

**Surface Chemical Characterization of
Plasma-Chemically Deposited Polymer Films**
by
**Time of Flight Static Secondary Ion
Mass Spectrometry**

Inaugural-Dissertation

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

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

vorgelegt von

Dipl. Ing. Chem. Umut Oran

aus Kirklareli, Türkei

August, 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Hennecke

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

Disputation am: 13.10.2005

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

Eidesstattliche Erklärung:

Ich versichere an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel kenntlich gemacht zu haben.

Umut Oran

Abstract

Oran, Umut:

Surface Chemical Characterization of Plasma-Chemically Deposited Polymer Films by Time of Flight Static Secondary Ion Mass Spectrometry

Plasma deposited polymer films from simple organic molecules with a polymerizable C=C bond, styrene, ethylene, allylamine, and allyl alcohol, were studied by Time of Flight Static Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SSIMS) before and after exposure to ambient air.

ToF-SSIMS analysis of the plasma deposited polymer films was performed immediately after their preparation without any air contact, i.e., under so called “in-situ” conditions. The influence of the external plasma parameters, duty cycle, plasma power, monomer flow rate, and reaction pressure, on the secondary ion mass spectra of plasma deposited films was investigated. From these data, information on the chemical character of the surface of plasma deposited films was derived. In detail, the unsaturated, branched and cross-linked character of the plasma polymers was described. The problem of the retention of relevant structure units, e.g., functional groups, in plasma deposited polymers, was elucidated in detail using SSIMS data.

Harder plasma conditions, which can be obtained when high duty cycles, high plasma power, and low monomer flow rates are employed, result in an increase in the unsaturated, branched and/or cross-linked character of the investigated plasma polymers. Additionally, the retention of the relevant structure groups, e.g., aromatic rings in the case of styrene and side chain groups in the case of allylamine and allyl alcohol plasma polymers, decreases when the plasma conditions become harder. Plasma polymers with high functional group retention and a minimum degree of unsaturation and branching and cross-linking were obtained at the mildest plasma conditions applied in this study.

Plasma copolymerization was investigated by using allyl alcohol, or allylamine as functional group bearing monomers and styrene, or ethylene as “chain extending” monomers. It was found that through a careful selection of the feed gas composition the concentration of surface functional groups in plasma deposited films can be controlled. In addition, the ToF-SSIMS spectra of the plasma deposited copolymer films were found to be partially different from a superposition of the spectra of the respective plasma

homopolymers. This suggests that interactions and recombination reactions are taking place between the monomer molecules in the plasma or during their respective plasma deposition process.

Since the plasma polymers contain radical sites, extensive oxygen incorporation occurs when they are exposed to ambient air. It was found that the radical density of the plasma polymers and their ageing behavior is influenced by the nature of the monomer and the external plasma parameters. In the case of plasma deposited polymers prepared from olefinic and aromatic monomers, ethylene and styrene, respectively, a relation between the regularity of the plasma polymers and the amount of oxygen incorporation was found. The oxygen uptake of these plasma polymers increases when the plasma conditions become harder. On the contrary, the oxygen uptake of the plasma deposited allylamine films did not depend on the external plasma parameters. In the case of plasma deposited allyl alcohol films, it was found that their ageing on air is probably defined by two competing processes, i.e. the oxygen uptake and the diffusion of low molecular weight oxidized species into the bulk together with re-orientations of oxygen functional groups. The ageing behavior of plasma deposited copolymers films was found to be dependent on the feed gas composition.

Inhaltsübersicht

Oran, Umut:

Chemische Charakterisierung der Oberflächen von plasma-chemisch abgeschiedenen Polymerschichten mit der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Organische Schichten, plasma-chemisch abgeschieden aus einfachen organischen Molekülen mit polymerisierbaren C=C Bindungen, wurden mit der statischen Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SSIMS) vor und nach einem Luftkontakt charakterisiert. Es wurden als Prozessgase Styrol, Ethylen, Allylamin und Allylalkohol und deren Mischungen eingesetzt.

