

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

5.1. Die Röntgenphotoelektronen Spektren (XPS)

Die Übersichtsspektren (Abbildung 23) der Pulsplasmapolymere aus den Monomeren Ethylen (b), 1,3-Butadien (c) und Styrol (d) zeigen, dass die Filme keinen Sauerstoff enthalten bzw. die Nachweisgrenze der Methode unterschritten wird. Das Spektrum des Plasmapolymers aus Acetylen (a) enthält 1% Sauerstoff, da das Monomergas mit Aceton stabilisiert ist, welches offensichtlich zu Sauerstoffeinbau führt.

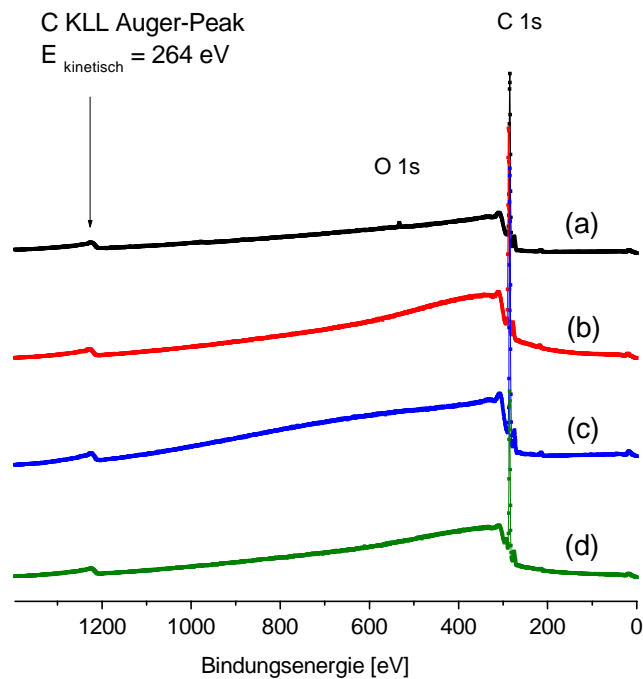


Abbildung 23: Übersichtsspektren der Pulsplasma Polymere aus den Monomeren: (a) Acetylen, (b) Ethylen, (c) 1,3-Butadien und (d) Styrol.

Da die Spektren in Abbildung 23 mit nicht-monochromatischer Al-K-Strahlung aufgenommen wurden, befindet sich neben dem C 1s-Hauptpeak bei 285,0 eV, der durch Al $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung angeregt wurde, ein Satellit bei einer Bindungsenergie von 274,8 eV (Al $K_{\alpha 3,4}$; $\Delta E = 10,2$ eV) und ein weiterer Satellit bei einer Bindungsenergie von 215,0 eV (Al K_{β} ; $\Delta E = 70,0$ eV) [V.1].

Die hochaufgelösten C 1s-Spektren einschließlich der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Shake-up-Satelliten und die Valenzbandspektren des plasmapolymersierten Styrols (siehe Abbildung 24) stimmen sehr gut mit den entsprechenden Spektren des aus einer THF-Lösung auf eine Siliziumscheibe aufgeschleuderten (*spin-coating*) Polystyrol-Vergleichsmaterials überein. Die für

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Polystyrol charakteristischen Peaks [V.2; es ist zu beachten, dass die Autoren die Spektren fälschlicher Weise um etwa 3 eV verschoben haben] sind vorhanden. Die mit *A* und *B* gekennzeichneten Valenzbandpeaks werden Kohlenstofforbitalen mit Atomcharakter zugeordnet, während der Peak *C* sich aus Elektronenbeiträgen der σ - und π -Molekülorbitale des Kohlenstoffs zusammensetzt [V.2]. Die spektralen Beiträge im Bereich der Bindungsenergien $E_{\text{Bindung}} < 12$ eV werden π -Molekülorbitalen zugerechnet, die zum Valenzband gehören. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Shake-up-Satelliten des C 1s-Peaks gleichen in Lage und Intensität denen des Spektrums des Vergleichsmaterials (Tabelle 5).

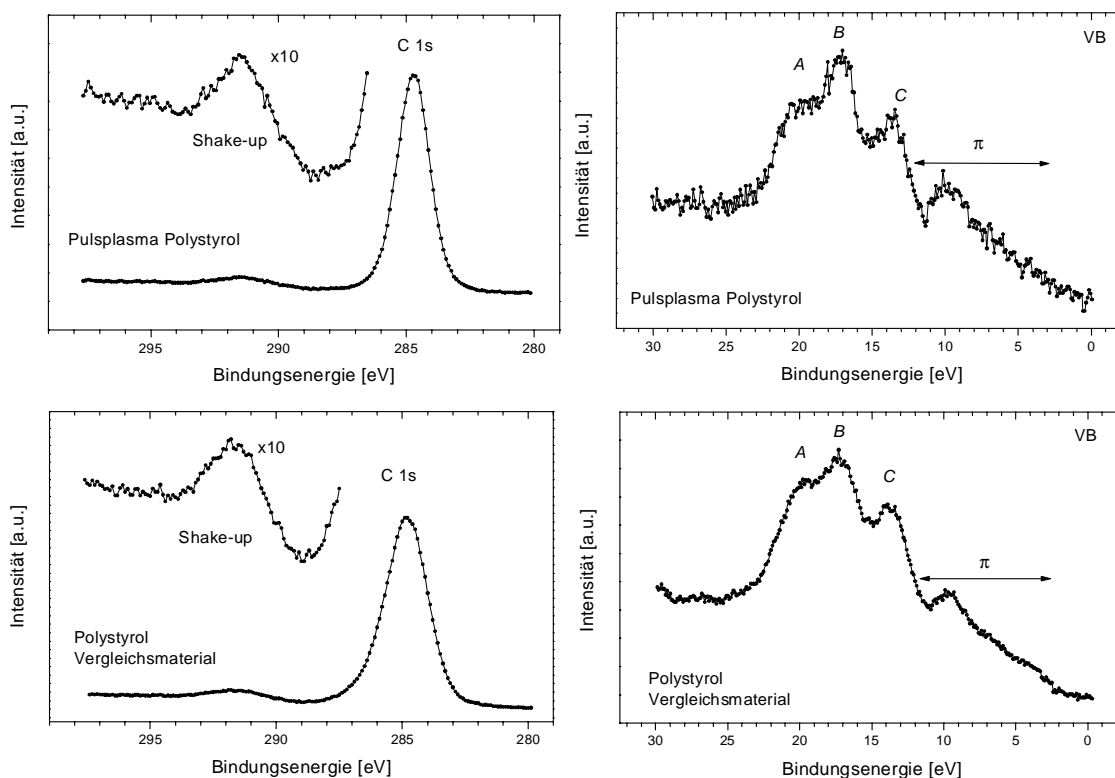


Abbildung 24: Obere Reihe: Spektren der C 1s- und der Valenzband-Region (VB) des plasmapolymersierten Styrols.

Untere Reihe: Spektren der C 1s- und der Valenzband-Region (VB) von ataktischem Polystyrol-Vergleichsmaterial.

Die C 1s- und Valenzband-Spektren der plasmapolymersierten Kohlenwasserstoffe Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen (siehe Abbildung 25) zeigen im Rahmen der Aussagefähigkeit der XP-Spektroskopie, dass die entstandenen Pulsplasmapolymere im chemischen Aufbau untereinander sehr ähnlich sind. Sie werden deshalb gemeinsam besprochen. Das Spektrum des plasmapolymersierten Acetylens enthält einen sehr

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

schwachen C-O-Subpeak bei einer Bindungsenergie von 286,5 eV, der aufgrund seiner Verschiebung als Ether C-O-C oder Hydroxyfunktionalität C-OH interpretiert werden kann [V.3]. Die C 1s-Peaks der übrigen Plasmapolymere zeigen, dass keine Oxidation des Kohlenstoffgerüsts stattgefunden hat. Ein schwacher $\pi \rightarrow \pi^*$ -Shake-up-Satellit, der auf aromatische oder andere ungesättigte Funktionalitäten hinweist (siehe Tabelle 5), ist nur im C 1s-Spektrum des plasmapolymersierten 1,3-Butadiens zu finden. Bei den Filmen der anderen beiden Monomere ist kein Shake-up-Satellit zu erkennen.

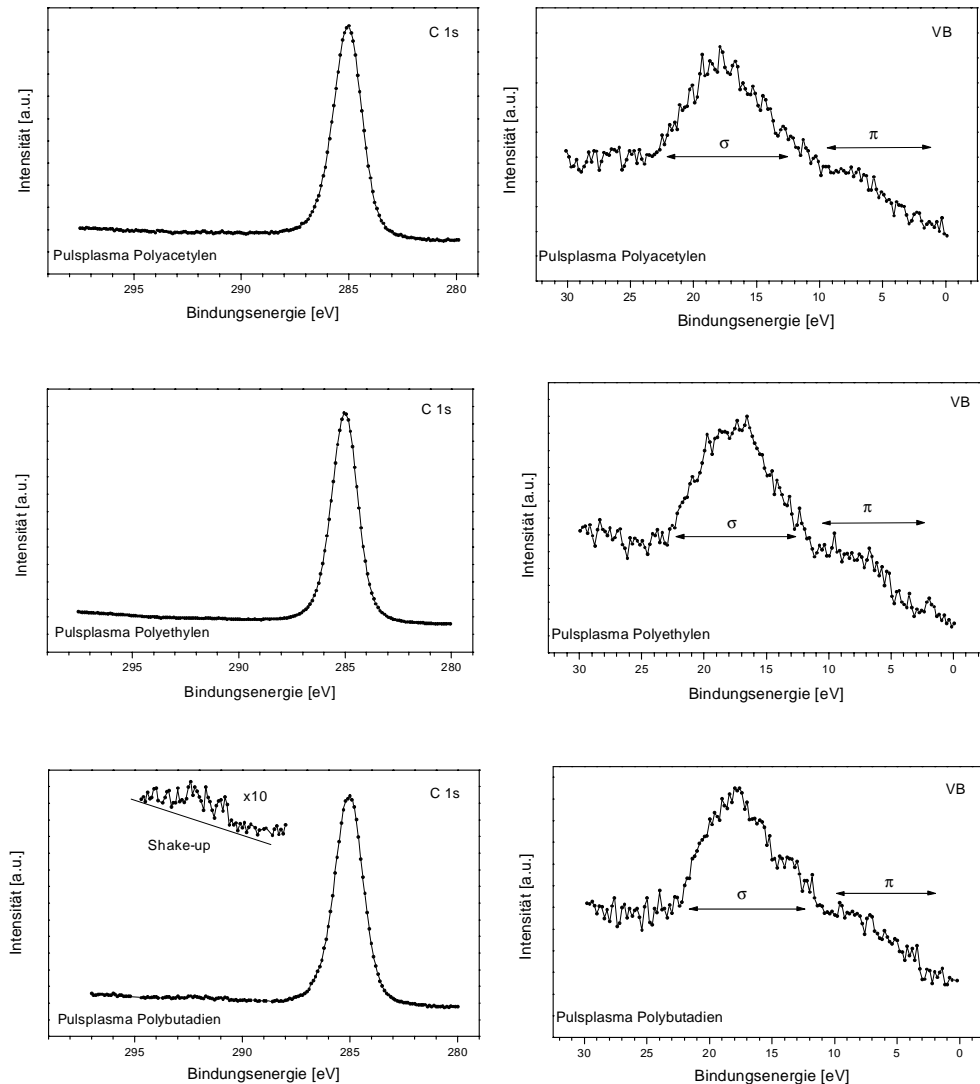


Abbildung 25: Obere Reihe: XP-C 1s- und Valenzband-Spektrum von plasmapolymersiertem Acetylen.

Mittlere Reihe: XP-C 1s- und Valenzband-Spektrum von plasmapolymersiertem Ethylen.

Untere Reihe: XP-C 1s- und Valenzband-Spektrum von plasmapolymersiertem 1,3-Butadien.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

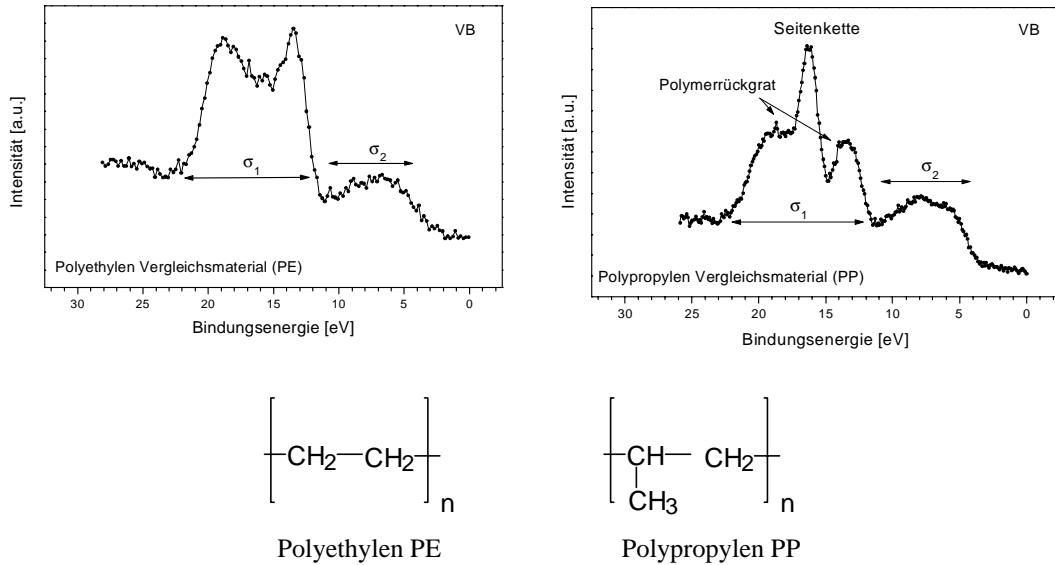


Abbildung 26: XP-Valenzbandspektren von den Vergleichsmaterialien Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) und ihr chemischer Aufbau [V.9, V.10].

Der σ_1 -Bereich der XP-Valenzbandspektren in der Abbildung 26 enthält Elektronenzustände mit C 2s-Atomorbitalcharakter der insbesondere von C-C-Bindungen des Polymerrückgrats stammt, sowie Elektronenzustände aus dem C-H σ -Band und dem C-C σ -Band. Der σ_2 -Bereich entsteht aus Elektronen mit C 2p-Atomorbitalcharakter [V.4, V.5]. Der intensivste Peak, der im PP-Spektrum bei 16,5 eV erscheint, wird der Methylseitengruppe zugeordnet [V.6, V.7]. Die Spektren von PE- bzw. PP-Folien wurden nach einer Ultraschallreinigung in Ethanol aufgenommen.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

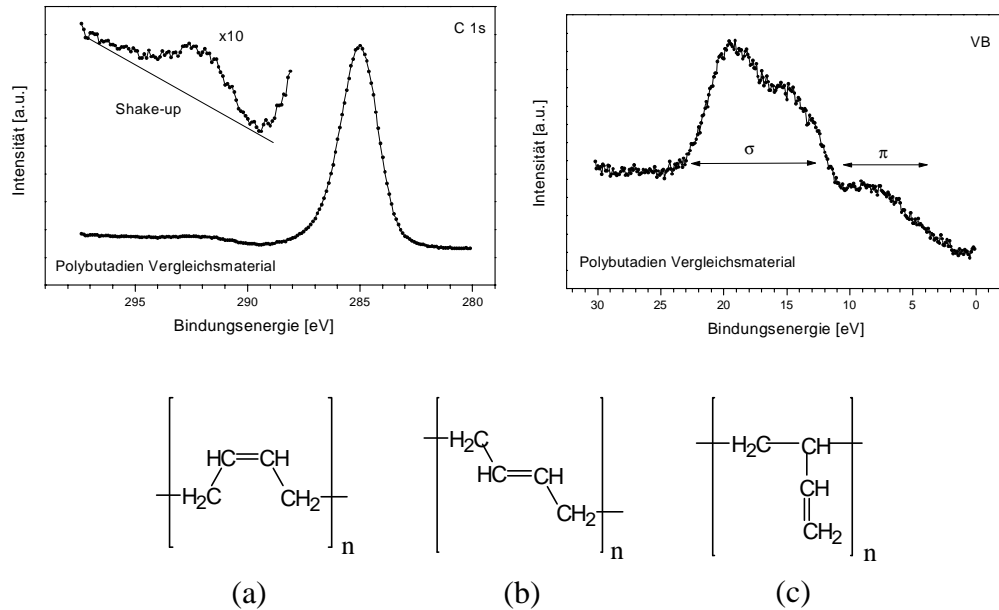


Abbildung 27: C 1s-Spektrum und XP-Valenzbandspektrum einer Polybutadien-Vergleichsprobe (Isomergemisch) und der chemische Aufbau der Isomere (a) 1,4-cis-Polybutadien, (b) 1,4-trans-Polybutadien und (c) 1,2-Polybutadien.

