innerhalb der a-C:O-Schicht zunahm, war aus den XPS-Messergebnissen gut zu erkennen. Dies wird durch andere Forschungsergebnisse an a-C:O-Schichten qualitativ bestätigt [236].

Im Unterschied zur Untersuchung des Schichtinneren mit XPS, d. h. nach kurzem Zerstäuben 10 nm unter der Oberfläche, wurde der ebenfalls in-situ durchgeführte Zerstäubungsprozess für die AES-Untersuchung mit einer halb so großen Beschleunigungsspannung durchgeführt (Beschleunigungsenergie der Ar-Ionen 250 eV), was eine geringere kinetische Energie der Argonionen bedeutet. Der Energieeintrag in die zu untersuchende a-C:O-Schicht war also deutlich geringer. Bei den AES-Messungen ergab sich ein mehr als doppelt so hoher Sauerstoffanteil im freigelegten Schichtinneren. Da XPS und AES eine ähnliche Informationstiefe besitzen, lassen sich diese höheren Messwerte durch die geringere bevorzugte Zerstäubung der Sauerstoffatome an der Schichtoberfläche aufgrund des im Vergleich zu den XPS-Messungen geringeren Energieeintrags durch die Argonionen begründen. Die AES-Analyse (Abb. 3-6) zeigte keine eindeutige Korrelation zwischen dem Sauerstoffgehalt der a-C:O-Schicht und dem variierten Sauerstofffluss. Bei 8 vol% Sauerstofffluss beobachtete man sogar einen leichten Rückgang auf 10,1 at% Sauerstoffanteil in der Schicht, obwohl hier der größte Anteil zu erwarten gewesen wäre. Dies lässt sich ebenfalls mit der langen Lagerung und der dadurch stattgefundenen Sauerstoffanreicherung durch Diffusion im Schichtinneren erklären. Eine mögliche Erklärung für die höheren Sauerstoffanteile mit AES ist der Alterungsprozess der Proben – die Zeitspanne zwischen den XPS- und den AES-Messungen

betrug etwa ein Jahr. Einzelne Sauerstoffatome können im Laufe der Zeit innerhalb des amorphen Netzwerks diffundieren und sich unterhalb der die Schichtoberfläche terminierenden funktionellen Gruppen sammeln. Der sauerstoffangereicherte Bereich lag direkt unter der Schichtoberfläche, wo die Atome und Moleküle durch die terminierende Schichtoberfläche an der direkten Reaktion mit der Umgebungsluft gehindert wurden. Sobald die funktionellen Gruppen und die oberen, sauerstoffangereicherten Schichtlagen zerstäubt wurden, blieben leicht sauerstoffabgereicherte a-C:O-Schichten zurück (Abb. 4-2).

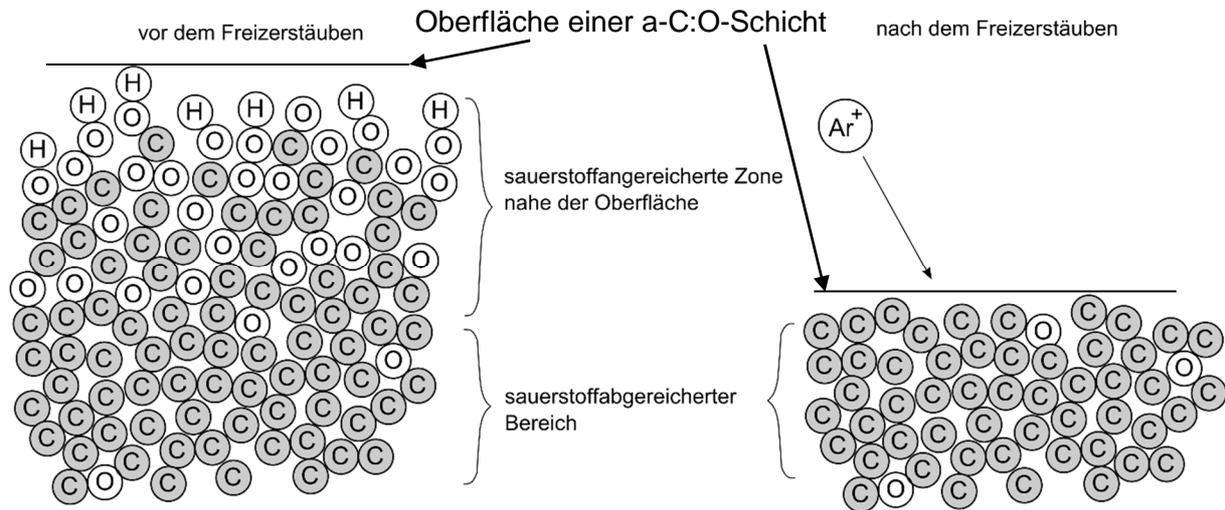


Abb. 4-2: Schematische Darstellung der Sauerstoffanreicherung und des Zustands der a-C:O-Schichtoberfläche vor und nach dem Zerstäuben.

Bei den hier vorgestellten a-C:O-Schichten könnte der Sauerstoffanteil der wie-abgeschiedenen Schichten im Schichtinnern bei 11 – 12 at% oder etwas darüber liegen, was Werten leicht über den Ergebnissen der XPS-Messungen des Schichtinnern entspricht. Auch bei AES ist mit einer leichten Anreicherung von Kohlenstoff durch den Argonionen-Beschuss zu rechnen, allerdings nicht in dem Maß wie bei den XPS-Untersuchungen, da die Ionenenergie geringer war und die Schichten bereits stärker mit Sauerstoff in den oberflächennahen Bereichen angereichert waren. Auch der Gasdruck während der Beschichtung hat einen Einfluss auf die Schichtkonstitution, so dass der Anstieg des Sauerstoffgehalts in den Schichten mit steigendem Sauerstofffluss während der Beschichtung deutlicher ausfällt, je niedriger der Gesamtgasdruck gewählt wird [236]. Da in dieser Arbeit mit konstantem Gasfluss gearbeitet wurde, lässt sich zum Einfluss des Drucks hier keine konkrete Aussage treffen.

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung zum  $sp^3$ -Gehalt der a-C:O-Schichten zeigten deutlich, dass eine Zunahme von Sauerstoff in der Schicht für eine Abnahme des  $sp^3$ -Hybridisierungsanteils sorgte. (Abb. 3-11). Die Erklärung hierfür ist die Tatsache, dass Sauerstoffatome mit Kohlenstoff häufig gestreckte (Doppel-)Bindungen eingehen [10], so dass es vermehrt zu einer  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome kommt. Die Beobachtung, dass der  $sp^3$ -Hybridisierungsanteil im Schichtinnern höher war als an der Schichtoberfläche (Abb. 3-6 und Abb. 3-8), ist einerseits durch die an der Oberfläche anhaftenden funktionellen Gruppen zu erklären, in denen der Kohlenstoff in  $sp^2$ -hybridisierter Form vorliegt, und andererseits durch das Bombardement von Argonionen beim Freilegen des Schichtinnern, durch das das Schichtinnere verdichtet wird. Durch das Bombardement mit Argonionen wurde ei-

nerseits Material abgetragen, andererseits das darunterliegende Material verdichtet, so dass die Kohlenstoffatome stärker vernetzt wurden, was zu einer vermehrten  $sp^3$ -Hybridisierung führte. Die Ergebnisse für die  $sp^3$ -Hybridisierung der Schichtoberfläche waren in guter Übereinstimmung mit den Härtewerten, die mit zunehmendem Sauerstofffluss abnahmen und mit zunehmender H. f. Substratvorspannung bis zu -100 V zunahm und bei -125 V wieder abnahmen. Es wurde auch schon ein gegenteiliges Ergebnis ermittelt, bei dem der  $sp^3$ -Anteil mit zunehmendem Sauerstofffluss zunahm [236], allerdings wurde der  $sp^3$ -Anteil nicht aus der Interpretation der XPS-Analyse ermittelt, sondern aus der Raman-Analyse gewonnen, die keine gute Interpretation hinsichtlich des  $sp^3$ -Gehaltes zulässt [199],[200]. In der vorliegenden Arbeit erlaubte es die Raman-Spektroskopie, den  $sp^2$ -Hybridisierungszustand der C-Atome zu analysieren, so dass man zusätzliche Informationen über das sauerstoffhaltige amorphe Kohlenstoffnetzwerk erhielt. Dabei wurden die Veränderungen der Banden-Breite und -Position gemäß der schematischen Darstellung in Abb. 4-3 interpretiert.

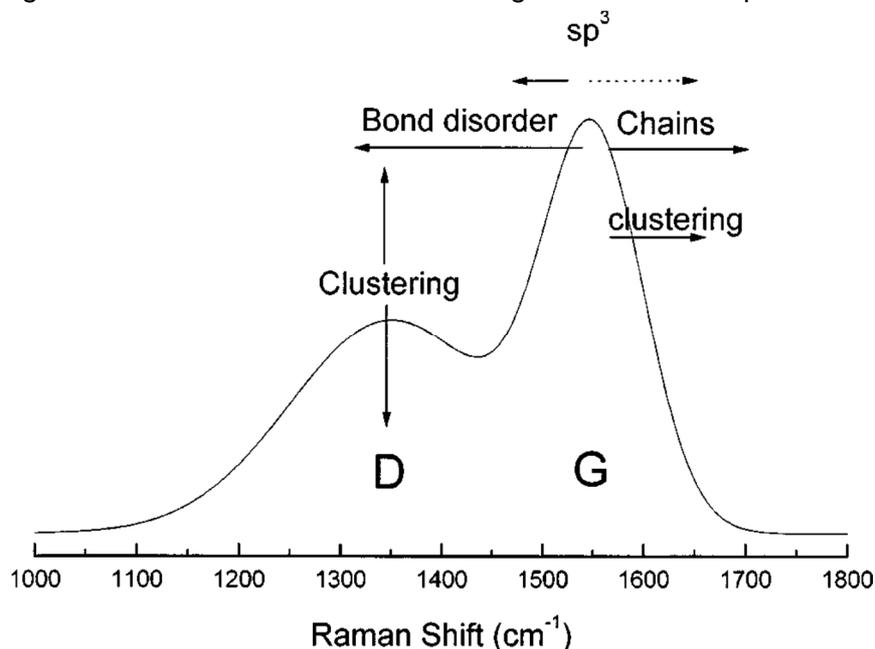


Abb. 4-3: Schematische Darstellung der verschiedenen Einflüsse auf ein Raman-Spektrum. Der gepunktete Pfeil deutet den indirekten Einfluss des  $sp^3$ -Gehalts auf die G-Banden-Position an (aus [223]).

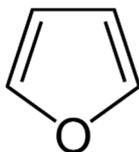
Generell lagen die Ergebnisse für G- und D-Banden-Position und die Halbwertsbreite der G- und D-Banden für 325 nm Anregungswellenlänge höher als für 514,5 nm Anregungswellenlänge. Dies ist einfach dadurch zu begründen, dass bei einer höheren Energie des eingestrahlt Lichts auch das gestreute Licht eine höhere Energie hat. Die Verschiebung der Banden-Positionen und die Änderung der Halbwertsbreiten verliefen für beide Anregungswellenlängen tendenziell gleich. Für alle drei untersuchten d. c. Targetleistungen (300 W, 500 W, 700 W) wurde bei steigendem Sauerstofffluss eine Verschiebung der G-Banden-Position zu größeren Wellenzahlen beobachtet, wobei bei größerer d. c. Targetleistung die Verschiebung etwas größer ausfiel. Dies deutete nach Ferrari [222] auf eine abnehmende Clustergröße hin, was zahlreichere und kleinere aromatische und olefinische Cluster bedeutet und dadurch für eine Zunahme der  $sp^3$ -Hybridisierung verantwortlich sein könnte. Andere Autoren fanden einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Sauerstoffgehalt und G-Banden-Position [236]. Der Einfluss der d. c. Targetleistung auf die zunehmende Unordnung im amorphen Kohlenstoffnetzwerk war jedoch sehr gering (Abb. 3-23) und war durch das mit

zunehmender  $P_{dc,T}$  immer kleiner werdende Verhältnis von  $\Phi_{ion} / \Phi_0$  zu erklären. Einen größeren Einfluss auf die Verschiebung der G-Banden-Position zu höheren Wellenzahlen hin hatte jedoch der Sauerstofffluss während der Beschichtung (Abb. 3-18). Bei zunehmendem Sauerstofffluss kamen immer weniger Kohlenstoffatome im Verhältnis zu Sauerstoffatomen am Substrat an, so dass während der Schichtbildung häufiger Sauerstoffatome eingebaut wurden, die die Bildung von aromatischen Clustern unterbrachen und so die geordnete Struktur störten. Es kam zur vermehrten Bildung von kleineren, aber dafür zahlreicheren aromatischen Clustern und von Kettenbindungen.

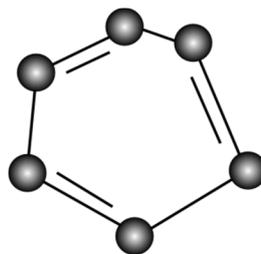
Die D-Banden-Position, die sich ebenfalls für alle drei untersuchten d. c. Targetleistungen zu höheren Wellenzahlen verschob (Abb. 3-19), wird als Indiz für die Unordnung angesehen. Da die D-Bande nur entsteht, wenn einzelne Kohlenstoffringe im Material vorkommen [246], kann man von einem verstärkten Aufbrechen von aromatischen Clustern ausgehen, so dass einzelne Kohlenstoffringe und Cluster von Kohlenstoffringen (aromatische Oligomere) entstehen. Verschiebt sie sich zu höheren Wellenzahlen, ist von einer größeren Menge dieser ungeordnet vorliegenden einzelnen C-Ringe auszugehen, die nicht unbedingt die 6fach-Konfiguration besitzen müssen, es können auch 5 oder 7 Atome an der Ringstruktur beteiligt sein. Die Verschiebung der D-Bande zu höheren Wellenzahlen war in guter Übereinstimmung mit der gleichzeitigen Verschiebung der G-Bande ebenfalls zu höheren Wellenzahlen. Die Halbwertsbreite der G-Bande nahm mit zunehmendem Sauerstofffluss ab, wobei die verwendete d. c. Targetleistung nur einen geringen Einfluss hatte (Abb. 3-21). Da die G-Bande sowohl durch Anregung von aromatischen als auch olefinischen in-planen Streck-schwingungen von  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen entsteht und die Verschiebung von G- und D-Banden-Position zu höheren Wellenzahlen auf eine Verkleinerung der aromatischen Cluster hindeutete, musste man auf eine Vergrößerung der olefinischen Cluster mit zunehmendem Sauerstofffluss schließen, um die kleiner werdende Halbwertsbreite der G-Bande zu erklären. Da Sauerstoff häufig eine  $sp^2$ -Hybridisierung in Verbindung mit Kohlenstoff annimmt, bildeten sich lineare Molekülanordnungen innerhalb der a-C:O-Matrix mit größerer Wahrscheinlichkeit aus.

Die Halbwertsbreite der D-Bande nahm beinahe unabhängig von der d. c. Targetleistung mit zunehmendem Sauerstofffluss zu (Abb. 3-22), was durch eine zunehmende Heterogenität der aromatischen Kohlenstoffringe erklärt werden konnte. Lägen nur reine aromatische 6fach-Kohlenstoffringe in planarem Zustand, also ohne Torsion innerhalb der Bindungen, Bindungslängenänderung und ohne Sauerstoffinkorporation vor (vgl. Abb. 4-4), wäre die D-Bande relativ schmal.

Sauerstoffinkorporation



Bindungslängenänderung



Torsion

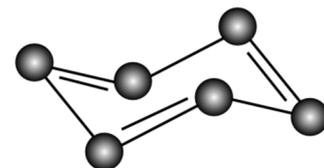
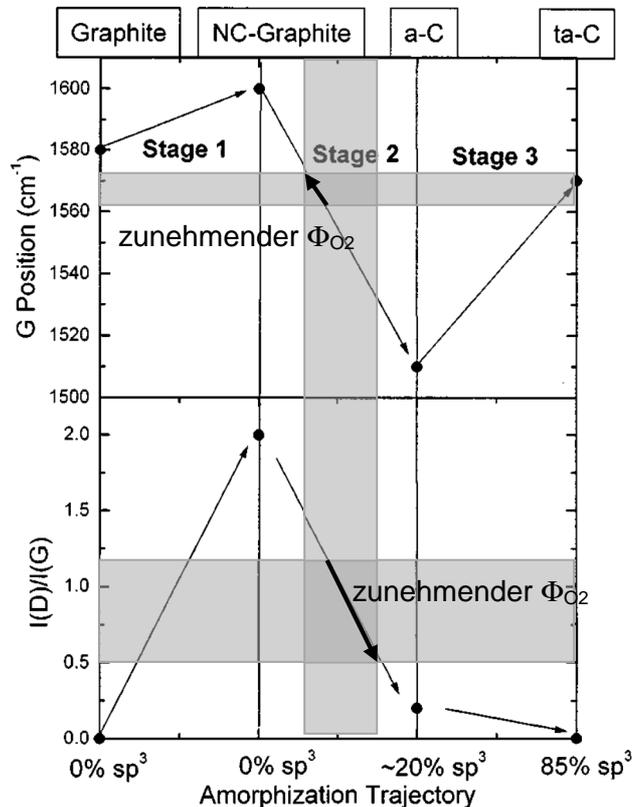


Abb. 4-4: Verschiedene mögliche Kohlenstoffringkonfigurationen, die zu einer Verbreiterung der D-Bande im Raman-Spektrum führen können (nach [10]).

Durch die Torsion der Kohlenstoffringe, Änderung der Bindungslänge zwischen den Ringatomen und/oder das Fehlen eines Kohlenstoffatoms und den Zusatz eines Sauerstoffatoms verbreiterte sich die D-Bande, was in *Abb. 3-22* deutlich zu erkennen war.

Für die Interpretation des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses wurde das sogenannte Drei-Phasen-Modell für reinen Kohlenstoff von Ferrari und Robertson herangezogen [223], das in *Abb. 4-5* dargestellt ist.



*Abb. 4-5: Drei-Phasen-Modell mit Amorphisierungskurve, die schematisch die Variation der G-Banden-Position und des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses in Abhängigkeit vom  $sp^3$ -Gehalt der Schichten darstellt (aus [223]). Die horizontalen, grau schattierten Bereiche deuten die Lage der in dieser Arbeit gemessenen G-Banden-Positionen und  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse an. Der vertikale, grau schattierte Bereich zeigt den Anteil der  $sp^3$ -Hybridisierung, also zwischen 6 % und 15 %. Die fetten Pfeile deuten die Abhängigkeit der G-Banden-Position und  $I(D)/I(G)$  von  $\Phi_{O_2}$  an.*

Das Intensitätsverhältnis der D- und der G-Bande –  $I(D)/I(G)$  – war in dem hier gemessenen G-Banden-Positions-Bereich (etwa zwischen  $1563\text{ cm}^{-1}$  und  $1573\text{ cm}^{-1}$ , oberer grau schattierter Kasten in *Abb. 4-5*, vgl. *Abb. 3-18*) nach Ferrari und Robertson proportional zum quadrierten Clusterdurchmesser  $L_a$  (*Abb. 4-6*), da es sich bei dem untersuchten Material um amorphen Kohlenstoff und nicht um NCG handelte. Aus *Abb. 4-5* ist ein Anteil von  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen im a-C-O-Netzwerk von etwa 6% – 16% zu entnehmen. Vergleicht man dies mit den Ergebnissen der XPS-Analyse der wie-abgeschiedenen a-C:O-Schichten, deren Ergebnisse zwischen 10% – 22% lagen (zwischen 15% – 32% im Schichtinnern, vgl. *Abb. 3-11*), scheint dies zu niedrig. Allerdings gilt das Drei-Phasen-Modell für amorphen Kohlenstoff ohne Sauerstoffatome, ebenso wie die Auswertung der XPS-Spektren bisher nur für a-C- und a-C:H-Schichten verifiziert wurde. Insbesondere ist bei der XPS-Analyse des Schichtinneren zu berücksichtigen, dass durch das Ar-Ionen-Bombardement während des

Freizerstäubens die Oberfläche kompaktiert wurde, was zu einer Erhöhung des Anteils an  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen geführt haben kann, was nicht repräsentativ für die Schicht insgesamt sein muss.

Für amorphen Kohlenstoff postulierten Tuinstra und Koenig 1970 [224] einen invers proportionalen Zusammenhang zwischen  $I(D)/I(G)$  und dem Clusterdurchmesser  $L_a$  (Abb. 4-6).

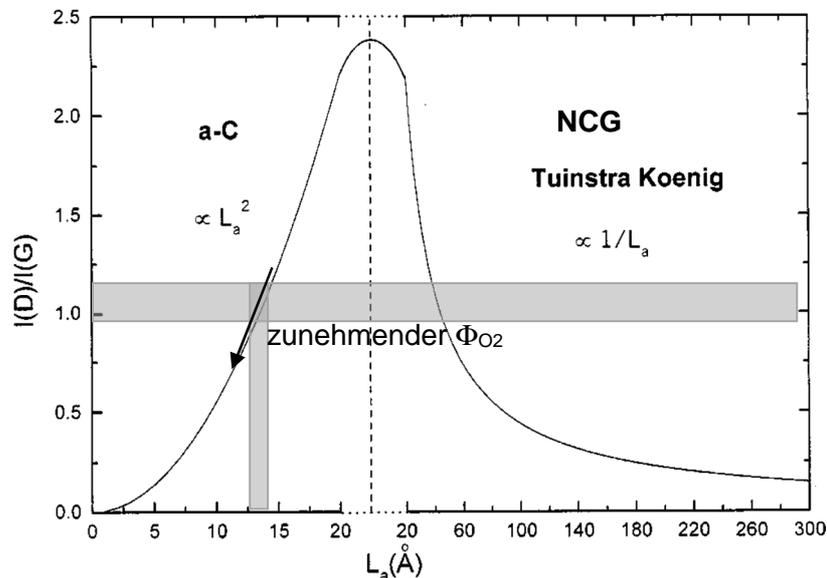


Abb. 4-6: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen  $I(D)/I(G)$  und  $L_a$  nach [223], wobei  $L_a$  in Ångström den Clusterdurchmesser bezeichnet. Die vertikale, gestrichelte Linie gibt die Grenze zwischen amorphem Kohlenstoff und nanokristallinem Graphit an. Der waagerechte graue Kasten zeigt die Region des in dieser Arbeit ermittelten  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses. Der vertikale graue Kasten projiziert den  $I(D)/I(G)$ -Bereich auf die X-Achse und erlaubt so die Ermittlung des Clusterdurchmessers  $L_a$ . Der Pfeil deutet an, dass  $I(D)/I(G)$  mit zunehmendem  $\Phi_{O_2}$  kleiner wurde.

Die genannten Autoren [223],[224] gehen allerdings von reinem amorphem Kohlenstoff aus und nicht von einem sauerstoffhaltigen System. Bei a-C:H-Schichten geht man bei einem abnehmenden  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis von einer zunehmenden Unordnung im  $sp^2$ -Netzwerk aus [464], was mit einer abnehmenden Clustergröße zu erklären ist. Für die a-C:O-Schichten wurden Werte von etwa  $I(D)/I(G) = 0,9$  bis  $1,1$  mit einer Anregungswellenlänge von  $514,5$  nm in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss ermittelt (Abb. 3-20), was  $L_a = 1,3$  bis  $1,4$  nm entsprach. Mit zunehmendem Sauerstofffluss verkleinerte sich also die Clustergröße, was für eine Zunahme der Unordnung im amorphen Kohlenstoffnetzwerk spricht. Es wurden auch schon gegenteilige Ergebnisse an einem a-C:H:O-Material ermittelt [220], bei dem das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis mit zunehmendem Sauerstofffluss zunahm und dies als Zunahme der Größe der aromatischen Cluster interpretiert wurde. Allerdings wird in der Veröffentlichung nicht klar, ob das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis aus den Flächenintensitäten oder den Höhenverhältnissen der D- und G-Bande gewonnen wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde die Höhe der Peaks als Intensität verwendet.

Die mit  $300$  W,  $500$  W und  $700$  W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten wurden mit zwei Anregungswellenlängen untersucht, um damit die G-Banden-Dispersion zu ermitteln. Die G-Banden-Dispersion wurde von Ferrari als eine Zunahme der Unordnung im amorphen Kohlenstoffnetzwerk interpretiert [221], was bedeutet, dass aromatische Bindun-

gen vermehrt aufbrechen und sich die Clustergröße verringert. Ferrari betrachtete allerdings a-C- und a-C:H-Schichten, seine Interpretation ist also nicht 1:1 auf die hier vorgestellten Ergebnisse der a-C:O-Schichten anwendbar. Für die in dieser Arbeit untersuchten a-C:O-Schichten ergab sich, dass bei der niedrigsten d. c. Targetleistung (300 W) die größte G-Banden-Dispersion auftrat (Abb. 3-23). In den gezeigten Messergebnissen wiesen die mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten a-C:O-Schichten die höchste Ordnung auf im Vergleich zu den mit  $P_{dc,T} = 300$  W und  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellten, da ihre G-Banden-Dispersion am niedrigsten ausfiel. Die Unordnung nahm mit zunehmendem Sauerstofffluss zu, wie aus der zunehmenden G-Banden-Dispersion gefolgert werden kann. Das vermehrte Aufbrechen von aromatischen Bindungen und die sich verringernde Clustergröße und eine deshalb zunehmende Unordnung könnten durch eine schnellere Aufwachsrate aufgrund eines immer kleiner werdenden  $\Phi_{ion} / \Phi_0$ -Verhältnisses bei  $P_{dc,T} = 700$  W zu begründen sein. Durch den im Verhältnis größeren Strom an schichtbildenden Teilchen hatten die einzelnen Atome nach der Anlagerung auf der entstehenden Schicht nicht mehr genügend Zeit, auf energetisch günstigere Plätze zu wandern, da sie sofort von neu ankommenden Atomen „zugeschüttet“ wurden. Für die größere Unordnung der bei  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellten Schichten könnte der größere Anteil an Fremdatomen, dem Sauerstoff, in der Schicht verantwortlich sein, da hierdurch die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert werden [223]. Dadurch nahm einerseits die oben beschriebene Unordnung innerhalb der a-C:O-Schichten mit zunehmendem Sauerstofffluss zu, andererseits nahm die Unordnung der mit  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellten Schichten im Vergleich zu den mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten Schichten zu. Von einer Aussage über den  $sp^3$ -Gehalt der a-C:O-Schichten allein mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ist abzusehen, da die Raman-Spektroskopie im sichtbaren Bereich die  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome um ein 50 bis 200faches stärker anregt als die  $sp^3$ -hybridisierten, wie in Kap. 2.4.3 beschrieben.

Simulationsberechnungen von Raman-Spektren zum Nachweis von  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die zwischen hauptsächlich in Benzen-Ringen angeordneten,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen liegen, bestätigen, dass kaum ein Einfluss auf die Form der G- und D-Banden ausgeübt wurde [247]. Die in der Literatur vorgestellte T-Bande des Raman-Spektrums von amorphem Kohlenstoff und nanokristallinem Diamant [225], die etwa bei  $1060\text{ cm}^{-1}$  auftritt und die einen direkten Hinweis auf vorhandene  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome im amorphen Kohlenstoffnetzwerk gibt, wurde in dieser Arbeit nicht nachgewiesen. Hierzu wäre vermutlich eine noch energiereichere, also kurzwelligere, Anregungswellenlänge von 244 nm wie sie z. B. in [248] verwendet wurde, nötig.

Die EPMA-Messungen lieferten integrale Informationen sowohl über die Schichtoberfläche als auch über das Schichtinnere, wobei die Informationen aus dem Schichtinneren überwiegen (Abb. 2-13). Dadurch wurden auch die Oberfläche kontaminierende funktionelle Gruppen, die viele Sauerstoffatome enthielten (z. B.  $-\text{COOH}$ ), mitgemessen, weshalb hiermit insgesamt ein höherer Sauerstoffgehalt ermittelt wurde als bei den XPS- und AES-Untersuchungen des Schichtinneren nach dem Zerstäuben. Obwohl die EPMA-Untersuchungen etwa gleichzeitig mit den AES-Untersuchungen stattfanden, war mit EPMA eine Korrelation zwischen Sauerstofffluss während der Beschichtung und Sauerstoffgehalt der a-C:O-Schicht zu beobachten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit [77] und [236]. Eine mögliche Erklärung für die gute Korrelation könnte der bereits im Rahmen der Diskussion der XPS-Analyse erläuterte Diffusionsprozess sein. Im Fall von EPMA erfolgte kein Zerstäuben, so dass neben den die Oberfläche terminierenden funktionellen Gruppen auch die durch Diffusion im Schichtinneren sauerstoffangereicherten Atomlagen nah der Schichtoberfläche erhalten blieben und mitgemessen wurden. Diese Atomlagen waren vor den XPS- und AES-

Untersuchungen des Schichtinnern durch Zerstäuben entfernt worden, wodurch EPMA im Vergleich dazu höhere Messwerte des Sauerstoffgehalts lieferte. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Informationstiefen waren die Ergebnisse von AES (Informationstiefe: wenige nm) und EPMA (Informationstiefe: einige  $\mu\text{m}$ , „Anregungsbirne“, vgl. *Abb. 2-13*) nur begrenzt vergleichbar, lieferten aber komplementäre Informationen über den Sauerstoffgehalt der Schichten.

Betrachtete man die XPS-Messungen zur Analyse der wie-abgeschiedenen Oberfläche der a-C:O-Schicht (*Abb. 3-8, Tab. 3-6*), erhielt man einen Sauerstoffanteil von etwa 16 at% bis 26 at%, der wie bei den Messungen nach dem Zerstäuben einen linearen Zusammenhang mit dem Sauerstofffluss während der Herstellung aufwies. Das Modell der die Oberfläche terminierenden funktionellen Gruppen erklärte die höheren Werte des Sauerstoffgehalts, da kein Zerstäuben erfolgte. Die fehlende Anreicherung von Sauerstoff durch das relativ „junge“ Alter der a-C:O-Schichten bei der XPS-Analyse konnte eine Erklärung für die gute Korrelation zwischen Herstellungsparameter und Schichteigenschaft sein, da hier die Sauerstoffatome innerhalb der Schicht offensichtlich noch nicht genug Zeit zur Diffusion hatten.

Im Fall der AES-Analyse der wie-abgeschiedenen Schichtoberfläche erhielt man keine Korrelation zwischen Sauerstofffluss und Sauerstoffgehalt der Schichten. Der Sauerstoffanteil in der Oberfläche der a-C:O-Schichten schwankte zwischen 29 at% und 50 at%, was durch lange Lagerung der Schichten oder durch Kondensation feinsten Wassermoleküle auf der Schichtoberfläche zu erklären war. Der extrem hohe Wert des Sauerstoffgehalts von 50 at% der mit 4 vol% Sauerstofffluss abgeschiedenen a-C:O-Schicht nahm während des Zerstäubens sehr rasch ab und erreichte nach 1 min Abtragszeit etwa das Niveau der anderen drei Schichten (*Tab. 3-6*), was für eine Kontamination durch kondensierte Luftfeuchtigkeit spricht. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten unterschiedliche Molekülbindungen innerhalb der Schicht nachgewiesen werden. Die Kammer wurde vor und während der Messungen mit  $\text{N}_2$  gespült und eine Kalibrierung der gespülten Messkammer vor den Messungen durchgeführt, so dass kein Luftsauerstoff die Messung stören konnte. Es war auffällig, dass immer eine Bande bei etwa  $2335\text{ cm}^{-1}$  gemessen wurde, die eindeutig einer asymmetrischen  $\text{CO}_2$ -Dehnschwingung zuzuordnen war. In der Literatur ist die  $\text{CO}_2$ -Bande für Kohlenstoffschichten nicht immer zu finden, wobei es sich bei den untersuchten Kohlenstoffschichten sowohl um wasserstofffreie [77] als auch um wasserstoffhaltige a-C:O-Schichten handelt [219]. Doch auch bei wasserstoffhaltigen a-C:O-Schichten wurde die  $\text{CO}_2$ -Bande beobachtet und auf in der Schicht enthaltenes  $\text{CO}_2$  zurückgeführt [220]. Da bei der Kalibrierungsmessung der unbeschichteten Si-Probe der  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Umgebungsluft als Hintergrund abgezogen wurden, konnte man davon ausgehen, dass mit den hier präsentierten Ergebnissen (*Abb. 3-12 bis Abb. 3-16*) tatsächlich Molekülbindungen auf oder in den a-C:O-Schichten und nicht der umgebenden Luft nachgewiesen wurden. Die  $\text{CO}_2$ -Absorptionsbande wurde mit zunehmendem Sauerstofffluss stärker, so dass man von einem zunehmenden Anteil von  $\text{CO}_2$ -Molekülen auf oder in den Schichten ausgehen konnte. Die die Absorptionsbande verursachende Molekülschwingung stammt vermutlich von der Schichtoberfläche, da die nachgewiesene asymmetrische Streckschwingung des linearen  $\text{CO}_2$ -Moleküls bei  $2335\text{ cm}^{-1}$  (*Tab. 2-9, Abb. 2-14*) die Fixierung an einem Sauerstoffatom am Molekülende erlaubt (*Abb. 4-7*).

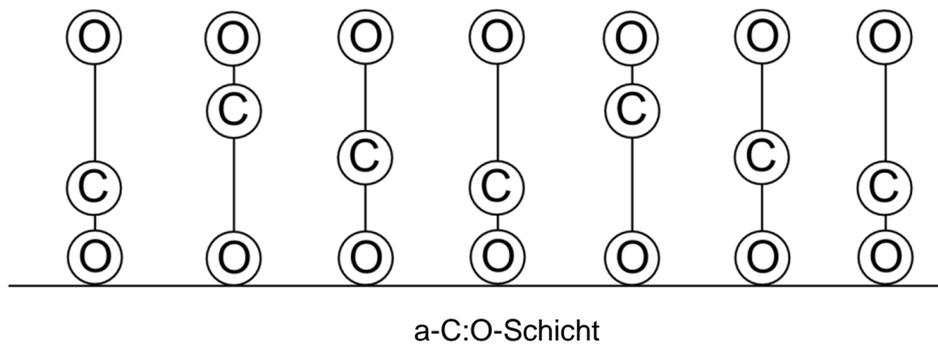


Abb. 4-7: Mögliche asymmetrische Streckschwingung der  $\text{CO}_2$ -Moleküle an der a-C:O-Oberfläche. Beispielhafte Darstellung der Oberflächenterminierung durch  $\text{CO}_2$ -Moleküle. Andere Terminierungen, z. B. durch O-H-Gruppen oder Ketengruppen, sind in der Realität selbstverständlich möglich.

Gleichzeitig mit der Verstärkung der  $\text{CO}_2$ -Bande nahm die Intensität der C=C=O-Bande bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  (Ketengruppe), die einer symmetrischen Streckschwingung zugeordnet wird, ab. Da die Ketengruppe sehr reaktiv ist, war bei einem größeren Sauerstoffanteil in der Schicht eine vermehrte Bildung von  $\text{CO}_2$ -Molekülen bzw. auch ein nachträgliches Umwandeln durch Diffusion von C=C=O in  $\text{CO}_2$  auf den Schichten vorstellbar (Abb. 4-8).

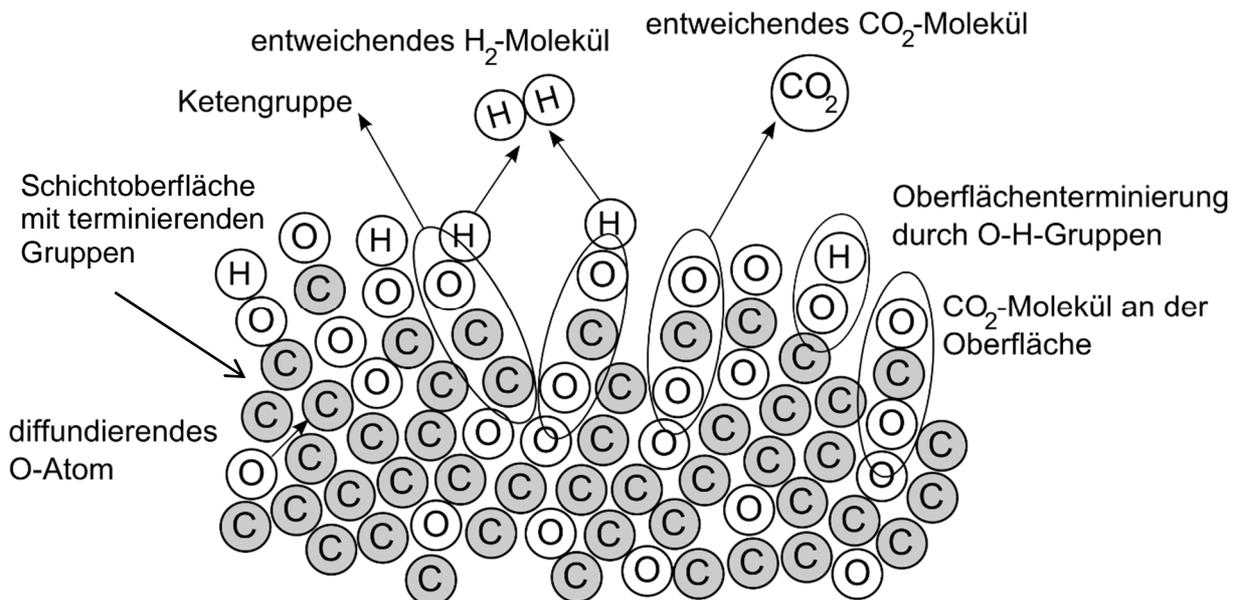


Abb. 4-8: Schematische Darstellung der Bildung von  $\text{CO}_2$  auf der a-C:O-Schicht.

Die C=O- und die C-O-H-Bande wurden mit zunehmendem Sauerstofffluss schärfer im FT-IR-Spektrum abgebildet, was auf ein häufigeres Vorkommen dieser Molekülbindungen auf und in den a-C:O-Schichten, und damit auf eine vermehrte Bindung von Sauerstoff an und in die Schicht, schließen ließ. Dies bestätigt die Ergebnisse, die zuvor für XPS, AES und EPMA diskutiert wurden. Mit zunehmender d. c. Targetleistung wurden die Absorptionsbanden, die einer Schwingung eines sauerstoffhaltigen Moleküls innerhalb der a-C:O-Schicht zugeordnet werden konnten, immer schwächer, was darauf hindeutete, dass durch die höhere Zerstäu-

bungsausbeute am Target im Verhältnis zum Sauerstofffluss mehr Kohlenstoffatome zur Schichtbildung zur Verfügung standen. Außerdem wurden durch die Erhöhung der d. c. Targetleistung mehr Sauerstoffionen und -radikale im Plasma erzeugt, die aufgrund ihrer Reaktivität schnell mit den im Plasma driftenden Kohlenstoffatomen (Aufenthaltsdauer bei 5 eV einige Nanosekunden) zu gasförmigen Molekülen reagierten, die abgepumpt wurden und somit nicht zum Schichtwachstum beitrugen. Dies führte insgesamt bei einer Erhöhung der d. c. Targetleistung zu einem verstärkten Abscheiden von Kohlenstoffatomen im Verhältnis zur zugeführten Sauerstoffmenge. Zur Aufnahme der FT-IR-Transmissionsspektren wurden die Proben vollständig durchstrahlt, also das Siliziumplättchen und die darauf abgeschiedene a-C:O-Schicht. Man registrierte also Molekülschwingungen, die sowohl aus dem Schichtinneren als auch von der Schichtoberfläche stammen konnten. Man erhielt somit eine spektrale Information durch den gesamten Querschnitt der Schicht und nicht nur aus bestimmten Bereichen (Oberfläche, Schichtinneres). Die Ergebnisse der FT-IR-Transmissionsspektroskopie mussten im Kontext der Ergebnisse der anderen spektralen Analyseverfahren (XPS, AES) betrachtet werden, bei denen eine Unterscheidung zwischen Schichtoberfläche und Schichtinnerem möglich war. Betrachtete man die FT-IR-Spektren der mit H. f. Substratvorspannung abgeschiedenen a-C:O-Schichten, waren nur noch sehr kleine Absorptionsbanden von sauerstoffhaltigen Molekülen zu erkennen, was darauf schließen ließ, dass durch den vermehrten Energieeintrag an der sich neu bildenden a-C:O-Schicht durch bombardierende Ionen bevorzugt bereits angelagerte Sauerstoffatome durch Desorption wieder aus der Schicht entfernt wurden. Dass die Sauerstoffatome besonders leicht aus den a-C:O-Schichten entweichen konnten, wenn ein äußerer Energieeintrag durch Beschuss mit Ionen erfolgte, ging schon aus den Ergebnissen der XPS- und AES-Analyse hervor, da auch dort durch den Zerstäubungsprozess eine Anreicherung von Kohlenstoff erfolgte (Abb. 3-15 und Abb. 3-16). Es bestätigt ebenfalls die Vorstellung, dass bei höherer d. c. Targetleistung mehr Kohlenstoffatome zur Schichtbildung zur Verfügung standen.

