

4. Methoden der Charakterisierung

4.1. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Dieses analytische Verfahren wurde ausgewählt, um Informationen zur Element-Zusammensetzung und der chemischen Nahordnung der Plasmapolymerschichten zu erhalten und um das Alterungsverhalten beobachten zu können. Außerdem sollten die Messungen, insbesondere die, des Valenzbandbereiches charakteristische Daten („fingerprints“) der Schicht liefern, die mit Spektrenkatalogen und XP-Spektren von Referenzmaterialien verglichen werden können. Bei den alkalimetalldotierten Filmen sollten Aussagen zur chemischen Wechselwirkung der Dotanden mit dem Plasmapolymer zugänglich werden.

Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS), die auch als „Elektronen-Spektroskopie zu chemischen Analyse“ (ESCA) bezeichnet wird, wurde 1967 von der Arbeitsgruppe Siegbahn eingeführt. Sie beruht auf dem „äußeren Photoeffekt“ [IV.1].

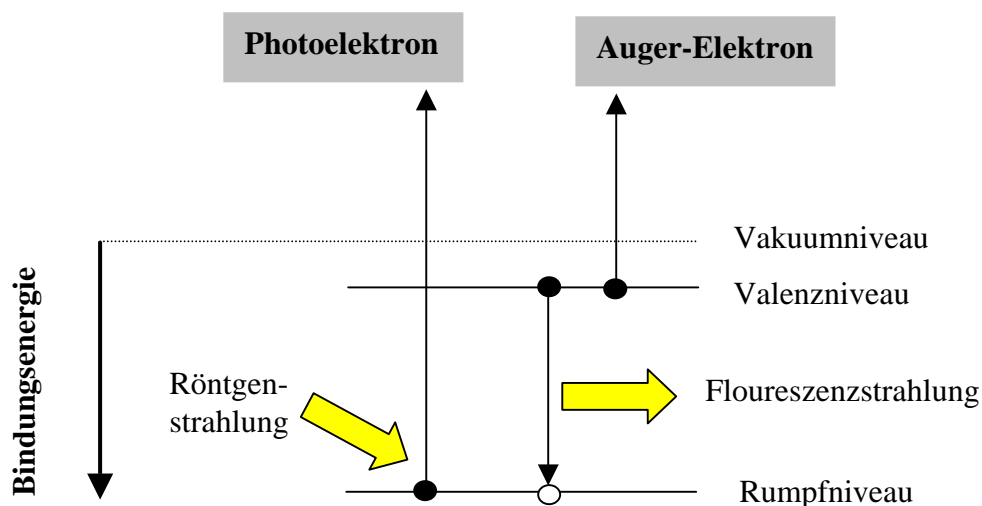


Abbildung 13: Der Photoionisationsprozess und mögliche Relaxationsmechanismen.

4.1.1. Qualitative und quantitative Analyse

Qualitative Analyse

Bei der qualitativen Auswertung der XP-Spektren werden die ermittelten Bindungsenergien E_B (= Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung E_{Anregung} – kinetische Energie der detektierten Elektronen $E_{\text{kinetisch}}$) ausgewertet. Neben der Identifizierung der einzelnen Elemente kann außerdem anhand der Verschiebung des Signals auf die effektive

Ladungsverteilung am Herkunftsort des Photoelektrons geschlossen werden, wie z. B. den Oxidationszustand des Atoms.

Das Gesamtspektrum ist insbesondere bei Isolatoren und Halbleitern wegen der Aufladung, die durch mangelnde Möglichkeiten des Ladungsausgleichs nach Entfernen des Photoelektrons entsteht, verschoben (*Aufladungsverschiebung*). Das Spektrum wird deshalb anhand eines charakteristischen Peaks rekaliert; in dieser Arbeit wurde der C 1s Peak von aliphatischem Kohlenstoff nach Konvention [IV.2] auf 285,0 eV verschoben. Zeigt ein Peak eine „Schulter“, können mit Hilfe eines Kurvenanpassungs-Algorithmus ein oder mehrere Subpeaks eingefügt werden, die aufgrund ihrer Bindungsenergie verschiedenen Oxidationsstufen des entsprechenden Elements zugeordnet werden (*chemische Verschiebung*). Die Interpretation der Peak- und Subpeaklagen kann entweder mit Hilfe von tabellierten, empirisch ermittelten Werten für die Lagen der Bindungsenergien [IV.2, IV.3] oder mittels quantenchemischer Rechnungen geschehen. Die Bindungsenergie E_B eines Elektrons aus einem Rumpforbital ist definiert als die Differenz der Gesamtenergie des Atoms $A(n)$ im Grundzustand $E_{A(n)}$ und der Gesamtenergie des Atoms $A(n-1)$ im ionisierten Zustand $E_{A(n-1)}$. Die chemische Verschiebung ΔE_B ist die Differenz zwischen den Bindungsenergien E_B eines Atoms A . Nach dem Koopmans-Theorem [IV.4], welches auf quantenchemischen Berechnungen nach dem Hartree-Fock-Verfahren basiert, entspricht die Bindungsenergie E_B eines Photoelektrons in einem Eielektronensystem der Energie des jeweiligen Orbitals ϵ .

$$E_B = \epsilon \quad \text{Formel 8}$$

Bei der Betrachtung eines Mehrelektronenatoms muss das Koopmans-Theorem um verschiedene Korrekturterme erweitert werden [IV.5], da sich die im Atom verbleibenden Elektronen nach der Entfernung eines Elektrons neu verteilen.

$$E_B = E_{A(n)} - E_{A(n-1)} = \epsilon + \delta\epsilon_{Rel} + \delta\epsilon_{Relax} + \delta\epsilon_{Korr} \quad \text{Formel 9}$$

mit: $\delta\epsilon_{Rel}$ Relativistische Effekte, $\delta\epsilon_{Relax}$ Relaxationseffekte und $\delta\epsilon_{Korr}$ Korrelationseffekte

In der erweiterten Näherung für ein Mehrelektronensystem werden sowohl relativistische Effekte, Relaxationsprozesse wie die Abschirmung der entstehenden Fehlstelle im Rumpforbital, als auch Korrelationsprozesse wie die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, zumindest als gemittelte Verzerrung der Elektronenverteilung, berücksichtigt.

Nach der Entfernung eines Photoelektrons aus dem Rumpf erhöht sich für die Valenzelektronen die effektive Kernladung, und eine Umorganisation der Valenzelektronen durch Relaxationsprozesse findet statt.