Der σ -Bereich des XP-Valenzbandspektrums in der Abbildung 27 besteht aus Elektronenzuständen mit C 2s-Atomorbitalcharakter, die insbesondere von C-C-Bindungen des Polymerrückgrats stammen. Außerdem findet man die Elektronenzustände aus dem C-C- σ -Band und dem C-H- σ -Band in diesem Abschnitt. Der diffuse π -Bereich im Spektrum resultiert aus Elektronen der p-Orbitale von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen, die π -Bindungen bilden [V.8].

Die Valenzbandspektren von plasmapolymersiertem 1,3-Butadien, sowie Acetylen und Ethylen, stimmen gut mit dem entsprechenden Spektrum der Polybutadien-Vergleichsprobe überein. Bei Betrachtung der Valenzbandspektren der Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen und Ethylen (siehe Abbildung 25) fällt auf, dass der Peak um 17 eV, der im PP Valenzbandspektrum (siehe Abbildung 26) den σ -Molekülorbitalen der Methyl-Seitenkettenverzweigungen zugeordnet wird [V.6, V.7], besonders ausgeprägt ist. Das Valenzbandspektrum des linear aufgebauten PE zeigt in diesem Bereich, zwischen 15 eV und 18 eV, eine „Mulde“. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Plasmapolymere verzweigt sind.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Beim plasmapolymersierten Polybutadien liegt das Maximum des Valenzbandspektrums ebenso wie beim Polybutadien-Vergleichsmaterial bei etwa 19 eV, was darauf hindeutet, dass ähnliche chemische Strukturen vorliegen müssen.

Tabelle 5: Halbwertsbreiten (FWHM) der XP-C 1s-Spektren sowie Intensitäten und Lagen der $\pi \rightarrow \pi^*$ Shake-up-Satelliten:

Probe	FWHM des C 1s [eV]	Intensität des Shake-up [% der C1s Gesamt- intensität]
Plasmapolymersiertes Styrol	1,37	7,0 (291,6 eV)
Polystyrol-Vergleichsmaterial	2,10	9,5 (291,6 eV)
Plasmapolymersiertes Ethylen	1,47	--
Plasmapolymersiertes Acetylen	1,64	--
Plasmapolymersiertes 1,3-Butadien	1,59	2,0 (292,0 eV)
Polybutadien-Vergleichsmaterial	1,97	2,5 (292,2 eV)

Die Halbwertsbreiten der in Tabelle 5 angegebenen C 1s-Peaks der Plasmapolymere liegen geringfügig unter denen der Vergleichspolymere. Das hängt damit zusammen, dass die Plasmapolymere sehr dünne, halbleitende (siehe Kapitel 7) Filme sind, während die Vergleichspolymere als „dicke“ Folien analysiert wurden, welche sich elektrisch aufladen (*charging*), da sie als Isolatoren die Ladung nicht kompensieren können.

5.2. Die Röntgenabsorptions-Resonanzen (NEXAFS)

Das NEXAFS-Spektrum der C-K-Kante des plasmapolymersierten Styrols (siehe Abbildung 29) zeigt die beiden für Polystyrol typischen C 1s $\rightarrow \pi^*$ -Resonanzen [V.11, Seite 230]. Diese können, entsprechend den Resonanzen beim Benzol, den π^* -Orbitalen der Symmetrien e_{2u} (285,3 eV) und b_{2g} (289,0 eV) zugeordnet werden. In beiden Spektren sind außerdem bei 285,7 eV die Resonanzen zu finden, die der Polymerkette zugeordnet werden können. Es wird diskutiert, dass es sich dabei um σ^*_{C-H} -Resonanzen [V.11] oder einen 3p-Rydberg-Zustand [V.2] handelt.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Zudem sind sowohl im Plasmapolymer-Spektrum als auch im PS-Spektrum verschiedene $C\ 1s \rightarrow \sigma^*$ -Resonanzen im Bereich größer als 292 eV zu finden. Zwischen 288 eV und 290 eV können außerdem Signale von Carbonyl-Spezies liegen, die während des Transports der Probe an der Luft durch Autooxidation entstanden sein können.

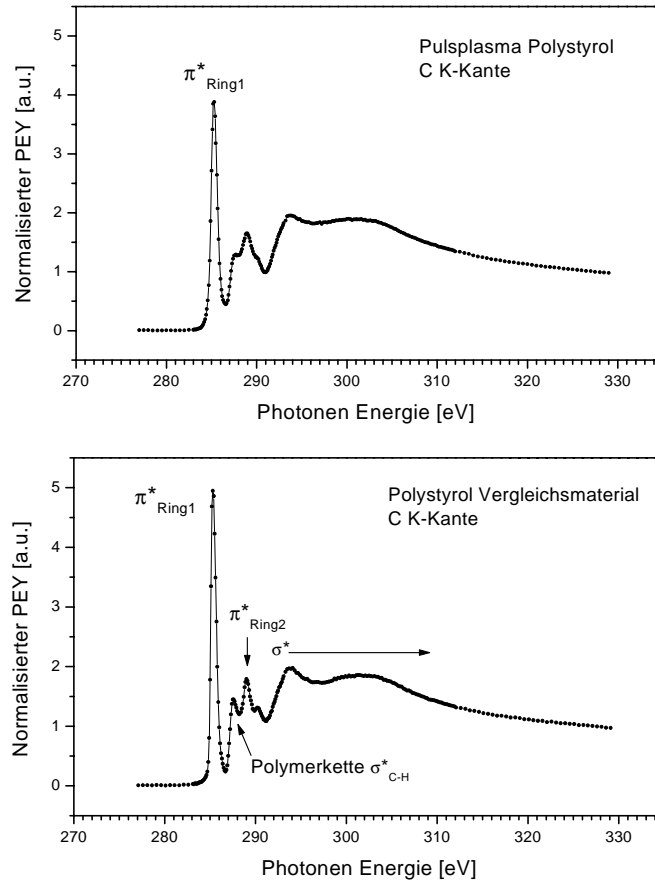


Abbildung 28: NEXAFS C-K-Kanten-Spektren von plasmapolymerisiertem Styrol (*oben*) und dem Polystyrol-Vergleichsmaterial (*unten*).

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

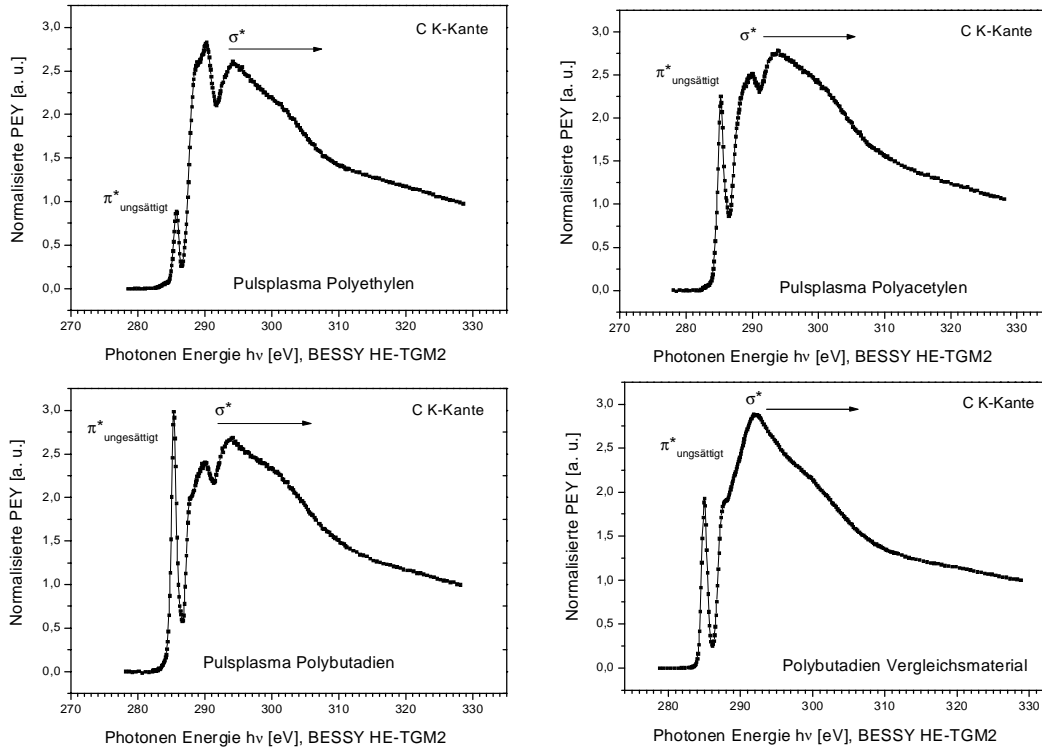


Abbildung 29: *Oben:* NEXAFS-C-K-Kanten-Spektren von plasmapolymersiertem Ethylen (*links*) und Acetylen (*rechts*).
Unten: NEXAFS-C-K-Kanten-Spektren von plasmapolymersiertem 1,3-Butadien (*links*) und Polybutadien-Vergleichsmaterial (*rechts*).

Die NEXAFS-Spektren der C-K-Kanten der Plasmapolymere aus den Monomeren Ethylen, Acetylen und 1,3-Butadien (siehe Abbildung 29) zeigen anhand der $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanz, die etwa bei 285 eV liegt, die Existenz von ungesättigten Kohlenstoff-Funktionalitäten wie z.B. $C=C$ -, $C\equiv C$ -Bindungen oder Aromaten. Demgegenüber konnten in den XP-Spektren (siehe Abbildung 25) der Filme keine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Shake-up-Satelliten nachgewiesen werden, bzw. im Fall des plasmapolymersierten 1,3-Butadiens nur mit geringer Intensität festgestellt werden. Demgegenüber sind in den entsprechenden Infrarot- und UV-Spektren jedoch eindeutige Hinweise auf ungesättigte Kohlenstoffbindungen bzw. Aromaten zu erkennen. Die ausgeprägten $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanzen der drei Plasmapolymere unterscheiden sich jedoch in Halbwertsbreite, energetischer Lage und Intensität voneinander (siehe Tabelle 6).

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

- Die π^* -Resonanzen von plasmapolymersiertem Acetylen und 1,3-Butadien liegen bei gleicher Energie, die Halbwertsbreite des Acetylen-Plasmapolymers ist aber etwas größer.
- Die π^* -Resonanz von plasmapolymersiertem Ethylen ist deutlich kleiner als die der anderen Plasmapolymere und ist um etwa 0,5 eV zu höheren Energien verschoben.

Folglich muss es Unterschiede in der Art und Häufigkeit der ungesättigten Kohlenstoffbindungen geben, die zu den π^* -Resonanzen beitragen. Außerdem wirken sich wahrscheinlich Konjugationseffekte auf die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen aus. Ein einfacher Zusammenhang zwischen den Flächenintegralen der π^* -Resonanzen und der Anzahl der ungesättigten Kohlenstoffspezies lässt sich deshalb aus den NEXAFS-Daten nicht herleiten.

Tabelle 6: Halbwertsbreiten und Flächenintegrale der π^* -Resonanzen der NEXAFS-Spektren der Plasmapolymere aus den Monomeren Styrol, Ethylen, Acetylen und 1,3-Butadien sowie der Vergleichspolymere Polystyrol und Polybutadien:

Probe	Lage der π^*-Resonanz [eV]	FWHM der π^*-Resonanz [eV]	Flächenintegral der π^*-Resonanz
Plasmapolymersiertes Styrol	285,3	0,7	2,9
Polystyrol-Vergleichsmaterial	285,3	0,8	4,0
Plasmapolymersiertes Ethylen	285,7	1,0	1,0
Plasmapolymersiertes Acetylen	285,2	1,1	2,4
Plasmapolymersiertes 1,3-Butadien	285,2	0,9	2,7
Polybutadien-Vergleichsmaterial	285,0	1,0	1,9

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Die NEXAFS-Spektren dokumentieren aber zweifelsfrei, dass der Gehalt an ungesättigten Kohlenstoff-Bindungen beim plasmapolymersierten Ethylen, im Vergleich zu den anderen Plasmapolymere, am geringsten ist. Der Vergleich des plasmapolymersierten 1,3-Butadiens mit Polybutadien zeigt, dass das Flächenintegral der π^* -Resonanz des Plasmapolymers größer ist als das des Vergleichsmaterials und sich außerdem in der Lage unterscheidet. Dies kann damit erklärt werden, dass die Art der ungesättigten Spezies in beiden Materialien verschieden ist oder das Plasmapolymere ein größeres π -System besitzt als das Vergleichspolymer und so unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für den $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Übergang bestehen. Die Shake-up-Satelliten der XP-Spektren, die ebenfalls auf $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Übergängen beruhen, sind beim Plasmapolymere kleiner als beim Vergleichspolymer, so dass vermutlich die Art der ungesättigten Bindungen für die höhere $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Übergangswahrscheinlichkeit des Plasmapolymers im NEXAFS-Spektrum verantwortlich ist.

Die σ^* -Resonanzregion der drei Plasmapolymere beginnt jeweils bei Energien größer als 292 eV. Zudem sind in diesen Spektren zwischen 287 eV und 291 eV Peaks zu sehen, die als $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ -Resonanzen der Polymerhauptkette interpretiert werden können. Daneben finden sich in diesem Energiebereich $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ -Resonanzen, die auf Autooxidation der Schichten nach Luftkontakt zurückzuführen sind.

5.3. Interpretation der UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren

Da die UV/Vis-Spektren von unterschiedlich dicken Proben stammen, wurden sie durch die jeweilige Schichtdicke (d [nm] $\cdot 10^9$) dividiert.

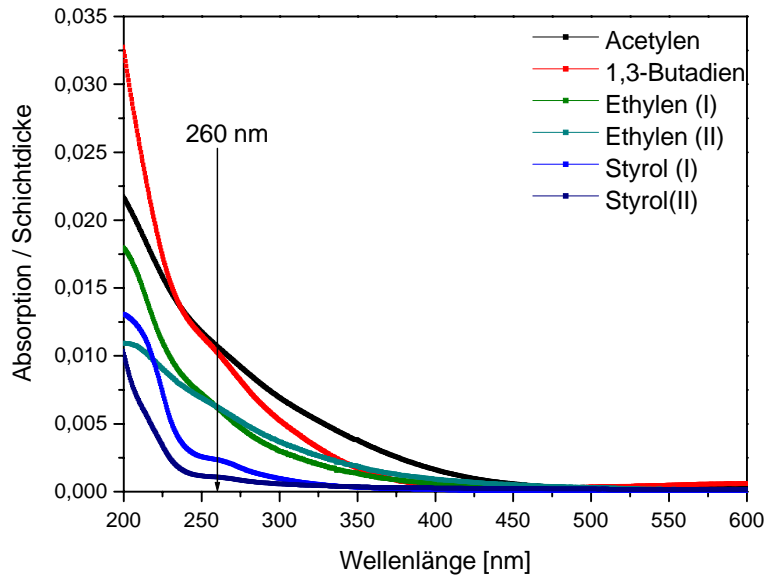


Abbildung 30: UV/Vis-Spektren der Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen, Ethylen (I, II ≈ 10 nm Schichtdicke) 1,3-Butadien und Styrol (I ≈ 220 nm, II ≈ 110 nm Schichtdicke).

Trotz der Normierung auf gleiche Schichtdicke sind die Spektren der Plasmapolymere aus gleichen Monomeren nicht identisch. Damit werden Unterschiede in der Chromophoren-Zusammensetzung der Schichten deutlich, die mit den oberflächenspektroskopischen Methoden wie XPS, NEXAFS oder TOF-SIMS nicht gefunden wurden.

Die beiden UV/Vis-Spektren der plasmapolymersierten Styrol-Filme zeigen einen Verlauf, der dem des PS Vergleichsmaterials ähnlich ist [V.12]. Die Schulter im Bereich von 260 nm, die dem beim Benzol verbotenen $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ Übergang zugeordnet werden kann [V.12, V.13], besitzt jedoch in beiden Spektren des plasmapolymersierten Styrols eine unterschiedliche Intensität. Das frühe Absorptionsende bei einer Wellenlänge von etwa 300 nm zeigt, dass das Plasmapolymer nur geringe π -Konjugation aufweist. Dadurch wird der weitgehende Strukturverlust im Plasmapolymer bestätigt, da die PS-Struktureinheit (= Isopropylbenzol) ein Absorptionsende bei etwa 280 nm [V.12] aufweist.

Die UV/Vis-Spektren der Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen zeigen ab 200 nm an einen monoton abfallenden Verlauf, der für eine breite Chromophorenverteilung typisch ist. Allerdings ist bei allen Proben eine teilweise sehr

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

schwache Schulter bei 260 nm vorhanden, die auf die Existenz von Phenylringen hinweist. Aromatische Strukturen konnten, insbesondere beim plasmapolymersierten 1,3-Butadien, auch mittels FTIR, XPS und TOF-SIMS gefunden werden. Die Ausdehnung des UV/Vis-Spektrums der Plasmapolymere in den sichtbaren Bereich, die ein Maß für die π -Konjugationslänge ist, nimmt in der Reihe Acetylen < 1,3-Butadien < Ethylen < Styrol ab.