Die freie Oberflächenenergie ist über die Energie definiert, die aufgewendet werden muss, um die Oberfläche eines Volumens um einen bestimmten Betrag zu vergrößern, wie z. B. in [249] erläutert. Je stärker die Atome des Festkörpers miteinander verbunden sind (z. B. in einem Einkristall), umso energieintensiver ist die Vergrößerung der Oberfläche dieses Festkörpers, umso größer also seine freie Oberflächenenergie. Wenn das  $\Phi_{\text{ion}} / \Phi_0$ -Verhältnis sich aufgrund einer erhöhten d. c. Targetleistung verkleinerte, konnten die sich abscheidenden Atome kein optimal dichtes, d. h. energetisch günstiges Netzwerk mehr ausbilden, sondern verblieben auf Plätzen, auf denen sie nicht optimal mit ihren atomaren Nachbarn gebunden waren. Die Energie, die zur Oberflächenvergrößerung eines solchen Netzwerkes aufgewendet werden musste, war also kleiner als bei einem Netzwerk, dessen Atome genügend Zeit und Energie hatten, um sich optimal miteinander zu verbinden. Konkret bedeutete dies für Schichten, die mit einer steigenden d. c. Targetleistung abgeschieden wurden, dass die Energiezunahme der schichtbildenden Teilchen zunächst den Effekt des abnehmenden  $\Phi_{\text{ion}} / \Phi_0$ -Verhältnisses überwog, so dass ihre Oberflächenenergie zunächst anstieg. Wurde die d. c. Targetleistung noch weiter erhöht überwog der Effekt des abnehmenden  $\Phi_{\text{ion}} / \Phi_0$ -Verhältnisses die Energiezunahme der Plasmapartikel, so dass die Oberflächenenergie wieder absank. Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse lieferten den höchsten Wert der Oberflächenenergie für die d. c. Targetleistung von 500 W (Abb. 3-45). Bei der Mikro- und Nanostrukturierung von a-C-Schichten mit einem UV-Laser (Anregungswellenlängen  $\lambda = 193$  nm und 248 nm) nahm die Oberflächenenergie mit zunehmender Laserenergiedosis zu [250].

Die Schichteigenspannungen nahmen bei 300 W und 500 W d. c. Targetleistung mit zunehmendem Sauerstofffluss leicht zu, bei 700 W d. c. Targetleistung leicht ab. Insgesamt war der Einfluss des Sauerstoffflusses auf die Schichteigenspannungen sehr gering. Die Eigenspannungen der mit 700 W d. c. Targetleistung hergestellten a-C:O-Schichten waren in diesem Vergleich die kleinsten, die der mit 300 W d. c. Targetleistung hergestellten die größten. Dies ließ sich durch das Modell von Davis [81] erklären. In dem Modell geht man davon aus, dass die kompressive Eigenspannung von den Schichtatomen verursacht wird, die durch Knock-On-Implantation [102],[245] unter die Schichtoberfläche implantiert wurden. Zusätzlich wird angenommen, dass thermische Spitzen die Eigenspannung reduzieren, indem sie die implantierten Atome relaxieren. Nach diesem Modell ist die Eigenspannung proportional zum Ionenstrom auf das Substrat und umgekehrt proportional zum Strom schichtbildender Teilchen, sowie zur Quadratwurzel der Ionenenergie, also  $\sigma_{ES} \sim \Phi_{ion} / \Phi_0 \cdot \sqrt{E_{ion}}$ , wobei  $\Phi_{ion} / \Phi_0$  das Flussverhältnis zwischen am Substrat aufprallenden Ionen und schichtbildenden Teilchen und  $E_i$  die Ionenenergie bezeichnet. Da sich die Ionenenergien zwischen den d. c. Targetleistungen 300 W, 500 W, 700 W kaum unterschieden [226] und das Teilchenflussverhältnis  $\Phi_{ion} / \Phi_0$  mit zunehmender d. c. Targetleistung abnahm, sollten die Eigenspannungen gemäß diesem Modell mit steigender d. c. Targetleistung sinken, da die Menge der zerstäubten Teilchen, der bestimmende Faktor in dem Modell, abnimmt. Diese durch das Modell vorhergesagte Abnahme der Eigenspannung mit zunehmender d. c. Targetleistung wurde in den Messergebnissen der mit 300 W und 500 W hergestellten Schichten bestätigt (Abb. 3-28). Der zunehmende Sauerstofffluss sorgte für einen Anstieg der Eigenspannung in den beiden Messreihen, wobei sich bei  $\Phi_{O_2} = 6 \text{ vol\%}$  Maxima befanden. Bei  $P_{dc,T} = 700 \text{ W}$  unterstützte die Zunahme des Sauerstoffflusses eine Abnahme der Eigenspannung (Abb. 3-28). Der Sauerstoff reduzierte einerseits  $\Phi_0$ , da Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktionen im Plasma als CO oder CO<sub>2</sub> dem Rezipienten entzogen wurden. Andererseits wurden durch die ätzende Eigenschaft des Sauerstoffs, der durch Oberflächenreaktion auch bereits angelagerte C-Atome wieder von der sich bildenden Schicht ablösen konnte, energetisch ungünstig angelagerte Atome entfernt, die Eigenspannung verringerte sich dadurch. Die kompressiven Eigenspannungswerte waren mit etwa 0,2 GPa bis maximal 0,8 GPa generell sehr gering für die ohne H. f. Substratvorspannung abgeschiedenen a-C:O-Schichten. In der Literatur finden sich zum Teil deutlich höhere Werte von 2 GPa [251] und mehr.

Die Eigenspannungen der mit H. f. Substratvorspannung hergestellten a-C:O-Schichten fielen mit 0,5 GPa bis 4 GPa größer aus. Der Einfluss der Ionenenergie gewann in der Relation  $\sigma_{ES} \sim \Phi_{ion} / \Phi_0 \cdot \sqrt{E_{ion}}$  an Bedeutung. Durch eine steigende Ionenenergie  $E_{ion}$  sollten sich nach dem Modell von Davis [81] die Eigenspannungen der Schichten vergrößern. Bei den hier hergestellten a-C:O-Schichten wurde beobachtet, dass die Eigenspannungen der bei 300 W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten etwas größere Werte annahmen als die der bei 700 W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten bei gleichen Sauerstoffflussanteilen. Hier kam noch zusätzlich der Einfluss des Flussverhältnisses  $\Phi_{ion} / \Phi_0$  aus dem gewählten Modell zum Tragen, nachdem bei einem kleineren Teilchenflussverhältnis  $\Phi_{ion} / \Phi_0$ , also bei einer höheren d. c. Targetleistung, eine geringere Eigenspannung entsteht. Bei den Betrachtungen zu den Schichteigenspannungen muss immer die Schichtdicke berücksichtigt werden, da sich bei einer größeren Schichtdicke der Wert der kompressiven Eigenspannung reduzieren kann [73],[254],[469]. Die hier vorgestellten Schichten waren zwischen etwa 600 nm und 3000 nm dick (Tab. 3-1), wobei bei den dickeren Schichten die geringeren Eigenspannungen zu erwarten waren. Dies entsprach den Beobachtungen aus Kapitel 3.2.3 (Abb. 3-28 und Abb. 3-29). Die dickeren Schichten waren jeweils diejenigen, die mit einer d.

c. Targetleistung von 700 W hergestellt wurden. Sie sollten nach den in der Literatur vorgestellten Ergebnissen die niedrigeren Eigenspannungswerte aufweisen. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigten den bereits in der Literatur festgehaltenen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Eigenspannung [252].

Die Härte und der Elastizitätsmodul der a-C:O-Schichten nahmen mit zunehmendem Sauerstofffluss ab (Abb. 3-24) und bis zu einer H. f. Substratvorspannung von -100 V zu (Abb. 3-25). Dies ist u. a. durch die unterschiedlichen Anteile der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome zu erklären. Wie bereits im Zusammenhang mit der XPS- diskutiert, nahm der Anteil der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome in der a-C:O-Schicht mit zunehmendem Sauerstoffflussanteil ab, was eine Abnahme der Härte der Schichten zur Folge hatte. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den spektroskopischen und den mechanischen Eigenschaften von a-C- und a-C:H-Schichten wurde auch in [273] nachgewiesen. Durch die Erhöhung der Ionenenergie durch Zuschalten der H. f. Substratvorspannung wurde ein dichter gepacktes amorphes Netzwerk erzeugt (Knock-On-Implantation, [102],[245]), das entsprechend höhere Härtewerte aufwies (Abb. 3-25). Allerdings konnte es durch die Einstellung einer zu hohen Ionenenergie zu einer verstärkten Porosität der Oberfläche des a-C:O-Netzwerks kommen, da durch den erhöhten Energieeintrag bestehende Bindungen gelockert und einzelne Teilchen sogar wieder aus der Schicht herausgelöst werden konnten. Dadurch nahmen die Härtewerte bei  $U_{Hf,S} = -125$  V wieder ab. Der Maximalwert der Härte von etwa 16 GPa lag bei  $U_{Hf,S} = -100$  V.

Die Eigenspannungswerte bestätigten diese Beobachtung für die mit  $U_{Hf,S}$  hergestellten a-C:O-Schichten, da auch hier ein Maximalwert von 4 GPa bei  $U_{Hf,S} = -100$  V erreicht wurde, der bei  $U_{Hf,S} = -125$  V wieder abfiel. Bei den ohne  $U_{Hf,S}$  hergestellten Schichten wurde keine eindeutige Korrelation der Eigenspannung zur d. c. Targetleistung beobachtet. Der vermehrte Sauerstofffluss verursachte zwar eine Steigerung der Eigenspannung bei den d. c. Targetleistungen 300 W und 500 W, hatte jedoch bei den Härtewerten nur einen sehr geringen Einfluss. Trägt man die ermittelten Härtewerte (Kapitel 3.2.1) über die ermittelten Eigenspannungswerte (Kapitel 3.2.3) auf, erhält man die Darstellung in Abb. 4-9:

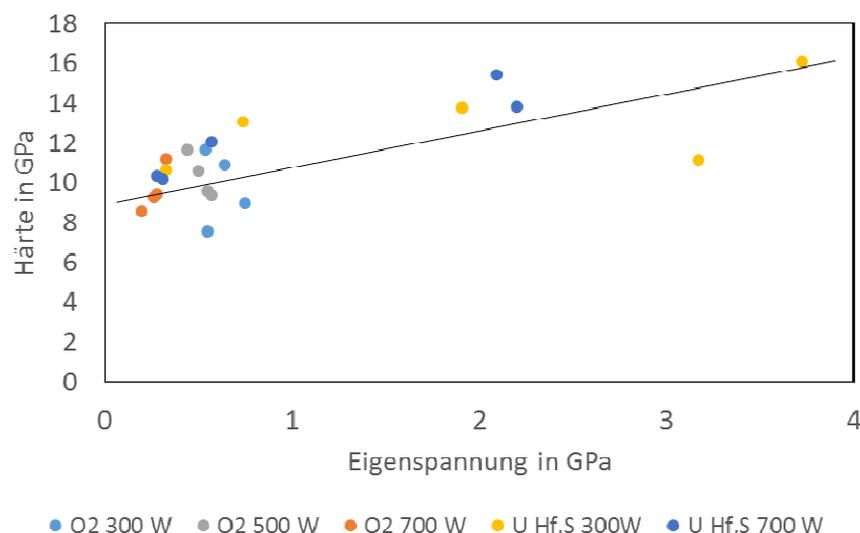


Abb. 4-9: Härte aufgetragen gegenüber der Eigenspannung für die mit variierendem Sauerstofffluss und mit variierender  $U_{Hf,S}$  hergestellten a-C:O-Schichten (Kapitel 3.2.1 und Kapitel 3.2.3). Die eingetragene Linie stellt eine Führung für das Auge dar.

Einen linearer Zusammenhang zwischen Härte- und Eigenspannungswerten zeichnet sich ab, der sich durch den Schichtaufbau begründen lässt: eine a-C:O-Schicht ist umso härter, je mehr  $sp^3$ -hybridisierte C-Atome enthalten und je dichter diese  $sp^3$ -hybridisierten C-Atome angeordnet sind. In einem amorphen Netzwerk führt die dichte Anordnung der C-Atome zwangsläufig dazu, dass Defekte wie Torsion von atomaren Bindungen und Bindungsdeformationen entstehen, die zum Entstehen und der Erhöhung der kompressiven Eigenspannung beitragen.

## 4.2 Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Benetzungseigenschaften

Die REM-Aufnahmen der Bruchflächen der mit 500 W d. c. Targetleistung und verschiedenem Sauerstofffluss hergestellten a-C:O-Schichten zeigen (Abb. 3-4), dass durch den steigenden Sauerstofffluss die Schichtoberfläche und die Bruchfläche nicht wahrnehmbar verändert wurden. In der Literatur [236] findet sich eine Abhängigkeit der Größe der Oberflächenstrukturen vom Gasdruck, die in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurde.

Bei einer d. c. Targetleistung von 300 W nahmen die mit AFM ermittelten Rauheitswerte  $R_a$ ,  $R_z$  und  $R_t$  mit zunehmendem Sauerstofffluss ab (Abb. 3-31 bis Abb. 3-33), was in Übereinstimmung mit a-C:O-Schichten in der Literatur ist [236]. Das Oberflächenprofil zeigte kleinere und niedrigere Erhebungen. Dies war durch das kleinere Verhältnis von  $\Phi_{ion} / \Phi_0$  im Vergleich zu den d. c. Targetleistungen 500 W und 700 W zu erklären. Es waren weniger schichtbildende Teilchen vorhanden, die aber dennoch genügend Energie besaßen, um auf der Oberfläche energetisch günstige Plätze einzunehmen. Gleichzeitig sorgte ein zunehmender Sauerstofffluss für stärkere Reaktionen innerhalb des Plasmas und an der Oberfläche der sich bildenden Schicht. Insgesamt wurde mit zunehmendem Sauerstofffluss weniger Material abgeschieden. Die Rauheitswerte  $R_a$ ,  $R_z$  und  $R_t$  nahmen für  $P_{dc,T} = 500$  W und  $P_{dc,T} = 700$  W mit zunehmendem Sauerstofffluss zu (Abb. 3-31 und Abb. 3-33). Dies kann durch verstärktes Schichtwachstum auf bereits bestehenden kleinen Erhebungen auf der Schichtoberfläche, die durch das verstärkte Wachstum zu höheren Spitzen wuchsen, erklärt werden. Die Kantenlänge der AFM-Aufnahmen von 10  $\mu\text{m}$  war so gewählt, dass die in größerem Abstand auftretenden Gestaltabweichungen niedrigerer Ordnung (Rillen, Riefen) nicht erfasst wurden. Dies war notwendig, um die vertikale Messskala des Rasterkraftmikroskops von 200 nm nicht zu überschreiten und den Cantilever nicht zu beschädigen. Die großen, mit dem Kontaktprofilometer abgetasteten Oberflächenstrukturen, die durch die  $R_z$ - und  $R_t$ -Werte der Schichten zum Ausdruck kamen, überstiegen diese Messskala deutlich.

Die mit Kontaktprofilometrie bestimmten Rauheitswerte  $R_a$ ,  $R_z$  und  $R_t$  nahmen für  $P_{dc,T} = 300$  W mit zunehmendem Sauerstofffluss ab, was Ergebnisse des AFM bestätigte. Bei den mit 500 W und 700 W d. c. Targetleistung abgeschiedenen a-C:O-Schichten nahmen die Rauheitswerte  $R_a$ ,  $R_z$  und  $R_t$  mit zunehmendem Sauerstofffluss zu (Abb. 3-31 bis Abb. 3-33), wobei bei den mit Kontaktprofilometrie ermittelten  $R_z$ - und  $R_t$ -Werten die Standardabweichung so groß wurde, dass die Messergebnisse nicht mehr wirklich aussagekräftig waren. Die rasterkraftmikroskopischen Messungen (Abb. 3-31 b bis Abb. 3-33 b) ergaben für  $P_{dc,T} = 500$  W zunächst eine leichte Zunahme der Rauheitswerte bei  $\Phi_{O_2} = 2$  vol% bis  $\Phi_{O_2} = 6$  vol% und bei einem Sauerstofffluss von 8 vol% eine leichte Abnahme der Rauheitswerte. Die Zunahme ist dadurch zu erklären, dass immer mehr Sauerstoffatome reaktiv an der Oberfläche der sich bildenden Schicht ätzend reagierten, so dass lose angelagerte C- oder O-Atome durch die Verbindung mit einem weiteren O-Atom präferiert aus der Schichtoberfläche herausgelöst wurden. Bis zu  $\Phi_{O_2} = 6$  vol% konnten sich so die Unebenheiten auf

der entstehenden Schichtoberfläche vergrößern. Bei  $\Phi_{O_2} = 8 \text{ vol\%}$  sorgte der noch stärkere Sauerstofffluss für eine Verstärkung der ätzenden Wirkung auf die gesamte Schichtoberfläche, so dass größere Unebenheiten abgetragen wurden. Für die mit 700 W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten wurden größere  $R_a$ -Werte als für die anderen beiden Targetleistungen ermittelt. Die  $R_z$ - und  $R_t$ -Werte lagen unter denen der mit 500 W abgeschiedenen Schichten. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Schicht zwar gleichmäßig rauer wurde mit der Erhöhung der Targetleistung, was in einem höheren  $R_a$ -Wert zum Ausdruck kam, dass sich aber mit höherer d. c. Targetleistung keine einzelnen großen Abweichungen von der Profilmittellinie mehr ausbilden konnten, da Lücken oder Poren sofort mit sich abscheidenden Atomen gefüllt wurden.

Eine negative H. f. Substratvorspannung von -125 V führte bei der mit  $P_{dc,T} = 300 \text{ W}$  hergestellten a-C:O-Schicht zu einer erheblichen Zunahme des  $R_a$ - (Abb. 3-34) und des  $R_z$ -Wertes (Abb. 3-35). Hier wurde eine massive Beeinflussung der Oberfläche durch bombardierende Argonionen nachgewiesen. Die Oberfläche wurde durch das Ionenbombardement aufgeraut (Rasterkraftmikroskopie:  $R_a = 20 \text{ nm}$  und  $R_z = 160 \text{ nm}$  gegenüber bei geringerer H. f. Substratvorspannung gemessenen Werten  $R_a \approx 5 \text{ nm}$  und  $R_z \approx 30 \text{ nm}$ ). Bei den übrigen mit H. f. Substratvorspannung hergestellten Schichten war der Einfluss dieser Vorspannung nur sehr gering, führte allerdings auch zu einer leichten Zunahme der Oberflächenrauheit. Man beobachtete insgesamt bei den mit Sauerstoff hergestellten amorphen Kohlenstoffschichten eine sehr geringe Oberflächenrauheit (in der Regel  $< 10 \text{ nm}$ ), die abhängig von der d. c. Targetleistung und dem Sauerstofffluss erhöht oder gesenkt wurde.

Mit zunehmendem Sauerstofffluss nahm der vorrückende Kontaktwinkel ab (Abb. 3-43), wobei die kleinsten Kontaktwinkel mit zunehmendem Sauerstofffluss auf den mit 500 W d. c. Targetleistung abgeschiedenen Schichten gemessen wurden. Dies wurde in Zusammenhang mit dem zunehmendem Sauerstoffgehalt der a-C:O-Schichten gebracht, der bei 500 W d. c. Targetleistung durch XPS-Analyse und EPMA nachgewiesen wurde. Aus der Betrachtung der FT-IR-Spektren ließ sich ableiten, dass für  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  die mit Sauerstoffbindungen assoziierten Absorptionsbanden am ausgeprägtesten waren, so dass der Sauerstoffanteil in oder auf den mit 300 W und 700 W hergestellten Schichten geringer einzuordnen ist.

Durch die bessere Benetzbarkeit mit Wasser mit zunehmendem Sauerstofffluss wurde ein größer werdender polarer Anteil der Oberflächenenergie errechnet (Abb. 3-45). Am größten fiel der polare Anteil der Oberflächenenergie auf den mit 500 W d. c. Targetleistung hergestellten Schichten aus, was die FT-IR-Ergebnisse bestätigt, die auf den höchsten Sauerstoffanteil bei  $P_{dc,T} = 500 \text{ W}$  hindeuten. Dass die Inkorporation von Sauerstoffatomen in eine kohlenstoffreiche Schichtoberfläche zu einer Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie und damit zu einem kleineren Kontaktwinkel mit einer polaren Flüssigkeit wie z. B. Wasser führt, wird durch ähnliche Ergebnisse in der Literatur bestätigt [255],[256],[257],[258].

### 4.3 Strukturierung und modifiziertes Benetzungsmodell

Mit den in dieser Arbeit hergestellten Strukturen wird die Basis gelegt für ein komplexes Beschichtungs- und Strukturierungsmodell (Konzeption: Dr. Michael Stüber), bei dem eine chemische und topographische Strukturierung überlagert werden und das in Abb. 4-10 schematisch dargestellt ist. In einer chemisch gradierten Schicht kann durch eine stufenförmige Strukturierung eine chemisch unterschiedlich zusammengesetzte Oberfläche systematisch erzeugt werden. Gleichzeitig kann die Überlagerung einer nanoskaligen Oberflächen-

struktur, die während der Beschichtung erzeugt wird, mit einer mikroskaligen Oberflächenstruktur, die durch photolithographische Strukturierung erzeugt wird, zu gezieltem Benetzungsverhalten führen.

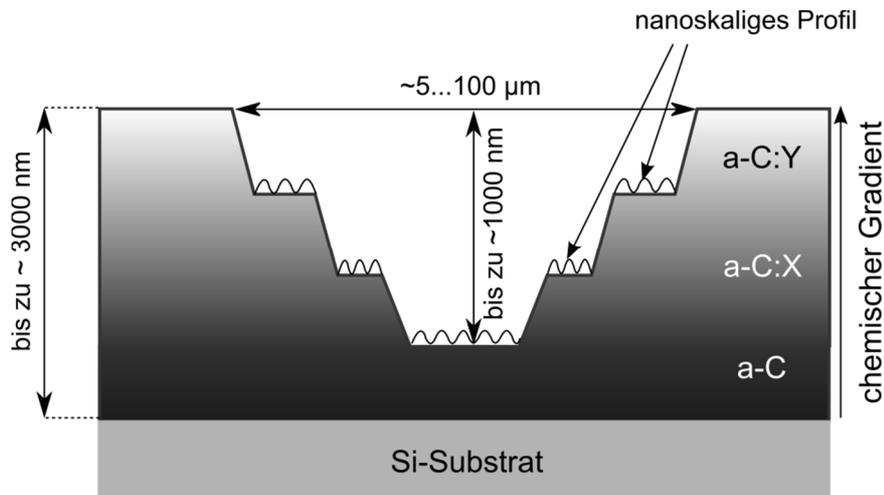


Abb. 4-10: Schematische Darstellung des hierarchischen Schichtkonzepts (Konzeption: Dr. Michael Stüber), bei dem chemische und topographische Oberflächenmodifikation überlagert wird. Bei der topographischen Modifikation überlagern sich Strukturen auf der Mikro- und der Nanoskala .

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von mikroskaligen Strukturen untersucht. Für Strukturen zwischen nanoskaliger und mikroskaliger Größenordnung existieren theoretische Betrachtungen, die auf ermittelten Rauheitswerten basieren [470]. Das Vorgehen für die P-Strukturierung ist in Abb. 4-11 zusammengefasst.

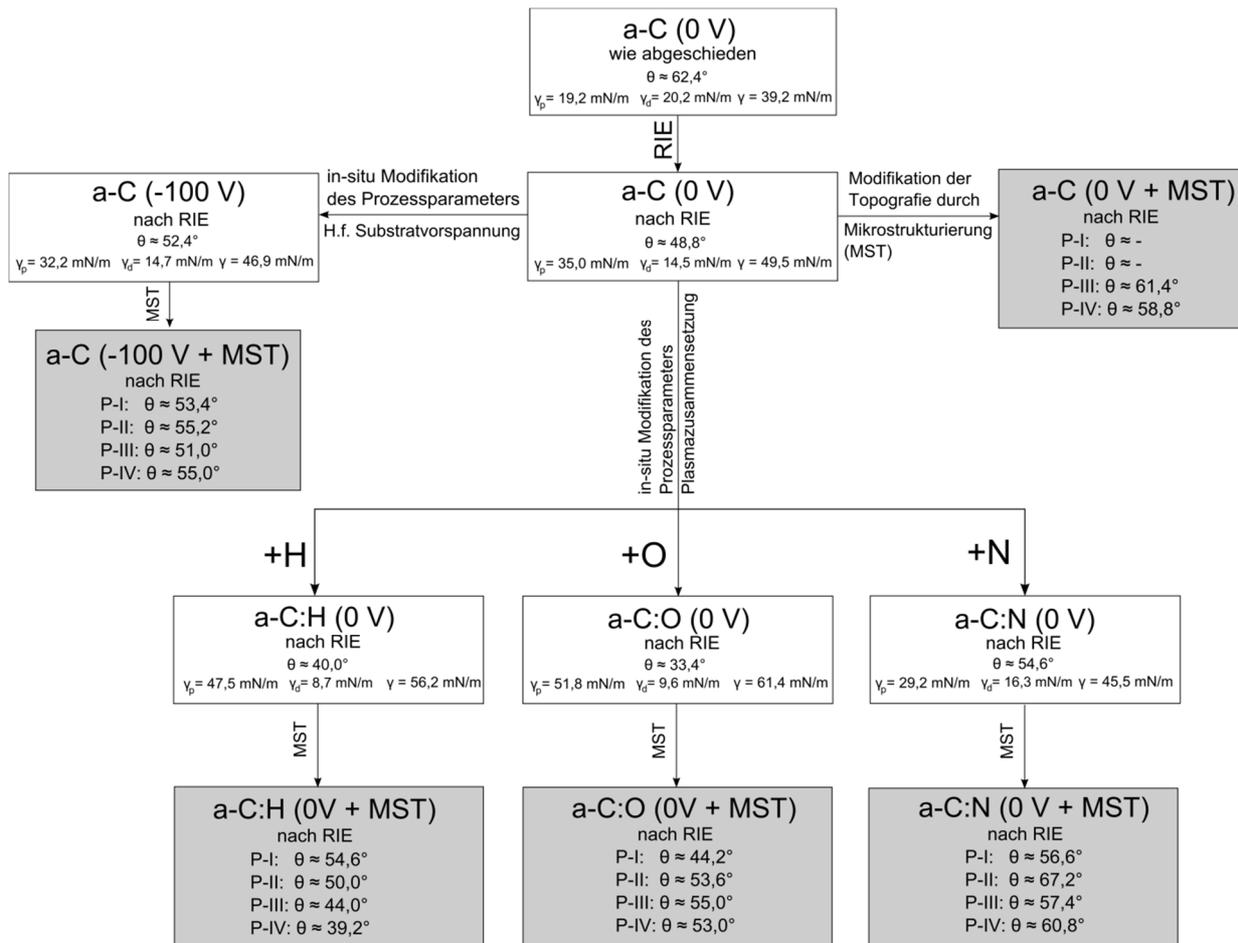


Abb. 4-11: Schematisches Vorgehen zur plasma-chemischen Modifikation (weiße Kästen) und photolithographischen Strukturierung mit Pfeilern (graue Kästen) der einlagigen a-C-Schichten. Die mit der jeweiligen Modifikation und Strukturierung erreichten vorrückenden Kontaktwinkel sind ebenfalls angegeben. Für die unstrukturierten Schichten (weiße Kästen) sind die jeweilige Oberflächenenergie und ihr polarer und dispersiver Anteil dargestellt.

Die W-Strukturierung wurde analog durchgeführt (Abb. 4-12).

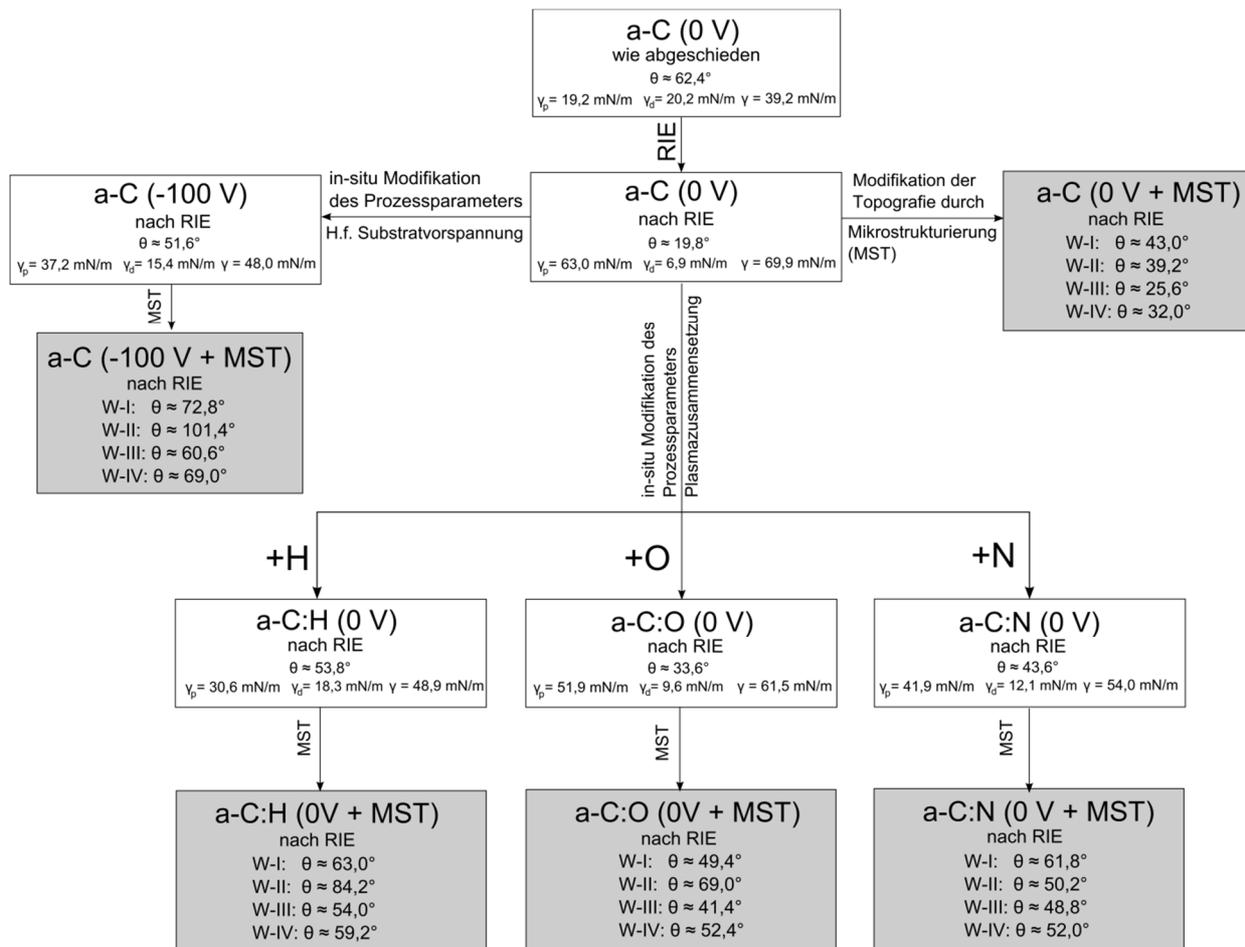


Abb. 4-12: Schematisches Vorgehen zur plasma-chemischen Modifikation (weiße Kästen) und photolithographischen Strukturierung mit Vertiefungen (graue Kästen) der einlagigen a-C-Schichten. Die mit der jeweiligen Modifikation und Strukturierung erreichten vorrückenden Kontaktwinkel sind ebenfalls angegeben. Für die unstrukturierten Schichten (weiße Kästen) sind die jeweilige Oberflächenenergie und ihr polarer und dispersiver Anteil dargestellt.

In Abb. 4-13 sind die Ergebnisse der Messungen des vorrückenden Kontaktwinkels von destilliertem Wasser auf den verschiedenen Pfeilerstrukturen graphisch dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die P-Strukturierung dem Wenzel-Modell folgt, welches besagt, dass hydrophile Oberflächen (Kontaktwinkel  $< 90^\circ$ ), die durch Strukturierung vergrößert werden, in ihrem hydrophilen Charakter noch verstärkt werden, d. h. der Kontaktwinkel sinkt durch die Strukturierung. Strukturierte hydrophile Oberflächen benetzen also besser als unstrukturierte. Dies ist für alle P-Strukturen der Fall, wobei die P-II Struktur auf der a-C:N-Schicht (Abb. 4-13 b) eine Ausnahme darstellt, da hier ein vorrückender Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser von  $67,2^\circ$  ermittelt wurde, der den der wie-abgeschiedenen a-C-Schicht von  $62,4^\circ$  übersteigt. Die bei den P-I-, P-III- und P-IV-Strukturen gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel lagen zwischen  $33,4^\circ$  (a-C:O (0 V) + RIE) und  $62,4^\circ$  (a-C (0 V) wie-abgeschieden). Die Verkleinerung der Kontaktwinkel ist durch die Theorie von Wenzel zu begründen, allerdings wären für die hier gemessenen Kontaktwinkel deutlich größere Strukturiefen von mehreren zig bis hunderten Mikrometern nötig, um rechnerisch auf diese Werte zu kommen. Der Einfluss, den die photolithographische Strukturierung auf die Oberflächenchemie hat, ist

nicht zu vernachlässigen – insbesondere die Steigerung der Hydrophilie durch die Sauerstoffbehandlung.

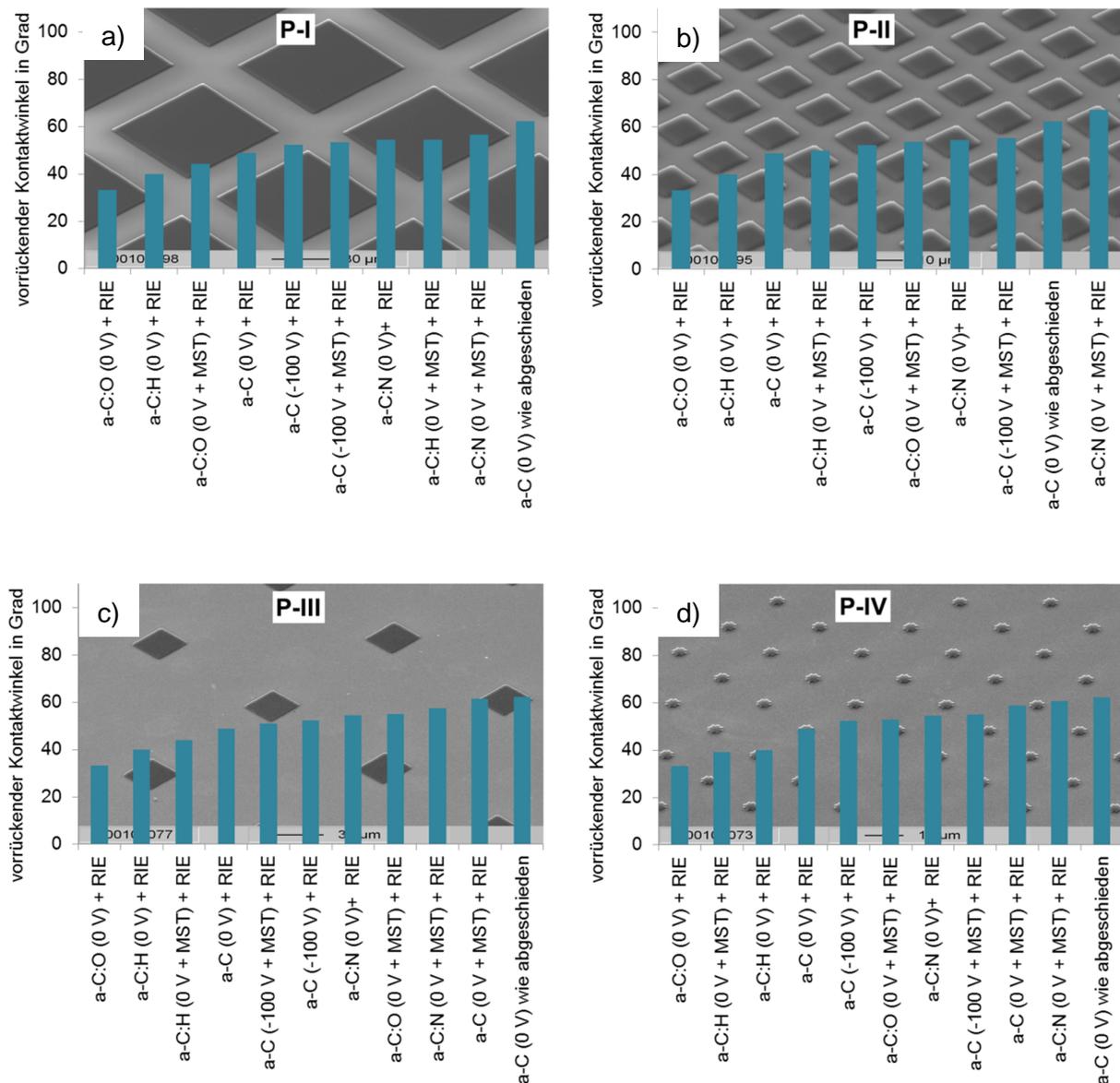


Abb. 4-13: Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf den mit a) P-I, b) P-II, c) P-III und d) P-IV strukturierten verschiedenartigen a-C-Schichten (MST = mikrostrukturiert mit P-Struktur; RIE = reaktives Ionenätzen mit Sauerstoff).

Mit Hilfe der W-Strukturierung gelang es, die verschiedenartigen a-C-Oberflächen so zu modifizieren, dass vorrückende Kontaktwinkel von 19,8° bis 101,4° erreicht werden konnten (W-II-Struktur, Abb. 4-14 b). Mit der W-I-Struktur wurden vorrückende Kontaktwinkel von 19,8° bis 72,8° erreicht (Abb. 4-14 a), mit der W-III-Struktur von 19,8° bis 62,4° (Abb. 4-14 c) und mit der W-IV-Struktur von 19,8° bis 69,0° (Abb. 4-14 d).

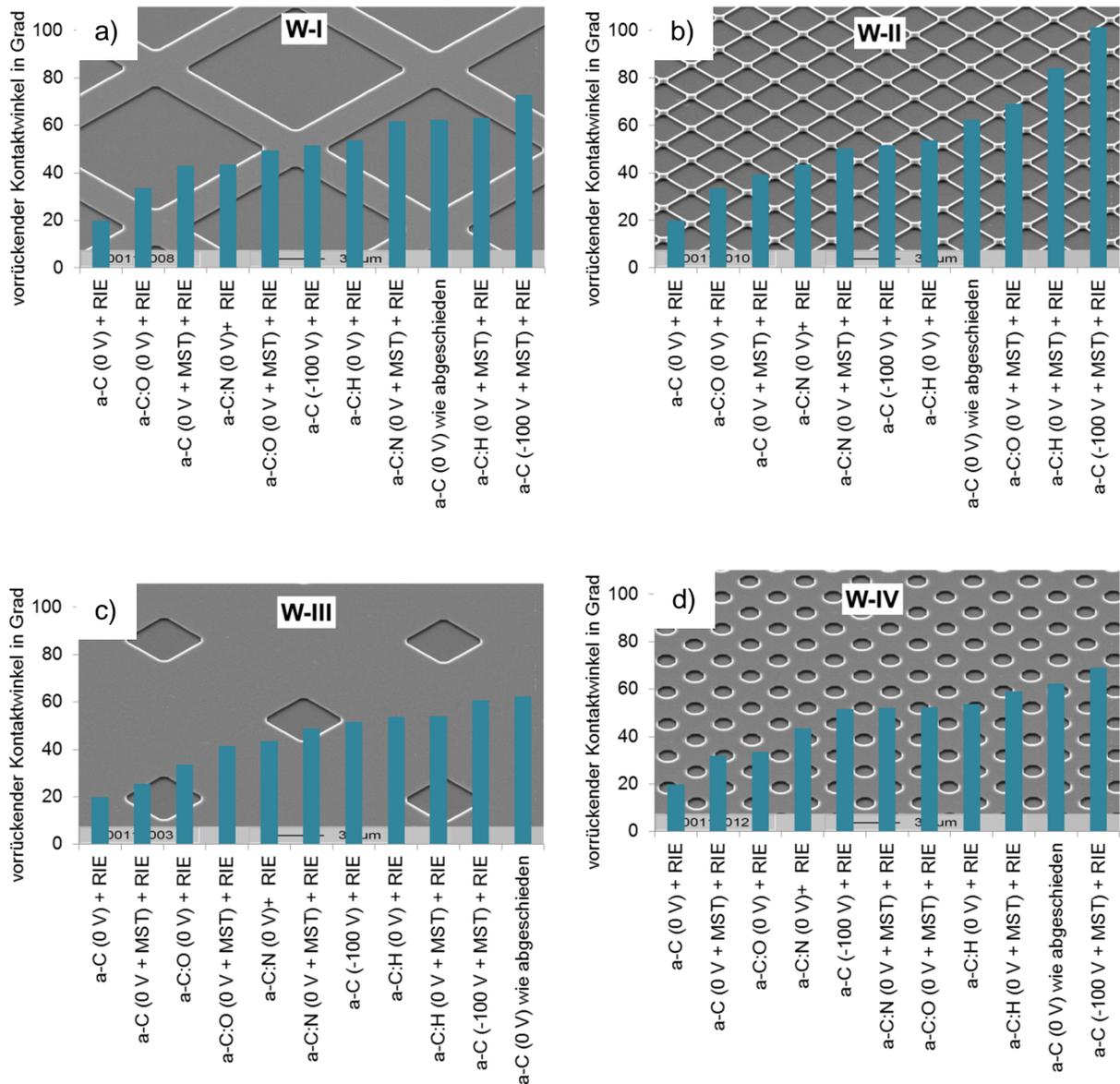


Abb. 4-14: Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf den mit a) W-I, b) W-II, c) W-III und d) W-IV strukturierten verschiedenartigen a-C-Schichten (MST = mikrostrukturiert mit P-Struktur; RIE = reaktives Ionenätzen mit Sauerstoff).