Ein Prozess, der insbesondere bei konjugierten und aromatischen Polymeren abläuft, wird als „Shake-up“ bezeichnet. Dabei wird ein Valenzelektron aus einem der beiden obersten besetzten Molekülorbitale in das unterste leere Molekülorbital (LUMO = *engl.: lowest unoccupied molecular orbital*), meist ein π^* -Orbital, angeregt [IV.6, IV.7]. Die für den Übergang benötigte Energie wird von der kinetischen Energie des emittierten Photoelektrons entnommen. Das aus diesem Zweielektronenprozess resultierende Photoelektron hat deshalb eine geringere kinetische Energie und erscheint somit bei einer höheren Bindungsenergie. Die Lage des Peaks ist typischerweise um 6-7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben [IV.2, IV.7, IV.8]. Die Intensitäten der Shake-up-Satelliten liegen aufgrund ihrer geringen Anregungswahrscheinlichkeit bei einigen Prozent der Gesamtintensität des entsprechenden C 1s-Peaks [IV.2, IV.7, IV.8]. Die Information, die aus den Shake-up-Satelliten gewonnen werden kann, betrifft die Molekülorbitale.

Weitere Informationen zu den Molekülorbitalen können aus den Valenzband-Spektren abgeleitet werden. Dieser Bereich des XP-Spektrums stellt einen „Fingerabdruck“ der chemischen Verbindung dar und kann Aufschluss über die Taktizität, die Vernetzung und die Konformation eines Polymers geben [IV.9, IV.10]. Zur Interpretation können die Valenzbandspektren mit Spektrenkatalogen [organische Polymere: IV.3] verglichen oder quantenchemisch berechnet werden.

Quantitative Analyse

Bei der quantitativen Auswertung der XP-Spektren ist die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe von Interesse. Die „Peakintensität“ ist proportional der Anzahl der Atome im jeweiligen Volumenelement. Die Peakintensität ist die Fläche unter dem Peak abzüglich des inelastischen Untergrundes, der durch inelastische Stöße der Photoelektronen und des Festkörpers, aus dem es austritt, entsteht. Dabei wird eine lineare oder eine nach dem Shirley-Formalismus [IV.11] errechnete Basislinie angewendet. Im Gegensatz zu vielen anderen analytischen Methoden (z. B. SIMS) gibt es bei der XPS keinen nennenswerten Matrixeffekt, da die Ionisationswahrscheinlichkeit (*engl.: cross section*) der kernnahen Elektronen weitgehend unabhängig von der chemischen Umgebung des Atoms ist. Deshalb kann man die Intensität eines Photoelektronensignals zur quantitativen Analyse verwenden. Für eine ebene und innerhalb der Informationstiefe homogene Probe gilt:

$$I_x = n_x \cdot f \cdot \sigma_{hv,x} \cdot L_\gamma \cdot \lambda_x^E \cdot \cos\theta \cdot A_x^E \cdot T_x^E \quad \text{Formel 10}$$

mit I_x Anzahl der detektierten Photoelektronen des Atoms x pro Zeiteinheit, n_x Teilchendichte, f Photonenfluss, $\sigma_{hv,x}$ partieller Photoionisationsquerschnitt des Atoms x bei der Anregungsenergie $h\nu$, L_γ Geometriefaktor in Abhängigkeit des Winkels γ zwischen anregender Strahlung und Elektronenflugrichtung, λ_x^E mittlere freie Weglänge, θ Austrittswinkel der Elektronen, A_x^E Akzeptanzfläche des Spektrometers und T_x^E Transmissionsfunktion des Spektrometers.

Für quantitative Berechnungen nach der Formel 10 sind quantenmechanisch berechnete Werte für die Photoionisationsquerschnitte $\sigma_{hv}(x)$ bei Scofield [IV.13] zu finden, die hier verwendet wurden und empirisch ermittelte Werte für die Photoionisationsquerschnitte $\sigma_{hv}(x)$ bei Wagner [IV.14] zugänglich. Empirische Werte für die mittleren freien Weglängen $\lambda(E(x))$ wurden von Seah und Dench publiziert [IV.15].

4.1.2. Instrumentelle Daten

Das Röntgen-Photoelektronenspektrometer ESCALAB 200X (VG Scientific, East Grinstead, GB) besteht aus einer Röntgenquelle, einem Linsensystem, einem Energieanalysator und einem Elektronendetektor. Zur Anregung der Elektronen wurde die charakteristische Al K_α (1486,6 eV) oder Mg K_α (1253,6 eV) Strahlung verwendet, die eine Halbwertsbreite von 0,85 eV bzw. 0,7 eV aufweist. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung emittiert ein heisses thoriertes Wolframfilament Elektronen, die auf die Mg/Al „Twinanode“ beschleunigt werden. Die typische Anodenspannung betrug 15 kV, der Filamentstrom 4 - 5 A und der Emissionsstrom 20 mA. Der konzentrische, halbkugelförmige, elektrostatische Energieanalysator filtert die ankommenden Elektronen entsprechend ihrer kinetischen Energie. Zur Analyse der Elektronenenergien gibt es zwei Modi: Den CRR-Modus (*engl.: constant retard ratio*), bei dem die ankommenden Elektronen um einen konstanten Faktor abgebremst werden. Die Messempfindlichkeit ist hier proportional zur kinetischen Energie der Elektronen. Die Energieauflösung des Analysators ergibt sich aus dem Zusammenhang:

$$\text{Energieauflösung} = \frac{W \cdot E_{\text{kinetisch}}}{2r_0 \cdot r} \quad \text{Formel 11}$$

mit: W Breite des Eintrittsspalts, r_0 mittlerer Analysatorradius, r Verzögerungsfaktor und $E_{\text{kinetisch}}$ kinetische Energie der Elektronen

Beim CAE-Modus (*engl.: constant analyzer energy*) werden die Elektronen auf eine konstante Passenergie abgebremst. Die Empfindlichkeit ist hier umgekehrt proportional der kinetischen Energie der Elektronen. Die Energieauflösung des Analysators wird aus folgendem Zusammenhang erhalten:

$$\text{Energieauflösung} = \frac{W \cdot E_{Pass}}{2 r_0} \quad \text{Formel 12}$$

mit W Breite des Eintrittspalts, r_0 mittlerer Analysatorradius und E_{Pass} Passenergie

Die Übersichtsspektren wurden im CRR-Modus mit dem Abbremsfaktor 10 aufgenommen, da dieser Modus einen linearen Zusammenhang zur kinetischen Energie aufweist und eine Quantifizierung ermöglicht. Im CRR-Modus nimmt die Auflösung mit zunehmender kinetischer Energie ab und die Peaks verbreitern sich, was für die Vergleichbarkeit von Detailspektren ungünstig ist. Die höher aufgelösten Detailspektren wurden deshalb im CAE-Modus mit der Passenergie 10 aufgenommen, da in diesem Modus die Energieauflösung im gesamten Messbereich konstant ist und somit vergleichbare Halbwertsbreiten erzielt werden. Wegen ihrer geringen Intensität, wurden die Valenzbandspektren im CAE-Modus mit der Passenergie 20 gemessen, um eine höhere Transmission (allerdings bei geringerer Auflösung) zu erzielen.

