

Dipl.-Chem. Korinna Altmann

**Abscheidung ultradünner  
funktionalgruppentragender  
Polymerschichten auf  
Metalloberflächen mittels  
Elektrospray Ionisation**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Abscheidung ultradünner  
funktionalgruppentragender  
Polymerschichten auf  
Metalloberflächen mittels  
Elektrospray Ionisation**

2015

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: [info@bam.de](mailto:info@bam.de)

Internet: [www.bam.de](http://www.bam.de)

Copyright © 2015 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Referat Z.8

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9817149-8-2

# **Abscheidung ultradünner funktionalgruppentragender Polymerschichten auf Metalloberflächen mittels Elektrospray Ionisation**

vorgelegt von

**Dipl. -Chem. Korinna Altmann**

aus Berlin

## **Dissertation**

Zur Erlangung der Doktorwürde (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

der Freien Universität Berlin

**1. Gutachter:** Prof. Dr. M. Hennecke

Freie Universität (FU) Berlin

und Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

**2. Gutachter:** Prof. Dr. R. Haag

Freie Universität (FU) Berlin



# Zusammenfassung

Altmann, Korinna

## **Abscheidung ultradünner funktionalgruppentragender Polymerschichten auf Metalloberflächen mittels Elektrospray Ionisation**

Funktionalisierte Oberflächen sind in vielen Bereichen, z. B. als Haftvermittler in Polymerkompositen, für katalytische Anwendungen oder als Sensoren von Interesse. Für viele solcher Anwendungen ist es ausreichend, den verwendeten Werkstoff mit einem ultradünnen Polymerfilm zu überziehen. Dazu gibt es bislang einige Verfahren, wie z. B. Chemical Vapour Deposition, Layer-by-Layer-Technik, Langmuir-Blodgett-Technik oder Spin-Coating, die alle bestimmte Nachteile haben.

In der vorliegenden Arbeit wurden wenige Nanometer dicke Polymerschichten auf metallischen und nicht-metallischen Substraten mittels Elektrospray Ionisation abgeschieden.

So wurden typischerweise etwa 10 nm dicke Schichten von Polyacrylsäure (PAA) hergestellt. Die analytische Charakterisierung der produzierten Schichten erfolgte mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Die Atomkraft- bzw. Rasterelektronenmikroskopie gaben Auskunft über den Bedeckungsgrad und die Schichtmorphologie. Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie wurde zur Bestimmung des Restlösemittelgehaltes verwendet.

Zur Optimierung der Schichtabscheidung und -struktur wurden verschiedene Parameter variiert, wie z. B. der Kapillaren-Proben-Abstand, die Beschichtungszeit oder die Beschichtungstemperatur, wobei sich herausstellte, dass die Schichtbildungsparameter für jedes Polymer individuell angepasst werden müssen.

Es konnte gezeigt werden, dass Beschichtungen, bei denen sich das Substrat senkrecht zur Kapillare befindet, bei Raumtemperatur mit einem Kapillaren-Proben-Abstand von mindestens 100 mm zu lösemittelfreien PAA-Schichten führen. Dabei war die Ausbildung der Filmtopographie unabhängig sowohl von der Konzentration der Lösung als auch von der Oberflächenenergie des Substrates.

## **Abstract**

Functionalized surfaces are of interest in plenty of technical fields, e.g. used as adhesion promoter for polymer composites, in catalytic applications or as sensors. For lots of these applications it is sufficient to cover the used materials with an ultra thin polymer film. All existing methods, e. g. chemical vapour pressure, layer-by-layer-technique, Langmuir-Blodgett technique or spin coating have disadvantages.

The following work presents the deposition of few nanometer scale polymer layers on metallic and non-metal substrates by electrospray ionization.

Most experiments were performed with poly(acrylic acid) (PAA). Layers of about 10 nm were deposited. The coverage and the morphology of the produced layers were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force spectroscopy and scanning electron microscopy. The residual amount of solvent within the deposited layers was identified by infrared reflection absorption spectroscopy.

Optimisation of the layer deposition was performed by varying the process parameters, e. g. distance to the sample, deposition time or deposition temperature. Based on the knowledge acquired in the experiments it was realized that the deposition parameters have to be found individually for each single polymer.

It could be shown that depositions at room temperature with capillary-sample-distances higher than 100 mm, where the sample is placed vertical to the capillary, produce solvent free PAA layers. The film topography was independent of the concentration of the polymer solution and of the substrate surface energy.





## Abkürzungen

AFM	Atomkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
C-Faser	Kohlenstofffaser
CF-Bündel	Kohlenstofffaserbündel
CPS	counts per second
DLS	Dynamische Lichtstreuung
ESI	Elektrospray Ionisation
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
IRRAS	InfraRot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
PAA	Polyacrylsäure
PAAm	Polyallylamin
PFBA	2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
REM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy)
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy)



# Inhaltsübersicht

<b>0. Einleitung und Aufgabenstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Grundlagen und vorbereitende Experimente .....</b>	<b>7</b>
1.1 Grundprinzip der Elektrospray Ionisation.....	7
1.2 Wahl der Kapillare .....	9
1.3 Abhängigkeiten der Stromstärke von der angelegten Hochspannung und dem Kapillaren-Proben-Abstand .....	14
1.4 Untersuchung der Lösung mit dynamischer Lichtstreuung (DLS).....	18
1.5 Nominale Schichtdicke und Bedeckungsgrad .....	21
<b>2. Experimentelle Arbeiten – allgemeiner Teil .....</b>	<b>25</b>
2.1 Materialien .....	25
2.2 Probenherstellung.....	26
2.3 ESI-Bedingungen .....	28
2.4 Charakterisierungsmethoden .....	29
<b>3. Abscheidung der Polymerschichten .....</b>	<b>31</b>
3.1 Einfluss des Abstandes zwischen Kapillare und Probe .....	31
3.2 Einfluss einer erhöhten Temperatur am Sprühkonus.....	39
3.3 Einfluss einer erhöhten Temperatur an der Probe .....	42
3.4 Einfluss der Beschichtungszeit .....	45
3.5 Einfluss der Beschichtungskonzentration.....	48
3.6 Einfluss der Beschichtungsrichtung.....	49
3.7 Einfluss der Beschichtungspolarität.....	51
3.8 Einfluss der Molmasse .....	55
3.9 Einfluss des Substrates: Änderung der Oberflächenenergie .....	60
3.10 Einfluss des Substrates: Nichtleitendes Substrat.....	64
3.11 Einfluss einer isolierenden Schichtbildung auf den Abscheideort .....	67

<b>4. Charakterisierung der Polymerschichten .....</b>	<b>73</b>
4.1 Ermittlung des Restlösemittelgehalts .....	73
4.2 Nicht-gebundene funktionelle Gruppen an der Oberfläche .....	78
4.3 Abbau der Molmasse .....	86
<b>5. Anwendungsbeispiele .....</b>	<b>89</b>
5.1 Beschichtung von zeolithbeschichteten Metalloberflächen .....	89
5.2 Beschichtung eines Melamin-Formaldehyd-Schaumstoffes .....	92
5.3 Beschichtung eines Polyurethan-Schlauches .....	95
<b>6. Erkenntnisse über die optimalen Versuchsbedingungen für     Schichtabscheidungen .....</b>	<b>99</b>
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>103</b>
<b>8. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>109</b>
<b>9. Publikationen von Teilergebnissen dieser Dissertation .....</b>	<b>115</b>
<b>10. Danksagung .....</b>	<b>119</b>

## 0. Einleitung und Aufgabenstellung

Eine technologische Herausforderung der heutigen Zeit ist es, die Oberflächeneigenschaften verschiedenster Materialien und Werkstoffe an die jeweiligen Erfordernisse anzupassen. Die unterschiedlichen Materialien und Werkstoffe interagieren miteinander über die Oberfläche. Dabei spielt neben der Werkstoffstruktur vor allem die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche, insbesondere die funktionellen Gruppen, eine Hauptrolle. Um physikalische oder chemische Wechselwirkungen zwischen den Materialien herzustellen, müssen vorhandene Funktionalitäten verändert oder funktionelle Gruppen neu eingeführt werden. So haben Polyolefine, z. B. Polyethylen und Polypropylen, keine funktionellen Gruppen und verhalten sich vergleichsweise chemisch inert. Sie können daher nur physikalische Wechselwirkungen (dispersive Wechselwirkungen) an den Grenzflächen zu anderen Materialien ausbilden, was zu einer geringen Adhäsion führt [1].

Es gibt viele Methoden, die Oberflächenstrukturen von Materialien durch Einbringen funktioneller Gruppen zu verändern. Eine Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung bieten Plasmamethoden [2-6]. Bei Niederdruck- (Glimmentladung) oder Normaldruck-Entladungen (Dielektrischen Barriereentladung oder Coronaentladung) werden während des Behandlungsprozesses entstehende Atome bzw. Fragmente des Plasmagases durch H-Substitution an die Polymerkette gebunden [7, 8]. Neben dem dabei zwangsläufig auftretenden Molmassenabbau durch parallel dazu stattfindende Spaltung der C-C-Hauptkettenbindungen wird eine große Bandbreite an verschiedenen Fragmenten an der Oberfläche angelagert, die verschiedene nebeneinander existierende funktionelle Gruppen bilden [9]. Die chemische

Gasphasenabscheidung von Präkursoren mit (PCVD, Plasmapolymerisation) und ohne (CVD) Plasmaunterstützung bietet die Möglichkeit, Schichten mit einer experimentell einstellbaren Dicke zu beschichten. Dabei wird aus einem klassischen Monomer (CVD) oder mit Plasmaunterstützung aus niedermolekularen Präkursoren eine dünne Polymerschicht auf dem jeweiligen Substrat synthetisiert. Im Falle der Plasmaunterstützung sind diese Schichten irregulär strukturiert und zusammengesetzt, d.h. sie besitzen keine oder nur wenig Ähnlichkeit mit herkömmlichen Polymerschichten. Insbesondere bei der Verwendung von Polymer substraten wird die Anwendung der PCVD-Methode durch Temperaturbeanspruchungen limitiert [10-12]. Ultradünne Schichten im Nanometerbereich können durch abwechselndes Abscheiden gegensätzlich geladener Polyelektrolytschichten mit der layer-by-layer-Technik hergestellt werden [13]. Schichten größerer Dicke können z. B. mittels Tauchbeschichtungen („dip coating“) [14, 15], Rotationsbeschichtungen („spin coating“) [16, 17] oder über verschiedene Druckverfahren auf das Substrat aufgebracht werden, wobei es jedoch schwer ist, Mehrschichtstrukturen zu erzeugen [18, 19].

Eine neue Methode zur Erzeugung dünner Schichten ist die Elektrospray Ionisation (ESI). Hierbei wird eine Analytlösung durch eine Kapillare geleitet und im Hochspannungsfeld elektrostatisch versprüht [20, 21]. Idealerweise können Monolagen auf elektrisch leitenden, aber auch isolierenden Substraten abgeschieden werden. Die Geschichte des ESI beginnt 1914 mit der Entdeckung des Elektrospray-Effekts durch John Zeleny [22]. 54 Jahre später zerstäubte Malcolm Dole erstmals Polymerlösungen (Polystyrol-Oligomere) und konnte die Makromoleküle ohne Fragmentierung in die Gasphase überführen [23]. Diese Methode wurde von John Fenn 1984 genutzt, um hochmolekulare biologische Makromoleküle mittels

Massenspektroskopie (ESI-MS) charakterisieren zu können [24, 25]. Für diese Arbeit erhielt er 2002 den Nobelpreis für Chemie.

Die ESI ist eine einfache Methode, die nicht nur zur Analytik von Proteinen und Makromolekülen eingesetzt werden kann. So wird heute gezielt daran geforscht, mit dem ESI dünne Schichten für z. B. organische Leuchtdioden (OLED) [26, 27], miniaturisierte Sensoren als elektronische Nasen [28], organische Photovoltaik-Systeme [29, 30] oder Membranen (Zeolith-Imidazol Gerüste) [31, 32] herzustellen. Seit einigen Jahren wird in unserer Arbeitsgruppe an der Beschichtung von Kohlenstofffasern, Polyolefinen und Metallen mit ultradünnen Polymerschichten mittels ESI gearbeitet [33].

Vorteile des ESI Prozesses sind der preiswerte und einfach zu nutzende technische Aufbau [26]. Aufgrund des geringen Materialverbrauchs und der Arbeit unter Atmosphärendruck ist der Prozess sehr flexibel anwendbar. Die Wahl des abzuscheidenden Analyten wird praktisch nur durch die Wahl des Lösungsmittels begrenzt, welches polar sein sollte.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Oberflächenfunktionalisierung von Substraten zu liefern. Durch Abscheidung einer ultradünnen Schicht (10-50 nm) sollte die Substratoberfläche monofunktional aktiviert und so die Wechselwirkung bzw. Adhäsion zwischen Polymeren und Metallen verbessert werden. Als erste Beispiele wurden zur Aktivierung COOH-Gruppen (Polyacrylsäure, PAA) und NH<sub>2</sub>-Gruppen (Polyallylamin), PAAm) verwendet. Um dünne Schichten reproduzierbar abscheiden zu können, wurden mehrere ESI-Parameter, wie z. B. der Kapillaren-Proben-Abstand, die Beschichtungstemperatur oder die Beschichtungszeit auf ihren Einfluss auf die

Morphologie des hergestellten Films und den Bedeckungsgrad hin untersucht. Für die Schichtcharakterisierung wurden überwiegend Aufnahmen mit der Atomkraftmikroskopie (AFM) bzw. Rasterelektronenmikroskopie (REM) gemacht. Der Bedeckungsgrad sowie die Elementzusammensetzung der Proben wurden mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelt.

Abscheidungen auf Metallen (Si-Wafern) unter Verwendung von Gleichstrom dienten als klassische Modellversuche, wobei das Metall als Gegenelektrode geschaltet wurde. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse wurden auf Kohlenstofffasern (C-Fasern) übertragen, welche ebenfalls als Gegenelektrode wirkten. Elektrisch isolierende Proben, wie Polypropylen-Folie (PP-Folie), mussten wegen der Oberflächenaufladung (surface charging) in einem elektrischen Feld alternierender Polarität beschichtet werden. Bei der Verwendung von Gleichstrom wurde die Sprüh-Kapillare i. d. R. als Anode geschaltet und das leitende Substrat als Kathode bzw. es wurde geerdet. Die Beschichtung erfolgte dementsprechend überwiegend mit positiv geladenen Mikrotröpfchen oder vereinzelt Makromolekülen mit positiver Mehrfachladung. Bei Verwendung alternierender Polarität wurden auch negativ geladene Tröpfchen bzw. Makromoleküle gebildet, deren Stabilität sicherlich aufgrund ihres Elektronenüberschusses (höhere Reaktivität) gering sein sollte, mit Ausnahme von aromaten- und halogenenthaltenden Polymermolekülen, welche die negative Ladung gut stabilisieren können.

Da die PAA- und PAAm-Schichten auch als Haftvermittlerschichten dienen sollen, war es wichtig die Konzentrationen der funktionellen Gruppen an der Schichtoberfläche zu ermitteln, die ggf. mit Beschichtungen wechselwirken oder chemischen Bindungen eingehen können. Die Anzahl der funktionellen Gruppen wurde mittels Derivatisierungsreaktionen und XPS-Messungen bestimmt.



Um die Schichten in ihrer Eignung als haftvermittelnde und spannungsausgleichende Zwischenschichten in Polymerkompositen zu charakterisieren, wurden Haftfestigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Die Effektivität des ESI-Prozesses bei der Vereinzelung der versprühten Makromoleküle zeigte sich bei der Ermittlung des Restlösemittelanteils in den abgeschiedenen Filmen, die direkt nach der Herstellung durch Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) gemessen wurden. Eine komplette Vereinzelung der Makromoleküle in der Gasphase würde zu einem Restlösemittelgehalt von 0% führen. Eine unvollständige Verdampfung des Lösemittels aus den Mikrotröpfchen sollte nach deren Abscheidung auf dem Substrat eine andere Schichtmorphologie erzeugen, weil noch vorhandenes Restlösemittel die rheologischen Eigenschaften der Beschichtung verändert.



# 1. Grundlagen und vorbereitende Experimente

## 1.1 Grundprinzip der Elektrospray Ionisation

Die Elektrospray Ionisation [34, 35] ist ein Verfahren zur Erzeugung von Ionen großer Moleküle unter Atmosphärenbedingungen.

Beim ESI-Prozess wird eine Polymerlösung durch eine Metallkapillare geleitet, an welche eine Hochspannung angelegt ist. Der Probenbehälter bzw. die Probe fungiert als Gegenelektrode, meist Kathode. Bei ionischen Polymeren werden Anionen bereits in der Kapillare entladen. Am Ausgang der Kapillare bildet die Polymerlösung zunächst im elektrischen Feld einen Taylorkonus, der unter Einfluss des angelegten elektrischen Feldes in kleine Tröpfchen zerfällt, welche dann den eigentlichen Sprühkonus bilden. Bei nichtionischen Polymeren erfolgt eine Ionisierung durch die hohe Feldstärke des angelegten elektrischen Feldes. Wird die Ionisierung durch Einwirkung einer zusätzlichen Coronaentladung zwischen den Elektroden unterstützt, kann eine indirekte Ionisation durch Ladungsübertragung von ionisierten Lösungsmittelmolekülen auf die Makromoleküle erfolgen. Dieser Prozess wird als Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) bezeichnet.

Durch Verdampfen des Lösungsmittels beim Elektrospray-Prozess aus der (sehr großen) Oberfläche der versprühten Tropfen schrumpfen die Tropfendurchmesser, wodurch der Abstand zwischen den gleichartig geladenen Molekülen geringer wird, so dass die elektrostatischen Abstoßungskräfte (Coulomb-Abstoßung) zur immer weitergehenden Teilung der Tröpfchen führen (Primär- und Satellitentropfen) [36].

Die geladenen Tropfen und, im Idealfall, die geladenen Makromoleküle bewegen sich entlang der Feldlinien zum Substrat und werden dort als Polymerschicht abgeschieden (**Abbildung 1**).

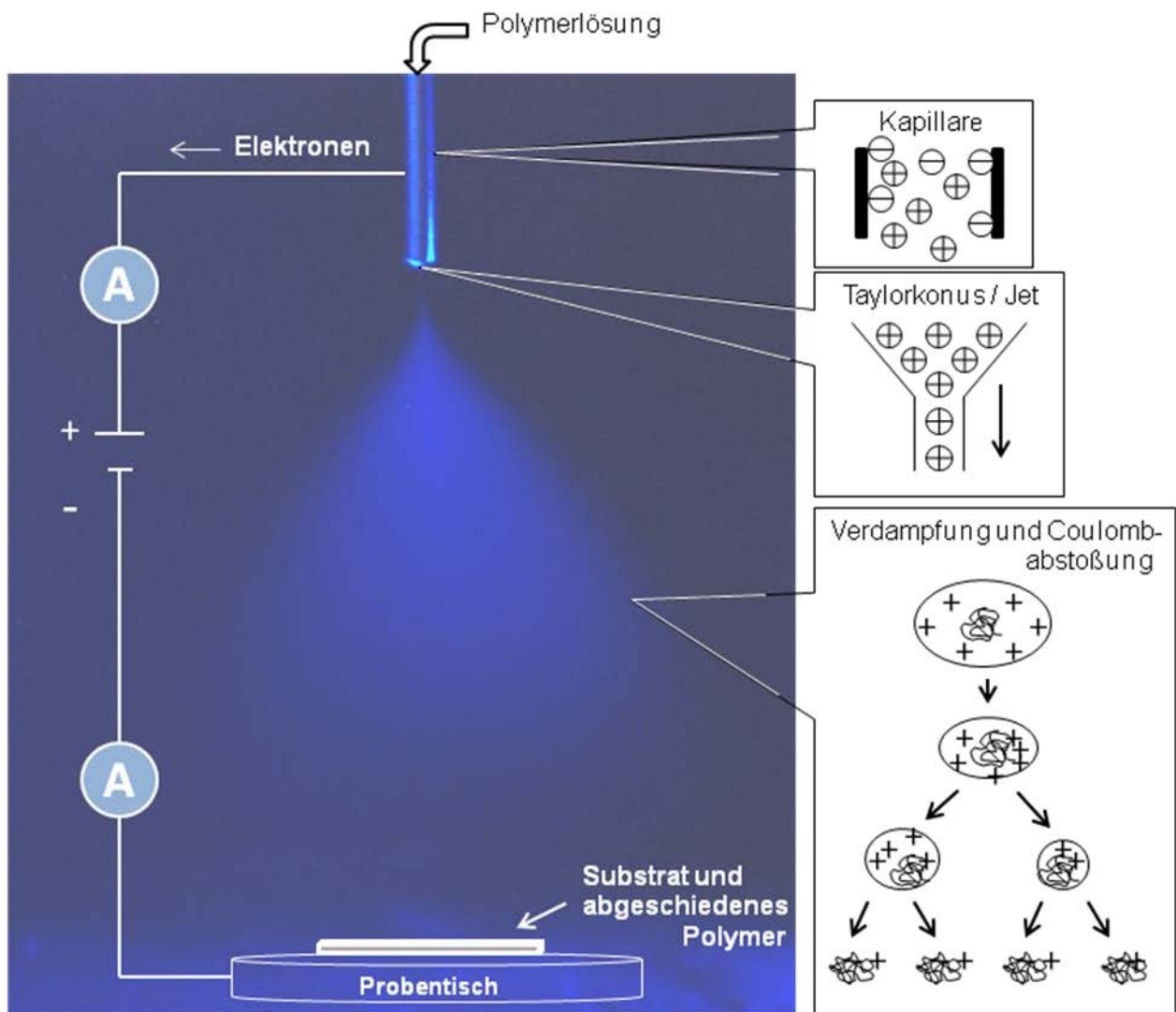
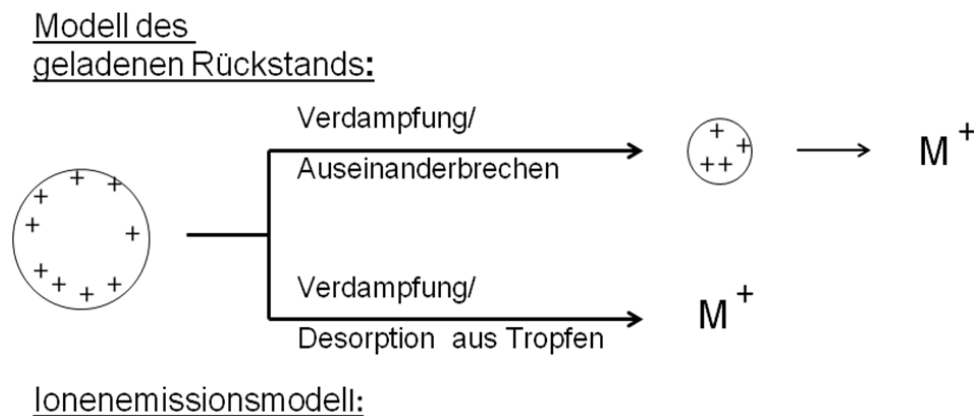


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Elektrospray Ionisation

Als Erklärung für das Verdampfen des Lösungsmittels beim Elektrospray-Prozess wurden in der Literatur zwei unterschiedliche Modelle entwickelt [37]. Das Modell des geladenen Rückstands (Charge Residue Model, CRM) geht davon aus, dass der Tropfen durch Verdunstung des Lösungsmittels kleiner wird, die geladenen Spezies, hier Makromoleküle, aber erst aus der Tropfenoberfläche austreten, wenn das Lösungsmittel hinreichend verdunstet ist. Während des Verdunstungsprozesses vergrößert sich die Ladungsdichte gegenüber der Oberfläche immer mehr, so dass das sogenannte Rayleigh-Limit überschritten wird, bei dem die Ladungen so dicht

zueinanderkommen, dass es zu explosionsartigen Abstoßungen und Tropfenzerfall kommt (Coulombexplosion). Am Ende dieses kaskadenartig auftretenden Prozesses werden die Ladungen von der Tropfenoberfläche auf das Makromolekül übertragen. Es entsteht ein ein- oder vielfach ionisiertes Makromolekül, was mittels eines Flugzeit-Massenspektrometers (ESI-ToF-MS) analysiert oder, wie hier in der Arbeit, als schichtbildendes Teilchen auf einem entsprechenden Substrat abgeschieden werden kann.



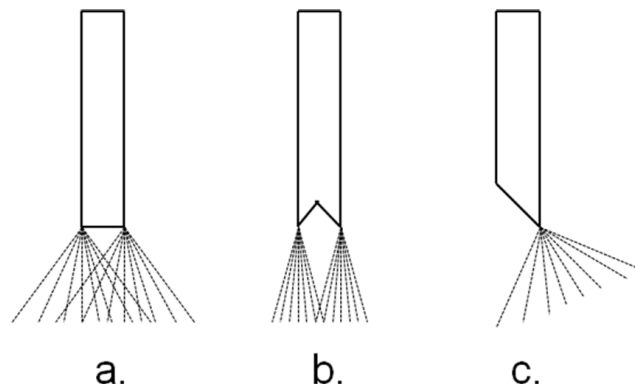
*Abbildung 2: Schematische Darstellung der Modelle des geladenen Rückstands und des Ionenemissionsmodells*

Beim Ionenemissionsmodell (Ion Evaporation Model, IEM) treten geladene Spezies schon während des Verdunstungsprozesses aus den Lösungsmitteltropfen in die Gasphase aus. Beide Modelle sind schematisch in **Abbildung 2** dargestellt.

## 1.2 Wahl der Kapillare

Maßgebend für den Aufbau des ESI ist die Kapillare, welche mit der Hochspannung verbunden ist. In vielen Fällen ist die Kapillarenspitze senkrecht zur Hauptachse abgeschnitten [38-40]. Während des Sprühprozesses bildet sich am Ausgang der Kapillare ein Taylorkonus und Ladung sammelt sich an. Überwiegt die

Ladungsabstoßung die Oberflächenkräfte, dann bildet sich ein Flüssigkeitsjet, welcher Ladung aus dem Taylorkonus herauszieht. Dieser „cone-jet mode“ führt zu einem stabilen Flüssigkeitsaustritt und wird in den meisten Fällen für experimentelle Anwendungen genutzt [41].



*Abbildung 3: Schema von Sprühmustern verschiedener Kapillarformen  
a. abgeflacht, b. Sägezahn und c. schräg [43]*

Um einen stabileren Flüssigkeitsaustritt zu erhalten und um die Abscheidung von Agglomeraten zu vermindern, wurden in den letzten Jahren viele verschiedene Kapillarformen ausprobiert [29]. Zhao hat 1999 Untersuchungsergebnisse zu unterschiedlich angeschnittenen Kapillaren publiziert, die senkrecht zur Achse Kapillare-Gegenelektrode bzw. die unterschiedlich schräg abgeschnitten waren [42]. Er stellte unter anderem fest, dass schräge Kapillaren bei gleicher Flussrate ein Abtropfen der Lösung und damit Agglomeratabscheidung vermindern. Die 2008 von Ksapabutr untersuchten Kapillarformen sind in **Abbildung 3** dargestellt [43]. Die maximale Oberflächenladungsdichte, und damit das stärkste elektrische Feld, befindet sich an den Kanten der Kapillaren, die dem Substrat (Gegenelektrode) am nächsten sind. Daher bildet sich bei der abgeflachten und der Sägezahn-Kapillare ein Doppelkonus aus. Nach Ksapabutr scheint der größere Sprühwinkel bei der

abgeflachten Kapillare gegenüber der Sägezahn-Kapillare für die größere Aufspreitung des Sprühkegels verantwortlich zu sein.

Davon ausgehend wurden in dieser Arbeit fünf verschiedene Kapillarformen getestet. Die maschinell hergestellten Kapillaren variieren dabei in ihren Innen- und Außendurchmessern sowie in der teilweise individuell angespitzten Kapillarenspitze (**Tabelle 1**). Lichtmikroskopische Aufnahmen der Enden der Kapillaren sind in **Abbildung 4** gezeigt.

*Tabelle 1: Eigenschaften der Kapillaren*

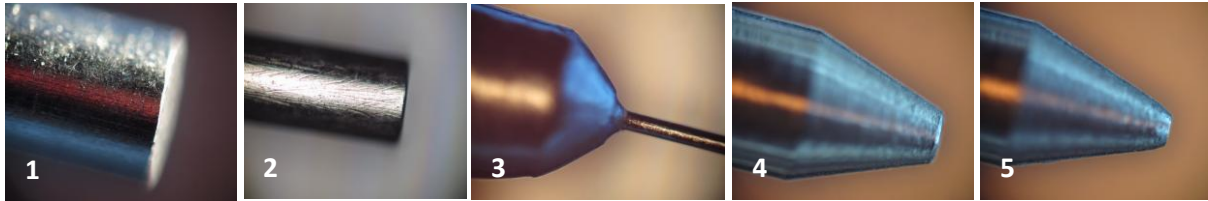
Kapillare	Länge (mm)	Außendurchmesser (mm)	Außendurchmesser Spitze (mm)	Innendurchmesser (mm)	Gestalt der Spitze
1	100	1,58	1,58	0,25	stumpf
2	100	0,51	0,51	0,125	stumpf
3	100/ 2,5	1,58/0,2	0,5/0,2	0,25/0,1	stumpf
4	100	1,58	0,5	0,25	40°
5	100	1,58	0,3	0,25	40°

Das ESI-Prinzip des kaskadenartigen Zerfalls der Primärtropfen basiert auf dem Überwiegen der Abstoßungskräfte bei hoher Ladungsdichte gegenüber der Oberflächenenergie der Lösung. Das Ziel muss es daher sein, möglichst viele Ladungsträger zu generieren, um möglichst oft das Rayleigh-Limit in den Tropfen zu überschreiten und möglichst kleine Generationen von Tochtertropfen zu erzeugen. Im Idealfall können am Ende der Kaskaden einzelne Makromolekül-Ionen abgeschieden werden. Das Auswahlkriterium für die verwendete Kapillare war daher die an der

## 1. Grundlagen und vorbereitende Experimente

---

Kapillare gemessene Stromstärke beim Versprühen von reinem Methanol in Kombination mit einem stabilen Konus. Zum Stromfluss kommt es bei reinem Methanol aufgrund seiner Neigung zur Autoprotolyse, bei der  $\text{CH}_3\text{OH}^+$  und  $\text{CH}_3\text{O}^-$  als Ladungsträger entstehen. Alle Messungen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt (Kapillaren-Proben-Abstand: 60 mm, Flussrate: 5  $\mu\text{l}/\text{min}$ ,  $U = + 5,0 \text{ kV}$ ).



*Abbildung 4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kapillarenden*

Die Ergebnisse werden in **Abbildung 5** dargestellt. Prinzipiell wird im Diagramm deutlich, dass bei allen Strommessungen der Strom zu Beginn der Messung zunächst steil anstieg, bevor er abfiel und dann konstant blieb. In der geladenen Kapillare findet eine elektrolytische Trennung statt, bei der sich die Anionen zur positiv geladenen Kapillarwand bewegen. Dort baut sich eine Stern-Doppelschicht auf. Solange sich die Doppelschicht aufbaut, steigt der Strom an (1-2 min). Gleichzeitig erfolgt ein permanenter Fluss der Lösung durch die Kapillare, in dem sich die Kationen befinden, nachdem die Anionen durch Entladung an der Kapillarwand aus dem System entfernt wurden. Mit der Zeit stellt sich eine konstante Potentialdifferenz zwischen den Anionen und der Kapillarwand ein und der Strom fließt konstant.



