

8. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Mit Hilfe zeitlich asymmetrisch gepulster HF-Plasmen wurden mit effektiven Energien $W_{\text{effektiv}} = 4 \text{ W}$ die Monomere Acetylen, Ethylen, 1,3-Butadien und Styrol als Sauerstoff-freie Plasmapolymerschichten abgeschieden.

Im Fall des plasmapolymersierten Styrol zeigt sich eine gute Übereinstimmung der XPS-, NEXAFS-, FTIR-, UV/Vis- und TOF-SIMS-Spektren mit dem unter gleichen Bedingungen gemessenen ataktischen Polystyrol bzw. den Literaturdaten des Polystyrols. Dies entspricht den theoretischen Erwartungen vom Strukturerehalt aromatischer Monomere mit einer klassisch polymerisierbaren Funktionalität. Abweichungen von der Struktur des ataktischen PS-Vergleichsmaterials in der Hauptkette werden in den FTIR und Fluoreszenzspektren evident:

- Das XP-Spektrum des C 1s-Bereichs des plasmapolymersierten Styrols zeigt, dass die Lage und Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ Shake-up-Satelliten genau mit der des PS übereinstimmt. Die Form des XP-Valenzbandspektrums, die als finger-print einer chemischen Verbindung angesehen wird, entspricht ebenfalls der des Vergleichsspektrums.
- Das NEXAFS-Spektrum der C K-Kante des plasmapolymersierten Styrols zeigt beide für PS typischen C 1s $\rightarrow \pi^*$ -Resonanzen.
- Das vom plasmapolymersierten Styrol aufgenommene UV/Vis-Spektrum ist dem entsprechenden Spektrum von ataktischem PS ebenfalls sehr ähnlich und enthält die aromatische Schulter bei etwa 260 nm. Das Fluoreszenzspektrum des Plasmapolymers zeigt im Vergleich zum PS-Vergleichsmaterial erhebliche Unterschiede. Ausser der vom PS bekannten Eximer- und Monomerfluoreszenz zeigt das Spektrum Fluoreszenz im Spektralbereich von 350-500 nm Wellenlänge, der von anderen Chromophoren (z.B. stilbenoiden Systemen) stammen muss. Diese Ausdehnung weist darauf hin, dass das Plasmapolymere eine grössere mittlere Konjugationslänge aufweist, was vermutlich durch ungesättigte Bindungen in der Polymerhauptkette hervorgerufen wird.
- Das FTIR-Spektrum des plasmapolymersierten Styrols enthält alle für PS charakteristischen Banden, zeigt jedoch kleine Abweichungen im Bereich des Polymerrückgrates, die auf Verzweigungen in der Hauptkette hinweisen.
- Das Fragmentierungsmuster des plasmapolymersierten Styrol, welches in den positiven und negativen, statischen TOF-SIMS-Spektren zu erkennen ist, stimmt im interpretierbaren Bereich bis 200 amu mit den Vergleichsspektren aus der „The Münster High Resolution Static SIMS Library“ überein. Eine gute Übereinstimmung zeigt sich

auch mit den SIMS-Fragmenten eines *sec*-butyl-terminierten PS-Tetramers, welches in der Literatur beschrieben ist.

Die anderen Monomere Acetylen, Ethylen und 1,3-Butadien bilden erwartungsgemäss ungesättigte, stark verzweigte Plasmapolymerschichten. Die XPS-, NEXAFS-, FTIR-, UV/Vis- und TOF-SIMS-Spektren der Materialien aus Acetylen und Ethylen sind untereinander ähnlich, während die des Plasmapolymers aus 1,3-Butadien charakteristische Unterschiede aufweisen:

