

**Surface Chemical Characterization of Plasma-Chemically
Deposited Polymer Films**
by
**X-ray Photoelectron Spectroscopy and Near-Edge X-ray
Absorption Fine Structure**

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dipl. Phy. Sufal Swaraj
aus Ranchi, Indien
August, 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Hennecke

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

Disputation am: 13.10.2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des „Doktorandenprogramms“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in der Zeit von November 2002 bis June 2005 angefertigt.

Abstract

Swaraj, Sufal

Surface Chemical Characterization of Plasma-Chemically Deposited Polymer Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure.

Plasma deposited polymer films using the monomers ethylene, styrene, allyl alcohol and allylamine were investigated using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) *without* and after exposure to air. The effects of the various external plasma parameters such as duty cycle, power and pressure on the chemical character of the deposited films were studied in detail. In general it was found that hard plasma conditions (e.g. high duty cycle, high power) lead to deposited films with low retention of the monomer functional group and with high degrees of unsaturation, branching and cross-linking character.

The study of plasma deposited copolymer films involved the simultaneous reactions of a chain extending monomer, ethylene or styrene, along with a functional group carrying monomer, allyl alcohol or allylamine. It was possible to control the surface concentration of functional groups and the extent of unsaturation of the copolymer films by the variation in the partial flow rate of the comonomer. The chemical character of the copolymer films was found to depend largely on the reactivity of the individual comonomers. Strong indications of chemical interactions between the comonomers are found.

The plasma deposited homopolymer and copolymer films were also investigated after aging in air at different exposure times. All the plasma deposited films, with the exception of films involving allyl alcohol, uptake oxygen on exposure to air. This is attributed to the large concentration of radicals on the surface of these films. Loss of the retained functional groups and loss of unsaturation on aging were also observed. The aging behaviour of the plasma deposited films also show a dependence on the deposition parameter used while preparing the films. In the case of plasma deposited copolymer films the aging behavior was largely dependent on the nature of the comonomers involved.

This work highlights again the use of XPS and NEXAFS as efficient and complementary tools in the field of surface analysis of plasma deposited films.

Inhaltsübersicht

Swaraj, Sufal

Zur chemischen Charakterisierung der Oberfläche von plasma-chemisch abgeschiedenen Polymerfilmen mit der Röntgen-Photoelektronenspektrometrie und der Röntgen-Absorptionsspektrometrie

Die Oberflächen von plasma-chemisch abgeschiedenen Polymerfilmen wurden mit Hilfe der Analyseverfahren Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (ESCA, XPS) und Röntgen-Absorptionsspektrometrie (Feinstruktur an der Absorptionskante, NEXAFS) ohne Atmosphärenkontakt direkt nach ihrer Abscheidung und nach Alterung in Umgebungsatmosphäre untersucht. Als Monomere wurden Ethylen, Styrol, Allylalkohol und Allylamin eingesetzt. Der Einfluss der externen Plasmamparameter *Duty Cycle*, Plasmaleistung und Druck des gasförmigen Monomers im Reaktor auf den chemischen Charakter der abgeschiedenen Filme wurde im Detail analysiert. Grundsätzlich führt die Anwendung von „harten“ Plasmabedingungen, d.h. bei hoher effektiver Plasmaleistung, zu Filmen mit einer vergleichsweise geringen Retention der Funktionalgruppen der Monomere. Darüber hinaus sind diese Filme stark vernetzt bzw. verzweigt. Eine vergleichsweise hohe Anzahl von ungesättigten Kohlenstoffspezies ist ebenfalls typisch. Die Anwendung milder Plasmabedingungen bewirkt in jedem Fall das Gegenteil.

Simultan aus einer Monomermischung plasma-chemisch abgeschiedene Filme wurden ebenfalls hergestellt und analysiert. Zur Einstellung von bestimmten Oberflächenkonzentrationen von OH bzw. NH₂ Funktionalgruppen wurden dabei Plasmagasmischungen benutzt, die aus Allylalkohol bzw. Allylamin mit Ethylen oder Styrol bestanden. Es konnte gezeigt werden, dass über die Variation der partialen Gasflüsse der jeweiligen Monomere im Plasmagassstrom die Oberflächenkonzentration von Funktionalgruppen kontrolliert eingestellt werden kann. Der chemische Charakter der resultierenden Plasmapolymere wird wesentlich durch die individuelle Reaktivität der jeweiligen Monomere bestimmt. Die Analysen ergaben starke Hinweise darauf, dass die Monomere im Plasma miteinander reagieren und tatsächlich Ko-Polymerisate als Schichten erhalten werden.