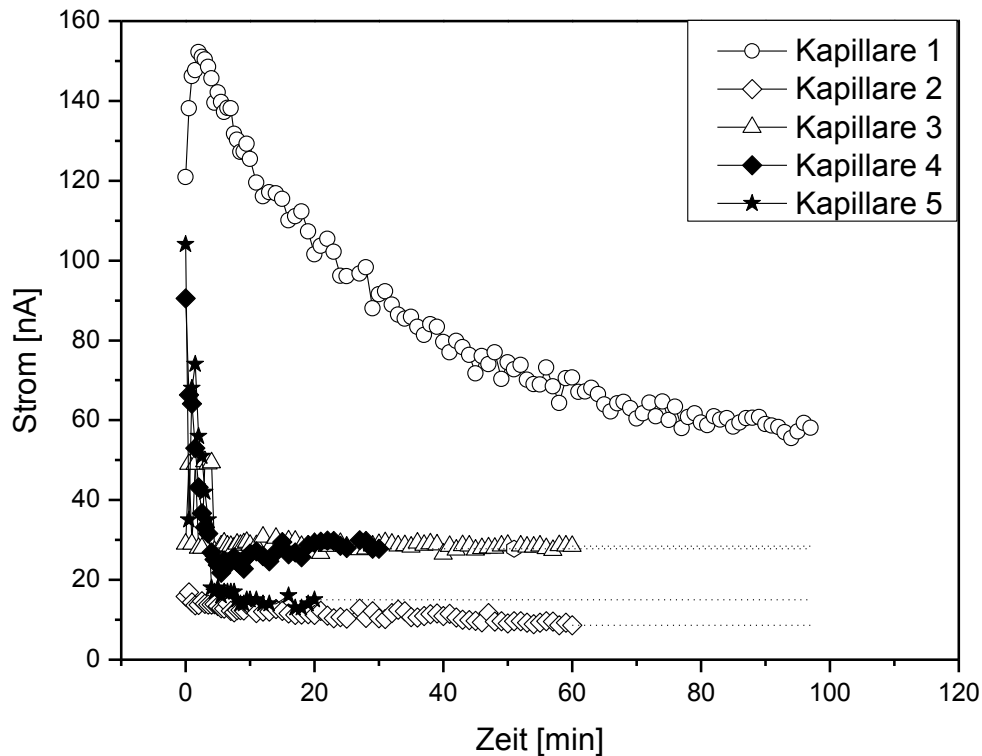


Abbildung 5: Strommessungen an der Kapillare in Abhängigkeit von der Zeit, reines Methanol

Kapillare 1 zeigt mit Abstand die höchste Stromstärke. Es werden etwa 80 min gebraucht, um eine (annähernd) konstante (minimale) Stromstärke zu erhalten. Die Kapillaren 3 und 5 zeigen sehr geringe Stromstärken. Bei Kapillare 3, einer Kombination von Kapillare 1 und einer ganz dünnen Kapillare (Außendurchmesser 0,2 mm und Innendurchmesser 0,1 mm), kommt hinzu, dass das kurze Stück der dünnen Kapillare mit Lötzinn an Kapillare 1 angelötet wurde. Diese Verwendung von Lötzinn führte dazu, dass bei XPS-Messungen von abgeschiedenen Polymerschichten in diesen auch Sn nachgewiesen wurde. Das Sn scheint sich chemisch während des ESI-Prozesses aus der Kapillare abzulösen.

Für die Experimente in dieser Doktorarbeit wurde Kapillare 4 ausgewählt. Die gemessene Stromstärke war ausreichend, um genügend Material abscheiden zu

können und der Spraykonus blieb während des Versuches stabil. Im Gegensatz zu der schrägen Kapillare von Ksapabutr (**Abbildung 3c**) findet die Beschichtung hier in Richtung der Hauptachse Kapillare-Gegenelektrode statt. Der Sprayvorgang wurde mindestens 10 Minuten vor jedem Experiment in Betrieb genommen, damit sich konstante Abscheidebedingungen einstellen konnten.

### **1.3 Abhängigkeiten der Stromstärke von der angelegten Hochspannung und dem Kapillaren-Proben-Abstand**

Wie schon in Abschnitt 1.2 beschrieben, ist die Stromstärke für ESI-Abscheidungen ein wichtiger Parameter. In allen Experimenten wurden die Stromstärken an der Kapillare und dem Substrat separat mit zwei Amperemetern gemessen. Die dafür notwendigen getrennten Stromkreise sind in **Abbildung 6** dargestellt, wobei  $U_K$  die Spannung an der Kapillare,  $U_S$  die Spannung am Substrat,  $I_K$  den Ladungstransport pro Zeiteinheit durch die Kapillare und  $I_S$  den Ladungstransport pro Zeiteinheit zur Probe beschreiben.

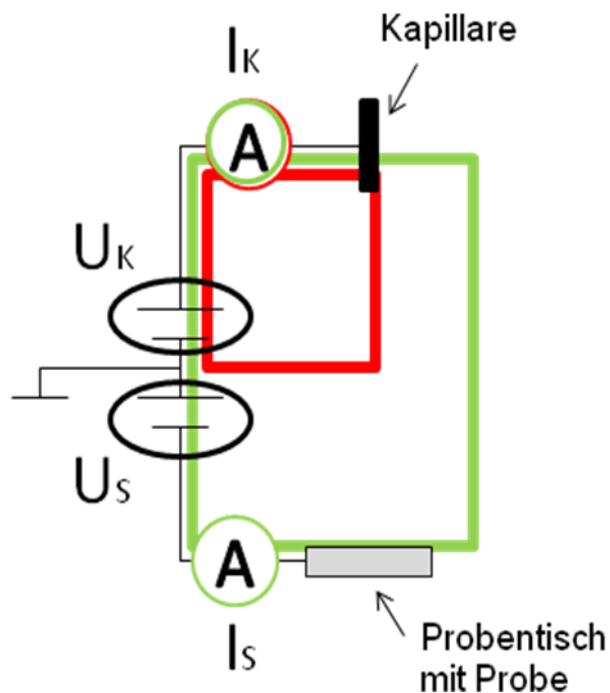


Abbildung 6: Unabhängige Stromkreise im ESI-Schaltplan

Der grüne Stromkreis symbolisiert den von der Gesamtspannung  $U_K$  und  $U_S$  angetriebenen Ladungstransport von der Kapillare zum Substrat und von dort zurück zur Spannungsquelle. Der mit  $I_K$  gemessene Strom symbolisiert alle Ladungsträger, die pro Zeiteinheit durch die Kapillare strömen. Egal, ob sie über das Substrat oder über die Umgebung zum Masseanschluss zwischen den beiden Spannungsquellen gelangen und einen zweiten separaten Stromkreis bilden (roter Stromkreis).

Unter der Annahme, dass die Anzahl der gemessenen Ladungsträger mit der Anzahl der geladenen Spezies übereinstimmt, ist die Stromstärke ein Maß für die Beschichtung. Wenn alle versprühten Ladungsträger auf die Probe (Gegenelektrode) treffen, dann sollten die Stromstärken  $I_K$  und  $I_S$  identisch sein. Sind die Stromstärken unterschiedlich, dann sind versprühte geladene Spezies auf dem Weg zur Gegenelektrode verloren gegangen (roter Stromkreis).

Vor Beginn der Experimente wurde reines Methanol versprüht und die Stromstärken während der Spannungs- bzw. Abstandsvariation gemessen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 7** dargestellt.

Für die Stromstärke-Spannungs-Messungen wurde die Probe auf Erdpotential gelegt. Die Spannung  $U_K$  an der Kapillare und damit die Potentialdifferenz zwischen Kapillare und Probe, wurden variiert. Bei kleineren Spannungen ist die Stromstärke null, weil die Potentialdifferenz zwischen Kapillare und Probe nicht ausreicht, um einen Ladungstransport von der Kapillare zur Gegenelektrode zu bewerkstelligen, konkret, einen Flüssigkeitsjet aus dem Taylor-Konus zu ziehen. Beim Erhöhen der Spannung steigt die Stromstärke dann sprunghaft auf einen Wert an, welcher zwischen 4,5 kV und 6 kV konstant bleibt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für den stabilsten Sprühmodus, den cone-jet mode [41]. Bei gleicher Potentialdifferenz zwischen Kapillare und Gegenelektrode (Probe) ist die Stromstärke immer gleich. Dabei ist es unerheblich, ob die eingestellten Spannungen an Kapillare ( $U_K$ ) und Gegenelektrode ( $U_S$ ) z. B. +4 kV und +1 kV oder +1 kV und -2 kV sind. Wird die Spannung  $U_K$  weiter erhöht, treten mehrere Flüssigkeitsjets gleichzeitig aus dem Taylor-Konus aus (multi jet mode), bis sich bei sehr hoher Spannung ein Plasma zwischen der Kapillare und der Probe ausbildet. Dieser Zustand ist zu vermeiden, da bekanntermaßen in Plasmen Fragmentierungen bzw. Kettenspaltungen zu einem starken Molekulargewichtsabbau führen [33].

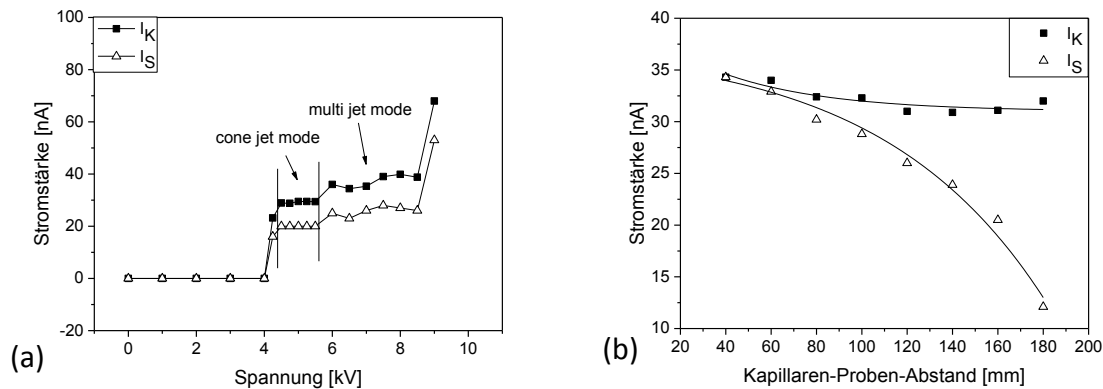


Abbildung 7: Stromstärke in Abhängigkeit  
a. der Spannung b. des Kapillaren-Proben-Abstandes

Das Stromstärke-Abstands-Diagramm zeigt deutlich, dass die Stromstärke  $I_S$  an der Gegenelektrode mit steigendem Abstand zwischen der Kapillare und der Probe abnimmt. Mit steigendem Abstand wird das elektrische Feld zwischen der Kapillare und der Probe schwächer und weniger geladene Spezies werden auf die Probe fokussiert (Ladungen/geladene Moleküle gehen an die Umgebung verloren). Dies hat zur Folge, dass gleiche Beschichtungszeiten bei größeren Abständen zu geringeren Schichtdicken führen. Experimentell wurden die aus einer PAA-Methanol-Lösung abgeschiedenen Schichtdicken (versprühtes Material für 10 nm Schichtdicke) mittels eines Schwingquarzes gemessen und mit den gemessenen Stromstärken verglichen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 2** dargestellt. Substanzverluste treten z.B. durch neutrale/neutralisierte Makromoleküle auf, die nicht durch das elektrische Feld auf die Gegenelektrode gelenkt werden.

Parallel zu den Experimenten mit dem Schwingquarz wurden unter gleichen Bedingungen Si-Wafer beschichtet und der Bedeckungsgrad ermittelt. Es zeigte sich, dass die Stromstärke als Maß für die Menge der abgeschiedenen Polymermoleküle (Bedeckungsgrad) genutzt werden kann.

Tabelle 2: Mit Schwingquarz gemessene Schichtdicke im Vergleich zur Stromstärke und dem Bedeckungsgrad

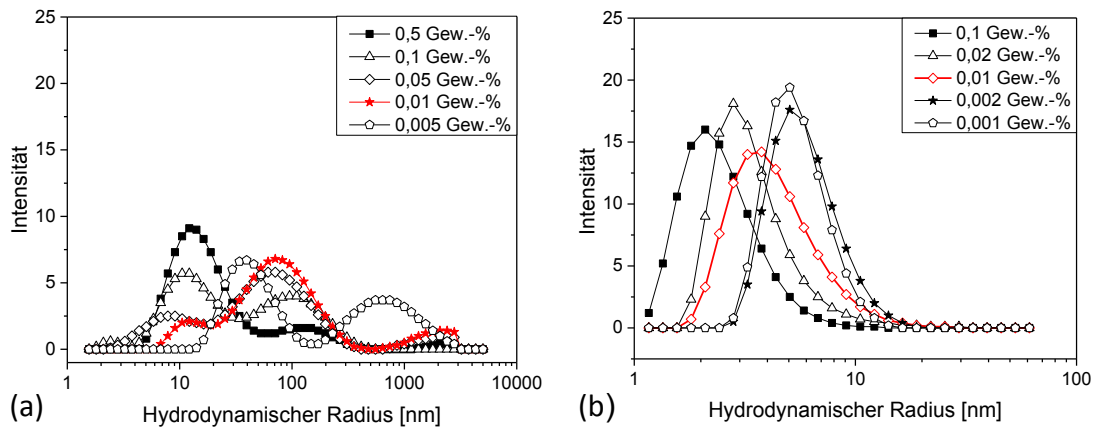
Abstand (mm)	Stromstärke (nA)		Erwartete	Gemessene	Bedeckungsgrad (%) - XPS
	$I_K$	$I_S$	Schichtdicke	Schichtdicke	
			(nm)	(nm)	
20	9	10	10	21,0	98,9
40	8,4	6,3	7,5	8,1	99,2
100	30	15	5,0	5,4	46,0
200	19,5	9,7	4,9	2,0	22,5

Um den Substanzverlust an die Umgebung auszugleichen, wurde bei allen Beschichtungen die Beschichtungszeit um den prozentualen Stromstärkeverlust  $I_S/I_K$  verlängert (Ausnahme: Messung Bedeckungsgrad bei unterschiedlichem Abstand).

#### 1.4 Untersuchung der Lösung mit dynamischer Lichtstreuung (DLS)

Eine Grundvoraussetzung für eine ebene und gleichmäßige Beschichtung ist ein vollständig gelöstes Polymer. Nur wenn die Moleküle gelöst vorliegen, können sie Molekül-Ion für Molekül-Ion abgeschieden werden. Eventuell auftretende Agglomeratbildungen sind dann nicht auf schon in der Polymerlösung vorhandene Aggregationen zurückzuführen, sondern sind erst an der Probenoberfläche entstanden. Um eine Aussage über die Qualität der Polymerlösung machen zu können, wurde die Lösung bzw. die gelösten Makromoleküle mittels dynamischer Lichtstreuung auf ihren hydrodynamischen Radius hin untersucht. Der

hydrodynamische Radius eines Makromoleküls hängt von dessen Masse und Konformation ab [44].



*Abbildung 8: Hydrodynamischer Radius in Abhängigkeit der Konzentration für  
a. PAA und b. PAAm*

Die Häufigkeitsverteilungen der gemessenen hydrodynamischen Radien für PAA und PAAm sind in **Abbildung 8** dargestellt.

Fünf verschiedene Konzentrationen von PAA ( $M_w = 450.000 \text{ g/mol}$ ), gelöst in Methanol (0,5 Gew.-%, 0,1 Gew.-%, 0,05 Gew.-%, 0,01 Gew.-% und 0,005 Gew.-%), wurden mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. Für alle Konzentrationen gilt, dass die Häufigkeitsverteilungskurve der Makromoleküle mehrere Maxima enthält. Bei der höchsten Konzentration (0,5 Gew.-%) haben die meisten Polymermoleküle einen hydrodynamischen Radius zwischen 10 nm und 20 nm. Je geringer die Konzentration, desto mehr verschiebt sich das Intensitätsmaximum zu höheren Radien ( $\sim 100 \text{ nm}$  bis  $\sim 1000 \text{ nm}$ ). Erwartet wurde eine Vergrößerung des hydrodynamischen Radius bei kleineren Konzentrationen, da weniger Teilchen in derselben Lösungsmittelmenge mehr Platz haben. PAA ist ein schwacher Polyelektrolyt, so dass die Moleküle in einer leicht sauren Lösung ( $\text{pH} = 6$ ) zum Teil dissoziiert vorliegen. Polyelektrolyte haben die Besonderheit, dass mit zunehmender Verdünnung der Lösung die Viskosität der

Lösung steigt, da eine zunehmende Versteifung des Polymers durch Abstoßung gleichartiger Ladungen stattfindet. Gleichzeitig hat PAA die Eigenschaft, dass die Carboxylgruppen intramolekular und intermolekular zu Anhydriden reagieren können [45]. Da die verwendete PAA eine Molmasse von 450.000 g/mol hatte, entstehen schon bei Vernetzungen von relativ wenigen Polymermolekülen via Anhydridbildung riesige Moleküle. Offensichtlich verändert der Prozess der Anhydridbildung in Kombination mit der Versteifung der Molekülketten die Lösung nach der Herstellung. Die hier gemessenen Proben wurden etwa 15 h vor der Messung hergestellt. Da nicht alle Polymermoleküle in gleichem Maße an der Anhydridbildung teilnehmen, gibt es sehr viele unterschiedlich große Moleküle, die sehr verschiedene hydrodynamische Radien bedingen.

Auch PAAm ( $M_w = 65.000$  g/mol) gelöst in Methanol wurde mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) bei verschiedenen Konzentrationen untersucht (0,1 Gew.-%, 0,02 Gew.-%, 0,01 Gew.-%, 0,002 Gew.-% und 0,001 Gew.-%). Die Häufigkeitsverteilungskurve der Makromoleküle zeigt hier bei jeder Konzentration ein Peakmaximum an, was darauf schließen lässt, dass die Moleküle in der Lösung keine Veränderung erfahren. Die ermittelten hydrodynamischen Radien der beiden geringsten Konzentrationen (0,001 und 0,002 Gew.-%) sind fast gleich, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die PAAm-Moleküle vereinzelt vorliegen.

Als Ergebnis der Untersuchungen mit DLS kann, besonders bei PAA, eine Agglomeratbildung schon in der Ausgangslösung nicht ausgeschlossen werden. Um eine Agglomeratbildung so weit wie möglich zu reduzieren, wurde für alle ESI-Beschichtungen immer eine frisch angesetzte Lösung verwendet.



## 1.5 Nominale Schichtdicke und Bedeckungsgrad

Übliche Schichtdickenmessungen nutzen die Stufenhöhen zwischen nicht-bedeckten und polymerbedeckten Flächen mittels AFM und ähnlichen Methoden. Ellipsometrie bietet die Möglichkeit den Brechungsindex und die Schichtdicke von Schichten >100 nm exakt zu bestimmen, führt aber bei dünnen Schichten mit einem heterogenen Bedeckungsgrad und einer großen Rauheit zu ungenauen Ergebnissen, da hier die Interpretation der ellipsometrisch gemessenen Daten äußerst schwierig ist [46, 47]. Die Abscheiderate und damit auch die Schichtdicke, kann bei Kenntnis der Dichte der Schicht mittels Schwingquarzmessungen bestimmt werden. Auch dielektrische Messungen, bei denen die Polymerschicht als Dielektrikum dient, können zur Schichtdickenmessung eingesetzt werden. Stromstärkemessungen wurden bereits erwähnt. Wegen des teilweise hohen Aufwandes, wegen nicht-vorhandener oder eingeschränkter Verfügbarkeit und wegen der teilweise sehr geringen Schichtdicken (<10 nm), wurde hier meist die XPS-Methode eingesetzt, was im Folgenden erläutert werden soll.

### 1.5.1 Nominale Schichtdicke

Die Menge des abgeschiedenen Polymers wurde nach Rietveld unter Einbeziehung der Konzentration ( $c$ ), der Flussrate ( $Q$ ), der Dichte ( $\rho$ ) sowie des Durchmessers ( $d$ ) der Fläche des abgeschiedenen Polymers berechnet (**Abbildung 9**) [48]. Unter der Annahme, dass es einen Zusammenhang zwischen den gemessenen elektrischen Ladungen und der Anzahl der abgeschiedenen Moleküle gibt (experimentell in Abschnitt 1.3 nachgewiesen), kann die Menge des abgeschiedenen Polymers durch Stromstärkemessungen kontrolliert werden.

## 1. Grundlagen und vorbereitende Experimente

---

Als nominale Schichtdicke bzw. Schichtdicke wird die durchschnittliche Schichtdicke einer idealen ebenen Abscheidung der versprühten Polymermoleküle über die gesamte zu beschichtende Fläche bezeichnet. Die nominale Schichtdicke wird über die Beschichtungszeit kontrolliert.

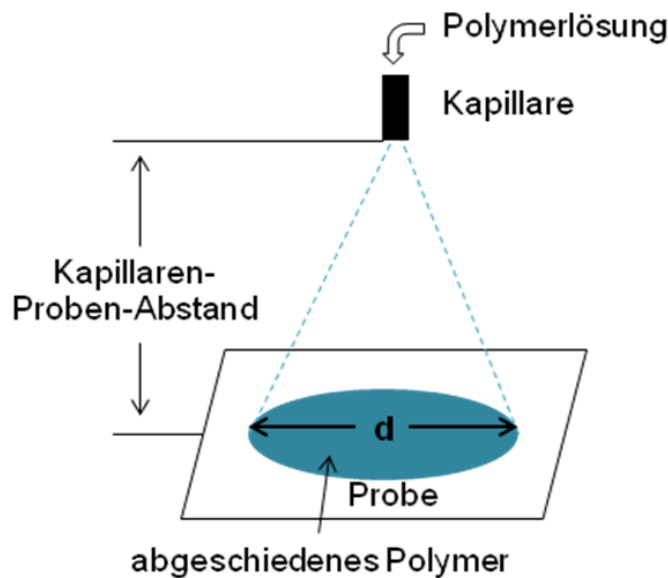


Abbildung 9: Schema zur Berechnung der Sollschichtdicke

Überlegungen zur gewünschten nominalen Schichtdicke führten zu der Erkenntnis, dass eine Monolage PAA-Moleküle mit einer Molmasse von 450.000 g/mol eine Mindestschichtdicke von etwa 10 nm aufweist. Die Molmasse gibt mit Hilfe der Avogadro-Zahl die Masse eines einzelnen Moleküls an, aus welcher, unter Verwendung der Dichte ( $\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$ ), der Radius eines dicht gepackten, kugelförmigen PAA-Moleküls berechnet werden kann. Der errechnete Radius beträgt etwa 5 nm.

Ein dicht gepacktes, kugelförmiges PAAm-Molekül besitzt etwa einen Radius von 3 nm.

### 1.5.2 Bedeckungsgrad

Der Bedeckungsgrad einer beschichteten Probe wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Ein XPS-Spektrum enthält die prozentuale Zusammensetzung aller Elemente, außer Wasserstoff, für Polymerschichten bis zu einer Informationstiefe von etwa 6 nm.

Das C 1s Signal der versprühten Polyacrylsäure abgeschieden auf einem Si-Wafer besitzt 5 Maxima (für  $\underline{\text{C}}\text{-O}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{=O}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H-COOH}$  und  $\underline{\text{C}}\text{OOH}$ ), wobei der signifikante COOH-Peak mit einer Bindungsenergie von 289,2 eV [49-51] zur Quantifizierung des Bedeckungsgrades genutzt wurde. Die C-O und C=O Peaks weisen auf eine inhomogene Beschichtung mit einem Bedeckungsgrad geringer als 100% hin. Sie entsprechen einer minimalen Verunreinigung der Si-Wafer mit oxidierten Kohlenwasserstoffen.

Zunächst wurde der absolute experimentell ermittelte COOH-Anteil  $[\text{COOH}]_{\text{exp}}$  an der experimentell ermittelten Gesamtpeakfläche  $[\text{C}]_{\text{exp}}$  berechnet.

$$\frac{[\text{COOH}]_{\text{exp}} * [\text{C}]_{\text{exp}}}{100} = x$$

Bezogen auf die von Briggs und Beamson gemessenen experimentellen Daten für PAA [51], wurde anschließend der absolute theoretische COOH-Anteil  $[\text{COOH}]_{\text{BRIGGS}}$  an der Gesamtpeakfläche  $[\text{C}]_{\text{BRIGGS}}$  ermittelt.

$$\frac{[\text{COOH}]_{\text{BRIGGS}} * [\text{C}]_{\text{BRIGGS}}}{100} = y$$

Abschließend wurden die erhaltenen Werte ins Verhältnis gesetzt und mit 100 multipliziert, um den prozentualen Bedeckungsgrad zu erhalten.

$$\frac{x}{y} * 100 = \text{Bedeckungsgrad}$$

Bei einer abgeschiedenen nominalen Schichtdicke von 6 nm oder größer auf jedem Punkt des Messflecks liegt der Bedeckungsgrad bei 100%. Dünnere Schichten ergeben einen geringeren Bedeckungsgrad und unbeschichtete Substrate haben einen Bedeckungsgrad von 0%.

Aufgrund der inhomogenen Materialverteilung in den abgeschiedenen Filmen und der Anhäufung von Material in Agglomeraten, wird durch die XPS-Methode zur Ermittlung des Bedeckungsgrades das Agglomeratmaterial nicht vollständig quantitativ erfasst, so dass der Bedeckungsgrad nur ein Indiz dafür ist, ob der Si-Wafer an jeder Stelle mit einer etwa 6 nm dicken Polymerschicht überzogen ist. Der ermittelte Bedeckungsgrad erlaubt keine quantitative Aussage über die Menge des abgeschiedenen Polymers.

## 2. Experimentelle Arbeiten – allgemeiner Teil

### 2.1 Materialien

ESI-Abscheidungen wurden mit Polyacrylsäure (Pulver,  $M_w \approx 450\,000$  g/mol, Aldrich), Polyallylamin (Lösung mit 20 Gew.-% PAAm in Wasser,  $M_w \approx 65\,000$  g/mol, Aldrich), Polystyrol (PS, Pulver,  $M_w \approx 125\,000$ - $250\,000$  g/mol, Polysciences, Inc.) und Polyvinylidenfluorid (PVDF, Pulver,  $M_w \approx 534\,000$  g/mol, Aldrich) durchgeführt. Dabei wurden als Lösungsmittel neben Methanol (0,003%  $H_2O$ ) auch Aceton, Ethanol, Pyridin, Ethylacetat und Diethylether verwendet. Alle Lösemittel wurden von Merck bezogen und hatten einen Reinheitsgrad für Analysen. Als Substrate wurden Bor dotierte Si-Wafer (Si-Wafer, ChrysTec, Berlin) sowie Polypropylen-Folie (0,1 mm, Goodfellow) genutzt.

Beschichtet wurde auch ein Melamin-Formaldehyd-Schaumstoff, der von der Firma Benien Produktionstechnik GmbH aus Delmenhorst bezogen wurde, sowie Kohlenstofffasern (Granoc YS-95A-60S), die von der Nippon graphite fiber corporation stammten. Ein zu beschichtender Polyurethan-Schlauch war ein Versuchsprodukt der TU Berlin in Zusammenarbeit mit der Charité – Universitätsmedizin Berlin.

2,2,2-Trifluorethanol (99,7%, Merck), N,N-Di-tert-butylcarbodiimid (>99,0%, Fluka) und 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzaldehyd (98%, Aldrich) wurden für Derivatisierungen verwendet.

Die Ermittlung des Restlösemittelanteils in den ESI-abgeschiedenen Schichten wurde mit Methanol D4 (99,8%, Merck) als Lösungsmittel vorgenommen. Die Schichten wurden auf Au-bedampfte Si-Wafer abgeschieden und mit Infrarot-Absorptions-Reflexions-Messungen (IRRAS) charakterisiert. Die Si-Wafer wurden dafür in einer

Bedampfungsanlage (Edwards Auto 306 Turbo) unter Verwendung eines Au-Targets (Reinheit 99,9%) mit Gold besputtert.

## 2.2 Probenherstellung

Die Si-Wafer wurden zunächst 15 min mit Aceton und anschließend weitere 15 min mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die PP-Folie und die C-Fasern wurden vor der Benutzung 15 min mit Diethylether im Ultraschallbad gewaschen.

Die Polymerlösungen wurden zur vollständigen Homogenisierung mindestens 15 min im Ultraschallbad behandelt und für jedes Experiment frisch angesetzt. Die exakten Herstellungsbedingungen werden im jeweiligen Abschnitt bei den Ergebnissen und der Diskussion genannt.

Zur Berechnung der Anzahl der funktionellen Gruppen wurden Derivatisierungen an den abgeschiedenen Schichten durchgeführt und anschließend die Proben mit dem XPS gemessen [52].

Die COOH-Gruppen der PAA wurden mit 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) in Gegenwart von N,N-Di-tert-butylcarbodiimid in Pyridin umgesetzt [53, 54]. Dafür wurden die beschichteten Proben in ein verschließbares Gefäß, in welchem sich in der Mitte ein weiteres Gefäß befand, gelegt. 200  $\mu$ L einer Lösung aus 0,5 ml TFE und 0,5 ml Pyridin wurden in das innere Gefäß gefüllt. 100  $\mu$ L N,N-Di-tert-butylcarbodiimid wurden dann hinzugefügt. Die Reaktionszeit betrug 4 h bei 30°C, wobei nach 15 min und nach 30 min noch einmal jeweils 50  $\mu$ L N,N-Di-tert-butylcarbodiimid hinzugefügt wurden. Das Reaktionsschema der Veresterung wird in **Abbildung 10** gezeigt.

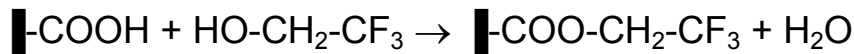


Abbildung 10: Reaktionsschema der Umsetzung der COOH-Gruppen mit 2,2,2-Trifluorethanol

Die Anzahl der funktionellen Gruppen pro 100 Atome (COOH/100 Atome) wird aus der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\text{COOH} / 100 \text{ Atome} = \frac{[F]}{3[C] - 2[F]} * 100,$$

wobei [F] und [C] die mittels XPS experimentell bestimmten prozentualen Fluor- bzw. Kohlenstoffanteile sind.

Die Derivatisierung der NH<sub>2</sub>-Gruppen erfolgte in der gleichen Apparatur wie zuvor beschrieben. Hier wurde eine Spatelspitze voll 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd (PFBA) in das innere Gefäß gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und für 2 h bei 45°C gelagert [55, 56]. Das Reaktionsschema wird in **Abbildung 11** dargestellt.

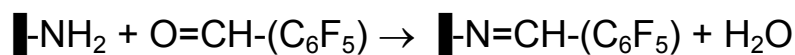


Abbildung 11: Reaktionsschema der Umsetzung der NH<sub>2</sub>-Gruppen mit 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd

Die Konzentration an primären Aminogruppen pro 100 Atomen (NH<sub>2</sub>/100 Atome) in der PAAM-Schicht wurde nach der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\text{NH}_2 / 100 \text{ Atome} = \frac{[F]}{5[C] - 7[F]} * 100.$$

### 2.3 ESI-Bedingungen

Alle Experimente wurden mit einer selbstgebauten ESI-Apparatur durchgeführt, bei dem die Stromstärke sowohl an der Kapillare als auch an der Probe gemessen werden konnte. Versprüht wurden hochverdünnte Polymerlösungen von jeweils 0,1 Gew.-% oder 0,01 Gew.-% Polymer. Die Kapillaren-Proben-Abstände wurden zwischen 20 und 200 mm eingestellt. Schichten mit Dicken von <10 bis 1000 nm wurden abgeschieden. Die Flussraten variierten zwischen 2 und 20  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Gearbeitet wurde im zuvor beschriebenen cone-jet mode [41]. Dabei wurde die Kapillare meist als Anode geschaltet und die Probe bzw. die Gegenelektrode als Kathode mit Erdpotential. Die Potentialdifferenz zwischen Kapillare und Probe lag je nach eingestelltem Elektrodenabstand bei 3 bis 8 kV. Bei Abscheidungen im elektrischen Wechselfeld mit 10 Hz betrug die Potentialdifferenz 10 kV.