Eine ToF-SSIMS Oberflächenanalyse wurde jeweils unmittelbar nach der Schichtabscheidung durchgeführt. Dabei wurde jedweder Luftkontakt vermieden. Eine solche Verfahrensweise wird üblicherweise als "in-situ,, Analyse bezeichnet. Der Einfluss externer Plasmaprozessparameter auf die Sekundärionenmassenspektren wurde im Detail untersucht. Variiert wurden die Parameter ‚duty cycle‘, ‚Plasmaleistung‘, ‚Monomerfluss‘ und ‚Gasdruck in der Reaktorkammer‘. Aus den Sekundärionenmassenspektren wurden Rückschlüsse auf die Oberflächenchemie der plasma-chemisch abgeschiedenen Schichten gezogen. Detaillierte Informationen zur Sättigung, Verzweigung und Vernetzung der organischen Schichten wurden abgeleitet. Dem Problem der Retention relevanter Funktionsgruppen in den plasma-chemisch abgeschiedenen Schichten wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die ToF-SSIMS Studie zeigte, dass "härtere,, Plasmaprozessbedingungen, die mit hohen duty cycles, hohen Plasmaleistungen oder niedrigen Monomerflüssen eingestellt werden können, zu erhöhter Ungesättigtheit, Verzweigung und Vernetzung für die abgeschiedenen Schichten führen. Die Retention der relevanten Funktionsgruppen dagegen verringert sich in Richtung "harter,, Prozessbedingungen. Dies wurde für aromatische Ringe im Styrol-Experiment, für Aminogruppen im Allylamin-Experiment und für Hydroxylgruppen im Allylalkohol-Experiment nachgewiesen. Plasma-chemisch abgeschiedene Schichten mit guter Strukturgruppenretention, hoher Sättigung und geringer Verzweigung und Vernetzung wurden erhalten, wenn sehr "milde,, Plasmaprozessbedingungen eingestellt wurden.

Es wurden weiterhin Kopolymerschichten, die mit Mischungen aus Allylamin oder Allylalkohol (funktionalgruppenhaltige Monomere) mit Styrol oder Ethylen („chain extending,, Monomere) plasma-chemisch abgeschieden wurden, mit ToF-SSIMS charakterisiert. Es zeigte sich, dass für Plasmakopolymerisate die Oberflächenkonzentration von Funktionalgruppen bei „milden,, Prozessbedingungen durch eine geeignete Wahl der Plasmagaszusammensetzung kontrolliert werden kann. Bestimmte Fragmente in den Sekundärionenmassenspektren deuten auf Aufbaureaktionen der verschiedenen Monomere im Plasma selbst oder während des Schichtwachstums auf dem Substrat, also auf einen wirksamen Kopolymerisationsmechanismus.

Die plasma-chemisch abgeschiedenen Schichten enthalten Radikale. Mit ToF-SSIMS beobachtet man deshalb einen schnellen, ausgeprägten Einbau von Sauerstoff in die Schichten, wenn diese an Laborluft gealtert werden. Der Einbau von Sauerstoff wird qualitativ und quantitativ durch das eingesetzte Monomer und die Plasmaprozessbedingungen bestimmt. Am Beispiel von mit Styrol oder Ethylen plasma-chemisch abgeschiedenen Schichten wurde gezeigt, dass der Einsatz von „milden,, Plasmaprozessbedingungen zu den geringsten Sauerstoffaufnahmen führt. „Härtere,, Plasmaprozessbedingungen führen zwangsweise zu höheren Radikal-Konzentrationen in den Schichten, die sich dann in den mit ToF-SSIMS messbaren erhöhten Sauerstoffaufnahmen ausdrücken. Schichten, die mit Hilfe von Allylamin plasma-chemisch abgeschieden wurden, zeigen dagegen nur einen geringen Einfluss der Plasmaprozessparameter auf die Sauerstoffaufnahme während der Alterung. Die ToF-SSIMS Studie der Alterung von Plasma-Allylalkohol-Polymerschichten deutet auf ein komplexe Phänomene, die durch wenigstens zwei verschiedene Mechanismen gekennzeichnet werden. Einerseits ist für die Alterung neben der Anlagerung von Sauerstoff an Kohlenstoffradikalen eine Diffusion von sauerstoffhaltigen niedermolekularen Spezies in das Schichtvolumen zu diskutieren. Als zweiter Mechanismus kann eine Reorientierung von Sauerstofffunktionalitäten an Makromolekülen in den Plasmapolymerschichten weg von der Oberfläche der hinein ins Volumen angenommen werden.

Das Alterungsverhalten der plasma-chemisch abgeschiedenen Kopolymerschichten wird durch die Plasmagaszusammensetzung und die weiterhin gewählten Plasmaprozessparameter bestimmt.