Insgesamt ergab die W-II-Struktur die größte Steigerung des Kontaktwinkels im Vergleich zur unstrukturierten, wie abgeschiedenen Oberfläche, wie es in Abb. 4-14 b) zu erkennen ist.

Die bereits in der Einleitung vorgestellten Modelle von Wenzel sowie Cassie und Baxter zum Benetzungsverhalten einer Oberfläche mit einer wohl definierten Struktur wurden für Materialien aufgestellt, die bereits unstrukturiert eine niedrige Oberflächenenergie, also einen großen Kontaktwinkel mit Wasser aufwiesen, der durch Aufbringen einer Struktur noch vergrößert wurde. Wenzel stellte fest, dass das Aufrauen/Strukturieren mit Vertiefungen einer hydrophilen Oberfläche deren hydrophile Eigenschaften verstärkt, da die vergrößerte Oberfläche die Senkung der Gesamtenergie des Systems noch unterstützt. Allerdings wurden von ihm nur Versuche zu Strukturen auf vorher glatten, hydrophoben Oberflächen durchgeführt [185]. Alle hier untersuchten strukturierten Oberflächen hatten unstrukturiert hydrophilen

Charakter ( $0^\circ < \theta_{adv}(\text{H}_2\text{O}) < 90^\circ$ ), was bedeutet, dass sie nach dem Modell von Wenzel strukturiert schneller mit Wasser benetzen und niedrigere Kontaktwinkel aufweisen sollten als unstrukturiert. Allerdings erhöhte sich durch das Aufbringen der W-Strukturen zum Teil der Kontaktwinkel. Ähnliches, der Theorie von Wenzel Widersprechendes wurde bereits beobachtet [277]. Die Möglichkeit, dass bei der Benetzung die Struktur nicht vollständig mit Wasser ausgefüllt wird, wird im Modell von Cassie und Baxter [186] zum Ausdruck gebracht. Dieses Benetzungsmodell führt immer zur Berechnung von größeren Kontaktwinkeln auf den strukturierten Oberflächen als auf den unstrukturierten. Das Cassie-Baxter-Modell ist unabhängig von der Höhe bzw. Tiefe der Strukturierung. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Geometrien P-I, P-II, P-III und P-IV (Tab. 2-6) der Pfeilerstruktur ergaben sich folgende Darstellungen des Wenzel-Modells (Tab. 4-2) aus Gleichung (1-5) und des Cassie-Baxter-Modells Gleichung (1-7), wobei  $a_s$  die Kantenlänge der Pfeiler,  $b_s$  die Abstände zwischen den Pfeilern,  $H_{max}$  die realisierte Pfeilerhöhe und  $\theta_{adv}$  den vorrückenden Kontaktwinkel auf der unstrukturierten Oberfläche bezeichnet.

| Modell                     | Berechneter vorrückender Kontaktwinkel auf der Pfeilerstruktur   |
|----------------------------|--|
| Wenzel-Modell [185]        | $\theta_{adv}^W = \arccos \left( \left( 1 + \frac{4a_s H_{max}}{(a_s + b_s)^2} \right) \cos \theta_{adv} \right)$  |
| Cassie-Baxter-Modell [186] | $\theta_{adv}^{CB} = \arccos \left( \frac{1}{\left( \frac{b_s}{a_s} + 1 \right)^2} \cos \theta_{adv} - 1 + \frac{1}{\left( \frac{b_s}{a_s} + 1 \right)^2} \right)$ |

Tab. 4-2: Berechneter Kontaktwinkel auf der Pfeilerstruktur nach dem Wenzel- und dem Cassie-Baxter-Modell;  $\theta_{adv}$  bezeichnet den gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel auf der unstrukturierten Oberfläche.

Der Faktor  $f_1$  ist also im Wenzel-Modell durch

$$f_1^W = 1 + \frac{4a_s H}{(a_s + b_s)^2} \quad (4-1)$$

und im Cassie-Baxter-Modell durch

$$f_1^{CB} = \frac{1}{\left( \frac{b_s}{a_s} + 1 \right)^2} \quad (4-2)$$

gegeben, wobei hier beim Cassie-Baxter-Modell von einer vollständigen Nicht-Benetzung der Pfeilerzwischenräume ausgegangen wird (Abb. 1-2 b).

Der Faktor  $f_2$  existiert nur im Cassie-Baxter-Modell und ist bei der Pfeilerstruktur durch

$$f_2^{CB} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{b_s}{a_s} + 1\right)^2} \quad (4-3)$$

gegeben.

Für die verschiedenen Geometrien W-I bis W-IV der Vertiefungsstruktur änderte sich an der Darstellung des Wenzel-Modells nichts im Vergleich zur Pfeilerstruktur (Tab. 4-3). Der Flächenzuwachs durch eine Vertiefung ist gleich dem durch einen Pfeiler, wenn die Vertiefung die gleichen Parameter  $a_s$  (Kantenlänge) und  $H_{\max}$  (Tiefe bzw. Höhe) wie der Pfeiler hat. Das Cassie-Baxter-Modell für die Vertiefungsstruktur stellt sich etwas anders dar, da nun die Auflagefläche des Tropfens eine andere als bei der Pfeilerstruktur ist.

| Modell                     | Berechneter vorrückender Kontaktwinkel auf der Vertiefungsstruktur  |
|----------------------------|---|
| Wenzel-Modell [185]        | $\theta_{adv}^W = \arccos \left( \left( 1 + \frac{4a_s H_{\max}}{(a_s + b_s)^2} \right) \cos \theta_{adv} \right)$  |
| Cassie-Baxter-Modell [186] | $\theta_{adv}^{CB} = \arccos \left( \left( 1 - \frac{1}{\left(\frac{b_s}{a_s} + 1\right)^2} \right) \cos \theta_{adv} - \frac{1}{\left(\frac{b_s}{a_s} + 1\right)^2} \right)$ |

Tab. 4-3: Berechneter Kontaktwinkel auf der Vertiefungsstruktur nach dem Wenzel- und dem Cassie-Baxter-Modell;  $\theta_{adv}$  bezeichnet den gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel auf der unstrukturierten Oberfläche.

Hier bezeichnet  $a_s$  die Kantenlänge,  $H_{\max}$  die Tiefe und  $b_s$  den Abstand der Vertiefungen. Der Faktor  $f_1^C$  änderte sich im Wenzel-Modell nicht, wenn man von der Betrachtung einer Pfeilerstruktur zu einer Vertiefungsstruktur wechselte. Im Cassie-Baxter-Modell hingegen änderten sich die Geometrien der benetzten Oberflächen und der neu gebildeten Flüssigkeit-Luft-Grenzflächen, so dass der Faktor  $f_1^{CB}$  durch

$$f_1^{CB} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{b_s}{a_s} + 1\right)^2} \quad (4-4)$$

und  $f_2^C$  durch

$$f_2^{CB} = \frac{1}{\left(\frac{b_s}{a_s} + 1\right)^2} \quad (4-5)$$

gegeben war, was genau einer Umkehrung der Flächenverhältnisse der benetzten Oberfläche und der neu gebildeten Grenzfläche Flüssigkeit-Luft entsprach.

Die theoretisch erwarteten Werte für die vorrückenden Kontaktwinkel durch das Wenzel-Modell sind für verschiedene Strukturhöhen bzw. -tiefen in Abb. 4-15 dargestellt. Dabei stellt

die Bilddiagonale die Berechnung für einen 45°-Winkel auf einer ideal glatten Oberfläche dar. Auf der Abszisse ist  $\theta_{adv}$  auf dem unstrukturierten Bereich aufgetragen, auf der Ordinate der auf der jeweiligen Struktur erwartete  $\theta_{adv}$ .

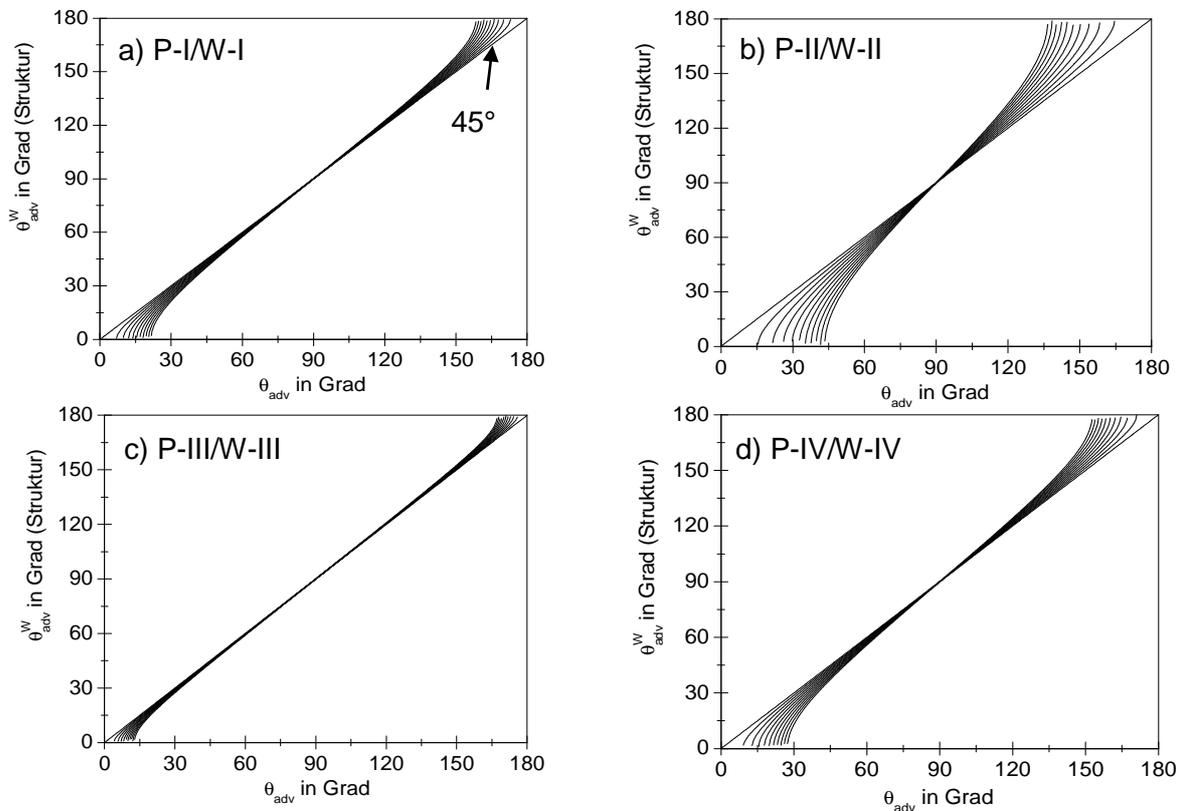


Abb. 4-15: Berechnungen des vorrückenden Kontaktwinkels nach dem Wenzel-Modell auf den strukturierten Oberflächen a) P-I/W-I, b) P-II/W-II, c) P-III/W-III und d) P-IV/W-IV. Die 45°-Linie stellt den Kontaktwinkel auf einer ideal glatten Oberfläche dar. Es sind die Kurven für die Variation der Pfeilerhöhe  $H_{max}$  in 0,25- $\mu\text{m}$ -Schritten gezeichnet. Die Kurve, die den größten Winkel mit der 45°-Linie einschließt, zeigt die Kontaktwinkelveränderung bei einer Pfeilerhöhe von 2,25  $\mu\text{m}$  an.

Es wurden Kurven für unterschiedliche Strukturhöhen gezeichnet, um deren Einfluss auf die Änderung des Kontaktwinkels zu verdeutlichen. Punkte, die auf der 45°-Linie liegen, zeigen an, dass keine Veränderung des vorrückenden Kontaktwinkels durch das Strukturieren der Oberfläche erreicht wird. Die Kurve am nächsten zur 45°-Linie wurde für eine Strukturhöhe/-tiefe von 0,25  $\mu\text{m}$  errechnet. Die übrigen Kurven folgen mit jeweils um 0,25  $\mu\text{m}$  zunehmender Höhe, d. h. die nächste Kurve steht für eine Strukturhöhe/-tiefe von 0,5  $\mu\text{m}$ , die übernächste für 0,75  $\mu\text{m}$  etc. Die letzte Kurve zeigt die Kontaktwinkelveränderung bei einer Strukturhöhe/-tiefe von 2,25  $\mu\text{m}$  an. Für das Wenzel-Modell gilt, dass Pfeiler oder Vertiefungen bei gleichen Kantenlängen und gleichen Höhen/Tiefen die gleiche Formel liefern, da die Oberfläche in gleichem Maße vergrößert wird. Das wiederum bedeutet, dass nach dem Wenzel-Modell die Tatsache, ob die Oberfläche durch einen Pfeiler oder durch eine Vertiefung vergrößert wird, unerheblich ist, so dass hier die Diagramme für beide Strukturtypen (Pfeiler und Vertiefungen) übereinstimmen. In Abb. 4-15 ist deutlich zu erkennen, dass die Strukturen P-I/W-I und P-III/W-III (Tab. 2-6) nur einen geringen Einfluss auf den Kontaktwinkel ausüben und diesen

unterhalb von  $90^\circ$  leicht verringern, oberhalb von  $90^\circ$  leicht vergrößern, wobei der Einfluss der Höhe der Struktur (von  $0,25\ \mu\text{m}$  bis  $2,25\ \mu\text{m}$  variiert) ebenfalls nicht stark ist, also immer nahe der  $45^\circ$ -Linie liegen. Bei den Strukturen P-II/W-II und P-IV/W-IV (Tab. 2-6) ist der Einfluss der Strukturhöhe/-tiefe größer, was man an dem Auffächern der Kurven erkennen kann. Eine Erhöhung der Struktur führt zu einer stärkeren Verkleinerung ( $\theta_{\text{adv}} < 90^\circ$ ) oder Vergrößerung ( $\theta_{\text{adv}} > 90^\circ$ ) des Kontaktwinkels nach dem Wenzel-Modell, was sich in einer stärkeren Entfernung von der  $45^\circ$ -Linie äußert. Nicht für jeden beliebigen Kontaktwinkel auf einer glatten Oberfläche erlaubt das Wenzel-Modell eine Vorhersage des Kontaktwinkels auf einer vorgegebenen Struktur. So kann das Wenzel-Modell z. B. für einen Kontaktwinkel  $\theta_{\text{adv}} < 30^\circ$  ab einer Strukturhöhe/-tiefe der P-II/V-II-Struktur von  $1,25\ \mu\text{m}$  keine Aussage über den Kontaktwinkel auf diesen Strukturen machen, da die Kurve erst oberhalb von  $30^\circ$  beginnt (Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinate). Für hydrophile Oberflächen mit Kontaktwinkel  $\theta_{\text{adv}} < 30^\circ$  kann das Modell ab einer Strukturhöhe/-tiefe der P-II/V-II-Struktur von  $1,25\ \mu\text{m}$  keine Aussage liefern. Analoges gilt für Kontaktwinkel oberhalb von  $150^\circ$ . Dort kann das Wenzel-Modell keine Aussage für glatte hydrophobe Oberflächen mit einem  $\theta_{\text{adv}} > 150^\circ$  und einer Strukturhöhe/-tiefe von mehr als  $1,25\ \mu\text{m}$  treffen.

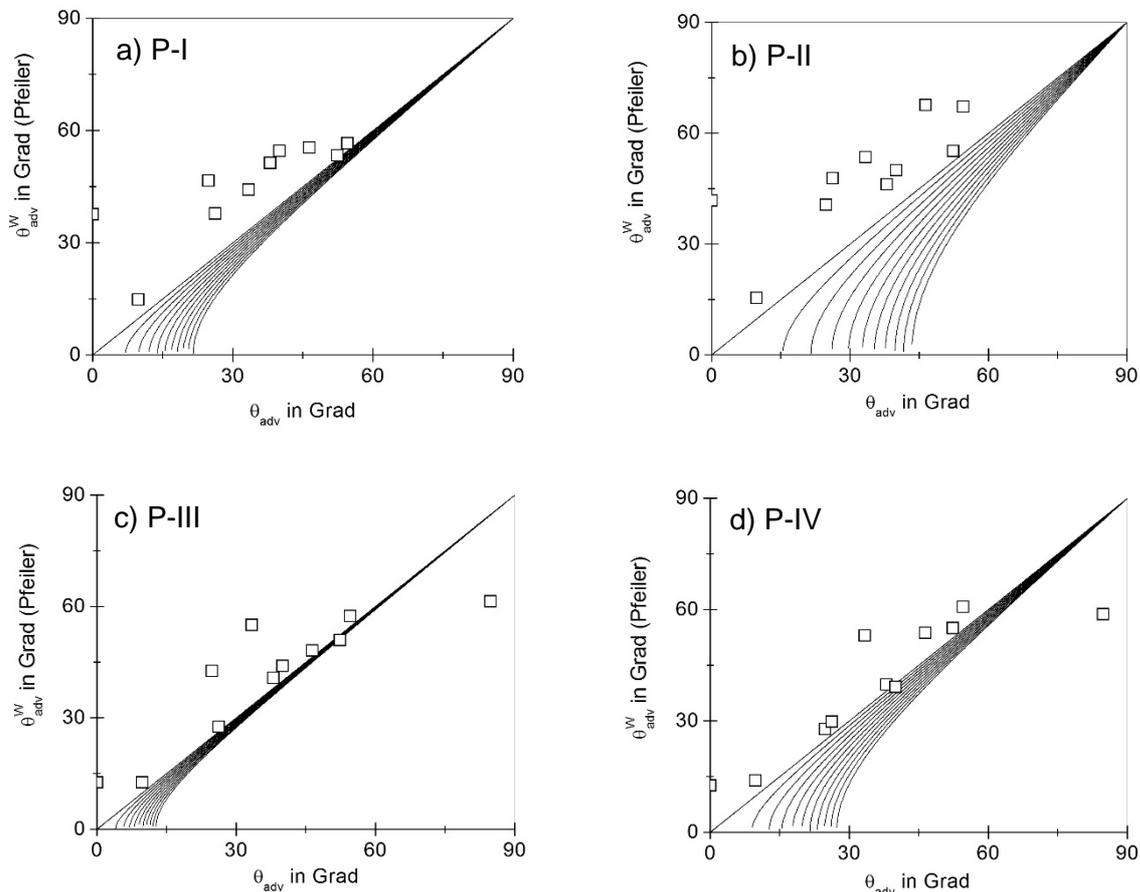


Abb. 4-16: Vergleich der Berechnungen des vorrückenden Kontaktwinkels nach dem Wenzel-Modell auf den strukturierten Oberflächen a) P-I, b) P-II, c) P-III und d) P-IV mit den experimentellen Daten (weiße Quadrate  $\square$ ). Die  $45^\circ$ -Linie stellt den Kontaktwinkel auf einer ideal glatten Oberfläche dar. Es sind die Kurven für die Variation der Pfeilerhöhe  $H_{\text{max}}$  in  $0,25\text{-}\mu\text{m}$ -Schritten gezeichnet. Die Kurve, die den größten Winkel mit der  $45^\circ$ -Linie einschließt, zeigt die Kontaktwinkelveränderung bei einer Pfeilerhöhe von  $2,25\ \mu\text{m}$  an.

In Abb. 4-16 sind die gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf den verschiedenartigen mit Pfeilerstrukturen versehenen amorphen Kohlenstoffschichten gemeinsam mit dem errechneten Wenzel-Modell dargestellt. Die relativ gute Übereinstimmung der berechneten Kontaktwinkel mit den Messwerten ist für die beiden Strukturen P-III und P-IV (Abb. 4-16 c und d) mit einem Flächenanteil hoch/tief von 1/15 gut zu erkennen. Für die Strukturen P-I und P-II (Abb. 4-16 a und b) mit einem Flächenanteil hoch/tief von 9/7 stimmen die gemessenen Kontaktwinkel nicht in gleichem Maße mit den berechneten Kontaktwinkeln überein. Dies kann durch die vollständige Benetzung erklärt werden, von der im Wenzel-Modell ausgegangen wird, da bei einem kleineren Flächenverhältnis hoch/tief vermehrt Flüssigkeit in den Kanälen rund um die Pfeiler fließen kann und der Tropfen so deutlicher spreitet, d. h. der Kontaktwinkel flacher wird. Bei einem größeren Flächenanteil hoch/tief bieten sich dem Tropfen nicht so viele Möglichkeiten zum Abfließen, so dass er nicht so stark spreitet und entsprechend das Modell nicht gut bestätigt. Insgesamt scheint das Wenzel-Modell für die Pfeilerstrukturen eine bessere Näherung darzustellen als für die Vertiefungsstrukturen (Abb. 4-17). Dennoch liegen sämtliche Messwerte über der 45°-Linie und sind damit nicht befriedigend mit dem Wenzel-Modell vereinbar.

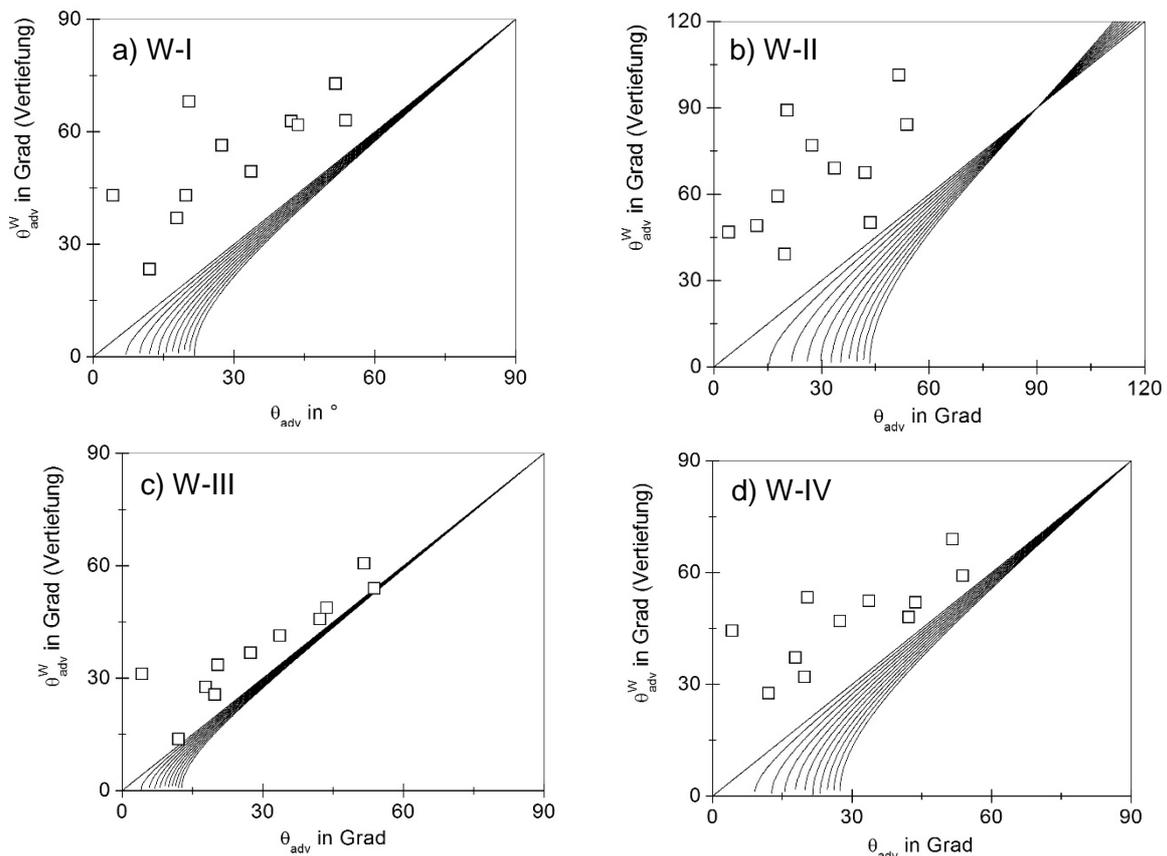


Abb. 4-17: Vergleich der Berechnungen des vorrückenden Kontaktwinkels nach dem Wenzel-Modell auf den strukturierten Oberflächen a) W-I, b) W-II, c) W-III und d) W-IV mit den experimentellen Daten (weiße Quadrate  $\square$ ). Die 45°-Linie stellt den Kontaktwinkel auf einer ideal glatten Oberfläche dar. Es sind die Kurven für die Variation der Vertiefungstiefe  $H_{max}$  in 0,25- $\mu$ m-Schritten gezeichnet. Die Kurve, die den größten Winkel mit der 45°-Linie einschließt, zeigt die Kontaktwinkelveränderung bei einer Pfeilerhöhe von 2,25  $\mu$ m an.

In *Abb. 4-17* sind die gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf den verschiedenartigen mit Vertiefungsstrukturen versehenen amorphen Kohlenstoffschichten gemeinsam mit dem errechneten Wenzel-Modell dargestellt. Das Wenzel-Modell stellt für die Vertiefungsstrukturen offensichtlich keine gute Näherung dar. Sämtliche gemessenen Winkel liegen deutlich über der  $45^\circ$ -Linie, was bei einer von vornherein hydrophoben Oberfläche zu erwarten gewesen wäre. Bei einer strukturierten hydrophilen Oberfläche würde man nach dem Wenzel-Modell – wie in *Abb. 4-17* dargestellt – mit niedrigeren Kontaktwinkeln rechnen.

Man erkennt sehr gut, dass das Wenzel-Modell keine optimale Näherung an die gemessenen Kontaktwinkel auf den W-strukturierten Oberflächen bietet. Für die P-Strukturen bietet das Wenzel-Modell eine akzeptable Näherung. Dies kann damit zusammenhängen, dass die Vertiefungen auf einer hydrophilen Oberfläche das Spreiten des Tropfens, also einem flacheren vorrückenden Kontaktwinkel, eher behindern, da der Tropfenrand in den Vertiefungen quasi „stecken bleiben“ kann, da Kapillarkräfte in den engen Vertiefungen wirken [278]. Bei der Pfeilerstruktur auf einer hydrophilen Oberfläche kann sich der Tropfenrand zwischen den Pfeilern wie in mikroskopisch kleinen Kanälen ausbreiten.

Das Cassie-Baxter-Modell ist unabhängig von der Profilhöhe/-tiefe, und damit allein abhängig vom Flächenanteil zwischen benetzter Oberfläche und Gesamtoberfläche, was sich zum Verhältnis aus Strukturabstand  $b_s$  zu Kantenlänge der Struktur  $a_s$  reduzieren lässt (vgl.  $f_1^c$  und  $f_2^c$  für Pfeiler Gl. (4-2) und Gl. (4-3) und Vertiefungen Gl. (4-4) und Gl. (4-5)).

Für die in dieser Arbeit verwendeten Strukturen ergeben sich zwei verschiedene Kantenlängenverhältnisse:

| Strukturtyp                 | Kantenlängenverhältnis<br>$b_s/a_s$ |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| P-I, P-II und W-I, W-II     | 0,33                                |
| P-III, P-IV und W-III, W-IV | 3                                   |

*Tab. 4-4: Kantenlängenverhältnis  $b_s/a_s$  für die verschiedenen P- und W-Strukturtypen.*

Aus den Werten in *Tab. 4-4* lassen sich die zu erwartenden Kontaktwinkel auf einer bestimmten Struktur mit gegebenem  $b_s/a_s$ -Verhältnis ableiten (*Abb. 4-18*). Man erkennt, dass für das Cassie-Baxter-Modell im Vergleich zum Wenzel-Modell für sämtliche Kontaktwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  außerhalb der strukturierten Oberfläche eine Lösung existiert, da es keine Schnittstelle mit der Ordinate gibt. Nach dem Cassie-Baxter-Modell kommt es durch die Strukturierung immer zu einer Vergrößerung des Kontaktwinkels und damit zu einer Reduzierung der Benetzbarkeit, unabhängig von der ursprünglichen Benetzbarkeit der unstrukturierten Oberfläche.

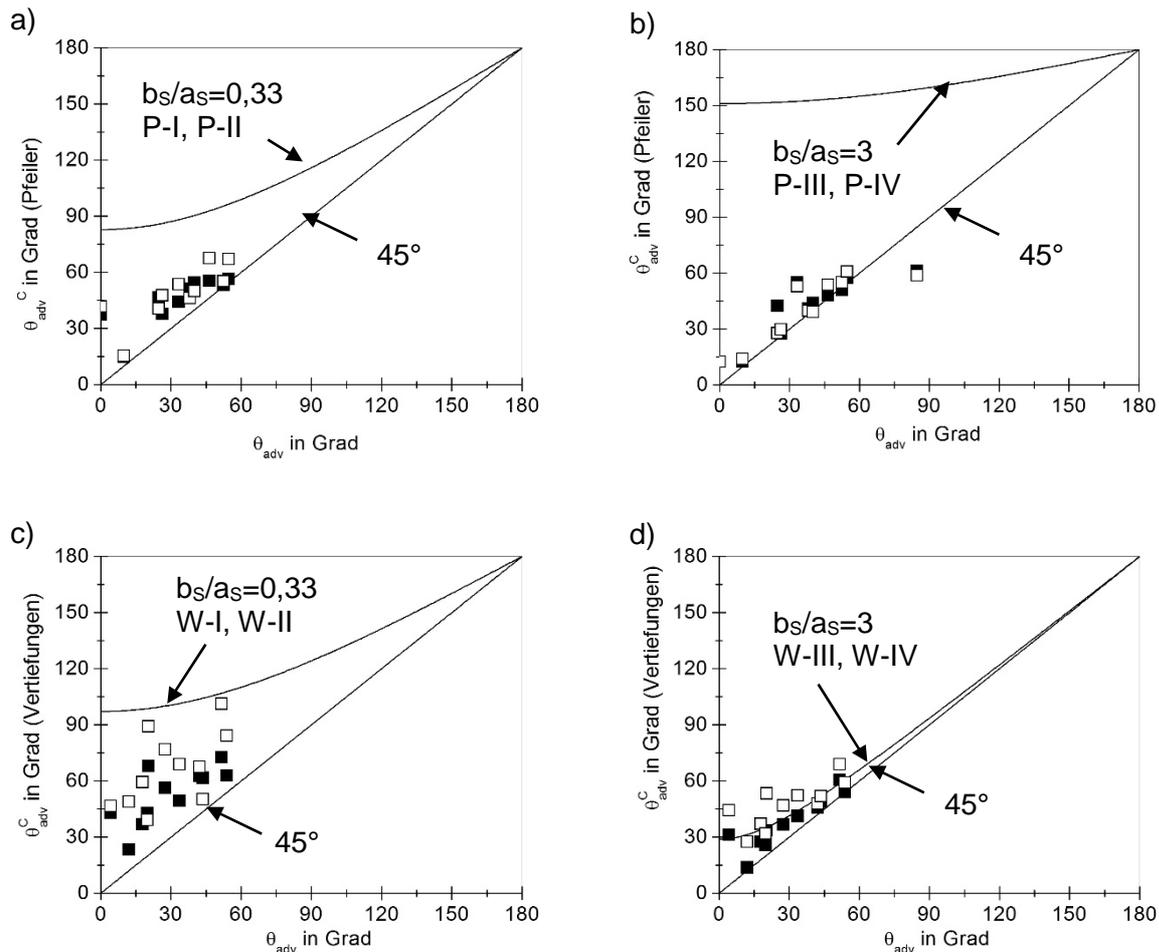


Abb. 4-18: Vergleich der Berechnungen nach dem Cassie-Baxter-Modell des vorrückenden Kontaktwinkels auf den strukturierten Oberflächen mit a) Pfeilerstruktur mit  $b_s/a_s=0,33$ , b) Pfeilerstruktur mit  $b_s/a_s=3$  (aus Tab. 4-2), c) Vertiefungsstruktur mit  $b_s/a_s=0,33$  und d) Vertiefungsstruktur mit  $b_s/a_s=3$  (aus und Tab. 4-3) nach dem Cassie-Baxter-Modell mit den experimentellen Daten. Die schwarzen Quadrate (■) stellen die Messergebnisse der großen Strukturen (vgl. Tab. 2-6) P-I, W-I, P-III und W-III dar, die weißen Quadrate (□) stellen die kleinen Strukturen (vgl. Tab. 2-6) P-II, W-II, P-IV und W-IV dar. Die 45°-Linie stellt den Kontaktwinkel auf einer ideal glatten Oberfläche dar.

Mit dem Kantenlängenverhältnis  $b_s/a_s = 3$  (P-III und und P-IV) der Pfeilerstruktur nimmt ein ursprünglicher vorrückender Kontaktwinkel nach dem Cassie-Baxter-Modell von  $0^\circ$  auf einer glatten Oberfläche auf über  $150^\circ$  zu (Abb. 4-18 b). Bei einem Kantenverhältnis von  $b_s/a_s = 0,33$  (P-I und P-II, Abb. 4-18 a) der Pfeilerstruktur nimmt ein Kontaktwinkel der Berechnung nach von  $0^\circ$  auf über  $80^\circ$  zu. Mit steigendem vorrückendem Kontaktwinkel auf den unstrukturierten Oberflächen nehmen auch die Kontaktwinkel auf den strukturierten Oberflächen weiter zu, wobei die Kurve mit dem kleineren Kantenlängenverhältnis von 0,33 sich beständig der Kurve mit  $b_s/a_s = 0,3$  annähert und sie schließlich bei  $\theta_{adv}/\theta_{adv}^C = 180^\circ$  trifft. Bei der Vertiefungsstruktur führt ein Kantenlängenverhältnis  $b_s/a_s = 0,33$  (W-I und W-II, Abb. 4-18 c) zu den höheren Kontaktwinkeln. Ein ursprünglicher vorrückender Kontaktwinkel von  $0^\circ$  auf der unstrukturierten Oberfläche liefert nach dem Cassie-Baxter-Modell einen Wert von über  $90^\circ$  auf der Vertiefungsstruktur mit  $b_s/a_s = 0,33$ . Das Kantenlängenverhältnis

$b_s/a_s = 3$  (W-III und W-IV, Abb. 4-18 d) liefert für einen vorrückenden Kontaktwinkel von  $0^\circ$  auf der unstrukturierten Oberfläche einen Wert  $\theta_{adv}^C \approx 30^\circ$  auf der mit Vertiefungen strukturierten Oberfläche. Letztere Kurve ( $b_s/a_s = 3$ ) zeigt einen stärkeren Anstieg als erstere ( $b_s/a_s = 0,33$ ) und nähert sich ihr bis zu  $180^\circ$  an. Die Zunahme des vorrückenden Kontaktwinkels durch Strukturierung der Oberfläche wird also mit größer werdendem ursprünglichem Kontaktwinkel auf der glatten Oberfläche immer geringer (bei  $\theta_{adv} = 180^\circ$  würde gar keine Zunahme mehr erfolgen). Zu beachten ist, dass das Cassie-Baxter-Modell die tatsächliche laterale Geometrie der Strukturen nicht berücksichtigt, sondern nur ihr Kantenlängenverhältnis. Die Strukturen P-I und P-II mit dem Kantenverhältnis  $b_s/a_s = 0,33$  lassen also nach dem Cassie-Baxter-Modell die gleichen Kontaktwinkel erwarten, obwohl die Geometrie ihrer Strukturen voneinander abweicht. Die Vertiefungsstrukturen W-III und W-IV sind die einzigen Strukturen, bei denen die Messwerte der Kontaktwinkel mit den Berechnungen des Cassie-Baxter-Modells gut übereinstimmen. Bei allen anderen Geometrien ist die Abweichung der gemessenen Kontaktwinkel vom Cassie-Baxter-Modell in keiner guten Übereinstimmung. Aufgrund der teilweise hohen Abweichung der gemessenen Kontaktwinkel von den mit Hilfe der Modelle errechneten Werten wurden das Wenzel-Modell und das Cassie-Baxter-Modell so zusammengeführt, dass für einige Strukturtypen eine zum Teil bessere Annäherung an den Messwert erreicht wurde. Die Anpassung erfolgte durch die Annahme, dass die Flüssigkeit bis zu maximal dem Wert  $H_{max}$  in die Vertiefungen der Strukturen eindringen kann, wobei bis zum Punkt der vollständigen Benetzung der Strukturwände eine gewisse Höhe der Wände unbenetzt bleibt ( $H_{ub}$ ) (vgl. Abb. 4-19).

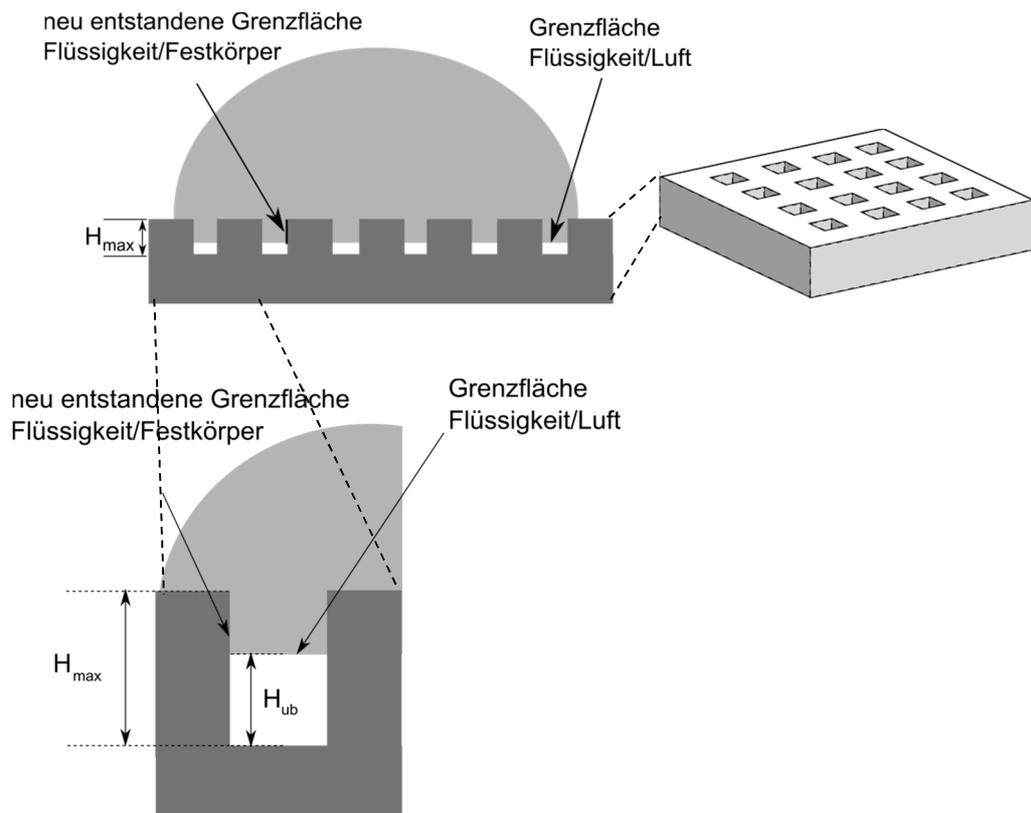


Abb. 4-19: Schematische Darstellung der teilweisen Benetzung einer mit Vertiefungen strukturierten Oberfläche.  $H_{max}$  stellt die gesamte Strukturhöhe, also die maximal mögliche Benetzungshöhe dar,  $H_{ub}$  bezeichnet die Strukturhöhe unter dem Tropfen, die unbenetzt bleibt.