Als nominale Schichtdicke und als Probenlösung wurden, wenn nicht explizit Anderes genannt wurde, 10 nm sowie 0,01 Gew.-% verwendet. Der meist genutzte Kapillaren-Proben-Abstand lag bei 100 mm. Als Kapillaren-Proben-Abstand wird die Spitze der Kapillare bis zur Proben- bzw. Kathodenoberfläche definiert. Da die Probenlänge im Verhältnis zum Kapillaren-Proben-Abstand sehr klein ist, kann näherungsweise eine vertikale Feldlinienverteilung angenommen werden, bei der an jedem Punkt der Probenoberfläche der Abstand zur Kapillarenspitze gleich groß ist.



## **2.4 Charakterisierungsmethoden**

### **2.4.1 Atomkraft- und Rasterelektronenmikroskopie**

Die Morphologie der mit dem ESI abgeschiedenen Polymerschichten wurde mittels Atomkraftmikroskopie [57-59] und Rasterelektronenmikroskopie [60, 61] untersucht. Dabei wurde ein SII Nanopics 2100 (AFM) der Firma KLA Tencor, ein Zeiss Gemini Supra 40 (REM) mit InLens-Detektor sowie ein Zeiss EVO MA 10 Mikroskop (REM) verwendet. Die Beschleunigungsspannung für die REM-Aufnahmen betrug 5 kV.

### **2.4.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie**

Um den Bedeckungsgrad berechnen zu können, wurde jede Probe mit XPS [62-64], einem Sage 150 Spektrometer, vermessen. Zwischen Röntgenquelle und Analysator war ein Winkel von  $54,9^\circ$  eingestellt. Der Analysator war in einem Winkel von  $18^\circ$  zur Oberflächennormalen montiert. Die Proben wurden mit nicht-monochromatischer  $AlK_\alpha$ -Strahlung bei einem Druck von  $<1 \cdot 10^{-7}$  mbar gemessen. Die gemessene Fläche hat eine Größe von 1x3 mm. Die Spektren wurden mit 18 mA, 11 kV und einer Passenergie von 20 eV aufgenommen. Die XPS-Signale wurden mit CasaXPS gefittet.

### **2.4.3 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie**

Mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie [65-69] wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR Spektrometer, Nicolet 8700) die Untersuchungen zum Restlösemittelanteil in den Schichten durchgeführt. Für diese Experimente wurde deuteriertes Methanol anstelle von normalem Methanol verwendet. Der Grund war die eindeutige Zuordnung von Banden des Lösungsmittels im Spektrum der abgeschiedenen Polymerschicht. Der Reflexionswinkel des

IR-Strahls betrug  $86^\circ$ . Die Si-Wafer (Substrat) wurden vor der ESI-Beschichtung mit einer dichten Au-Oberfläche in einer Edwards Auto 306 Turbo-Anlage bedampft.

#### **2.4.4 MALDI-ToF-MS**

Zur Molmassenbestimmung der mit ESI abgeschiedenen Schichten wurden MALDI-ToF-MS Untersuchungen an einem Autoflex III Smartbeam (Bruker Daltonik, Bremen) mit einem 355 nm Festkörperlaser (getripelten Nd-Yag) durchgeführt. Typischerweise wurden Signale von jeweils 500 Schuss von 4 unterschiedlichen Positionen des Spots akkumuliert. Gemessen wurde im Linear Modus. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

Der Bedeckungsgrad und die Morphologie der mit ESI abgeschiedenen Schichten waren stark von den Beschichtungsparametern abhängig. Die Einflüsse der unterschiedlichen Parameter werden im Folgenden dargestellt.

#### 3.1 Einfluss des Abstandes zwischen Kapillare und Probe

PAA und PAAm wurden in verschiedenen Abständen (20, 40, 100 und 200 mm) auf Si-Wafern abgeschieden. Dabei wurde die Spannungsdifferenz zwischen Kapillare und Probe mit steigendem Abstand von 4 kV auf 8 kV erhöht, um annähernd gleichbleibende Bedingungen für den cone-jet mode zu erhalten. Die Flussrate betrug 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Die abgeschiedenen Schichten wurden mittels REM, XPS und IR untersucht, wobei neben der Morphologie, auch der Bedeckungsgrad und der Restlösemittelanteil in den Schichten (Abschnitt 4.1) bestimmt wurden.

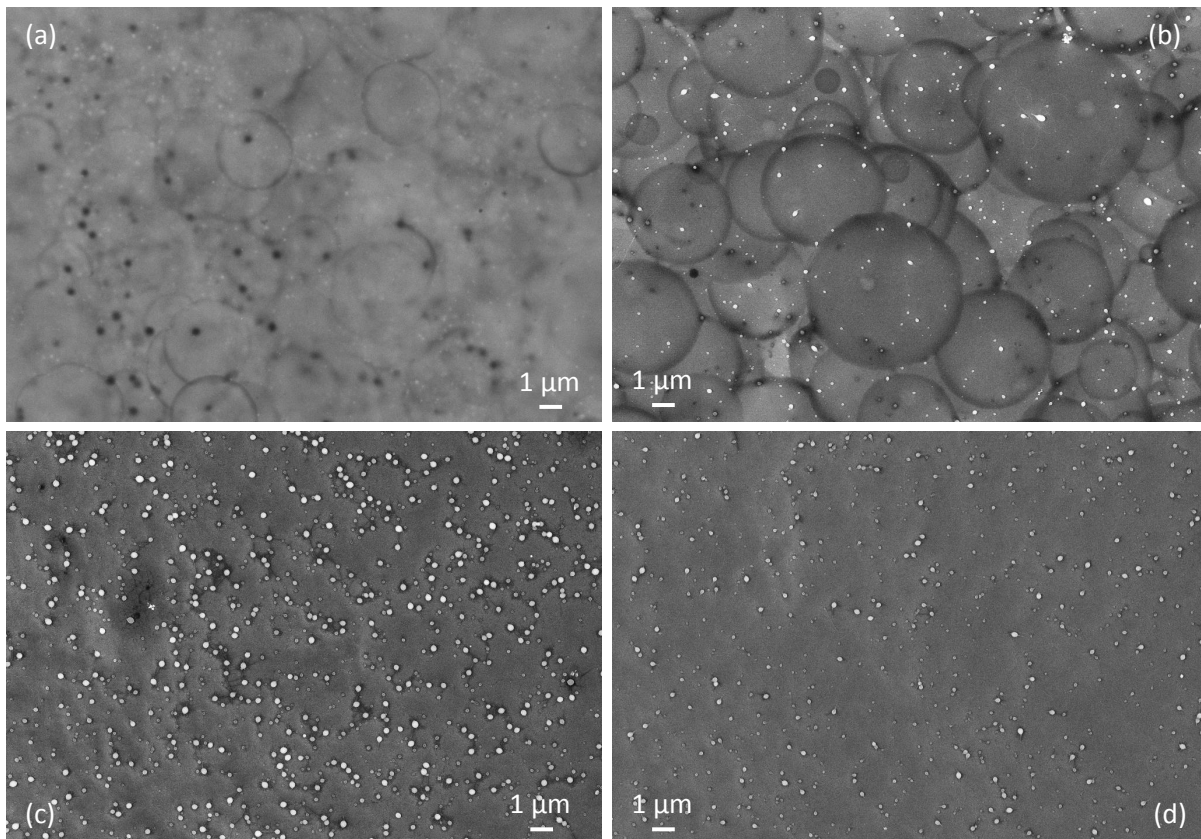
##### 3.1.1 Polyacrylsäure

Die Morphologie der Oberfläche der PAA-Schichten variiert stark mit dem Kapillaren-Proben-Abstand [70]. Beim kürzesten Kapillaren-Proben-Abstand (20 mm, **Abbildung 12a**) ist eine Polymerschicht mit angedeuteten ringförmigen Strukturen erkennbar. Es liegt nahe, dass auf der Si-Waferoberfläche unter diesen Abscheidebedingungen noch intakte Lösungs-Tröpfchen auftreten, die auf der Waferoberfläche spreiten, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Die Filmmorphologie wird bei dieser sehr kurze Flugstrecke der versprühten Tröpfchen von der unvollständigen Verdunstung des Lösungsmittel vor dem Auftreffen auf die Waferoberfläche bestimmt. Die Verdunstung des Lösungsmittels nach der

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---

Abscheidung kann selbstheilende Wirkung haben, aber gleichzeitig auch zu einem Reißen des Films führen [71]. Neben dem Aufspreiten und Verdunsten, der auf der Probe auftreffenden Lösungs-Tröpfchen, kann es möglicherweise auch zu Methanoleinschlüssen während der Bildung der PAA-Schicht kommen. Die kleinen schwarzen Punkte im REM-Bild (**Abbildung 12**) könnten als Löcher zu deuten sein, die durch Verdampfung von Restlösemittel aus Methanoleinschlüssen entstehen. Im Hochvakuum des REM brechen die nur gering mit einer PAA-Schicht bedeckten Methanoleinschlüsse auf, das Lösemittel verdunstet und eine kreisrunde Vertiefung entsteht.



*Abbildung 12: REM-Aufnahmen einer PAA-Schicht bei unterschiedlichen Abständen  
a. 20 mm b. 40 mm c. 100 mm d. 200 mm*

Bei einem Abstand von 40 mm hat das Lösungsmittel aufgrund der längeren Flugzeit der geladenen Spezies die doppelte Zeit zum Verdunsten. Die abgeschiedenen

Tropfen enthalten immer noch relativ viel Lösungsmittel. Die Bewegung der PAA-Moleküle findet hier nur innerhalb der aufgespreiteten Tropfen, bis alles Lösungsmittel verdunstet ist, statt. Die das Bild dominierenden Ringstrukturen (jeweils einige Millionen PAA-Moleküle) haben Durchmesser zwischen 1,0-6,6  $\mu\text{m}$  (**Abbildung 12b**). Die Größenverteilung der versprühten Tropfen bei der Abscheidung ist sehr breit, so dass es auch sehr kleine und damit lösungsmittelfreie PAA-Agglomerate geben kann, die die gut sichtbaren weißen Punkte in den Bildern erklären könnten.

Die REM-Bilder für die Kapillaren-Proben-Abstände von 100 mm und 200 mm sind sehr ähnlich. In beiden Fällen (**Abbildung 12c, 12d**) ist ein glatter Polymerfilm neben den erwähnten, als Agglomerate gedeuteten, weißen Pünktchen zu sehen. Diese PAA-Agglomerate bestehen aus bis zu 12.000 Makromolekülen und haben Durchmesser von 84 nm bis 227 nm.

Bei diesen sehr großen Kapillaren-Proben-Abständen ist die Flugzeit offensichtlich ausreichend, um alles Lösungsmittel, soweit möglich, bereits während des Fluges der Tropfen verdunsten zu lassen. Ein geringer Restlösemittelanteil, eingeschlossen in den verknäulten individuellen Polymermolekülen, kann hier vernachlässigt werden.

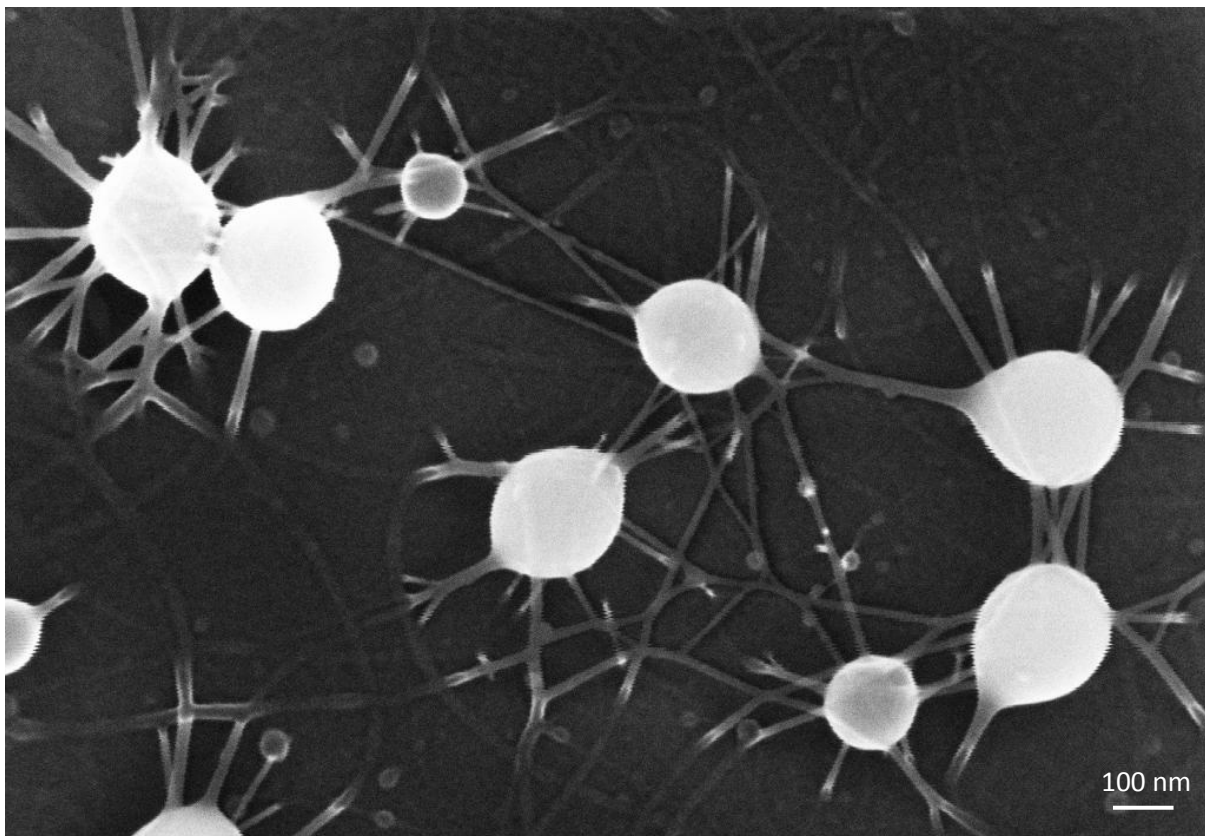
Für den Prozess der Filmbildung bei ESI ist zu bedenken, dass die Zunahme der Tropfengrößenverteilung ein Ergebnis der Coulomb-Kaskaden ist [72-74]. Die Tropfen, welche die größte Anzahl Polymermoleküle enthalten und bei denen die Moleküle am meisten ineinander verhakt sind, wie die Lichtstreuerggebnisse gezeigt hatten, werden als Agglomerate abgeschieden. Die Wechselwirkungen, die die Polymerketten zusammenhalten, sind dabei größer als die Coulombabstoßung. Kleinere Tropfen mit weniger verhakten PAA-Molekülen erreichen das Rayleigh-Limit und zerfallen innerhalb der Zerfallskaskade in immer kleinere und damit sicherlich

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---

lösungsmittelfreie Tochtertropfen. Bei der Abscheidung dieser sehr kleinen Tropfen auf dem Si-Wafer sollte ein homogener Polymerfilm gebildet werden.

**Abbildung 13** zeigt eine Vergrößerung von **Abbildung 12c**. Es wird deutlich, dass die einzelnen PAA-Agglomerate von kleinen Tentakeln umgeben sind. Diese spezielle Struktur sollte quasi der „eingefrorene“ Zustand von zu stark geladenen Tropfen sein, die ihre Aufladung durch Elektrosinnen bzw. die Bildung weiterer Tochtertropfen reduzieren [75, 76]. Die Tropfen verfestigen sich in dem Moment, in welchem durch das Verdunsten der letzten Reste des Lösungsmittels die Beweglichkeit der Makromoleküle zum Erliegen kommt, die Struktur wird sozusagen „eingefroren“.



*Abbildung 13: REM-Aufnahme einer PAA-Schicht ( $M_w = 450000$  g/mol) bei 100 mm Abstand*

Wegen der elektrischen Isolationswirkung der PAA-Moleküle in oberflächennahen Bereichen des Agglomerates kann die positive Ladung oberflächenferner

PAA-Moleküle innerhalb des Agglomerates nicht direkt an der Probe (Kathode) kompensiert werden. Möglicherweise nutzen die geladenen Moleküle daher in den Tropfen jede Ausstülpung, um ihren Abstand voneinander zu vergrößern und brechen aus den Tropfen als Micro-jets aus. Die hohe Polymerkonzentration in den Agglomeraten entspricht nun, vermutlich durch die Verdunstung des Restlösungsmittels, eher den Bedingungen vom Elektrosponnen (hochviskose Lösung), so dass die austretenden Moleküle dicht an dicht vorliegen und als Jet sichtbar sind (wie ein gesponnener Faden). An den Enden der Micro-jets sollte die Ladung vollständig ausgeglichen sein. Moroto et. al. beschrieb dieses Phänomen am Beispiel von Poly(ethylenoxid) bereits 2004 [77]. Je höher die Spannung bei der ESI-Abscheidung, desto mehr Micro-jets mit gewisser Analogie zum Elektrosponnen entstehen.

Die gleiche Struktur wurde auch bei einem Kapillaren-Proben-Abstand von 200 mm gefunden.

Um den Bedeckungsgrad der abgeschiedenen Schichten, wie in Abschnitt 1.5 dargelegt, zu bestimmen, wurden die Wafer mit XPS analysiert. Da die nominale Schichtdicke 10 nm beträgt, sollte bei einer idealen gleichmäßigen Beschichtung der XPS-Bedeckungsgrad theoretisch 100% sein.

Der nach Abschnitt 1.5.2 berechnete Bedeckungsgrad ist in **Tabelle 3** angegeben. Kurze Kapillaren-Proben-Abstände (20 und 40 mm) zeigen bei PAA einen Bedeckungsgrad von nahezu 100%. Bei einem Abstand von 100 mm sinkt der Bedeckungsgrad um etwa die Hälfte auf 46,0%. Die REM-Aufnahmen hatten gezeigt, dass ein Teil der PAA-Moleküle in großen Agglomeraten gebunden und der abgeschiedene Film somit nicht ideal glatt ist (**Abbildung 12c**).

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

Tabelle 3: Bedeckungsgrad von PAA-Schichten, die bei unterschiedlichen Kapillaren-Proben-Abständen abgeschieden wurden

Kapillaren-Proben- Abstand (mm)	Bedeckungsgrad PAA (%)*
Theoretisch	100,0
20	98,9
40	99,2
100	46,0
200	22,5

\* 10 nm nominale Schichtdicke

Abbildung 14 zeigt einen relativ homogenen Polymerfilm zwischen den Agglomeraten einer PAA-Schicht, der bei einem Abstand von 100 mm abgeschieden wurde. Die hervorstehenden Strukturelemente erscheinen im REM heller, der homogene Polymerfilm dunkler und die unbedeckten Gebiete (elektrostatisch geschütztes Gebiet) sind am Dunkelsten.

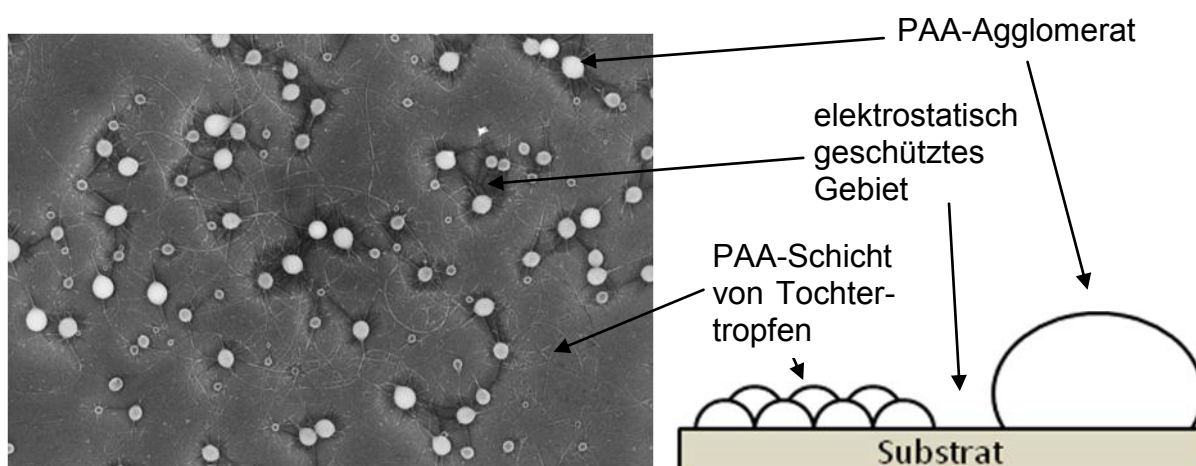


Abbildung 14: REM-Aufnahme einer PAA-Schicht bei 100 mm Abstand mit einer schematischen Erklärung



Die in der Tabelle wiedergegebenen XPS-Ergebnisse stimmen gut mit den Befunden der REM-Aufnahmen überein. Bei kleinen Kapillaren-Proben-Abständen gibt es eine mehr als 6 nm dicke Bedeckung der Wafer mit PAA. Bei großen Kapillaren-Proben-Abständen (ab 100 mm) entstehen Schichten mit vergleichbarer Morphologie. Der Bedeckungsgrad ist bei einem Abstand von 200 mm aber nur noch halb so groß wie bei 100 mm. Polymer geht offensichtlich an die Umgebung verloren. Geladene Moleküle können durch Ladungskompensation bzw. -neutralisation mit Bestandteilen der Atmosphäre verloren gehen, während neutrale Polymere, die nicht durch das elektrische Feld auf die Gegenelektrode fokussiert werden, sich außerhalb des Wafer z. B. an den Wänden der Beschichtungskammer abscheiden können.

#### 3.1.2 Polyallylamin

**Abbildung 15** zeigt REM-Aufnahmen der PAAm-Schichten bei allen vier Abständen. Die dominierende Struktur sind sphärische PAAm-Agglomerate. Diese kugelförmigen Gebilde haben Durchmesser von 20 bis 90 nm, was etwa 40 bis 3500 Polymere entspricht. Die Größe der abgeschiedenen PAAm-Agglomerate verringert sich mit längerer Flugstrecke nicht und ist somit unabhängig vom Kapillaren-Proben-Abstand. Die Oberfläche zwischen den Agglomeraten scheint dem optischen Eindruck zufolge mit keiner homogenen Polymerschicht überzogen zu sein. Die elektrostatisch geschützten Gebiete in direkter Umgebung der PAA-Agglomerate, welche bei der PAA-Beschichtung auf eine homogene Schicht zwischen den Agglomeraten hinweisen, fehlen hier vollständig.

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

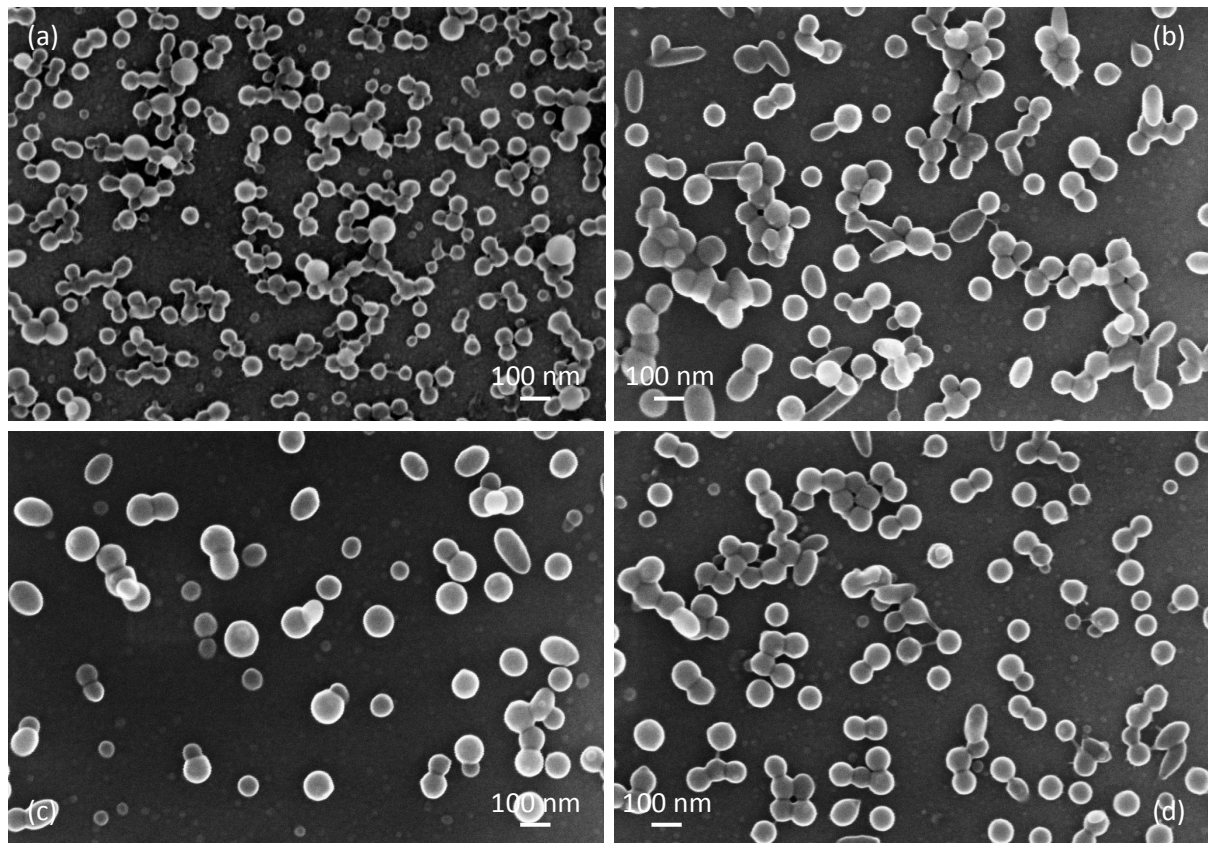


Abbildung 15: REM-Aufnahmen einer PAAm-Schicht bei unterschiedlichen Abständen  
a. 20 mm b. 40 mm c. 100 mm d. 200 mm

Die Ergebnisse der XPS-Messungen der PAAm-Schichten sind in **Tabelle 4** zusammengefasst. Im Gegensatz zu den PAA-Schichten beträgt der Bedeckungsgrad mit PAAm bei allen Abständen deutlich weniger als 100%. Bei einem Kapillaren-Proben-Abstand von 200 mm geht so viel Polymer verloren, dass nur noch 6% Bedeckungsgrad nachgewiesen werden konnten.

Bereits auf den ersten 20 mm Flugstrecke geht viel Polymermaterial verloren. Möglicherweise führen Schwierigkeiten im Verdunstungsprozess der Lösungsmittel zu einem großen Ladungsverlust. Als Lösungsmittel fungieren hier Methanol und Wasser, welche zwar gut ineinander löslich sind, aber sehr verschiedene Dampfdrücke haben (RT:  $\sim 3$  kPa  $\text{H}_2\text{O}$  [78, 79],  $\sim 17$  kPa MeOH [80]). Da die Löslichkeit von PAAm in Methanol schlecht, in Wasser aber sehr gut ist, werden sich

die PAAm-Moleküle überwiegend im Wasser aufhalten. Eine geringe Verdunstung der H<sub>2</sub>O-Moleküle aufgrund des geringen Dampfdrucks ermöglicht jedoch nur einen geringen Übertrag der Ladungen vom Lösungsmittel auf die PAAm-Moleküle (CRM-Modell), wodurch weniger geladene Makromoleküle auf das Substrat fokussiert werden können. Mit größerem Abstand findet, wie schon bei der PAA-Abscheidung beobachtet, ein erhöhter Substanzverlust an die Umgebung statt, weshalb der Bedeckungsgrad mit größerem Kapillaren-Proben-Abstand sinkt.

*Tabelle 4: Bedeckungsgrad von PAAm-Schichten, die bei unterschiedlichen Kapillaren-Proben-Abständen abgeschieden wurden*

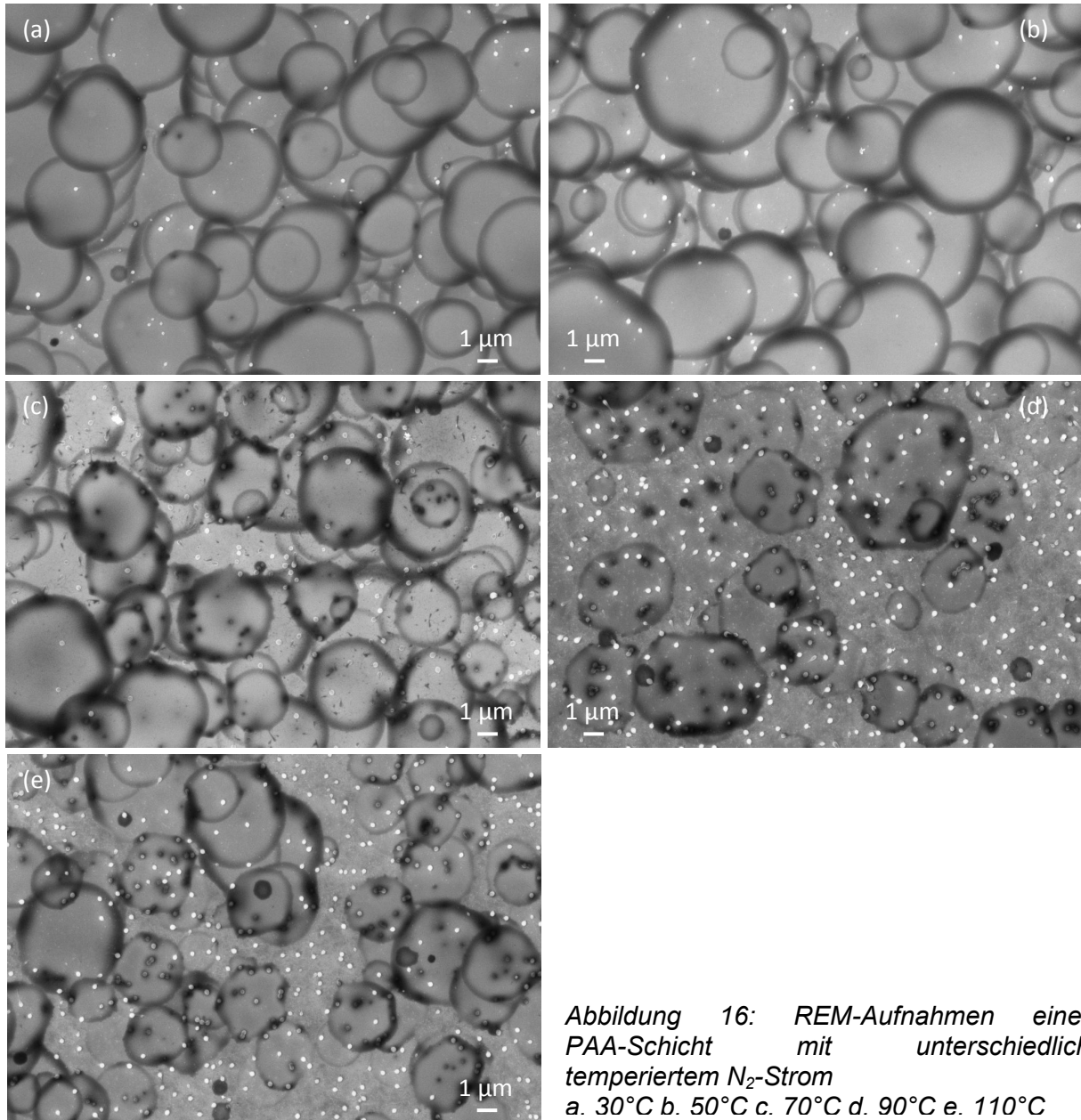
<b>Kapillaren-Proben- Abstand (mm)</b>	<b>Bedeckungsgrad PAAm (%)*</b>
<b>Theoretisch</b>	<b>100,0</b>
<b>20</b>	<b>38.0</b>
<b>40</b>	<b>34.4</b>
<b>100</b>	<b>25.6</b>
<b>200</b>	<b>6.0</b>

\* 10 nm nominale Schichtdicke

### **3.2 Einfluss einer erhöhten Temperatur am Sprühkonus**

Der aus der Kapillare austretende Sprühkonus wurde mit einem heißen N<sub>2</sub>-Strom bei fünf verschiedenen Temperaturen (30, 50, 70, 90 und 110°C) erwärmt. Abgeschieden wurde PAA in Methanol, wobei die Abscheidebedingungen denen in Abschnitt 3.1 entsprachen. Der Probenabstand betrug 40 mm, die Beschichtungszeit war jeweils 14 min 51 s und der N<sub>2</sub>-Fluss wurde auf 5 L/min eingestellt.