Die plasma-chemisch abgeschiedenen Schichten wurden während einer mehrmonatiger Luftexposition zu bestimmten Zeiten mit dem Ziel analysiert, Informationen zum

Alterungsprozess zu erhalten. Alle abgeschiedenen Plasmapolymerschichten, mit Ausnahme derer, die mit Allylkohl hergestellt wurden, zeigten eine ausgeprägte Sauerstoffaufnahme während der Alterung. Dies wird auf Reaktionen, die an den in hoher Zahl in den Filmen existierenden Radikalen starten, zurückgeführt. Verringerungen der Oberflächenkonzentrationen der durch die Monomere eingebrachten Funktionsgruppen und der ungesättigten Kohlenstoffspezies werden ebenfalls als Folge der Alterung beobachtet. In allen Fällen sind die Alterungsphänomene der Plasmapolymerfilme mit den jeweiligen Abscheidebedingungen, d.h. den externen Plasmaparametern, korreliert. Bei den Kopolymerisaten beeinflussen die Art der benutzten Monomere und ihre jeweilige Konzentration im Prozessgasstrom zusätzlich die Alterungsphänomene.

Die Ergebnisse der vorgelegten Studie verdeutlichen einmal mehr, dass die eingesetzten Analyseverfahren (XPS und NEXAFS) sehr aussagefähige und komplementäre Ergebnisse auf dem Gebiet der Oberflächencharakterisierung von plasma-chemisch abgeschiedenen Filmen liefern.

Contents

1. Introduction	1
2. Theoretical Background	4
2.1. Basic plasma literature	4
2.1.1. Plasma state	4
2.1.2. Classification of plasmas	4
2.1.3. Plasma in the laboratory	5
2.1.4. Internal plasma parameters	6
○ Plasma density	6
○ Plasma temperature	6
○ Electron energy distribution	6
○ Mean free path	8
○ Debye length	8
○ Sheath potential	8
2.2. Plasma Polymerization	9
2.2.1. Basics of plasma polymerization	9
2.2.2. Continuous wave and pulse plasma polymerization	12
2.2.3. Growth mechanism of plasma polymerization	13
2.3. Applications of plasma polymers	15
2.4. Chemical characterization of plasma polymers	16
3. Experimental	18
3.1. Substrates and chemicals used in plasma polymer deposition	18
3.2. Preparation of reference polymer films	18
3.3. Plasma deposition equipment	18
3.4. Preparation of plasma polymer films	19
3.4.1. General procedure applied for plasma polymerization	19

3.4.2.	Preparation of plasma deposited ethylene films	19
3.4.3.	Preparation of plasma deposited styrene films	20
3.4.4.	Preparation of plasma deposited allyl alcohol and allylamine films	20
3.4.5.	Preparation of plasma copolymer films	20
3.4.6.	Aging studies	20
4.	Methods of characterization	24
4.1.	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	24
4.1.1.	Basics of XPS	24
4.1.2.	Instrumentation of XPS	30
4.2.	Near-edge X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS)	31
4.2.1.	Basics of NEXAFS	31
4.2.2.	Instrumentation of NEXAFS	33
4.3.	Error estimates	33
5.	In-situ characterization of plasma deposited homopolymers	34
5.1.	Introduction	34
5.2.	Results and discussion	34
5.2.1.	Plasma deposited ethylene films	34
	○ XPS characterization	34
	○ NEXAFS characterization	36
	○ Results	37
5.2.2.	Plasma deposited styrene films	38
	○ XPS characterization	38
	○ NEXAFS characterization	40
	○ Results	41
5.2.3.	Plasma deposited allyl alcohol films	42
	○ XPS characterization	42
	○ NEXAFS characterization	44
	○ Results	46
5.2.4.	Plasma deposited allylamine films	49
	○ XPS characterization	49

○ NEXAFS characterization	51
○ Results	53
5.3. Summarized results of in-situ analysis of plasma deposited homopolymers	55
6. In-situ characterization of plasma deposited copolymers	58
6.1. Introduction	58
6.2. Results and discussion	59
6.2.1. Characterization of plasma deposited ethylene-allyl alcohol copolymers	59
○ XPS characterization	59
○ NEXAFS characterization	61
○ Discussion	61
6.2.2. Characterization of plasma deposited styrene-allyl alcohol copolymers	62
○ XPS characterization	62
○ NEXAFS characterization	63
○ Discussion	65
6.2.3. Characterization of plasma deposited ethylene-allylamine copolymers	65
○ XPS characterization	65
○ NEXAFS characterization	66
○ Discussion	68
6.2.4. Characterization of plasma deposited styrene-allylamine copolymers	68
○ XPS characterization	68
○ NEXAFS characterization	70
○ Discussion	71
6.3. Discussion of results of in-situ analysis of plasma deposited copolymers	72
7. Aging of plasma deposited polymer films	75
7.1. Introduction	75
7.2. Aging of plasma deposited homopolymers	75
7.2.1. Aging of plasma deposited ethylene films	75
7.2.2. Aging of plasma deposited styrene films	81
7.2.3. Aging of plasma deposited allyl alcohol films	84

7.2.4. Aging of plasma deposited allylamine films	88
7.3. Summary of aging of plasma deposited homopolymers	93
7.4. Aging of plasma deposited copolymers	94
7.4.1. Gain or loss in surface concentration of oxygen	94
7.4.2. Loss in surface concentration of nitrogen	96
7.4.3. Changes in unsaturated and aromatic character	97
7.5. Summary of aging of plasma deposited copolymers	101
8. Conclusions	102
9. References	105
10. Publications derived from this work	112
11. Acknowledgement	XI