Nach dem Passieren des Analysators wurden die Photoelektronen mit Hilfe von fünf Sekundärelektronen-Vervielfachern (Channeltrons) detektiert. Der Austrittswinkel, unter dem die Elektronen detektiert wurden, betrug 15° und der Durchmesser des analysierten Bereichs auf der Probe ist, bei Verwendung der „A1“-Blende und einer Iris-Blendenstellung von 5, etwa 3 mm groß.

Zur Aufnahme der Spektren und zur quantitativen Analyse wurde das Programm ECLIPSE 2.0 (VG Scientific, East Grinstead, GB) benutzt. Zur qualitativen Auswertung der Spektren und zur Kurvenanpassung der hochaufgelösten Peaks wurde das Programm ESCA 300 (Scienta, Uppsala, S) verwendet.

4.2. Kantennahe Röntgenabsorptions Spektroskopie (NEXAFS)

Von den Aufnahmen der NEXAFS-Spektren wurde erwartet, Informationen zum Anteil der ungesättigten Funktionalitäten in den Plasmapolymere zu erhalten. Diese Informationen waren neben der allgemeinen Charakterisierung des chemischen Aufbaus, insbesondere im Hinblick auf mögliche elektrische Leitfähigkeit der Proben von großem Interesse.

Die Photoelektronen-Spektroskopie XPS erbringt primär Informationen zu besetzten Zuständen. Die kantennahe Röntgenabsorptions-Spektroskopie [IV.15] hingegen liefert Informationen über die unbesetzten Zustände nahe der Absorptionskante, d.h. die π^* - und σ^* -Molekülorbitale. Da beide Methoden annähernd die gleiche Oberflächenempfindlichkeit besitzen, sind die erhaltenen Informationen komplementär. Die π^* -Orbitale liegen in der Regel tiefer, oft unter der Ionisierungsenergie, während die σ^* -Orbitale im Allgemeinen oberhalb der Ionisierungsenergie liegen (siehe Abbildung 15).

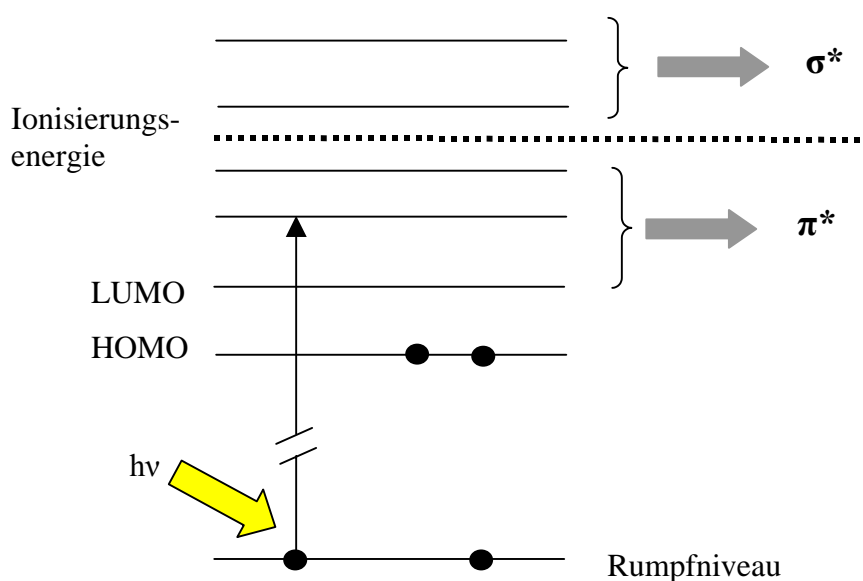


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Entstehung eines Röntgenabsorptions-Spektrums [IV.15].

4.2.1. Instrumentelle Daten

Die Messungen wurden an der HE-TGM2-Beamline des Synchrotronrings BESSY I (Lentzalle 100, 14195 Berlin) durchgeführt [IV.16, IV.17, IV.18]. Der Energiebereich lag hier zwischen 200 eV und 700 eV. Die Kohlenstoff-K-Kanten wurden im „Partial Electron Yield“-Modus (PEY) mit einer Bremsspannung von -150 V von einem Channeltron-Detektor gemessen, um große Oberflächensensitivität zu erreichen und Elektronen aus tiefen Regionen der Schicht zu unterdrücken. Die Informationstiefe, die definiert ist als die Tiefe aus der 95% der Elektronen stammen [IV.19], betrug hier etwa 5 nm für das Signal der C-K-Kante. Außerdem traten auch Photoelektronen und Auger-Elektronen auf. Die Monochromatorauflösung für die C-K-Kante war besser als 0,8 eV. Die Rohspektren wurden durch die Monochromator-Transmissionsfunktion, die von einer frisch

gesputterten Goldprobe erhalten wurde, dividiert. Die Energiekalibrierung wurde mit Hilfe des $C1s \rightarrow \pi^*$ -Übergangs einer pyrolytisch abgeschiedenen Graphitprobe (Advanced Ceramic Corp., Cleveland, USA) durchgeführt und auf den Wert 285,4 eV festgelegt [IV.20]. Alle Spektren wurden, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, mehrfach gemessen und werden hier nach Konvention [IV.15] normalisiert gezeigt. Die NEXAFS-Spektren wurden in einem Winkel von 55° (*magischer Winkel*) zur Probennormalen gemessen. Nähere Informationen zur NEXAFS-Apparatur sind in Referenz [IV.21] zu finden.

4.3. Ultraviolett-Spektroskopie (UV/Vis) und Fluoreszenz-Spektroskopie

Mit Hilfe der UV/Vis- und der Fluoreszenz-Spektroskopie [IV.23, IV.24] sollten Informationen zu vorhandenen ungesättigten Chromophoren wie $C=C$, $C\equiv C$ und aromatischen Ringen sowie deren Konjugation erhalten werden. Die Spektren der Plasmapolymere sollen mit den UV- und Fluoreszenz-Spektren konventioneller Polymere verglichen werden.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Molekülen führt bei Absorption im Bereich des ultravioletten (UV) oder sichtbaren Lichtes (Vis) zur Anregung von Elektronen, in der Regel von Valenzelektronen. Prinzipiell sind nach der Nomenklatur von Kasha folgende Elektronenübergänge möglich: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$. Von den fünf möglichen Übergängen, zeigt der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang eine Absorption oberhalb von 200 nm. Für konjugierte π -Systeme liegen die $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge ebenfalls in diesem Bereich. Bei einer nicht-konjugierten Anhäufung von ungesättigten Funktionalitäten kommt es zu einer Intensivierung der Absorption. Die bathochrome Verschiebung entsteht aufgrund der durch Konjugation erniedrigten Anregungsenergie, die mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie nach Hückel [IV.23] begründet werden kann. Dabei gilt: Je ausgedehnter das konjugierte System ist, desto längerwellig und intensiver ist der energieärmste $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