### 3. Abscheidung der Polymerschichten



Die entsprechenden REM-Aufnahmen sind in **Abbildung 16** dargestellt. Sie zeigen, dass Temperaturen des  $N_2$ -Stromes bis 50°C keinen Einfluss auf die Morphologie des abgeschiedenen Films haben. Dominiert wird die Struktur des Films durch kreisförmige Tropfen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 3,8  $\mu\text{m}$ , welcher bei höheren Temperaturen bis auf etwa 2,7  $\mu\text{m}$  sinkt (**Tabelle 5**). Damit entsprechen die Strukturen bis zu einer  $N_2$ -Flusstemperatur von 50°C der bereits in

Anschnitt 3.1 gefundenen Struktur bei 40 mm Kapillaren-Proben-Abstand (**Abbildung 12b**). Bei geringen Temperaturerhöhungen der Umgebungstemperatur am Ausgang der Kapillare ist die Morphologie der Schichten unabhängig von der Temperatur.

Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt die Verdunstung von Methanol, wodurch mehr Lösemittel aus den driftenden Tropfen austreten kann, bevor diese auf die Waferoberfläche gelangen. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der abgeschiedenen Tropfen, die aufgrund ihres Lösemittelüberschusses auf dem Wafer aufspreiten und erst nachträglich trocknen, zugunsten einer Abscheidung von lösemittelfreien PAA-Agglomeraten ab. Dieser Trend konnte in Abschnitt 3.1 bereits verfolgt werden. Mit größerem Kapillaren-Proben-Abstand verschwanden in der sichtbaren Struktur der Schichten die kreisförmigen Tropfen und es wurden ausnahmslos PAA-Agglomerate abgeschieden. Dieser Prozess findet mit steigender Temperatur weniger vollständig, jedoch sichtbar statt. Der geringe Kapillaren-Proben-Abstand ist für eine vollständige Verdunstung des Lösemittels, obwohl die Siedetemperatur von Methanol überschritten wird, aus den driftenden Tropfen bis zum Substrat zu klein. Neben lösemittelfreien PAA-Agglomeraten werden auch Tropfen abgeschieden, die noch einen sehr geringen Anteil an Lösemittel enthalten, welches jedoch sehr schnell nachträglich verdunstet und in einer unregelmäßigen Tropfenform endet.

In Abschnitt 3.1 wurde bei einem Kapillaren-Proben-Abstand von 40 mm ein Bedeckungsgrad von nahezu 100% ermittelt. Dies kann hier in guter Übereinstimmung bestätigt werden. Bei geringen Temperaturerhöhungen bis 50°C gehen der Bedeckungsgrad und die Morphologie mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.1 konform. Bei weiterer Erhöhung der N<sub>2</sub>-Flusstemperatur kommt es zu einem

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---

Verlust von Polymermaterial, was durch den berechneten Bedeckungsgrad bestätigt wird, welcher von 100% auf 39,4% fällt (**Tabelle 5**).

*Tabelle 5: Tropfengrößendurchmesser und Bedeckungsgrad von PAA-Schichten abgeschieden mit unterschiedlich temperiertem N<sub>2</sub>-Strom*

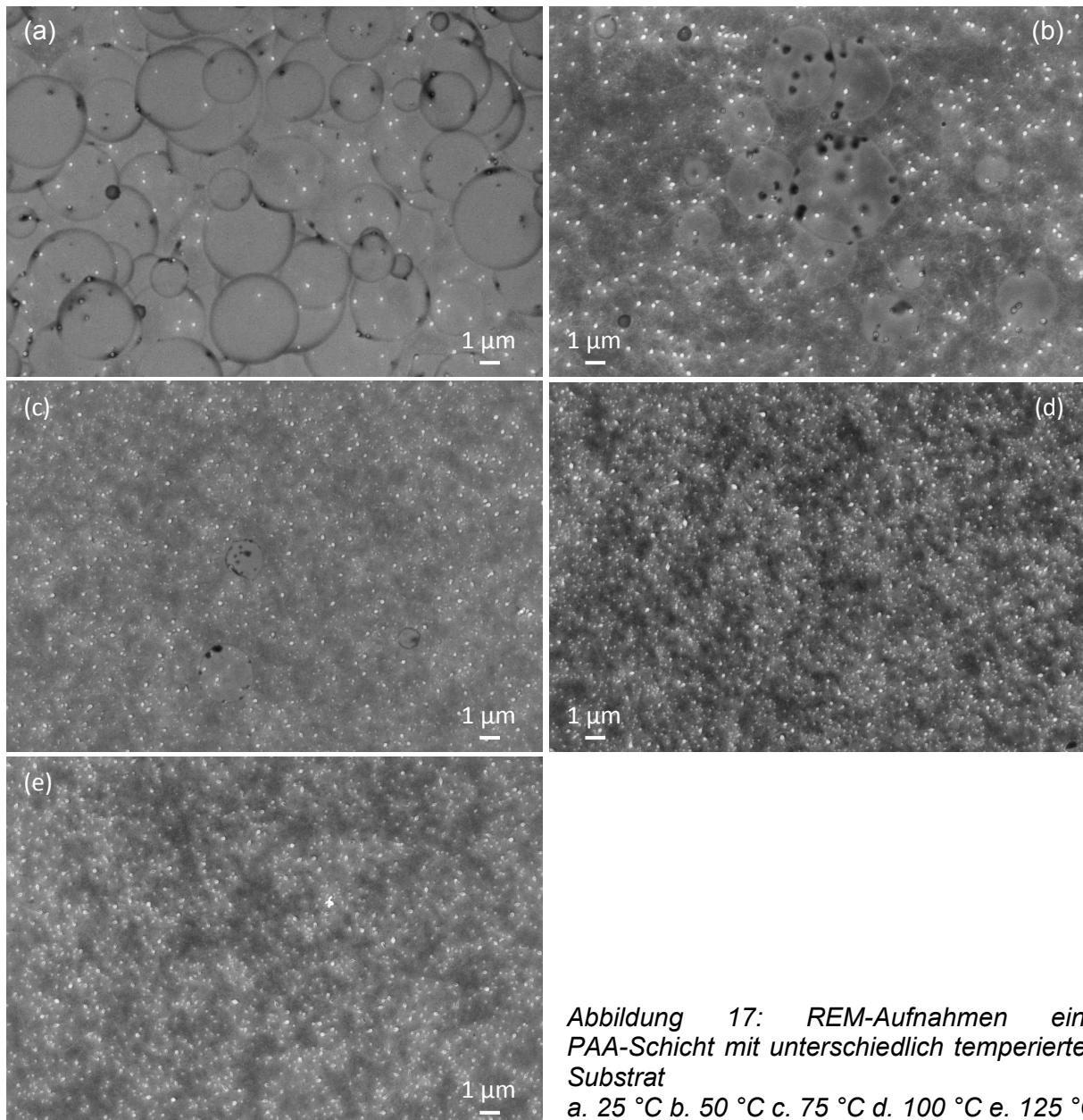
Temperatur (°C)	Tropfendurchmesser (µm)	Bedeckungsgrad (%)
<b>Durchschnitt</b>		
<b>Referenz Raumtemperatur</b>	<b>4,3</b>	<b>99,2</b>
<b>30</b>	<b>3,8</b>	<b>100</b>
<b>50</b>	<b>3,5</b>	<b>91,4</b>
<b>70</b>	<b>3,8</b>	<b>78,8</b>
<b>90</b>	<b>3,7</b>	<b>46,8</b>
<b>110</b>	<b>2,7</b>	<b>39,4</b>

### 3.3 Einfluss einer erhöhten Temperatur an der Probe

Die versprühten geladenen Spezies, bestehend aus PAA und Methanol, wurden auf beheizten Si-Wafern bei unterschiedlichen Temperaturen (25, 50, 75, 100 und 125°C) unter den gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 3.1 und 3.2 abgeschieden.

Beim Betrachten der REM-Aufnahmen (**Abbildung 17**) fällt auf, dass sich bei höheren Temperaturen die Morphologie von ringförmig abgeschiedenen Tropfen hin zu einem homogenen Film mit PAA-Agglomeraten verändert.

Die Abscheidung von PAA auf einem 25°C warmen Wafer und damit bei Raumtemperatur, bestätigt erneut die bereits in Abschnitt 3.1 gefundene, durch kreisförmige Strukturen dominierte Morphologie bei einem Kapillaren-Proben-Abstand von 40 mm.



Bei Wafertemperaturen über 25°C geht der Trend sehr schnell zu sichtbaren Strukturen, die aus einer durchgehenden Polymerschicht und lösemittelfreien PAA-Agglomeraten bestehen. Dabei sind bereits bei einer Temperatur von 75°C (über der Siedetemperatur von Methanol 64,7°C [81]) nur noch ganz vereinzelt kreisförmige Strukturen erkennbar. Ab einer Temperatur von 100°C erfolgt auch bei einer Temperaturerhöhung keine Veränderung der Morphologie mehr. Im Fall der Schichten

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---

mit Substratheizung ist der Bedeckungsgrad der Schicht halbiert gegenüber der nicht geheizten Probe in Abschnitt 3.1 (**Tabelle 6**). Das Heizen des Substrates führt zu einem abnehmenden Temperaturgradienten in Richtung der Kapillare. Vermutlich verflüchtigt sich das Lösungsmittel auf dem Weg zum geheizten Substrat, trotz der nur geringfügig erhöhten Temperatur (20°C zu 25°C), schneller, als im ursprünglichen Experiment. Dadurch entsteht ein ähnlicher Zustand wie bei größeren Kapillaren-Proben-Abständen, bei denen Ladungen an die Umgebung verloren gehen. Dieser Prozess wird bei höheren Temperaturen verstärkt, wodurch der Bedeckungsgrad mit höherer Substrattemperatur immer weiter sinkt. Ab einer Temperatur von 75 °C bleibt der Bedeckungsgrad konstant. Da auch die direkte Umgebung des Si-Wafers automatisch mit erwärmt wird, spielt eine Abscheidung von Lösungsmittel keine Rolle mehr. Das Methanol ist zum Zeitpunkt der Abscheidung komplett verdunstet, so dass PAA-Agglomerate auf dem Substrat auftreffen. Die sich stetig verkleinernden Tropfendurchmesser bei höheren Temperaturen in **Tabelle 6** bestätigen die Verdunstung des Lösungsmittels aus den driftenden Tropfen.

*Tabelle 6: Tropfengrößendurchmesser und Bedeckungsgrad von PAA-Schichten abgeschieden auf unterschiedlich temperiertem Substrat*

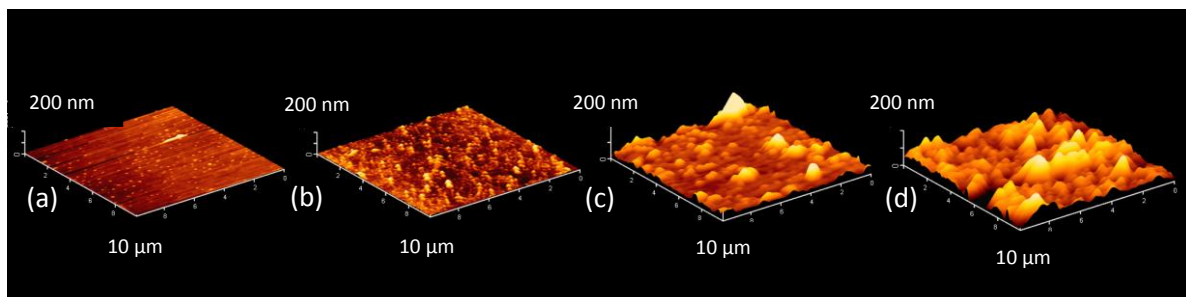
Temperatur (°C)	Tropfendurchmesser (µm)	Bedeckungsgrad (%)
<b>Durchschnitt</b>		
<b>Referenz Raumtemperatur</b>	<b>4,3</b>	<b>99,2</b>
<b>25</b>	<b>3,4</b>	<b>51,9</b>
<b>50</b>	<b>3,2</b>	<b>37,6</b>
<b>75</b>	<b>2,0</b>	<b>30,5</b>
<b>100</b>	<b>Keine Lösungsmitteltropfen</b>	<b>33,0</b>
<b>125</b>	<b>mehr vorhanden</b>	<b>32,8</b>



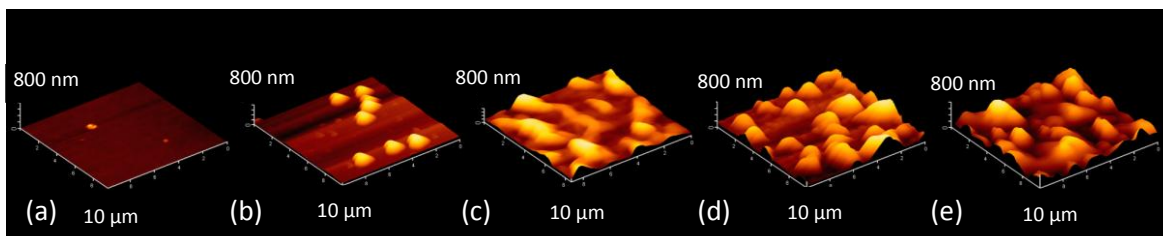
### 3.4 Einfluss der Beschichtungszeit

Experimente zur Entwicklung der Morphologie der Schichten bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten wurden mit PAA und PAAM in Methanol sowohl auf Si-Wafern als auch auf Kohlenstofffaserbündeln (CF-Bündel) als Substrat durchgeführt. Die Beschichtungszeit bestimmt, bei sonst gleichbleibenden Parametern, die Schichtdicke. Es wurden Schichtdicken zwischen 1 und 200 nm abgeschieden. Die Flussrate betrug  $5 \mu\text{L}/\text{min}$ , der Abstand war 60 mm und die Spannung  $U_k$  lag bei + 4,5 kV (Kapillare) an Masse (Probe).

Sowohl bei PAA als auch bei PAAM wird deutlich, dass eine längere Beschichtungszeit unter Zunahme der Schichtdicke zu einer größeren Rauheit der beschichteten Oberfläche führt (**Abbildung 18** und **Abbildung 19**).



*Abbildung 18: Schichtdickenwachstum von PAA in Abhängigkeit der Beschichtungszeit  
a. 2 nm, b. 10 nm, c. 20 nm und d. 50 nm*



*Abbildung 19: Schichtdickenwachstum von PAAM in Abhängigkeit der Beschichtungszeit  
a. 1 nm, b. 10 nm, c. 25 nm, d. 100 nm und e. 200 nm*

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---

Besonders bei PAAm ist anzunehmen, dass das Schichtdickenwachstum einem Volmer-Weber-Wachstum ähnelt, bei welchem die Adhäsionskräfte der abgeschiedenen PAAm-Agglomerate höher sind als die Adhäsionskräfte zur Si-Waferoberfläche. Bei kurzen Beschichtungszeiten entsteht bevorzugt eine Inselbildung, die erst bei längeren Beschichtungszeiten in eine durchgehende Schicht mündet. Bei PAA ist Ähnliches zu entdecken, jedoch ist das Wachstum hier vermutlich eher zum Stranski-Krastanow-Wachstum [82] verschoben. Die PAA bildet, während PAA-Agglomerate abgeschieden werden, auch schnell mit Tochtertropfen eine dünne Polymerschicht (siehe 3.1). Bei längeren Beschichtungszeiten erfolgt aber auch bei PAA ein stetes Anwachsen der Agglomerate.

Das beschriebene Phänomen, dass neu ankommende geladene Spezies sich bevorzugt dort abscheiden, wo bereits Polymermaterial vorhanden ist, wurde bereits von Chen et al. beschrieben [83].

Die Rauheit der Schicht, gebildet aus den großen PAAm-Agglomeraten, überwiegt deutlich die Rauheit bei PAA.

Größere Schichtdicken wurden auf Kohlenstofffaserbündeln abgeschieden, da der Bedeckungsgrad bei CF-Bündeln keine 100% erreicht und damit die isolierende Wirkung der abgeschiedenen Polymermoleküle bei großen Schichtdicken bestätigt wird. Die Schicht ist dann so dick und ihre isolierende Wirkung so groß, dass die Ladungen von neu ankommenden geladenen Spezies nicht mehr über das Substrat (Kathode) abfließen können. Damit lädt sich die Oberfläche positiv auf. Weitere, neu ankommende und positiv geladene Spezies, werden abgestoßen. Es kommt, trotz einer längeren Beschichtungszeit, zu keinem weiteren Schichtdickenwachstum. Dies ist am Beispiel der beschichteten CF-Bündel in **Abbildung 20** dargestellt. Der

maximale Bedeckungsgrad liegt bei PAA-Abscheidungen auf CF-Bündeln bei 63 %, während er bei PAAm-Abscheidungen auf CF-Bündeln um 41% stagniert.

Aufgrund der in 3.1 genannten Abscheideprozesse für PAA (dünne Schicht und Agglomeratabscheidung) und PAAm (nur Agglomeratabscheidung) ist der Bedeckungsgrad bei PAAm deutlich geringer als bei PAA.

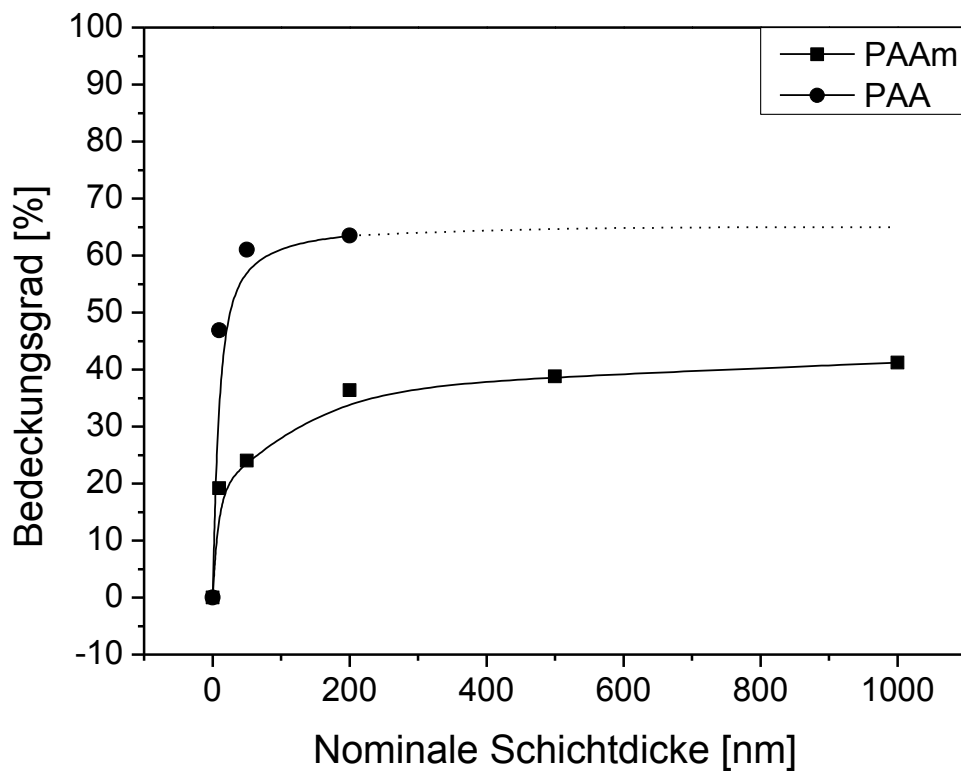


Abbildung 20: Bedeckungsgrad der PAA- und PAAm-Beschichtungen auf Kohlenstofffaserbündeln bei unterschiedlichen nominalen Schichtdicken

### 3.5 Einfluss der Beschichtungskonzentration

Um den Einfluss der Beschichtungskonzentration auf den Bedeckungsgrad zu ermitteln, wurde PAA in zwei verschiedenen Konzentrationen (0,1 und 0,01 Gew.-%) auf CF-Bündeln bei einem Abstand von 60 mm abgeschieden. Um bei beiden Konzentrationen die gleiche Sollschildtdicke abzuscheiden, wurde die Beschichtungszeit, entsprechend der unterschiedlichen Konzentration von Polymer in Methanol, bei 0,1 Gew.-% deutlich gegenüber der Beschichtungszeit von 0,01 Gew.-% verringert.

Der jeweilige Bedeckungsgrad mit PAA bei verschiedenen Abständen, in Abhängigkeit der Konzentration und der Schichtdicke, ist in **Abbildung 21** dargestellt. Bei gleicher Sollschildtdicke ist der Bedeckungsgrad unabhängig von der verwendeten Konzentration der Polymerlösung [84].

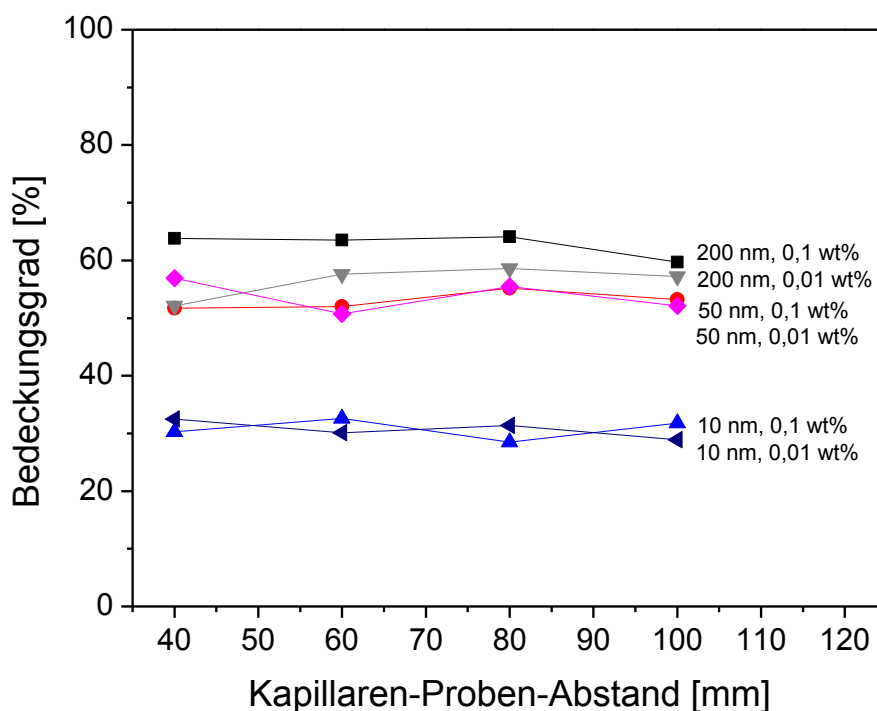


Abbildung 21: Bedeckungsgrad der PAA-Beschichtung auf Kohlenstofffaserbündeln in Abhängigkeit unterschiedlicher nominalen Schichtdicken und Konzentrationen

### 3.6 Einfluss der Beschichtungsrichtung

PAA-Beschichtungen in Methanol wurden standardmäßig, mit dem Substrat in Normalenrichtung zur Kapillare angeordnet, durchgeführt (**Abbildung 22a**). Dabei zeigt sich, dass es in der Mitte der abgeschiedenen Schicht direkt unter der Kapillare einen kleinen Bereich gibt, wo große, stark verhakete und somit auch durch Coulombabstoßung nur gering teilbare Agglomerate abgeschieden werden. Gleichzeitig gibt es den gegenteiligen Effekt, dass ein Teil der ersten, zunächst monodispers versprühten Tropfen sehr schnell in Kaskaden in sehr kleine und leichte, aber im Verhältnis dazu hoch geladene Mikrotropfen (Satellitentropfen/Tochertropfen) zerfällt. Solche Untersuchungen der Tropfengrößenverteilung im Sprühkonus gibt es schon lange, wobei Oliver Wilhelm in seiner Dissertation, neben der Entstehung von Primärtropfen beim Versprühen der Lösung, auch die Entstehung von Satellitentropfen [36, 85, 86] beschreibt. Satellitentropfen entstehen überwiegend am Rand des Sprühkonus, da dort die Verdunstungsrate des Lösemittels größer ist und somit der kaskadenartige Zerfall der Tropfen begünstigt wird.

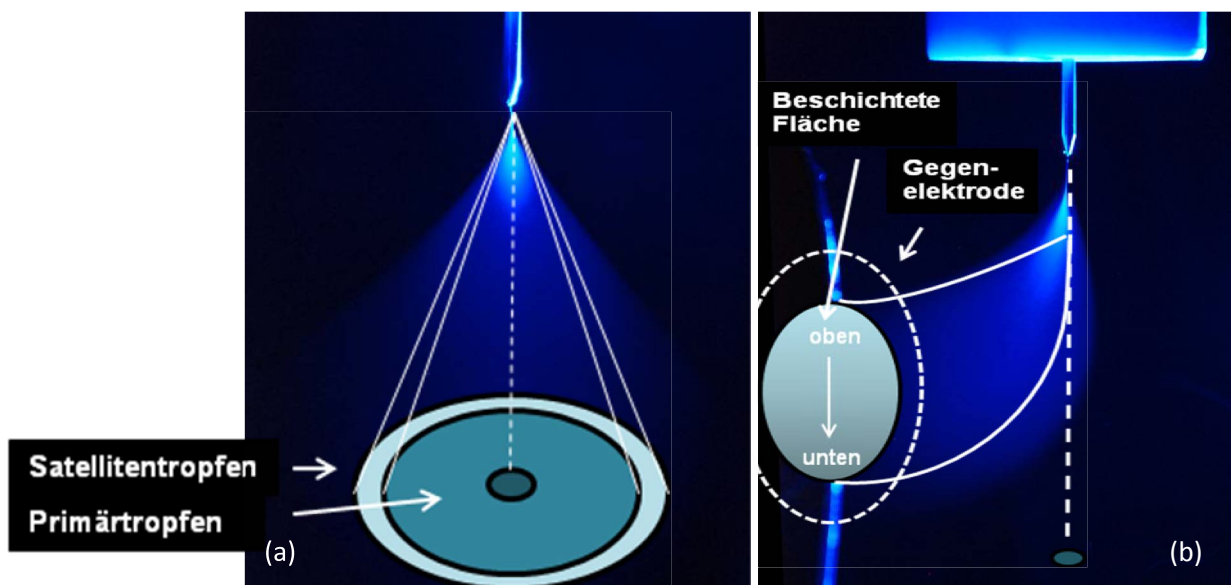


Abbildung 22: Schemata der Tropfengrößenverteilung nach der Abscheidung  
a. senkrecht und b. parallel

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---

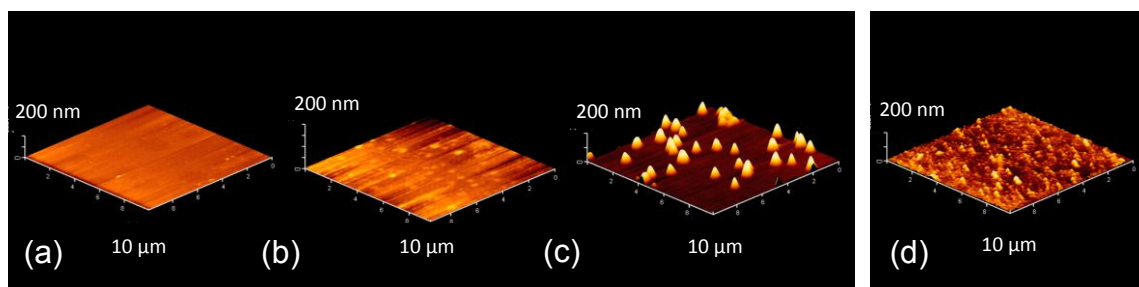
Zum Vergleich mit der senkrechten Standardabscheidung, wurden Experimente mit PAA in Methanol (0,01 Gew.-%) durchgeführt, bei denen die Gegenelektrode parallel versetzt zur Kapillare positioniert wurde (**Abbildung 22b**). Die versprühten geladenen Spezies wurden auf die Gegenelektrode abgelenkt. Der abgeschiedene Film sollte eine glattere Schicht aufweisen, da große, wenig geladene Spezies, nicht weit genug abgelenkt werden, um auf der Gegenelektrode aufzutreffen. Um die Tropfengrößenverteilung der abgeschiedenen Schicht zu charakterisieren, wurden AFM-Aufnahmen über die gesamte Höhe aufgenommen. Aus den vermessenen PAA-Agglomeraten konnte, unter Annahme einer Kugelkappe, berechnet werden, wie viele Moleküle pro Tropfen abgeschieden wurden (**Tabelle 7**).

*Tabelle 7: Anzahl der Polymermoleküle pro Tropfen bei einer Beschichtung von PAA in MeOH (parallel)*

Messposition	Anzahl der Polymermoleküle in PAA-Agglomerat (parallele Anordnung)
1 (oben)	120
2	500
3	1830
4	1870
5 (unten)	4050

Bei der senkrechten Beschichtung gibt es einen großen Bereich, in welchem die Tropfengrößenverteilung mit durchschnittlich etwa 800-1000 Molekülen pro Kugelkappe nur in geringem Maße vom Ort der Abscheidung (innerhalb der beschichteten Fläche) abhängig ist. Im Gegensatz dazu steigt die Anzahl der Polymermoleküle pro Tropfen bei der parallelen Anordnung von oben nach unten an. Kleine, leichte, hoch geladene Spezies werden stark abgelenkt und erscheinen im

oberen Bereich der Gegenelektrode, während weniger stark geladene oder schwerere Spezies weiter unten auf die Gegenelektrode treffen. Der abgeschiedene Film hat zwar eine geringere Rauheit als bei der Standardbeschichtung, ist aber aufgrund der Tropfengrößenverteilung inhomogener beschichtet. AFM-Aufnahmen der Morphologie der abgeschiedenen Schichten sind in Auszügen in **Abbildung 23** dargestellt.



*Abbildung 23: AFM-Aufnahmen einer Beschichtung in paralleler Anordnung (a) Messposition 1, (b) Messposition 3 und (c) Messposition 5 im Vergleich zu einer Standardbeschichtung (d)*

Die XPS-Daten (hier nicht präsentiert) zeigen, dass der Bedeckungsgrad bei einer parallelen Anordnung deutlich niedriger ist als bei einer senkrechten Beschichtung, da hier nicht das gesamte versprühte Polymermaterial auf dem Substrat abgeschieden wird. Dies führt jedoch auch zu einer höheren Beschichtungszeit bei der parallelen Anordnung, weshalb diese Idee nicht weiterverfolgt wurde.