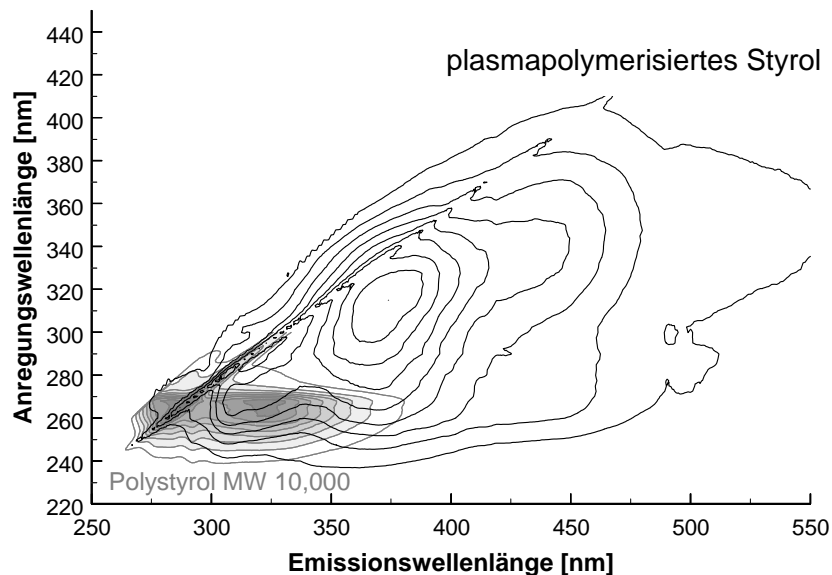


Abbildung 31: Die Abbildung zeigt den Vergleich der Fluoreszenzspektren von Polystyrol (*grau*) und plasmapolymersiertem Styrol (*schwarz*). Die zweidimensionale Abbildung, wurde bei unterschiedlichen Anregungs- und Emissionswellenlängen aufgenommen. Die virtuelle z-Achse gibt die Intensität der Emission an. Der in der Diagonalen auftretende, sich wiederholende Peak resultiert aus der Ramanstreuung des Lösungsmittels. Alle Spektren wurden von Cyclohexanlösungen⁵ der jeweiligen Substanzen aufgenommen.

Die Messung der Fluoreszenz von Polystyrol PS und plasmapolymersiertem Styrol (siehe Abbildungen 31 und 32) zeigt, dass es sich um elektronisch unterschiedliche Systeme handelt. Im Fluoreszenzspektrum von Polystyrol (siehe Abbildung 31) erscheint neben der Fluoreszenz der Phenyl-Struktureinheit mit dem Maximum bei 283 nm die Eximer-Fluoreszenz von sandwichartig angeordneten, benachbarten Phenylringen mit dem Maximum bei 334 nm [vgl. V.14, Seite 129]. Das Anregungsspektrum der Eximerfluoreszenz entspricht der Monomerfluoreszenz.

⁵ Plasmapolymersiertes Styrol ist im Gegensatz zu den anderen Plasmapolymere in den meisten Lösungsmitteln sehr gut löslich. Es handelt sich daher nicht um ein hochvernetztes Plasmapolymer.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

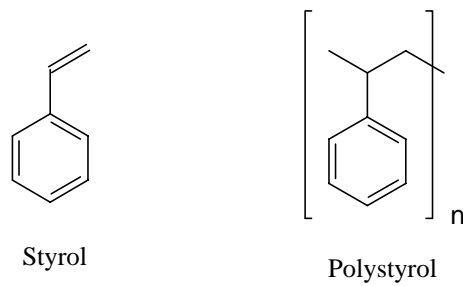


Abbildung 32: Chemische Struktur des Monomers Styrol und des Polystyrols [V.9, V.10]

Die grosse Ausdehnung des Spektrums des Plasmapolymers in x- und y-Richtung erfordert demgegenüber eine Vielzahl von Chromophoren mit ausgedehnten konjugierten Systemen, wie z.B. stilbenoide Systeme (Diphenyl-Stilben λ_{\max} : 410 nm, 1,6-Diphenylhexatrien λ_{\max} : 454 nm [V.14, Seiten 320 und 322]). Außerdem können Elektronentransferprozesse beteiligt sein. Während das zweidimensionale Fluoreszenzspektrum des Vergleichsmaterials Polystyrol erwartungsgemäss eine Symmetrie zur x- und y-Achse aufweisen (siehe Abbildung 33a), ist das Spektrum des Plasmapolymers symmetrisch zur Diagonalen (siehe Abbildung 33b). Das bedeutet, dass es sich bei letzterem erwartungsgemäss um ein chemisch nicht einheitliches Material handelt.

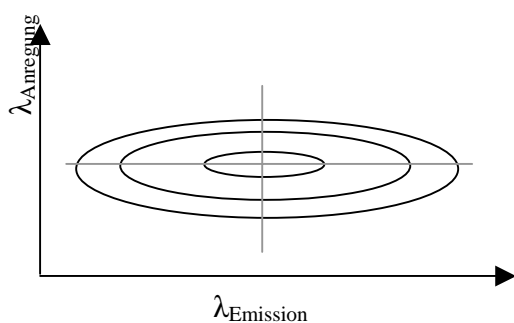


Abbildung 33a: Substanzen aus einheitlich aufgebauten Molekülen erzeugen zweidimensionale Fluoreszenz-Spektren, die zur x- und y-Achse symmetrisch sind.

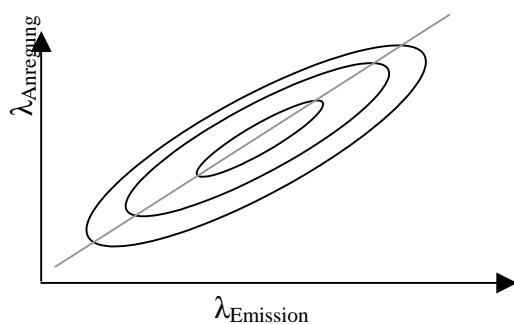


Abbildung 33b: Substanzen die aus mehreren Fluorophoren aufgebaut sind, erzeugen zweidimensionale Fluoreszenz-Spektren, die zur Diagonalen der x- und y-Achse symmetrisch sind.

5.4. Zuordnung der infrarotspektroskopischen Banden (FTIR)

Plasmapolymerisiertes Styrol

In Abbildung 34 werden Infrarotspektren von ataktischem Polystyrol, sowie von gepulst plasmapolymerisiertem Styrol und kontinuierlich plasmapolymerisiertem Styrol gezeigt. Die für PS charakteristischen Banden sind in allen Spektren vorhanden. Die beiden Banden des einfach substituierten aromatischen Ringes bei 702 cm^{-1} und 756 cm^{-1} , werden nichtebenen Deformationsschwingungen zugeordnet [V.15]. Die fünf aromatischen „Finger“, die von Oberschwingungen stammen, sind im Bereich von 1665 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} zu finden. Die nahezu gleich intensiven Banden bei 1446 cm^{-1} und 1491 cm^{-1} , die CH_2 -Deformationsschwingungen und aromatischen C=C-Valenzschwingungen zugeordnet werden [V.15], sind ebenfalls in allen drei Spektren vorhanden. Außerdem finden sich die aromatischen CH-Valenzschwingungen im Bereich um 3027 cm^{-1} sowie die symmetrischen und asymmetrischen aliphatischen CH- und CH_2 -Valenzschwingungen bei den Wellenzahlen 2846 cm^{-1} und 2927 cm^{-1} . Die Bandenlagen in den verschiedenen Infrarotspektren zeigen große Übereinstimmung. Allerdings sind im Bereich der aliphatischen CH-Valenzschwingungen, die von der Polymerkette stammen, Veränderungen festzustellen, insbesondere bei 2924 cm^{-1} ; diese Bande, die von asymmetrischen CH_2 -Valenzschwingungen stammt, ist bei den Plasmapolymerspektren deutlich verkleinert und wird um eine weitere Bande bei 2950 cm^{-1} ergänzt, die einer asymmetrischen CH_3 -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Dies bedeutet, dass die Plasmapolymerkette Verzweigungen enthält oder das Plasmapolymere eine niedrige Molmasse hat, was die Anzahl der (Methyl-) Endgruppen ebenfalls erhöht.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

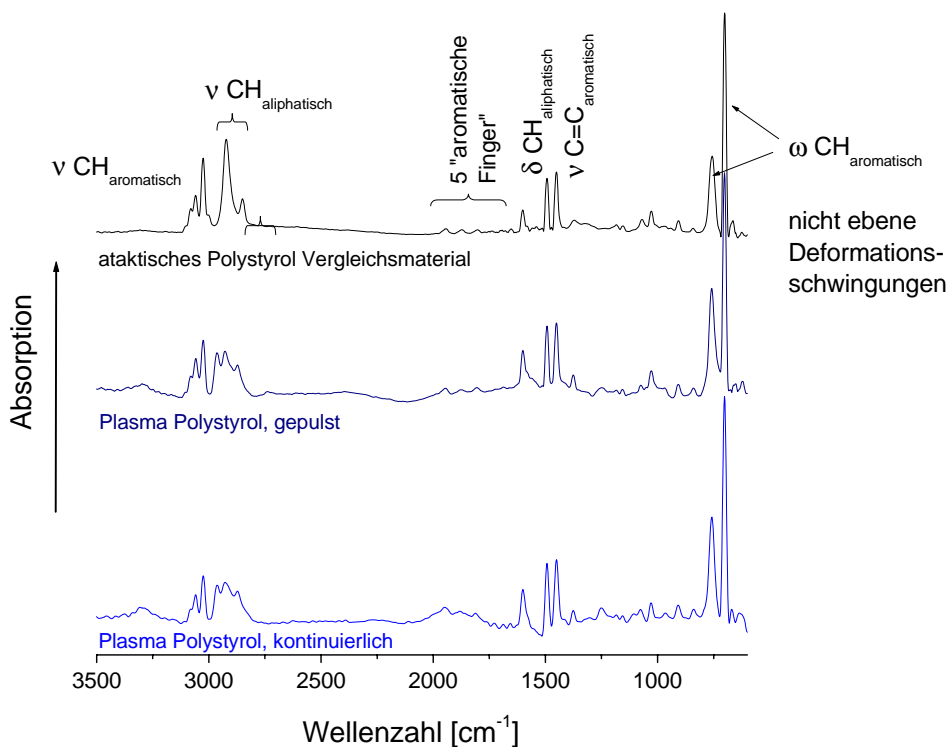


Abbildung 34: FT-Infrarotspektren von (a) ataktischem Polystyrol-Vergleichsmaterial, aufgeschleudert aus THF, (b) im gepulsten Plasma bei 15 W hergestelltem Polystyrol und (c) im kontinuierlichen Plasma bei 15 W hergestelltem Polystyrol. Alle Spektren wurden im streifenden Einfall (GIR) bei einem Winkel von 70° gemessen. Die Spektren sind auf den intensivsten Peak bei 702 cm⁻¹ normiert.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

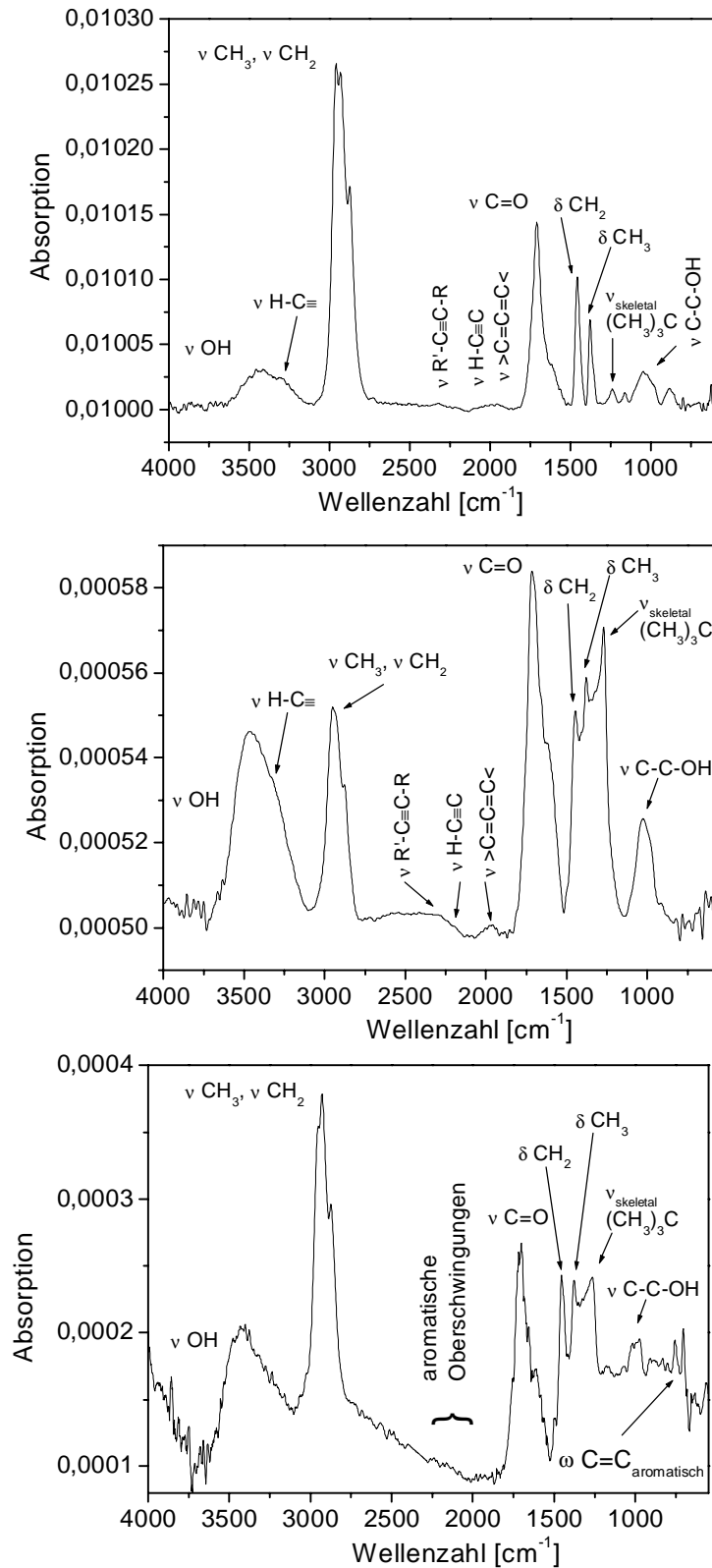


Abbildung 35: FT-Infrarotspektren von plasmapolymersiertem Acetylen (*oben*), Ethylen (*in der Mitte*) und 1,3-Butadien (*unten*). Alle Spektren wurden im „streifenden Einfall“, bei einem Winkel von 70° aufgenommen. Die Unterschiede der Absorption hängen mit der Dicke der Plasmapolymere zusammen, die zwischen 10 nm und 100 nm liegt.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Plasmapolymerisiertes Acetylen und Ethylen

Die in Abbildung 35 gezeigten Infrarotspektren von plasmapolymerisiertem Acetylen und Ethylen sind sich zumindest qualitativ untereinander ähnlich. Sie enthalten eine mehr oder weniger stark ausgeprägt Bande im Bereich um 3300 cm^{-1} die einer $\text{HC}\equiv$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Weitere Anzeichen für die Existenz von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen sind zwischen 2300 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} zu erkennen: Die charakteristischen Banden der acetylenischen Valenzschwingungen $\text{HC}\equiv\text{CR}$ und $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}$ sind bei etwa 2107 cm^{-1} und 2219 cm^{-1} zu finden [V.16]. Zusätzlich gibt es Hinweise auf kumulenartige Strukturen $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ um 1945 cm^{-1} [V.16]. Im Bereich um 2950 cm^{-1} erscheinen die symmetrischen und asymmetrischen, aliphatischen CH_3 - und CH_2 -Valenzschwingungen, zwischen 1440 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} sind die dazugehörigen Deformationsschwingungen δCH_2 und δCH_3 zu erkennen. Bei Wellenzahlen von 1264 cm^{-1} findet sich eine Bande, die den Gerüstschwingungen in verzweigten Systemen $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ zugeordnet werden kann [V.17]. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der XPS-Valenzband-Analyse, die ebenfalls auf Verzweigungen hindeuten. Da die Proben kurzzeitig der Atmosphäre ausgesetzt waren, enthalten sie Sauerstoff, der sich als OH-Valenzbande bei 3430 cm^{-1} , als C-COH Valenzschwingung bei 1020 cm^{-1} und als C=O Bande bei 1720 cm^{-1} zeigt. Eine Schulter der C=O-Bande um 1600 cm^{-1} kann als C=C-Valenzschwingung in aromatischen oder kumulierten Funktionalitäten gedeutet werden [V.17].