Dabei gilt logischerweise, dass  $H_{ub} \leq H_{max}$ , wobei bei vollständiger Benetzung  $H_{ub} = 0$  gilt, was der Benetzung nach dem Wenzel-Modell entspricht; und bei vollständigem Nicht-Eindringen des Tropfens in die Strukturen  $H_{ub} = H_{max}$ , was dem Benetzungszustand nach dem Cassie-Baxter-Modell entspricht. Diese nicht-stetige Funktion berücksichtigt einerseits, dass die Grenzfläche Flüssigkeit-Festkörperoberfläche durch das Eindringen des Tropfens in die Strukturen vergrößert wird, andererseits zusätzlich eine neue Grenzfläche Flüssigkeit-Luft gebildet wird, die bei vollständiger Benetzung schlagartig verschwindet. Es wurden für die gegebenen Geometrien die Betrachtungen von Wenzel mit denen von Cassie und Baxter zusammengeführt, indem eine einzige, nicht stetige Funktion für die Pfeiler (Gleichung 4-6) und die Vertiefungen (Gleichung 4-7) erstellt wurde, um den Kontaktwinkel zu berechnen.

kombinierte Funktion für die Pfeilerstrukturen:

$$\theta_{adv}^{CP} = \begin{cases} \arccos \left( \left( 1 + \frac{4a_s H_{max}}{(a_s + b_s)^2} \right) \cos \theta_{adv} \right), H_{ub} = 0, \frac{H_{max} - H_{ub}}{H_{max}} = 1 = 100\% \\ \arccos \left( \left( \frac{a_s^2 + 4a_s (H_{max} - H_{ub})}{(a_s + b_s)^2} \right) \cos \theta_{adv} - 1 + \frac{a_s^2}{(a_s + b_s)^2} \right), 0 < H_{ub} \leq H_{max}, \\ \frac{H_{max} - H_{ub}}{H_{max}} = 0 = 0\% \end{cases} \quad (4-6)$$

kombinierte Funktion für die Vertiefungsstrukturen:

$$\theta_{adv}^{CV} = \begin{cases} \arccos \left( \left( 1 + \frac{4a_s H_{max}}{(a_s + b_s)^2} \right) \cos \theta_{adv} \right), H_{ub} = 0, \frac{H_{max} - H_{ub}}{H_{max}} = 1 = 100\% \\ \arccos \left( \left( 1 - \frac{a_s^2}{(a_s + b_s)^2} + \frac{4a_s (H_{max} - H_{ub})}{(a_s + b_s)^2} \right) \cos \theta_{adv} - \frac{a_s^2}{(a_s + b_s)^2} \right), 0 < H_{ub} \leq H_{max}, \\ \frac{H_{max} - H_{ub}}{H_{max}} = 0 = 0\% \end{cases} \quad (4-7)$$

An dem Punkt, an dem die teilweise Benetzung in eine vollständige Benetzung übergeht ( $H_{ub}=0$ ), springt der Funktionswert, da die Grenzfläche Flüssigkeit/Luft verschwindet und stattdessen der „Boden“ der Struktur, also entweder der Boden der Vertiefungen oder der Boden der Gräben zwischen den Pfeilern, schlagartig benetzt wird. Der Term, der die Grenzfläche Flüssigkeit/Luft kennzeichnet (nach dem Cosinusterm), verschwindet gleichzeitig. Für die Pfeilerstrukturen entspricht der Wert dieses Terms

$$1 - \frac{a_s^2}{(a_s + b_s)^2},$$

der in die Klammer und in den Cosinusterm der Gleichung (4-6) addiert wird bzw. für die Vertiefungsstrukturen

$$\frac{a_s^2}{(a_s + b_s)^2},$$

der ebenfalls in der Klammer und in den Cosinusterm der Gleichung (4-7) addiert wird.

Für den Grenzwert  $H_{ub} \rightarrow H_{max}$  geht Gleichung (4-6) in  $\theta_{adv}^C$  in Tab. 4-2 und Gleichung (4-7) in  $\theta_{adv}^C$  in Tab. 4-3 über, was dem Cassie-Baxter-Modell entspricht. Die Zwischenräume zwischen den Pfeilern bzw. die Vertiefungen bleiben dabei komplett unbenetzt.

Für die Pfeiler ergibt die Berechnung mit dem vereinigten Modell nach Gleichung (4-6) die in Abb. 4-20 dargestellten zu erwartenden vorrückenden Kontaktwinkel ( $\theta_{adv}^{CP}$ ) für Strukturhöhen von 0,25  $\mu\text{m}$  bis 2,25  $\mu\text{m}$ :

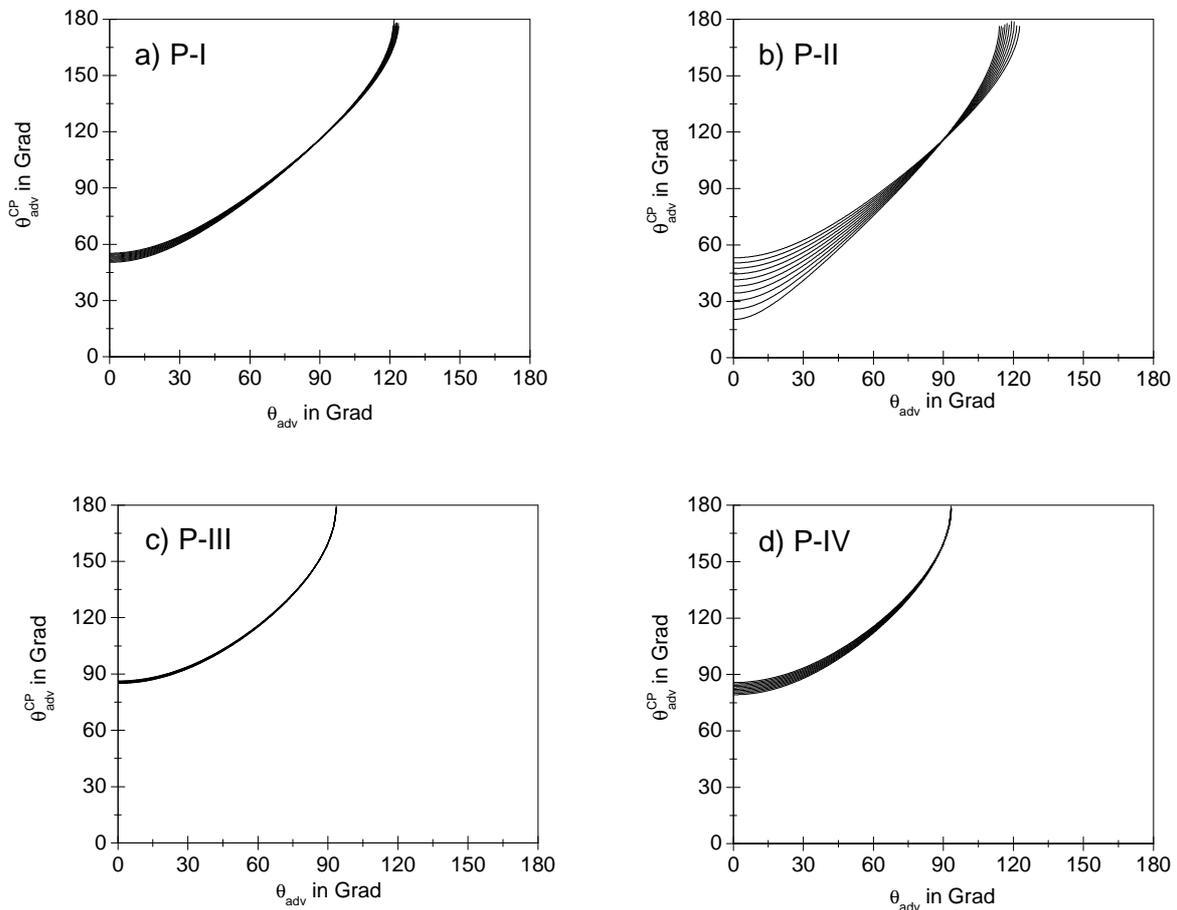


Abb. 4-20: Modellberechnungen des vorrückenden Kontaktwinkels auf den strukturierten Oberflächen a) P-I, b) P-II, c) P-III und d) P-IV nach dem vereinigten Modell. Es sind die Kurven für die Variation der Pfeilerhöhe  $H_{max}$  in 0,25- $\mu\text{m}$ -Schritten gezeichnet. Die steilste Kurve zeigt die Kontaktwinkelveränderung bei einer Pfeilerhöhe von 2,25  $\mu\text{m}$  an, die flachste Kurve zeigt die Kontaktwinkelveränderung bei einer Pfeilerhöhe von 0,25  $\mu\text{m}$ .

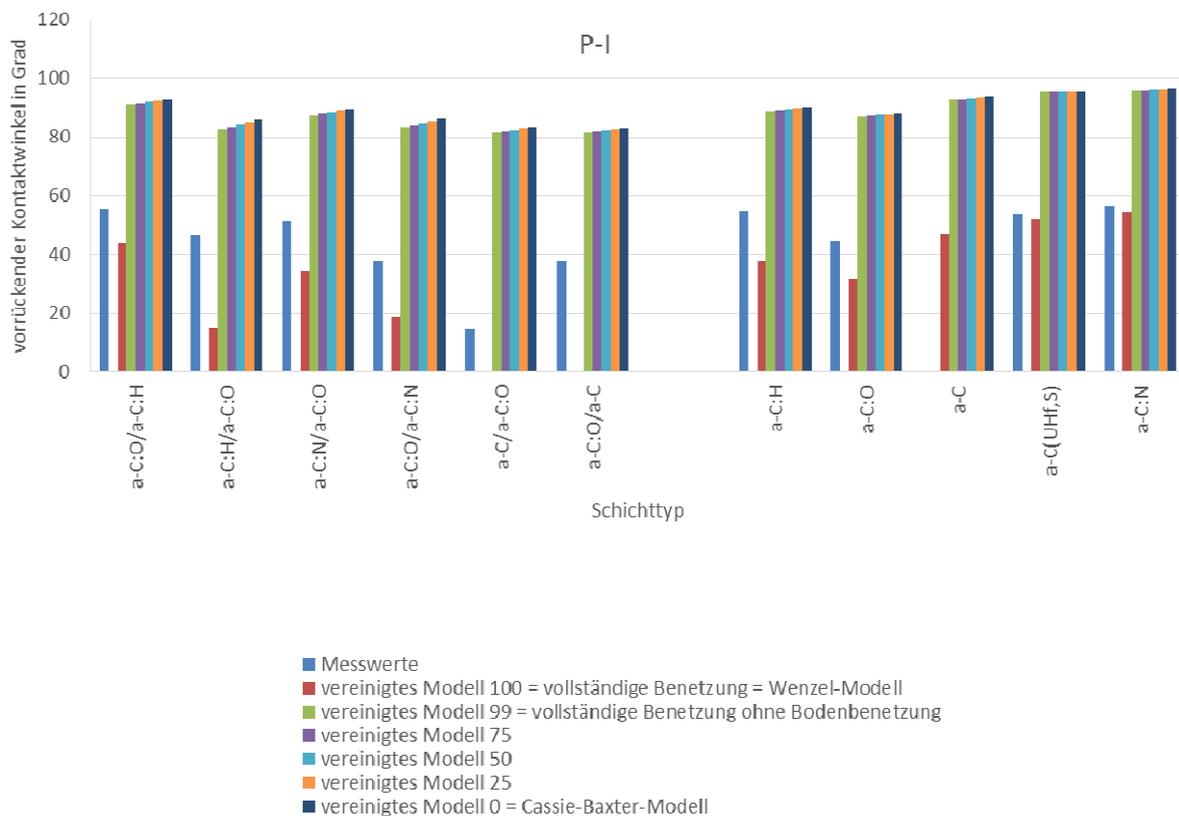
Man erkennt aus Abb. 4-20, dass der Einfluss der Strukturhöhe  $H_{max}$  bei der P-II-Struktur auf den berechneten Kontaktwinkel am größten ist, da hier die Kurven am stärksten auffächern. Für P-III und P-IV liegen die berechneten Kurven sehr nah beieinander. Hier hat  $H_{max}$  kaum eine Auswirkung in der Berechnung der Kontaktwinkel. Bei P-I ist der Einfluss von  $H_{max}$  auf die Ergebnisse der Modellberechnungen ebenfalls gering, die Werte liegen nahe an den Ergebnissen für P-II.

Das vereinigte Modell wurde für vier verschiedene Fälle zur Berechnung herangezogen:

1. vereinigtes Modell 100:  $(H_{max} - H_{ub})/H_{max} = 100\%$ ; vollständige Benetzung inkl. Boden ( $\hat{=}$  Wenzel-Modell),

2. vereinigtes Modell 99:  $(H_{\max} - H_{ub})/H_{\max} = 100\% - \varepsilon$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$  vollständige Benetzung der Seitenwände ohne Benetzung des Bodens, da sonst identisch mit dem Wenzel-Modell ( $\triangleq$  vollständige Benetzung),
3. vereinigtes Modell 75:  $(H_{\max} - H_{ub})/H_{\max} = 75\% H_{\max}$ , d. h. 25% der Vertiefung war nicht benetzt,
4. vereinigtes Modell 50:  $(H_{\max} - H_{ub})/H_{\max} = 50\% H_{\max}$ , d. h. 50% der Vertiefung war nicht benetzt,
5. vereinigtes Modell 25:  $(H_{\max} - H_{ub})/H_{\max} = 25\% H_{\max}$ , d. h. 75% der Vertiefung war nicht benetzt.
6. Vereinigtes Modell 0:  $(H_{\max} - H_{ub})/H_{\max} = 0\% H_{\max}$ , d. h. 100% der Vertiefung war unbenetzt ( $\triangleq$  Cassie-Baxter-Modell)

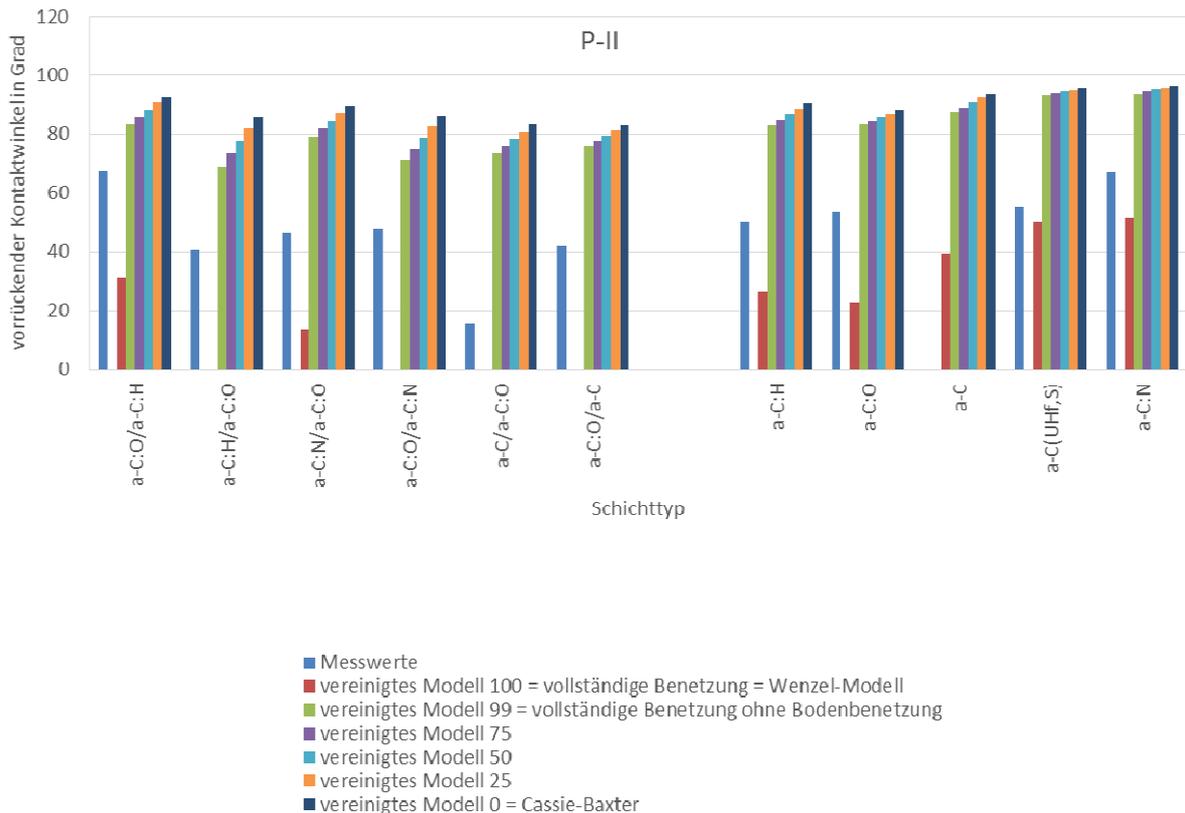
Der Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel auf den Pfeilerstrukturen mit den Berechnungen nach den Modellen von Wenzel, Cassie und Baxter sowie nach dem vereinigten Modell ist für P-I in *Abb. 4-21* dargestellt.



*Abb. 4-21: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf P-I mit den Berechnungen nach dem vereinigten Modell, dessen Grenzwerte das Wenzel-Modell (vereinigtes Modell 100) und das Cassie-Baxter-Modell (vereinigtes Modell 0) umfassen.*

Für die doppelagigen Schichten a-C/a-C:O und a-C:O/a-C ergab die Berechnung für P-I nach dem Wenzel-Modell (entspricht dem vereinigten Modell 100) kein Ergebnis. Aus *Abb. 4-15* und *Abb. 4-16* wird deutlich, dass eine Berechnung des Kontaktwinkels auf der strukturierten Oberfläche dann nicht möglich ist, wenn der ursprünglich auf der unstrukturierten Materialoberfläche gemessene Kontaktwinkel abhängig von der später aufgebracht

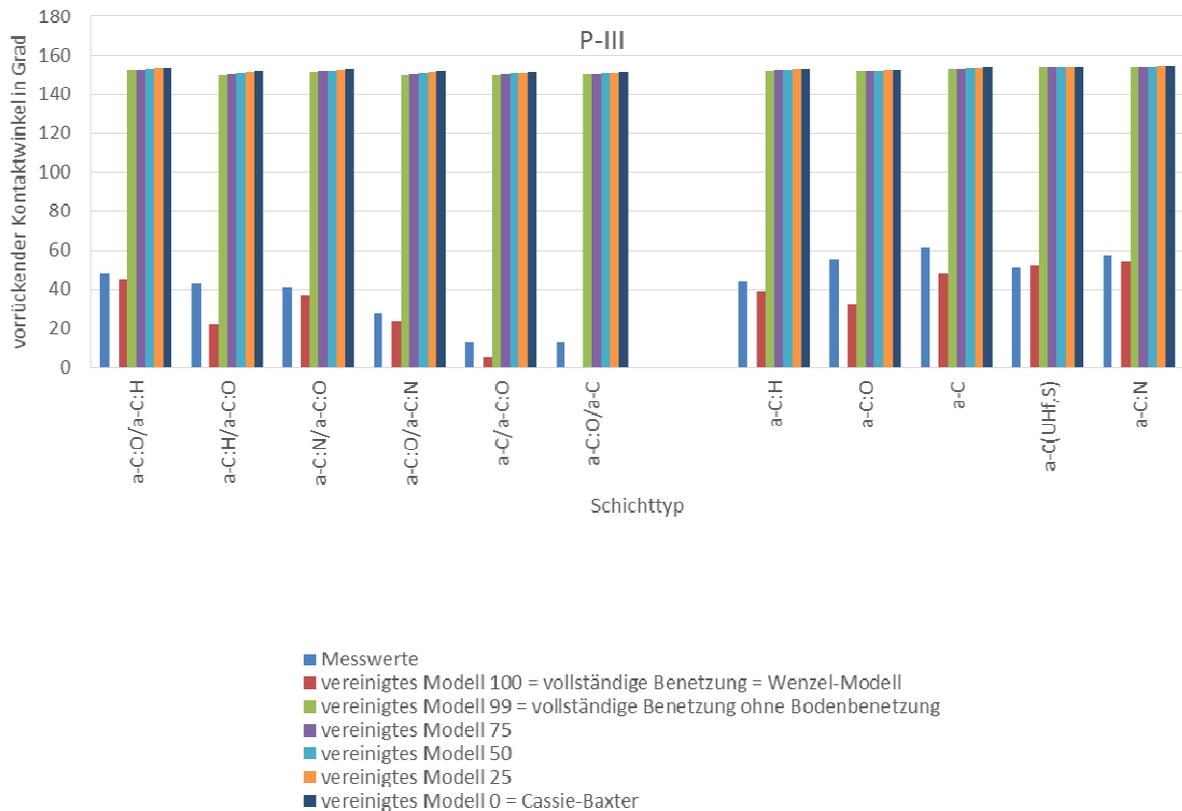
Strukturhöhe einen bestimmten Wert unterschreitet (z. B. in *Abb. 4-16 a*) für P-I  $\theta_{adv} < 24^\circ$  bei einer Pfeilerhöhe von  $2,25 \mu\text{m}$ ). Mit dem Cassie-Baxter-Modell (vereinigtes Modell 0) konnten für alle Schichten die zu erwartenden Kontaktwinkel berechnet werden, allerdings lagen diese deutlich über den gemessenen Werten. Das vereinigte Modell, das die Wandbenetzung der Strukturen berücksichtigt, hat auf das die Gleichung in diesem Fall dominierende Cassie-Baxter-Modell kaum einen Einfluss, d. h. der Wert des berechneten Kontaktwinkels verringert sich durch die Berücksichtigung der Wandbenetzung nur geringfügig. In *Abb. 4-22* sind die Ergebnisse für die auf P-II gemessenen Kontaktwinkel sowie die nach den verschiedenen Modellen berechneten Werte der Kontaktwinkel dargestellt.



*Abb. 4-22: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf P-II mit den Berechnungen nach dem vereinigten Modell, dessen Grenzwerte das Wenzel-Modell (vereinigtes Modell 100) und das Cassie-Baxter-Modell (vereinigtes Modell 0) umfassen.*

Für die doppellagigen Schichten a-C:H/a-C:O, a-C:O/a-C:N, a-C/a-C:O und a-C:O/a-C liefert das Wenzel-Modell bzw. das vereinigte Modell 100 kein Ergebnis. Erst wenn die Benetzung des Bodens entfällt, lässt sich ein theoretisch zu erwartender Kontaktwinkel auf den Strukturen aus den gemessenen vorrückenden Kontaktwinkeln auf den unstrukturierten Schichten berechnen. Für die a-C:O/a-C:H- und die a-C:N/a-C:O-Schicht stellt das vereinigte Modell 100 die beste Näherung dar. Für die einlagigen Schichten liefert das vereinigte Modell für  $H_{ub} = H_{max}$  ein Ergebnis, wobei dieses für die a-C(UHF,S) und a-C:N-Schicht die beste Näherung an den tatsächlich gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel auf der P-II-Struktur darstellt. Der gemessene vorrückende Kontaktwinkel jeweils auf der mit P-II-strukturierten a-C:O- und a-C:N-Schicht liegt genau zwischen der vollständigen Benetzung und dem vereinigten Modell 100, das von einer vollständigen Benetzung der Strukturwände ohne Bodenbenetzung ausgeht.

Die Messergebnisse der Kontaktwinkel auf der P-III-Struktur sowie die Ergebnisse der Modell-Berechnungen sind in *Abb. 4-23* dargestellt.



*Abb. 4-23: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf P-III mit den Berechnungen nach dem vereinigten Modell, dessen Grenzwerte das Wenzel-Modell (vereinigtes Modell 100) und das Cassie-Baxter-Modell (vereinigtes Modell 0) umfassen.*

Man erkennt, dass das vereinigte Modell 100 – außer für die a-C:O/a-C-Schicht – die beste Näherung an die gemessenen Kontaktwinkel auf der P-III-Struktur liefert. Die übrigen Werte, die sich durch das vereinigte Modell ergeben, liegen deutlich über den gemessenen Kontaktwinkeln. Die laterale Dimension der Strukturierung dominiert offensichtlich hier über den Einfluss der Strukturhöhe in Bezug auf die Berechnung der Kontaktwinkel. Bei der P-III-Struktur ist also hauptsächlich von einer vollständigen Benetzung auszugehen.

Die P-IV-Struktur zeigt ähnlich der P-II-Struktur eine größere Abhängigkeit der Modellberechnungen von der Benetzung der Strukturhöhe, insbesondere beim vereinigten Modell (*Abb. 4-24*).

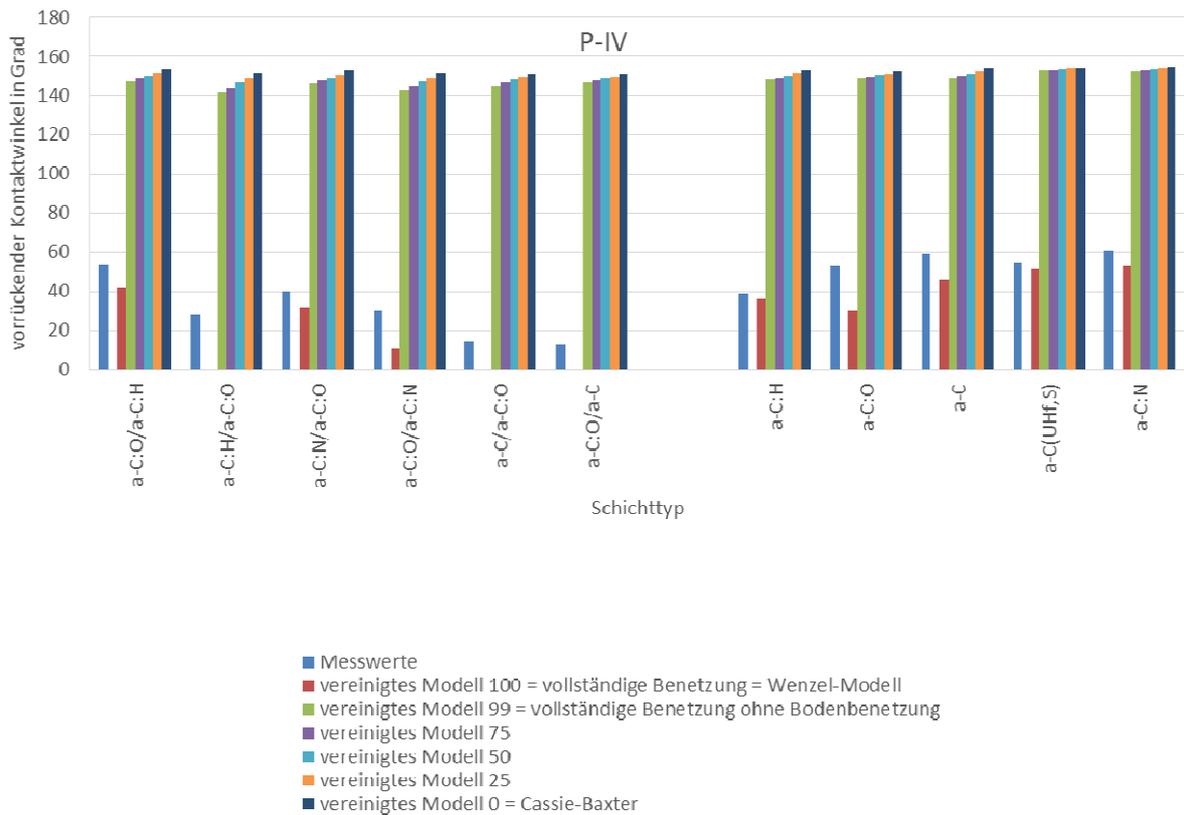


Abb. 4-24: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf P-IV mit den Berechnungen nach dem vereinigten Modell, dessen Grenzwerte das Wenzel-Modell (vereinigtes Modell 100) und das Cassie-Baxter-Modell (vereinigtes Modell 0) umfassen.

Soweit vorhanden, stellt für die P-IV-Struktur das vereingte Modell 100 (= Wenzel-Modell) die beste Näherung an den zu erwartenden vorrückenden Kontaktwinkel dar. Wo das Wenzel-Modell kein Ergebnis liefert (a-C:H/a-C:O-, a-C/a-C:O- und a-C:O/a-C-Schicht), ergibt die Berechnung nach dem vereinigten Modell 99 die beste Näherung im Vergleich zum Cassie-Baxter-Modell und den anderen Benetzungsstufen des vereinigten Modells. Allerdings ist die Abweichung von den Messwerten hierbei so groß, dass keines der Modelle den real gemessenen Kontaktwinkel adäquat wiedergibt. Der Sprung in den Funktionswerten des vereinigten Modells ist an dieser Stelle zu groß.

Für die Vertiefungen wurden die zu erwartenden vorrückenden Kontaktwinkel gemäß dem vereinigten Modell ( $\theta_{adv}^{CP}$ ) nach Gleichung (4-7) für Strukturhöhen von 0,25  $\mu\text{m}$  bis 2,25  $\mu\text{m}$  berechnet (Abb. 4-25).

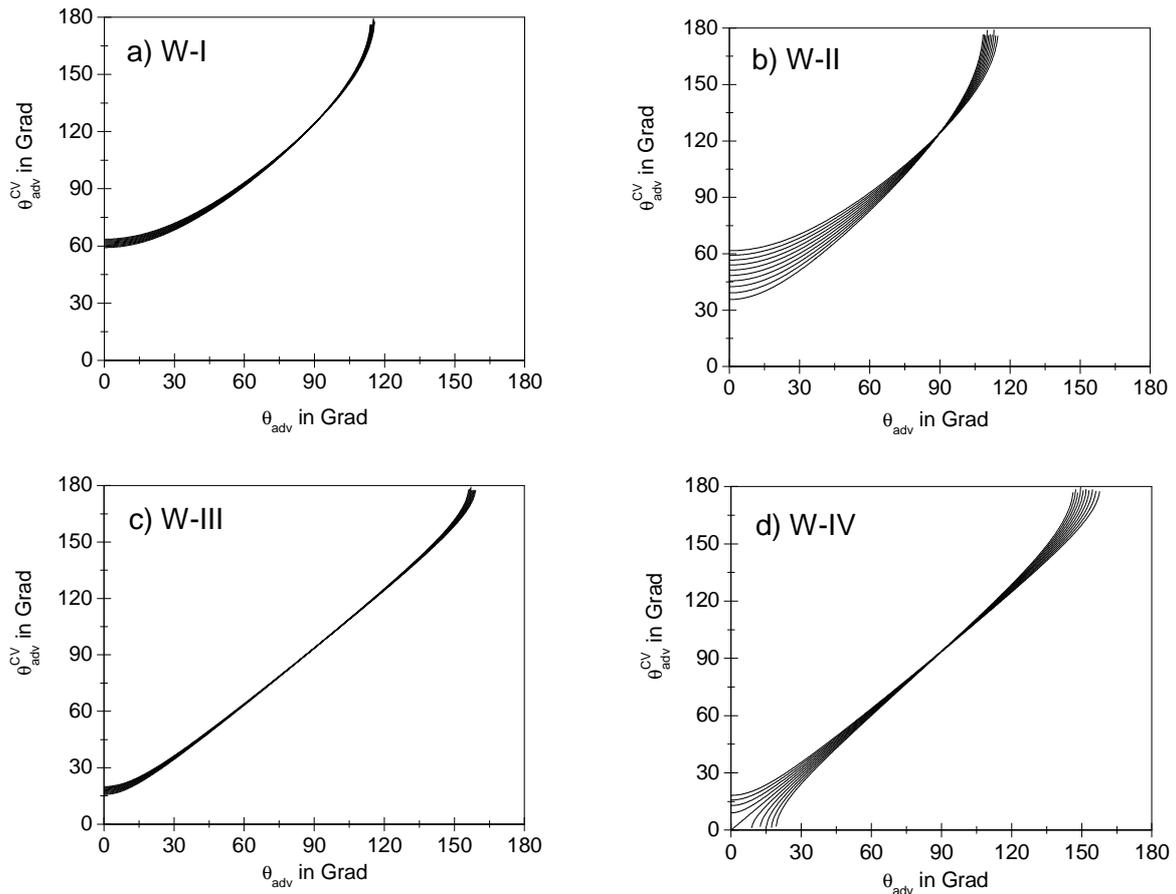


Abb. 4-25: Modellberechnungen des vorrückenden Kontaktwinkels auf den strukturierten Oberflächen a) W-I, b) W-II, c) W-III und d) W-IV nach dem vereinigten Modell. Es sind die Kurven für die Variation der Pfeilerhöhe  $H_{\max}$  in  $0,25\text{-}\mu\text{m}$ -Schritten gezeichnet. Die steilste Kurve zeigt die Kontaktwinkelveränderung bei einer Pfeilerhöhe von  $2,25\ \mu\text{m}$  an, die flachste Kurve zeigt die Kontaktwinkelveränderung bei einer Pfeilerhöhe von  $0,25\ \mu\text{m}$ .

Es zeigt sich, dass die für die W-I- und W-II-Strukturen errechneten Kontaktwinkelkurven sehr ähnlich den Werten des Cassie-Baxter-Modells ausfallen (vgl. Abb. 4-18 c). Die Strukturhöhe  $H_{\max}$  hat bei der W-II-Struktur auf den Kontaktwinkel einen höheren Einfluss als bei der W-I-Struktur, was man am stärkeren Auffächern der berechneten Kontaktwinkelkurven erkennt. Die Strukturen W-III und W-IV ergeben ebenfalls Kontaktwinkelkurven, die nahe den Kurven des Cassie-Baxter-Modells liegen (vgl. Abb. 4-18 d). Für die W-IV-Struktur fächern diese etwas stärker auf, so dass auch hier der Einfluss von  $H_{\max}$  stärker erkennbar ist.

Der Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel auf den Pfeilerstrukturen mit den Berechnungen nach den Modellen von Wenzel, Cassie und Baxter sowie nach dem vereinigten Modell ist für W-I in Abb. 4-26 dargestellt.

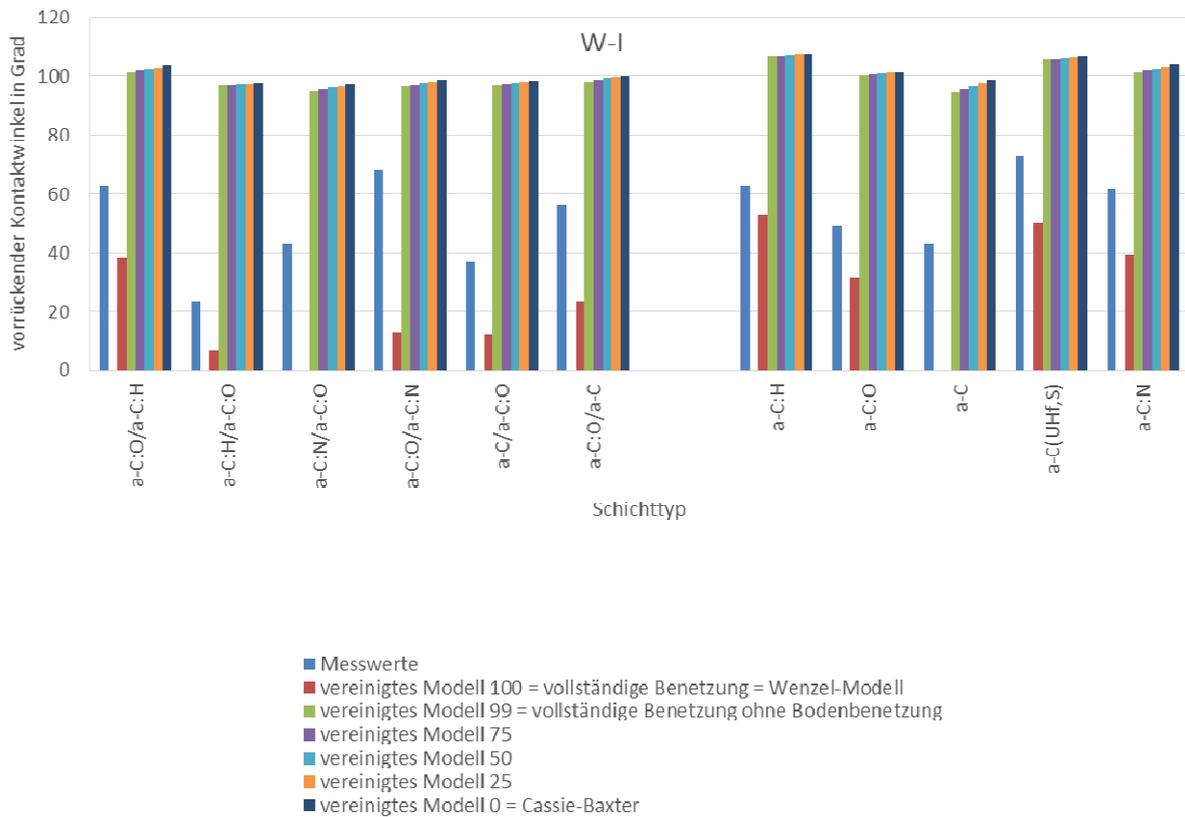


Abb. 4-26: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf W-I mit den Berechnungen nach dem vereinigten Modell, dessen Grenzwerte das Wenzel-Modell (vereinigt Modell 100) und das Cassie-Baxter-Modell (vereinigt Modell 0) umfassen.

Das vereinigte Modell 100 (= Wenzel-Modell) liefert für die mit W-I strukturierte a-C:O/a-C:N- und die a-C-Schicht keine Ergebnisse. Für alle übrigen Schichten liefert das vereinigte Modell Ergebnisse. Für die a-C:O/a-C:N-Schicht stellt das vereinigte Modell 99 die beste Näherung an den gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel dar. Für alle übrigen Schichten ist die Näherung mit dem vereinigten Modell 100 am geeignetsten, wobei eine besonders gute Übereinstimmung jeweils für die a-C:H/a-C:O-, die a-C:H- und die a-C:O-Schicht erreicht wird.

Der Vergleich der Messergebnisse mit den berechneten, vorrückenden Kontaktwinkeln für die W-II-Struktur ist in Abb. 4-27 dargestellt.

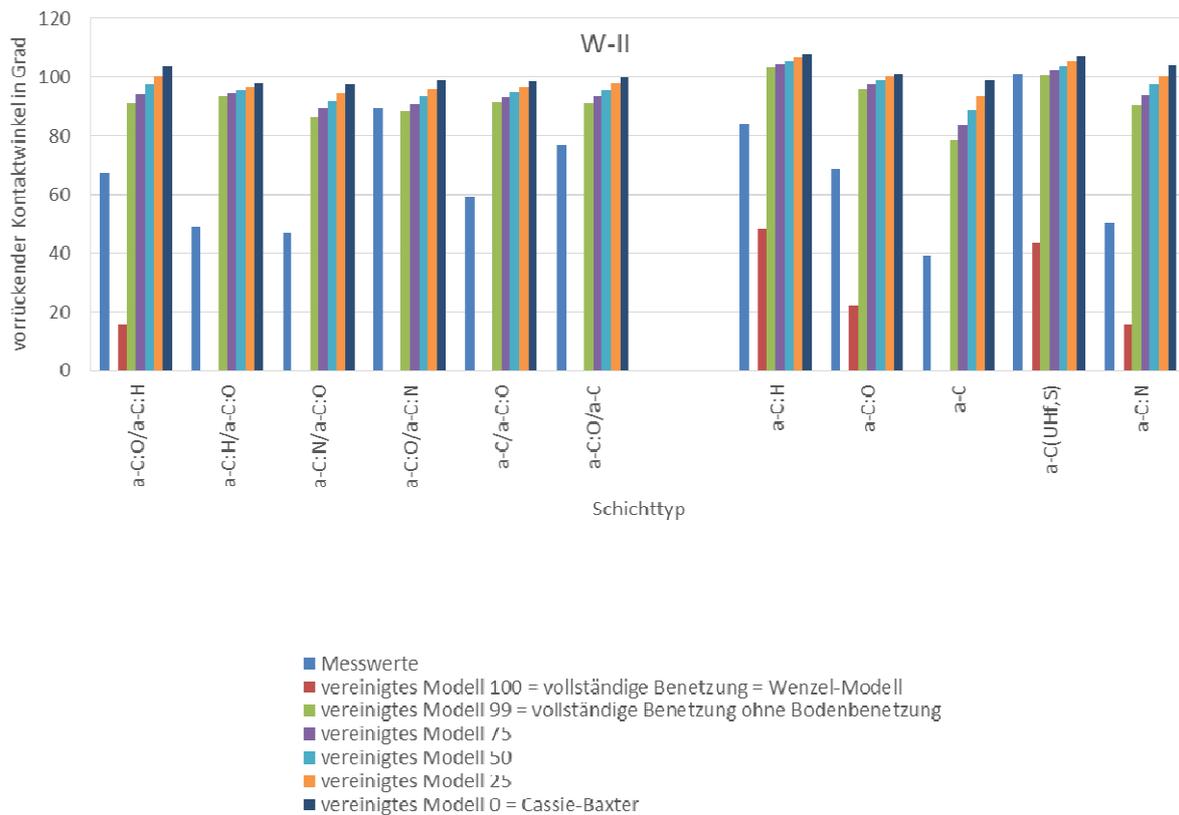


Abb. 4-27: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf W-II mit den Berechnungen nach dem vereinigten Modell, dessen Grenzwerte das Wenzel-Modell (vereinigtes Modell 100) und das Cassie-Baxter-Modell (vereinigtes Modell 0) umfassen.

Für die mit W-II strukturierten doppelagigen Schichten – außer für die a-C:O/a-C:H-Schicht – liefert das vereingte Modell 100 (= Wenzel-Modell) kein Ergebnis. Insbesondere bei der a-C:O/a-C:N-Schicht ergibt das vereingte Modell 99 die beste Näherung an den gemessenen, vorrückenden Kontaktwinkel. Grundsätzlich ist zu beobachten, dass das Wenzel-Modell für die W-II-Struktur auf allen Schichten ein im Vergleich zu den Messwerten zu niedriges Ergebnis liefert. Bei den einlagigen Schichten ergibt sich für die a-C-Schicht kein Ergebnis für das vereingte Modell für vollständige Benetzung. Hier stellt ebenfalls das vereingte Modell 99 die beste Näherung an den auf der W-II-Struktur gemessenen, vorrückenden Kontaktwinkel dar. Besonders gute Übereinstimmung wird für die a-C(UHf,S)-Schicht erreicht.

In Abb. 4-28 sind die Messergebnisse und die Ergebnisse der Modellrechnungen für die W-III-Struktur dargestellt.