Contents

1. Introduction	1
2. Theoretical Background	3
2.1. Plasma state	3
2.1.1. Introduction	3
2.1.2. Classification of plasmas	4
2.1.3. Forming plasmas in a laboratory (man-made plasmas)	4
2.1.4. Use of non-isothermal plasmas	5
2.1.5. Internal plasma parameters	6
2.1.5.1. Plasma density and temperature of the plasma particles	6
2.1.5.2. Electron energy distribution	6
2.1.5.3. Ionization cross-section and the mean free path	8
2.1.5.4. Debye shielding and Debye length	10
2.1.5.5. Plasma potential	10
2.1.5.6. Floating potential	11
2.2. Plasma Polymerization	12
2.2.1. Basics of plasma polymerization	12
2.2.2. External plasma parameters	13
2.2.3. Continuous wave (CW) and pulsed plasma polymerization	15
2.2.4. Mechanism of plasma polymerization	17
2.2.5. Radicals in plasma polymers	18
2.3. Potential applications of plasma polymers	19
2.4. Characterization techniques for plasma polymers	20
2.5. Review of literature related to SSIMS analysis of plasma polymers	22
3. Experimental	25
3.1. Substrates and chemicals used in plasma polymerization	25
3.2. Preparation of conventional polymer films	25
3.3. Plasma deposition equipment	25
3.4. Preparation of plasma polymer films	26
3.4.1. Procedure applied for plasma polymerization	26

3.4.2.	Preparation of plasma deposited styrene films (PDS)	27
3.4.3.	Preparation of plasma deposited ethylene films (PDE)	28
3.4.4.	Preparation of plasma deposited allylamine (PDA Amin) and plasma deposited alcohol films (PDAAI)	29
3.4.5.	Preparation of plasma copolymer films	30
4.	SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)	32
4.1.	Introduction	32
4.2.	Historical development of static SIMS	32
4.3.	Fundamental of SIMS	33
4.3.1.	The basic SIMS phenomenon	33
4.3.2.	The basic equation	33
4.3.3.	Damage cross-section and static limit of SIMS	34
4.3.4.	Anticipated mechanisms of secondary ion formation from organics	35
4.4.	Interpretation of SSIMS data of organic materials	38
4.5.	ToF-SIMS Instrumentation and instrumental effects in Static SIMS	43
4.5.1.	Operating principles of ToF-SSIMS	43
4.5.2.	Primary ion beam systems and effects of primary ion species and energy	44
4.5.3.	Time-of-Flight (ToF) mass analyzer	45
4.5.4.	Secondary ion detector	45
4.5.5.	Surface charging and electron flood gun	46
4.6.	Normalization and repeatability of the ToF-SSIMS data	46
4.7.	Experimental parameters employed for the SSIMS analysis of plasma polymers	49
5.	In-situ characterization of plasma deposited polymers	50
5.1.	Introduction	50
5.2.	Results	50
5.2.1.	Plasma deposited styrene films	50
5.2.1.1.	Characterization of a polystyrene reference sample	50
5.2.1.2.	Characterization of the plasma deposited styrene film prepared at mildest plasma conditions	51

5.2.1.3. Effect of external plasma parameters on the chemical character of plasma deposited styrene films	54
5.2.2. Plasma deposited ethylene films	56
5.2.2.1. Characterization of a polyethylene reference sample	56
5.2.2.2. Characterization of the plasma deposited ethylene film prepared at mildest plasma conditions	56
5.2.2.3. Effect of external plasma parameters on the structure of plasma deposited ethylene films	58
5.2.3. Plasma deposited allylamine films	62
5.2.3.1. Characterization of a poly(allylamine) reference sample	62
5.2.3.2. Characterization of the plasma deposited allylamine film prepared at mildest plasma conditions	63
5.2.3.3. Effect of external plasma parameters on the structure of plasma deposited allylamine films	64
5.2.4. Plasma deposited allyl alcohol films	68
5.2.4.1. Characterization of the plasma deposited allyl alcohol film prepared at mildest plasma conditions	68
5.2.4.2. Effect of external plasma parameters on the structure of plasma deposited allyl alcohol films	70
5.3. Discussion of results of in-situ analysis of plasma deposited homopolymer films	75
6. In-situ characterization of plasma deposited copolymers	77
6.1. Introduction	77
6.2. Results	78
6.2.1. Characterization of plasma deposited ethylene-allyl alcohol copolymers	78
6.2.2. Characterization of plasma deposited styrene-allyl alcohol copolymers	80
6.2.3. Characterization of plasma deposited ethylene-allylamine copolymers	82
6.2.4. Characterization of plasma deposited styrene-allylamine copolymers	84
6.3. Discussion of results of in-situ analysis of plasma deposited copolymers	86

7. Ageing of plasma deposited polymers	89
7.1. Introduction	89
7.2. Ageing of plasma deposited films from styrene and ethylene	89
7.3. Ageing of plasma deposited allylamine films	95
7.4. Ageing of plasma deposited allyl alcohol films	98
7.5. Ageing of plasma deposited copolymers	102
7.5.1. Introduction	102
7.5.2. Ageing of plasma deposited styrene-allyl alcohol copolymers	102
7.5.3. Ageing of plasma deposited styrene-allylamine copolymers	103
8. Conclusions	105
9. Future work	109
10. References	110
11. Publications already derived from this Thesis	XI
12. Acknowledgments	XIV