- Die XP-C 1s- und Valenzbandspektren der Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen und Ethylen zeigen, dass die beiden Materialien einen sehr ähnlichen elektronischen Aufbau besitzen. Die C 1s- und Valenzbandspektren von plasmapolymersiertem 1,3-Butadien ähneln denen des Polybutadien-Vergleichsmaterials, der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Shake-up-Satellit des Plasmapolymers ist aber von etwas geringerer Intensität.
- Die NEXAFS-Spektren von plasmapolymersiertem Acetylen, Ethylen und 1,3-Butadien beinhalten jeweils eine C 1s $\rightarrow \pi^*$ -Resonanz, d.h. es handelt sich um Materialien mit ungesättigten Bindungen. Die Größe der C 1s $\rightarrow \pi^*$ -Resonanz nimmt in der Reihe der Monomere Ethylen < Acetylen < 1,3-Butadien zu.
- Die UV/Vis-Spektren zeigen, dass die Konjugationslänge in der Reihe Acetylen < 1,3-Butadien < Ethylen zunimmt. Die Spektren von plasmapolymersiertem Acetylen und Ethylen haben einen sehr ähnlichen, monotonen Verlauf, während das UV/Vis-Spektrum des plasmapolymersierten 1,3-Butadien eine schwache, aromatische Schulter bei 260 nm zeigt.
- Die FTIR-Spektren von plasmapolymersiertem Acetylen und Ethylen weisen auf die Existenz von C=C-Doppelbindungen und C≡C-Dreifachbindungen, sowie von kumulenartigen C=C=C Strukturelementen hin. Im FTIR-Spektrum des plasmapolymersierten 1,3-Butadiens finden sich Hinweise auf Aromaten.
- Die Fragmente, die in den positiven und negativen TOF-SIMS-Spektren von plasmapolymersiertem Acetylen und Ethylen auftreten, stimmen nahezu überein. Es handelt sich dabei überwiegend um ungesättigte Bruchstücke. Die positiven und negativen TOF-SIMS-Spektren des plasmapolymersierten 1,3-Butadiens weist im interpretierbaren Bereich bis 200 amu das gleiche Fragmentierungsmuster wie das Polybutadien-Vergleichsspektrum aus der „The Münster High Resolution Static SIMS Library“ auf.

8. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Von den Plasmapolymere aus den Monomeren Acetylen und Ethylen wird angenommen, dass sie nach einem Fragmentierungsmechanismus, der acetylenische Zwischenstufen beinhaltet, gebildet werden. Der überwiegende Teil der Plasmapolymere des 1,3-Butadiens verläuft vermutlich ebenfalls nach einem Fragmentierungsmechanismus, der allerdings teilweise auch aromatische Intermediate durchläuft. Das Monomer Styrol reagiert überwiegend nach einem radikalischen Polymerisationsmechanismus, der durch die aromatische Resonanzstabilisierung begünstigt wird.

Die Abscheiderate nimmt in der Reihe der Monomere Ethylen < 1,3-Butadien < Acetylen < Styrol zu.

Luftkontakt der Plasmapolymere führt in allen Fällen zum Einbau von Sauerstoff in die Schicht. Das Ausmass der Post-Plasmaoxidation wird durch Radikale bestimmt, die sich im Plasmapolymere befinden. Die Alterungsbeständigkeit bei gleicher Energie $W_{\text{effektiv}} = 15 \text{ W}$ nimmt in der Reihe der Monomere Acetylen \approx 1,3-Butadien \approx Ethylen \ll Styrol zu. Die Entstehung von Radikalen im Plasmapolymere wird verringert durch

⇒ einen radikalischen Polymerisationsmechanismus mit stabilem Intermediat (*grafting*)

⇒ eine niedrige effektive Leistung W_{effektiv} .

Die mittels Mikroskop und AFM ermittelte Oberflächentopographie ist typisch für Plasmapolymere: Die Oberfläche ist mit einer durchschnittlichen Rauheit von $R_A = 0,5 \text{ nm}$ sehr glatt.

Durch simultane Verdampfung der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium während der Plasmapolymere wurde eine Dotierung erreicht. Die eingestellten Alkalimetall-Kohlenstoff-Atomzahlverhältnisse liegen unterhalb der Perkolationsgrenze bei 0,04-0,16. Durch die Dotierung wurden sauerstoffhaltige Alkalimetallorganyle erzeugt, die nach den XP-Spektren und TOF-SIMS-Daten zu urteilen Alkalimetall-Kohlenstoffbindungen und Alkalimetall-Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen enthalten.

Die hergestellten Plasmapolymere sind intrinsische Halbleiter, deren spezifische Widerstände ρ zwischen $10^3 \Omega \text{ cm}$ und $10^6 \Omega \text{ cm}$ liegen, obwohl sie einige Zeit der Atmosphäre ausgesetzt waren, was üblicherweise den elektrischen Widerstand erhöht. Der spezifische Widerstand ρ konnte in einigen Fällen durch Dotierung mit den Alkalimetallen Li, Na und K um 1-2 Größenordnungen gegenüber dem entsprechenden undotierten Plasmapolymere verringert werden.

Die Erzeugung von transparenten, gut haftenden und eigenleitfähigen Schichten eröffnet Möglichkeiten für industrielle Anwendungen z.B. als Primer für elektrostatisches Lackieren oder als antistatische Beschichtungen für Gehäuse elektrischer Geräte.