### 3.7 Einfluss der Beschichtungspolarität

PAA wurde unter Änderung der Beschichtungspolarität mit dem ESI versprüht. Dabei wurde in verschiedenen Experimenten die Kapillare als Anode, Kathode oder mit alternierender Polarität betrieben.

Zunächst soll kurz dargelegt werden, welche Moleküle sich bei welcher Beschichtungspolarität bevorzugt abscheiden. Dafür sei daran erinnert, dass obwohl

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

für alle Experimente wasserfreies Methanol (0,003% H<sub>2</sub>O) verwendet wurde, ein entsprechend geringer H<sub>2</sub>O-Anteil in der Probenlösung nicht ausgeschlossen werden kann. PAA in Kombination mit H<sub>2</sub>O führt zur Bildung von Carboxylat-Anionen. Diese sind mesomeriestabilisiert und liegen begünstigt vor, was in einer Additions-Eliminierungsreaktion zu Anhydriden führen kann (**Abbildung 24**). Allerdings erfordert eine Anhydridbildung in der Regel die Gegenwart starker wasserentziehender Reagenzien und erhöhter Temperaturen, was hier nicht der Fall ist. Gleichzeitig können die Anhydride in Gegenwart von Wasser wieder hydrolysieren. In welchem Umfang die Anhydridbildung zur Molekülverknüpfung und Agglomeration der PAA beim ESI-Prozeß beiträgt, ist nicht bekannt (für nähere Informationen siehe Abschnitt 4.3).

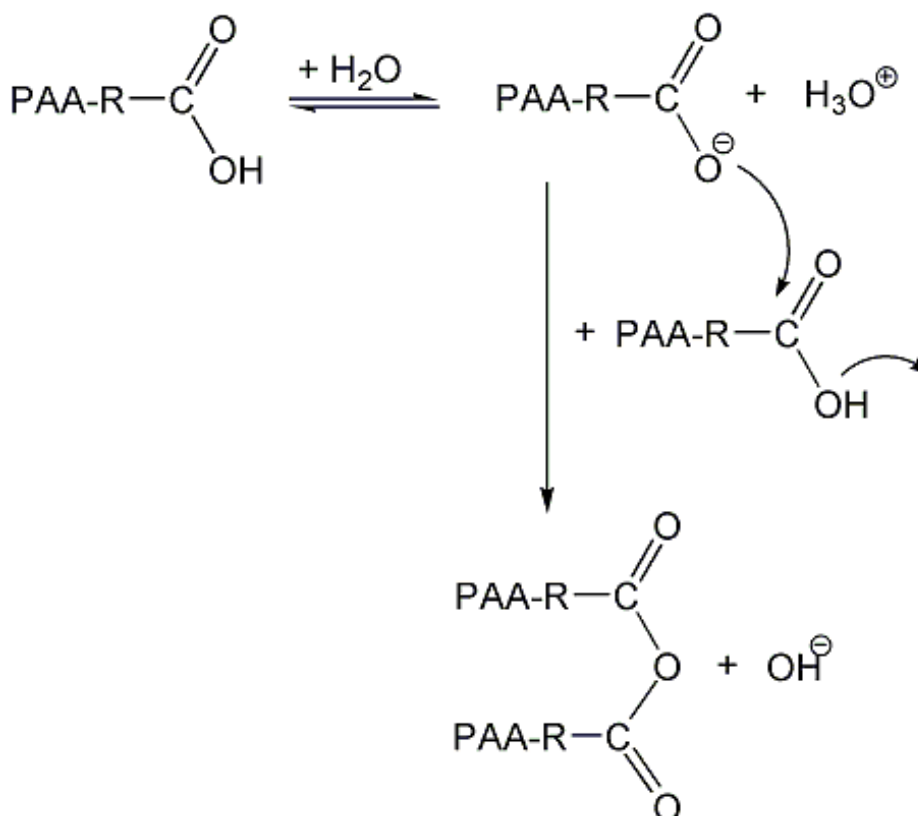
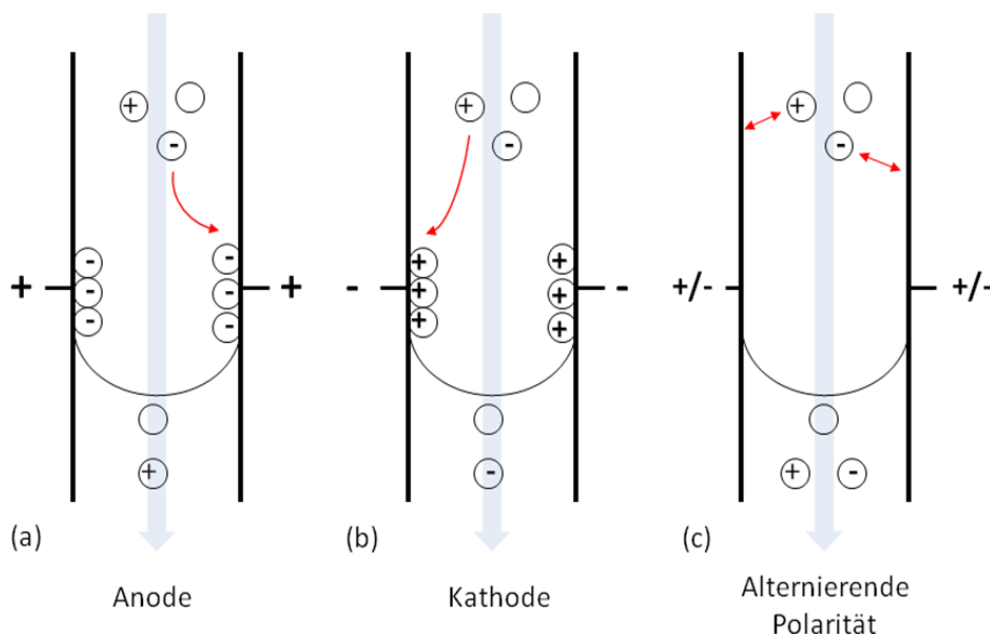


Abbildung 24: Anhydridbildung von PAA in Methanol



**Abbildung 25** zeigt ein Schema zum elektrophoretischen Verhalten in der Kapillare bei den unterschiedlichen Beschichtungspolaritäten. Der  $pK_s$ -Wert von Polyacrylsäure liegt bei 6,8 und damit deutlich unter dem von Methanol ( $pK_s=15,54$ ), was den sauren Charakter von PAA erklärt. In der Polymerlösung liegen also neben Neutralteilchen auch Carboxylat-Anionen und Oxonium-Kationen vor. Je nach Beschichtungspolarität werden alle Teilchen auf dem Substrat abgeschieden oder eine bestimmte Ionensorte wird vor dem Versprühen bereits in der Kapillare entladen.



*Abbildung 25: Schema zum elektrophoretischen Verhalten in der Kapillare beim Betreiben der Kapillare als a. Anode, b. Kathode oder c. mit alternierender Polarität*

Der Bedeckungsgrad (**Tabelle 8**) ist bei der Beschichtung, bei der die Kapillare als Anode geschaltet wurde, am Größten.

Bei der Beschichtung mit der Kapillare als Kathode werden überwiegend Neutralteilchen sowie Carboxylat-Anionen auf dem Substrat abgeschieden. Der Bedeckungsgrad ist hier geringer, da Neutralteilchen nicht explizit auf das Substrat fokussiert werden können.

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

Tabelle 8: Bedeckungsgrad einer PAA-Beschichtung in Abhängigkeit mit der Beschichtungspolarität

Kapillare	Bedeckungsgrad (%)
	PAA
Anode	24,2
Kathode	18,8
Alternierende Polarität	12,5

Die Beschichtung mit alternierender Polarität erzielt noch geringere Bedeckungsgrade. Bei einer Frequenz von 1 Hz werden, neben Neutralteilchen, in ständig wechselnder Folge Anionen und Kationen versprüht. Durch das permanente Umschalten der Spannung kommt es am Ausgang der Kapillare zu kurzzeitigen Flüssigkeitsansammlungen, welche zu einem instabilen Sprühkegel führen. Dieser Konus geht schnell in einen stabilen Sprühkonus über, wird aber beim nächsten Umschalten der Spannung erneut gestört. Die Fokussierung der geladenen Spezies erweist sich als äußerst schwierig, was zu dem geringen Bedeckungsgrad führt.

Die Topographien der auf den Si-Wafern abgeschiedenen Schichten (100 mm Abstand, Flußrate 5  $\mu\text{L}/\text{min}$ ) sind in **Abbildung 26** dargestellt.

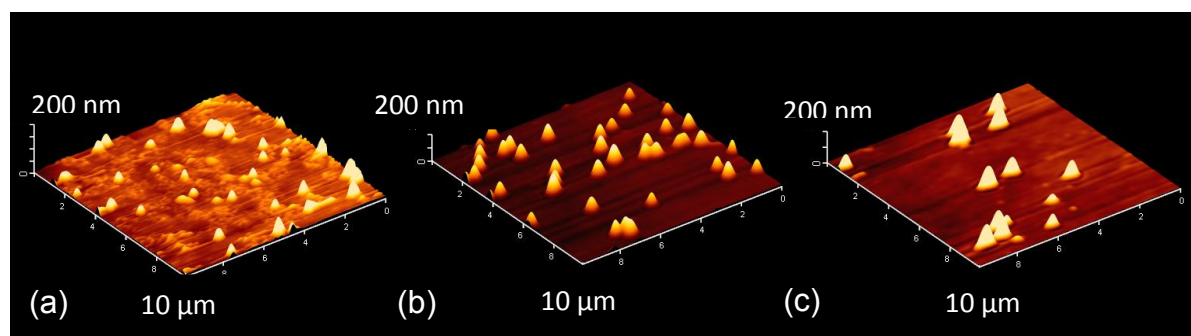


Abbildung 26: AFM-Aufnahmen einer PAA-Beschichtung in Abhängigkeit der Polarität (Kapillare) a. Anode, b. Kathode und c. alternierende Polarität

Sowohl aus den Bedeckungsgraden als auch bei den AFM-Aufnahmen wird deutlich, dass eine Beschichtung mit der Kapillare als Anode zu bevorzugen ist. Die Schicht weist eine geringere Rauheit auf und der Bedeckungsgrad ist etwas höher. Beschichtungen mit alternierender Polarität führen zu großer Rauheit und geringen Bedeckungsgraden.

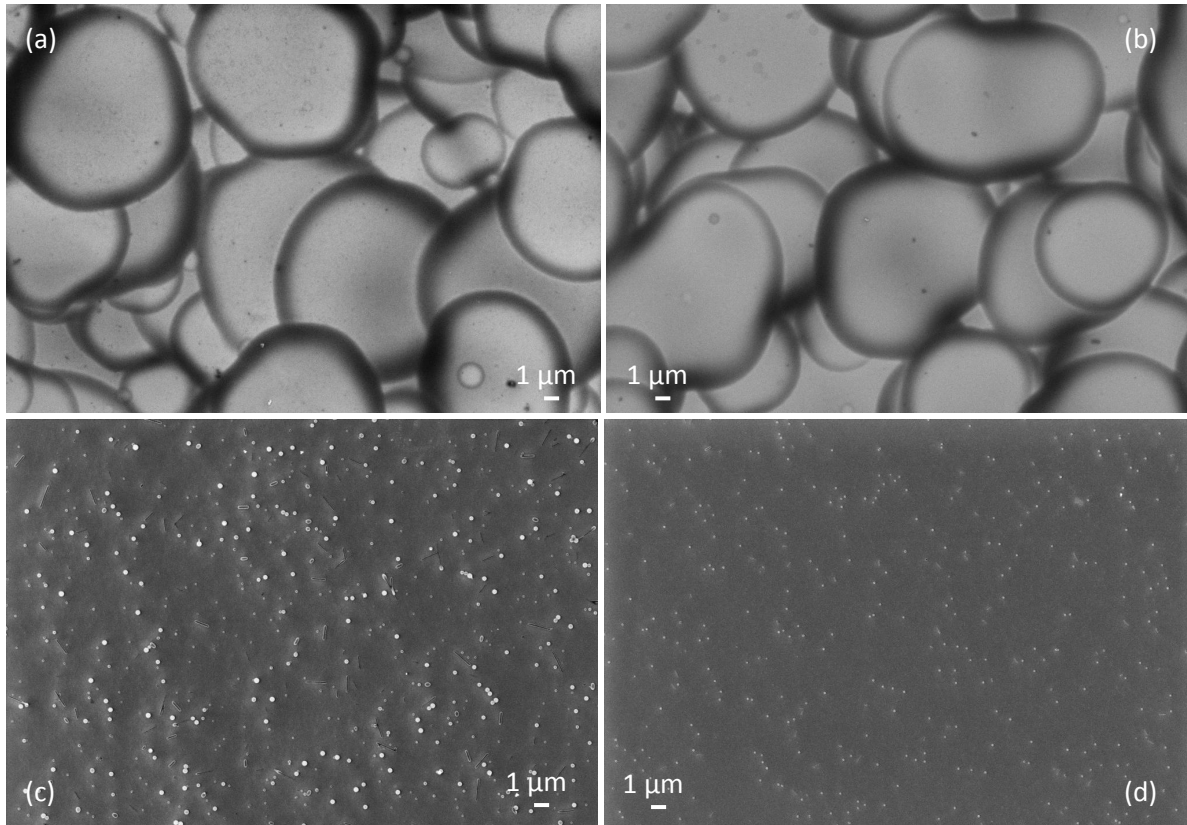
### 3.8 Einfluss der Molmasse

Während bisher mit PAA mit einer Molmasse von etwa 450.000 g/mol gearbeitet wurde, wurde zum Vergleich PAA mit einer Molmasse von 1.800 g/mol eingesetzt. Diese wurde wie bei dem Experiment in Abschnitt 3.1 (gleiche Bedingungen) auf Si-Wafern abgeschieden. Die unterschiedlichen Kapillaren-Proben-Abstände waren 20, 40, 100 und 200 mm.

Die REM-Aufnahmen in **Abbildung 27** zeigen, dass im Gegensatz zur Abscheidung von PAA mit einer Molmasse von 450.000 g/mol hier schon bei einer Flugstrecke von 20 mm eine tropfenförmige Abscheidung von PAA erfolgt. Die PAA mit dem niedrigen Molekulargewicht besitzt eine wesentlich kürzere Polymerkette (~ 25 Wiederholeinheiten) und kann somit weit weniger verknäulen als die hochmolekulare PAA (~ 6250 Wiederholeinheiten). Die Oberfläche der niedermolekularen PAA ist im Verhältnis zum Volumen gegenüber der hochmolekularen PAA wesentlich erhöht, wodurch bei gleicher Flugstrecke bei PAA mit dem kleineren Molekulargewicht mehr Lösungsmittel verdunsten kann.

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---



*Abbildung 27: REM-Aufnahmen einer PAA-Schicht ( $M_w = 1800$  g/mol) bei unterschiedlichen Abständen a. 20 mm b. 40 mm c. 100 mm und d. 200 mm*

Der Kapillaren-Proben-Abstand muss jedoch auch bei der Abscheidung von PAA mit einer kleinen Molmasse größer als 40 mm sein, damit das Lösungsmittel vollständig verdunsten kann. Oberflächlich gesehen wirken die REM-Aufnahmen für die Abstände 100 mm und 200 mm genauso wie bei der Abscheidung von PAA mit hoher Molmasse. Bei einer höheren Auflösung zeigt sich auf den REM-Bildern aber noch eine weitere Struktur. Neben runden PAA-Agglomeraten ohne Anzeichen von Microjets sind stäbchenförmige Strukturen sichtbar (**Abbildung 28**), die eine Größe von bis zu 720 nm x 110 nm erreichen können.

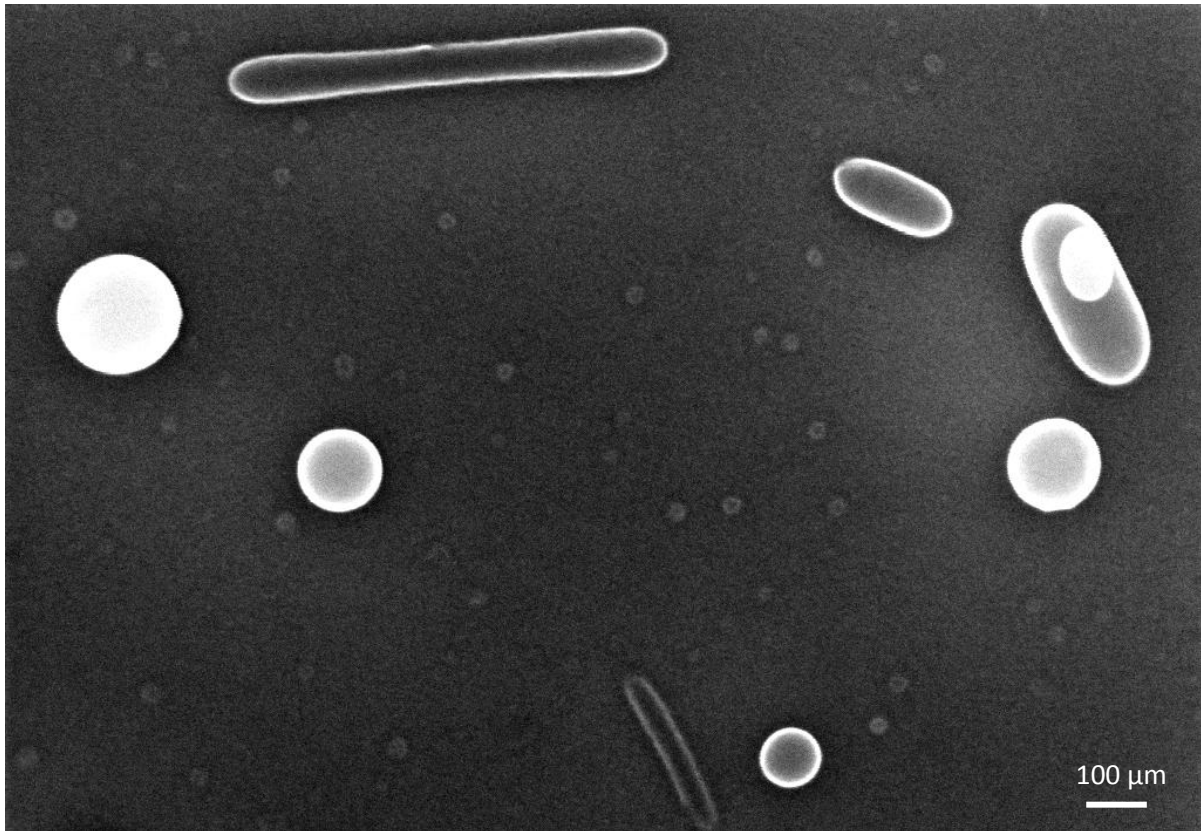


Abbildung 28: REM-Aufnahme einer PAA-Schicht ( $M_w = 1800 \text{ g/mol}$ ) bei 100 mm Abstand

Da es uns nicht gelungen ist eine sinnvolle Erklärung für die Entstehung der stäbchenförmigen Strukturen zu entwickeln, werden im Folgenden verschiedene Möglichkeiten aufgeführt, die grundsätzlich zu einer Entstehung von Stäbchen bei ESI führen könnten.

Eine mögliche Voraussetzung, um stäbchenförmige Strukturen zu erhalten, ist eine Überschussladung an der Polymerkette. Gleichartige Ladungen stoßen sich ab, um den größtmöglichen Abstand voneinander einzunehmen und erzwingen eine gestreckte Kettenkonformation für die Einzelketten, welche sich im Tropfenverbund anisotrop anordnen müssten. Die Polymerketten, welche keine Überschussladung besitzen, werden als Kugeln abgeschieden. Ihre geringe Ladungsdichte kann gut an

der Substratoberfläche kompensiert werden, so dass es zu keiner Bildung von Microjets kommt.

Nach dem Versprühen der PAA-Lösung aus der Kapillare verdunstet das Lösungsmittel bei den entstandenen Tropfen möglicherweise unterschiedlich schnell. Das Modell des geladenen Rückstandes erklärt, dass beim vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels Ladung auf die Polymermoleküle übertragen wird, was eine mögliche Überschussladung und somit eine gestreckte Struktur des Polymerverbundes erklären könnte. Grundsätzlich sind Mehrfachladungen an Anolytionen nach dem Versprühen mit ESI bekannt [87]. Gleichzeitig muss es auch Tropfen geben, aus denen das Lösungsmittel sehr viel langsamer verdunstet, so dass keine Überschussladung an den Polymermolekülen entsteht und eine kugelförmige Abscheidung stattfindet. Diese PAA-Agglomerate sind als kleine helle Kugeln in der REM-Aufnahme sichtbar.

Schon in Abschnitt 1.1 wurde beschrieben, dass neben Primärtropfen auch Satellitentropfen versprüht werden, was dazu führt, dass unterschiedlich große Tropfen mit unterschiedlichen Methanol-Volumina vorliegen. Hinzu kommt, dass es im Konusquerschnitt einen Temperaturgradienten gibt. Aufgrund der entstehenden Verdunstungskälte ist die Temperatur in der Mitte des Spraykonus geringfügig höher als im Randbereich. Möglicherweise bietet dies, in Kombination mit unterschiedlichen Lösungsmittelvolumina der versprühten Tropfen, eine Erklärung für das unterschiedliche Verdunstungsverhalten der Tropfen während ihres Fluges zum Substrat.

Die sichtbaren stäbchenförmigen Strukturen sind so groß, dass sie aus vielen PAA-Molekülen aufgebaut sein müssen, welche sich bereits während des Fluges aufgrund der internen Ladungsverteilung möglicherweise anisotrop anordnen.

Was zu dieser Anordnung führt und was den anisotropen Polymerverbund darin hindert, während des Fluges auseinander zu brechen, muss in weiteren Versuchen geklärt werden.

Die Bedeckungsgrade für die PAA-Schichten unterschiedlicher Molmassen bei verschiedenen Beschichtungsabständen sind in **Tabelle 9** angegeben. Bei nahen Abständen liegt der Bedeckungsgrad konstant bei 90% und sinkt mit größerem Abstand bis auf unter 10%.

*Tabelle 9: Vergleich der Bedeckungsgrade von PAA-Schichten bei unterschiedlichen Kapillaren-Proben-Abständen in Abhängigkeit der Molmasse*

Kapillaren-Proben- Abstand (mm)	Bedeckungsgrad (%)	Bedeckungsgrad (%)
	$M_{w,PAA} = 1.800 \text{ g/mol}$	$M_{w,PAA} = 450.000 \text{ g/mol}$
Theoretisch	100,0	100,0
20	89,9	98,9
40	90,1	99,2
100	12,8	46,0
200	8,9	22,5

Sowohl für die hoch- als auch die niedermolekulare PAA wurde dieselbe Konzentration von PAA in Methanol eingewogen. Aufgrund der geringeren Masse der individuellen niedermolekularen PAA-Moleküle befinden sich wesentlich mehr Moleküle in der Lösung als bei der hochmolekularen PAA. Bei gleicher Stromstärke gibt es über den Durchschnitt gesehen mehr ungeladene PAA-Moleküle als bei der hochmolekularen PAA, welche nicht auf das Substrat fokussiert werden können und an die Umgebung verloren gehen. Bei großen Abständen ist dieser Prozess begünstigt.

### 3.9 Einfluss des Substrates: Änderung der Oberflächenenergie

Der Einfluss der Benetzungseigenschaften des abgeschiedenen Polymers wurde anhand einer Plasmamodifizierung der Oberfläche von Kohlenstofffasern untersucht.

C-Fasern mit verschiedenen Oberflächenenergien wurden durch Vorbehandlung mit  $O_2$ -,  $Br_2$ - und Allylamin-Plasma erzeugt. Anschließend wurden die Fasern mit PAA und PAAm mittels ESI unter gleichen Bedingungen beschichtet (Abstand: 60 mm, Spannung: +5 kV, Flussrate: 5  $\mu$ L/min, Sollsichtdicke: 50 nm).

Eine REM-Aufnahme, der gewaschenen C-Fasern vorbehandelt mit  $Br_2$ -Plasma, ist in **Abbildung 29** dargestellt. Die mit  $O_2$ - oder Allylamin-Plasma behandelten Fasern weisen keine signifikanten Unterschiede zu den mit  $Br_2$ -Plasma vorbehandelten Fasern auf.

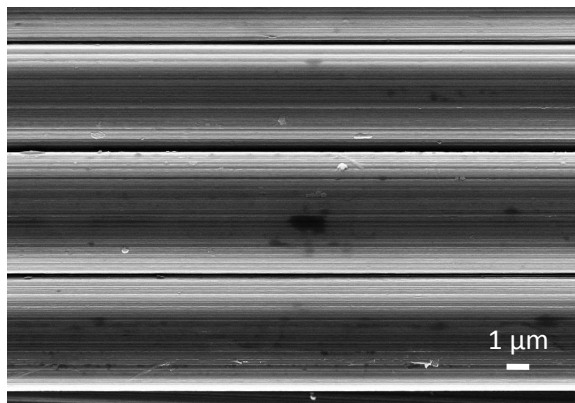
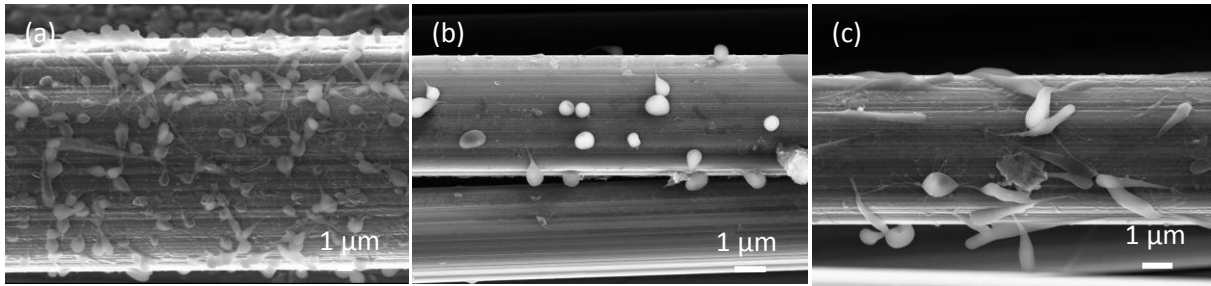


Abbildung 29: REM-Aufnahme von gewaschenen C-Fasern vorbehandelt mit  $Br_2$ -Plasma

#### 3.9.1 Polyacrylsäure

Die verschiedenen C-Faserproben, beschichtet mit PAA (**Abbildung 30**), weisen strukturell die gleichen PAA-Agglomerate auf, wie die PAA-Abscheidungen auf einem Si-Wafer bei einem Abstand ab 100 mm (siehe **Abbildung 12**).





*Abbildung 30: REM-Aufnahmen einer PAA-Beschichtung auf verschieden vorbehandelten C-Fasersubstraten a. O<sub>2</sub>-Plasma, b. Br<sub>2</sub>-Plasma und c. Allylamin-Plasma*

**Abbildung 31** zeigt eine schematische Darstellung der im Plasma vorbehandelten C-Fasern und deren Reaktion mit PAA. Die PAA kann mittels Kondensationsreaktionen oder Substitution von Brom kovalent an die C-Fasern gebunden oder über H-Brücken verknüpft werden. Die höher energetische Oberfläche (O<sub>2</sub>-Plasma) führt zu einem höheren Bedeckungsgrad als die mit Br<sub>2</sub>- und Allylamin-Plasma hergestellten niederenergetischeren Oberflächen. Besonders bei der Allylamin-Plasmabehandlung kommt es während und direkt nach dem Plasmaprozess zu unerwünschten Nebenreaktionen, was zu einer nicht-selektiven Aminierung führt [88]. Die nicht-selektive Aminierung im Allylamin-Plasma, kombiniert mit der hohen Reaktivität von primären Aminogruppen (Nebenreaktionen), reduziert die Anbindung von PAA und minimiert den Bedeckungsgrad.

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

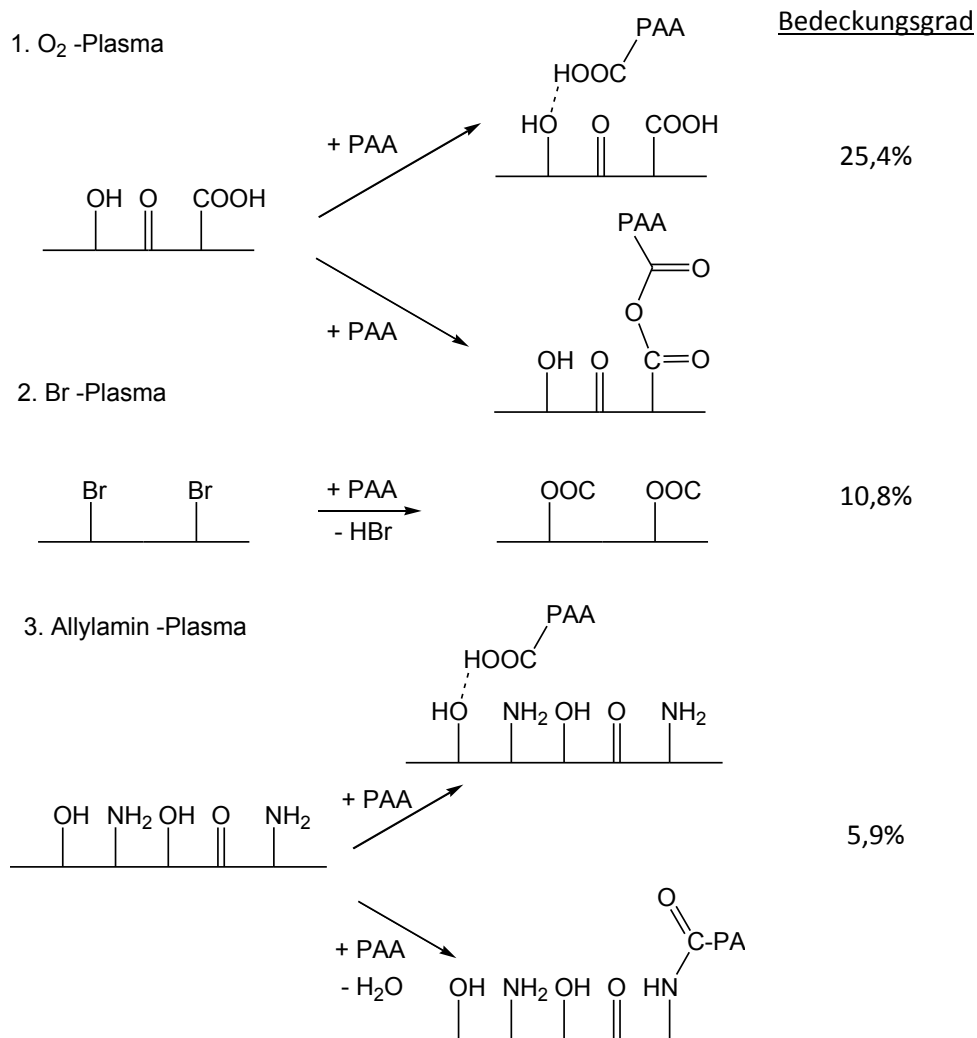


Abbildung 31: Schematische Darstellung der im Plasma vorbehandelten C-Fasern beschichtet mit PAA sowie der erzielte Bedeckungsgrad

#### 3.9.2 Polyallylamin

Die PAAm-Beschichtung der Plasma vorbehandelten Proben führt zu nahezu runden PAAm-Agglomeraten (**Abbildung 32**).