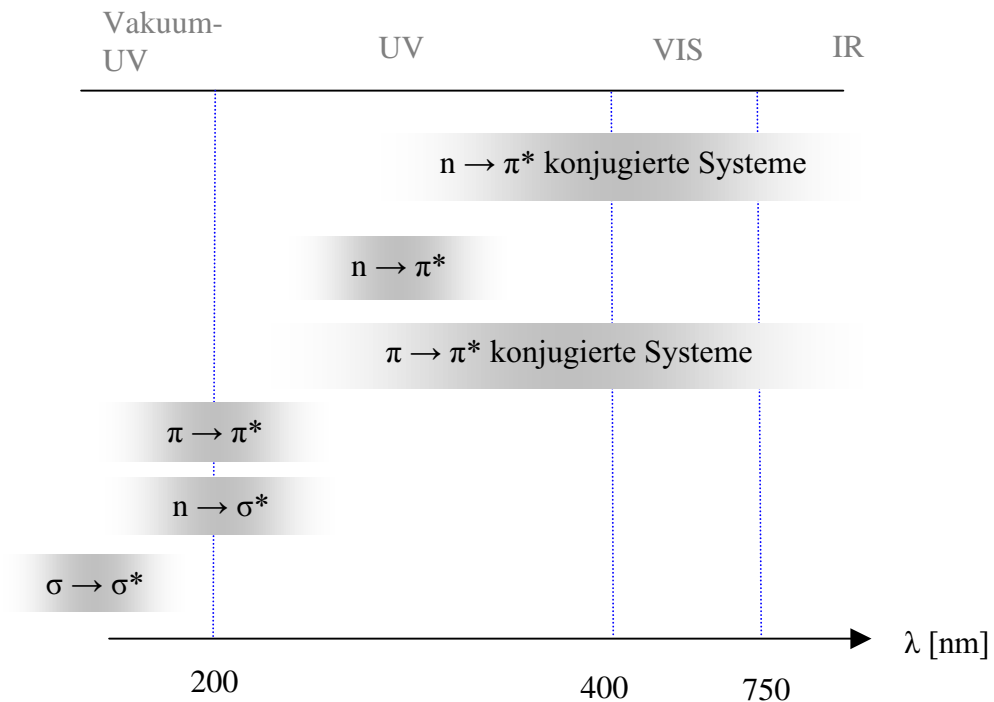


Abbildung 16: Absorptionslagen der Elektronenübergänge [IV.24].

Die Berechnung des Absorptionsmaximum λ_{\max} geht auf Woodward [IV.25] und Fieser [IV.26] zurück, die ausführliche Inkrementsysteme erstellt haben [IV.27]. Für Polymere mit konjugierten π -Systemen mit mehr als vier Doppelbindungen wurde von Fieser [IV.26] und Kuhn [IV.28] folgende empirische Gleichung zur Berechnung des Absorptionsmaximum λ_{\max} und der maximalen Extinktion ϵ_{\max} vorgeschlagen:

$$\lambda_{\max} = 114 + 5 y_1 + n (48,0 - 1,7 y_2) - 16,5 R_{\text{endo}} - 10 R_{\text{exo}} \quad \text{Formel 14}$$

$$\epsilon_{\max} = 1,74 \cdot 10^4 y_2 \quad \text{Formel 15}$$

mit: y_1 Zahl der Alkylsubstituenten, y_2 Zahl der konjugierten Doppelbindungen, R_{endo} Zahl der endozyklischen Doppelbindungen und R_{exo} Zahl der exozyklischen Doppelbindungen

Die Anwendung dieses Inkrementsystems ist im Fall von Plasmapolymere nicht angebracht, da die chemische Struktur ungeordnet ist. Allgemein kann jedoch postuliert werden: Enthält ein Spektrum zahlreiche Banden, von denen einige im Bereich des sichtbaren Lichtes liegen (siehe Abbildung 16), enthält die Probe konjugierte Mehrfachbindungen oder polyzyklische aromatische Chromophore. Ist die Probe farbig, findet starke Absorption sichtbaren Lichtes statt und man kann von Konjugationslängen $n \geq 5$ ausgehen.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Die von einem Molekül absorbierte elektromagnetische Strahlung kann entweder in thermische Bewegungsenergie umgewandelt oder wieder emittiert werden. Unter Fluoreszenz [IV.23, IV.29-IV.31] wird die Emission von Licht verstanden, die nur solange anhält, wie die fluoreszierenden Moleküle durch Lichtabsorption angeregt werden. Außerdem durchläuft das Molekül zwischen Absorption und Emission (im Gegensatz zur Desaktivierung durch Phosphoreszenz) keinen Zustand, der eine andere Spinmultiplizität aufweist als der Ausgangszustand. Das Fluoreszenzlicht hat normalerweise eine geringere Frequenz als das Anregungslicht, da Energieverluste durch die Abgabe von Schwingungsenergie im elektronisch angeregten Zustand entstehen.

Die Fluoreszenz-Strahlung wird in der Regel senkrecht zur Richtung der anregenden Strahlung gemessen. Das Fluoreszenz-Spektrum ist dem Absorptions-Spektrum nahezu spiegelbildlich identisch aber bathochrom verschoben.

4.3.1. Instrumentelle Daten

Für die *UV/Vis Messungen* wurden die Plasmapolymere auf runden Spectrosil Quarzglasscheiben (Thermal Quarz Schmelze, Wiesbaden, D) mit einem Durchmesser von 20 mm abgeschieden. Als Referenzmessung diente eine Aufnahme der unbeschichteten Quarzglasscheibe. Das verwendete UV/Vis-Spektrometer CARY 300 der Firma VARIAN Techtron (Mulgrave, Victoria, AUS) enthält einen thermostatisierten Probenhalter, der für die Messungen auf 20°C fixiert wurde. Der Innendurchmesser des Messfensters beträgt 21 mm, der Aussendurchmesser 25 mm. Die *Fluoreszenzmessungen* wurden an einem Spektrometer der Firma Jobin Yvon GmbH (Typ Fluorolog 3; Grasbrunn, D) durchgeführt. Es enthält Doppelmonochromatoren für Anregung und Emission. Die gemessenen Emissionen beziehen sich auf die primäre Intensität hinter dem Anregungsmonochromator. Die erhaltenen Intensitäten wurden bezüglich der spektralen Empfindlichkeit der einzelnen optischen Elemente korrigiert. Die Anregungs- und Emissionsspaltbreite betrug 2 nm. Die Plasmapolystyrol-Probe wurde in Cyclohexan gelöst und in einer Quarzküvette bei 20°C gemessen.