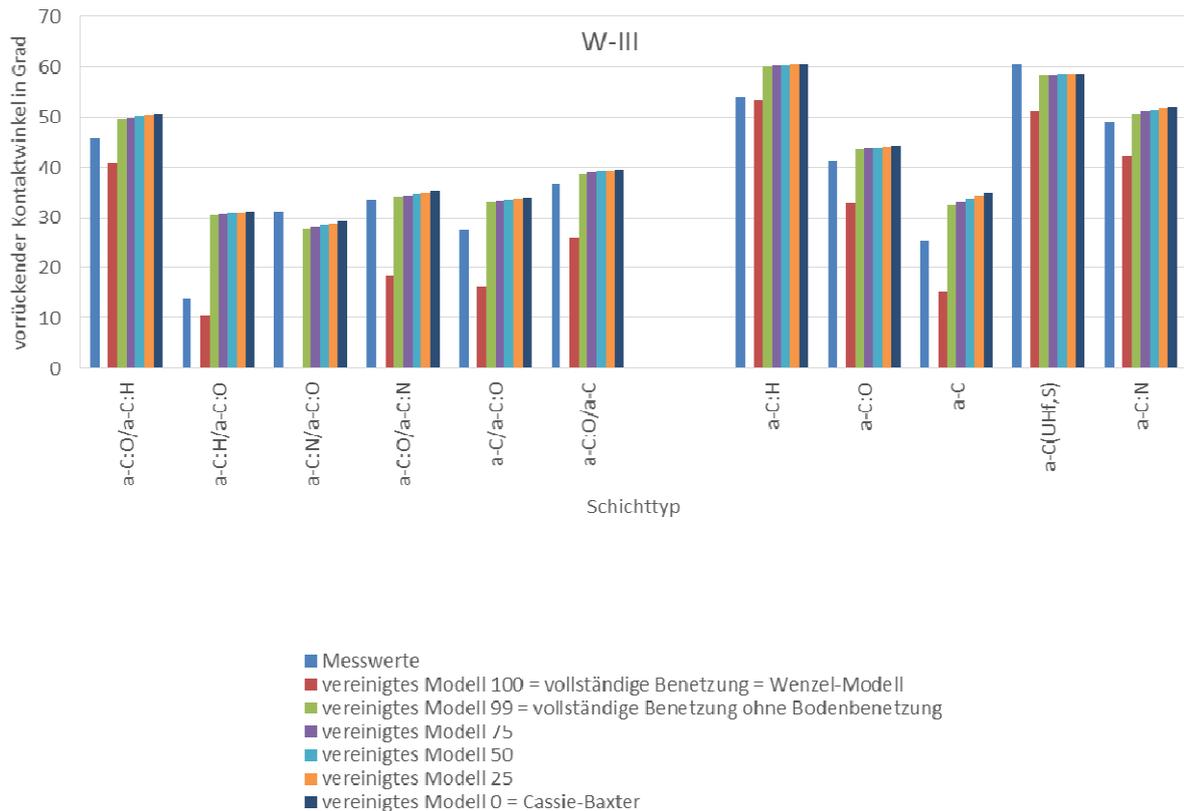


Abb. 4-28: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf W-III mit den Berechnungen nach dem vereinigten Modell, dessen Grenzwerte das Wenzel-Modell (vereinigtes Modell 100) und das Cassie-Baxter-Modell (vereinigtes Modell 0) umfassen.

Die W-III-Struktur liefert für alle zweilagigen Schichten – bis auf die a-C:N/a-C:O-Schicht – Ergebnisse für das vereinigte Modell 100 (= Wenzel-Modell). Die Ergebnisse des vereinigten Modells für vollständige Benetzung sind für die a-C:O/a-C:H- und die a-C:H/a-C:O-Schicht die beste Näherung an den gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel. Bei der a-C:N/a-C:O-Schicht stellt das vereinigte Modell 0 (= Cassie-Baxter) die beste Näherung dar. Das vereinigte Modell 99 stellt für die a-C:O/a-C:N-, die a-C/a-C:O- und die a-C:O/a-C-Schicht die beste Näherung dar. Das vereinigte Modell lieferte für alle einlagigen Schichten Ergebnisse, wobei bei der a-C:H-Schicht das vereinigte Modell für die vollständige Benetzung (= Wenzel-Modell) die beste Näherung darstellt. Für die a-C:O-, die a-C- und die a-C:N-Schicht stellt das vereinigte Modell 99 die beste Näherung dar. Bei der a-C(U<sub>Hf,S</sub>)-Schicht liefert das vereinigte Modell 0 die beste Näherung, wobei diese kleiner als der gemessene vorrückende Kontaktwinkel ausfällt.

Der Vergleich der Modelle und der Messergebnisse für die W-IV-Struktur wird in Abb. 4-29 dargestellt.

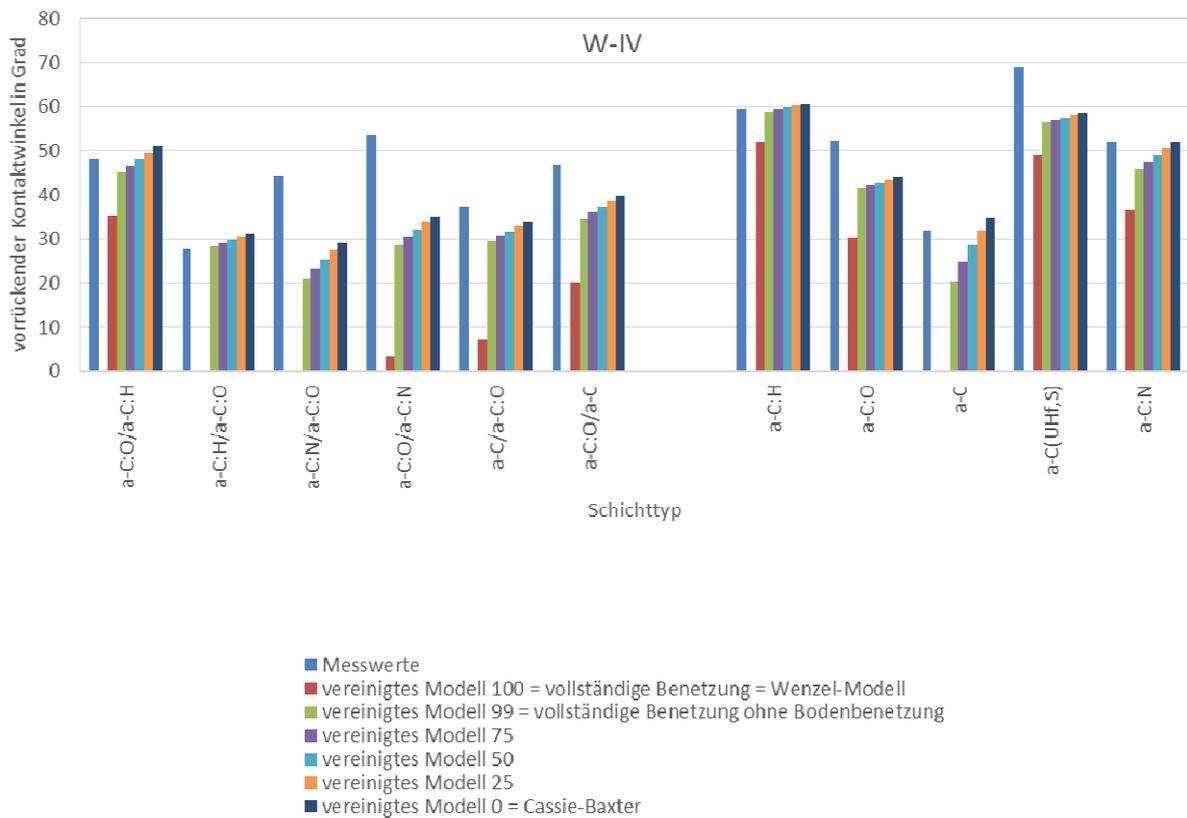


Abb. 4-29: Vergleich der gemessenen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser auf W-IV mit den Berechnungen nach dem vereinigten Modell, dessen Grenzwerte das Wenzel-Modell (vereinigtes Modell 100) und das Cassie-Baxter-Modell (vereinigtes Modell 0) umfassen.

Für die a-C:H/a-C:O-, die a-C:N/a-C:O- und die a-C-Schicht liefert das vereingte Modell 100 (= Wenzel-Modell) kein Ergebnis. Für die a-C:H/a-C:O-Schicht ist das vereingte Modell 99 die beste Näherung an den gemessenen vorrückenden Kontaktwinkel. Bei der a-C:H/a-C:O-Schicht stellt das vereingte Modell 50 die beste Näherung dar, für die a-C:H-Schicht ergibt das vereingte Modell 75 das dem gemessenen Kontaktwinkel am nächsten liegende Ergebnis. Bei der a-C-Schicht liegt das Ergebnis des vereinigten Modells 25 am nächsten am Messwert. Für alle übrigen Schichten stellt das vereingte Modell 0 (= Cassie-Baxter) die beste Näherung dar, wobei für mehrere Schichten (a-C:N/a-C:O, a-C:O/a-C:N, a-C/a-C:O, a-C:O/a-C, a-C(U<sub>Hf,S</sub>)) der errechnete vorrückende Kontaktwinkel niedriger ausfällt als der gemessene.

Basierend auf der Annahme, dass auf einer hydrophilen Oberfläche eine teilweise Benetzung von Strukturen möglich ist, wurden die Modelle von Wenzel und Cassie-Baxter miteinander vereint. Dieses vereingte Modell bietet insbesondere bei den P-II- und P-IV-Strukturen (Abb. 4-22 und Abb. 4-24), wo zum Teil das Wenzel-Modell allein kein Ergebnis liefert, sowie bei den W-Strukturen (Abb. 4-26 bis Abb. 4-29), wo ebenfalls das Wenzel-Modell für sich allein genommen z. T. keine Lösung bietet, die Möglichkeit, die Beschreibung durch das vereingte Modell zu optimieren. Insbesondere für die W-II- und die W-III-Struktur stellt das vereingte Modell eine gute Möglichkeit der Näherung dar. Die gemessenen Kontaktwinkel auf der W-IV-Struktur liegen teilweise über den rechnerisch möglichen Werten des

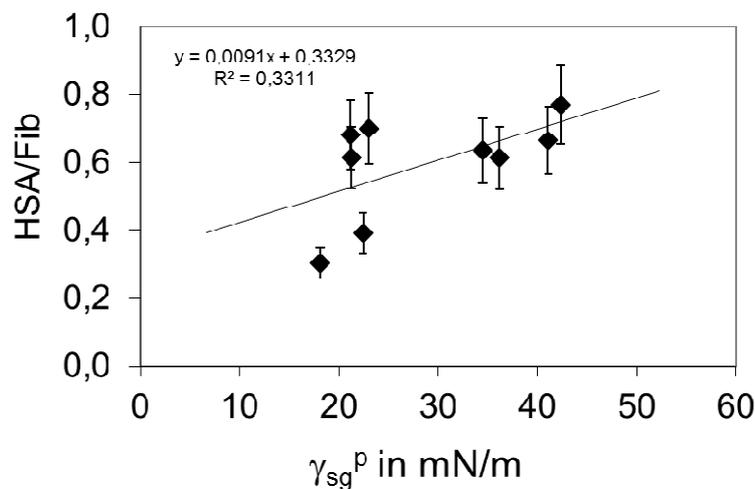
Cassie-Baxter-Modells, so dass hier über eine andere Möglichkeit der Näherung nachgedacht werden kann.

#### 4.4 Hämokompatibilität

Die Hämokompatibilität der a-C:O-Schichten wurde mit einem antikörperbasierten Nachweisverfahren, dem Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay (ELISA) [210], überprüft. Nicht alle Versuchsergebnisse waren auswertbar, was auf den relativ aufwendigen Versuchsablauf aus vielen Wasch- und Inkubationsvorgängen zurückzuführen ist. Bei einigen Proben kam es trotz Waschen zu Verunreinigungen der am Ende auszuwertenden gefärbten Lösung, so dass die Ergebnisse unbrauchbar waren. Die auswertbaren Versuchsergebnisse zeigten, dass mit zunehmendem Sauerstofffluss das HSA/Fib-Verhältnis zunahm (*Abb. 3-47*). Aufgrund der Zunahme dieses Verhältnisses war eine Verbesserung der Hämokompatibilität der a-C:O-Schichten durch die vermehrte Sauerstoffinkorporation zu erwarten [125]. Auch die verbesserte Benetzbarkeit mit Wasser (*Abb. 3-43*) und die damit verbundene Zunahme des polaren Anteils der Oberflächenenergie (*Abb. 3-45*) mit zunehmender Sauerstoffinkorporation deuten eine Verbesserung der Hämokompatibilität an [28],[259],[260]. Das im Vergleich zur Si-Referenz vielversprechendste Ergebnis wurde für die mit  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellten Schichten erzielt, da hier das HSA/Fib-Verhältnis gleich eins bzw. größer eins gemessen wurde. Das HSA/Fib-Verhältnis auf den mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten a-C:O-Schichten nahm mit zunehmendem Sauerstofffluss zu, was auf eine zunehmende Hämokompatibilität hindeutete, wie schon in [144]-[146] beschrieben, blieb aber unter den Werten der mit  $P_{dc,T} = 300$  W hergestellten Schichten, für die das größte HSA/Fib-Verhältnis erzielt wurde. Berücksichtigt man die Ergebnisse der Kontaktwinkelanalyse und den größten polaren Anteil der Oberflächenenergie bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten, sind die mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten Schichten dennoch vielversprechend in ihrer antithrombogenen Wirkung. Auch wenn bei den mit  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellten Schichten nur zwei Probensätze zur Bestimmung des HSA/Fib-Verhältnisses ausgewertet werden konnten, war doch ein deutlicher Unterschied zu den anderen beiden Serien zu erkennen. Das Verhältnis HSA/Fib war hier deutlich kleiner, so dass von einer schlechteren Hämokompatibilität für diese Schichten im Vergleich zu den bei  $P_{dc,T} = 300$  W und 500 W hergestellten auszugehen ist. Die Resultate des Thrombozytenadhäsionstests zeigten, dass zwischen den Schichtoberflächen Unterschiede chemischer und/oder topographischer Natur bestehen müssen, da die Reaktion der Thrombozyten sehr unterschiedlich ausfiel (*Abb. 3-48*). Die auf den a-C:O-Schichten anhaftenden Thrombozyten zeigten generell ein wünschenswerteres Verhalten als die auf den Si-Kontrollen (polierter (100)-Si-Wafer) anhaftenden, da sie weniger zahlreich waren und weniger Anzeichen von Denaturierung zeigten. Eine leichte Tendenz zu einer größeren Thrombozytenzahl mit zunehmendem Sauerstofffluss war für die mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten a-C:O-Schichten zu erkennen. Die Gestalt der auf den mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten Schichten anhaftenden Thrombozyten und die der auf den mit  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellten Schichten anhaftenden Thrombozyten unterscheidet sich deutlich. Erstere zeigten gerade bei den mit  $\Phi_{O_2} = 8$  vol% abgeschiedenen Schichten schwer zu interpretierende Denaturierungserscheinungen, die als Schlieren auf den Bildern zu erkennen sind (*Abb. 3-48 b*). Aufgrund der schweren Interpretierbarkeit der Thrombozytenmorphologie wurde der Versuch mit diesen Schichten wiederholt und dabei der Spülvorgang vor der Fixierung einmal mehr wiederholt. Das Ergebnis fiel identisch aus. Das verwendete Blut war von derselben Person entnommen, die Schichten stammten aus einer anderen Beschichtungsserie.

Da die Experimente mit Proteinen und Thrombozyten sehr umweltsensibel reagierten (Raumtemperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck), die Ergebnisse bei diesen a-C:O-Schichten aber immer die gleiche Besonderheit aufwiesen, könnte die Ursache am Blut selbst liegen. Die Thrombozyten für die Versuche mit den mit  $P_{dc,T} = 700$  W abgeschiedenen Schichten wurden aus dem Blut einer anderen Person gewonnen, hier wurden keine Schlieren unter dem Fluoreszenzmikroskop beobachtet. In *Tab. 3-8* wurden die Absolutzahlen der anhaftenden Thrombozyten/mm<sup>2</sup> gezeigt. Auf dem polierten <100>-Si-Wafer waren die Zellen um bis zu einem 4fachen zahlreicher und im Durchschnitt in einem fortgeschritteneren Aktivierungsstadium (*Abb. 3-49*) als auf den a-C:O-Schichten. Gleichzeitig änderte sich auch das Aktivierungsverhalten der Blutplättchen, so dass eine Zunahme des Sauerstoffanteils insbesondere bei den mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten Schichten nicht unbedingt als förderlich für die Blutverträglichkeit bewertet werden konnte (*Abb. 3-50 a*) und *b*) und *Tab. 3-8*). Für die mit  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellten a-C:O-Schichten nahm die Thrombozytenzahl mit zunehmendem Sauerstofffluss eher ab und auch der Aktivierungszustand dieser anhaftenden Zellen zeigte einen positiven Trend, da sich anteilig weniger Thrombozyten in den Kategorien IV und V befanden, also weniger stark denaturiert waren (*Abb. 3-50 b*).

Je höher der polare Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_{sg}^p$  gemessen wurde, umso günstiger, d. h. größer fiel das Verhältnis HSA/Fib aus (*Abb. 4-30*).



*Abb. 4-30: Zusammenhang zwischen Proteinadsorptionsverhältnis HSA/Fib und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie  $\gamma_{sg}^p$ . Die lineare Anpassung und die zugehörige Gleichung und das Bestimmtheitsmaß sind ebenfalls angezeigt.*

Allerdings konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $\gamma_{sg}^p$  und der Thrombozytenanzahl und -aktivierung festgestellt werden. Ähnliches wurde bereits in der Literatur über mit Phosphor dotierte a-C-Schichten berichtet [261], wo ein positiver Einfluss durch das dotierte Element auf das Zellverhalten festgestellt wurde – d. h. es hafteten wenige und gering aktivierte Thrombozyten an – aber kein eindeutiger Zusammenhang mit dem HSA/Fib-Verhältnis hergestellt werden konnte. Die beiden in der Literatur häufig als simultan notwendig angesehenen Voraussetzungen für eine gute Hämokompatibilität – ein großes HSA/Fib-Verhältnis und wenige und gleichzeitig gering aktivierte Thrombozyten [125] – konnten in den hier durchgeführten Versuchen nicht erreicht werden. Die Vorhersage des Verhaltens einer Ober-

fläche in einer komplexen Umgebung wie Blut stellt eine allgemein bekannte Schwierigkeit dar [415], so dass die Ergebnisse dieser Arbeit als positiv bewertet werden können.

## 5 Zusammenfassung

Amorphe Kohlenstoffschichten werden aufgrund ihrer Biokompatibilität auf ihr Anwendungspotential als Beschichtungsmaterial von Implantaten oder medizinischen Bauteilen hin untersucht. Während für technische Anwendungen die Kombination von mechanischen und physikalischen Volumen- und Oberflächeneigenschaften im Vordergrund steht, spielen bei biologischen Anwendungen neben der Topographie auch die chemischen und biologischen Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise das Benetzungsverhalten und die Biokompatibilität, eine ausschlaggebende Rolle. Da die Oberfläche den Kontakt mit dem biologischen Medium hat, ist sie maßgeblich für die Biokompatibilität des Implantats oder des medizinischen Bauteils verantwortlich.

Die Modifikationen und Untersuchungen an den für diese Arbeit hergestellten amorphen Kohlenstoffschichten zielten vor allem auf die potentielle blutkontaktierende Anwendung ab. Ziel war die Schaffung antithrombogen wirkender Oberflächen, die also im besten Fall den Prozess der Blutgerinnung verhindern. **Topographie, (Oberflächen-)Chemie und das Benetzungsverhalten** der hergestellten Schichten standen deshalb im Fokus der Untersuchungen. Die als aussagekräftig für die Hämokompatibilität angesehenen Reaktionen der Blutplasmaeigenschaften humanes Serumalbumin und Fibrinogen sowie von Blutplättchen wurden auf der Oberfläche ausgewählter Schichten untersucht.

Ein bisher wenig untersuchtes Beschichtungsmaterial, der wasserstofffreie, sauerstoffhaltige amorphe Kohlenstoff (a-C:O) wurde für die Untersuchungen in dieser Arbeit mittels Hochleistungsmagnetronkathodenzerstäubung abgeschieden. Durch systematische Variation des Sauerstoffflusses im Trägergas Argon und der H. f. Substratvorspannung während der Schichtherstellung wurden verschiedene a-C:O-Schichten abgeschieden. Der Reaktivgasanteil am Gesamtgasfluss von 52,8 sccm betrug dabei 2 vol% bis 8 vol%, die d. c. Targetleistung 300 W, 500 W und 700 W, die angelegte negative H. f. Substratvorspannung wurde von -50 V bis -125 V variiert. Die mit Hilfe der Kontaktprofilometrie ermittelte **Aufwachsrate** nahm mit zunehmender d. c. Targetleistung von 6,6 nm/min ( $P_{dc,T} = 300$  W) auf 31,1 nm/min ( $P_{dc,T} = 700$  W) zu. Gleichzeitig verringerten ein steigender Sauerstofffluss oder eine sinkende negative  $U_{Hf,S}$  die Aufwachsrate. Die anhand der Krümmung eines Biegebalkens ebenfalls durch Kontaktprofilometrie bestimmte **Eigenspannung** stellte sich für sämtliche abgeschiedenen a-C-Schichten als kompressiv heraus und lag  $< 1$  GPa für ohne  $U_{Hf,S}$  abgeschiedene Schichten und  $< 3,7$  GPa für mit  $U_{Hf,S}$  abgeschiedene. Die **Härte** der ohne  $U_{Hf,S}$  abgeschiedenen Schichten wurde mit Nanoindentierung ermittelt und nahm mit zunehmendem Sauerstofffluss von 11,6 GPa auf 7,5 GPa ab. Der Maximalwert der Härte von 16 GPa wurde bei einer  $U_{Hf,S}$  von -100 V und einer d. c. Targetleistung von 300 W erreicht. Analog zur Härte wurde der **reduzierte Elastizitätsmodul** ebenfalls mit Hilfe von Nanoindentierung ermittelt und nahm von 149 GPa auf 85 GPa bei den ohne  $U_{Hf,S}$  abgeschiedenen Schichten mit steigendem Sauerstofffluss ab. Der größte reduzierte Elastizitätsmodul in der vorliegenden Arbeit von 205 GPa wurde wie der Maximalwert der Härte bei der mit  $U_{Hf,S}$  von -100 V und einer d. c. Targetleistung von 300 W abgeschiedenen Schicht festgestellt. Die **kritische Last des Versagens** auf polierten  $\langle 100 \rangle$ -Si-Substraten wurde mit Hilfe eines Ritztests bestimmt und lag zwischen 17 N und  $> 30$  N, wobei der Sauerstofffluss bei den mit  $P_{dc,T} = 500$  W abgeschiedenen Schichten zu einer Steigerung der kritischen Last des Versagens führte. Bei den mit  $P_{dc,T} = 700$  W abgeschiedenen Schichten wurde eine Abnahme der kritischen Last des Versagens mit zunehmendem Sauerstofffluss beobachtet. Die mit Hilfe der Röntgenre-

flektometrie bestimmte **Dichte** nahm von  $1,92 \text{ g/cm}^3$  auf  $1,75 \text{ g/cm}^3$  mit zunehmendem Sauerstofffluss ab ( $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$ ). Der **Sauerstoffgehalt im Schichtinnern** nahm gemäß der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie von  $3,7 \text{ at}\%$  auf  $7,5 \text{ at}\%$  mit steigendem Sauerstofffluss für die ohne  $U_{\text{Hf,S}}$  mit  $P_{\text{dc,T}} = 500 \text{ W}$  abgeschiedenen Schichten zu. Die Untersuchung mit Elektronenstrahlmikroanalyse ergab Werte von  $11 \text{ at}\%$  bis  $17 \text{ at}\%$  Sauerstoffgehalt mit steigendem Sauerstofffluss. Die mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie ermittelten Werte des Sauerstoffgehalts im Schichtinnern lagen bei etwa  $12 \text{ at}\%$ . Für den **Sauerstoffgehalt an der Schichtoberfläche** wurden mit zunehmendem Sauerstofffluss Werte von  $16,2 \text{ at}\%$  bis  $26 \text{ at}\%$  mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ergab Werte von  $29,2 \text{ at}\%$  bis  $34,5 \text{ at}\%$ , wobei der Wert  $50,4 \text{ at}\%$  für die mit  $\Phi_{\text{O}_2} = 4 \text{ vol}\%$  abgeschiedene Schicht auf eine schlechte Lagerung und/oder Verunreinigung der Schicht zurückgeführt wurde, da auch Wiederholungsmessungen diesen Wert ergaben. Die Untersuchung mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie zeigte eine **CO<sub>2</sub>-Absorptionsbande**. Es war eine Zunahme der Absorption im Bereich der CO<sub>2</sub>-Bande mit zunehmendem Sauerstofffluss zu beobachten, was auf einen Zusammenhang zwischen CO<sub>2</sub>-Molekülen an/in der Schicht und der Variation des Sauerstoffflusses hindeutete. Die nachgewiesene CO<sub>2</sub>-Molekülschwingung stammt von den a-C:O-Schichten, da durch Kalibrierung unmittelbar vor den Messungen die Molekülschwingungen der umgebenden Luft und der natürlichen Oxidschicht auf der Rückseite der Si-Wafer abgezogen wurden. Für die mit  $500 \text{ W}$  hergestellten a-C:O-Schichten wurden die höchsten CO<sub>2</sub>-Absorptionsbanden gemessen. Die die Absorptionsbande verursachende Molekülschwingung stammt vermutlich von der Schichtoberfläche, da die nachgewiesene asymmetrische Streckschwingung des linearen CO<sub>2</sub>-Moleküls bei  $2335 \text{ cm}^{-1}$  die Fixierung an einem Sauerstoffatom am Molekülende erlaubt. Deshalb wird entgegen der Interpretation aus der Literatur [216] das CO<sub>2</sub> auf der Schichtoberfläche und nicht innerhalb der Schicht vermutet, da auch die Ergebnisse der XPS- und AES-Analyse von Schichtinnerem und Schichtoberfläche auf einen höheren Sauerstoffanteil an der Schichtoberfläche hindeuten. Die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen C=O, C=C=O und C-O wurden ebenfalls mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie nachgewiesen. Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Analyse lässt für a-C- und a-C:H-Schichten einen ersten Rückschluss auf den Anteil der sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome zu und wurde in der vorliegenden Arbeit analog zu diesen Schichttypen für a-C:O ausgewertet. Bisher ist in der Literatur für die Untersuchung von a-C:O-Schichten keine geeignete Referenzmethode dokumentiert (z. B. Electron Energy Loss Spectroscopy). Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse sollten deshalb in weiterführenden Untersuchungen bestätigt werden. Mit Hilfe der vergleichenden Auswertung der Raman- und der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ergab sich, dass mit steigendem Sauerstofffluss ohne  $U_{\text{Hf,S}}$  eine vermehrte **sp<sup>2</sup>-Hybridisierung** und eine geringere **sp<sup>3</sup>-Hybridisierung** der C-Atome auftrat. Die Unordnung im amorphen Kohlenstoffnetzwerk nahm bei gleichzeitig vermehrter Kettenbildung zu, was die Analyse der Raman-Spektroskopie ergab. Die **Rauheitsparameter R<sub>a</sub>, R<sub>z</sub> und R<sub>t</sub>** wurden mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie und der Kontaktprofilometrie ermittelt. Für die ohne  $U_{\text{Hf,S}}$  abgeschiedenen Schichten lagen die Werte von R<sub>a</sub> unter  $10 \text{ nm}$  (AFM und Kontaktprofilometrie), die von R<sub>z</sub> unter  $80 \text{ nm}$  (AFM) bzw. unter  $160 \text{ nm}$  (Kontaktprofilometrie) und die von R<sub>t</sub> unter  $100 \text{ nm}$  (AFM) bzw. unter  $500 \text{ nm}$  (Kontaktprofilometrie), wobei die jeweils niedrigsten Werte für die mit  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$  abgeschiedenen Schichten ermittelt wurden. Für die mit  $P_{\text{dc,T}} = 300 \text{ W}$  und  $U_{\text{Hf,S}}$  abgeschiedenen Schichten lagen der Rauheitswert R<sub>a</sub> unter  $5 \text{ nm}$ , R<sub>z</sub> unter  $50 \text{ nm}$  und R<sub>t</sub> ebenfalls unter  $50 \text{ nm}$  (alle Werte mit AFM ermittelt). Ausnahme bildete die mit  $U_{\text{Hf,S}} = -$

125 V abgeschiedene Schicht: hier ergaben sich deutlich höhere Rauheitswerte mit  $R_a = 20$  nm,  $R_z = 155$  nm und  $R_t = 170$  nm. Die **Oberflächenenergie** der Schichten lag zwischen 42 mN/m und 50 mN/m, wobei der größte polare Anteil der Oberflächenenergie mit  $> 35$  mN/m bei zunehmendem Sauerstofffluss für die mit  $P_{dc,T} = 500$  W abgeschiedenen Schichten festgestellt wurde.

Die a-C:O-Schichten und einige Referenzschichten (a-C:H, a-C:N, a-C und a-C mit H. f. Substratvorspannung) wurden nachträglich **mittels Photolithographie strukturiert**. Acht verschiedene Strukturtypen wurden realisiert, davon vier säulenartige (P-I bis P-IV) und vier quadratische Vertiefungsstrukturen (W-I bis W-IV). Das abschließende Entfernen des Photo-lacks wurde durch reaktives Ionenätzen in einem Sauerstoffplasma vollzogen, so dass die ursprünglich abgeschiedene Oberfläche nicht nur topographisch, sondern auch chemisch verändert wurde. Dadurch gelang es mit Hilfe der Vertiefungsstruktur W-II, die Kontaktwinkel von destilliertem Wasser von etwa  $20^\circ$  bis etwa  $100^\circ$  einzustellen. Die reine amorphe Kohlenstoffschicht ( $P_{dc,T} = 500$  W) lieferte einen Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser von etwa  $62^\circ$ , die Modifikation durch reaktives Ionenätzen reduzierte diesen Kontaktwinkel auf  $20^\circ$ , die photolithographische Strukturierung mit der Vertiefungsstruktur W-II erhöhte den Kontaktwinkel auf  $39^\circ$ . Wurde vor dem reaktiven Ionenätzen die Plasmachemie in-situ modifiziert, indem zum Argon jeweils Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff als Reaktivgase hinzugegeben wurden, änderte sich der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser zu entsprechend  $54^\circ$ ,  $34^\circ$  und  $44^\circ$ . Durch die Strukturierung mit W-II wurden die entsprechenden Kontaktwinkel auf  $84^\circ$ ,  $69^\circ$  und  $50^\circ$  vergrößert. Insgesamt ergab W-II die größte Steigerung des Kontaktwinkels im Vergleich zu den übrigen Strukturtypen.

Das in dieser Arbeit entwickelte **vereinigte Benetzungsmodell**, das das Modell nach Cassie und Baxter um einen die Strukturhöhe berücksichtigenden Faktor ergänzt und damit dem Wenzel-Modell annähert, ist ein Modell für vorrückende Kontaktwinkel auf hydrophilen Schichten, die mit Vertiefungsstrukturen mit lateraler Ausdehnung im  $\mu\text{m}$ -Bereich versehen wurden. Es berücksichtigt einerseits den hydrophilen Oberflächencharakter durch das Eindringen der Flüssigkeit in die Strukturen, andererseits auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, die ein vollständiges Eindringen in die Strukturen verhindern kann. Für die verschiedenartigen a-C-Schichten stellte das vereinigte Benetzungsmodell, das in seinen Grenzwerten die Modelle nach Wenzel bzw. Cassie und Baxter einschließt, immer eine genauso gute bzw. bessere Näherung als die beiden genannten Modelle dar. Das vereinigte Benetzungsmodell bietet immer die bestmögliche Näherung an den Messwert, da entweder die Grenzwerte oder Funktionswerte zwischen den Grenzwerten die optimale Näherung ergeben.

Es wurden zwei unterschiedliche biologische Tests an ausgewählten Schichten durchgeführt, um einen ersten Rückschluss auf deren **Hämokompatibilität** zu erhalten: das antikörperbasierte Nachweisverfahren Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay (ELISA) wurde zur Untersuchung des unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens der Blutplasmaproteine humanes Serumalbumin (HSA) und Fibrinogen (Fib) herangezogen; mit einem Thrombozytenadsorptionstest wurde das Adsorptions- und Denaturierungsverhalten von Thrombozyten untersucht. Je höher der polare Anteil der Oberflächenenergie, desto größer fiel das Verhältnis HSA/Fib aus, was auf eine verbesserte Hämokompatibilität hinwies. Das niedrigste und damit schlechteste Verhältnis HSA/Fib wurde für die bei  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellten Schichten festgestellt. Im Vergleich zum polierten Si-Wafer hafteten bis zu 80% weniger Thrombozyten an den a-C:O-Schichten an. Die Unterschiede in den Anhaftungsergebnissen zwischen den einzelnen a-C:O-Schichten fielen sehr gering aus. Eine leichte Tendenz zu einer größeren

Thrombozytenzahl bei gleichzeitig geringerer Aktivierung mit zunehmendem Sauerstofffluss war für die mit  $P_{dc,T} = 500$  W hergestellten a-C:O-Schichten zu erkennen. Für die mit  $P_{dc,T} = 700$  W hergestellten a-C:O-Schichten nahm die Thrombozytenzahl mit zunehmendem Sauerstofffluss ab, gleichzeitig nahm der Aktivierungsgrad der anhaftenden Zellen zu. Die Erhöhung des Aktivierungsgrades ist hinsichtlich einer antithrombogenen Wirkung nicht erwünscht, da aktivierte Thrombozyten die intrinsische Gerinnungskaskade durch Aktivierung weiterer Gerinnungsfaktoren auslösen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Thrombozytenanzahl und -aktivierung und dem HSA/Fib-Verhältnis konnte in dieser Arbeit nicht hergestellt werden. Das HSA/Fib-Verhältnis korrelierte jedoch mit der Polarität der Oberflächenenergie und nahm gleichzeitig mit dieser zu. Eine Verbesserung der Hämokompatibilität einer Oberfläche ist durch Sauerstoffinkorporation in amorphen Kohlenstoffschichten möglich.

## 6 Literatur

- [1] K. Munk (Hrsg.): Biochemie – Zellbiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (2008).
- [2] E. Wintermantel, S. Ha: Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren. Springer-Verlag, Berlin, (2002).
- [3] K. Wilson: Principles and techniques of practical biochemistry. Cambridge University Press, Cambridge, (2000).
- [4] Physikalisch-Technische Bundesanstalt: Die gesetzlichen Einheiten in Deutschland, Braunschweig, (2012).
- [5] K. Zilles, B. Tillmann: Anatomie, Springer-Verlag, Berlin, (2010).
- [6] P. Knöbl, DFP Allgemeinmedizin: Blutgerinnung, Ärztemagazin, 41 (2006).
- [7] D. Nelson, M. Cox: Lehninger Biochemie, Springer-Verlag, Berlin, (2011).
- [8] T. Peters: All About Albumin: Biochemistry, Genetics, and Medical Applications. Academic Press, San Diego, (1996).
- [9] H. Becker (Leitung): Fremdwörterbuch. Verlag Enzyklopädie, Leipzig, (1957).
- [10] C. E. Mortimer, U. Müller: Das Basiswissen der Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart, (2001).
- [11] R. Lüllmann-Rauch: Taschenbuch der Histologie. Thieme-Verlag, Stuttgart, (2012).
- [12] G. Löffler: Basiswissen Biochemie – mit Pathobiochemie. Springer Medizin Verlag, Heidelberg, (2008).
- [13] A. V. Hoffbrand, J. E. Pettit, P. A. H. Moss, D. Hoelzer: Grundkurs Hämatologie. Blackwell Verlag GmbH, Berlin, (2003).
- [14] H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit: Aminosäuren, Peptide, Proteine. Verlag Chemie, Weinheim, (1982).
- [15] J. Berndt, H. Acid, E. Kovacevic, C. Cachoncinlle, T. Strunskus, L. Boufendi: Deposition and tuning of nanostructured hydrocarbon deposits: From superhydrophobic to superhydrophilic and back. Journal of Applied Physics 113 (2013) 063302-1 - 063302-7.
- [16] S. Wang, L. Jiang: Definition of Superhydrophobic States. Advanced Materials 19 (2007) 3423-3424.

- [17] L. Gao, T. J. McCarthy: A Perfectly Hydrophobic Surface ( $\theta_A/\theta_R = 180^\circ/180^\circ$ ). *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 9052-9053.
- [18] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir* 16 (2000) 5754-5760.
- [19] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii: Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* 12 (1996) 2125-2127.
- [20] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii: Super water-repellent surfaces resulting from fractal surfaces. *Journal of Physical Chemistry* 100 (1998) 19512-19517.
- [21] J. Drelich, E. Chibowski: Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control. *Langmuir* 26 (2010) 18621-18623.
- [22] Y. Chun, D. S. Levi, K. P. Mohanchandra, G. P. Carman: Superhydrophilic surface treatment for thin film NiTi vascular applications. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications* 29 (2009) 2436-2441.
- [23] J. Drelich, E. Chibowski, D. Desheng Meng, K. Terpilowski: Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter* 7 (2011) 9804-9828.
- [24] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe: Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* 388 (1997) 431-432.
- [25] S. Wan, L. Wang, Q. Xue: Super-hydrophilic properties of TiO<sub>2</sub>-DLC nanocomposite films fabricated by the simple electrochemical process. *Applied Surface Science* 257 (2011) 10000-10004.
- [26] A. Millionis, R. Giannuzzi, I. S. Bayer, E. L. Papadopoulou, R. Ruffilli, M. Manca, A. Athanassiou: Self-Cleaning Organic/Inorganic Photo-Sensors. *American Chemical Society - Applied Materials and Interfaces* 5 (2013) 7139-7145.
- [27] G. Kalácska, L. Fazekas, R. Keresztes, A. Tóth, J. Szépvölgyi: Cold flame-sprayed and oil-impregnated porous metallic coatings. *Applied Surface Science* 257 (2011) Pages 9532-9538.
- [28] L. Bacakova, E. Filova, M. Parizek, T. Ruml, V. Svorcik: Modulation of cell adhesion, proliferation and differentiation on materials designed for body implants. *Biotechnology Advances* 29 (2011) 739-767.
- [29] H. König, G. Helwig: Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen- oder Ionenbeschuß gebildete Schichten. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 129 (1951) 491-503.

- 
- [30] S. Aisenberg, R. Chabot: Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon. *Journal of Applied Physics* 42 (1971) 2953-2958.
- [31] Y. Lifshitz: Diamond-like carbon – present status. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1659-1676.
- [32] G. Helbig: Bekanntmachung des BMBF von Richtlinien zur Förderung von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zum Thema "Bioaktive Implantate" innerhalb des Rahmenprogramms Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING. (07.09.2007).
- [33] Pressemitteilung der VDE zu: Studie MedTech 2020, (07.09.2009).
- [34] J. M. Zazula: On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam. LHC Project Note 78, (1997).
- [35] E. Riedel: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, (2004).
- [36] U. Müller: *Anorganische Strukturchemie*. Vieweg-Teubner-Verlag, Wiesbaden, (2004).
- [37] N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann-Verlag, Oxford, (1995).
- [38] A. Krüger: *Neue Kohlenstoffmaterialien*. Teubner-Verlag, Wiesbaden, (2007).
- [39] A. K. Geim, P. Kim: Carbon Wonderland. *Scientific American* 298 (2008) 68-75.
- [40] E. Kauppinen: Carbon NanoBud, combines the properties of carbon nanotubes and fullerenes. In: Nanofair 2006, 5th International Nanotechnology Symposium New Ideas for Industry (2006).
- [41] W. Klose, K. Köchling, C. Vogler, M. Voll, R. Wolf: Terminologie zur Beschreibung von Kohlenstoff. Fachausschussbericht Nr. 33 der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Kassel University Press GmbH, Kassel, (2009).
- [42] P. W. Anderson: The absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review* 109 (1958) 1492-1505.
- [43] VDI-Richtlinie 2840: Kohlenstoffsichten – Grundlagen, Schichttypen, Eigenschaften, (2005).
- [44] Y. Lifshitz: Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties. *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 388-400.
- [45] J. Robertson: Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R: Reports* 37 (2002) 129-281.