Auch hier ist der Bedeckungsgrad der höher energetischen C-Fasern (O<sub>2</sub>-Plasma) größer gegenüber der mit Br<sub>2</sub>-Plasma behandelten (**Abbildung 33**). Eine Besonderheit bildet die Beschichtung von PAAm auf Allylamin vorbehandelten C-Fasern. Das durch ESI aufgebrauchte PAAm kann offenbar mit der im Allylamin-Plasma hergestellten Polymerschicht interpenetrieren. Die beiden Strukturen

durchdringen sich, wodurch ein hoher Bedeckungsgrad erzeugt wird, der nur durch die nicht-selektive Aminierung und die hohe Reaktivität der primären Aminogruppen reduziert wird.

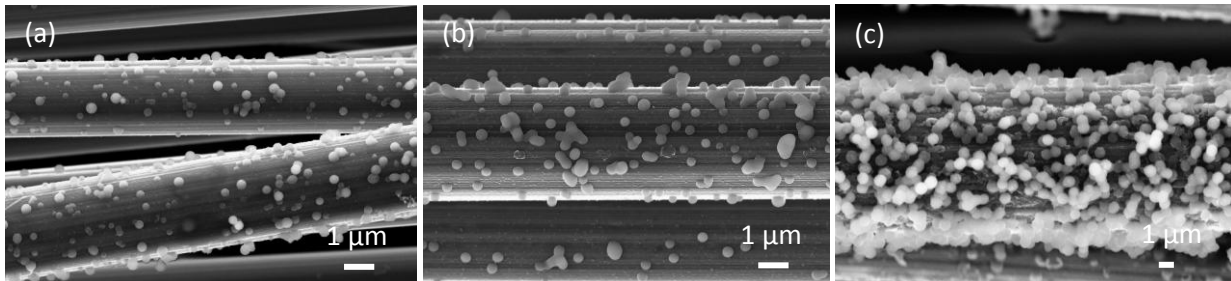


Abbildung 32: REM-Aufnahmen einer PAAm-Beschichtung auf verschiedenen vorbehandelten C-Fasersubstraten a. O<sub>2</sub>-Plasma, b. Br<sub>2</sub>-Plasma und c. Allylamin-Plasma

Bei den bromierten Fasern wurde nach einer nucleophilen Substitution die kovalente Anbindung von PAAm an die C-Oberfläche erwartet. Die PAAm-Schicht ihrerseits könnte dann mit einer Epoxidharzmatrix unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren (PAAm-NH<sub>2</sub> + epoxy-resin → PAAm-NH-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-epoxy-resin).

Im Weiteren wäre somit ein C-Faser-Epoxidharz-Composite denkbar, in dem die Fasern über eine PAAm-Haftvermittler bzw. –ausgleichsschicht komplett kovalent an die Polymermatrix gebunden ist. Eine derartig haffeste Bindung könnte für neue, höherwertige Verbundsysteme in Luft- und Raumfahrttechnik oder im Transportwesen von Interesse sein (C-Faser  $\text{—NH-PAAm-NH-CH}_2\text{-CH(OH)-epoxy-resin}$ ).

Bei beiden ESI-Beschichtungen wird deutlich, dass die Struktur des abgeschiedenen Polymers unabhängig von der Oberflächenenergie des Substrates ist.

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

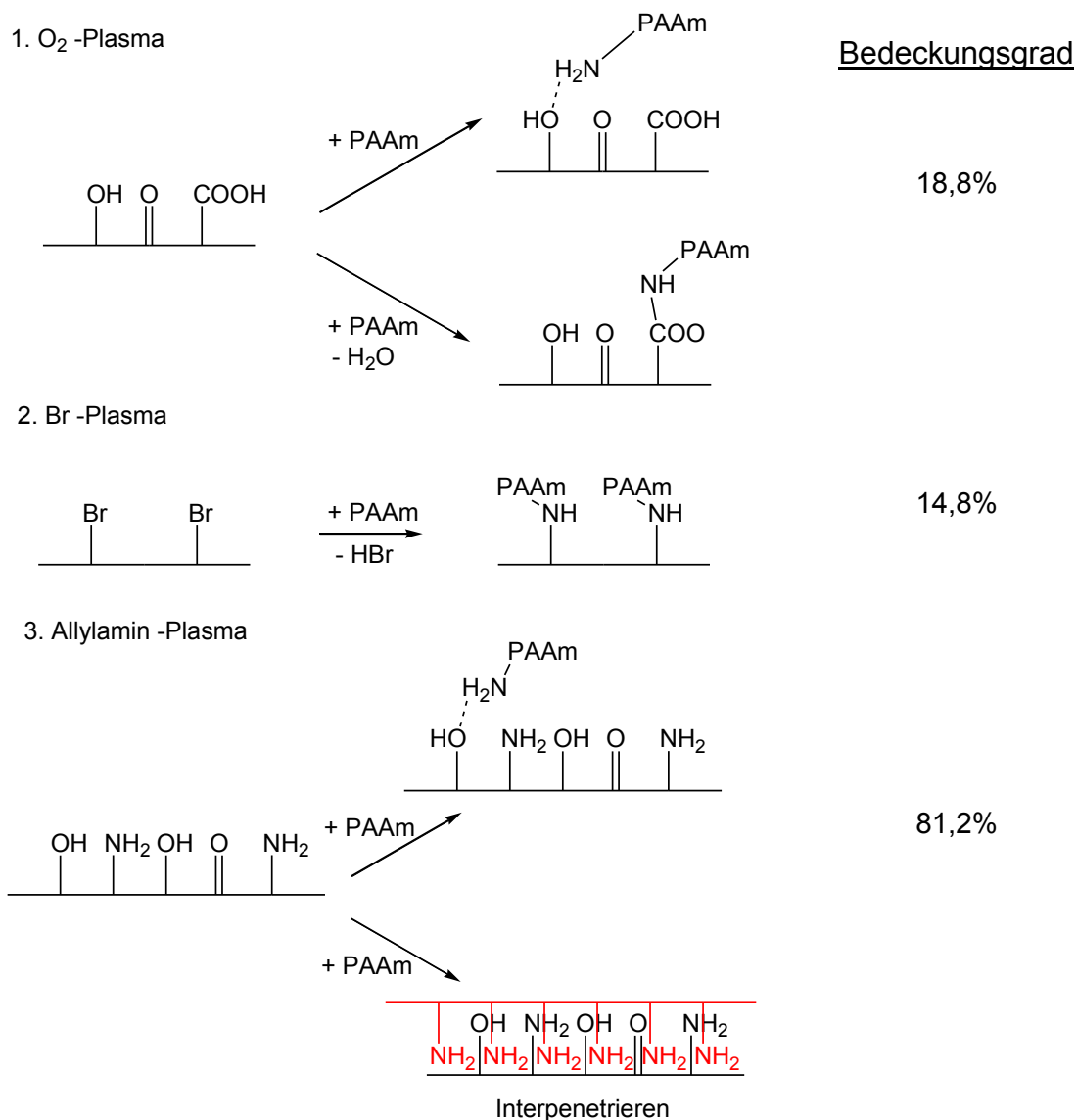


Abbildung 33: Schematische Darstellung der mit Plasma vorbehandelten C-Fasern beschichtet mit PAA sowie der erzielte Bedeckungsgrad

### 3.10 Einfluss des Substrates: Nichtleitendes Substrat

Um die isolierende Wirkung von PP-Folie bei ESI-Beschichtungen zu zeigen, wurde gewaschene PP-Folie mit leitendem Kleband sowohl mit einem Si-Wafer als auch mit Al-Folie verbunden und sandwichartig gestapelt (**Abbildung 34**). Anschließend erfolgte eine ESI-Beschichtung mit 0,1 Gew.-% PAA in Methanol bei einem Abstand von 100 mm, einer Flussrate von 5 µL/min und einer Spannung von + 5,5 kV.

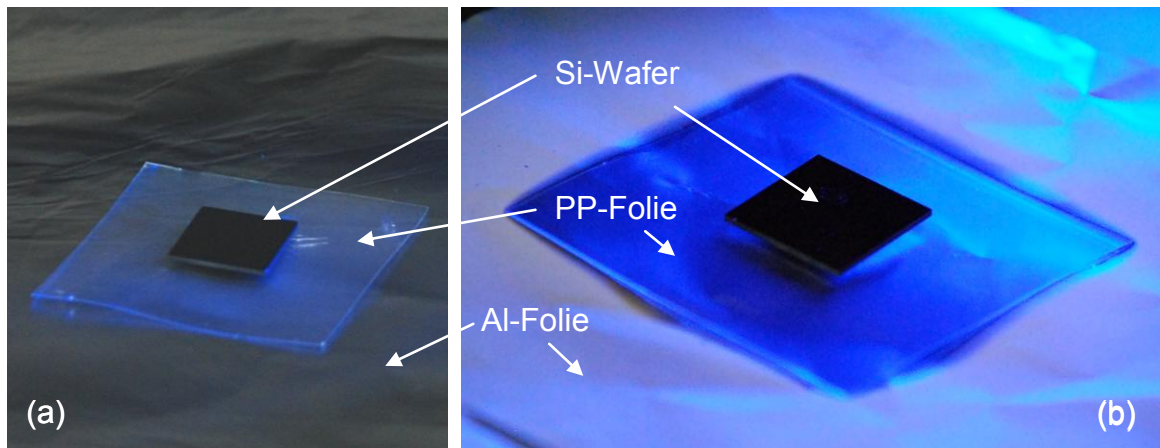


Abbildung 34: Fotos der ESI-Beschichtung von PP-Folie mit PAA  
a. vor und b. nach der Beschichtung

Auf dem Bild ist deutlich, mit Ausnahme eines 2 mm breiten Rahmens um die PP-Folie herum, die PAA-Beschichtung als weißer Belag auf der Al-Folie (leitendes Material) zu sehen. Die PP-Folie und der Si-Wafer bleiben unbeschichtet. Die PP-Folie ist ein sehr guter Isolator und lädt sich zu Beginn der Beschichtung schnell mit den versprühten geladenen Spezies auf. Aufgrund der Coulombabstoßung kommt es zum einem zu keiner weiteren Beschichtung der PP-Folie und zum anderen erfolgt in der Nähe des Isolators eine unvollständige Beschichtung der leitfähigen Al-Folie. Dass die PP-Folie und der Si-Wafer, welcher isoliert auf der PP-Folie angebracht wurde, nicht beschichtet werden, wurde mittels XPS gemessen (Bedeckungsgrad, **Abbildung 35a**). Auch über einen langen Zeitraum gibt es kein Schichtwachstum. Die kontaktierte Al-Folie (Kathode) wird erwartungsgemäß beschichtet. Mit größer werdender Schichtdicke auf der Al-Folie steigt die isolierende Wirkung der abgeschiedenen PAA-Schicht und die Schichtwachstumsrate sinkt.

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

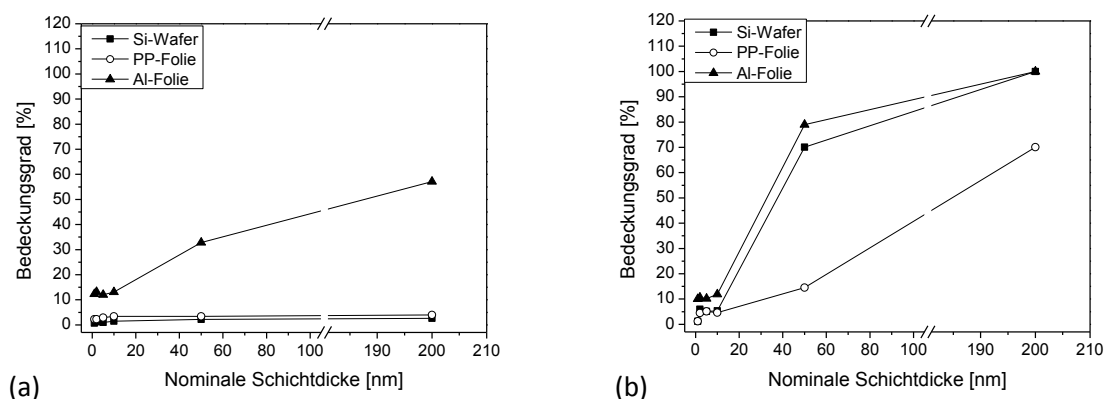


Abbildung 35: Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der nominalen Schichtdicke bei der PAA-Beschichtung von isolierten Substraten mit  
a. Gleichspannung und b. alternierender Polarität

Eine Beschichtung unter gleichen Bedingungen, aber mit alternierender Polarität (+5,0 kV / -5 kV,  $f = 10$  Hz), führt zu einem anderen Ergebnis. Neben der Al-Folie werden hier auch die PP-Folie und der Si-Wafer beschichtet. Da die abgeschiedenen, entsprechend der Polarität geladenen Spezies auf höher energetischen, d.h. polaren Substratoberflächen besser aufspreiten, steigt der Bedeckungsgrad bei der Al-Folie und dem Si-Wafer im zeitlichen Verlauf schneller an.

Bei einer längeren Beschichtungszeit mit alternierender Polarität würde auch der Bedeckungsgrad der PP-Folie bei 100% liegen. Durch den ständigen Wechsel der Polaritäten an der Kapillare und dem Substrat erfolgt eine sofortige Ladungskompensation und die Schichtdicke steigt auch bei langen Beschichtungszeiten weiter an.

### 3.11 Einfluss einer isolierenden Schichtbildung auf den

#### Abscheideort

Die Elektrospray Ionisation basiert darauf, dass sich geladene Spezies in einem elektrischen Feld bewegen. Um zu beweisen, dass bei ESI geladene Spezies abgeschieden werden, wurde ein Si-Wafer (20 mm x 30 mm) so im Raum platziert, dass er von allen Seiten beschichtet werden konnte (Kapillaren-Proben-Abstand: 60 mm, obere Seite des Si-Wafers). In **Abbildung 36** ist ein Schema präsentiert, welches zeigt, dass die durch die Abscheidung isolierender Schichten erzwungene Änderung der Feldlinien des elektrischen Feldes (bei Gleichspannung) die Ursache für die unterschiedlichen Beschichtungsorte ist.

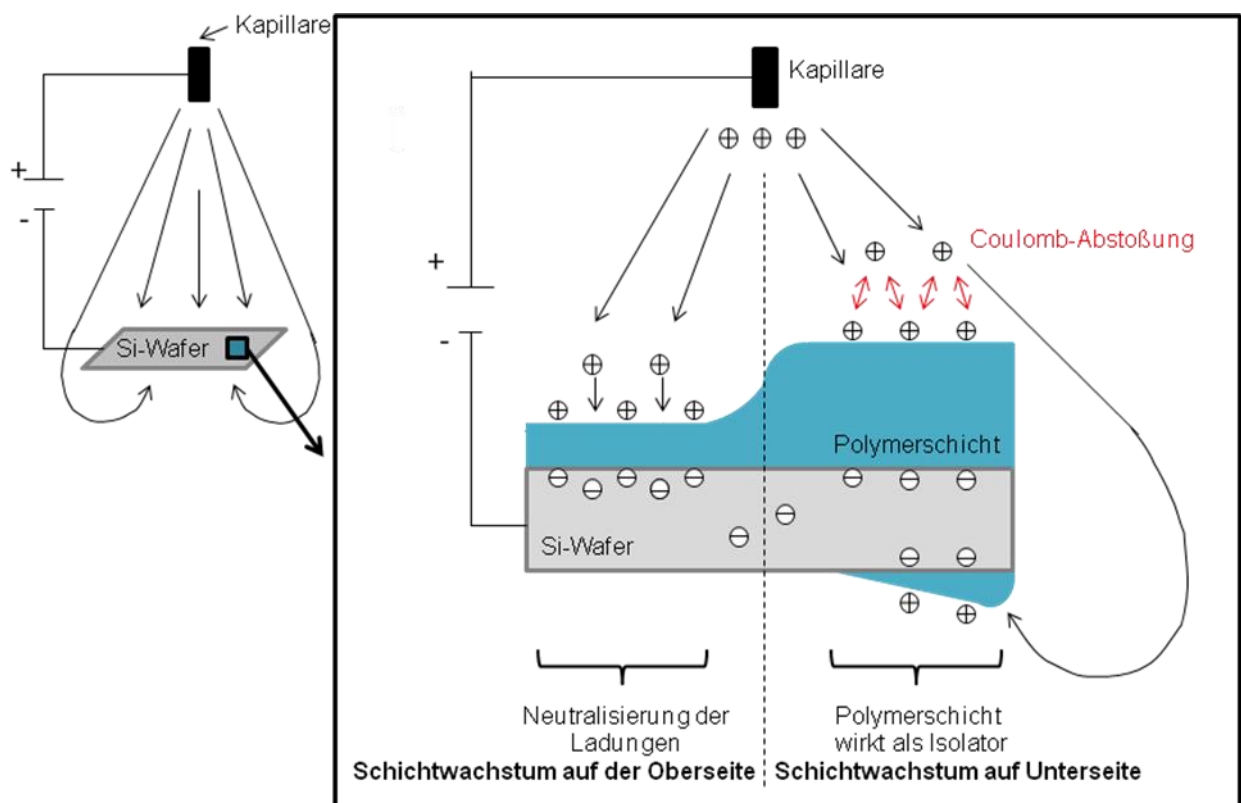
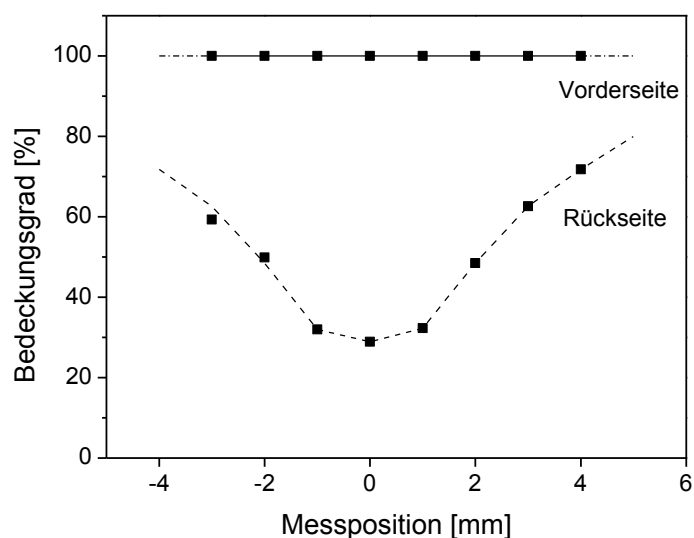


Abbildung 36: Schema zur Charakterisierung der isolierenden Schichtbildung bei ESI-Beschichtungen. Links zu Beginn der Beschichtung, rechts nach längerer Beschichtung

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---

Zunächst wird die Oberseite des Wafers bevorzugt beschichtet. Solange die abgeschiedene Schicht dünn genug ist und nicht als Isolator wirkt, ist dies für die geladenen Spezies der kürzeste Weg zur Ladungskompensation. Wird die abgeschiedene Schicht dicker, so kann dort keine Ladung mehr zur Elektrode abfließen. Die gebildete Schicht lädt sich auf und stößt neu ankommende gleichgeladene Spezies elektrostatisch ab. Die Feldlinien ziehen sich somit zu den noch nicht bzw. dünn beschichteten Flächen der Kathode hin. Ist die der Kapillare gegenüberliegende Elektrodenoberfläche genügend dick beschichtet, so dass Coulombabstoßung eintritt, ist ein Stromfluss nur noch auf der Elektrodenrückseite möglich, analog der kataphoretischen Tauchlackierung im Automobilbau. Eine Rückseitenbeschichtung der Elektrode setzt ein. In **Abbildung 37** sind die ermittelten Bedeckungsgrade für die Ober- und Unterseite dargestellt.



*Abbildung 37: Bedeckungsgrad in Abhängigkeit mit der Messposition auf einem Si-Wafer*

Für die PAA-Beschichtung (in Methanol) wurde eine Sollschichtdicke von 200 nm gewählt, um sicher zu sein, dass auf der Oberseite der Probe ein Bedeckungsgrad



von 100% erzielt wird. Weitere Beschichtungsparameter waren: Abstand: 60 mm, Flußrate: 5  $\mu\text{L}/\text{min}$ , Spannung: + 4,5 kV und eine Beschichtungszeit von 80 min 6 s. Die XPS-Messung erfolgte in der Mitte über die kürzere Seite der Probe. Die Bedeckungsgrade der Rückseite zeigen deutlich, dass es ein Minimum mit einem Bedeckungsgrad von 28,9% im Zentrum der Wafer-Elektrode gibt. Das Minimum der Rückseite wird nur von wenigen geladenen Spezies erreicht, da die Kationen bis dorthin die längste Flugzeit haben und damit eine besonders große Stabilität der Kationen einhergehen muss. Zu den Außenseiten der Probe hin steigt der Bedeckungsgrad bis auf 72% an. (Direkt an den Außenkanten des Wafers konnte aufgrund der Größe des XPS-Messflecks nicht gemessen werden.) In weiteren, nicht dargestellten Experimenten, konnte gezeigt werden, dass der Bedeckungsgrad der Rückseite maximal etwa 80% der Vorderseitenbeschichtung erreichen kann. Die maximale Breite einer Probe, um 80% Bedeckung auf der gesamten Rückseite zu erzielen, darf dabei etwa 10 mm nicht überschreiten. Bei breiteren Proben entsteht in der Mitte der Probe ein Minimum des Bedeckungsgrades, weil die Stärke des elektrischen Feldes nicht ausreicht, um die Ladungsträger so weit um die Probe herumzuleiten. Es findet eine Entladung in der Umgebung statt.

**Abbildung 38** zeigt die Vorder- und Rückseite der beschichteten Wafer. Die Vorderseite zeigt die bereits in Abschnitt 3.1.1 erläuterte Beschichtung, die darauf beruht, dass der Abstand zwischen Kapillare und Probe mit 60 mm zu gering ist, um alles Lösungsmittel auf dem Weg zur Probe verdunsten zu lassen. Die abgeschiedenen Moleküle sind solange innerhalb des Tropfens bzw. der Schicht beweglich, bis das Lösungsmittel verdunstet oder sie fest an die Oberfläche gebunden sind. Dabei bildet sich eine Ringstruktur aus. Auf der Rückseite der Probe ist eine glatte Beschichtung zu sehen. Zum einen ist die Flugstrecke der geladenen Spezies

### 3. Abscheidung der Polymerschichten

---

hier um einiges größer, so dass das Lösungsmittel genug Zeit zum Verdunsten hat, zum anderen werden große, wenig geladene Moleküle nicht um die Probe herumgelenkt. Die Schicht besteht auf der Rückseite aus kleinen, fein verteilten PAA-Agglomeraten.

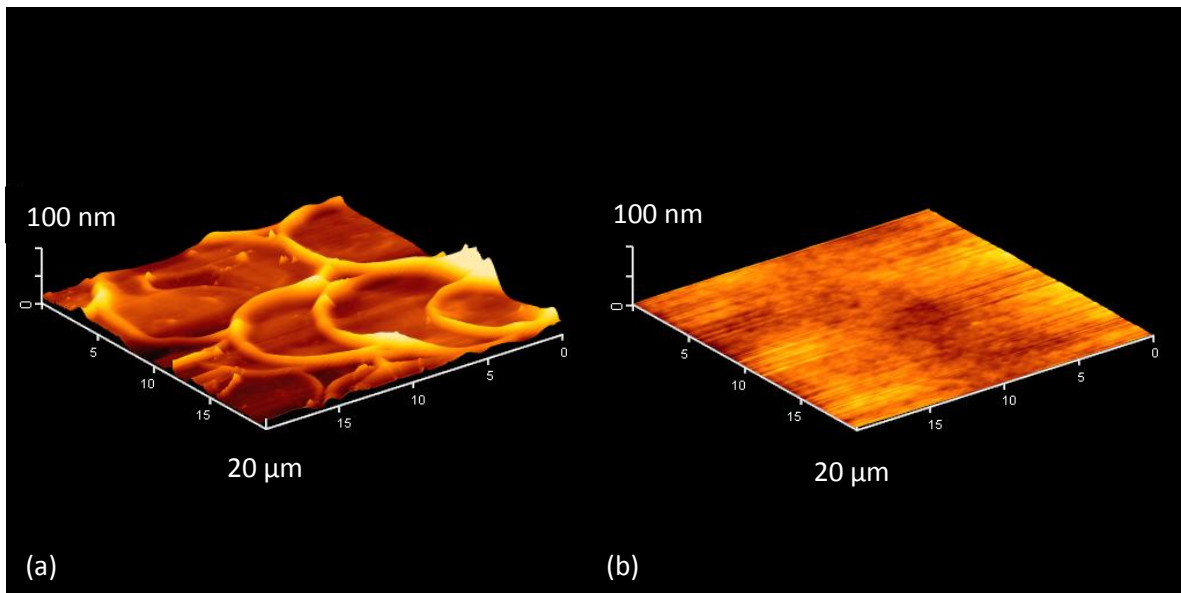


Abbildung 38: AFM-Aufnahmen des beschichteten Si-Wafers a. Vorderseite b. Rückseite

Zusätzlich stellte sich die Frage, wie weit die PAA-Moleküle um und in ein leitendes Material eindringen können. Dazu wurde ein Kohlenstofffaserbündel an den Enden in Epoxidharz eingegossen und in Normalenrichtung beschichtet. So werden die C-Fasern beim Aufschneiden des Bündels nach der Beschichtung an ihrer Position gehalten. Es wurde eine Beschichtung mit PAAm ausgewählt, was den Vorteil hat, dass große, gut sichtbare Agglomerate gebildet werden. Außerdem würde sie, wie bereits erläutert, eine durchgehend kovalente Faser-PAAm-Harz-Bindung in C-Faser-Compositen ermöglichen. Eine Seitenansicht des oberen Bereichs des CF-Bündels ist in **Abbildung 39** zu sehen. Das Faserbündel ist nach dem Aufschneiden leicht aufgespreitet. Die oberen 5-6 C-Fasern sind komplett mit Polymer ummantelt, bevor in der Mitte des Bildes eine Kohlenstofffaser nur auf der oberen Seite beschichtet ist.

Diese bildet die Grenze zum nicht beschichteten, inneren Bereich des CF-Bündels. Da eine einzelne Faser etwa einen Durchmesser von 8 nm hat, liegt die Eindringtiefe des Polymers bei etwa 50 nm.

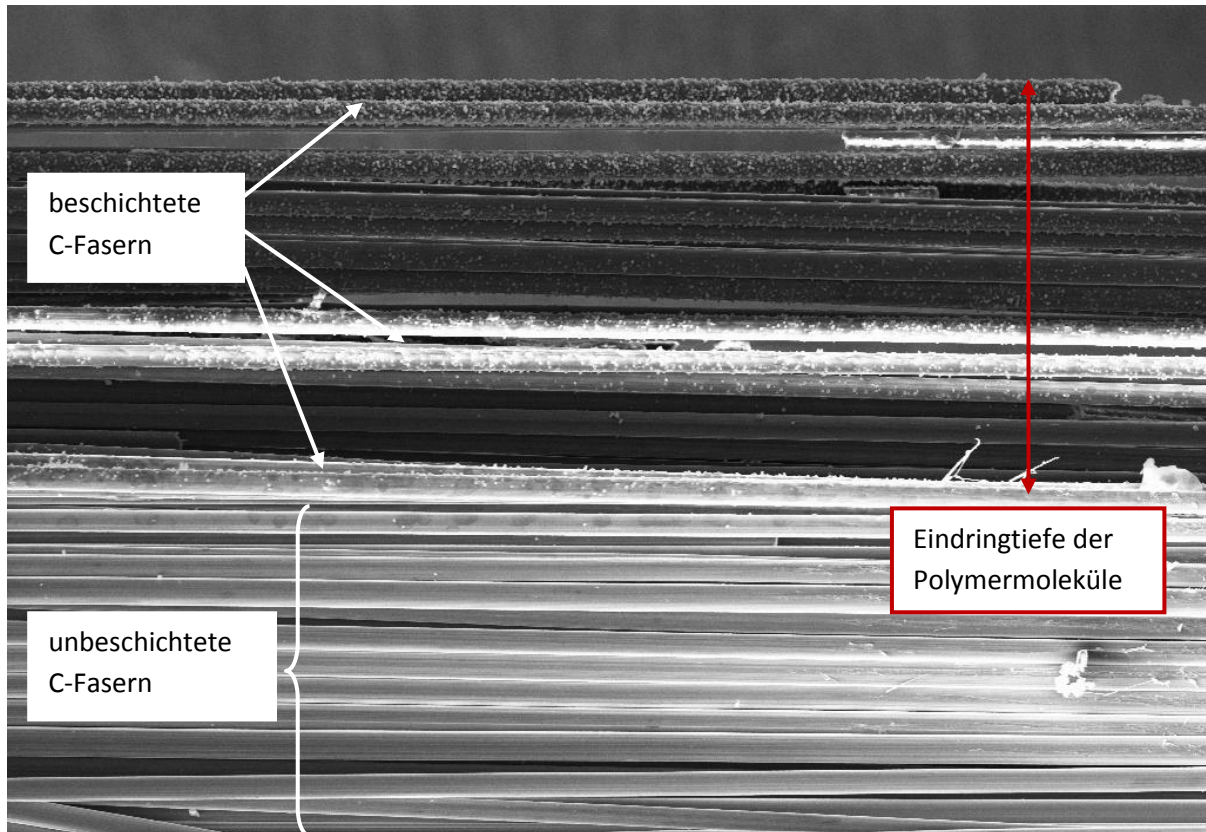


Abbildung 39: REM-Aufnahme der Seitenansicht eines Kohlenstofffaserbündels beschichtet mit PAAM



## 4. Charakterisierung der Polymerschichten

### 4.1 Ermittlung des Restlösemittelgehalts

Der Restlösemittelgehalt in den abgeschiedenen Schichten wurde mittels FT-IR Spektroskopie bestimmt. Problematisch bei der Auswertung der FT-IR Spektren war, dass sich die OH-Valenzschwingung der Lösungsmittel und die OH-Valenzschwingung der PAA, bzw. die NH-Valenzschwingung von PAAm, überlagern. Um den Restlösemittelgehalt bestimmen zu können, müssen die Banden voneinander getrennt werden.

Zunächst wurde ein Referenzspektrum mit 5 Gew.-% PAA in Methanol und vergleichend eines in perdeutertem Methanol zwischen zwei NaCl-Scheiben in Transmission aufgenommen (**Abbildung 40**). Damit sollte gezeigt werden, dass die Isotopenaustauschmethode angewendet werden kann [89]. Unter der Annahme, dass Wasserstoff, Deuterium und Sauerstoff eine Masse von 1, 2 und 16 haben, ergibt sich aus den reduzierten Massen für die OH- und OD-Bindungen ein Quotient der Wellenzahlen  $\tilde{\nu}(O-H)/\tilde{\nu}(O-D)$  von 1,374 als theoretischer Wert. Die Maxima der Valenzschwingungen der OH- bzw. OD-Banden beim oben genannten Experiment lagen bei  $3343\text{ cm}^{-1}$  und  $2485\text{ cm}^{-1}$ . Daraus ergibt sich ein Quotient von 1,345, welcher gut mit dem theoretischen Wert und dem von O. D. Bonner 1970 berechneten Quotienten (1,352) übereinstimmt [90].