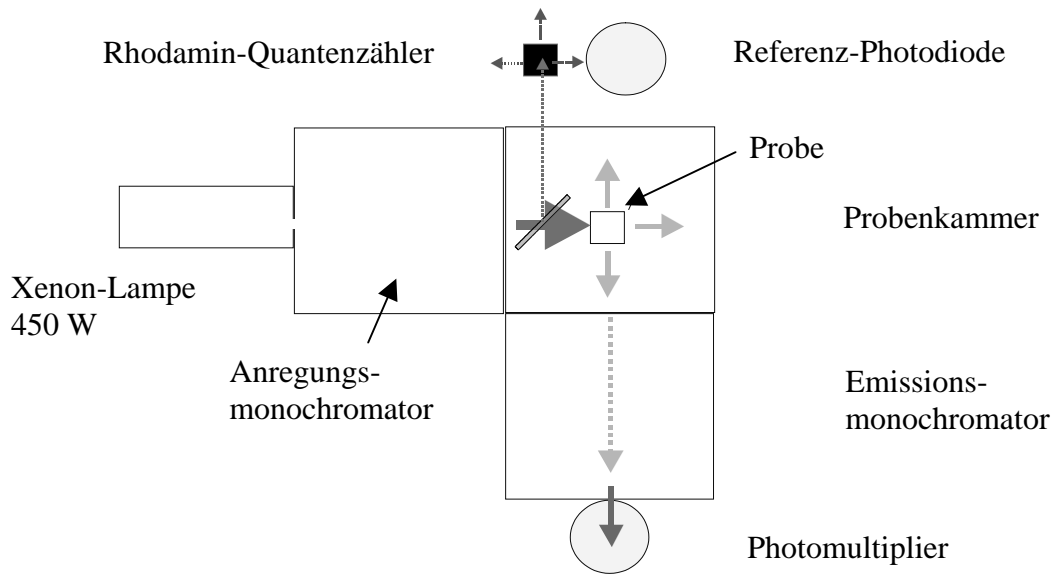


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Fluoreszenz-Spektrometers. Die von der Probe emittierte Strahlung wird im Winkel von 90° detektiert.

4.4. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Infrarotspektroskopie [IV.24, IV.32] wurde eingesetzt, um Informationen über chemische Funktionalitäten der Schicht zu erhalten. Mit Hilfe von Spektrenkatalogen [z.B. IV.33] oder Spektren von Referenzmaterialien lassen sich Vergleiche der chemischen Struktur der Plasmapolymere mit herkömmlichen Polymeren vornehmen.

Infrarotspektren werden seit Mitte der 1980iger Jahre vorwiegend mit der Fourier-Transformations-Technik [IV.24, IV.32, IV.34] aufgenommen. Dabei wird nicht das Spektrum, sondern ein Interferogramm gemessen. Über eine Fourier-Transformation (siehe Formel 16) besteht ein direkter mathematischer Zusammenhang zwischen Spektrum und Interferogramm, wobei die Fourier-Transformierte $F(x)$ das Spektrum ist und die Funktion $f(y)$ das Interferogramm darstellt.

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{ixy} dy \quad \text{Formel 16}$$

Das Gerät, mit dem solche Interferogramme aufgenommen werden können, ist ein Michelson-Interferometer (siehe Abbildung 18). Die Vorteile der FTIR-Spektroskopie gegenüber der klassischen Infrarotspektroskopie sind höhere Messempfindlichkeit, eine deutlich verkürzte Aufnahmezeit und eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

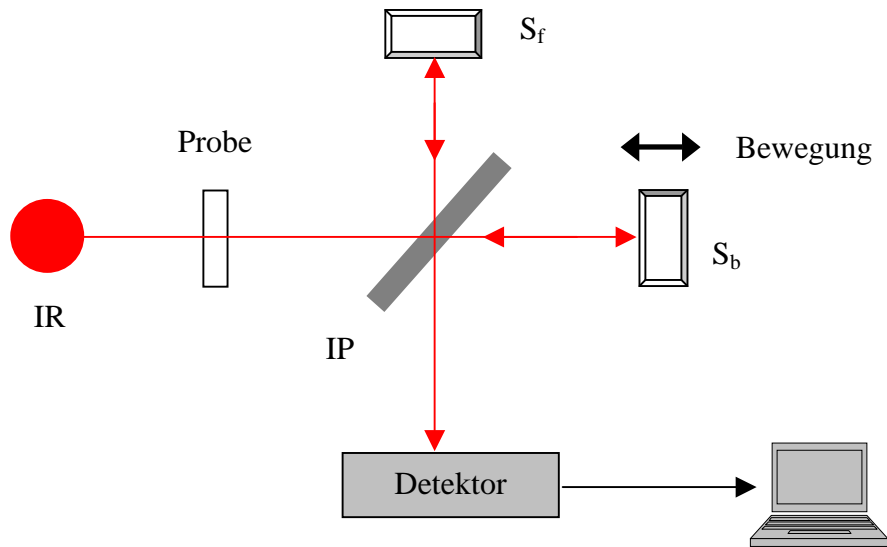


Abbildung 18: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers mit Infrarotquelle IR, halbdurchlässiger Interferometerplatte IP, beweglichem Spiegel S_b und feststehendem Spiegel S_f [IV.24].

4.4.1. Instrumentelle Daten

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein NICOLET NEXUS FTIR Spektrometer (Nicolet, Madison WI, USA) verwendet. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} , bei einem Datenabstand von $1,9\text{ cm}^{-1}$ und einer Spiegelgeschwindigkeit von $0,6\text{ cm s}^{-1}$. Sowohl für den Hintergrund als auch für das Spektrum wurden jeweils 32 Scans aufgenommen. Die Aufnahme und Bearbeitung der Spektren erfolgte mit dem Programm OMNIC 5.1 der Firma NICOLET (Madison WI, USA). Bei allen Spektren wurde die Basislinie geglättet und die CO_2 - und H_2O -Banden durch Subtraktion der zuvor gemessenen Feuchtigkeitsbanden entfernt. Die Plasmapolymere wurden auf gold- oder chrombeschichteten Siliziumscheiben im „streifenden Einfall“ (GIR = engl.: *Grazing Incidence Reflectance*) bei einem Winkel von 70° gemessen. Für die Messungen im „streifenden Einfall“ wurde ein kommerziell erhältliches Vierspiegel-Zusatzgerät der Firma GRASEBY SPECAC (Orpington/Kent, GB) verwendet, bei dem der Messwinkel zwischen 15° und 88° variiert werden kann. Diese Messtechnik, die 1966 zum ersten mal von Greenler [IV.35] beschrieben wurde, ist für dünne Schichten besonders geeignet.

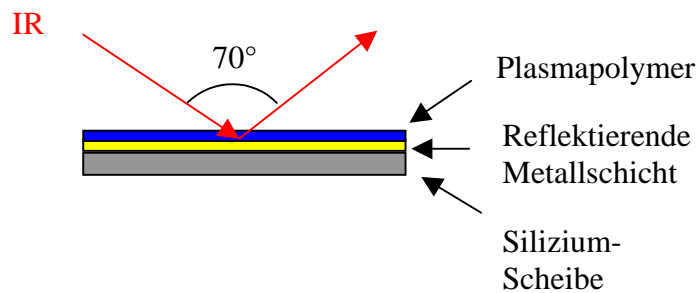


Abbildung 19: Das Messprinzip der FTIR-Spektroskopie im streifenden Einfall.