- [46] C. Casiraghi, F. Piazza, A. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson: Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 1098-1102.
- [47] W. Jacob, W. Moller: On the structure of thin hydrocarbon films. *Applied Physics Letters* 63 (1993) 1771-1773.
- [48] A. Erdemir, C. Donnet: Topical Review - Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 311-327.
- [49] S. R. J. Pearce, P. W. May, R. K. Wild, K. R. Hallam, P. J. Heard: Deposition and properties of amorphous carbon phosphide films. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1041-1046.
- [50] S. C. Kwok, J. Wang, P. K. Chu: Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 78-85.
- [51] T. Saito, T. Hasebe, S. Yohena, Y. Matsuoka, A. Kamijo, K. Takahashi, T. Suzuki: Antithrombogenicity of fluorinated diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 1116-1119.
- [52] H. Jung, H. Park, S. Jung, H. Koo Baik: Bonding characteristics of Si and Ge incorporated amorphous carbon (a-C) films grown by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 77-81.
- [53] D. Tither, A. Matthews, A. Fitzgerald, B. Storey, A. Henderson, P. Moir, T. Dines, D. Bower, E. Lewis, G. Doughty, W. Foster: Characterisation of carbon films containing boron and nitrogen. *Carbon* 27 (1989) 899-907.
- [54] B. Kleinsorge, A. Ilie, M. Chhowalla, W. Fukarek, W. I. Milne, J. Robertson: Electrical and optical properties of boronated tetrahedrally bonded amorphous carbon (ta-C:B). *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 472-476.
- [55] M. Rusop, X. Tian, T. Kinugawa, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno: Preparation and characterization of boron-incorporated amorphous carbon films from a natural source of camphoric carbon as a precursor material. *Applied Surface Science* 252 (2005) 1693-1703.
- [56] P. Zhang, B. Tay, Y. Zhang, S. Lau, K. Yung: The reversible wettability of Ti containing amorphous carbon films by UV irradiation. *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 184-188.
- [57] D. Wang, Y. Chang, C. Chang, Y. Huang: Deposition of diamond-like carbon films containing metal elements on biomedical Ti alloys. *Surface and Coatings Technology*

- 200 (2005) 2175-2180.
- [58] G. Y. Chen, J. S. Chen, Z. Sun, Y. J. Li, S. P. Lau, B. K. Tay, J. W. Chai: Field emission properties and surface structure of nickel containing amorphous carbon. *Applied Surface Science* 180 (2001) 185-190.
- [59] S. Wan, Y. Yu, J. Zhang, L. Wang: Morphology and microstructure of patterned nickel incorporated amorphous carbon films by simple pyrolysis. *Applied Surface Science* 256 (2010) 4873-4878.
- [60] J. S. Chen, S. P. Lau, G. Y. Chen, Z. Sun, Y. J. Li, B. K. Tay, J. W. Chai: Deposition of iron containing amorphous carbon films by filtered cathodic vacuum arc technique. *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 2018-2023.
- [61] J. S. Chen, S. P. Lau, Z. Sun, G. Y. Chen, Y. J. Li, B. K. Tay, J. W. Chai: Metal-containing amorphous carbon films for hydrophobic application. *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 110-115.
- [62] M. Andara, A. Agarwal, D. Scholvin, R. A. Gerhardt, A. Doraiswamy, C. Jin, R. J. Narayan, C. Shih, S. Lin, Y. Su: Hemocompatibility of diamondlike carbon-metal composite thin films. *Diamond and Related Materials* 15 (2006) 1941-1948.
- [63] H. Schulz, M. Leonhardt, H. Scheibe, B. Schultrich: Ultra hydrophobic wetting behaviour of amorphous carbon films. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 1123-1126.
- [64] M. Grischke, K. Bewilogua, K. Trojan, H. Dimigen: Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings. *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 739-745.
- [65] T. Yokota, T. Terai, T. Kobayashi, M. Iwaki: Cell adhesion to nitrogen-doped DLCs fabricated by plasma-based ion implantation and deposition method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics, Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 242 (2006) 48-50.
- [66] S. Ulrich, H. Holleck, H. Leiste, L. Niederberger, E. Nold, K. Sell, M. Stüber, J. Ye, C. Ziebert, P. Pesch, S. Sattel: Nano-scale, multi-functional coatings in the material system B-C-N-H. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 7-13.
- [67] D. Shtansky, N. Gloushankova, I. Bashkova, M. Petrzhek, A. Sheveiko, F. Kiryukhantsev-Korneev, I. Reshetov, A. Grigoryan, E. Levashov: Multifunctional biocompatible nanostructured coatings for load-bearing implants. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 4111-4118.
- [68] M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, D. Schild: Microstructure and properties of low friction TiC-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering.

- Surface and Coatings Technology 150 (2002) 218-226.
- [69] M. Ban, T. Hasegawa: Internal stress reduction by incorporation of silicon in diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology* 162 (2003) 1-5.
- [70] T. Cui, R. Lv, Z.-H. Huang, H. Zhu, J. Zhang, Z. Li, Y. Jia, F. Kang, K. Wang, D. Wu: Synthesis of nitrogen-doped carbon thin films and their applications in solar cells. *Carbon* 49 (2011) 5022-5028.
- [71] D. F. Franceschini, C. A. Achete, J. Freire: Internal stress reduction by nitrogen incorporation in hard amorphous carbon thin films. *Applied Physics Letters* 60 (1992) 3229-3231.
- [72] M. Stüber, S. Ulrich, H. Leiste, A. Kratzsch, H. Holleck: Graded layer design for stress-reduced and strongly adherent superhard amorphous carbon films. *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 591-598.
- [73] C. Bauer, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, H. Holleck: Mechanical properties and performance of magnetron-sputtered graded diamond-like carbon films with and without metal additions. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1139-1142.
- [74] J. Robertson: Improving the properties of diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 79-84.
- [75] M. I. Jones, I. R. McColl, D. M. Grant, K. G. Parker, T. L. Parker: Haemocompatibility of DLC and TiC-TiN interlayers on titanium. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 457-462.
- [76] D. McKenzie, A. Merchant, D. McCulloch, H. Malloch, N. Marks, M. Bilek: Ab initio studies of amorphous carbon films. *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 212-216.
- [77] V. Kulikovskiy, V. Vorlíček, P. Boháč, J. Zemek, A. Kurdyumov, L. Jastrabík: Preparation and properties of CO<sub>x</sub> films. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78 (2004) 393-396.
- [78] V. Kulikovskiy, P. Boháč, V. Vorlíček, A. Deineka, D. Chvostová, A. Kurdyumov, L. Jastrabík: Oxidation of graphite-like carbon films with different microhardness and density. *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003) 290-295.
- [79] J. Robertson: Amorphous carbon. *Advances in Physics* 35 (1986) 317-374.
- [80] K. L. Choy: Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* 48 (2003) 57-170.
- [81] C. A. Davis: A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion

- bombardment. *Thin Solid Films* 226 (1993) 30-34.
- [82] M. Ban, T. Hasegawa, S. Fujii, J. Fujioka: Stress and structural properties of diamond-like carbon films deposited by electron beam excited plasma CVD. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 47-56.
- [83] L. Niederberger: Entwicklung einer Plasmaquelle zur Hochratenabscheidung modifizierter Kohlenstoffschichten in einem Hybridverfahren. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (2006).
- [84] A. Onoprienko, L. Shaginyan: Role of microstructure in forming thin carbon film properties. *Diamond and Related Materials* 3 (1994) 1132-1136.
- [85] V. Snitka, A. Ulcinas, M. Rackaitis, D. Zukauskas, M. Fukui: Microtribological properties of diamond-like and hydrogenated carbon coatings grown by different methods. *Diamond and Related Materials* 6 (1997) 1-5.
- [86] C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga, K. M. Knowles: Growth Mechanism and Cross-Sectional Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon Thin Films. *Physical Review Letters* 80 (1998) 3280-3283.
- [87] E. Riedo, F. Comin, J. Chevrier, F. Schmithusen, S. Decossas, M. Sancrotti: Structural properties and surface morphology of laser-deposited amorphous carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 124-128.
- [88] V. Kopustinskas, S. Meskinis, V. Grigaliunas, S. Tamulevicius, M. Puceta, G. Niaura, R. Tomasiunas: Ion beam synthesis of a-CN<sub>x</sub>:H films. *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002) 180-183.
- [89] O. Knotek, F. Löffler, J. Brand, W. Burgmer: Amorphous carbon physically vapour deposited coatings. *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 370-373.
- [90] D. R. McKenzie, D. Muller, B. A. Pailthorpe: Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon. *Physical Review Letters* 67 (1991) 773-776.
- [91] P. C. Ha, D. McKenzie, M. Bilek, S. Kwok, P. Chu, B. Tay: Raman spectroscopy study of DLC films prepared by RF plasma and filtered cathodic arc. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6734-6736.
- [92] H. Oechsner, B. Tomcik: Investigation of hard a-C:H layers generated by a novel r.f. plasma beam source. *Surface and Coatings Technology* 47 (1991) 162-172.
- [93] A. Singh, P. Lavigne: Deposition of diamond-like carbon films by low energy ion beam and d. c. magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 47 (1991) 188-200.
- [94] L. Niederberger, H. Holleck, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, H. Baumann: Alloyed and hydrogenated diamond-like carbon thin films deposited by a new high performance

- microwave low pressure plasma source. *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003) 708-712.
- [95] G. Kienel, K. Röhl: *Vakuumbeschichtung 2 - Verfahren und Anlagen*. VDI-Verlag, Düsseldorf, (1995).
- [96] J. Vetter, M. Stüber, S. Ulrich: Growth effects in carbon coatings deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) 169-178.
- [97] B. Bhushan: Chemical, mechanical and tribological characterization of ultra-thin and hard amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1985-2015.
- [98] R. Goldston, P. Rutherford: *Introduction to Plasma Physics*. Taylor & Francis Verlag, London, (1995).
- [99] M. S. Wong, W. D. Sproul, S. L. Rohde: Modeling magnetic fields of magnetron sputtering systems. *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 121-126.
- [100] R. Elsing: The practical use and application of Monte-Carlo studies in physical vapour deposition technology. *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 132-138.
- [101] B. Chapman: *Glow Discharge Processes. Sputtering and Plasma Etching*. Wiley-Verlag, New York, (1980).
- [102] K. W. Mertz, H. A. Jehn: *Praxishandbuch moderne Beschichtungen. Advanced Surface Coatings*. Fachbuchverlag, Leipzig, (2001).
- [103] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, R. Brenn: Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating. *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 1416-1422.
- [104] J. Robertson: The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H. *Diamond and Related Materials* 3 (1994) 361-368.
- [105] S. Ulrich, H. Ehrhardt, J. Schwan, R. Samlenski, R. Brenn: Subplantation effect in magnetron sputtered superhard boron carbide thin films. *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 835-838.
- [106] S. Ulrich, C. Bauer, H. Holleck, H. Leiste, M. Stüber, J. Ye, J. Schwan: Influence of the energy of sputtered carbon atoms on the constitution of diamond-like carbon thin films. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1010-1014.
- [107] Y. Lifshitz: Pitfalls in amorphous carbon studies. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 130-140.

- [108] R. Kaltofen, T. Sebald, G. Weise: Ion bombardment diagnostics in a nitrogen RF magnetron sputtering discharge. *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 131-139.
- [109] S. Neuville, A. Matthews: A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6619-6653.
- [110] J. Robertson: Amorphous carbon. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 1 (1996) 557-561.
- [111] A. Grill: Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 428-434.
- [112] C. Casiraghi, J. Robertson, A.C. Ferrari: Diamond-like carbon for data and beer storage. *Materials Today* 10 (2007) 44-53.
- [113] Studie der BBC Research: Cardiovascular Devices: Technologies and Global Markets. (2009)
- [114] G. Schwedt: Taschenatlas der Umweltchemie. Thieme-Verlag, Stuttgart, (1996).
- [115] P. Zhang, B. K. Tay, G. Q. Yu, S. P. Lau, Y. Q. Fu: Surface energy of metal containing amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 459-464.
- [116] P. R. Goglia, J. Berkowitz, J. Hoehn, A. Xidis, L. Stover: Diamond-like carbon applications in high density hard disc recording heads. *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 271-277.
- [117] C. P. Treutler: Industrial use of plasma-deposited coatings for components of automotive fuel injection systems. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 1969-1975.
- [118] H. Zhou, L. Xu, A. Ogino, M. Nagatsu: Investigation into the antibacterial property of carbon films. *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 1416-1419.
- [119] J. C. Bokros: Carbon in medical devices. *Ceramics International* 9 (1983) 3-7.
- [120] J. A. McLaughlin, P. D. Maguire: Advances on the use of carbon based materials at the biological and surface interface for applications in medical implants. *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 873-877.
- [121] J. C. Bokros, V. L. Gott, L. D. Lagrange, A. M. Fadali, M. D. Ramos, K. D. Vos: Heparin sorptivity and blood compatibility of carbon surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research* 4 (1970) 145-187.
- [122] A. L. Thomson, F. C. Law, N. Rushton, J. Franks: Biocompatibility of diamond-like carbon coatings. *Biomaterials* 12 (1991) 37-40.

- [123] A. C. Evans, J. Franks, P. J. Revell: Diamond-like carbon applied to bioengineering materials. *Surface and Coatings Technology* 47 (1991) 662-667.
- [124] S. Michieli, D. Leake, S. Freeman, J. Bokros, A. Haubold, A. Pizzoferrato: Vapor-deposited carbon-coated tooth root implants: Preliminary evaluation of a stylized tooth implant system in dogs. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 42 (1979) 58-66.
- [125] R. Hauert: A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 583-589.
- [126] A. Grill: Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials – an overview. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 166-170.
- [127] J. McLaughlin, B. Meenan, P. Maguire, N. Jamieson: Properties of diamond like carbon thin film coatings on stainless steel medical guidewires. *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 486-491.
- [128] P. Dearnley: A brief review of test methodologies for surface-engineered biomedical implant alloys. *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 483-490.
- [129] P. K. Chu: Plasma surface treatment of artificial orthopedic and cardiovascular biomaterials. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 5601-5606.
- [130] J. Sui, W. Cai: Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys. *Diamond and Related Materials* 15 (2006) 1720-1726.
- [131] R. Kornu, R. Lane Smith, W. J. Maloney, M. A. Kelly: Osteoblast adhesion to orthopaedic implant alloys: Effects of cell adhesion molecules and diamond-like carbon coating. *Journal of Orthopaedic Research* 14 (1996) 871-877.
- [132] S. Affatato, M. Frigo, A. Toni: An in vitro investigation of diamond-like carbon as a femoral head coating. *Journal of Biomedical Materials Research* 53 (2000) 221-226.
- [133] S. E. Rodil, R. Olivares, H. Arzate, S. Muhl: Properties of carbon films and their biocompatibility using in-vitro tests. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 931-937.
- [134] S. Linder, W. Pinkowski, M. Aepfelbacher: Adhesion, cytoskeletal architecture and activation status of primary human macrophages on a diamond-like carbon coated surface. *Biomaterials* 23 (2002) 767-773.
- [135] A. Bendavid, P. Martin, C. Comte, E. Preston, A. Haq, F. M. Ismail, R. Singh: The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials* 16 (2007) 1616-1622.
- [136] P. van Wachem, T. Beugeling, J. Feijen, A. Bantjes, J. Detmers, W. van Aken: Interaction of cultured human endothelial cells with polymeric surfaces of different wettability.

- ties. *Biomaterials* 6 (1985) 403-408.
- [137] F. Jing, N. Huang, L. Wang, R. Fu, Y. Mei, Y. Leng, J. Chen, X. Liu, P. K. Chu: Behavior of human umbilical vein endothelial cells on micro-patterned amorphous hydrogenated carbon films produced by plasma immersion ion implantation & deposition and plasma etching. *Diamond and Related Materials* 16 (2007) 550-557.
- [138] G. Dearnaley, J. H. Arps: Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2518-2524.
- [139] A. Schroeder, G. Francz, A. Bruinink, R. Hauert, J. Mayer, E. Wintermantel: Titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti): surface analysis and evaluation of cellular reactions using bone marrow cell cultures in vitro. *Biomaterials* 21 (2000) 449-456.
- [140] A. Bruinink, A. Schroeder, G. Francz, R. Hauert: In vitro studies on the effect of delaminated a-C:H film fragments on bone marrow cell cultures. *Biomaterials* 26 (2005) 3487-3494.
- [141] W. J. Ma, A. J. Ruys, R. S. Mason, P. J. Martin, A. Bendavid, Z. Liu, M. Ionescu, H. Zreiqat: DLC coatings: Effects of physical and chemical properties on biological response. *Biomaterials* 28 (2007) 1620-1628.
- [142] S. Kelly, E. M. Regan, J. B. Uney, A. D. Dick, J. P. McGeehan, E. J. Mayer, F. Claeysens: Patterned growth of neuronal cells on modified diamond-like carbon substrates. *Biomaterials* 29 (2008) 2573-2580.
- [143] T. I. T. Okpalugo, A. A. Ogwu, P. D. Maguire, J. A. D. McLaughlin: Platelet adhesion on silicon modified hydrogenated amorphous carbon films. *Biomaterials* 25 (2004) 239-245.
- [144] P. Yang, N. Huang, Y. X. Leng, J. Y. Chen, R. K. Y. Fu, S. C. H. Kwok, Y. Leng, P. K. Chu: Activation of platelets adhered on amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition (PIII-D). *Biomaterials* 24 (2003) 2821-2829.
- [145] S. Ong, S. Zhang, H. Du, H. Too, K. Aung: Influence of silicon concentration on the haemocompatibility of amorphous carbon. *Biomaterials* 28 (2007) 4033-4038.
- [146] L. Feng, J. D. Andrade: Protein adsorption on low temperature isotropic carbon. III. Isotherms, competitiveness, desorption and exchange of human albumin and fibrinogen. *Biomaterials* 15 (1994) 323-333.
- [147] K. Mitura, P. Niedzielski, G. Bartosz, J. Moll, B. Walkowiak, Z. Pawlowska, P. Louda, M. Kiec-Swierczynska, S. Mitura: Interactions between carbon coatings and tissue. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2117-2123.

- [148] T. Lechleitner, F. Klauser, T. Seppi, J. Lechner, P. Jennings, P. Perco, B. Mayer, D. Steinmüller-Nethl, J. Preiner, P. Hinterdorfer, M. Hermann, E. Bertel, K. Pfaller, W. Pfaller: The surface properties of nanocrystalline diamond and nanoparticulate diamond powder and their suitability as cell growth support surfaces. *Biomaterials* 29 (2008) 4275-4284.
- [149] C. Popov, W. Kulisch, J. Reithmaier, T. Dostalova, M. Jelinek, N. Anspach, C. Hammann: Bioproperties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. *Diamond and Related Materials* 16 (2007) 735-739.
- [150] S. Kwok, G. Wan, J. Ho, P. Chu, M. Bilek, D. McKenzie: Characteristics of phosphorus-doped diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII and D). *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6643-6646.
- [151] Y. Liu, Z. Li, Z. He, D. Chen, S. Pan: Structure and blood compatibility of tetrahedral amorphous hydrogenated carbon formed by a magnetic-field-filter plasma stream. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6851-6856.
- [152] P. Yang, J. Y. Chen, Y. X. Leng, H. Sun, N. Huang, P. K. Chu: Effect of annealing on structure and biomedical properties of amorphous hydrogenated carbon films. *Surface and Coatings Technology* 186 (2004) 125-130.
- [153] Y. Cheng, Y. Zheng: The corrosion behavior and hemocompatibility of TiNi alloys coated with DLC by plasma based ion implantation. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4543-4548.
- [154] K. Yamazaki, P. Litwak, O. Tagusari, T. Mori, K. Kono, M. Kameneva, M. Watach, L. Gordon, M. Miyagishima, J. Tomioka, M. Umezu, E. Outa, J. F. Antaki, R. L. Kormos, H. Koyanagi, B. P. Griffith: An Implantable Centrifugal Blood Pump with a Recirculating Purge System (Cool-Seal System). *Artificial Organs* 22 (1998) 466-474.
- [155] F. Z. Cui, D. J. Li: A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology* 131 (2000) 481-487.
- [156] I. De Scheerder, M. Szilard, H. Yanming, X. B. Ping, E. Verbeken, D. Neerinck, E. Demeyere, W. Coppens, F. Van de Werf: Evaluation of the biocompatibility of two new diamond-like stent coatings (Dylyn) in a porcine coronary stent model. *The Journal of Invasive Cardiology* 12 (2000) 389-394.
- [157] K. Gutensohn, C. Beythien, J. Bau, T. Fenner, P. Grewe, R. Koester, K. Padmanaban, P. Kuehn: In Vitro Analyses of Diamond-like Carbon Coated Stents: Reduction of Metal Ion Release, Platelet Activation, and Thrombogenicity. *Thrombosis Research* 99 (2000) 577-585.
- [158] I. Dion, X. Roques, C. Baquey, E. Baudet, B. Basse Cathalinat, N. More: Hemocompatibility of diamond-like carbon coating. *Bio-Medical Materials and Engineering* 3

- (1993) 51-55.
- [159] H. T. Spijker, R. Graaff, P. W. Boonstra, H. J. Busscher, W. van Oeveren: On the influence of flow conditions and wettability on blood material interactions. *Biomaterials* 24 (2003) 4717-4727.
- [160] N. L. Anderson, M. Polanski, R. Pieper, T. Gatlin, R. S. Tirumalai, T. P. Conrads, T. D. Veenstra, J. N. Adkins, J. G. Pounds, R. Fagan, A. Lobley: The Human Plasma Proteome: A Nonredundant List Developed by Combination of Four Separate Sources. *Molecular and Cellular Proteomics* 3 (2004) 311-326.
- [161] P. Cacciafesta, A. D. L. Humphris, K. D. Jandt, M. J. Miles: Human Plasma Fibrinogen Adsorption on Ultraflat Titanium Oxide Surfaces Studied with Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 16 (2000) 8167-8175.
- [162] J. H. Elam, H. Nygren: Adsorption of coagulation proteins from whole blood on to polymer materials: relation to platelet activation. *Biomaterials* 13 (1992) 3-8.
- [163] S. Logothetidis: Haemocompatibility of carbon based thin films. *Diamond and Related Materials* 16 (2007) 1847-1857.
- [164] M. I. Jones, I. R. McColl, D. M. Grant, K. G. Parker, T. L. Parker: Protein adsorption and platelet attachment and activation, on TiN, TiC, and DLC coatings on titanium for cardiovascular applications. *Journal of Biomedical Materials Research* 52 (2000) 413-421.
- [165] J. Lawrence, L. Hao, H. Chew: On the correlation between Nd:YAG laser-induced wettability characteristics modification and osteoblast cell bioactivity on a titanium alloy. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5581-5589.
- [166] R. Müller, J. Abke, E. Schnell, D. Scharnweber, R. Kujat, C. Englert, D. Taheri, M. Nerlich, P. Angele: Influence of surface pretreatment of titanium- and cobalt-based biomaterials on covalent immobilization of fibrillar collagen. *Biomaterials* 27 (2006) 4059-4068.
- [167] O. Kutsay, O. Loginova, A. Gontar, V. Perevertailo, O. Zanevskyy, A. Katrusha, S. Ivakhnenko, V. Gorokhov, S. Starik, V. Tkach, N. Novikov: Surface properties of amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 1689-1691.
- [168] N. V. Novikov, S. I. Khandozhko, V. M. Perevertailo, L. Y. Ostrovskaya, A. G. Gontar, O. B. Loginova: The wettability of a-C:H films by solution of different physicochemical compositions. *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 1263-1266.
- [169] L. Zhang, P. Lv, Z. Huang, S. Lin, D. Chen, S. Pan, M. Chen: Blood compatibility of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 1922-1926.

- [170] A. G. Walton, B. Koltisko: Protein structure and the kinetics of interactions with surfaces. *Biomaterials: interfacial phenomena and applications*. S. L. Cooper und N. A. Peppas, Hrsg., American Chemical Society, Washington D. C., (1982) 245-264.
- [171] S. B. Kennedy, N. R. Washburn, J. Simon, E. J. Amis: Combinatorial screen of the effect of surface energy on fibronectin-mediated osteoblast adhesion, spreading and proliferation. *Biomaterials* 27 (2006) 3817-3824.
- [172] R. E. Baier: The role of surface energy in thrombogenesis. *Bulletin of the New York Academy of Medicine* 48 (1972) 257-272.
- [173] Y. Zhou, B. Wang, X. Zhang, M. Zhao, E. Li, H. Yan: The modifications of the surface wettability of amorphous carbon films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 335 (2009) 128-132.
- [174] S. Nishimoto, M. Becchaku, Y. Kameshima, Y. Shirosaki, S. Hayakawa, A. Osaka, M. Miyake: TiO<sub>2</sub>-based superhydrophobic–superhydrophilic pattern with an extremely high wettability contrast. *Thin Solid Films* 558 (2014) 221-226.
- [175] C. Lee, H. Cho, D. Kim, W. Hwang: Fabrication of patterned surfaces that exhibit variable wettability ranging from superhydrophobicity to high hydrophilicity by laser irradiation. *Applied Surface Science* 288 (2014) 619-624.
- [176] F. Piazza, G. Morell: Wettability of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon. *Diamond & Related Materials* 18 (2009) 43-50.
- [177] R. E. Baier, R. C. Dutton: Initial events in interactions of blood with a foreign surface. *Journal of Biomedical Materials Research* 3 (1969) 191-206.
- [178] D. Falconnet, G. Csucs, H. M. Grandin, M. Textor: Surface engineering approaches to micropattern surfaces for cell-based assays. *Biomaterials* 27 (2006) 3044-3063.
- [179] A. Curtis, C. Wilkinson: Topographical control of cells. *Biomaterials* 18 (1997) 1573-1583.
- [180] R. G. Flemming, C. J. Murphy, G. A. Abrams, S. L. Goodman, P. F. Nealey: Effects of synthetic micro- and nano-structured surfaces on cell behavior. *Biomaterials* 20 (1999) 573-588.
- [181] D. W. Hamilton, D. M. Brunette: The effect of substratum topography on osteoblast adhesion mediated signal transduction and phosphorylation. *Biomaterials* 28 (2007) 1806-1819.
- [182] J. Tan, W. Saltzman: Biomaterials with hierarchically defined micro- and nano-scale structure. *Biomaterials* 25 (2004) 3593-3601.

- [183] J. Y. Lim, A. D. Dreiss, Z. Zhou, J. C. Hansen, C. A. Siedlecki, R. W. Hengstebeck, J. Cheng, N. Winograd, H. J. Donahue: The regulation of integrin-mediated osteoblast focal adhesion and focal adhesion kinase expression by nanoscale topography. *Bio-materials* 28 (2007) 1787-1797.
- [184] G. Zhao, A. Raines, M. Wieland, Z. Schwartz, B. Boyan: Requirement for both micron and submicron scale structure for synergistic responses of osteoblasts to substrate surface energy and topography. *Biomaterials* 28 (2007) 2821-2829.
- [185] R. N. Wenzel: Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (1936) 988-994.
- [186] A. B. D. Cassie, S. Baxter: Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944) 546-551.
- [187] H. Bethge, J. Heydenreich: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Berlin, (1998).
- [188] G. Hilz: Zum Einfluss innerer Grenzflächen auf Aufbau und Eigenschaften mehrphasiger Hartstoffschichten. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (1992).
- [189] D. Haarer, H. W. Spiess: *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1995).
- [190] E. Breitmaier, G. Jung: *Organische Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (2005).
- [191] N. Wada, P. J. Gaczi, S. A. Solin: "Diamond-like" 3-fold coordinated amorphous carbon. *Journal of Non-Crystalline Solids* 35-36 (1980) 543-548.
- [192] S. R. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway: Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 325 nm. *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 589-591.
- [193] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben: *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, (1995).
- [194] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot: Direct evaluation of the  $sp^3$  content in diamond-like-carbon films by XPS. *Applied Surface Science* 136 (1998) 105-110.
- [195] R. Haerle, E. Riedo, A. Pasquarello, A. Baldereschi:  $sp_2/sp_3$  Hybridization ratio in amorphous carbon from C1s core-level shifts: X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation. *Physical Review B* 65 (2002) 045101-1 - 045110-9.
- [196] D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, O. Hunderi: *Surface Characterization: A User's*

- Sourcebook, Wiley-VCH-Verlag, Heidelberg, (1997).
- [197] S. G. Lipson, H. S. Lipson, D. S. Tannhauser: *Optik*. Springer-Verlag, Berlin, (1997).
- [198] H. Günzler, H. Gremlich: *IR Spectroscopy – An Introduction*. Wiley-VCH-Verlag, Heidelberg, (2002).
- [199] J. Q. Chen, J. A. Freitas, D. L. Meeker: Optical characterization of amorphous hydrogenated carbon films. *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 48-55.
- [200] M. Orchin, R. S. Macomber, A. R. Pinhas, R. M. Wilson: *The vocabulary and concepts of organic chemistry*. John Wiley and Sons Verlag, Hoboken, New Jersey, (2005).
- [201] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. Steudel, R. L. Keiter: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, (2003).
- [202] W. C. Oliver, G. M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1583.
- [203] G. M. Pharr: Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Materials Science and Engineering A* 253 (1998) 151-159.
- [204] A. C. Fisher-Cripps: *Nanoindentation*. Springer-Verlag, New York, (2002).
- [205] KLA-Tencor P-10 Surface Profiler – Operations Manual. San Jose, CA, USA, (2000).
- [206] MarSurf Oberflächenkenngrößen. Mahr GmbH, Göttingen, (2008).
- [207] D. K. Owens, R. C. Wendt: Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 13 (1969) 1741-1747.
- [208] F. Thomsen, C. Bilke-Krause: *Praxis der Kontaktwinkelmessung (2) - Messung mit wohl dosierten Tropfen*. KRÜSS Technical Note TN312de, (2007).
- [209] D. Y. Kwok, A. W. Neumann: Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* 81 (1999) 167-249.
- [210] E. Engvall, P. Perlmann: Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA). Quantitative assay of immunoglobulin G. *Immunochemistry* 8 (1971) 871-874.
- [211] D. Kaelble, J. Moacanin: A surface energy analysis of bioadhesion. *Polymer* 18 (1977) 475-482.
- [212] S. L. Goodman, K. S. Tweden, R. M. Albrecht: Platelet interaction with pyrolytic carbon heart-valve leaflets. *Journal of Biomedical Materials Research* 32 (1996) 249-258.

- [213] R. D. Frank, H. Dresbach, H. Thelen, H. Sieberth: Glutardialdehyde induced fluorescence technique (GIFT): A new method for the imaging of platelet adhesion on biomaterials. *Journal of Biomedical Materials Research* 52 (2000) 374-381.
- [214] Laboroptik – Zählkammern und Deckgläser. Katalog LO, LO Laboroptik GmbH, (2009).
- [215] S. Ulrich: Private Mitteilung, (2009).
- [216] R. A. Haefer: Oberflächen- und Dünnschicht- Technologie I. Beschichtungen von Oberflächen. Springer-Verlag, Berlin, (1987).
- [217] S. Ulrich: Herstellung superharter Materialien mittels Magnetronspütern und Ionenplattieren im ternären System Kohlenstoff – Stickstoff – Bor. Dissertation, Universität Kaiserslautern, (1996).
- [218] D. Ballutaud, F. Jomard, T. Kociniowski, E. Rzepka, H. Girard, S. Saada:  $Sp^3/sp^2$  character of the carbon and hydrogen configuration in micro- and nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 451-456.
- [219] S. F. Durrant, S. G. Castro, J. I. Cisneros, N. C. da Cruz, M. A. Bica de Moraes: Amorphous oxygen-containing hydrogenated carbon films formed by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14 (1996) 118-124.
- [220] G. Adamopoulos, C. Godet, T. Zorba, K. M. Paraskevopoulos, D. Ballutaud: Electron cyclotron resonance deposition, structure, and properties of oxygen incorporated hydrogenated diamondlike amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 5456-5461.
- [221] A. C. Ferrari: Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Films: State of the Art. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 14 (2004) 87-108.
- [222] A. C. Ferrari: Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1053-1061.
- [223] A. C. Ferrari, J. Robertson: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61 (2000) 14095-14107.
- [224] F. Tuinstra, J. L. Koenig: Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970) 1126-1130.
- [225] A. C. Ferrari, J. Robertson: Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions Royal Society London A* 362 (2004) 2477-2512.

- [226] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi: Thin Films Material Technology: Sputtering of Compound Materials. Springer-Verlag, Heidelberg, (2004).
- [227] H. Vogel: Gerthsen Physik. Springer-Verlag, Berlin, (1999).
- [228] N. Dwivedi, S. Kumar, S. Singh, H. K. Malik: Oxygen modified diamond-like carbon as window layer for amorphous silicon solar cells. Solar Energy 86 (2012) 220-230.
- [229] R. Jenkins, R. Snyder: Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Wiley-Verlag, New York, (1996).
- [230] S. Reich, C. Thomsen: Raman spectroscopy of graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society A 362 (2004) 2271-2288.
- [231] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson: Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. Physical Review B 72 (2005) 85401-1 – 85401-14.
- [232] D. A. Shirley: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. Physical Review B 5 (1972) 4709-4714.
- [233] M. P. Seah: Quantification of AES and XPS in Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester UK, (1983).
- [234] J. Als-Nielsen: Elements of Modern X-Ray Physics. Wiley, New York, (2001).
- [235] I. C. Schiele: Entwicklung und Untersuchung von oberflächenmikromechanischen Relais für die Anwendung in der Hochfrequenztechnik. Herbert Utz Verlag, München, (1999).
- [236] T. McKindra, M. J. O'Keefe, R. Cortez: Reactive sputter-deposition of oxygenated amorphous carbon thin films in Ar/O<sub>2</sub>. Diamond and Related Materials 20 (2011) 509-515.
- [237] D. Batory, M. Czerniak-Reczulska, L. Kolodziejczyk, W. Szymanska: Gradient titanium and silver based carbon coatings deposited on AISI316L. Applied Surface Science 275 (2013) 303-310.
- [238] N. Laegreid, G. K. Wehner: Sputtering Yields of Metals for Ar<sup>+</sup> and Ne<sup>+</sup> Ions with Energies from 50 to 600 eV. Journal of Applied Physics 32 (1961) 365-369.
- [239] H. Henke: Elektromagnetische Felder: Theorie und Anwendung. Springer-Verlag, Heidelberg, (2001).
- [240] H. Yu, P. Li, J. Robertson: Fabrication and bio-functionalization of tetrahedral amorphous carbon thin films for bio sensor applications. Diamond and Related Materials 20 (2011) 1020-1025.

- [241] Y. Aoi, A. Tada: Surface modification of amorphous carbon thin films by 1,3-dipolar cycloaddition. *Diamond and Related Materials* 38 (2013) 63-68.
- [242] P. Wang, W. Jacob, M. Balden, A. Manhard, T. Schwarz-Selinger: Erosion of tungsten-doped amorphous carbon films in oxygen plasma. *Journal of Nuclear Materials* 420 (2012) 101-109.
- [243] M. M. Waite, S.I. Shah: Target poisoning during reactive sputtering of silicon with oxygen and nitrogen. *Material Science and Engineering B* 140 (2007) 64-68.
- [244] M. Stüber: Magnetron-gesputterte superharte, amorphe Kohlenstoffschichten mit gradiertem Schichtaufbau. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (1997).
- [245] S. Logothetidis, M. Gioti, P. Patsalas, C. Charitidis: Insights on the deposition mechanism of sputtered amorphous carbon films. *Carbon* 37 (1999) 765-769.
- [246] A. C. Ferrari, J. Robertson: Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* 64 (2001) 075414-1 – 075414-13.
- [247] S. Matsunuma: Theoretical simulation of resonance Raman bands of amorphous carbon. *Thin Solid Films* 306 (1997) 17-22.
- [248] J. R. Shi, X. Shi, Z. Sun, S. P. Lau, B. K. Tay, H. S. Tan: Resonant Raman studies of tetrahedral amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 76-81.
- [249] H. Zhang, J. F. Banfield: Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Chemistry Materials* 8 (1998) 2073-2076.
- [250] W. Pfleging, R. Kohler, M. Torge, V. Trouillet, F. Danneil, M. Stüber: Control of wettability of hydrogenated amorphous carbon thin films by laser-assisted micro- and nanostructuring. *Applied Surface Science* 257 (2011) 7907-7912.
- [251] A. Singh, P. Lavigne: Deposition of diamond-like carbon films by low energy ion beam and d. c. magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 47 (1991) 188-200.
- [252] N. Kanani: Moderne Mess- und Prüfverfahren für metallische und andere anorganische Überzüge. expert-Verlag, Renningen, (2007).
- [253] J. Woodtli: Praktische Fraktographie. EMPA-Akademie, Dübendorf, (2003).
- [254] C. Bauer: Superharte, unterschiedlich gradierte PVD-Kohlenstoffschichten mit und ohne Zusätze von Titan und Silizium. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (2003).
- [255] C. Popov, H. Vasilchina, W. Kulisch, F. Danneil, M. Stüber, S. Ulrich, A. Welle, J.P. Reithmaier: Wettability and protein adsorption on ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. *Diamond and Related Materials* 18 (2009)

895-898.