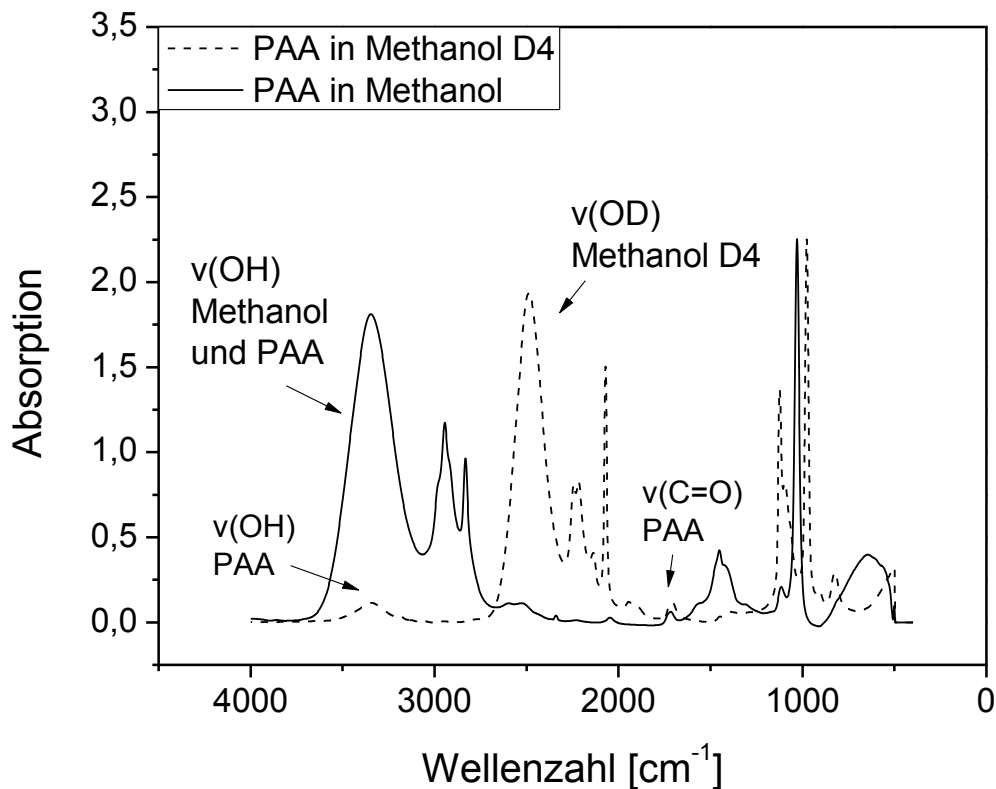


Abbildung 40: Referenzspektren von PAA in Methanol und deuteriertem Methanol (D4)

ESI-Beschichtungen wurden mit Methanol und deuteriertem Methanol nach den oben genannten Bedingungen (Abschnitt 3.1) für alle vier Abstände hergestellt und jeweils wenige Minuten nach der Herstellung unter streifendem Einfall (IRRAS) gemessen.

Der relative Restlösemittelgehalt in den abgeschiedenen Schichten wurde im Vergleich zum Referenzspektrum ermittelt. Die OD- und die C=O-Valenzschwingung wurden gefittet, um die entsprechenden Bandenflächen zu ermitteln. Normiert wurde jeweils auf die C=O-Bande. Der nach der Normierung errechnete Lösemittelgehalt des Referenzspektrums wurde auf 100% gesetzt. Die nach dem gleichen Schema ermittelten Lösemittelgehalte der abgeschiedenen Schichten wurden zu den 100% Restlösemittelanteil im Referenzspektrum in Relation gesetzt und prozentual in **Abbildung 41** dargestellt.

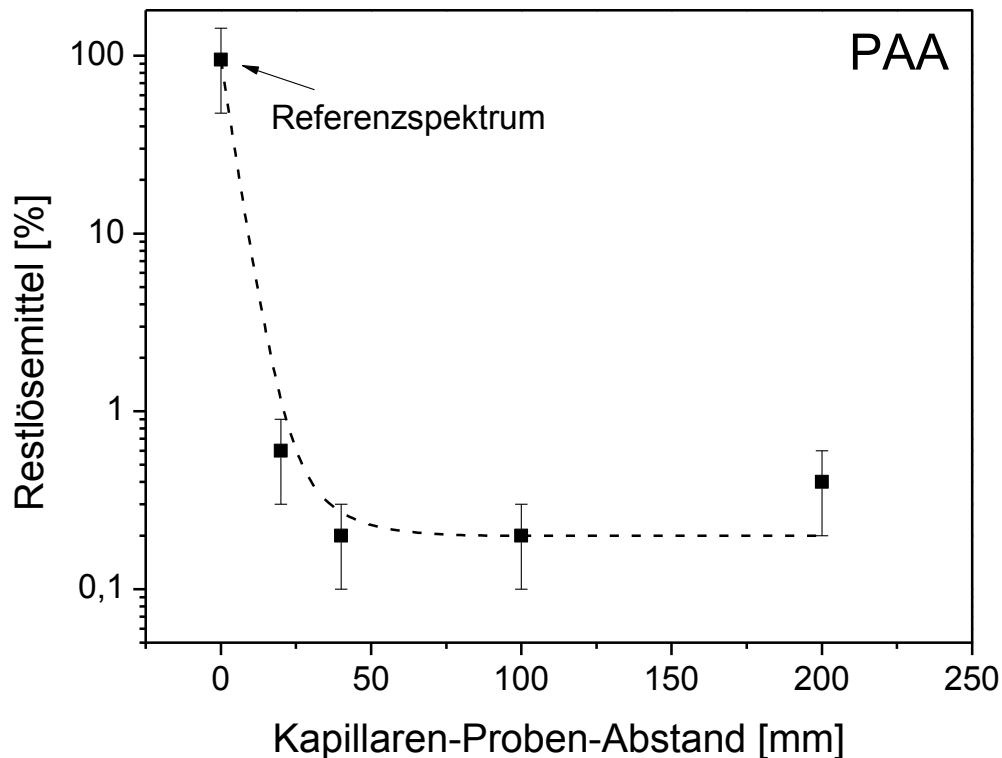


Abbildung 41: Relativer Restlösemittelanteil in PAA-Schichten bei verschiedenen Kapillaren-Proben-Abständen

Es ist offensichtlich, dass das meiste Lösungsmittel innerhalb der ersten 20 mm Flugstrecke verdunstet. Beim Vergleich mit den dazugehörigen REM-Aufnahmen (**Abbildung 12a**) wird deutlich, dass der hier ermittelte geringe Restlösemittelanteil als Lösemittelmenge ausreichend ist, um einen glatten Film mit angedeuteten ringförmigen Strukturen zu bilden. Bei größeren Abständen überwiegen die Wechselwirkungskräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Polymer gegenüber der Verdunstung, so dass ein geringer Restlösemittelanteil in allen Proben nachgewiesen werden kann. Der Restlösemittelanteil ist bei größeren Kapillaren-Proben-Abständen innerhalb des Fehlerintervalls konstant.

#### 4. Charakterisierung der Polymerschichten

Das Referenzspektrum von PAAm in Methanol und deuteriertem Methanol wird in **Abbildung 42** dargestellt. Auch hier ist die OD-Valenzschwingung des deuterierten Methanols stark zu kleineren Wellenlängen verschoben. Die Besonderheit dieses Spektrums, verglichen mit dem von PAA, ist, dass die breite Bande zwischen  $3650\text{ cm}^{-1}$  und  $3050\text{ cm}^{-1}$  auch nach der Deuterierung erhalten bleibt. Der Grund dafür ist, dass eine wässrige PAAm-Lösung verwendet wurde. Die Bande setzt sich aus den Valenzschwingungen von  $\text{NH}_x$  sowie den OH-Schwingungen von Wasser und Methanol zusammen.

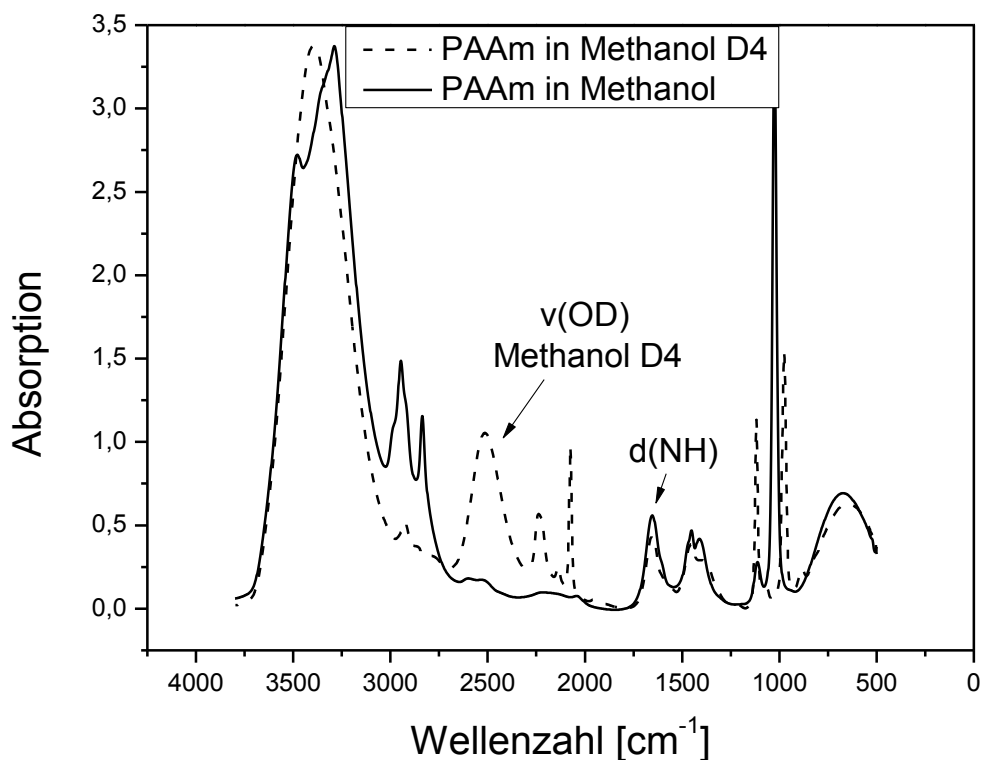


Abbildung 42: Referenzspektrum von PAAm in Methanol und deuteriertem Methanol (D4)

**Abbildung 43** zeigt den Restlösemittelanteil von PAAm-Schichten mit unterschiedlichen Kapillaren-Proben-Abständen, welcher genauso wie bei PAA berechnet wurde. Normiert wurde hier auf die NH-Bande.



Die Ergebnisse geben einen Überblick über den relativen Restlösemittelgehalt von Methanol. Zu dem verbleibenden Gehalt an Wasser in den Schichten kann hier keine Aussage getroffen werden.

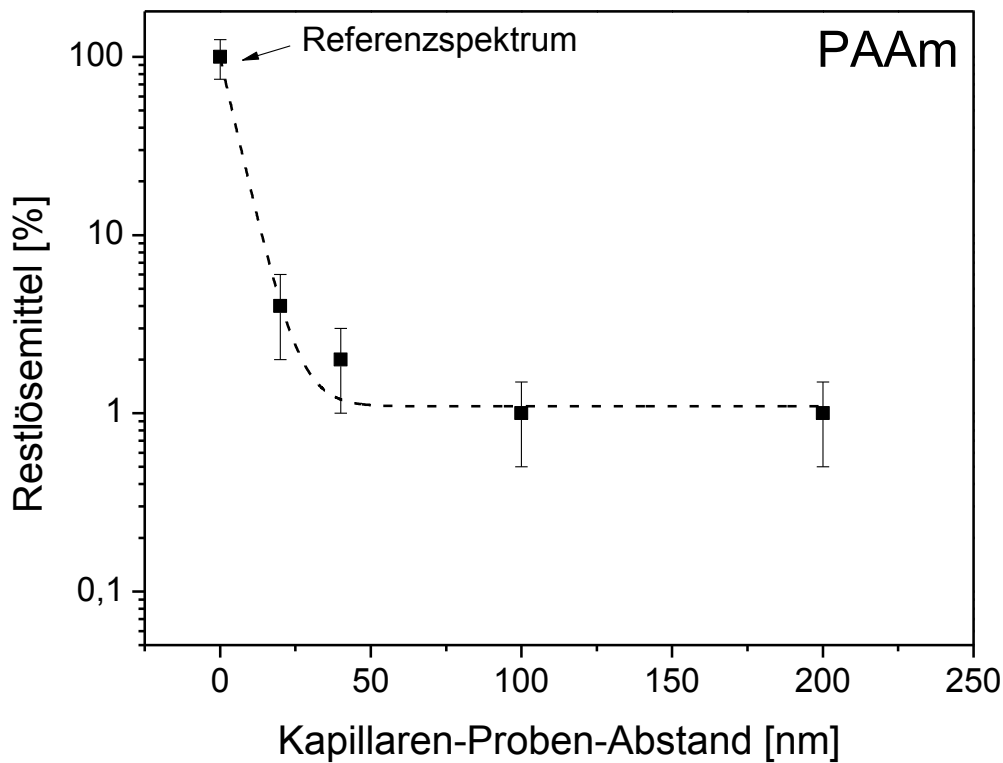


Abbildung 43: Relativer Restlösemittelgehalt in PAAm-Schichten bei verschiedenen Kapillaren-Proben-Abständen

Der relative Restlösemittelgehalt von Methanol sinkt bei großen Abständen (100 mm und 200 mm) auf 1%. Auch hier verdunstet das meiste Methanol innerhalb der ersten 20 mm Flugstrecke. Der nachgewiesene Restlösemittelanteil liegt hier bei 4%, wobei zusätzlich noch Wasserreste vorhanden sein können.

Der Restlösemittelgehalt für PAAm ist höher als der für PAA.

### 4.2 Nicht-gebundene funktionelle Gruppen an der Oberfläche

PAA und PAAm wurden auf Si-Wafern, PP-Folien und C-Faserbündeln abgeschieden. Mittels Derivatisierung wurde ermittelt, wie viele funktionelle Gruppen nach dem Waschen der beschichteten Substrate für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen.

#### 4.2.1 Kohlenstofffasern

##### 4.2.1.1 PAA

Zunächst wurde die Anzahl der Carboxylgruppen von reiner PAA, die für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen, ermittelt.

Entsprechend der Elementzusammensetzung von PAA mit der Wiederholeinheit  $C_3O_2H_4$  liegt die theoretische Anzahl der Carboxylgruppen bei 50 pro 100 C-Atomen. Nach der Derivatisierung der reinen PAA mit TFE konnten jedoch nur 9 COOH / 100 C-Atome ermittelt werden. Der C 1s-Peak ist in **Abbildung 44** dargestellt.

Da Derivatisierungen mit TFE näherungsweise eine Ausbeute von 100% haben [53], überrascht es, einen großen Peak (23,7% Anteil an C) bei 289,0 eV zu sehen. Dieser steht nach Briggs jedoch nicht nur für Carboxylgruppen sondern auch für Ester [91]. Der Peak bei 292,7 eV charakterisiert die  $CF_3$ -Gruppen [54, 92, 93] und zeigt, dass die Derivatisierung erfolgreich ablief. Die Peak-Fläche macht 9,0% Anteil des Gesamt C1s-Peaks aus und bestätigt, dass nur 9 Carboxyl-Gruppen pro 100 C für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen.

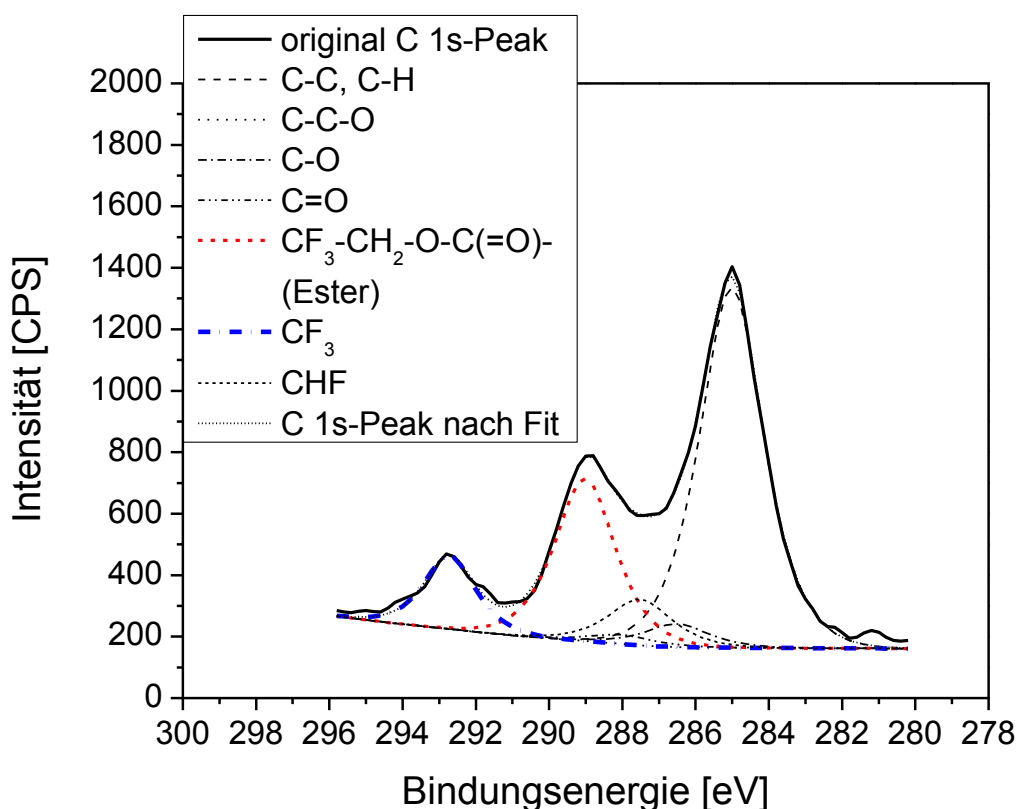


Abbildung 44: C 1s-Peak der reinen PAA derivatisiert mit TFE

Die Ergebnisse von mit dem ESI abgeschiedenen PAA-Schichten derivatisiert mit TFE sind in **Tabelle 10** dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass kaum Carboxylgruppen vorhanden sind, die derivatisiert werden konnten. Selbst bei einer nominalen Schichtdicke von 200 nm konnten auf der Vorderseite nur etwa 2 COOH / 100 C-Atome und auf der Rückseite maximal 1 COOH / 100 C-Atome derivatisiert werden.

Dies deutet darauf hin, dass die Carboxylgruppen untereinander vernetzt sind [45]. Trifluorethanol reagiert ausschließlich mit freien Carboxylgruppen.

Die große Differenz zwischen den theoretisch erwarteten und der gefundenen Anzahl von freien Carboxylgruppen ergibt sich aus der Berechnung des Bedeckungsgrades. Grundlage zur Berechnung ist die Fläche des Peaks bei 289,0 eV. Da dieser Peak

#### 4. Charakterisierung der Polymerschichten

hier aber sowohl für Carboxyl- als auch für Estergruppen steht, ist der Bedeckungsgrad und somit die Anzahl der erwarteten COOH-Gruppen um den Esteranteil zu groß.

Hinzukommt, dass ein Teil der abgeschiedenen Carboxylgruppen Bindungen mit den an-oxidierten C-Fasern eingegangen ist und daher nicht für Derivatisierungen zur Verfügung steht.

*Tabelle 10: Anzahl der funktionellen COOH / 100 C (Vorder- und Rückseite) in Abhängigkeit der Schichtdicke*

nominale Schichtdicke [42]	Vorderseite		Rückseite	
	COOH / 100 C* (theoretisch)	COOH / 100 C (Derivatisierung)	COOH / 100 C* (theoretisch)	COOH / 100 C (Derivatisierung)
10	2,5	0,6	2,1	0,4
50	3,9	0,9	3,1	0,4
200	4,1	1,8	3,4	0,8

\* normiert auf den Bedeckungsgrad

##### 4.2.1.2 PAAm

Das verwendete PAAm ist eine hochviskose wässrige Lösung, welche als Ausgangssubstanz getrocknet und derivatisiert wurde, um die maximal mögliche Anzahl der aktiven primären Aminogruppen zu erhalten. Basierend auf der Elementzusammensetzung der Wiederholeinheiten  $C_3H_7N$  liegt die theoretische Anzahl der Aminogruppen pro 100 C-Atomen bei 33.

Aufgrund der wässrigen Lösung ist zu erwarten, dass nicht alle Aminogruppen frei zur Verfügung stehen. Amine können theoretisch sowohl sauer als auch basisch wirken.

Im Beisein von Wasser können sich daher  $\text{R-NH}_3^+$  und  $\text{R-NH}^-$  Ionen bilden [94]. Das Fitten des N 1s-Peaks von reinem PAAm (**Abbildung 45**) bestätigt die Annahme, dass neben primären Aminogruppen auch ionische Gruppen entstehen, welche vermutlich sowohl positiver als auch negativer Natur sind [95]. Die entsprechenden Bindungsenergien liegen bei 398,6 eV ( $\text{R-NH}^-$ ), 399,7 eV ( $\text{R-NH}_2$ ) und 401,0 eV ( $\text{R-NH}_3^+$ ) [96] mit einem Peakverhältnis von 47,6%, 30,4% und 22,0%. Dies stimmt gut mit dem Derivatisierungsergebnis überein, bei dem statt der theoretischen 33  $\text{NH}_2$  / 100 C-Atome nur 9,6 derivatisierbare Aminogruppen gefunden wurden.

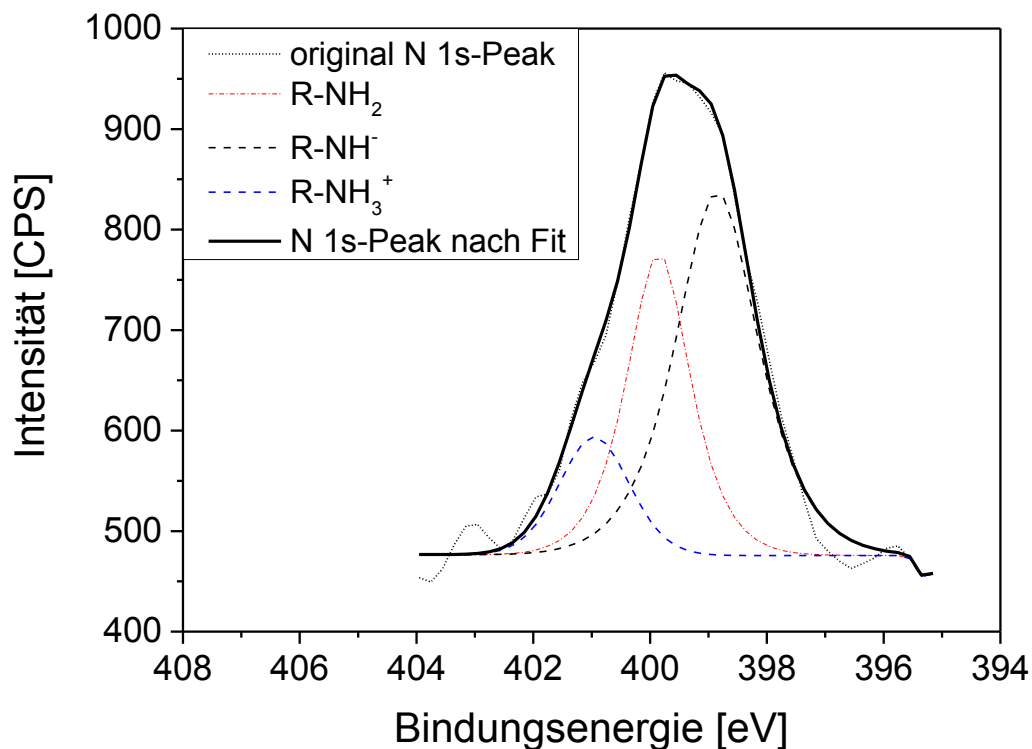


Abbildung 45: N 1s-Peak von reinem PAAm

**Tabelle 11** zeigt die Anzahl der experimentell ermittelten funktionellen  $\text{NH}_2$ -Gruppen / 100 C-Atome im Vergleich zur theoretischen Anzahl entsprechend des Bedeckungsgrades nach dem Waschen der beschichteten C-Faserbündel. Bei

#### 4. Charakterisierung der Polymerschichten

geringen nominalen Sollschichtdicken bis 50 nm sind nur wenige Aminogruppen derivatisierbar. Es kann daher angenommen werden, dass die vorhandenen Aminogruppen mit den an der Oberfläche der C-Faserbündel befindlichen oxidierten Kohlenwasserstoffen (durch Waschen nicht entfernbare) Wechselwirkungen eingehen und nicht mehr für Derivatisierungen zur Verfügung stehen.

*Tabelle 11: Anzahl der funktionellen NH<sub>2</sub> / 100 C (Vorder- und Rückseite) in Abhängigkeit der Schichtdicke*

nominale Schichtdicke [42]	Vorderseite		Rückseite	
	NH <sub>2</sub> / 100 C* (theoretisch)	NH <sub>2</sub> / 100 C (Derivatisierung)	NH <sub>2</sub> / 100 C* (theoretisch)	NH <sub>2</sub> / 100 C (Derivatisierung)
10	1.0	0.4	0.7	0.2
50	1.2	0.5	0.8	0.3
200	3.2	3.0	2.0	1.7
500	3.3	3.2	2.0	1.7
1000	3.3	3.3	2.1	1.8

\* normiert auf den Bedeckungsgrad

Bei hohen nominalen Sollschichtdicken können sowohl auf der Vorderseite als auch auf der Rückseite der C-Faserbündel nahezu alle erwarteten Aminogruppen derivatisiert werden. Die an den C-Faseroberflächen vorhandenen Bindungspartner sind hier durch die zuerst abgeschiedenen PAAm-Moleküle bereits abgesättigt, wodurch bei den neu ankommenden Molekülen die NH<sub>2</sub>-Gruppen nicht wechselwirken und damit „frei“ bleiben und derivatisiert werden können. Da XPS eine

oberflächensensitive Methode ist, werden bei hohen Schichtdicken nur die PAAm-Moleküle erfasst, die keine Wechselwirkung zum Substrat haben.

Die PAAm-Schichten haften ausgezeichnet auf den C-Fasern und die freien Aminogruppen stehen für chemische Reaktionen zur Verfügung.

#### 4.2.2 Metalloberfläche

Abgeschiedene PAA-Schichten wurden vor und nach dem Waschen der beschichteten Wafer derivatisiert, mittels XPS gemessen und so auf die Haftung von PAA auf den Si-Wafern hin untersucht. Dabei wurden die Wafer mittels ESI unter verschiedenen Bedingungen beschichtet:

1. PAA gelöst in Methanol (0,01 Gew.-%)
2. PAA gelöst in Methanol (0,01 Gew.-%) mit vorhergehender O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung des Si-Wafers
3. PAA gelöst in Methanol (0,01 Gew.-%) mit Zugabe von 1 ml einer 1%-igen Dibenzoylperoxidlösung als Vernetzer. (Nach der Beschichtung erfolgte die Vernetzung thermisch bei 80°C für 16 h und anschließend weiteren 2 h bei 100°C.)

Der Abstand zwischen Kapillare und Wafer betrug jeweils 100 mm. Ziel dieses Experimentes war es zu untersuchen, ob die abgeschiedene PAA so fest am Si-Wafer gebunden werden kann, dass auch bei einem Waschprozess (Diethylether, 15 min im Ultraschallbad) keine PAA verloren geht.

Die Anzahl der nach der Derivatisierung gefundenen Carboxylgruppen vor und nach dem Waschen sind in **Tabelle 12** dargestellt.

Bei der ESI-Beschichtung mit PAA in MeOH (0,01 Gew%) auf einem Si-Wafer nimmt die Anzahl der COOH / 100 Atome nach dem Waschen ab. Etwas mehr als die Hälfte

#### 4. Charakterisierung der Polymerschichten

---

aller freien reaktiven COOH-Gruppen stehen nach dem Waschen für chemische Reaktionen zur Verfügung. Durch das Waschen der beschichteten Si-Wafer wurden an der Oberfläche PAA-Moleküle entfernt.

*Tabelle 12: Anzahl der funktionellen COOH / 100 Atome vor und nach dem Waschen in Abhängigkeit der Beschichtungsart*

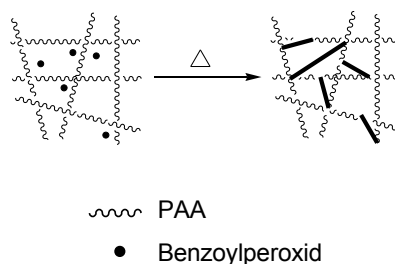
<b>Beschichtungsmethode</b>	<b>COOH / 100 Atome (vor dem Waschen)</b>	<b>COOH / 100 Atome (nach dem Waschen)</b>
<b>PAA</b>	<b>9</b>	<b>5</b>
<b>PAA + O<sub>2</sub>-Plasma</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>PAA + Dibenzoylperoxid</b>	<b>6</b>	<b>6</b>

Mittels einer O<sub>2</sub>-Plasmavorbehandlung (Erhöhung der Oberflächenenergie) sollten die Hafteigenschaften der Si-Waferoberfläche verbessert werden, so dass die abgeschiedene PAA durch mehr Wechselwirkungen bzw. chemische Bindungen besser haftet und weniger stark gewaschen werden kann. Die Beschichtung nach vorangegangener Vorbehandlung des Si-Wafers mit O<sub>2</sub>-Plasma weist eine geringere Anzahl von COOH / 100 Atome vor dem Waschen auf als die ursprüngliche Beschichtung. Warum die Anzahl an COOH / 100 Atome sinkt, müsste durch zusätzliche Experimente geklärt werden. Möglicherweise werden durch die O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung Siloxangruppen (Si-O-Si) gebildet, welche außerhalb der Reaktionskammer sofort mit Luft reagieren und Wasser (Luftfeuchtigkeit) an die Siloxangruppen anlagern. Es bilden sich Silanolgruppen. Die Anzahl an Silanolgruppen auf der Si-Waferoberfläche steigt, wodurch die Affinität der PAA gegenüber der Waferoberfläche zunimmt. Die Silanolgruppen können mit der PAA



verestern ( $\text{Si-OH} + \text{COOH-PAA} \rightarrow \text{Si-COO-PAA} + \text{H}_2\text{O}$ ), was zum einen dazu führt, dass die PAA fest an der Si-Waferoberfläche gebunden ist, zum anderen aber auch die Carboxylgruppen bindet. Diese stehen für Derivatisierungen nicht mehr zur Verfügung. Wenn die mit PAA beschichteten und mit  $\text{O}_2$ -Plasma vorbehandelten Schichten vor der Derivatisierung gewaschen werden, dann verkleinern sich die PAA-Agglomerate zugunsten einer glatteren, homogenen Schicht. Dabei gelangen möglicherweise freie Carboxylgruppen aus inneren Bereichen der PAA-Agglomerate an die Oberfläche und die Anzahl der derivatisierbaren COOH / 100 Atome innerhalb einer Schichtdicke von bis zu 6 nm steigt auf 5.

Ziel der Zugabe einer Dibenzoylperoxidlösung zur PAA-Lösung war es, durch Vernetzung der PAA-Moleküle untereinander die Lösungsmittelbeständigkeit der PAA-Schicht und ihre Haftung auf den Si-Wafer zu erhöhen (**Abbildung 46**). Die Versuchsführung wurde so gestaltet, dass die radikalische Vernetzung der PAA-Moleküle erst nach der Beschichtung thermisch initiiert wurde.