Plasmapolymerisiertes 1,3-Butadien

In der Abbildung 35 (unten) sind im Bereich um 2950 cm^{-1} die symmetrischen und asymmetrischen, aliphatischen CH_3 - und CH_2 -Valenzschwingungen zu erkennen, die zwischen 3020 cm^{-1} und 3060 cm^{-1} eine Schulter besitzen, die von aromatischen CH-Valenzschwingungen stammen sollte. Die aromatischen Funktionalitäten werden durch schwache Oberschwingungen zwischen 2263 cm^{-1} und 1878 cm^{-1} , sowie durch die nichtebenen Deformationsschwingungen des Aromaten bei 744 cm^{-1} und 701 cm^{-1} bestätigt. Die Existenz von aromatischen Elementen wird, wie bereits erwähnt, auch durch die UV-Spektren unterstützt. Bei 1450 cm^{-1} und 1372 cm^{-1} erscheinen die zu den aliphatischen CH-Valenzschwingungen gehörigen Deformationsschwingungen δCH_2 und δCH_3 . Bei Wellenzahlen von 1264 cm^{-1} ist eine Bande zu sehen, die den Gerüstschwingungen in verzweigten Systemen $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ zugeordnet werden kann. Da die

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Probe der Atmosphäre ausgesetzt war, enthält sie Sauerstoff, der sich als OH Valenzbande bei 3430 cm^{-1} , als C-COH Valenzschwingung bei 1020 cm^{-1} und als C=O-Bande bei 1720 cm^{-1} zeigt. Eine Bande, die in der Flanke der C=O-Bande bei 1609 cm^{-1} zu erkennen ist, kann als C=C-Valenzschwingung in aromatischen oder kumulierten Funktionalitäten bewertet werden. Eine weitere, von der C=O-Bande überlagerte Schwingung im C=C-Valenzschwingungsbereich um 1660 cm^{-1} ist feststellbar [V.15, V.16, V.17].

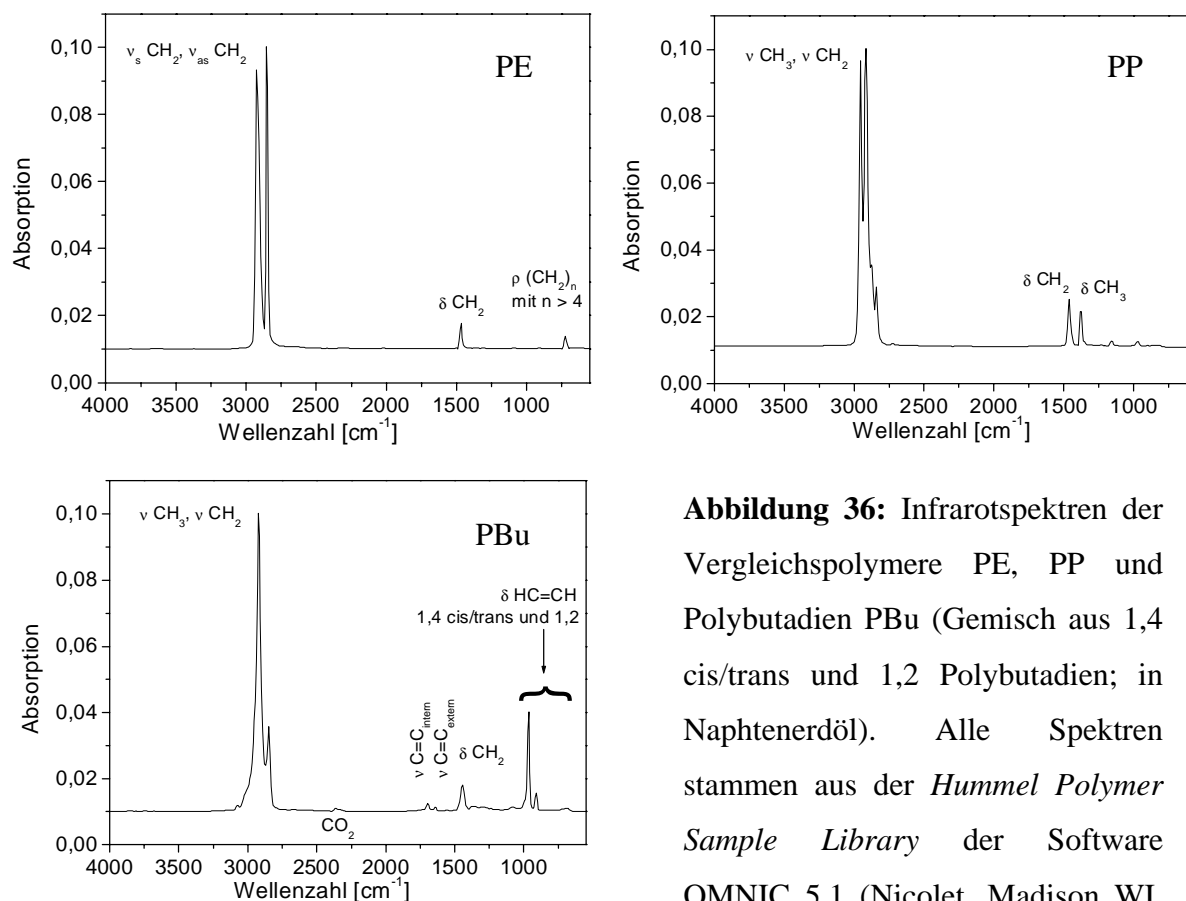


Abbildung 36: Infrarotspektren der Vergleichspolymere PE, PP und Polybutadien PBu (Gemisch aus 1,4 cis/trans und 1,2 Polybutadien; in Naphtenerdöl). Alle Spektren stammen aus der *Hummel Polymer Sample Library* der Software OMNIC 5.1 (Nicolet, Madison WI, USA)

Der Vergleich der Infrarotspektren der Plasmapolymere mit denen der Polymere PE, PP (siehe Abbildungen 36 und 26) und Polybutadien (siehe Abbildung 36 und 27) ergibt, auch wenn die durch Sauerstoff verursachten Banden vernachlässigt werden, keine genaue Übereinstimmung. Das heisst der chemische Aufbau der entsprechenden Plasmapolymere unterscheidet sich deutlich von dem der Vergleichspolymere. Das Vorhandensein der aliphatischen CH_2 - und CH_3 -Valenzschwingungen und -Deformationsschwingen in den Spektren der Plasmapolymere deutet auf eine verzweigte Struktur wie beim PP oder 1,2-Polybutadien hin, da dort die gleichen Banden auftreten.

5.5. Interpretation der TOF-SIMS-Peaks

Plasmapolymerisiertes Acetylen und Ethylen

Da die Fragmentierungsmuster von plasmapolymerisiertem Acetylen und Ethylen gleich sind, werden die beiden Materialien gemeinsam besprochen. Die Plasmapolymerfilme waren vor der Analyse der Atmosphäre ausgesetzt und enthalten deshalb Sauerstoff.

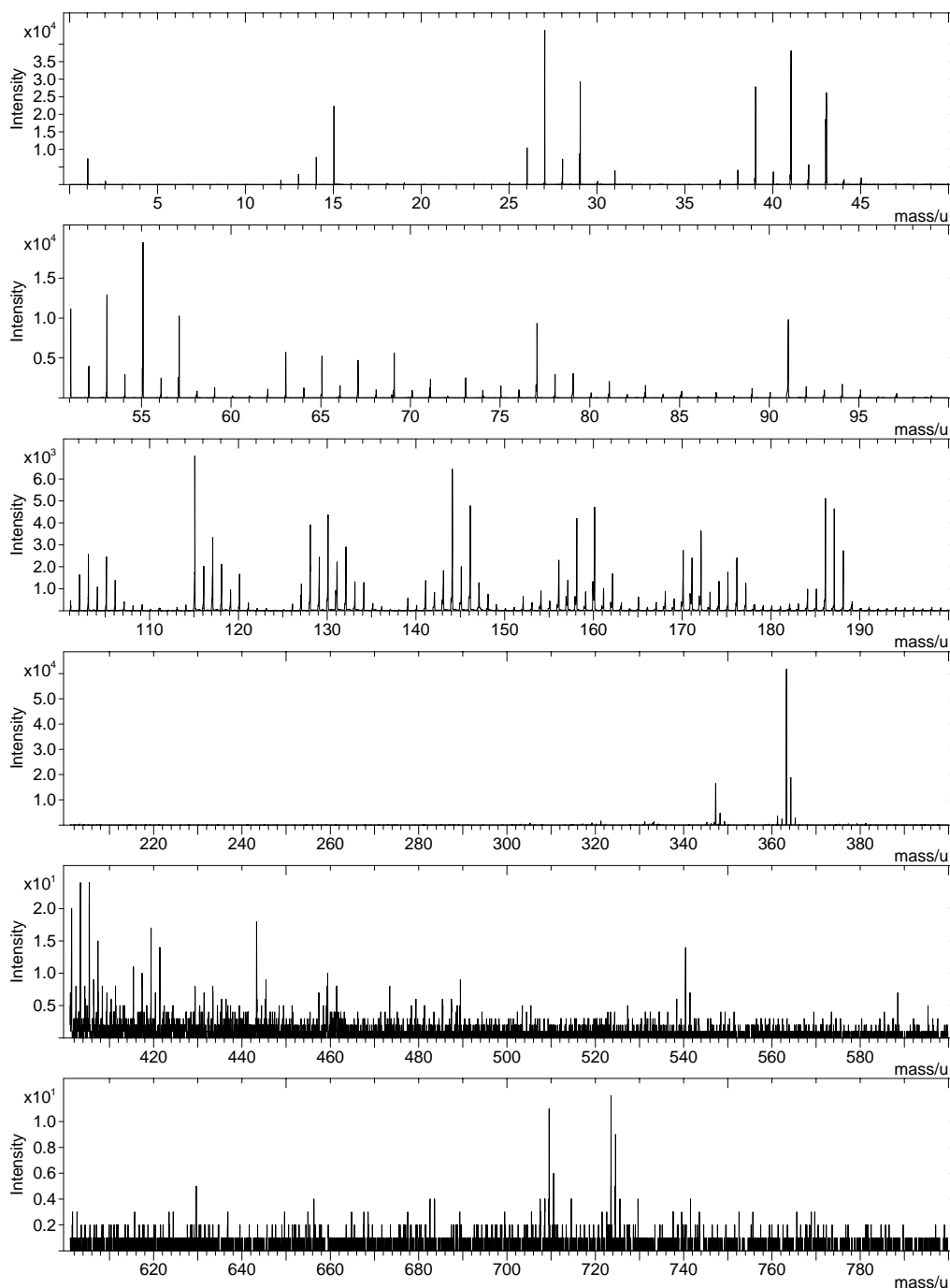


Abbildung 37a: Positives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von plasmapolymerisiertem Acetylen, welches durch Beschuss mit Ga^+ -Primärionen erzeugt wurde (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$).

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

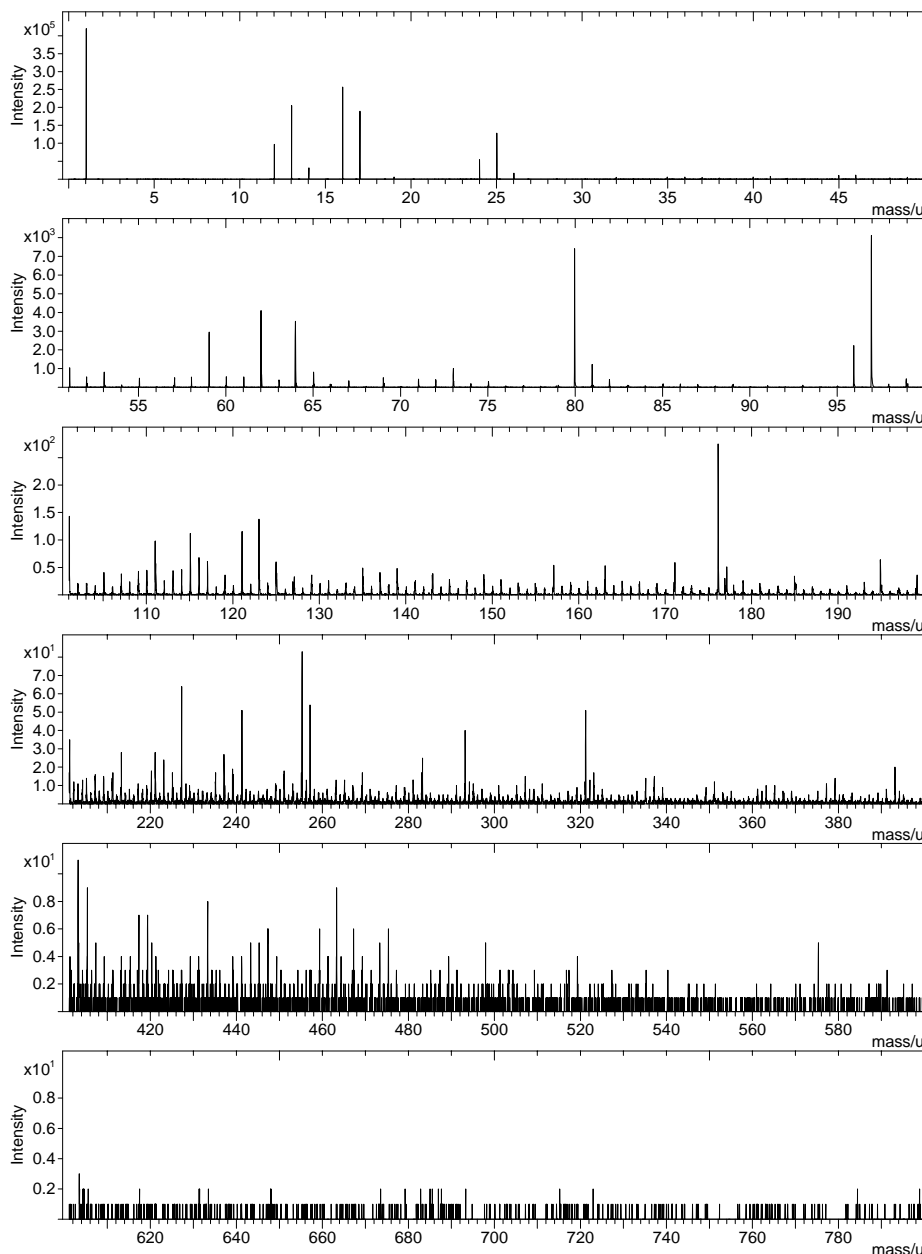


Abbildung 37b: Negatives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von plasmapolymersiertem Acetylen, welches durch Beschuss mit Ga^+ -Primärionen erzeugt wurde (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$).

In den Abbildungen 37a und 37b sind die positiven und negativen Spektren von plasmapolymersiertem Acetylen zu sehen. Die Lagen der Peaks stimmen mit denen der entsprechenden Spektren des plasmapolymersierten Ethylens überein.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Tabelle 7: Ausgewählte Peaks der positiven und negativen TOF-SIMS-Spektren von plasmapolymerisiertem Acetylen und Ethylen und ihre Zuordnung zu ionischen Fragmenten:

Peaks im positiven Spektrum: Masse [amu]	Ion	Peaks im negativen Spektrum: Masse [amu]	Ion
15	CH_3^+	2	H_2^-
27	C_2H_3^+	13	CH^-
29	C_2H_5^+ oder $\text{HC}=\text{O}^+$	16	O^-
41	C_3H_5^+ [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$]	17	OH^-
43	C_3H_7^+ oder $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	80	C_6H_8^-
55	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ [$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$]	96	z.B. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}^-$
73	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ aus Ethern [$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}^+-\text{C}_2\text{H}_5$] oder $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ aus Ethyl- oder Methylestern	176	z.B. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}^-$
115	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OH}^+$	223	z.B. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}^-$
347	$\text{C}_{25}\text{H}_{47}^+$ oder $\text{C}_{26}\text{H}_{35}^+$ oder $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_3^+$	575	z.B. $\text{C}_{43}\text{H}_{59}^-$
363	$\text{C}_{26}\text{H}_{51}^+$ oder $\text{C}_{27}\text{H}_{39}^+$ oder $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{O}_3^+$		
541	z.B. $\text{C}_{41}\text{H}_{49}^+$		
723	z.B. $\text{C}_{55}\text{H}_{63}^+$		

Die in Tabelle 7 benannten Fragmente sind überwiegend ungesättigte Kohlenwasserstoffionen, mit einer Stöchiometrie, die zwischen konjugiert ungesättigten Molekülen C_nH_{n+2} und vollständig gesättigten Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ liegt. In den negativen Massenspektren ist auch Sauerstoff (16 amu) nachweisbar. Intensive Peaks die

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

im positiven und negativen Spektrum zu finden sind, deuten auf den Einbau von Sauerstoff in verschiedenen Oxidationsstufen in den Plasmapolymerefilm hin. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der XP-Spektren der an Luft gelagerten Plasmapolymerschichten. Im Bereich der Massen zwischen 100 amu und 190 amu des positiven Spektrums ist ein Kettenabbau von $C_{14}H_{18}^+$ (186 amu) um jeweils eine C-Einheit (12 u), CH-Einheit (13 amu) bzw. CH_2 -Einheit (14 amu) bis zu $C_8H_9^+$ (105 amu) erkennbar. Demnach enthalten plasmapolymersiertes Acetylen und Ethylen vermutlich oligomere Ketten mit bis zu etwa 14 Kohlenstoffatomen, die eine ungesättigte, aliphatische Struktur aufweisen. Es sind Fragmente mit bis zu 43 Kohlenstoffatomen (723 amu) zu finden. Bei den Fragmenten mit einer Masse größer als 100 amu ist eine gesicherte Interpretation nicht mehr möglich, da die Struktur der Plasmapolymere nicht einheitlich ist. In der Literatur werden Massen, die größer als 100 amu sind, als Aromaten interpretiert [V.16 und darin zitierte Literatur]. Die Plasmabedingungen, die in dieser Referenz angegeben werden (Transportgas Argon, HF-Leistung 100 W), unterscheiden sich aber sehr stark von den in dieser Arbeit verwendeten Parametern (reines Monomer, HF-Leistung 4 W), so dass keine Aussage dazu möglich ist, ob höhermolekulare Plasmapolymereketten vorliegen, oder ob sie nicht detektiert werden konnten. Es ist außerdem anzumerken, dass die Filme nicht in der für die Methode günstigsten Monolayer-Präparation vorlagen, sondern als Schichten mit einer Dicke zwischen 10 nm und 50 nm. In den positiven TOF-SIMS-Spektren von plasmapolymersiertem Acetylen und Ethylen sind Hinweise auf aromatische Fragmente zu finden. Diese Fragmente sind aber auch im Vergleichsspektrum des nicht-aromatischen Polybutadiens (siehe Abbildung 39a, oben) zu finden:

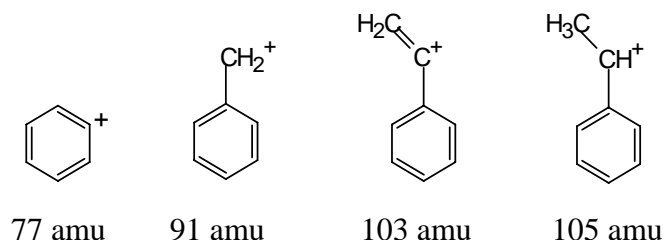


Abbildung 38: Mögliche Strukturen der Fragmente $C_6H_5^+$ (77 amu), $C_7H_7^+$ (91 amu), $C_8H_7^+$ (103 amu) und $C_8H_9^+$ (105 amu) [V.13, V.18, V.19].