4.5. Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)

Durch die Aufnahme von hochaufgelösten Massenspektren der Plasmapolymere wurden Informationen über den Atom- und Molekülverbund, Endgruppen und Wiederholeinheiten sowie gegebenenfalls eine Molekulargewichtsverteilung erwartet. Die Aufnahme der Massenspektren der alkalimetalldotierten Schichten sollte insbesondere Anhaltspunkte zur Verteilung und Bindung der Metalle im Plasmapolymer liefern.

Beim Beschuss eines Festkörpers mit Ionen hinreichender Energie werden von der Oberfläche neben Photonen, Elektronen und Neutralteilchen auch positiv und negativ geladene Sekundärionen emittiert [IV.36]. Dabei dringt das Primärion in den Festkörper ein und gibt seine kinetische Energie an ihn ab. Durch Stöße wird ein Teil dieser Energie an die Oberfläche zurücktransportiert. Auf diese Weise kommt es zur Emission von geladenen, atomaren und molekularen Sekundärteilchen. Die bei diesem Prozess abgegebenen Sekundärionen kommen zum größten Teil aus den obersten Atomlagen der Schichtoberfläche.

Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie wird zwischen verschiedenen Betriebsmodi unterschieden. Ist die Primärionendosis I_p hinreichend gering ($I_p < 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), so trifft nahezu jedes Primärion auf einen zuvor noch nicht getroffenen Bereich der Probenoberfläche. Dieser Fall wird als statische SIMS [IV.38] bezeichnet. Die andere Methode, die dynamische SIMS, arbeitet mit einer höheren Primärionendichte, die zu einem sukzessiven Abtrag der Oberfläche führt und deshalb zur Aufnahme von Tiefenprofilen eingesetzt wird. Die geladenen Teilchen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und im Flugzeitanalysator entsprechend ihrem Masse-Ladungsverhältnis m/z getrennt und registriert.

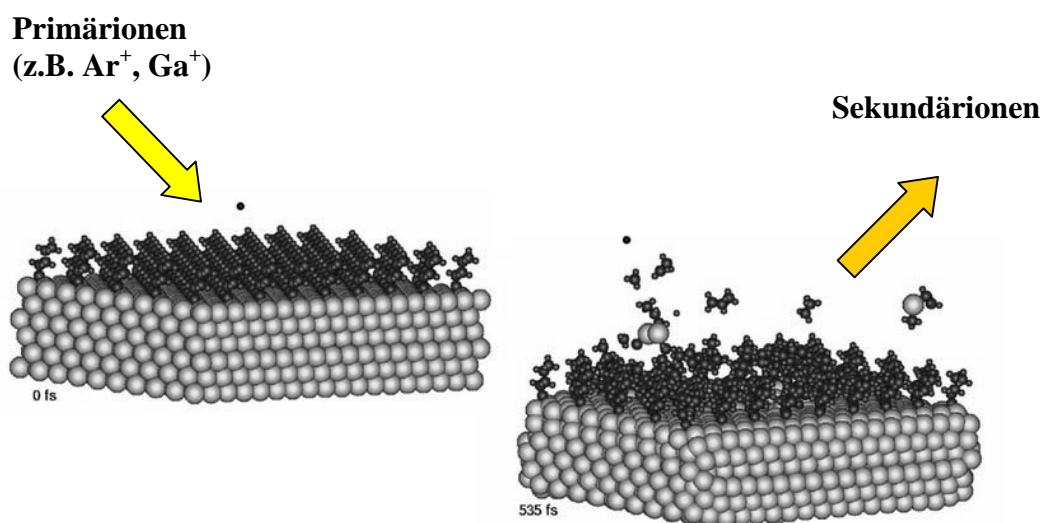


Abbildung 20: Das Prinzip der Sekundärionen-Massenspektrometrie.

[Aus: *High Energy Particle Bombardment of Organic Films* © R.S. Taylor & B.J. Garrison, *Langmuir* 11 (1995) 1120]

Die günstigste Präparation ist ein dünner Film (Monolayer), der auf eine geätzte Edelmetalloberfläche wie Ag, Au oder Pt aufgebracht wird. Der Primärionenbeschuss solcher dünnen Polymerfilme führt zur Emission von Oligomeren oder höhermolekularen Fragmenten. Meist werden sie als nach aussen neutrale Polymereinheiten unter Anlagerung eines Edelmetallkations (*Kationisierung*) detektiert. Anhand dieser Signale lässt sich die Masse der Monomereinheiten bzw. Wiederholeinheiten bestimmen und eine Molekulargewichtsverteilung des Polymeren ermitteln. Werden kompakte Polymeroberflächen untersucht, kann keine Metallkationen-Anlagerung stattfinden und im Spektrum sind in der Regel nur niedermolekulare Polymerfragmente bis zu einer Masse von etwa 300 amu zu finden. Anhand dieser Bruchstücke kann aber meist auf die Nahordnung im Festkörper geschlossen werden.

Mit Hilfe von TOF-SIMS können insbesondere Wasserstoff H und das Alkalimetall Li, die mittels XPS aufgrund der geringen Elektronendichte schwierig nachzuweisen sind, einfach detektiert werden. Problematisch ist es dagegen, quantitative Aussagen zu machen: Die Ionisierungswahrscheinlichkeiten eines Elements können in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung um einige Zehnerpotenzen schwanken, d.h. es existiert ein ausgeprägter „Matrixeffekt“. Zudem beobachtet man in der gleichen Matrix ein sehr unterschiedliches Zerstäubungsverhalten für die verschiedenen Elemente. Um dennoch quantitative Informationen aus SIMS-Messungen zu bekommen, werden Standards mit genau definierten Matrizes [IV.37] benötigt.

4.5.1. Instrumentelle Daten

Als Messgerät kam ein Flugzeitmassenspektrometer TOF-SIMS IV der Firma ION-TOF GmbH (Münster, D) zum Einsatz. Als Proben wurden die für die Leitfähigkeitsmessungen präparierten Plasmapolymerschichten auf partiell mit Gold beschichteten Glasobjektträgern verwendet (Beschreibung siehe Abschnitt 4.9.1.). Der Ort der Messung lag über dem vergoldeten Bereich und mindestens 2 mm von der „Goldfehlstelle“ entfernt. Die Abmessungen des analysierten Bereiches entsprachen etwa einem Quadrat von 100 μm x 100 μm . Die Proben wurden mit Ga^+ -Primärionen von einigen keV Energie beschossen. Gemessen wurde unter statischen SIMS-Bedingungen.

4.6. Schwingquarz

Die Messungen mit dem Schwingquarz sollten darüber informieren, wie dick die Plasmapolymere nach einer bestimmten Abscheidedauer sind und ob dieses Verhalten reproduzierbar ist. Die Messung der Abscheideraten der Plasmapolymere sollte gegebenenfalls mechanistische Aussagen ermöglichen.