- [256] W. Kulisch, C. Popov, D. Gilliland, G. Ceccone, L. Sirghi, A. Ruiz, F. Rossi: Surface properties of differently prepared ultrananocrystalline diamond surfaces. *Diamond and Related Materials* 18 (2009) 745-749.
- [257] J. H. C. Yang, K. Teii: Mechanism of enhanced wettability of nanocrystalline diamond films by plasma treatment. *Thin Solid Films* 520 (2012) 6566-6570.
- [258] A. Voss, M. Mozafari, C. Popov, G. Ceccone, J. P. Reithmaier: Stability of the surface termination of differently modified ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. *Surface and Coatings Technology* 209 (2012) 184-189.
- [259] E. M. Regan, J. B. Uney, A. D. Dick, Y. W. Zhang, J. Nunez-Yanez, J. P. McGeehan, F. Claeysens, S. Kelly: Differential patterning of neuronal, glial and neural progenitor cells on phosphorus-doped and UV irradiated diamond-like carbon. *Biomaterials* 31 (2010) 207-215.
- [260] S. A. Shabalovskaya, D. Siegismund, E. Heurich, M. Rettenmayr: Evaluation of wettability and surface energy of native Nitinol surfaces in relation to hemocompatibility. *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 127-132.
- [261] S. C. H. Kwok, P. Yang, J. Wang, X. Liu, P. K. Chu: Hemocompatibility of nitrogen-doped, hydrogen-free diamond-like carbon prepared by nitrogen plasma immersion ion implantation-deposition. *Journal of Biomedical Materials Research* 70A (2004) 107-114.
- [262] B. Ben-Nissan, A. H. Choi, A. Bendavid: Mechanical properties of inorganic biomedical thin films and their corresponding testing methods. *Surface and Coatings Technology* 233 (2013) 39-48.
- [263] A. Takeda, H. Akasaka, S. Ohshio, I. Toda, M. Nakano, H. Saitoh: Adsorption ability comparison of plasma proteins on amorphous carbon surface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73 (2012) 1331-1334.
- [264] Z. Guo, W. Liu, B.-L. Su: Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (2011) 335-355.
- [265] J. I. Rosales-Leal, M. A. Rodríguez-Valverde, G. Mazzaglia, P. J. Ramón-Torregrosa, L. Díaz-Rodríguez, O. García-Martínez, M. Vallecillo-Capilla, C. Ruiz, M. A. Cabrerizo-Vílchez: Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 365 (2010) 222-229.
- [266] P. Kogler, A. Clayton, H. Thissen, G. N. C. Santos, P. Kingshott: The influence of nanostructured materials on biointerfacial interactions. *Advanced Drug Delivery Re-*

- views 64 (2012) 1820-1839.
- [267] S. H. Maruf, M. Rickman, L. Wang, J. Mersch IV, A. R. Greenberg, J. Pellegrino, Y. Ding; Influence of sub-micron surface patterns on the deposition of model proteins during active filtration. *Journal of Membrane Science* 444 (2013) 420-428.
- [268] M. H. Ahmed, J. A. Byrne: Effect of surface structure and wettability of DLC and N-DLC thin films on adsorption of glycine. *Applied Surface Science* 258 (2012) 5166-5174.
- [269] B. Cortese, M. O. Riehle, S. D'Amone, G. Gigli: Influence of variable substrate geometry on wettability and cellular responses. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 394, 15 March 2013, Pages 582-589.
- [270] M. Hulander, A. Lundgren, L. Faxälv, T.L. Lindahl, A. Palmquist, M. Berglin, H. Elwing: Gradients in surface nanotopography used to study platelet adhesion and activation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 110 (2013) 261-269.
- [271] J.-Y. Kim, K. Choi, D.-I. Moon, J.-H. Ahn, T. J. Park, S. Y. Lee, Y.-K. Choi: Surface engineering for enhancement of sensitivity in an underlap-FET biosensor by control of wettability. *Biosensors and Bioelectronics* 41 (2013) 867-870.
- [272] A. Drenik, L. Salamon, R. Zaplotnik, A. Vesel, M. Mozetič: Erosion of amorphous carbon layers in the afterglow of oxygen microwave plasma. *Vacuum* 98 (2013) 45-48.
- [273] A. Tomala, A. Pauschitz, M. Roy: Nanotribology of pulsed direct current magnetron sputtered diamond like carbon films. *Surface Science* 616 (2013) 60-70.
- [274] J. Robertson: Mechanism of  $sp^3$  bond formation in the growth of diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 942-948.
- [275] M. Joe, M.-W. Moon, K.-R. Lee: Atomistic simulations of diamond-like carbon growth. *Thin Solid Films* 521 (2012) 239-244.
- [276] L. Hallmann, P. Ulmer: Effect of sputtering parameters and substrate composition on the structure of tantalum thin films. *Applied Surface Science* 282 (2013) 1-6.
- [277] P. M. Harder, T. A. Shedd, M. Colburn: Static and Dynamic Wetting Characteristics of Nano-patterned Surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology* 22 (2008) 1931-1948.
- [278] M. O'Loughlin, C. Priest, M. N. Popescu, J. Ralston; Patterning of wettability for controlling capillary-driven flow in closed channels. *Journal of Colloid and Interface Science* 402 (2013) 259-266.
- [279] F. Thomsen, C. Bilke-Krause: *Praxis der Kontaktwinkelmessung* (4) - Messen mit Me-

- thode - aber mit welcher? KRÜSS Technical Note TN314de, (2007).
- [280] CleanPart - Engineering Services for Submicron Applications in Semiconductor and other High-Tech Industries: Klassifikation der DLC-Schichten. Informationen zu Dynamant® (2013).
- [281] J. Zemek, P. Bohac, V. Kulikovskiy: Title: Electron spectroscopy of CO<sub>x</sub> magnetron sputtered films. Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers, Brief Communications And Review Papers 45 (2006) 8412-8417.
- [282] B. Oral, K. H. Ernst, C. J. Schmutz: Adhesion and structural changes of multi-layered and multi-doped a-C:H films during annealing. Diamond and Related Materials 5 (1996) 932-937.
- [283] Y. Xin, Z. Y. Ning, C. Ye, Xu, S. H. Xu, J. Chen, X. H. Lu: The structural and dielectric properties of SiO<sub>x</sub>/a-C,F/SiO<sub>x</sub> multi-layer thin films deposited by microwave electron cyclotron resonance plasma method. Thin Solid Films 472 (2005) 44-48.
- [284] D.-W. Kim, K.-W. Kim: Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (DLC) coating prepared by reactive sputtering. Wear 297 (2013) 722-730.
- [285] K. Agarwal, R. Shivpuri, J. Vincent, E. Rolinski, G. Sharp: DC pulsed plasma deposition of nanocomposite coatings for improved tribology of gray cast iron stamping dies. Journal of Materials Processing Technology 213 (2013) 864-876.
- [286] M. Nose, T. Kawabata, S. Khamseh, K. Matsuda, K. Fujii, S. Ikeno, W.-A. Chiou: Micro-structure and Properties of TiAlN/a-C Nanocomposite Coatings Prepared by Reactive Sputtering. Materials Transactions 51 (2010) 282-287.
- [287] H. Bolt, A. Buuron, V. Hemel, F. Koch: Gradient metal - a-C:H coatings deposited from dense plasma by a combined PVD/CVD process. Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1518-1523.
- [288] B. Li, G. J. Zhang, P. Zhang, G. Liu: Microstructure, mechanical and tribological properties of Ti(C,N)/a-C gradient composite films. Thin Solid Films 519 (2011) 6246-6251.
- [289] J. B. Cai, X. L. Wang, W. Q. Bai, X. Y. Zhao, T. Q. Wang, J. P. Tu: Bias-graded deposition and tribological properties of Ti-contained a-C gradient composite film on Ti6Al4V alloy. Applied Surface Science 279 (2013) 450-457.
- [290] Hrsg. S. R. P. Silva: Properties of Amorphous Carbon. The Institution of Electrical Engineers, London, (2003).
- [291] M. da Costa, I. J. R. Baumvol, C. Radke, L. G. Jacobsohn, R. R. M. Zamora, F. L. Freire: Effects of thermal annealing on the structural, mechanical, and tribological properties of hard fluorinated carbon films deposited by plasma enhanced chemical

- vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 22 (2004) 2321-2328.
- [292] Y. X. Wu, H. X. Li, L. Ji, L. Liu, Y. P. Ye, J. M. Chen, H. D. Zhou: Effect of vacuum annealing on the microstructure and tribological behavior of hydrogenated amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J – Journal of Engineering Tribology* 227 (2013) 729-737.
- [293] W. Yan, Z. J. Han, W. Z. Liu, X. P. Lu, B. T. Phung, K. Ostrikov: Designing Atmospheric-Pressure Plasma Sources for Surface Engineering of Nanomaterials. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 33 (2013) 479-490.
- [294] K. W. Westerberg, M. A. McClelland, B. A. Finlayson: Finite Element Analysis of Flow, Heat, Transfer, and Free Interfaces in an Electron-Beam Vaporization System for Metals. *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 26 (1998) 637-655.
- [295] S. Kobayashi, S. Nozaki, H. Morisaki, S. Fukui, S. Masaki: Carbon nitride thin films deposited by the reactive ion beam sputtering technique. *Thin Solid Films* 282 (1996) 289-293.
- [296] D. R. McKenzie, L. M. Briggs: Properties of hydrogenated carbon films produced by reactive magnetron sputtering. *Solar Energy Materials* 6 (1981) 97-106.
- [297] H. Y. Dai, C. Y. Zhan, D. Ren, Y. Zou, N. K. Huang: Study of the Behaviors of Diamond-like Carbon Films Prepared by Middle Frequency Pulsed Unbalanced Magnetron Sputtering Technique at Different Gas Pressures. *Journal of the Korean Physical Society* 56 (2010) 1359-1363.
- [298] T. Nguyen, S. Ulrich, J. Bsul, S. Beauvais, W. Burger, A. Albers, M. Stüber, J. Ye: Influence of argon gas pressure and target power on magnetron plasma parameters. *Diamond and Related Materials* 18 (2009) 995-998.
- [299] D. Levchuk: Plasma assisted techniques for deposition of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6071-6077.
- [300] J. Robertson: Requirements of ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology. *Tribology International* 36 (2003) 405-415.
- [301] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, R. Ohr, D. Chu, J. Robertson: Surface properties of ultrathin tetrahedral amorphous carbon films for magnetic storage technology. *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1416-1421.
- [302] I. Kvernes, E. Lugscheider: Surface engineering of diesel-engine parts – new technological achievements in powders and coating microstructures. *Powder Metallurgy International* 24 (1992) 7-13.
- [303] J. R. Nicholls: Coatings and hardfacing alloys for corrosion and wear-resistance in

- diesel-engines. *Materials Science and Technology* 10 (1994) 1002-1012.
- [304] G. Sundararajan: Surface Engineering for Wear-Resistance. *Metals Materials and Processes* 5 (1994) 215-232.
- [305] S. M. Cannizzaro, R. F. Padera, R. Langer, R. A. Rogers, F. E. Black, M. C. Davies, S. J. B. Tendler, K. M. Shakesheff: A novel biotinylated degradable polymer for cell-interactive applications. *Biotechnology and Bioengineering* 58 (1998) 529-535.
- [306] I. Willner, B. Willner: Biomaterials integrated with electronic elements: en route to bioelectronics. *Trends in Biotechnology* 19 (2001) 222-230.
- [307] A. J. Garcia, B. G. Keselowsky: Biomimetic surfaces for control of cell adhesion to facilitate bone formation. *Critical Reviews in Eukaryotic Gene Expression* 12 (2002) 151-162.
- [308] P. B. Leezenberg, W. H. Johnston, G. W. Tyndall: Chemical modification of sputtered amorphous-carbon surfaces. *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 3498-3507.
- [309] [http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Einteilung\\_TS-Verfahren.jpg](http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Einteilung_TS-Verfahren.jpg) am 27.10.2013; erstellt von Ruppex nach DIN EN 657.
- [310] A. Ulman: Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Review* 96 (1996) 1533-1554.
- [311] Y. Miura, S. Kimura, Y. Imanishi, J. Umemura: Formation of oriented helical peptide layers on a gold surface due to the self-assembling properties of peptides. *Langmuir* 14 (1998) 6935-6940.
- [312] P. E. Laibinis, M. A. Fox, J. P. Folkers, G. M. Whitesides: Comparisons of Self - Assembled Monolayers on Silver and Gold: Mixed Monolayers Derived from HS(CH<sub>2</sub>)<sub>21</sub>X and HS(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>Y (X, Y = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH) Have Similar Properties. *Langmuir* 7 (1991) 3167-3173.
- [313] D. Y. Petrovykh, H. Kimura-Suda, A. Opdahl, L. J. Richter, M. J. Tarlov, L. J. Whitman: Alkanethiols on platinum: multicomponent self-assembled monolayers. *Langmuir* 22 (2006) 2578-2587.
- [314] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides: Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiolates on Copper Are Barrier Films That Protect the Metal against Oxidation by Air. *American Chemical Society* 114 (1992) 9022-9028.
- [315] M. Edelwirth, J. Freund, S. J. Sowerby, W. M. Heckl: Molecular mechanics study of hydrogen bonded self-assembled adenine monolayers on graphite. *Surface Science* 417 (1998) 201-209.

- [316] D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, D. Vuillaume: Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Analytica Chimica Acta* 568 (2006) 84-108.
- [317] B. Dong, T. Zhou, H. Zhang, C. Y. Li: Directed Self-Assembly of Nanoparticles for Nanomotors. *American Chemical Society Nano* 7 (2013) 5192-5198.
- [318] Hrsg.: K. Eichner, H. F. Kappert: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Georg Thieme Verlag, Heidelberg, (2006).
- [319] F. Röthemeyer: Kautschuk Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte. Carl Hanser Verlag, München, (2006).
- [320] C. C. Guo, H. Sun, X. S. Zhao: Myoglobin within graphene oxide sheets and Nafion composite films as highly sensitive biosensor. *Sensors and Actuators B - Chemical* 164 (2012) 82-89.
- [321] N. Lämmerhardt, S. Merzsch, J. Ledig, A. Bora, A. Waag, M. Tornow, P. Mischnick: Toward Three-Dimensional Microelectronic Systems: Directed Self-Assembly of Silicon Microcubes via DNA Surface Functionalization. *Langmuir* 29 (2013) 8410-8416.
- [322] S. Baek, R. Green, A. Granville, P. Martens, L. Poole-Warren: Thin film hydrophilic elec-troactive polymer coatings for bioelectrodes. *Journal of Materials Chemistry B* 1 (2013) 3803-3810.
- [323] K. Anselme, P. Davidson, A.M. Popa, M. Giazzon, M. Liley, L. Ploux: The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometer scale. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 3824-3846.
- [324] M.-C. Daniel, D. Astruc: Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Review* 104 (2004) 293-346.
- [325] H. C. Chiu, C. K. Lin, C. W. Lin, C. S. La: Investigation of surface pretreatments on GaAs and memory characteristics of MOS capacitors embedded with Au nanoparticles. *Microelectronics Reliability* 52 (2012) 2592-2596.
- [326] V. Raj, K. Sreenivasan: Selective detection and estimation of C-reactive protein in serum using surface-functionalized gold nano-particles. *Analytica Chimica* 662 (2010) 186-192.
- [327] M. H. Zori, A. Soleimani-Gorgani: Ink-jet printing of micro-emulsion TiO<sub>2</sub> nanoparticles ink on the surface of glass. *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 4271-4277.
- [328] Z. J. Liu, X. G. Li, S. R. Wang: Preparation of TiO<sub>2</sub> Nano-particles with Controllable Surface Charges for Electrophoretic Display. *Journal of Inorganic Materials* 27 (2012)

649-654.

- [329] M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai: Surface modification of TiO<sub>2</sub> nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. *Progress in Organic Coatings* 65 (2009) 222-228.
- [330] S. Trostova, I. Stibor, J. Karpiskova, Z. Kolska, V. Svorcik: Characterization of surface chemical modified carbon nano-particles. *Materials Letters* 102 (2013) 83-86.
- [331] R. S. Das, B. Singh, R. Banerjee, S. Mukhopadhyay: PVP stabilized Pt nano particles catalyzed de-oxygenation of phenoxazine group by hydrazine in physiological buffer media: surfactant competes with reactants for the same surface sites. *Dalton Transactions* 42 (2013) 4068-4080.
- [332] A. A. Fedotov, S. A. Grigoriev, P. Millet, V. N. Fateev: Plasma-assisted Pt and Pt-Pd nano-particles deposition on carbon carriers for application in PEM electrochemical cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 8568-8574.
- [333] S. Mishra, R. K. Singh, A. K. Ojha: Investigation on bonding interaction of benzonitrile with silver nano particles probed by surface enhanced Raman scattering and quantum chemical calculations. *Chemical Physics* 355 (2009) 14-20.
- [334] K. Nouneh, M. Oyama, R. Diaz, M. Abd-Lefdil, I. V. Kityk, M. Bousmina: An approach to surface functionalization of indium tin oxide for regular growth of silver nano-particles and their optical features. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2631-2638.
- [335] T. Hahn, J. P. Heimfarth, G. Roewer, E. Kroke: Silicon nano particles: Surface characterization, defects and electronic properties. *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics* 245 (2008) 959-962.
- [336] T. Wadayama, M. Oishi: Surface-enhanced Raman spectral study of Au nano-particles/alkanethiol self-assembled monolayers/Au(111) hetero structures. *Surface Science* 600 (2006) 4352-4356.
- [337] D. Li, W. Y. Teoh, D. Djunaedi, J. J. Gooding, C. Selomulya, R. Amal: Facile Functionalization and Phase Reduction Route of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Conjugation of Matrix Metalloproteinase. *Advanced Engineering Materials* 12 (2010) B210-B214.
- [338] K. Kamataki, K. Koga, G. Uchida, N. Itagaki, D. Yamashita, H. Matsuzaki, M. Shiratani: Control of radial density profile of nano-particles produced in reactive plasma by amplitude modulation of radio frequency discharge voltage. *Thin Solid Films* 523 (2012) 76-79.

- [339] A. Micheltore, D. A. Steele, J. D. Whittle, J. W. Bradley, R. D. Short: Nanoscale deposition of chemically functionalised films via plasma polymerization. *Royal Society of Chemistry Advances* 3 (2013) 13540-13557.
- [340] J. Petersen, C. Becker, T. Fouquet, F. Addiego, V. Toniazzo, A. Dinia, D. Ruch: Nano-ordered thin films achieved by soft atmospheric plasma polymerization. *Royal Society of Chemistry Advances* 3 (2013) 4416-4424.
- [341] X. P. Deng, J. Lahann: A Generic Strategy for Co-Presentation of Heparin-Binding Growth Factors Based on CVD Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* 33 (2012) 1459 -1465.
- [342] J. Lahann: Reactive polymer coatings for biomimetic surface engineering. *Chemical Engineering Communications* 193 (2006) 1457-1468.
- [343] P. Uhlmann, N. Houbenov, S. Minko, M. Stamm: Surface functionalization by smart binary polymer brushes to tune physico-chemical characteristics at biointerfaces. *e-Polymers* 5 (2005) 794-803.
- [344] Y. Li, M. Giesbers, M. Gerth, H. Zuilhof: Generic Top-Functionalization of Patterned Anti-fouling Zwitterionic Polymers on Indium Tin Oxide. *Langmuir* 28 (2012) 12509-12517.
- [345] K. Noh, C. Choi, J. Y. Kim, Y. Oh, K. S. Brammer, M. C. Loya, S. H. Jin: Long-range ordered aluminum oxide nanotubes by nanoimprint-assisted aluminum film surface engineering. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 28 (2010) C6M88-C6M92.
- [346] A. M. M. Jani, D. Losic, N. H. Voelcker: Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science* 58 (2013) 636-704.
- [347] J. Kusinski, S. Kac, A. Kopia, A. Radziszewska, M. Rozmus-Gornikowska, B. Major, L. Major, J. Marczak, A. Lisiecki: Laser modification of the materials surface layer - a review paper. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences* 60 (2012) 711-728.
- [348] P. Ghosh, T. Noda, M. Tanemura: Morphology-Tuned Fabrication of Highly Transparent and Flexible Nanostructures at Room Temperature. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13 (2013) 5767-5772.
- [349] D. Aronov, G. Rosenman: Surface energy modification by electron beam. *Surface Science* 601 (2007) 5042-5049.
- [350] J. D. Majumdar, I. Manna: Laser material processing. *International Materials Reviews* 56 (2011) 341-388.

- [351] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, J. Park: Engineering biocompatible implant surfaces, Part I: Materials and surfaces. *Progress in Materials Science* 58 (2013) 261-326.
- [352] S. Beckford, M. Zou: Micro/nano engineering on stainless steel substrates to produce superhydrophobic surfaces. *Thin Solid Films* 520 (2011) 1520-1524.
- [353] <http://www.seilnacht.com/kohlens.htm>; 21.10.2014
- [354] J. C. Angus, F. Jansen: Dense "diamondlike" hydrocarbons as random covalent networks. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 6 (1988) 1778-1782.
- [355] S. Kaplan, F. Jansen, M. Machonkin: Characterization of amorphous carbon-hydrogen films by solid-state nuclear magnetic resonance. *Applied Physics Letters* 47 (1985) 750-753.
- [356] A. Grill, B. S. Meyerson, V. V. Patel, J. A. Reimer, M. A. Petrich: Inhomogeneous carbon bonding in hydrogenated amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics* 61 (1987) 2874-2877.
- [357] R. Kleber, K. Jung, H. Erhardt, I. Mühlhling, K. Breuer, H. Metz, F. Engelke: Characterization of the sp<sup>2</sup> bonds network in a-C:H layers with nuclear magnetic resonance, electron energy loss spectroscopy and electron spin resonance. *Thin Solid Films* 205 (1991) 274-278.
- [358] X. Liu, J. Yang, J. Hao, J. Zheng, Q. Gong, W. Liu: Microstructure, mechanical and tribological properties of Si and Al co-doped hydrogenated amorphous carbon films deposited at various bias voltages. *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 4119-4125.
- [359] J. D. Hoff, L. J. Cheng, E. Meyhofer, L. J. Guo, A. J. Hunt: Nanoscale protein patterning by imprint lithography. *Nano Letters* 4 (2004) 853-857.
- [360] A. M. Ross, J. Lahann: Surface engineering the cellular microenvironment via patterning and gradients. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 51 (2013) 775-794.
- [361] S. Y. Chen, L. M. Smith: Photopatterned Thiol Surfaces for Biomolecule Immobilization. *Langmuir* 25 (2009) 12275-12282.
- [362] O. Akbulut, A. A. Yu, F. Stellacci: Fabrication of biomolecular devices via supramolecular contact-based approaches. *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 30-37.
- [363] T. F. Didar, A. M. Foudeh, M. Tabrizian: Patterning multiplex protein microarrays in a single microfluidic channel. *Analytical Chemistry* 84 (2012) 1012-1018.

- [364] A. Khademhosseini, G. Eng, J. Yeh, P. A. Kucharczyk, R. Langer, G. Vunjak-Novakovic, M. Radisic: Microfluidic patterning for fabrication of contractile cardiac organoids. *Biomedical Microdevices* 9 (2007) 149-157.
- [365] L. J. Millet, M. E. Stewart, R. G. Nuzzo, M. U. Gillette: Guiding neuron development with planar surface gradients of substrate cues deposited using microfluidic devices. *Lab on a Chip* 10 (2010) 1525-1535.
- [366] D. Wright, B. Rajalingam, J. M. Karp, S. Selvarasah, Y. B. Ling, J. Yeh, R. Langer, M. R. Dokmeci, A. Khademhosseini: Reusable, reversibly sealable parylene membranes for cell and protein patterning. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 85A (2008) 530-538.
- [367] T. Blättler, C. Huwiler, M. Ochsner, B. Städler, H. Solak, J. Vörös, H. M. Grandin: Nano-patterns with biological function. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2006) 2237-2264.
- [368] R. Fishler, A. Artzy-Schnirman, E. Peer, R. Wolchinsky, R. Brener, T. Waks, Z. Eshhar, Y. Reiter, U. Sivan: Mixed alkanethiol monolayers on submicrometric gold patterns: a controlled platform for studying cell-ligand interactions. *Nano Letters* 12 (2012) 4992-4996.
- [369] H. Y. Chen, M. Hirtz, X. P. Deng, T. Laue, H. Fuchs, J. Lahann: Substrate-Independent Dip-Pen Nanolithography Based on Reactive Coatings. *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 18023-18025.
- [370] X. Z. Ye, L. M. Qi: Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: controllable fabrication, assembly, and applications. *Nano Today* 6 (2011) 608-631.
- [371] G. Zhang, D. Wang: Colloidal Lithography - The Art of Nanochemical Patterning. *Chemistry - An Asian Journal* 4 (2009) 236-245.
- [372] R. Cohen, L. Kronik, A. Shanzer, D. Cahen, A. Liu, Y. Rosenwaks, J. K. Lorenz, A. B. Ellis: Molecular control over semiconductor surface electronic properties: Dicarboxylic acids on CdTe, CdSe, GaAs, and InP. *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999) 10545-10553.
- [373] R. Kometani, K. Ishikawa, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori: A High-Temperature Nitrogen Plasma Etching for Preserving Smooth and Stoichiometric GaN Surface. *Applied Physics Express* 6 (2013) 056201-1 - 056201-4.
- [374] S. Kunuku, K. J. Sankaran, C. Y. Tsai, W. H. Chang, N. H. Tai, K. C. Leou, I. N. Lin: Investigations on Diamond Nanostructuring of Different Morphologies by the Reactive Ion Etching Process and Their Potential Applications. *Applied Materials and Interfaces* 5 (2013) 7439-7449.

- [375] D. W. Xu, W. H. Yang, Y. Hu, Z. Luo, J. H. Li, Y. H. Hou, Y. Liu, K. Y. Cai: Surface functionalization of titanium substrates with cecropin B to improve their cytocompatibility and reduce inflammation responses. *Colloids and Surfaces B - Biointerfaces* 110 (2013) 225-235.
- [376] Z. R. Xin, J. Hou, J. T. Ding, Z. F. Yang, S. J. Yan, C. Liu: Surface functionalization of polyethylene via covalent immobilization of O-stearoyl-chitosan. *Applied Surface Science* 279 (2013) 424-431.
- [377] A. Gonzalez-Perez, J. M. Ruso: Versatile Approach towards the Compaction, Decomposition, and Immobilization of DNA at Interfaces by Using Cyclodextrins. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2013) 2544-2553.
- [378] P. K. Yadav, F. McKavanagh, P. D. Maguire, P. Lemoine: Adsorption of bovine serum albumin on amorphous carbon surfaces studied with dip pen nanolithography. *Applied Surface Science* 258 (2011) 361-369.
- [379] S. Howorka: DNA Nanoarchitectonics: Assembled DNA at Interfaces. *Langmuir* 29 (2013) 7344-7353.
- [380] X. Yu, D. Xu, Q. Cheng: Label-free detection methods for protein microarrays. *Proteomics* 6 (2006) 5493-5503.
- [381] T. Sen, I. J. Bruce: Surface engineering of nanoparticles in suspension for particle based bio-sensing. *Scientific Reports* 2 (2012) 564-1 - 564-6.
- [382] X. Han, S. Q. Sun, T. He: Preparation and photolithography of self-assembled monolayers of 10-mercaptodecanylphosphonic acid on glass mediated by zirconium for protein patterning. *Colloids and Surfaces B - Biointerfaces* 108 (2013) 66-71.
- [383] V. Svrcek, T. Yamanari, D. Mariotti, K. Matsubara, M. Kondo: Enhancement of hybrid solar cell performance by polythieno [3,4-b]thiophenebenzodithiophene and microplasma-induced surface engineering of silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters* 100 (2012) 223904 -1 - 223904-5.
- [384] W. Chen, L. M. Dai, H. Jiang, T. J. Bunning: Controlled surface engineering and device fabrication of optoelectronic polymers and carbon nanotubes by plasma processes. *Plasma Processes and Polymers* 2 (2005) 279-292.
- [385] D. Mariotti, S. Mitra, V. Svrcek: Surface-engineered silicon nanocrystals. *Nanoscale* 5 (2013) 1385-1398.
- [386] K. Kim, S. Y. Park, K. H. Lim, C. Shin, J. M. Myoung, Y. S. Kim: Low temperature and solution-processed Na-doped zinc oxide transparent thin film transistors with reliable electrical performance using methanol developing and surface engineering. *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 23120-23128.

- [387] X. M. Liu, J. H. He: Progress in Antifogging Technology - from Surface Engineering to Functional Surfaces. *Progress in Chemistry* 22 (2010) 270-276.
- [388] R. Asakawa, S. Nagashima, Y. Nakamura, T. Hasebe, T. Suzuki, A. Hotta: Combining polymers with diamond-like carbon (DLC) for highly functionalized materials. *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 676-685.
- [389] Y. F. Yang, L. S. Wan, Z. K. Xu: Surface Engineering of Microporous Polypropylene Membrane for Antifouling: A Mini-Review. *Journal of Adhesion Science and Technology* 25 (2011) 245-260.
- [390] S. Beg, S A. Samad, I. Nazish, R. Sultana, M. Rahman, M. Z. Ahmad, M. Akbar: Colloidal Drug Delivery Systems in Vaccine Delivery. *Current Drug Targets* 14 (2013) 123-137.
- [391] H. Fukuda, A. Kondo, S. Tamalampudi: Bioenergy: Sustainable fuels from biomass by yeast and fungal whole-cell biocatalysts. *Biochemical Engineering Journal* 44 (2009) 2-12.
- [392] H. Sakuragi, K. Kuroda, M. Ueda: Molecular Breeding of Advanced Microorganisms for Biofuel Production. *Journal of Biomedicine and Biotechnology* 2011 (2011) 416931-1 - 416931-11.
- [393] F. Yang, M. Cao, Y. Jin, X. Yang, S. Tian: Development and application of *Saccharomyces cerevisiae* cell-surface display for bioethanol production. *Chinese Journal of Biotechnology* 28 (2012) 901-911.
- [394] S. Shibasaki, M. Ueda, K. Ye, K. Shimizu, N. Kamasawa, M. Osumi, A. Tanaka: Creation of cell surface-engineered yeast that display different fluorescent proteins in response to the glucose concentration. *Applied Microbiology and Biotechnology* 57 (2001) 528-533.
- [395] K. Kuroda, M. Ueda: Cell surface engineering of yeast for applications in white biotechnology. *Biotechnology Letters* 33 (2011) 1-9.
- [396] D. C. Xie, K. Y. Cai, Y. Hu, Z. Luo: Surface engineering of titanium substrates with chitosan-atorvastatin conjugate for reduced inflammation responses and improved cytocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 101A (2013) 2005-2014.
- [397] Y. J. Liu, X. L. Zhao, L. C. Zhang, D. Habibi, Z. H. Xie: Architectural design of diamond-like carbon coatings for long-lasting joint replacements. *Materials Science and Engineering C - Materials for Biological Applications* 33 (2013) 2788-2794.
- [398] G. Kaushal, H. Singh, S. Prakash: Surface engineering, by detonation-gun spray coating, of 347H boiler steel to enhance its high temperature corrosion resistance. *Materi-*

- als at High Temperatures 28 (2011) 1-11.
- [399] N. Nath, J. Hyun, H. Ma, C. Ashutosh: Surface engineering strategies for control of protein and cell interactions. *Surface Science* 570 (2004) 98-110.
- [400] S. P. Low, R. D. Short, D. A. Steele: Plasma Polymer Surfaces for Cell Expansion and Delivery. *Journal of Adhesion Science and Technology* 24 (2010) 2215-2236.
- [401] L. M. Lacroix, F. Delpech, C. Nayral, S. Lachaize, B. Chaudret: New generation of magnetic and luminescent nanoparticles for in vivo real-time imaging. *Interface Focus* 3 (2013) Article Number: 20120103.
- [402] Y. Miura, S. Kimura, Y. Imanishi, J. Umemura: Formation of oriented helical peptide layers on a gold surface due to the self-assembling properties of peptides. *Langmuir* 14 (1998) 6935-6940.
- [403] C. H. Cui, S. H. Yu: Engineering Interface and Surface of Noble Metal Nanoparticle Nanotubes toward for Enhanced Catalytic Activity for Fuel Cell Applications. *Account of Chemical Research* 46 (2013) 1427-1437.
- [404] C. N. Almeida, B. C. Ramos, N. S. Da-Silva, C. Pacheco-Soares, V. J. Trava-Airoldi, A. O. Lobo, F. R. Marciano: Morphological analysis and cell viability on diamond-like carbon films containing nanocrystalline diamond particles. *Applied Surface Science* 275 (2013) 258-263.
- [405] C. G. Obeso, M. P. Sousa, W. Song, M. A. Rodriguez-Pérezc, B. Bhushan, J. F. Mano: Modification of paper using polyhydroxybutyrate to obtain biomimetic superhydrophobic substrates., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 416 (2013) 51-55.
- [406] T. Roch, E. Beyer, A. Lasagni: Surface modification of thin tetrahedral amorphous carbon films by means of UV direct laser interference patterning. *Diamond and Related Materials* 19 (2010) 1472-1477.
- [407] B. H. Luo, P. W. Shum, Z. F. Zhou, K. Y. Li: Preparation of hydrophobic surface on steel by patterning using laser ablation process. *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 1180-1185.
- [408] D. Aronov, R. Rosen, E.Z. Ron, G. Rosenman: Electron-induced surface modification of hydroxyapatite-coated implant. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2093-2102.
- [409] C. Corbella, S. Portal, M. Rubio-Roy, M.A. Vallvé, J. Ignés-Mullol, E. Bertran, J.L. Andújar: Surface structuring of diamond-like carbon films by colloidal lithography with silica sub-micron particles. *Diamond and Related Materials* 19 (2010) 1124-1130.

- [410] M. Yaseen, F. Pan, X. Zhao, J.R. Lu: Surface Modification to Improve Biocompatibility. *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)* 5 (2011) 65-81.
- [411] L. Treccani, T. Y. Klein, F. Meder, K. Pardun, K. Rezwan: Review: Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 7115-7150.
- [412] S. Yoshida, K. Hagiwara, T. Hasebe, A. Hotta: Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release. *Surface and Coatings Technology* 233 (2013) 99-107.
- [413] P. Kingshott, G. Andersson, S. L. McArthur, H. J. Griesser: Surface modification and chemical surface analysis of biomaterials. *Current Opinion in Chemical Biology* 15 (2011) 667-676.
- [414] K. Bazaka, M. V. Jacob, R. J. Crawford, E. P. Ivanova: Plasma-assisted surface modification of organic biopolymers to prevent bacterial attachment. *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 2015-2028.
- [415] E. Luong-Van, I. Rodriguez, H. Y. Low, N. Elmouelhi, B. Lowenhaupt, S. Natarajan, C. T. Lim, R. Prajapati, M. Vyakarnam, K. Cooper: Review: Micro- and nanostructured surface engineering for biomedical applications. *Journal of Materials Research* 28 (2013) 165-174.
- [416] C. Chouquet, J. Gavillet, C. Ducros, F. Sanchette: Effect of DLC surface texturing on friction and wear during lubricated sliding. Article, *Materials Chemistry and Physics* 123 (2010) 367-371.
- [417] S. Wan, Y. Yu, J. Zhang, L. Wang: Morphology and microstructure of patterned nickel incorporated amorphous carbon films by simple pyrolysis. *Applied Surface Science* 256 (2010) 4873-4878.
- [418] M.J. Druyvesteyn, F. M. Penning: Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure. *Reviews of Modern Physics* 12 (1940) 87-174.
- [419] M.J. Druyvesteyn, F. M. Penning: Errata: Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure. *Reviews of Modern Physics* 13 (1941) 72-73.
- [420] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig: Taschenbuch der Mathematik. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., (2001).
- [421] IBG Montforts - Oberflächentechnik: Dispersionsbeschichtungen. <http://www.ofi.ibg-montforts.de/de/verfahren-a-daten/dispersionsbeschichtungen.html> (1.1.2014)
- [422] J. Pietschmann: Industrielle Pulverbeschichtung. Grundlagen, Anwendungen, Verfahren. Vieweg-Verlag, Wiesbaden, (2010).

- [423] M. Köhler: Plattiertes Stahlblech. Stahl-Informations-Zentrum, Merkblatt 383, (2006).
- [424] L. E. Scriven: Physics and applications of dip coating and spin coating. *Better ceramics through chemistry III* (1988) 717-729.
- [425] D. W. Schubert, T. Dunkel: Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations* 7 (2003) 314.
- [426] S. Flegler: *Elektronenmikroskopie*. Spektrum-Verlag, Heidelberg, (1995).
- [427] J. Filik, J. N Harvey, N. L. Allan, P. W. May, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson: Raman spectroscopy of nanocrystalline diamond: An ab initio approach. *Physical Review B* 74 (2006) 035423-1 - 035423-10.
- [428] M. P. Seah, W. A. Dench: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surface and Interface Analysis* 1 (1979) 2-11.
- [429] T. Koopmans: Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica* 1 (1934) 104-113.
- [430] P. K. Chu, L. Li: Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253-277.
- [431] H. S. Hsu, P. E. Lu, C. W. Chang, S. J. Sun, C. H. Lee, H. C. Su, Y. Y. Chin, H. J. Lin, C. T. Chen, M. J. Huang: Tunable interfacial magnetic–optical properties of Co doped amorphous carbon film induced by charge transfer after acid treatment. *Carbon* 77 (2014) 398-404.
- [432] H. Zoubos, L. E. Koutsokeras, D. F. Anagnostopoulos, E. Lidorikis, S. A. Kalogirou, A. R. Wildes, P. C. Kelires, P. Patsalas: Broadband optical absorption of amorphous carbon/Ag nanocomposite films and its potential for solar harvesting applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 117 (2013) 350-356.
- [433] A. N. Fadzilaha, K. Dayana, M. Rusop: Fabrication and characterization of camphor-based amorphous carbon thin films. *Procedia Engineering* 56 (2013) 743-749.
- [434] A. Salee, Y. Aono, A. Hirata: Development of amorphous carbon coating with luminescent silica/CdSe/ZnS quantum dots underlayer for wear monitoring. *Precision Engineering* 38 (2014) 673–679.
- [435] Y.-H. Lan, S. Brahma, Y. H. Tzeng, J.-M. Ting: Platinum containing amorphous hydrogenated carbon (a-C:H/Pt) thin films as selective solar absorbers. *Applied Surface Science* xx (2014) xx-xx.

- [436] H.-L. Hsu, K. R. Leong, M. Halamicek, I.-J. Teng, P. Mahtani, J.-Y. Juang, S.-R. Jian, L. Qiana, N. P. Kherani: In-situ doping of erbium in hydrogenated amorphous carbon by low temperature metalorganic radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* xxx (2014) xxx-xxx.
- [437] R. Hu, W. Sun, M. Zeng, M. Zhu: Dispersing SnO<sub>2</sub> nanocrystals in amorphous carbon as a cyclic durable anode material for lithium ion batteries. *Journal of Energy Chemistry* 23 (2014) 338-345.
- [438] T. Xia, W. Zhang, Z. Wang, Y. Zhang, X. Song, J. Murowchick, V. Battaglia, G. Liu, X. Chen: Amorphous carbon-coated TiO<sub>2</sub> nanocrystals for improved lithium-ion battery and photocatalytic performance. *Nano Energy* 6 (2014) 109-118.
- [439] Y. J. Zhang, X. Y. Liu, W. Q. Bai, H. Tang, S. J. Shi, X. L. Wang, C. D. Gu, J. P. Tu: Magnetron sputtering amorphous carbon coatings on metallic lithium: Towards promising anodes for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources* 266 (2014) 43-50.
- [440] C. A. Griffiths, S. S. Dimov, A. Rees, O. Dellea, J. Gavillet, F. Lacan, H. Hirshy: A novel texturing of micro injection moulding tools by applying an amorphous hydrogenated carbon coating. *Surface and Coatings Technology* 235 (2013) 1-9.
- [441] F. C. Marques, P. F. Barbieri, G. A. Viana, D. S. da Silva: Implantation of xenon in amorphous carbon and silicon for brachytherapy application. *Applied Surface Science* 275 (2013) 156-159.
- [442] Y. J. Won, H. Ki: Effect of film gradient profile on adhesion strength, residual stress and effective hardness of functionally graded diamond-like carbon films. *Applied Surface Science* 311 (2014) 775-779.
- [443] J. Zhang, T. Huang, A. Yu: Synergistic effect of amorphous carbon coverage and enlarged voltage window on the superior lithium storage performance of nanostructured mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>: Emphasis on interfacial storage phenomena. *Journal of Alloys and Compounds* 606 (2014) 61-67.
- [444] P. K. Chu: Surface engineering and modification of biomaterials. *Thin Solid Films* 528 (2013) 93-105.
- [445] N. Slepicková Kasálková, P. Slepicka, L. Bacáková, P. Sajdl, V. Švorcík: Biocompatibility of plasma nanostructured biopolymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 307 (2013) 642-646.
- [446] S. B. Kim, H. Seo, Y. Kim, H. Jeon, J. Song, H. Soh, Y. C. Kim: Remote RF Oxygen Plasma Cleaning of the Photoresist Residue and RIE-Related Fluorocarbon Films. *Journal of the Korean Physical Society* 41 (2002) 247-250.