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

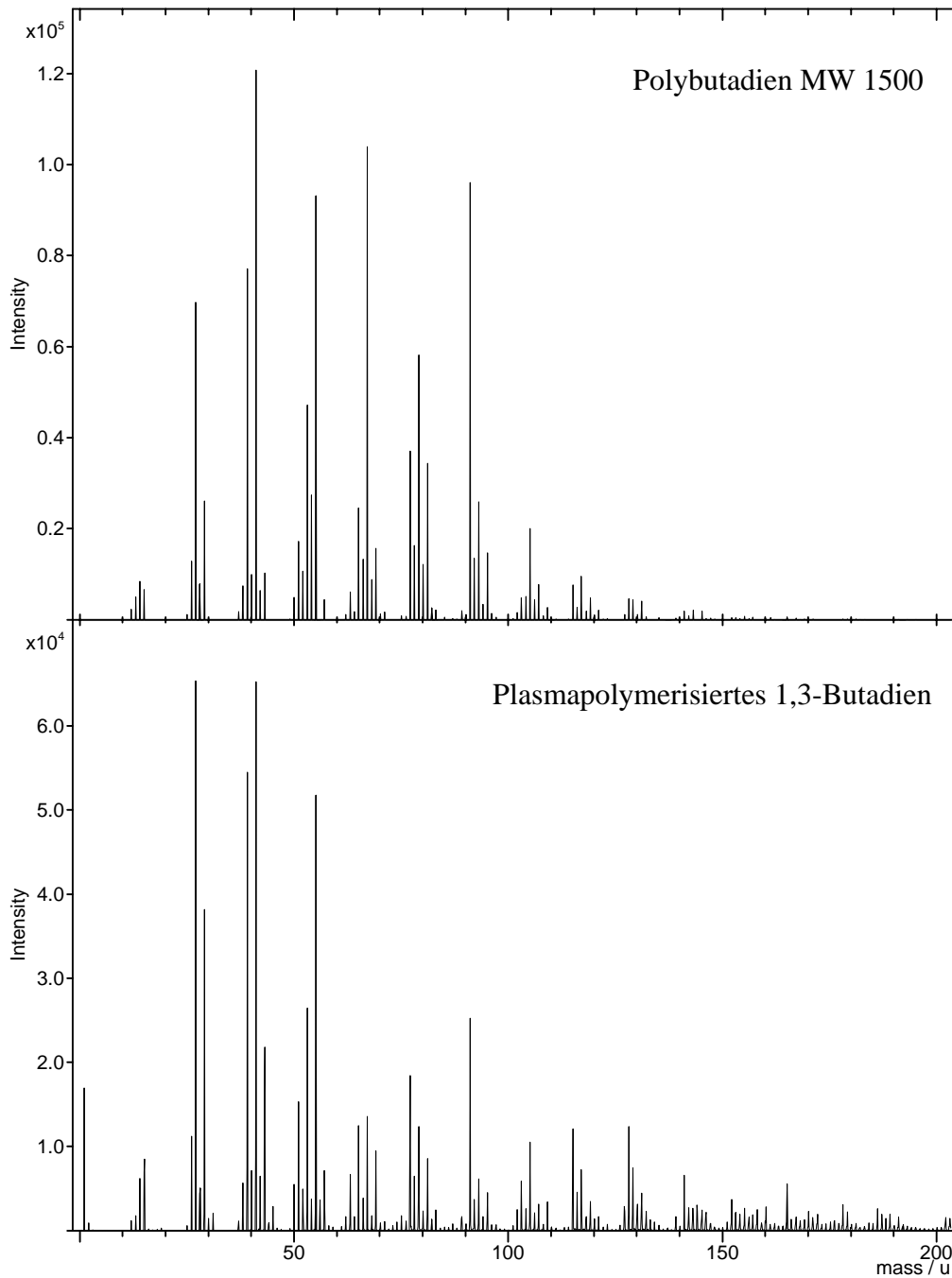


Abbildung 39a: Positives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von Polybutadien mit dem Molekulargewicht 1500 aus der Datenbank „The Münster High Resolution Static SIMS Library“ (*oben*) und positives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von plasmapolymerisiertem 1,3-Butadien (*unten*), welches durch Beschuss mit Ga^+ -Ionen erzeugt wurde. (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$)

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

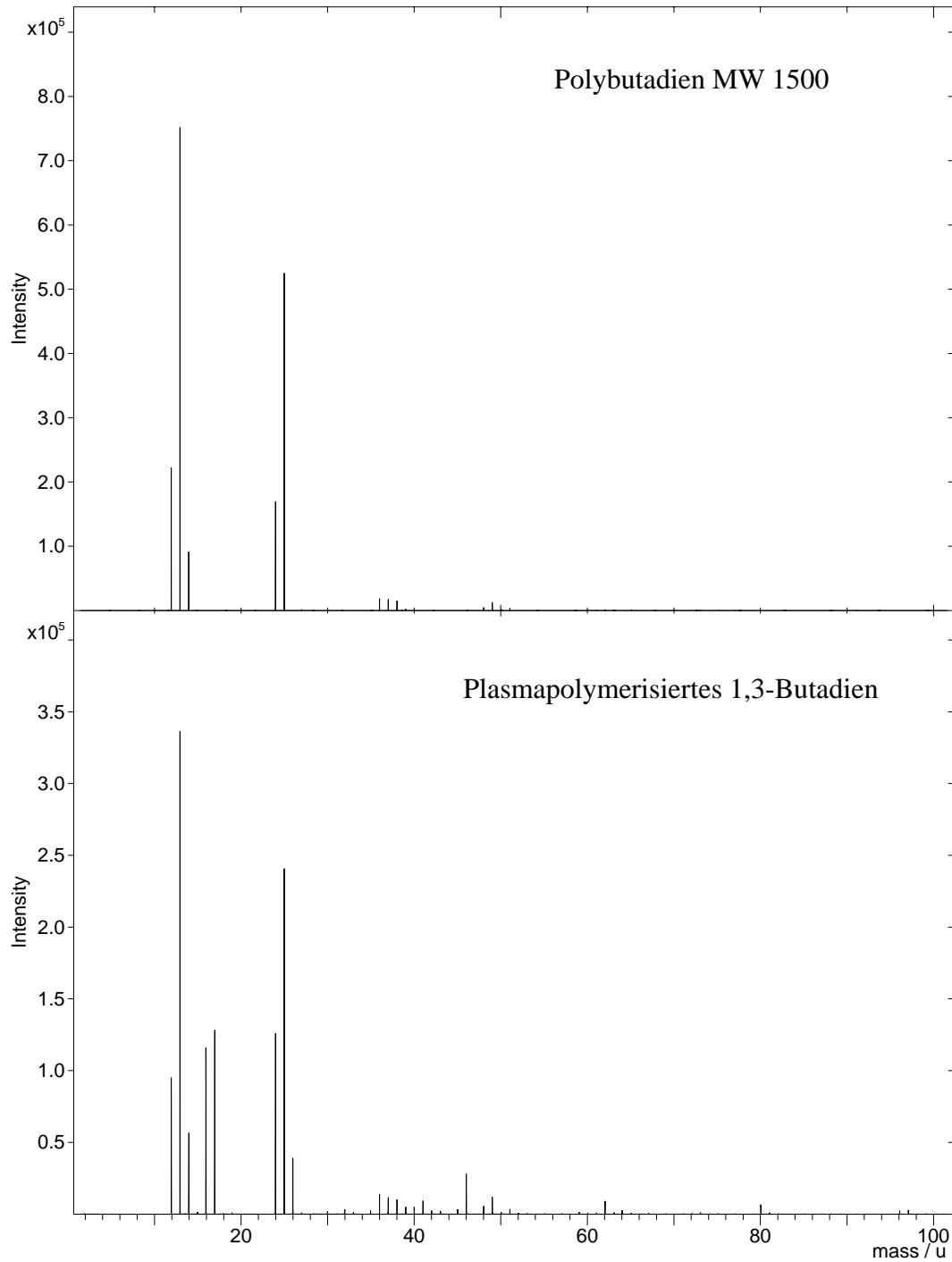


Abbildung 39b: Negatives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von Polybutadien mit dem Molekulargewicht 1500 aus der Datenbank „The Münster High Resolution Static SIMS Library“ (*oben*) und negatives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von plasmapolymersiertem 1,3-Butadien (*unten*), welches durch Beschuss mit Ga^+ -Ionen erzeugt wurde (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$).

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Tabelle 8: Auflistung ausgewählter Peaks des positiven und negativen TOF-SIMS-Spektrums von plasmapolymersiertem 1,3-Butadien:

Peaks im positiven Spektrum: Masse [amu]	Ion	Peaks im negativen Spektrum: Masse [amu]	Ion
27	$C_2H_3^+$	12	C^-
41	$C_3H_5^+$ [$CH_2=CH-CH_2^+$]	13	CH^-
55	$C_4H_7^+$	16	O^-
91	$C_7H_7^+$	17	OH^-
115	$C_7H_{14}OH^+$	24	C_2^-
128	$C_9H_{20}^+$ oder $C_8H_{16}O^+$	25	C_2H^-
347	$C_{25}H_{47}^+$ oder $C_{26}H_{35}^+$ oder $C_{22}H_{35}O_3^+$	26	$C_2H_2^-$
363	$C_{26}H_{51}^+$ oder $C_{27}H_{39}^+$ oder $C_{23}H_{39}O_3^+$	176	z.B. $C_{12}H_{16}O^-$
		220	z.B. $C_{15}H_{24}O^-$

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Da die Probe des plasmapolymersierten 1,3-Butadiens nur wenige Tage an der Luft gelagert wurde, ist der Anteil der sauerstoffhaltigen Fragmente, im Vergleich zu den zuvor besprochenen Plasmapolymere geringer. Im negativen Massenspektrum ist aber ebenfalls Sauerstoff (16 amu) nachweisbar. Die in Tabelle 8 benannten Fragmente sind überwiegend ungesättigte Kohlenwasserstoffionen, mit einer Stöchiometrie, die zwischen konjugiert ungesättigten Molekülen C_nH_{n+2} und vollständig gesättigten Verbindungen C_nH_{2n+2} liegt. Bei den Fragmenten mit einer Masse größer als 100 amu ist auch hier eine eindeutige Interpretation nicht möglich, da die Struktur des Plasmapolymers nicht einheitlich ist. Die Fragmente im positiven und negativen Spektrum von plasmapolymersiertem 1,3-Butadien, zeigen, abgesehen von den sauerstoffhaltigen Fragmenten, große Übereinstimmung mit den entsprechenden TOF-SIMS Spektren des Polybutadien-Vergleichsmaterials. Beide Materialien sollten demzufolge eine sehr ähnliche chemische Struktur haben. Das positive Spektrum des Plasmapolymers zeigt, ebenso wie das des Vergleichspolymers Polybutadien, typisch aromatische Fragmente (siehe Abbildung 39a) bei den Massen 77 amu, 91 amu, 103 amu und 105 amu. Das negative SIMS-Spektrum des plasmapolymersierten 1,3-Butadiens enthält zusätzlich einen Peak bei 26amu, der als $C_2H_2^-$ -Fragment [z.B. $H_2C=C^-$] interpretiert werden kann, das meist aromatischen Ursprungs ist [V.13].

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

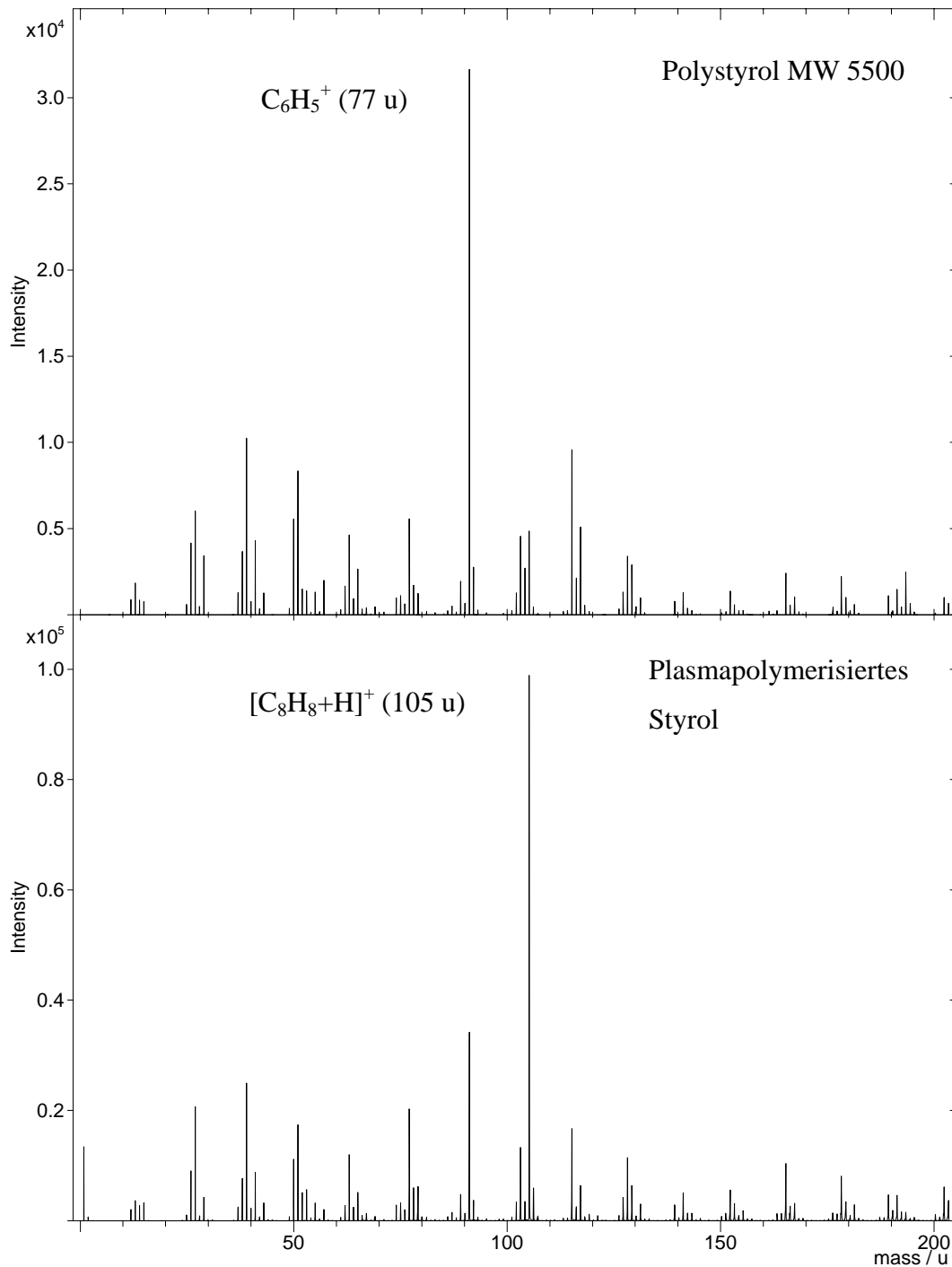


Abbildung 40a: : Positives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von Polystyrol mit dem Molekulargewicht 5500 aus der Datenbank „The Münster High Resolution Static SIMS Library“ (*oben*) und positives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von plasmapolymersiertem Styrol (*unten*), welches durch Beschuss mit Ga^+ -Ionen erzeugt wurde (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu m \times 100 \mu m$). Der jeweils intensivste Peak wurde einem Fragment zugeordnet.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