Mit Hilfe einer Schwingquarz-Mikrowaage [IV.39] besteht die Möglichkeit zur Bestimmung von Schichtdicken und Abscheideraten während des Abscheideprozesses. Das Verfahren beruht auf der Frequenzänderung eines Piezo-Quarzes in Abhängigkeit von der darauf abgeschiedenen Masse. In dem Masse, in dem sich eine Schicht auf der Oberfläche des Quarzes abscheidet, verringert sich die Frequenz der Oszillation.

Der mit Goldkontakten versehene Quarz leitet die elektrischen Impulse an eine Steuereinheit, die mit Hilfe der vorgegebenen Dichte des abgeschiedenen Materials die Schichtdicke aus der Schwingungsänderung berechnet [IV.40].

$$T_f = \frac{N_q \cdot D_q}{D_f \cdot f^2} (f_q - f) \quad \text{Formel 17}$$

mit: T_f Filmdicke [cm], D_q Dichte des Quarzes [g cm^{-3}], D_f Dichte des Films [g cm^{-3}], N_q Frequenzkonstante des Schwingquarzes [Hz cm^{-1}], f Frequenz des beschichteten Quarzes und f_q Frequenz des unbeschichteten Quarzes

4.6.1. Instrumentelle Daten

Es wurde eine kommerziell erhältliche Mikrowaage FTM5 der Firma Edwards High Vacuum International (West Sussex, GB) verwendet. Die plano-konvexen Quarzplatten mit aufgelegten Goldelektroden hatten einen Durchmesser von etwa 14 mm und eine Dicke

von etwa 0,3 mm. Sie wurden von einer Oszillatoreinheit mit einer Frequenz von 6 MHz angeregt. Der Messkopf wurde so nah wie möglich am Substrat installiert. Für alle Plasmapolymere wurde die Dichte 1 g cm^{-3} verwendet.

4.7. Mikroskop

Mit Hilfe eines Mikroskops sollte die Oberflächentopographie der Plasmapolymerschicht ermittelt werden, um sie bezüglich ihrer makroskopischen Perfektion beurteilen zu können. Zur vergrößerten Betrachtung der Oberfläche wurde ein Stereomikroskop mit koaxialem Auflicht verwendet. Ein Mikroskop besteht aus zwei konvexen Linsensystemen, dem Objektiv und dem als Lupe wirkenden Okular. Detailliertere Beschreibungen sind in der Referenz [IV.41] zu finden. Die koaxiale Strahlenkonfiguration ist besonders günstig für Oberflächen dünner Schichten oder hochreflektierender, flacher Objekte, die bei schrägem Auflicht nicht zu erkennen wären. An ebenen, glänzenden Oberflächen werden Lichtstrahlen so reflektiert, dass Einfallswinkel und Ausfallswinkel gleich sind. Die Lichtstrahlen werden also direkt in die beiden Strahlengänge des Stereomikroskops gespiegelt und treffen steil von oben auf das Objekt, von wo sie im gleichen Winkel in das Objektiv reflektiert werden. Die Objektoberfläche wird durch Interferenzfarben sichtbar.

4.7.1. Instrumentelle Daten

Es wurde ein Stereomikroskop MZAPO der Firma Leica (Heerbrugg, CH) mit Halogen-Glühlampe (6 V / 20 W) und Koaxial-Auflicht-Gehäuse verwendet. Es wurden Bilder in 8-facher sowie 35-facher Vergrößerung aufgenommen und mit Hilfe einer Kamera digitalisiert. Die Schichten wurden auf Spectrosil Quarzglasscheiben der Firma TQS (Thermal Quarz Schmelze, Wiesbaden, D) von 20 mm Durchmesser vermessen.

4.8. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie sollte exemplarisch an plasmapolymersiertem Styrol die Oberflächenrauigkeit ermittelt werden. Als komplementäre Methode zum Schwingquarz sollte mittels AFM die Schichtdicke überprüft werden. Außerdem wurden allgemeine Aussagen zur Oberflächentopographie erwartet.

4. Methoden der Charakterisierung

Bei der Rasterkraftmikroskopie (AFM) [IV.42, IV.43] wird eine Spitze von wenigen Mikrometern Länge, ein sogenannter Cantilever, in x-y-Richtung über die zu analysierende Probenoberfläche geführt. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten der Versuchsführung:

- Die Spitze berührt die Probe und die abstossenden Kräfte werden gemessen („*scanning mode*“ oder „*contact mode*“). Eine hohe laterale Auflösung von 0,2 nm - 0,3 nm wird in diesem Modus erreicht, aber weiche Oberflächen werden von der punktuellen Druckbelastung zerstört.
- Die oszillierende Spitze berührt die Probenoberfläche nicht und eine Auslenkung des Cantilevers wird durch Anziehungskräfte (van-der-Waals-Kräfte) hervorgerufen („*tapping mode*“). Die laterale Auflösung beträgt hier nur etwa 1 nm. Diese Methode eignet sich hervorragend für die Anwendung auf weichen (Polymer-) Oberflächen.

Aus den Messdaten lassen sich Aussagen zur Oberflächentopographie gewinnen: Informationen über das Vorkommen und Aussehen von Defekten wie z.B. Vertiefungen oder Löcher werden erhalten. Die Messgenauigkeit ist von der Größe der Messspitze und vom Winkel, mit dem sich die Spitze verjüngt, abhängig.

Zusätzlich liefert die Rasterkraftmikroskopie Daten zur durchschnittlichen Rauigkeit R_A der Oberfläche [IV.44-IV.46].

$$R_A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad \text{Formel 18}$$

mit \bar{Z} arithmetisches Mittel aller Höhenpunkte, N Zahl der Messpunkte, Z_i Zahl der Höhenpunkte

Außerdem lässt sich mit dieser Methode die Schichtdicke ermitteln. Dazu wird eine Kerbe in die Schicht gekratzt, die den Untergrund (z.B. eine Siliziumoberfläche) freilegt und anhand des z-Profiles kann die Höhendifferenz ermittelt werden.

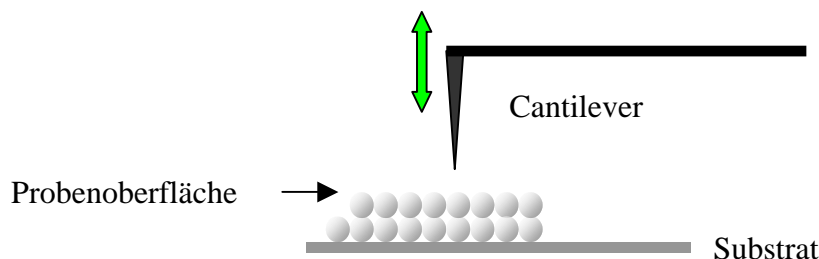


Abbildung 21: Das Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie.