- [447] A. Malshe, K. Rajurkar, A. Samant, H. Nørgaard Hansen, S. Bapat, W. Jiang: Bio-inspired functional surfaces for advanced applications. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 62 (2013) 607–628.
- [448] R. U. R. Sagar, X. Zhang, C. Xiong, Y. Yu: Semiconducting amorphous carbon thin films for transparent conducting electrodes. *Carbon* 76 (2014) 64-70.
- [449] W. Yang, X. Xi, Y. Si, S. Huang, J. Wang, K. Cai: Surface engineering of titanium alloy substrates with multilayered biomimetic hierarchical films to regulate the growth behaviors of osteoblasts. *Acta Biomaterialia* xxx (2014) xxx-xxx.
- [450] A. N. Efremov, E. Stanganello, A. Welle, S. Scholpp, P. A. Levkin: Micropatterned superhydrophobic structures for the simultaneous culture of multiple cell types and the study of cell-cell communication. *Biomaterials* 34 (2013) 1757-1763.
- [451] I. E. Palama, S. D'Amone, A. M. L. Coluccia, G. Gigli: Micropatterned Polyelectrolyte Nanofilms Promote Alignment and Myogenic Differentiation of C2C12 Cells in Standard Growth Media. *Biotechnology and Bioengineering* 110 (2013) 586-596.
- [452] C. Wei, W.-J. Pan, M.-S. Hung: The effects of substrate roughness and associated surface properties on the biocompatibility of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology* 224 (2013) 8-17.
- [453] S. Agathopoulos, P. Nikolopoulos: Wettability and interfacial interactions in bioceramic-body-liquid systems. *Journal of Biomedical Materials Research* 29 (1995) 421-429.
- [454] J. L. Birman: Theory of Infrared and Raman Processes in Crystals: Selection Rules in Diamond and Zinblende. *Physical Review* 31 (1963) 1489-1496.
- [455] H. Weber, R. Merlin: *Raman Scattering in Materials Science*. Springer-Verlag, Heidelberg, (2000).
- [456] K. Herrmann et al.: *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen: Grundlagen und Überblick zu modernen Verfahren*. expert-Verlag, Renningen, (2007).
- [457] S. J. Bull: Failure modes in scratch adhesion testing. *Surface and Coatings Technology* 50 (1991) 25-32.
- [458] O. A. Koya, M. O. Faborode: Mathematical Modelling of Palm Nut Cracking based on Hertz's Theory. *Biosystems Engineering* 91 (2005) 471-478.
- [459] ©JCPDS-Karteikarte 27-1402 (Si), (1977).
- [460] Software SCA10, © 1998 DataPhysics Instruments.
- [461] J. Robertson: Deposition mechanisms for promoting sp<sup>3</sup> bonding in diamond-like car-

- bon. *Diamond and Related Materials* 2 (1993) 984-989.
- [462] M. A. Caro, R. Zoubkoff, O. Lopez-Acevedo, T. Laurila: Atomic and electronic structure of tetrahedral amorphous carbon surfaces from density functional theory: Properties and simulation strategies. *Carbon* 77 (2014) 1168-1182.
- [463] C. Xue, J. Zhou: An atomistic study of growth mode and microstructure evolution of amorphous carbon films by different incident carbon atom. *Applied Surface Science* xxx (2014) xxx-xxx.
- [464] H. Y. Dai, Y. Q. Zhang, Z. P. Chen, F. X. Zhai: Investigating the structural and physical properties of hydrogenated amorphous carbon films fabricated by middle frequency pulsed unbalanced magnetron sputtering. *Physica B* 438 (2014) 34-40.
- [465] R. Sauer: Diamant als Elektronikmaterial. *Physikalische Blätter* 51 (1991) 399-404.
- [466] L. E. Kline, W. D. Partlow, W. E. Bies: Electron and chemical kinetics in methane rf glow discharge deposition plasmas. *Journal of Applied Physics* 65 (1989) 70-78.
- [467] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano: Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1 (1984) 1727-1742.
- [468] Y.-N. Chen, T.-B. Ma, P.-Z. Zhu, D.-C. Yue, Y.-Z. Hu, Z. Chen, H. Wang: Growth mechanism of hydrogenated amorphous carbon films: Molecular dynamics simulations. *Surface and Coatings Technology* xxx (2014) xxx-xxx.
- [469] X. Li, S. Xu, P. Ke, A. Wang: Thickness dependence of properties and structure of ultrathin tetrahedral amorphous carbon films: A molecular dynamics simulation. *Surface and Coatings Technology* xxx (2014) xxx-xxx.
- [470] K. J. Kubiak, M. C. T. Wilson, T. G. Mathia, Ph. Carval: Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear* 271 (2011) 523-528.



| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt | Oberflächentechnik                              |   | Charakterisierungsmodethoden |   |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       | Anwendung | biol. Antwort | Quelle |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  |      |  |      |      |      |      |
|---|---|---|------------------------------|---|-------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-----|----------------------|-------|----------|----|-----|-----|-------|-----------|---------------|--------|-----|--|------------|------|-------------|----------|--------|-------|------|-------|--|--|--|--|--|--|------|--|------|------|------|------|
|   |   |   | Skala der Struktur           |   | Mikro | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS | RAMAN $\lambda$ [nm] | FT-IR | TOF-SIMS | CV | EIS | PSI | Tribo |           |               |        | IND | $\theta_{adv}(\text{H}_2\text{O})$ [°] | SFE [mN/m] | CAPF | Mol cut-off | Proteine | Zellen | biol. | med. | tech. |  |  |  |  |  |  |      |  |      |      |      |      |
|   | Methoden  | Parameter   |                              |   |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       |           |               |        |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  |      |  |      |      |      |      |
| TiO <sub>2</sub>                        | UV-Bestrahlung                                  |   | x                            | x |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       |           |               |        |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  | [21] |  |      |      |      |      |
| NiTi                                    | UV-Bestrahlung<br>Wärmebehandlung<br>Säureätzen | Hg, $\lambda=365\text{nm}$ ,<br>$I=6,5\text{mW/cm}^2$ , $t=50-60\text{min}$<br>$T=300-600^\circ\text{C}$<br>$\text{HNO}_3$ , wässriges $\text{NH}_4\text{-HF}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$   |                              | x |       |      |     |      | x      | x    |     |     |     |      |     | x   |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       |           |               |        |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  |      |  |      |      | [22] |      |
| Glas, Au, Oxide, SAMs, TiO <sub>2</sub> | UV-Bestrahlung<br>Aufrauung<br>Porosität        | $r=1,2-2$<br>$r=2,6-4,4$  | x                            | x |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       |           |               |        |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  |      |  |      | [23] |      |      |
| TiO <sub>2</sub> (Anatas, Rutil)        | UV-Bestrahlung                                  |   |                              | x |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       |           |               |        |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  |      |  |      | [24] |      |      |
| TiO <sub>2</sub> -DLC Nanokomposit      | Nanopartikel                                    | Anatas (TiO <sub>2</sub> )  | x                            |   |       |      |     |      |        |      |     |     |     | x    |     | x   |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       |           |               |        |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  |      |  | [25] |      |      |      |
| Polymer P3HT                            | Photolithographie                               |   | x                            |   |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       |           |               |        |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  |      |  |      |      | [26] |      |
| 16MnCr5 Stahl                           | Kaltflammspritzen                               | Pulver: HardTec 19400 (hoch-legierter martensitischer Cr Stahl), DuroTec 19910 (Ni-Cr Legierung), LubroTec 19985 (Ni-Cr Legierung), $p(\text{O}_2)=4,0\text{bar}$ , $p(\text{C}_2\text{H}_2)=0,7\text{bar}$ , Winkel $90^\circ$ |                              | x |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |       |           |               |        |     |  |            |      |             |          |        |       |      |       |  |  |  |  |  |  |      |  |      |      |      | [27] |



| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt     | Oberflächentechnik  |  | Skala der Struktur | Charakterisierungsmodethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     | biol. Antwort | Anwendung | Quelle |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      |       |   |   |   |  |  |  |  |      |      |      |
|---|---|--|--------------------|------------------------------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|---------------|-----------|--------|-----|-----|------|-----|----------------------|-------|----------|----|-----|-----|--------|-----|-------------------------------|------------|------|-------------|----------|--------|-------|------|-------|---|---|---|--|--|--|--|------|------|------|
|   | Methode   | Parameter  |                    | Mikro                        | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | EDX | REM | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES |               |           |        | XPS | XRD | MIES | RBS | RAMAN $\lambda$ [nm] | FT-IR | TOF-SIMS | CV | EIS | PSI | Tribol | IND | $\theta_{adv}(H_2O) [^\circ]$ | SFE [mN/m] | CAPF | Mol cut-off | Proteine | Zellen | biol. | med. | tech. |   |   |   |  |  |  |  |      |      |      |
|   |   |  |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |               |           |        |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      |       |   |   |   |  |  |  |  |      |      |      |
| verschiedene Abscheidemethoden              | Ionenstrahl; Bogenentladung; Zerstäuben; Laserabtrag                                      |  | x                  | x                            |      |     |      |        |      |     | x   |     | x    |     |     |    |      |     | x             | x         |        |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      |       |   |   |   |  |  |  |  |      |      | [44] |
| verschiedene                                | Ionenstrahlzerstäuben<br>Kathodenstrahlabscheidung;PLD;PECVD                              | P=100-1000 eV<br>atmo: Ar, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub><br>E <sub>ion</sub> =10-30 eV   |                    |                              |      |     |      |        |      |     | x   |     | x    |     |     |    |      | x   | XRR           |           |        | x   |     |      |     |                      |       |          |    | x   |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      | x     |   |   |   |  |  |  |  | [45] |      |      |
| a-C:H auf Si und Quarz                      | PECVD, Elektronzyklotronwellenresonanz (ECWR), verteilte Elektronzyklotronresonanz (DECR) | atmo: CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |               |           |        |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      |       |   |   |   |  |  |  |  |      | [46] |      |
| a-C:H auf verschiedenen Substraten (Review) | verschiedene Methoden   |  |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |               |           |        |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      |       |   |   |   |  |  |  |  |      | [47] |      |
| DLC (Review)                                | PVD, CVD, PLD   |  |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |               |           |        |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      |       |   |   |   |  |  |  |  |      | [48] |      |
| P-DLC auf Si <100>                          | h. f. Plasmadeposition  | atmo: CH <sub>4</sub> , PH <sub>3</sub> ,<br>p=25mTorr, P=40-60W   |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |               | x         |        |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      |       |   |   |   |  |  |  |  | [49] |      |      |
| P-DLC auf Si <100>                          | PIII-D<br>Dotierung   | atmo: C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , T=100µs,<br>f=50Hz, t=60min;<br>U <sub>bias</sub> =10kV<br>Dopant: rotes P-Pulver,<br>T=100µs, f=50Hz,<br>t=60min, U <sub>bias</sub> =10kV |                    | x                            |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |               |           |        |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |        |     |                               |            |      |             |          |        |       |      |       | x | x | x |  |  |  |  |      | [50] |      |



| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt   | Oberflächentechnik  |   | Skala der Struktur | Charakterisierungsmodethoden |           |                              |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                      |       |          |    |     |     |     |       | Quelle |       |                          |            |             |          |        |       |      |
|---|---|---|--------------------|------------------------------|-----------|------------------------------|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-------|----------------------|-------|----------|----|-----|-----|-----|-------|--------|-------|--------------------------|------------|-------------|----------|--------|-------|------|
|   |   |   |                    | Methode                      | Parameter | Charakterisierungsmodethoden |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                      |       |          |    |     |     |     |       |        |       |                          |            |             |          |        |       |      |
|   | Mikro   | Nano  |                    |                              |           | STM                          | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS   | RAMAN $\lambda$ [nm] | FT-IR | ToF-SIMS | CV | EQE | EIS | PSI | Tribo |        | IND   | $\theta_{adv}(H_2O)$ [°] | SFE [mN/m] | Mol cut-off | Proteine | Zellen | biol. | med. |
| a-C:Ni auf Si <100>                       | FCVA  | Target: Ni/Graphit (5/95 at%), $U_{Hi,S}=-80V$  |                    |                              |           |                              |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      | x   |     |     |      | 514,5 |                      |       |          |    |     |     |     |       |        |       |                          |            |             |          |        |       | [58] |
| a-C:Ni auf Si <100>                       | Pyrolyse  | Poly(phenylcarbyne)+Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Pulver aufgelöst in Tetrahydrofuran(THF); Spincoating; Erhitzen: t=120min, atmo:Ar, T=400°C, 800°C | x                  |                              |           |                              |      |        | x    |     |     |     |      |     |     |    |      | x   |     |     |      | 532   |                      |       |          |    |     |     |     |       |        |       |                          |            |             |          |        |       | [59] |
| a-C:Fe auf Si <100>-Wafer                 | FCVA  | $U_{dc,S}=-80V$ , Target: Fe/Graphit (1%, 3%, 5%, 10% Fe)   |                    | x                            |           |                              |      |        |      |     |     | x   | ES   |     |     |    |      | x   |     |     |      | 514,5 |                      |       |          |    |     |     |     |       |        |       |                          |            |             |          |        |       | [60] |
| a-C:Ni, a-C:Fe, a-C:Al auf Si <100>-Wafer | FCVA  |   |                    | <0,1nm                       |           |                              |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      | x   |     |     |      | 514,5 |                      |       |          |    |     |     |     |       |        | 25-50 |                          |            |             |          |        |       | [61] |
| Ar-DLC, Ti-DLC auf Si <100>-Wafer         | PLD   | $\lambda=248nm$ , T=25ns, f=10Hz  |                    | x                            |           |                              |      |        |      |     | x   |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      | 5     |                      |       |          |    |     |     |     |       |        |       |                          |            | x           | x        | x      |       | [62] |
| ta-C:X                                    | Laser-induzierter gepulster Bogen                         | atmo: N <sub>2</sub> , Ar, F <sub>2</sub> , Nd-YAG-Laser  |                    | x                            |           |                              |      |        |      |     |     | x   |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                      |       |          |    |     |     |     |       |        | 8-48  |                          |            |             |          |        |       | [63] |
| a-C:H:W, a-C:H:Ti                         | H. f. MS  | f=13,56MHz  |                    |                              |           |                              |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                      |       |          |    |     |     |     |       |        |       |                          |            | x           |          |        |       | [64] |
| N:DLC                                     | Plasmabasierte Ionenimplantation und -abscheidung (PBIID) |   |                    |                              |           |                              |      |        |      |     |     |     | x    |     |     |    |      |     |     |     |      | 514,5 |                      | x     |          |    |     |     |     |       |        |       |                          |            |             |          |        |       | [65] |











| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt                    | Oberflächentechnik   |  | Charakterisierungsmethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       | Quelle |       |  |   |   |   |       |       |       |       |
|--|--|--|----------------------------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-----|------------------------|-------|----------|----|-----|-----|-----|-------|-----|---------------------------------------|------------|------|-------------|----------|---------------|-------|--------|-------|--|---|---|---|-------|-------|-------|-------|
|  |  |  | Skala der Struktur         |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          | biol. Antwort |       |        |       |  |   |   |   |       |       |       |       |
|  | Methode  | Parameter  | Mikro                      | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS | RAMAN $\lambda$ , [nm] | FT-IR | ToF-SIMS | CV | EQE | EIS | PSI | Tribo | IND | $\theta_{adv}$ (H <sub>2</sub> O) [°] | SFE [mN/m] | CAPF | Mol cut-off | Proteine | Zellen        | biol. | med.   | tech. |  |   |   |   |       |       |       |       |
| DLC (Review)   | FCVA; massenselektive Ionenstrahldeposition;<br>gepulste Laserdeposition |  |                            |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       |        | x     |  |   |   |   | [112] |       |       |       |
| a-C:Al, a-C:Ti,<br>a-C:Ni, a-C:Si<br>auf Si<100>-<br>Wafer | FCVA   | Target: Me-Graphit-Komposittarget (5% Me);<br>U <sub>S</sub> =floating...1000V;<br>p=6,5x10 <sup>-4</sup> mbar | x                          | x    |     |      |        |      |     |     |     |      |     | x   |    |      |     |     | x   |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       |        |       |  |   |   |   |       | [115] |       |       |
| DLC als Schutzschicht auf Datenträgern                     |  |  |                            | x    |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       |        |       |  |   |   |   |       | [116] |       |       |
| DLC als Beschichtung bei Treibstoffeinspritzungssystemen   | PVD, PECVD   |  |                            |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       |        |       |  |   |   |   |       | [117] |       |       |
| a-C:H, a-C auf medizinischem Edelstahl                     | Mikrowellenplasma  | P=100W; p=10kPa; atmo: He (200sccm)  |                            | x    |     |      |        |      | x   |     |     |      |     | x   |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       |        |       |  | x | x | x |       | [118] |       |       |
| LTI Kohlenstoff (Review)                                   |  |  |                            |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       |        |       |  |   |   | x |       | [119] |       |       |
| a-C:H:Si als Stent-Beschichtung                            |  |  |                            |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       |        |       |  |   |   |   | x     |       | [120] |       |
| HTI Kohlenstoff (Hochtemperaturkohlenstoff)                |  |  | x                          | x    |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                        |       |          |    |     |     |     |       |     |                                       |            |      |             |          |               |       |        |       |  |   |   |   |       | x     | x     | [121] |





| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt       | Oberflächentechnik   |   | Skala der Struktur | Charakterisierungsmodethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                        |       |          |    |     |     |     | biol. Antwort | Anwendung | Quelle |       |     |                          |            |      |             |          |
|---|--|---|--------------------|------------------------------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-------|------------------------|-------|----------|----|-----|-----|-----|---------------|-----------|--------|-------|-----|--------------------------|------------|------|-------------|----------|
|   |  |   |                    | Charakterisierungsmodethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                        |       |          |    |     |     |     |               |           |        |       |     |                          |            |      |             |          |
|   | Methode  | Parameter   |                    | Mikro                        | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS   | RAMAN $\lambda$ , [nm] | FT-IR | TOF-SIMS | CV | EQE | EIS | PSI |               |           |        | Tribo | IND | $\theta_{adv}(H_2O)$ [°] | SFE [mN/m] | CAPF | Mol cut-off | Proteine |
| DLC   | direkte Ionenstrahldeposition; gepulste Laserablation;FCVA; Ionenstrahlkonversion eines kondensierten Precursors; MS; H. f. PACVD; PIIID |   |                    |                              |      |     |      |        |      | x   |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                        |       |          |    |     |     |     |               |           |        |       |     |                          |            |      |             | [138]    |
| a-C:H/Ti auf Edelstahl (DIN 1.4301) oder Glas | H. f. MS   |   |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      | x   |     |     |      |       |                        |       |          |    |     |     |     |               |           |        |       |     |                          |            |      |             | [139]    |
| a-C:H, a-C:H/Ti und a-C:H-a-C:H/Ti auf PE     | H. f. und d. c. MS   |   |                    |                              |      |     | x    |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                        |       |          |    |     |     |     |               |           |        |       |     |                          |            |      |             | [140]    |
| DLC auf Si<100>- Substraten                   | PACVD, FCVA  | CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>   | x                  |                              |      |     |      | x      | x    | x   |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     | ERDA |       |                        |       |          |    |     |     |     |               |           | 39-53  |       |     |                          | x          | x    |             | [141]    |
| DLC, oxidiertes DLC und P:DLC                 | PLD<br><br>Strukturierung  | ArF-Excimerlaser; Target: Graphit, P-Graphit; Flussdichte=12J/cm <sup>2</sup> bzw. 3J/cm <sup>2</sup> Cu-TEM-Gitter |                    |                              |      |     | x    | x      |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       | x                      |       |          |    |     |     |     |               |           | 33-63  |       |     |                          |            |      |             | [142]    |
| a-C:H:Si auf Si<100>-Substraten               | PECVD<br>Wärmebehandlung   | p=1,3x10 <sup>-2</sup> -4,5x10 <sup>-2</sup> mTorr<br>T=200-600°C, t=2h   |                    |                              |      |     |      |        | x    |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      | 514,5 |                        |       | x        |    |     |     |     |               |           | 37-42  |       |     |                          |            |      |             | [143]    |
| a-C:H auf Si<100>-Wafer                       | PIIID  | P=500W, U <sub>d.c.,S</sub> =-500V; atmo: C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +Ar   |                    |                              |      |     |      |        |      | x   |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |       |                        |       |          |    |     |     |     |               |           |        | ≈45   |     |                          |            |      |             | [144]    |
| a-C:Si auf Si<100>-Wafer                      | MS   | Target: Graphit, Si; p=800x10 <sup>-3</sup> Pa; atmo:Ar (50sccm); U <sub>H.f.,S</sub> =-10V                         |                    |                              |      |     |      |        |      | x   |     |     |      | x   |     |    |      |     |     |     |      |       |                        |       |          |    |     |     |     |               |           |        |       |     |                          |            |      |             | [145]    |

| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt                       | Oberflächentechnik             |  | Skala der Struktur | Charakterisierungsmodethoden |           |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     | biol. Anteilwort | Anwendung | Quelle |       |     |                          |            |      |             |        |       |       |       |       |  |  |       |  |  |       |
|---|--------------------------------|--|--------------------|------------------------------|-----------|-------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-----|----------------------|-------|----------|----|-----|-----|-----|------------------|-----------|--------|-------|-----|--------------------------|------------|------|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|--|--|-------|--|--|-------|
|   |                                |  |                    | Methode                      | Parameter | Mikro | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS | RAMAN $\lambda$ [nm] | FT-IR | TOF-SIMS | CV | EQE | EIS | PSI |                  |           |        | Tribo | IND | $\theta_{adv}(H_2O)$ [°] | SFE [mN/m] | CAPF | Mol cut-off | Zellen | biol. | med.  | tech. |       |  |  |       |  |  |       |
|   |                                |  |                    |                              |           |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        |       |     |                          |            |      |             |        |       |       |       |       |  |  |       |  |  |       |
| Proteinadsorption auf LTIC (low temperature isotropic carbon) |                                | Adsorptionszeit=3-18h  |                    |                              |           |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        | x     | x   |                          | [146]      |      |             |        |       |       |       |       |  |  |       |  |  |       |
| a-C:H:N   | H. f. Plasma CVD               | atmo: CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> +C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> ; p≈100Pa  |                    |                              |           |       |      |     |      |        | x    |     | x   |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        |       |     |                          |            | x    |             |        | [147] |       |       |       |  |  |       |  |  |       |
| NCD, NCD-H, NCD-O auf Steriplan Plättchen                     | H. f. CVD Wärmebehandlung      | atmo: CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> ; T <sub>S</sub> =600°C t=4h; T=400°C   |                    |                              |           |       |      |     |      | x      |      |     | x   |     |      |     |     |    | x    |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        |       |     | x                        | x          |      |             | [148]  |       |       |       |       |  |  |       |  |  |       |
| NCD/a-C auf Si<100>-Wafer                                     | MW PACVD                       | atmo: 17%CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> ; p=2,6kPa; T=770°C   |                    |                              |           |       |      |     |      |        |      |     |     | x   |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        |       |     |                          |            |      | x           |        |       | [149] |       |       |  |  |       |  |  |       |
| P-DLC auf Si<100>-Wafer                                       | PIIID                          | atmo: Ar+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; P <sub>H,t</sub> =42W; P-Pulver   |                    |                              |           |       |      |     |      |        |      |     |     | x   |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        |       |     |                          |            |      |             | x      |       |       | [150] |       |  |  |       |  |  |       |
| ta-C:H auf Si<100>-Substrate                                  | gefiltertes Plasmastrahlsystem | atmo:Ar+CH <sub>4</sub> ; B=40mT; U <sub>S</sub> =0...-80V; p=7Pa;   |                    |                              |           |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        |       |     |                          |            |      |             |        | x     |       |       | [151] |  |  |       |  |  |       |
| a-C:H   | PIIID Wärmebehandlung          | U <sub>d.c.</sub> =-75...-900V; atmo:Ar+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; P <sub>H,t</sub> =500W T=600°C; t=30min; p<1x10 <sup>-3</sup> Pa |                    |                              |           |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        |       |     |                          |            |      |             |        |       |       |       | x     |  |  | [152] |  |  |       |
| DLC auf NiTi  | plasmabasierte Ionimplantation | U <sub>H,t,S</sub> =-12...-40eV; f=60-100Hz; T=20-30µs; atmo: C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>                              |                    |                              |           |       |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |                  |           |        |       |     |                          |            |      |             |        |       |       |       |       |  |  | x     |  |  | [153] |







| Oberflä-<br>che/Sub-<br>strat/Untersuc-<br>hungsobjekt         | Oberflächentechnik                             |  | Skala der<br>Struktur | Charakterisierungsmodethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          | Anwen-<br>dung | Quelle |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  |       |  |  |       |       |
|--|--|--|-----------------------|------------------------------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-----|----------------------|-------|----------|----------------|--------|----|-----|-----|-----|-------|-----|--------------------------|------------|------|-------------|----------|--------|--------------------|------|-------|------|--|--|-------|--|--|-------|-------|
|  | Methode  | Parameter  |                       | Mikro                        | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS | RAMAN $\lambda$ [nm] | FT-IR | TOF-SIMS |                |        | CV | EQE | EIS | PSI | Tribo | IND | $\theta_{adv}(H_2O)$ [°] | SFE [mN/m] | CAPF | Mol cut-off | Proteine | Zellen | biol. Ant-<br>wort | med. | tech. |      |  |  |       |  |  |       |       |
|  |  |  |                       |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       | bio. |  |  |       |  |  |       |       |
|  | PECVD<br>Wärmebehandlung                       | atmo: CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , Ar, N <sub>2</sub> ;<br>P <sub>H.f.</sub> =50W; =275mTorr<br>T=450°C; t=2h;<br>$\rho=1 \times 10^{-6}$ Torr |                       |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      | 458 | x                    |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  | [199] |  |  |       |       |
| ausführliche<br>Erläuterung der<br>Nanoindentie-<br>rung       | Load-Unloading-Kurven;<br>Auswertung           | indentierte Materialien:<br>Al, W, Kalk-Natron-Glas,<br>Quarzglas, Quarz, Saphir   |                       |                              |      |     |      |        | x    |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  |       |  |  | [202] |       |
| ausführliche<br>Erläuterung der<br>Nanoindentie-<br>rung       | Messungen und theoreti-<br>sche Betrachtungen  |  |                       |                              |      |     |      |        | x    |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  |       |  |  |       | [203] |
| Oberflächen-<br>energie von<br>Polymeren                       | Methode des liegenden<br>Tropfens              | viele verschiedene Ober-<br>flächen und Testflüssig-<br>keiten   |                       |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  |       |  |  |       | [207] |
| ausführliche<br>Betrachtungen<br>zur Kontaktwin-<br>kelmessung | verschiedene: dynami-<br>sche und statische    |  |                       |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  |       |  |  |       | [209] |
| Erläuterung<br>zum ELISA                                       | Enzyme Linked Immuno-<br>sorbent Assay (ELISA) |  |                       |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  |       |  |  | [210] |       |
| Oberflächen-<br>energien ver-<br>schiedener<br>Materialien     |  |  |                       |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  |       |  |  |       | [211] |
| LTIC für künstli-<br>che Herzklap-<br>pen                      |  |  |                       |                              |      |     |      |        | x    |     | x   |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |                |        |    |     |     |     |       |     |                          |            |      |             |          |        |                    |      |       |      |  |  |       |  |  |       | [212] |





| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt | Oberflächentechnik  |   | Skala der Struktur | Charakterisierungsmodethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     | Quelle |       |     |                          |            |      |             |          |        |              |       |      |       |      |       |       |  |  |  |       |       |
|---|---|---|--------------------|------------------------------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-----|----------------------|-------|----------|----|-----|-----|-----|--------|-------|-----|--------------------------|------------|------|-------------|----------|--------|--------------|-------|------|-------|------|-------|-------|--|--|--|-------|-------|
|   | Methode   | Parameter   |                    | Mikro                        | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS | RAMAN $\lambda$ [nm] | FT-IR | ToF-SIMS | CV | EQE | EIS | PSI |        | Tribo | IND | $\theta_{adv}(H_2O)$ [°] | SFE [mN/m] | CAPF | Mol cut-off | Proteine | Zellen | biol. Anteil | tech. | med. | biol. |      |       |       |  |  |  |       |       |
|   |   |   |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |        |       |     |                          |            |      |             |          |        |              |       |      |       | med. | biol. |       |  |  |  |       |       |
| ta-C:N auf Si<100>-Wafer                | FCVA<br>Funktionalisierung mit Proteinen                              | Target: Graphit; I=60A; atmo: N <sub>2</sub> ; U <sub>dc,S</sub> =-100V; p=1×10 <sup>-6</sup> -1×10 <sup>-3</sup> Pa TFAAD-Aminosäure   |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     | x   | x  |      |     | x   |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |        |       |     |                          |            |      |             | x        |        |              |       |      |       |      |       | [240] |  |  |  |       |       |
| a-C auf Si<100>-Wafer                   | ECR-Zerstäuben<br>Funktionalisierung durch 1,3-Dipolare Cykloaddition | p=1×10 <sup>-1</sup> Pa; P=400W; U <sub>S</sub> =20V; T=343-353K 4-(Trifluoromethyl) benzaldehyd, N-methylhydroxylamin hydrochlorid und 1,3,5-Trimethylbenzen; T=298-413K; t=1-168h |                    | x                            |      |     |      |        |      |     |     |     | x    |     |     |    |      |     |     |     |      |     | 532                  |       |          |    |     |     |     |        |       |     |                          |            |      |             |          |        |              |       |      |       |      |       |       |  |  |  | [241] |       |
| a-C:W auf Si<100>-Wafer                 | H. f. MS<br>Erosion mittels ECR-Plasma                                | Target: Graphit, W; atmo:Ar; P <sub>H.f.</sub> =500W (Graphit), 0...10W(W) P=150W; atmo:O <sub>2</sub> (20sccm); p=0,5Pa  |                    |                              |      |     |      |        | x    |     |     |     |      |     | x   |    |      |     |     | x   |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |        |       |     |                          |            |      |             |          |        |              |       |      |       |      |       |       |  |  |  |       | [242] |
| SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>         | reaktives d. c. Zerstäuben  | Target: Si; atmo: Ar+N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ,Ar+N <sub>2</sub> ,Ar+O <sub>2</sub> ; P=75W; Fluss=20sccm   |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     | x   |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |        |       |     |                          |            |      |             |          |        |              |       |      |       |      |       |       |  |  |  | [243] |       |
| a-C auf Si<100>-Wafer                   | H. f. MS<br>SIMPLEX- und MONTECARLO-Fittings                          | Target: Graphit; U <sub>S</sub> =10...200V; p=2×10 <sup>-2</sup> mbar;  |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     | x   |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |        |       |     |                          |            |      |             |          |        |              |       |      |       |      |       |       |  |  |  | [245] |       |
| a-C, a-C:H, ta-C, ta-C:H und DLC        | Raman-Spektroskopie   |   |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |     |     |        |       |     |                          |            |      |             |          |        |              |       |      |       |      |       |       |  |  |  |       | [246] |





















| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt       | Oberflächentechnik                  |   | Skala der Struktur | Charakterisierungsmodethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     | Anwendung | Quelle |     |       |     |   |            |             |          |        |       |       |       |   |
|---|-------------------------------------|---|--------------------|------------------------------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-----|----------------------|-------|----------|----|-----|-----------|--------|-----|-------|-----|---|------------|-------------|----------|--------|-------|-------|-------|---|
|   |                                     |   |                    | Charakterisierungsmodethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            |             |          |        |       |       |       |   |
|   | Methode                             | Parameter   |                    | Mikro                        | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS | RAMAN $\lambda$ [nm] | FT-IR | TOF-SIMS | CV | EIS |           |        | PSI | Tribo | IND | $\theta_{\text{adv}}(\text{H}_2\text{O})$ [°] | SFE [mN/m] | Mol cut-off | Proteine | Zellen | biol. | med.  | tech. |   |
| Strukturierung von AlO auf Si-Substraten      | NIL<br>RIE                          | Photolack: PMMA; atmo: CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> , BCl <sub>3</sub>                           |                    |                              |      |     |      |        |      | x   |     |     | x    |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            |             |          |        |       | [345] | x     |   |
| a-C:H, Stähle, Gusseisen                      | Laserbestrahlung                    | Typen: Nd-YAG, CO <sub>2</sub>  |                    |                              |      |     |      |        | x    | x   | x   |     |      |     |     |    |      |     | x   |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            |             |          |        |       |       | [347] | x |
| Nafion  | Ionenbestrahlung                    | j=0,637mA/cm <sup>2</sup> ; t=30s; E=600eV; $\gamma=0...70^\circ$                                   |                    | x                            |      |     |      |        | x    | x   |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            |             |          |        |       |       | [348] | x |
| thermische Oxidschicht auf Si-Substrat        | Elektronenbestrahlung               | E=100 eV; p=10 <sup>-7</sup> Torr; Q=150 $\mu$ C/cm <sup>2</sup>                                    |                    | x                            |      |     |      |        |      |     |     |     | x    |     |     |    |      |     | x   |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            | x           | x        |        |       | [349] | x     |   |
| a-C:F, Stahl, Al-induziertes a-Si             | Sandstrahlen Plasmabehandlung PECVD | t=10s, p=240 kPa atmo: C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>  |                    | x                            | x    |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            |             |          |        |       | [352] | x     |   |
| a-C:H   | Plasmadeposition                    | atmo: C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; U <sub>K</sub> =-150V; T=30...300°C; p=4Pa; t=5-12min         |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            |             |          |        |       |       | [356] | x |
| a-C:H auf Si-, Quarz- und Edelstahlsubstraten | PECVD                               | P=100W; atmo: C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>   |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            |             |          |        |       | [357] | x     |   |
| a-C:H(Si,Al) auf Si<100>-Wafer                | MS                                  | P=700W; U <sub>s</sub> =-400,-300,-200-100,0V; Komposittarget (Si:Al=6:1); atmo: Ar+CH <sub>4</sub> |                    |                              |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |                      |       |          |    |     |           |        |     |       |     |   |            |             |          |        |       | [358] | x     |   |





| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt | Oberflächentechnik                                    |   | Charakterisierungsmodethoden |   |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      | Anwendung | Quelle |     |      |     |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       |       |       |       |        |          |
|---|---|---|------------------------------|---|-------------|------------|-------------------------------|-----|-------|-----|-----|-----|----|----------|-------|----------------------|-----------|--------|-----|------|-----|-----|-----|------|----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|--------|------|-----|------|-------|-------|-------|-------|--------|----------|
|   | Methode   | Parameter   | Skala der Struktur           |   | Mol cut-off | SFE [mN/m] | $\theta_{adv}(H_2O) [^\circ]$ | IND | Tribo | PSI | EIS | EQE | CV | ToF-SIMS | FT-IR | RAMAN $\lambda$ [nm] |           |        | RBS | MIES | XRD | XPS | AES | EPMA | SE | PFL | AFM | EELS | TEM | EDX | REM | SPEC | NEXAFS | LEED | STM | Nano | Mikro | tech. | med.  | biol. | Zellen | Proteine |
|   |   |   |                              |   |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      |           |        |     |      |     |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       |       |       |       |        |          |
| Ni -20Cr auf ASTM A213 TP347H-Stahl     | Detonationsspritzen                                   | Ni -20Cr; T=3900°C;   |                              |   |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      |           |        |     |      | x   |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       | x     |       | [398] |        |          |
| SAMS auf Au auf Glas                    | Eintauchen in Lösung                                  | Peptide (0.1 mM) in Ethanol- bzw. N,N-dimethylformamid (DMF)-Lösung; t=24h                  |                              |   |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          | x     |                      |           |        |     |      |     |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       |       |       |       | [402]  |          |
| Pd, Pt, Au, Ag                          | Nanopartikel – verschiedenen Methoden der Aufbringung | verschiedene  |                              | x |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      |           |        |     |      |     |     |     |      |    | x   |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       |       | x     |       | [403]  |          |
| DLC mit NCD-NP auf Stahl                | PECVD<br>NCD-NP                                       | atmo:C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ; p=18Pa; t=60min; U <sub>S</sub> =-700V Ø=500nm        |                              | x |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      |           |        |     |      |     |     |     |      |    |     |     |      | x   |     |     |      |        |      |     |      |       | x     |       | [404] |        |          |
| Papier                                  | Entmischen von Polymeren (PHB) Plasmabehandlung       | atmo:Ar; p=0,16-0,2mbar; t=5-180s   | x                            | x |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      |           |        |     | x    |     |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      | x     |       | [405] |       |        |          |
| ta-C auf Si<100>-Wafer                  | FCVA Lasermodifikation                                | p=5x10 <sup>-3</sup> Pa<br>$\lambda$ =266; 355nm; f=1Hz; t=10ns; F=38-125mJ/cm <sup>2</sup> |                              | x |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      | 514,5     |        |     |      |     |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       |       | x     |       | [406]  |          |
| a-C auf 315 Edelstahl                   | Lasermodifikation                                     | $\lambda$ =248nm; f=150Hz; t=5-6ns; F=2500 mJ/cm <sup>2</sup> ;                             |                              |   |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      |           |        |     |      |     |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       |       |       |       | [407]  |          |
| a-C                                     | MS-Ionenplattieren                                    | atmo: Kr<br>Beschreibung in an anderer Quelle   | x                            |   |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      |           |        |     |      |     |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       |       |       | [407] |        |          |
| HAp auf TiO <sub>2</sub>                | Elektronenbestrahlung                                 | E=100 eV;<br>Q=0...200 $\mu$ C/cm <sup>2</sup>  |                              | x |             |            |                               |     |       |     |     |     |    |          |       |                      |           |        |     |      |     |     |     |      |    |     |     |      |     |     |     |      |        |      |     |      |       |       |       |       | x      | [408]    |

| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt   | Oberflächentechnik   |  | Skala der Struktur | Charakterisierungsmodethoden |      |     |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     | Quelle |               |       |          |    |     |     |     |       |     |   |            |      |             |          |        |               |           |       |      |       |       |       |       |
|--|---|--|--------------------|------------------------------|------|-----|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-----|--------|---------------|-------|----------|----|-----|-----|-----|-------|-----|---|------------|------|-------------|----------|--------|---------------|-----------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|  | Methode   | Parameter  |                    | Mikro                        | Nano | STM | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS | XRD | MIES | RBS |        | RAMAN λ, [nm] | FT-IR | TOF-SIMS | CV | EQE | EIS | PSI | Tribo | IND | θ <sub>adv</sub> (H <sub>2</sub> O) [°] | SFE [mN/m] | CAPF | Mol cut-off | Proteine | Zellen | biol. Antwort | Anwendung | tech. | med. | biol. |       |       |       |
| DLC auf Si-NP auf Si   | Nanopartikel SAMS, kolloidale Lithographie Warmehandlung PECVD       | Si-NP; Ar-Ionen: 550 eV<br><br>t=3h; T=1000°C<br>U=500V; f=100kHz;<br>atmo:CH <sub>4</sub> ; p=2,5Pa   | x                  | x                            |      |     |      |        | x    |     |     |     | x    |     |     |    |      |     |     |     |      |     |        |               |       |          |    |     |     |     |       |     |   |            |      |             |          |        |               |           |       |      |       |       | [409] |       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Nanopartikel, Silanisierung, Biomolekule                             |  |                    | x                            |      |     |      | x      | x    |     | x   |     |      | x   |     |    |      | x   | x   |     |      |     | x      |               |       |          |    |     |     |     |       |     |   |            |      | x           | x        | x      | x             | x         |       |      |       |       | [411] |       |
| DLC/F-DLC auf PHB  | CVD,PECVD Plasmahandlung  | atmo: O <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> ,CF <sub>4</sub> ,   | x                  |                              |      |     |      |        | x    |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |        |               |       |          |    |     |     |     |       |     |   |            |      |             |          |        |               |           |       |      |       | [412] |       |       |
| Oberflächenmodifikation von Polymeren   | SAMS, Plasmahandlung, Immobilisierung von Molekülen/Proteinen        |  | x                  | x                            |      |     |      |        | x    |     |     |     | x    |     |     |    |      |     |     | x   |      |     |        |               | x     |          |    |     |     |     |       |     |   |            |      | x           | x        | x      | x             |           |       |      |       | [413] |       |       |
| Oberflächenmodifikation von Polymeren   | Plasmahandlung, Immobilisierung von Molekülen/Proteinen              |  |                    | x                            |      |     |      |        | x    |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |        |               |       |          |    |     |     |     |       |     |   |            |      |             | x        | x      |               |           |       |      |       | [414] |       |       |
| Oberflächenbehandlung von Metallen und Polymeren  | Plasmahandlung, Drucken, Lithographie                                 |  | x                  | x                            |      |     |      |        | x    |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |        |               |       |          |    |     |     |     |       |     |   |            |      |             |          |        |               |           |       |      |       |       | [415] |       |
| DLC, a-C:H auf 62HRC Stahl   | PECVD<br><br>Laserslithographie<br>Plasmaatzen<br><br>Plasmahandlung | atmo:C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ; U <sub>s</sub> =-650V;<br>p=4Pa<br>λ=405nm<br>atmo: SF <sub>6</sub> /CHF <sub>3</sub> (1:10);<br>P=20W; U <sub>s</sub> =300V; p=7Pa<br>atmo:O <sub>2</sub> (80sccm);<br>p=3Pa; P=10W; U <sub>s</sub> =320V |                    | x                            |      |     |      |        | x    |     |     |     |      |     |     |    |      |     |     |     |      |     |        |               |       |          |    |     |     |     |       |     |   |            |      |             |          |        |               |           |       |      |       |       |       | [416] |

| Oberfläche/Substrat/Untersuchungsobjekt  | Oberflächentechnik                                   |   | Skala der Struktur | Charakterisierungsmodethoden |      |       |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |       |     |      |            |                      |       |          |    |     |     |       |     |                          | Anwendung | Quelle |            |             |          |        |       |       |
|--|--|---|--------------------|------------------------------|------|-------|------|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|------|-----|-------|-----|------|------------|----------------------|-------|----------|----|-----|-----|-------|-----|--------------------------|-----------|--------|------------|-------------|----------|--------|-------|-------|
|  |  |   |                    | Charakterisierungsmodethoden |      |       |      |        |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |       |     |      |            |                      |       |          |    |     |     |       |     |                          |           |        |            |             |          |        |       |       |
|  | Methode  | Parameter   |                    | Mikro                        | Nano | STM   | LEED | NEXAFS | SPEC | REM | EDX | TEM | EELS | AFM | PFL | SE | EPMA | AES | XPS   | XRD | MIES | RBS        | RAMAN $\lambda$ [nm] | FT-IR | TOF-SIMS | CV | EIS | PSI | Tribo | IND | $\theta_{adv}(H_2O)$ [°] |           |        | SFE [mN/m] | MoI cut-off | Proteine | Zellen | biol. | med.  |
| a-C:Ni auf Si<100>-Wafer                 | Pyrolyse eines Polymers                              | atmo:Ar; T=400,800°C; t=2h  |                    |                              |      |       |      |        | x    |     | x   |     |      |     |     |    |      | x   |       |     |      | 532        |                      |       |          |    |     |     |       |     |                          |           |        |            |             | x        |        | [417] |       |
| Untersuchung von a-C und NC-Kohlenstoff  |  |   |                    |                              | x    |       |      |        | x    |     | x   | x   | x    |     |     |    |      |     | XRR   |     |      | 244; 514,5 | x                    |       |          |    |     |     |       |     |                          |           |        |            |             |          |        |       | [430] |
| a-C:Co auf Quarz-Substrate               | MS<br>Wärmebehandlung<br>Säurebehandlung             | T=RT; Details in anderer Veröffentlichung<br>T=600°C; p≈10 <sup>-6</sup> Torr;<br>t=30s,5min,2x5min<br>0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          |                    | x                            |      | XANES |      |        |      |     | x   |     |      |     |     |    |      |     |       |     |      |            |                      |       |          |    |     |     |       |     |                          |           |        |            |             | x        |        | [431] |       |
| a-C:Ag auf Si<100>-Substrat              | PLD; Nd:YAG  | Target: Graphit,Ag;<br>t=20min; $\lambda$ =532,355nm;<br>T=4ns; f=10Hz; p=10 <sup>-3</sup> Pa   |                    |                              |      |       |      | x      |      |     | x   |     |      |     |     |    |      |     | x,XRR |     |      |            |                      |       |          |    |     |     |       |     |                          |           |        |            |             | x        |        | [432] |       |
| a-C und a-C:N auf Glas                   | CVD  | T=500-650°C; atmo:<br>Ar+N <sub>2</sub> ; Präkursor:<br>C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O   |                    |                              |      |       |      | x      |      |     |     |     |      |     |     |    |      |     |       |     |      | x          | x                    |       |          |    |     |     |       |     |                          |           |        |            |             | x        |        | [433] |       |
| a-C auf Si-Substrate                     | Aufbringen Quantenpunkte mit Spincoating<br>H. f. MS | CdSe/ZnS; f=1000rpm;<br>t=10s<br>Target: Si, Graphit;<br>p=1Pa; P=100W;<br>t=240min   |                    |                              |      |       |      |        |      |     |     |     | x    |     |     |    |      |     |       |     |      | 532        |                      |       |          |    |     |     |       |     |                          |           |        |            |             | x        |        | [434] |       |
| a-C:H/Pt auf Si-, Glas- und Cu-Substrate | Zerstäuben<br>Wärmebehandlung                        | Target: C (d. c.),Pt(H. f.);<br>atmo: Ar+CH <sub>4</sub> ;<br>P <sub>dc</sub> =100W; p=10 <sup>-2</sup> Torr;<br>P <sub>Hf</sub> =50...110W;<br>T=400...600°C; t=2h |                    |                              |      |       |      | x      | x    |     | x   |     | x    |     |     |    |      |     |       |     |      |            | x                    |       |          |    |     |     |       |     |                          |           |        |            |             | x        |        | [435] |       |