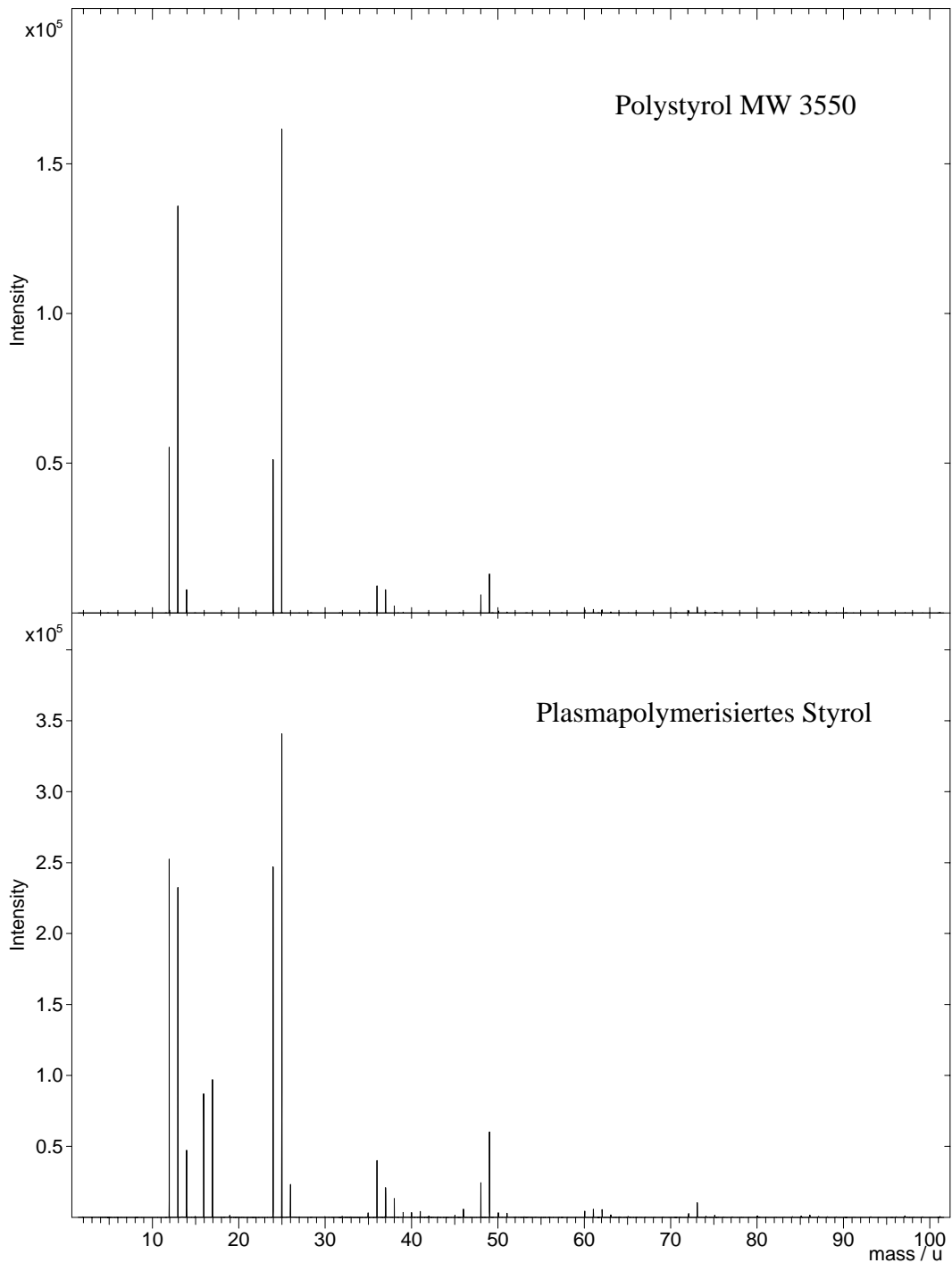


Abbildung 40b: : Negatives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von Polystyrol mit dem Molekulargewicht 3550 aus der Datenbank „The Münster High Resolution Static SIMS Library“ (*oben*) und negatives, statisches TOF-SIMS-Spektrum von plasmapolymersiertem Styrol (*unten*), welches durch Beschuss mit Ga^+ -Ionen erzeugt wurde (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$). Der jeweils intensivste Peak wurde einem Fragment zugeordnet.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Tabelle 9: Auflistung ausgewählter Peaks des positiven und negativen TOF-SIMS-Spektrums von plasmapolymersiertem Styrol:

Peaks im positiven Spektrum: Masse [amu]	Ion	Peaks im negativen Spektrum: Masse [amu]	Ion
2	H_2^+	2	H_2^-
26	C_2H_2^+ aus Aromaten	12	C^-
27	C_2H_3^+	13	CH^-
39	C_3H_3^+ aus Aromaten	16	O^-
41	C_3H_5^+ [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$]	17	OH^-
51	C_4H_3^+ aus Aromaten	24	C_2^-
91	C_7H_7^+ aus Aromaten	25	C_2H^-
105	C_8H_9^+	26	C_2H_2^-
		60	C_5^-
		61	C_5H^-
		62	C_5H_2^-
		73	C_6H^-

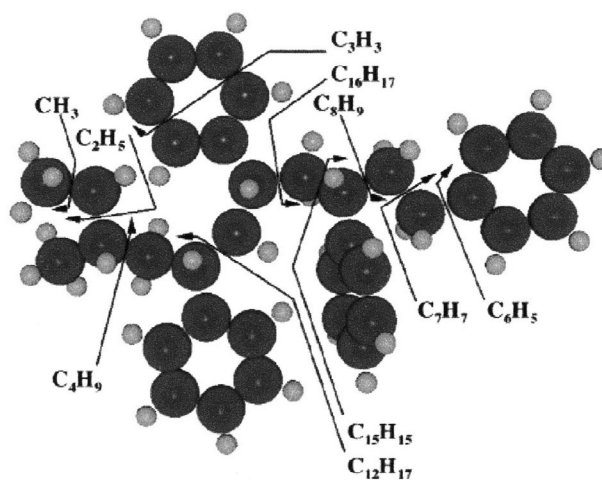


Abbildung 41: Schematische Darstellung des Fragmentierungsmusters eines *sec*-butyl-terminierten PS-Tetramers. Aus Referenz [V.20].

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

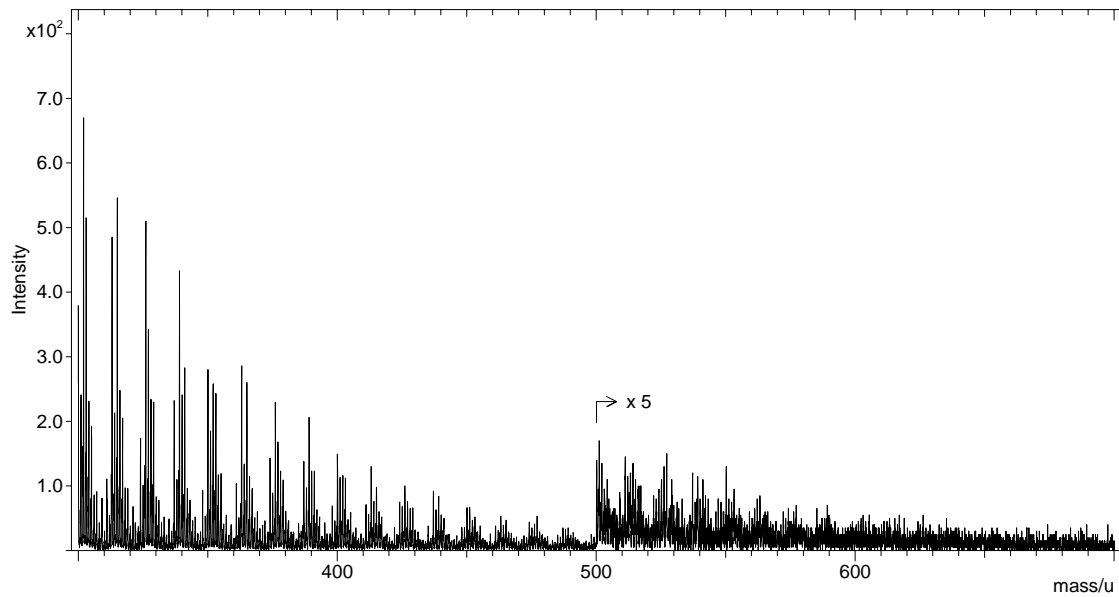


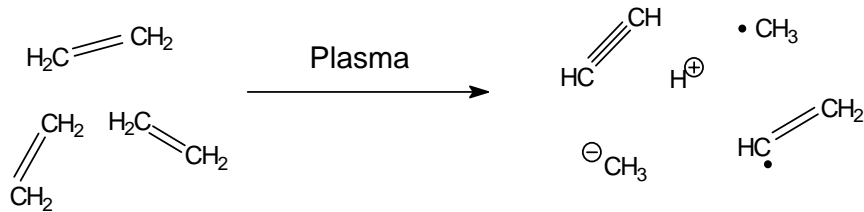
Abbildung 42: Ausschnitt aus dem positiven TOF-SIMS-Spektrum von plasmapolymerisiertem Styrol im Bereich der Massen von 300 amu bis 700 amu. Der Bereich mit den Massen größer als 500 amu wurde um den Faktor 5 vergrößert. Das Spektrum wurde durch Beschuss mit Ga^+ -Ionen erzeugt (Dosis $4,37 \cdot 10^8$ pro $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$).

Im positiven TOF-SIMS-Spektrum des plasmapolymerisierten Styrols ist zwischen den Massen 200 amu und 600 amu das Fragmentierungsmuster (siehe Abbildung 42) einer Kette mit Struktureinheiten der formalen Masse 12,5 amu erkennbar. Dies bedeutet, dass in der Probe oligomere Strukturen mit aliphatischen Kettenlängen bis zu 50 Kohlenstoffatomen existieren. Das Fragmentierungsmuster des Plasmapolymerfilms im positiven und besonders im negativen SIMS-Spektrum stimmt gut mit dem des Vergleichspolymers überein. Während beim Polystyrol-Vergleichsmaterial der intensivste Peak des positiven Spektrums der Masse 77 amu (siehe Abbildungen 38 und 40a) entspricht, ist beim Plasmapolymer der Monomerpeak bei 105 amu der intensivste Peak. Das in Abbildung 41 gezeigte Fragmentierungsmuster eines *sec*-butyl-terminierten PS-Tetramers [V.20] zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung mit den Fragmenten des plasmapolymerisierten Styrols. Auch hier ist anzumerken, dass die Filme nicht in der für die Methode günstigsten Monolayer-Präparation vorlagen, sondern als Schichten mit einer Dicke von etwa 200 nm. Informationen zur Molekulargewichtsverteilung sind nur durch „Kationisierung“ mit einwertigen Metallionen (z.B. Ag^+) zu erhalten, die bei den gegebenen Proben nicht möglich war.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

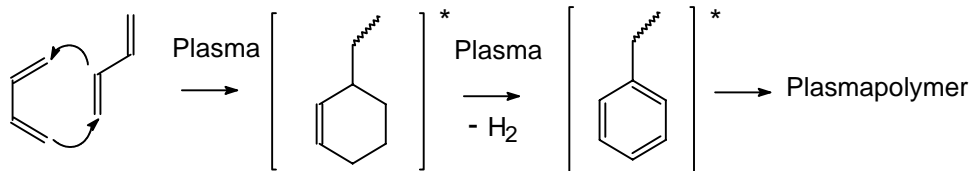
5.6. Betrachtung der Abscheidungsmechanismen

Von den Monomeren Acetylen und Ethylen wird angenommen, dass sie nach einem für die Plasmapolymerisation typischen Fragmentierungsmechanismus verlaufen [V.21], der acetylenische Zwischenstufen beinhaltet [V.22].



Dieses Intermediat setzt für das Ethylen als ersten Schritt die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen voraus. Diese These wird durch die Existenz von Dreifachbindungen in diesen Schichten, die mittels Infrarotspektroskopie detektiert wurden, unterstützt. Außerdem ist die Stabilität gegenüber Sauerstoff und der chemische Aufbau sehr ähnlich, so dass der Abscheideprozess der beiden Monomere vermutlich analog verläuft.

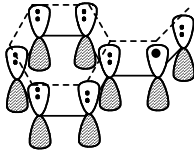
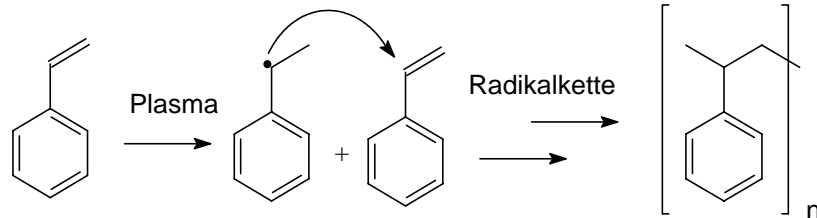
Der Plasma-Polymerisationsprozess des 1,3-Butadiens verläuft vermutlich teilweise unter Bildung von Aromaten, die stabile Zwischenprodukte darstellen. Dazu formieren sich zwei Butadien-Moleküle zu einem 2-Cyclohexen-Derivat, welches unter Wasserstoffabspaltung zu einem aromatischen Intermediat weiterreagieren kann [vgl. V.23].



Der hauptsächliche Anteil der Plasmapolymerbildung des 1,3-Butadien erfolgt vermutlich über einen Fragmentierungsmechanismus. Dieser Mechanismus führt, ebenso wie bei plasmapolymerisiertem Acetylen und Ethylen, zu verzweigten Systemen. Die Pulsplasmapolymerisation erzeugt bei diesen Monomeren Plasmapolymere, die sich in ihrem chemischen Aufbau wenig von den im kontinuierlich Plasma hergestellten Schichten unterscheiden.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Die Pulsplasmapolymerisation des Styrols hingegen verläuft überwiegend nach dem Prinzip der radikalischen Polymerisation (*grafting*). Die Ähnlichkeit des plasmapolymerisierten Styrols mit dem PS-Vergleichsmaterial, nach spektroskopischen Untersuchungen mittels XPS, NEXAFS, FTIR und TOF-SIMS, unterstützt diese These.



Dieser Mechanismus ist beim Styrol begünstigt, da es aufgrund des aromatischen Rings, der sich in Konjugation zum Radikal befindet, die Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung besitzt. In geringem Masse, vermutlich während der Plasma-Impulse t_{on} , findet auch eine Fragmentierung des Monomers Styrol statt, die zu ungeordneten Strukturanteilen führt.

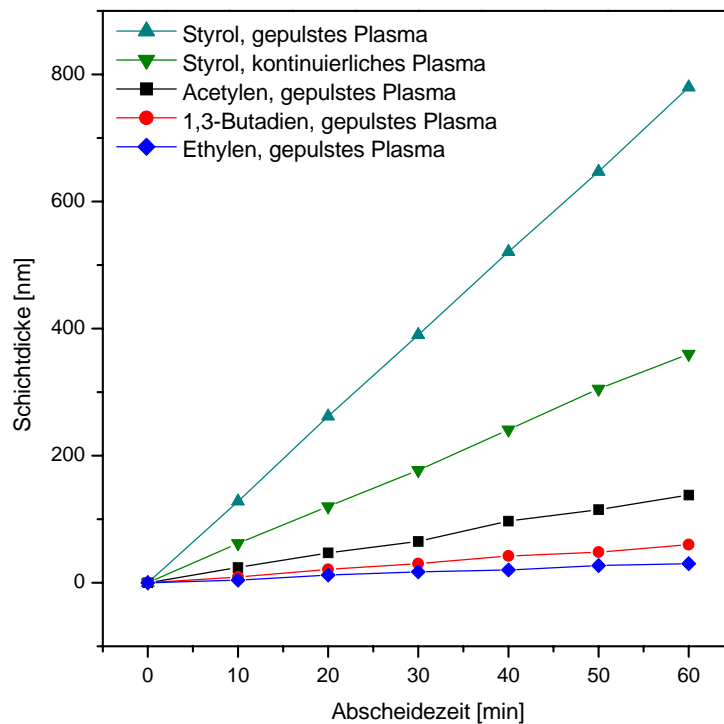


Abbildung 43: Abscheideraten der Plasmapolymere, die mittels Schwingquarz gemessen wurden. Der Steigung der Messkurven ist die Abscheiderate [$\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$].