4.8.1. Instrumentelle Daten

Die hier verwendete AFM-Apparatur wurde von der Arbeitsgruppe von Dr. H. Sturm (BAM) aus kommerziell erhältlichen Elementen zusammengebaut: Einem Mikroskopkopf (Topometrix TMX 2000 Explorer, Santa Clara, CA, USA), einem piezoelektrischen Scantisch (P-517.2CL, Physikinstrumente GmbH & CO, Waldbronn, D) zum XY-Scannen und einem Z-Piezo (P-753.11C, Physikinstrumente GmbH & CO, Waldbronn, D) zur Z-Positionierung. Der maximale XY-Scanbereich ist $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ und der maximale Z-Bereich beläuft sich auf $12 \mu\text{m}$. Eine genaue Beschreibung der AFM-Apparatur ist in der Referenz [IV.46] zu finden. Der Cantilever (Pointprobe NCL-50, Nanosensors, Wetzlar-Blankenfeld, D) oszillierte mit einer Frequenz von 1,5 Hz. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an der Atmosphäre durchgeführt.

4.9. Leitfähigkeitsmessung

Um die Plasmapolymere bezüglich ihrer theoretisch erwarteten elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die elektrischen Widerstände ermittelt. Der Widerstand ist der reziproke Wert der Leitfähigkeit und ist für nicht-metallische Materialien die üblicherweise diskutierte Größe. Anhand der Variation der Frequenz der Wechselspannung sollten Aussagen bezüglich der Leitungsmechanismen (ionisch/elektronisch) möglich sein.

Die Widerstandsgrenzen zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren sind nicht genau definiert. Sie werden willkürlich festgelegt, wie z. B. in der ISO-Norm 2878 [IV.48].

In der Regel genügt es für den Vergleich von Materialien nicht, den Widerstand eines beliebigen Strompfades anzugeben, da dies nur den allgemeinen Isolationswiderstand einer Schicht angibt. Für die Ermittlung des spezifischen Widerstands ρ eines Materials müssen die geometrischen Abmessungen der Messelektroden und deren Abstand voneinander bekannt sein. Außerdem werden Angaben zur Dicke und Breite der zu vermessenden Schicht benötigt. Für nichtmetallische Werkstoffe wird üblicherweise der spezifische Widerstand ρ in der Einheit $\Omega \cdot \text{cm}$ angegeben [IV.49], der sich nach folgender Gleichung berechnen lässt:

$$\rho = R \cdot \frac{d \cdot b}{r} \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad \text{Formel 19}$$

mit: R Widerstand [Ω], d Dicke der Probe [cm], b Breite der Probe [cm] und r Elektrodenabstand [cm].

Ursprünglich wurden solche Materialien als Halbleiter bezeichnet, deren elektrischer Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt, während der metallische Widerstand mit steigender Temperatur zunimmt [IV.50]. Ende der 1970iger Jahre, als die Erforschung von „elektrisch leitenden Kunststoffen“ begann, wurden zusätzlich folgende charakteristischen Bereiche des spezifischen Widerstandes ρ bei Raumtemperatur festgelegt [IV.49, Seite 29]:

- Leiter $< 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
- Halbleiter $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ bis $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$
- Isolatoren $> 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$

4.9.1. Probenpräparation

Zur Herstellung der Glassubstrate wurden Objektträger der Abmessung 25 mm x 70 mm im Ultraschallbad mit entionisiertem Wasser und mit Aceton gereinigt. Danach wurde unter Verwendung einer Maske, thermisch, etwa 1 μm Gold auf der Objektträgeroberfläche abgeschieden. Das Glas wurde anschliessend mittels Diamantstift auf die passende Größe zugeschnitten. Die Abmessung der Glassubstrate (siehe Abbildung 22) betrug 25 mm x 8 mm. Die Breite des Spalts war 1,2 mm und erstreckte sich über die gesamte Breite von 8 mm. Das Plasmapolymere wurde mit Hilfe einer Edelstahl-Maske in der Größe 4 mm x 15 mm auf den Elektroden abgeschieden.

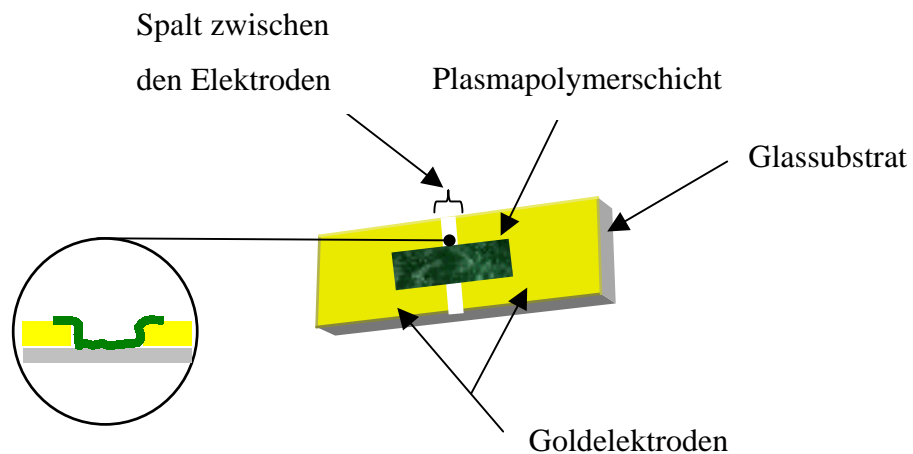


Abbildung 22: Die Elektrodenanordnung für die Messung des Volumenwiderstandes.

Aufgrund der Elektrodenanordnung, bei der die Dicke des Elektrodenmaterials viel größer als die des untersuchten Plasmapolymers ist (siehe Abbildung 23), wird der Volumenwiderstand R gemessen. Nur der Teil des Plasmapolymers, welcher über dem Elektrodenspalt liegt, trägt zur elektrischen Leitung bei. Da die Leitfähigkeit von Gold (Elektrodenmaterial) um einige Zehnerpotenzen höher liegt, als die des Plasmapolymers, übernimmt das Gold die elektrische Leitung in den Bereichen, in denen beide Materialien zur Verfügung stehen.

4.9.2 Instrumentelle Daten

Zur Messung des elektrischen Widerstandes wurde ein Präzisionsmultimeter Hewlett-Packard 428A (Camas, WA, USA) eingesetzt. Die Kontaktierung erfolgte auf beiden Seiten des Elektrodenspalts mittels dünner Kupferdrähte auf der Oberfläche der unbeschichteten Goldbereiche. Die Kontakte wurden mit Plano-Leitsilber (Plannet GmbH, Wetzlar, D) fixiert und vor der Messung 10 Minuten an der Luft getrocknet, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Als Messsoftware wurde ein in der Arbeitsgruppe von Prof. L. Brehmer (Universität Potsdam) in Testpoint selbstgeschriebenes Programm verwendet. Die Frequenz wurde, bei einer konstanten Spannung von 1 V, während jedes Scans mit zunehmender Schrittbreite von 20 Hz auf 1 MHz gesteigert. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur statt und wurden 3 mal wiederholt.