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Die in Abbildung 43 gezeigten Abscheideraten ermöglichen folgende Aussagen:

- Die Abscheideraten der Monomere Acetylen, 1,3 Butadien und Ethylen sind geringer, als die des Monomers Styrol. Dafür kommen verschiedene Ursachen in Betracht:
 - ⇒ Da die molare Konzentration der Monomere festgelegt ist, findet im Fall der Monomere mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen gegenüber dem Styrol mit 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül ein geringerer Massenzuwachs statt.
 - ⇒ Zur Bestimmung der Abscheiderate wurde eine einheitliche Dichte für alle Plasmapolymere angenommen. Die unterschiedlichen Mechanismen können jedoch zu Plasmapolymere unterschiedlicher Dichten führen.
 - ⇒ Das resonanzstabilisierte Styrol-Intermediat hat aufgrund der größeren Stabilität gegenüber den aliphatischen Zwischenprodukten längere Zeit die Gelegenheit zur Reaktion. Inelastische Stöße zur Erzeugung neuer Reaktionspartner, die in der Dunkelzeit unwahrscheinlich sind, werden von den längerlebigen Spezies nicht benötigt.
- Die Abscheiderate des Monomers Styrol ist im gepulsten Modus, bei gleicher Leistung W_{effektiv} , größer als im kontinuierlichen Modus. Dies kann so begründet werden:
 - ⇒ Im kontinuierlichen Plasmabetrieb ist die UV-Bestrahlungsdosis, die zum Abtrag (und zur Vernetzung) des Plasmapolymers führt [V.24, V.25] größer, als im gepulsten Betrieb, der über längere Dunkelphasen (90% der Zeit) verfügt.
 - ⇒ Im kontinuierlichen Betrieb ist außerdem der Abtrag durch Partikelbeschuss größer, da kontinuierlich Leistung in das Plasma eingespeist wird, welche die Elektronen beschleunigt.
 - ⇒ Es besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass die Dichte der gepulst oder kontinuierlich abgeschiedenen Schichten unterschiedlich groß ist, was bei Messungen mit dem Schwingquarz zu unterschiedlichen Schichtdicke-Ergebnissen führt.

Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen älterer Arbeiten überein, wonach mit dem Grad der Ungesättigtheit, die Abscheiderate in der Reihe Alkane < Alkene < Alkine zunimmt [V.26-V.28], sowie auch bei gleicher Kohlenstoffanzahl in der Reihe Buten < Butadien. Außerdem postulierte Yasuda [V.29], dass Ringverbindungen mit höherer Abscheiderate plasmapolymersieren als Aliphaten (Aliphaten < Alizyklen < Aromaten).

5.7. Diskussion der Alterungsphänomene

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel 5.6. erwähnt, stehen der strukturelle Aufbau und das Verbleiben von Radikalen in der Plasmapolymerschicht im Zusammenhang mit dem „Polymerisations“-Mechanismus.

Die Sauerstoffaufnahme, die mittels XPS über einen Zeitraum von 1 Monat registriert wurde, ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Sauerstoffaufnahme des plasmapolymersierten Styrols ist im Vergleich mit den anderen Schichten deutlich geringer. Während die Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen nach einem Monat bis zu 20% Sauerstoff enthalten, bleibt der Sauerstoffgehalt beim plasmapolymersierten Styrol unter 5%.

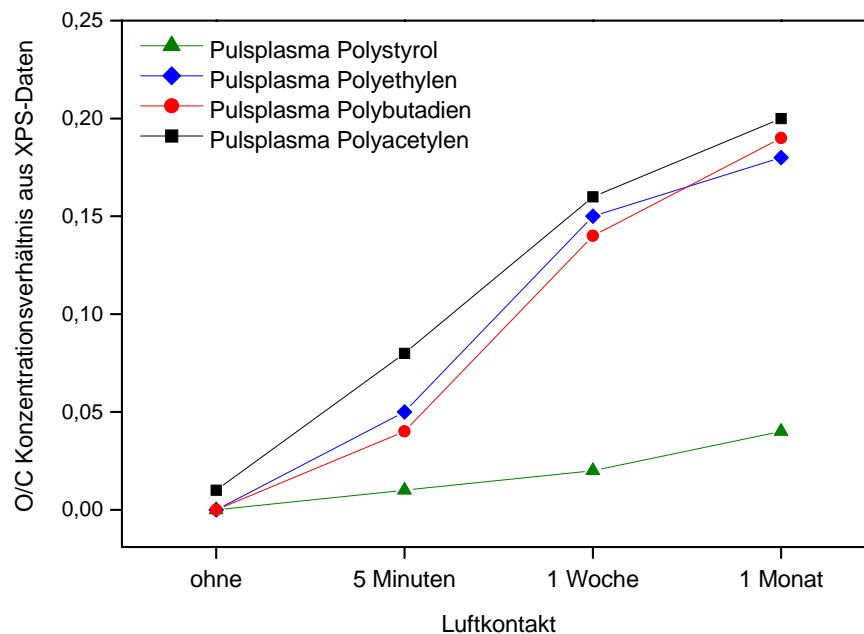
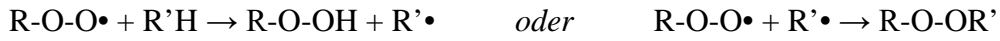
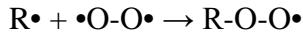


Abbildung 44: Darstellung der zeitabhängigen Sauerstoffaufnahme der Plasmapolymerschichten. Die Plasma-Abscheidung wurde bei einer gepulsten HF-Leistung $W_{\text{effektiv}} 15 \text{ W}$ durchgeführt. Die Proben wurden zwischen den Messungen im Dunkeln bei Raumtemperatur (etwa 25°C) gelagert. Aufgrund der Stabilisierung von Acetylen mit Aceton enthält diese Probe auch ohne Luftkontakt etwas Sauerstoff.

Die verstärkte Sauerstoffaufnahme der Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen wird durch die größere Anzahl von Radikalstellen im Plasmapolymere verursacht. Die Bildung der Radikalstellen hängt vom „Polymerisations“-Mechanismus ab.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Luftkontakt ermöglicht die Diffusion von molekularem, biradikalischem Sauerstoff in die Schicht, was zur Rekombination mit radikalischen Kohlenstoffspezies führt [V.30]:



Die entstehenden Peroxyradikale und Peroxide [V.16, V.31, V.32] sind (besonders bei höheren Temperaturen) instabil und reagieren im Plasmapolymer weiter. Sie können C-C-Bindungsbrüche verursachen, führen also zur Fragmentierung der Polymerschicht und lösen eine sogenannte Autooxidation aus, die zu Sauerstoff-Funktionalitäten verschiedener Oxidationsstufen führt, wie z. B. Hydroxygruppen (C–OH) und Ether (C–O–C), Aldehyd- / Ketogruppen (=O) [V.31] oder Carbonsäure- / Carbonsäurestergruppen (COOR) [V.16, V.31, V.33].

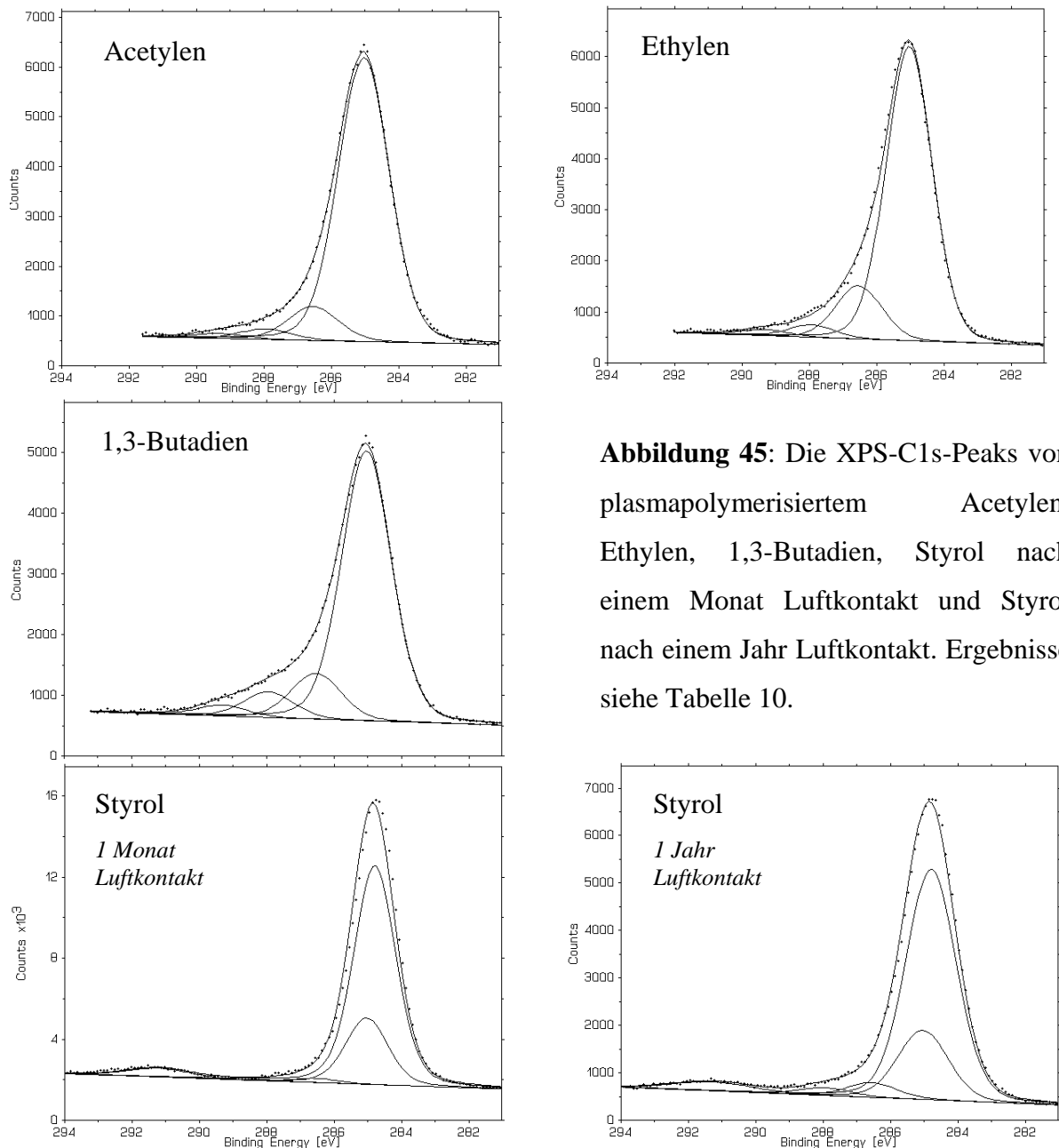


Abbildung 45: Die XPS-C1s-Peaks von plasmapolymerisiertem Acetylen, Ethylen, 1,3-Butadien, Styrol nach einem Monat Luftkontakt und Styrol nach einem Jahr Luftkontakt. Ergebnisse siehe Tabelle 10.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Tabelle 10: Kurvenanpassung der XP-C 1s-Peaks (siehe Abbildung 45) von Plasmapolymere. Die Spalte mit der Einheit [eV] gibt die Lage des Subpeaks an, die Spalte [%] zeigt die Fläche des Peaks an. Die Interpretation der Subpeaks erfolgte nach Referenz [V.3]. Beim plasmapolymersierten Styrol konnten keine Carbonsäure-Subpeaks gefunden werden. Ein Carbonyl-Subpeak lässt sich bei der einen Monat gelagerten Probe ebenfalls nicht nachweisen.

Plasmopolymer aus Monomer	O/C	-COO-		>C=O		-C-O-		CH _x	
		[eV]	[%]	[eV]	[%]	[eV]	[%]	[eV]	[%]
Acetylen	0,12	289,30	1	287,90	3	286,50	10	285,00	86
Ethylen	0,09	289,30	2	287,90	3	286,50	13	285,00	82
1,3-Butadien	0,18	289,30	3	287,90	7	286,50	12	285,00	78
		Shake-up							
Styrol Nach 1 Monat	0,05	291,20	4	--	--	286,50	1	285,00 284,76	21 74
Styrol nach 1 Jahr	0,09	291,26	4	287,90	2	286,50	4	285,00 284,76	20 70

Bei der Analyse der C 1s-Peaks der plasmapolymersierten Schichten aus Acetylen, Ethylen und 1,3-Butadien finden sich deutliche Hinweise auf Sauerstoff in verschiedenen Oxidationsstufen. Der C 1s-Peak des plasmapolymersierten Styrols enthält nach einem Monat nur eine Sauerstoff-Spezies (-C-O-), die im Verlauf eines Jahres teilweise zu Carbonylen (C=O) weiteroxidiert wird.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Der Sauerstoffeinbau beruht überwiegend auf Reaktionen in der Schicht eingeschlossener Radikale, wie anhand ihrer Markierung mit NO [V.34-V.37] in den Spektren der Abbildung 48 zu sehen ist.

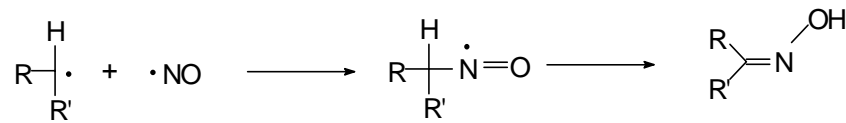


Abbildung 46: Reaktionsschema der primären und sekundären Alkylradikale mit NO über ein Nitroso-Radikal zum Alkyl-Oxim. Tertiäre Alkylradikale reagieren unter Abspaltung der Nitrosogruppe über verschiedene Zwischenstufen weiter, da sie keine Möglichkeit besitzen, ein α -ständiges Wasserstoffatom umzulagern. Mit $R = \text{Alkyl Gruppe}$ und $R' = \text{Alkylgruppe oder Wasserstoff}$. Nach den Referenzen [V.35-V.38].

Während bei 7 W Effektivleistung plasmapolymersiertes Acetylen im Laufe eines Monats etwa 15 % Sauerstoff aufnimmt, ist das gleichartige Plasmapolymer, welches aber mit dem Radikal NO abgesättigt wurde, nicht mehr in der Lage Sauerstoff einzubauen, da die Radikalstellen bereits reagiert haben. Die in der Abbildung 48 gezeigten XP-Spektren der mit NO markierten Plasmapolymere, geben aufgrund des O : N Verhältnisses von 2 : 1 Anlass zu der Vermutung, dass der in Abbildung 46 gezeigte Mechanismus hier nicht abläuft. Vermutlich reagierte das NO mit dem im Plasmareaktor vorhanden Sauerstoff zu Stickstoffdioxid [V.39] und führte zur Bildung von Nitroalkyl-Verbindungen.

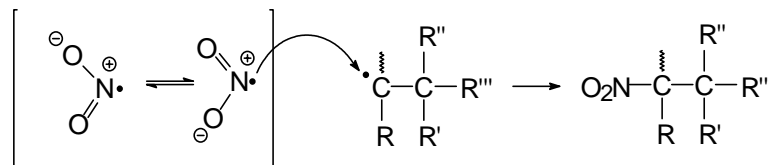
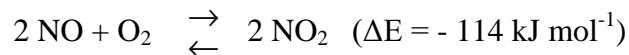


Abbildung 47: Mögliche Reaktion des aus NO und O₂ gebildeten NO₂ mit den Alkyl-Radikalen des Plasmapolymers zur Nitroalkyl-Verbindung [V.39]. Mit $R, R', R'', R''' = \text{Alkylgruppe oder Wasserstoff}$.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

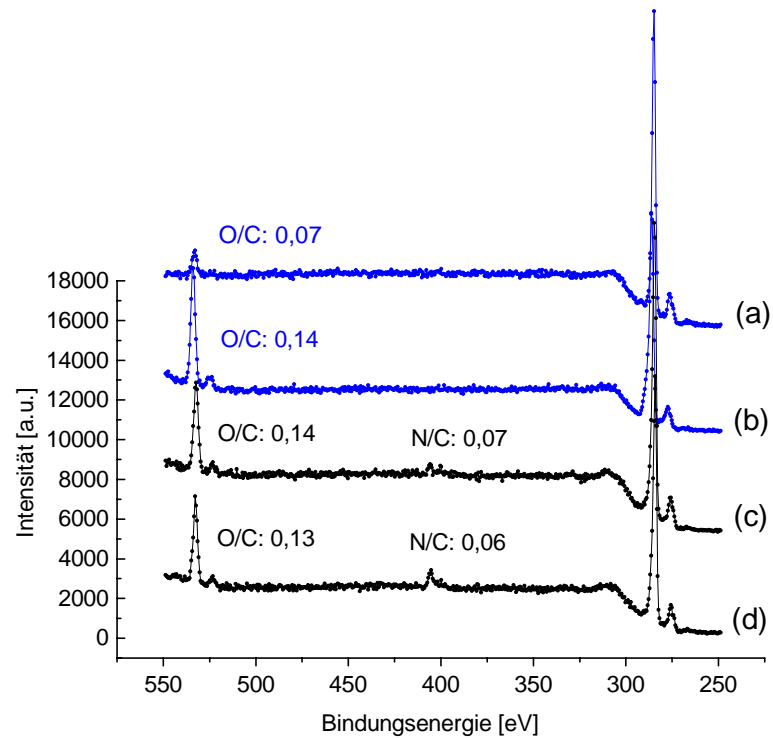


Abbildung 48: XP-Spektren von (a) plasmapolymisiertem Acetylen nach 5 Minuten Luftkontakt, (b) plasmapolymisiertem Acetylen nach 1 Monat Luftkontakt, (c) plasmapolymisiertem Acetylen nach 5 Minuten Luftkontakt; direkt nach der Abscheidung wurde die Plasmakammer mit NO (99,5%; Linde AG, Berlin, D) gefüllt und 12 Stunden so belassen, (d) plasmapolymisiertes Acetylen, wie (c) mit NO behandelt und 1 Monat in Luftatmosphäre gelagert.

Die in der Abbildung 48 gezeigten XP-Spektren wurden von Plasmapolymere aufgenommen, die bei einer gepulsten Effektivleistung W_{effektiv} von 7 W in einem kommerziell erhältlichen, zylindrischen Plasmareaktor der Firma SASKIA-ILMVAC (Ilmenau, D) hergestellt wurden. Die Konzentrationen der Elemente Sauerstoff O und Stickstoff N ist jeweils im Verhältnis zu Kohlenstoff C angegeben. Diese Spektren wurden an einem XPS-Gerät SAGE 100 der Firma SPECS (Berlin, D) mit dem zugehörigen Messprogramm SPECSLAB, unter Verwendung von nicht-monochromatischer Mg K_{α} Strahlung aufgenommen. Die Satelliten, die durch den Mg $K_{\alpha 3,4}$ Anteil entstehen, liegen 9,2 eV neben dem Hauptpeak, der mit Mg $K_{\alpha 1,2}$ Strahlung erzeugt wird.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

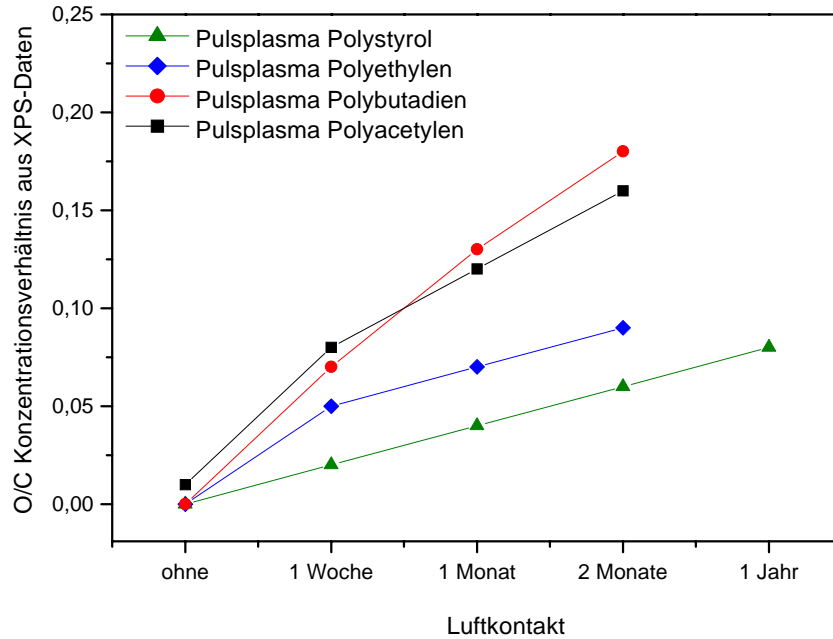


Abbildung 49: Alterungsverhalten der Plasmapolymere, die im gepulsten Plasma bei 4 W Effektivleistung erzeugt wurden.

Die Plasmapolymere aus Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen, die bei niedrigerer Plasmaleistung hergestellt wurden, zeigen einen geringeren Sauerstoffeinbau, als die bei höheren Leistungen erzeugten Analoga (vgl. Abbildung 49 mit Abbildung 44 bei dem Abszissenwert 1 Monat). Das Alterungsverhalten des plasmapolymersierten Styrols ist dagegen von der Leistung nahezu unabhängig. Man kann daraus schließen, dass die Monomere Acetylen, 1,3-Butadien und Ethylen, bei niedrigerer Effektivleistung weniger stark fragmentiert werden und deshalb weniger Radikalstellen in der daraus entstehenden Plasmapolymerschicht vorhanden sind. Im Falle des Styrols, welches versucht das aromatische System aufrecht zu erhalten und somit das energetisch günstigste Intermediat zu durchlaufen, ist der Fragmentierungsgrad stets deutlich niedriger.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Je regulärer ein Plasmapolymer aufgebaut ist, desto alterungsstabiler ist es. Aufgrund des Mechanismus ist ein regulärer Aufbau mit einer Verminderung der Radikalstellen verbunden.

5.8. Oberflächentopographie

5.8.1. Mikroskopaufnahmen der Oberflächen der Plasmapolymere

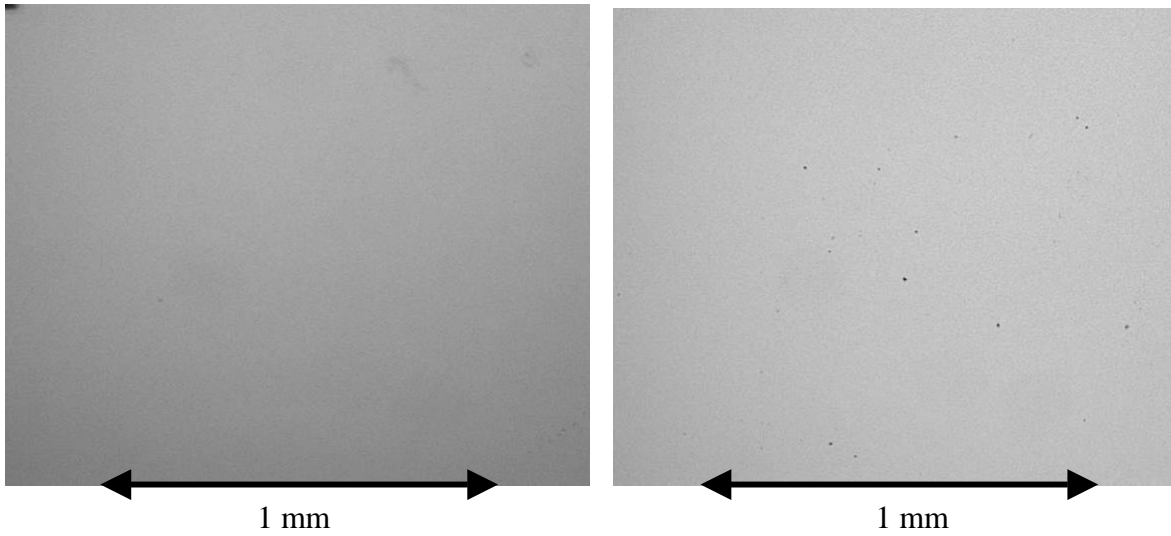


Abbildung 50a: Mikroskopaufnahmen in etwa 35facher Vergrößerung: Plasmapolymerisiertes 1,3-Butadien (*links*) und plasmapolymerisiertes Ethylen (*rechts*).

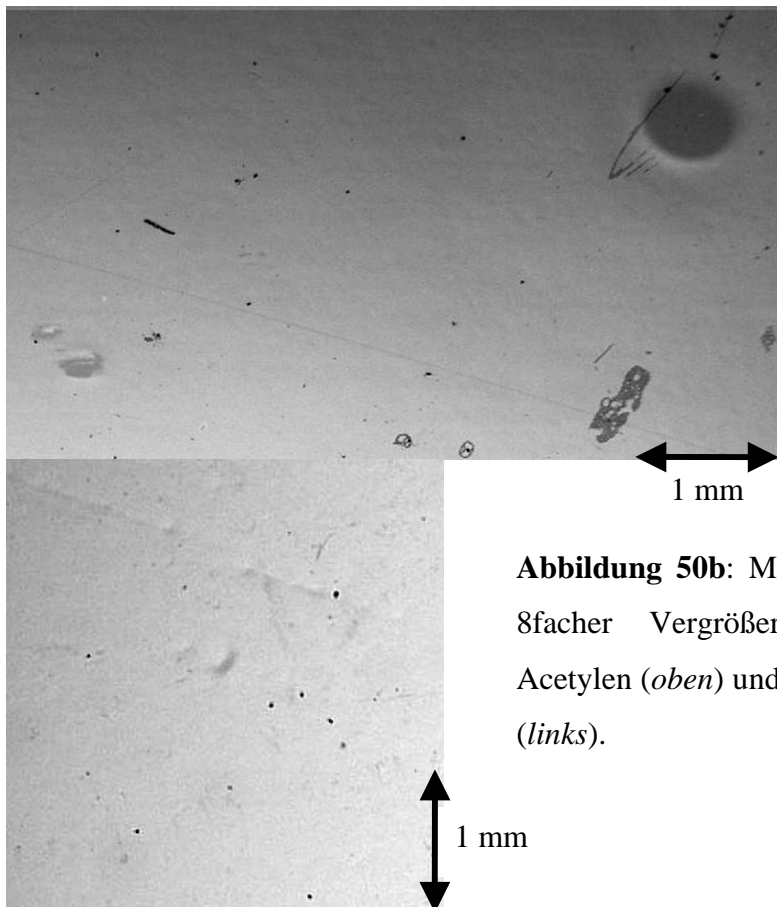


Abbildung 50b: Mikroskop-Aufnahmen in etwa 8facher Vergrößerung: Plasmapolymerisiertes Acetylen (*oben*) und plasmapolymerisiertes Styrol (*links*).

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

Anhand der Mikroskopbilder lässt sich erkennen, dass die Plasmapolymeroberfläche sehr glatt ist. Es liegen allerdings Partikel auf der Oberfläche, die vermutlich von heruntergefallenen „Altbeschichtungen“ der Elektroden und der Reaktorwände stammen. Außerdem findet man vereinzelt oberflächliche, runde Defekte, die wahrscheinlich auf dieselbe Weise entstanden sind.

5.8.2. AFM-Untersuchung der Oberfläche von plasmapolymerisiertem Styrol

Die AFM-Untersuchungen der Oberfläche des plasmapolymerisierten Styrols bestätigen die Aussage der Mikroskop-Bilder. Die Oberfläche des Plasmapolymers ist extrem flach. Sie hat eine durchschnittliche Rauigkeit R_A von 0,5 nm (5 μm und 10 μm Ausschnitte) bis 0,7 nm (100 μm Ausschnitt). Die Oberflächenrauigkeit R_A klassischer Polymere liegt bis zu eine Zehnerpotenz höher [V.40, V.41, Seite 69-70, V.42, Seite 73].

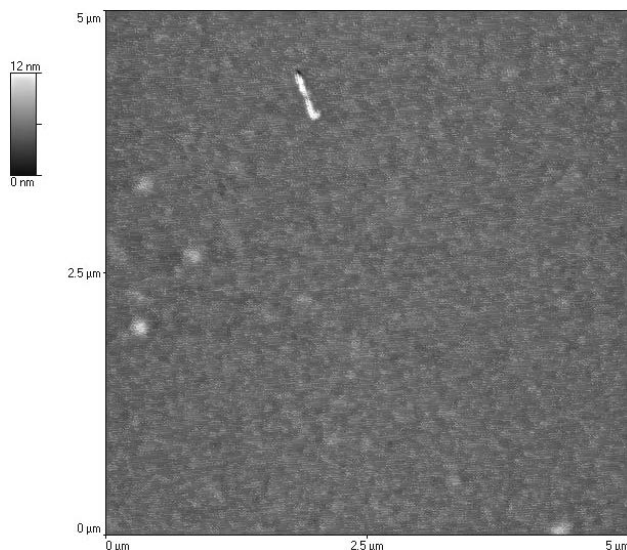


Abbildung 51: AFM-Bild eines 5 μm x 5 μm Ausschnittes einer Oberfläche von plasma-polymerisiertem Styrol.

Auch hier sind Partikel zu erkennen, die auf der Probenoberfläche liegen, ebenso wurde eine Vertiefung in der Oberfläche gefunden. Der Defekt hat einen Durchmesser von etwa 290 nm und eine Tiefe von etwa 19 nm (siehe Abbildung 52), führt also nicht bis zum Substrat weiter. Dies ist eine für Plasmapolymere typische Oberflächentopographie [V.42]. Durch partielles Abkratzen der Plasmapolymerschicht, konnte an 10 verschiedenen Messpunkten, die neben dem Kratzer liegen, der Höhenunterschied zwischen Substratoberfläche und Plasmapolymeroberfläche bestimmt werden. Auf diese Weise wurde eine Schichtdicke von 220 nm ermittelt, die ungefähr mit der Schichtdicke übereinstimmt, die mittels Schwingquarz gemessen wurde.

5. Charakterisierung der undotierten Plasmapolymere

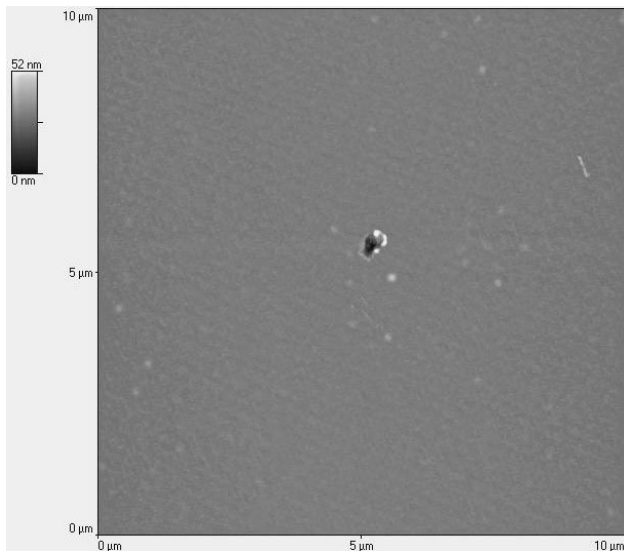


Abbildung 52a: AFM-Bild eines 10 µm x 10 µm Ausschnittes einer Oberfläche von plasmapolymersiertem Styrol (*links*).

Abbildung 52b: Das Z-Höhenprofil der AFM-Aufnahme in Abbildung 52a (*unten*).

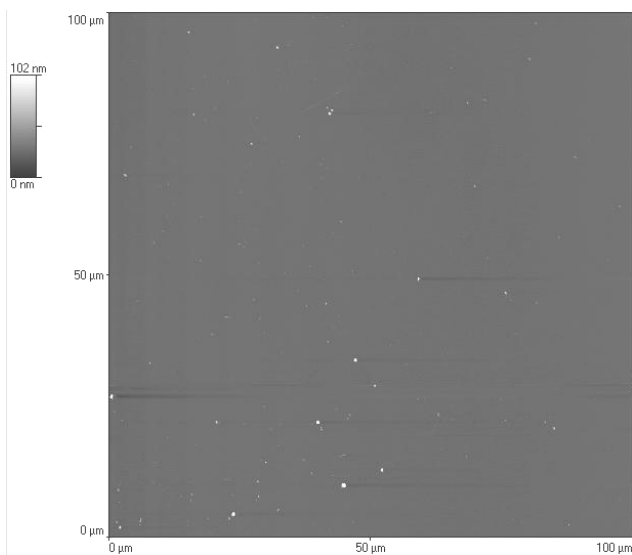
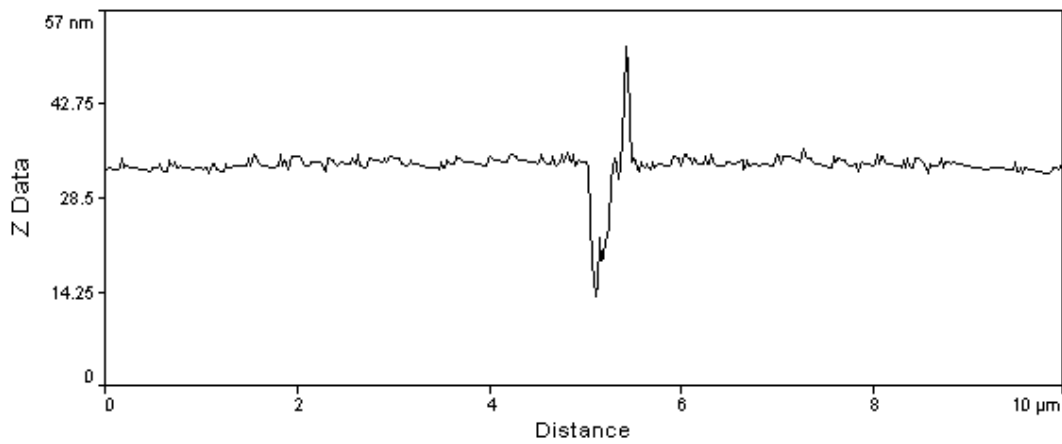


Abbildung 53: AFM-Bild eines 100 µm x 100 µm Ausschnittes einer Oberfläche von plasmapolymersiertem Styrol (*links*). Die dunklen „Striche“ sind messtechnisch bedingt.