*Abbildung 46: Schema der prinzipiellen chemischen Vernetzung unter Zugabe von Dibenzoylperoxid zur PAA-Lösung*

Bei Abscheidung einer PAA-Lösung mit Dibenzoylperoxid auf einem nicht-plasmabehandelten Si-Wafer bei gleicher Beschichtungszeit verglichen zu den vorherigen Versuchsvarianten war die Anzahl der COOH pro 100 Atomen niedriger als

bei der Beschichtung mit einer PAA-Lösung ohne Dibenzoylperoxid. Möglicherweise stehen aufgrund der radikalischen Vernetzung der PAA-Moleküle mittels Dibenzoylperoxid weniger Carboxylgruppen für chemische Reaktionen zur Verfügung. Nach dem Waschen wurde die gleiche Anzahl Carboxylgruppen pro 100 Atome wie vor dem Waschen ermittelt. Somit konnten durch die Peroxidvernetzung alle vor dem Waschen vorhandenen COOH-Gruppen den Waschprozess überstehen. Die Rauheit der aufgetragenen PAA-Schicht sank nach dem Waschen, der Bedeckungsgrad stieg, was auf Quellung und Restbeweglichkeit (Spreiten) der Moleküle zurückgeführt wird.

### 4.3 Abbau der Molmasse

Die Elektrospray Ionisation gilt in der Literatur als weiche Methode, bei der Makromoleküle schonend ionisiert werden können [97].

Um nachzuweisen, dass die ESI tatsächlich nicht-fragmentierend ist, wurde niedermolekulare PAA ( $M_w = 1800$ ) modellhaft mittels ESI abgeschieden und mit MALDI-ToF-MS untersucht. Die Proben wurden in einer Lösung mit jeweils 50% H<sub>2</sub>O und Acetonitril gelöst und anschließend mit 10 mg/mL 3-Indoleacrylsäure in THF gemessen. Dabei wurde aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittelmengen eine Sandwich-Präparation durchgeführt, bei der zunächst 1 µL Matrixlösung und nach der Trocknung 1 µL Probenlösung aufgebracht wurden.

Die erhaltenen Spektren der reinen Ausgangssubstanz und der mittels ESI abgeschiedenen PAA wurden auf den Basispeak normiert und sind in **Abbildung 47** dargestellt.

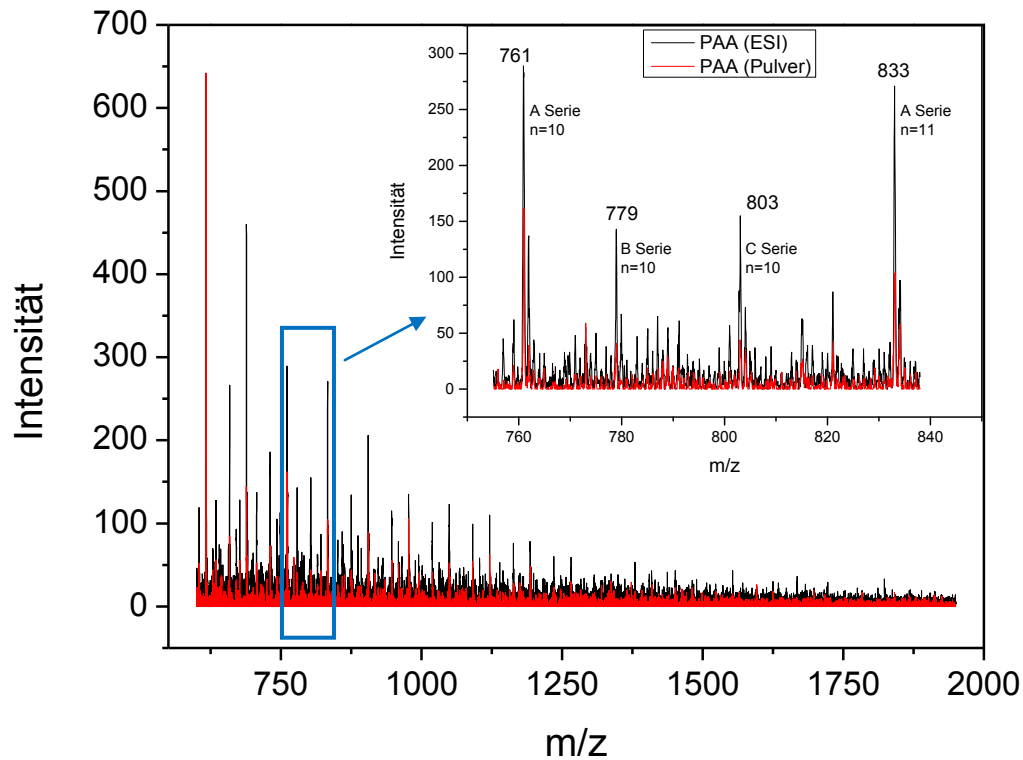


Abbildung 47: MALDI-ToF-MS Spektrum von PAA (Pulver) und PAA (ESI abgeschieden)

Auffällig ist, dass die Intensität der Peaks bei großen  $m/z$ -Verhältnissen sehr schwach ist, was aber typisch für MALDI ist. Desweiteren fällt auf, dass die Moleküle praktisch in drei Abfolgen zerfallen, welche Robert P. Lattimer in seinem Artikel „Pyrolysis mass spectroscopy of acrylic acid polymers“ ausführlich darstellte [98]. Die von R. Lattimer gefundenen Zerfallsprodukte sind in **Abbildung 48** präsentiert. Moleküle der Serie A entsprechen einer Molmasse von  $M_w = 72(n-1)+114$ . Moleküle der Serie B stehen für Molmassen mit  $M_w = 72n+60$ , während die Molmassen der Moleküle der Serie C durch  $M_w = 72(n-2)+228$  beschrieben werden. Die Moleküle der Serie A sind energetisch bevorzugt, weshalb ihre Häufigkeit im Verhältnis zu den anderen PAA Oligomer Strukturen erhöht ist. Der Abstand zwischen benachbarten Peaks der A Serie entspricht dem Verlust einer Acrylsäuregruppe.

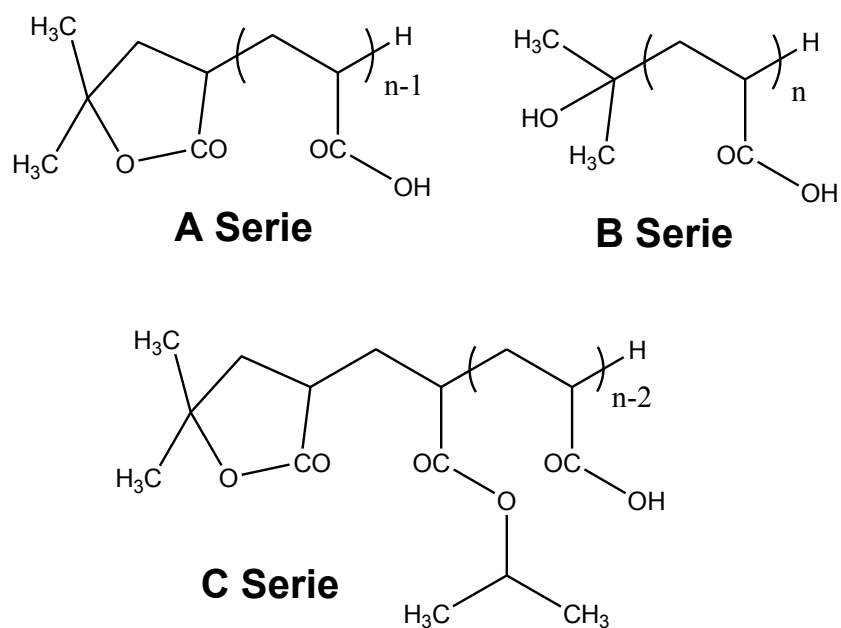


Abbildung 48: Zerfallsprodukte von ESI-abgeschiedener PAA nach R. Lattimer

Bei einem Vergleich der MALDI-Spektren der Ausgangssubstanz und der ESI abgeschiedenen PAA wird deutlich, dass beide Spektren grundsätzlich identisch sind. Bei der Elektrospray Ionisation kommt es zu keinem signifikanten Abbau der Probensubstanz.

## 5. Anwendungsbeispiele

### 5.1 Beschichtung von zeolithbeschichteten Metalloberflächen

Es wurden Untersuchungen durchgeführt bei denen der Erhalt der anti-bakteriellen Wirkung von Kupfer und Silber nach der ESI-Beschichtung mit PAA nachgewiesen werden sollte.

Dafür wurden drei verschiedene Zeolith-Lösungen auf Si-Wafer getropft und das Lösungsmittel über Nacht abgedampft. Die Lösungen bestanden aus: 1. Zeolith (Ze), 2. Zeolith mit Kupfer (Ze-Cu) und 3. Zeolith mit Kupfer und Silber (Ze-Cu-Ag) gelöst in Methanol. Diese Zeolith beschichteten Metalloberflächen unterschiedlicher Zusammensetzung wurden mit PAA mittels ESI beschichtet. Anschließend sollte ein Bakterientest zeigen, wie überlebensfähig Bakterien auf den unterschiedlich beschichteten Metalloberflächen sind. Sollten die Bakterien trotz einer Bedeckung mit PAA aufgrund der antibakteriellen Wirkung des Kupfers bzw. des Silbers absterben, wäre dies eine Möglichkeit, so z. B. den Griff von Einkaufswagen oder Münzen anti-bakteriell auszustatten.

Die PAA wurde bei einem Abstand von 100 mm, einer Flussrate von 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ , einer Spannung von + 6,5 kV (Kapillare) und einer Beschichtungszeit von 15 min abgeschieden.

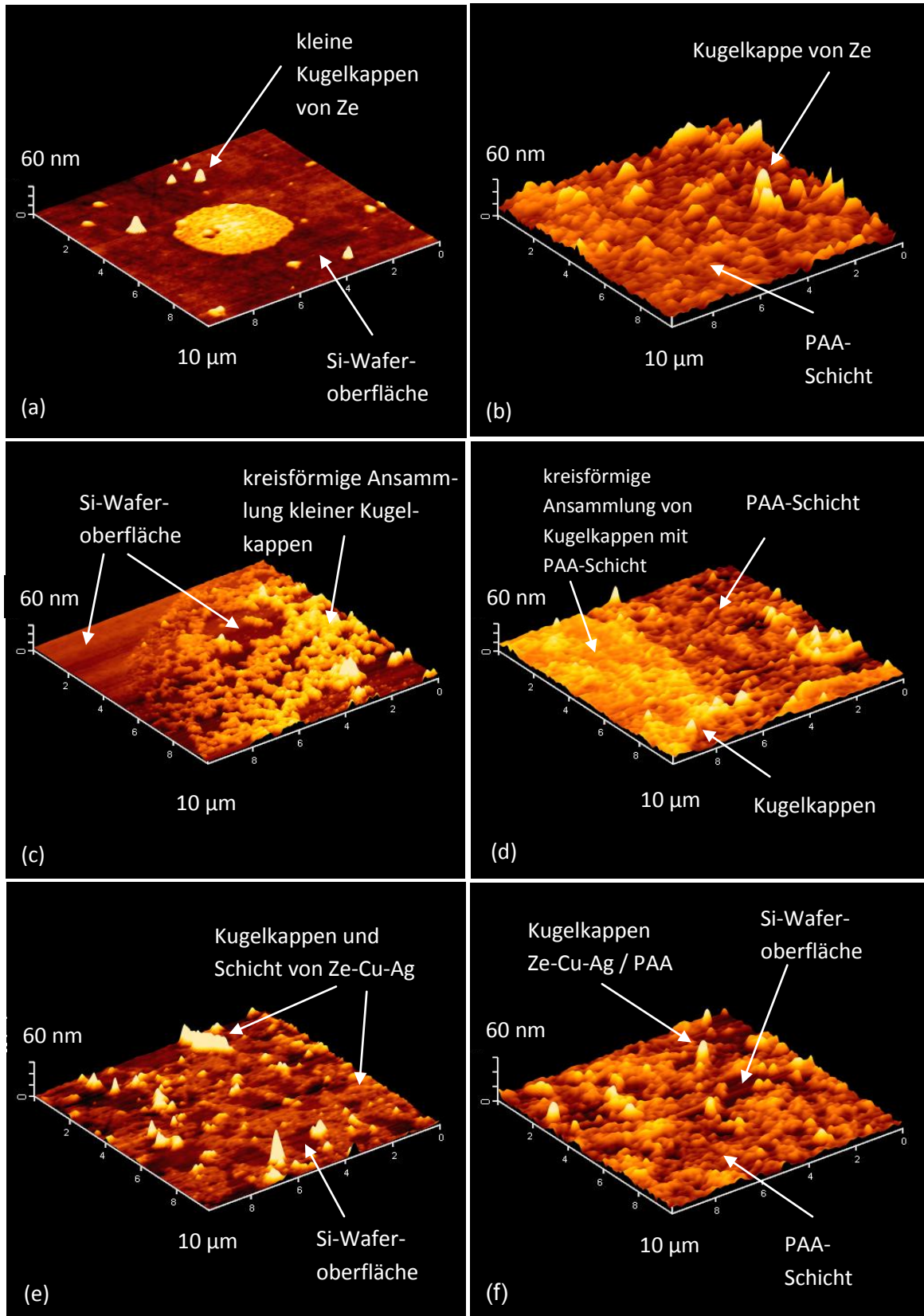


Abbildung 49: AFM-Aufnahmen der PAA-Beschichtung Zeolith beschichteter Metalloberflächen a. Zeolith, b. Zeolith + PAA, c. Zeolith + Cu, d. Zeolith + Cu + PAA, e. Zeolith + Cu + Ag und f. Zeolith + Cu + Ag + PAA

Die AFM-Aufnahmen der Proben sind in **Abbildung 49** zu sehen. Zeolithe bestehen aus über O-Brücken verknüpften  $\text{AlO}_4^-$  und  $\text{SiO}_4^-$ -Tetraedern und besitzen poren- bzw. kanalartige Gänge, in welche die PAA-Ketten im Idealfall hinein diffundieren können. Die Haftung der PAA-Schichten auf den Zeolithschichten ist wegen der mechanischen Haftung der Schicht ausgesprochen gut, so dass während der AFM-Aufnahmen keine PAA-Moleküle verschoben wurden und sehr detaillierte AFM-Bilder entstanden.

Bei allen drei Zeolith-Lösungen ist die Beschichtung keine homogene Schicht. Es scheiden sich PAA-Agglomerate in Form von kleinen Kugelkappen ab, welche bis zu 20.000 Makromoleküle enthalten. Besonders bei der Beschichtung mit Ze-Cu wird deutlich, dass die kleinen Kugelkappen auch in großen kreisförmigen Strukturen mit Durchmessern von mehr als 20  $\mu\text{m}$  gefunden werden. Nach der ESI-Beschichtung mit PAA ist bei allen Ze-beschichteten Metalloberflächen die gleiche Veränderung zu sehen. Die ursprünglichen Strukturen verschwinden unter der PAA-Schicht, die zunächst homogen aussieht, bei genauerem Hinsehen aber Löcher aufweist. Dies wird auch von den XPS-Ergebnissen (**Tabelle 13**) bestätigt. Der Bedeckungsgrad mit PAA liegt bei allen Versuchen reproduzierbar bei etwa 40%.

*Tabelle 13: XPS-Ergebnisse der PAA-Beschichtung von verschiedenen Zeolith-beschichteten Metalloberflächen*

<b>Art der Beschichtung</b>	<b>Bedeckungsgrad (%)</b>
<b>PAA</b>	<b>38,4</b>
<b>Ze</b>	<b>42,1</b>
<b>Ze-Cu</b>	<b>41,1</b>
<b>Ze-Cu-Ag</b>	<b>39,3</b>

Die Bakterientests führten zu der Erkenntnis, dass Si-Wafer, welche Cu und/oder Ag enthalten, eine anti-bakterielle Aktivität gegenüber von *B. subtilis*, *S. pneumonia*, *E. coli* and *C. albicans* zeigen. Dies kann möglicherweise als Nachweis dienen, dass die bakterielle Aktivität von Cu und Ag trotz einer Bedeckung mit PAA erhalten bleibt. Das Zeolith dient als Speichermedium, so dass Cu- oder Ag-Atome nach und nach aus den Zeolithen hinaus diffundieren können. So kann sichergestellt werden, dass z. B. nach erstmaligem Berühren des Griffes eines Einkaufswagens auch noch nach längerer Zeit, wenn sich organisches Material auf dem Griff abgeschieden hat, eine anti-bakterielle Wirkung vorhanden ist.

### 5.2 Beschichtung eines Melamin-Formaldehyd-Schaumstoffes

Ziel war es, die hydrophile Oberfläche eines Melamin-Formaldehyd-Schaumstoffs der Firma, Benien Produktionstechnik GmbH so zu modifizieren, dass sie wasserabweisend wird.

Um das zu erreichen, wurde der Melamin-Formaldehyd-Schaumstoff mit Polystyrol, gelöst in Ethylacetat, unter alternierender Polarität beschichtet.

Voruntersuchungen, bei denen das Beschichtungsverhalten von PS auf einem Si-Wafer untersucht wurde, zeigten in den AFM-Bildern drei verschiedenartige charakteristische Strukturen. Ein Teil des Si-Wafers war mit einem homogenen PS-Film bedeckt (**Abbildung 50a**). In **Abbildung 50b** ist zu erkennen, dass sich in dem scheinbar homogenen Film Löcher befinden, während **Abbildung 50c** eine wabenartige Struktur zeigt.



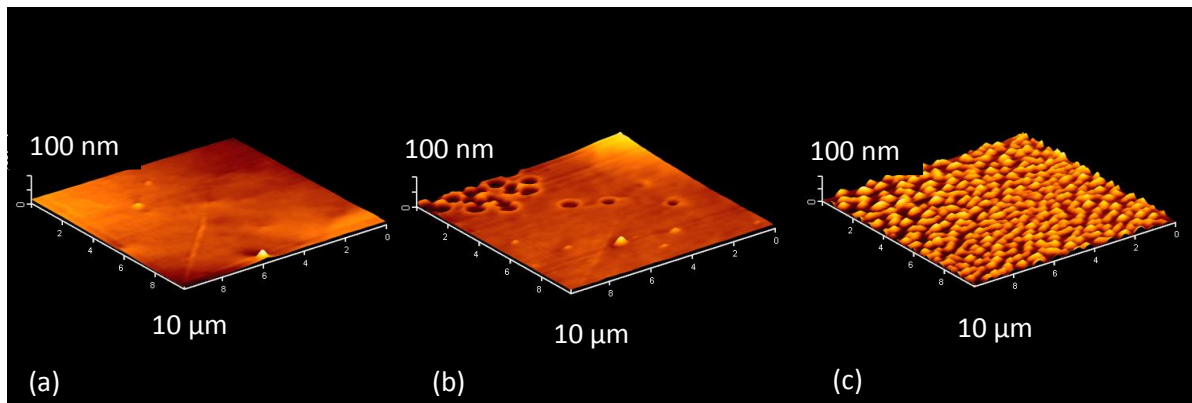


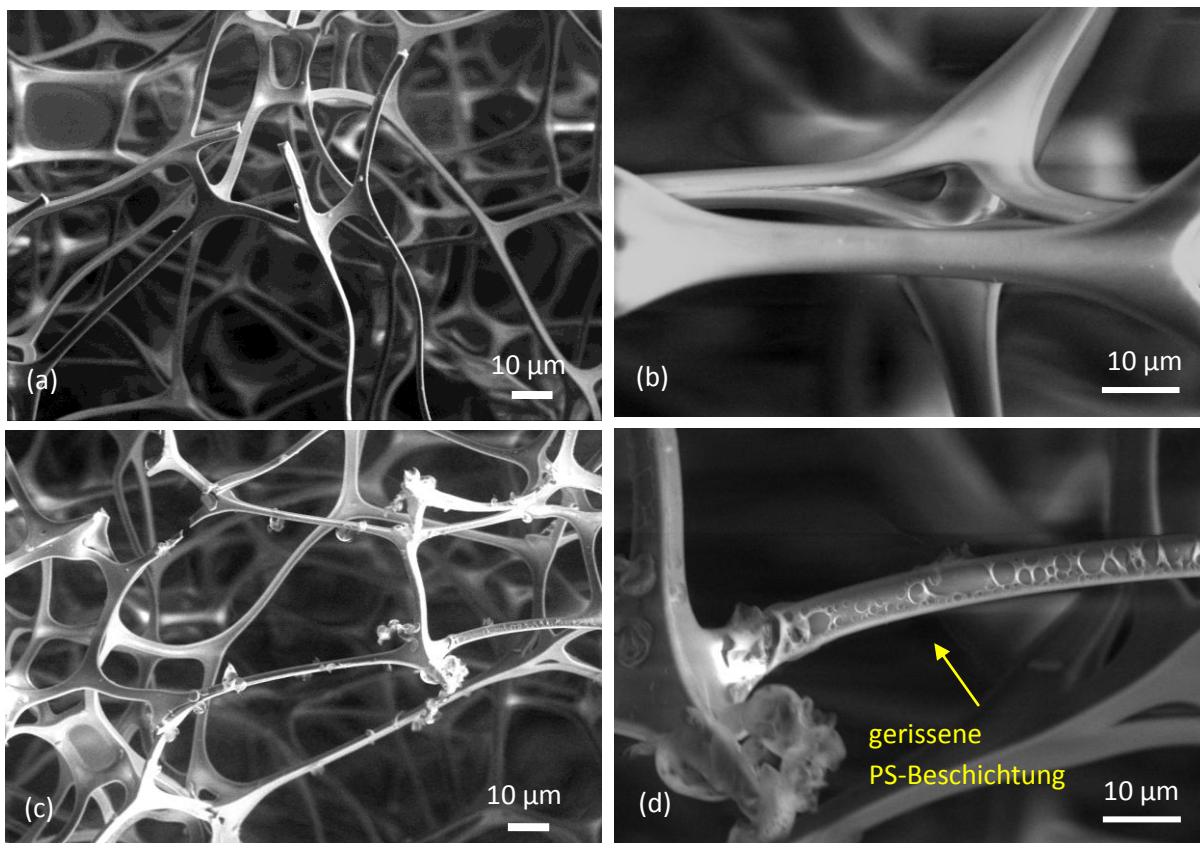
Abbildung 50: AFM-Aufnahmen eines Si-Wafers beschichtet mit PS  
a. homogener Film, b. Film mit beginnenden Rissen und c. vollständig aufgerissener Film

Einen Erklärungsansatz bietet möglicherweise der Prozess der Entnetzung. Dies ist eine Form der Strukturbildung, die bei makromolekularen Filmen auftreten kann. Sie ist im Allgemeinen unerwünscht und lässt aus einem homogenen Film eine Struktur aus isolierten Tropfen entstehen [99-102].

Der Dampfdruck von Ethylacetat ist bei Raumtemperatur mit 9,8 kPa geringer als der von Methanol, so dass bei einem Abstand von 100 mm und einer Flussrate von 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ , das Lösungsmittel nicht vollständig verdunstet, bevor die Polymerlösung auf der Metalloberfläche abgeschieden wird. Das Lösungsmittel verdunstet nachträglich und es bildet sich zunächst ein homogener, glatter Film aus Polystyrol- und Lösungsmittelmolekülen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erstarren die individuellen Polystyrolmoleküle unter intrinsischer Verspannung und es entstehen Löcher. Die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Polymermolekülen sind stärker als zwischen den Polymermolekülen und dem Substrat. Dieser Effekt des nachträglichen Aufreißens der Polymerschichten nach der Abscheidung ist bei PAA nicht zu beobachten. Allerdings bieten die Carboxylgruppen der PAA möglicherweise eine bessere Haftung vom Polymer zum Substrat, wodurch ein solches Aufreißen der Schichten verhindert wird.

Der aus den XPS-Daten ermittelte Bedeckungsgrad von 90% unterstützt die Aussage, dass der Si-Wafer von keiner homogenen, 6 nm dicken PS-Schicht bedeckt ist.

REM-Aufnahmen der Beschichtung des Melamin-Formaldehyd-Schaumstoffs mit Polystyrol, unter den gleichen Bedingungen beschichtet wie im Vorversuch die Si-Wafer, sind in **Abbildung 51** zu sehen. Besonders der Vergleich der Aufnahmen von **Abbildung 51b** und **d** zeigt, dass auch bei der Beschichtung des Schaumstoffs die abgeschiedene Schicht eingerissen ist.



*Abbildung 51: REM-Aufnahmen einer PS-Beschichtung eines Melamin-Formaldehyd-Schaumstoffs a. unbeschichtet b. unbeschichtet c. beschichtet d. beschichtet (Detektor: druckvariabel VPSE G3)*

Der beschichtete Schaumstoff wurde mit einem Wassertropfentest (gefärbt mit Tinte) auf die Wirksamkeit der Oberflächenmodifizierung getestet. Nach der ESI-Beschichtung wird die zunächst hydrophile Oberfläche hydrophob und der Wassertropfen sinkt nicht mehr ein (**Abbildung 52**).

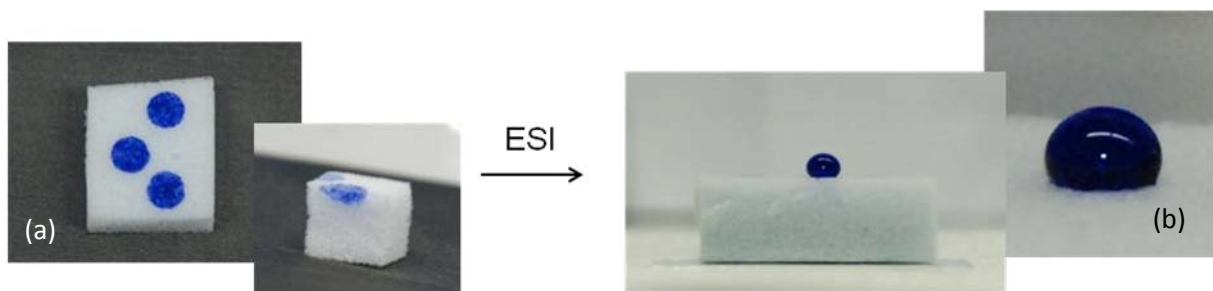


Abbildung 52: Fotos des Melamin-Formaldehyd-Schaumstoffs

a. unbehandelt b. beschichtet mit PS

Solche Oberflächenmodifizierungen sind ein gutes Beispiel für die Anwendbarkeit der Elektrospray Ionisation, was zeigt, dass auch isolierende nichtleitende Materialien beschichtet werden können.

### 5.3 Beschichtung eines Polyurethan-Schlauches

Polyurethan-Schläuche, wie in **Abbildung 53** dargestellt, werden in der Medizintechnik als Sonde für die künstliche Ernährung verwendet. Sie werden häufig für längerfristige Anwendungen genutzt, da sie neben einer hohen Flexibilität auch eine hohe Biokompatibilität besitzen und damit gut für den Einsatz im menschlichen Körper geeignet sind [103].

In Zusammenarbeit mit der TU Berlin und der Universitätsmedizin-Charité Berlin sollte für einen Forschungsantrag ein PU-Schlauch mit Shape-Memory-Effekt von außen so beschichtet werden, dass er eine besonders gleitfähige, die Oesophagus-Schleimhaut

## 5. Anwendungsbeispiele

---

nicht verletzende Oberfläche bekommt. Eine solche Oberfläche hat den Vorteil, dass bei Frühgeborenen die noch nicht vollständig entwickelten Organe des Nasen-Rachen-Speiseröhrenbereichs vor Läsionen geschützt werden.



*Abbildung 53: Bild eines Polyurethan-Schlauchs*

Für diesen Handversuch wurde der mit Diethylether gewaschene PU-Schlauch mittels alternierender Polarität mit Polyvinylidenfluorid bei einer Spannungsdifferenz von 10 kV ( $f = 10$  Hz), einem Abstand von 100 mm und einer Flußrate von 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  beschichtet. PVDF wurde in Anlehnung an Polytetrafluorethylen als Kandidat für eine reibmindernde Oberfläche ausgewählt.

*Tabelle 14: XPS Ergebnisse der PVDF-Beschichtung eines Polyurethan-Schlauchs*

<b>Probe</b>	<b>[C] in %</b>	<b>[O] in %</b>	<b>[N] in %</b>	<b>[F] in %</b>
<b>PU</b>	<b>86,1</b>	<b>11,9</b>	<b>2,0</b>	
<b>PU+PVDF</b>	<b>88,8</b>	<b>9,4</b>	<b>1,1</b>	<b>0,7</b>

Die Ergebnisse der XPS-Messung sind in **Tabelle 14** dargestellt. Der nach der Beschichtung gemessene F-Anteil ist sehr gering, zeigt aber einen deutlichen Peak im F 1s Spektrum (**Abbildung 54**).

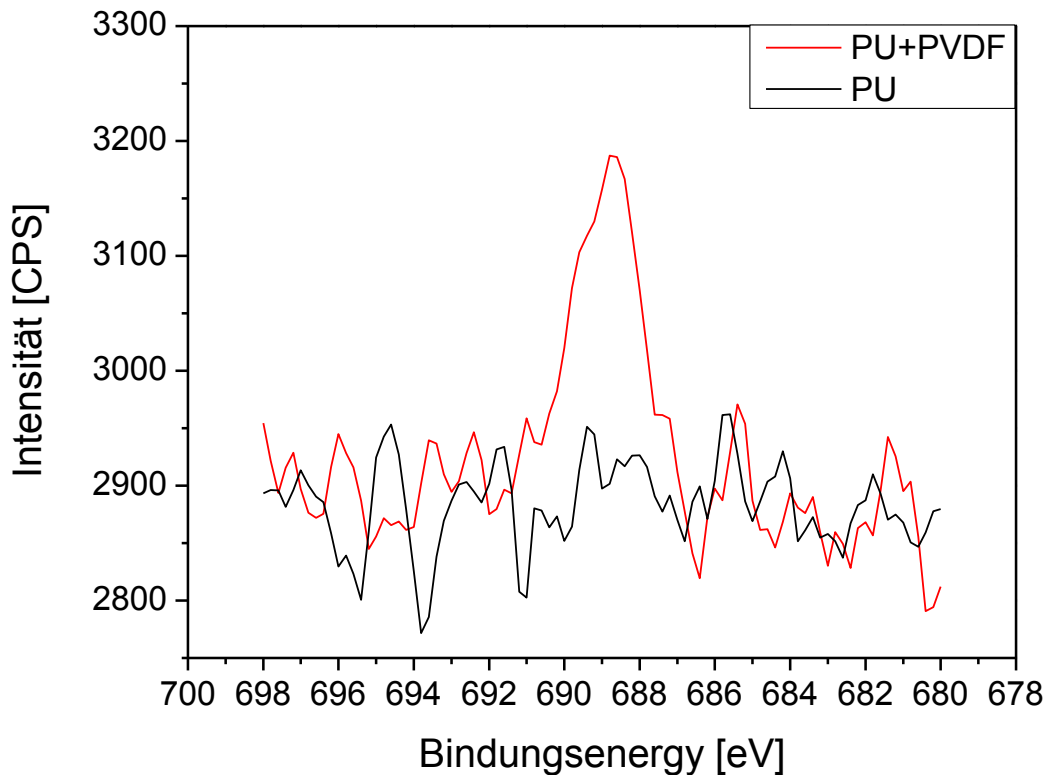


Abbildung 54: F 1s Spektrum der XPS-Messung des unbehandelten und behandelten PU-Schlauchs

Für den Forschungsantrag ist das Ergebnis ausreichend, da in diesem Handversuch nur gezeigt werden sollte, dass PU-Schläuche grundsätzlich mittels ESI mit PVDF beschichtet werden können.



## **6. Erkenntnisse über die optimalen Versuchsbedingungen für Schichtabscheidungen**

Die Morphologie abgeschiedener ESI-Schichten ist in starkem Maße von den eingestellten Parametern abhängig und kann entsprechend der gewünschten Anwendung beeinflusst werden.

Für ESI-Abscheidungen eignen sich besonders gut polare Lösungsmittel mit einem hohen Dampfdruck, wie z. B. Methanol. Die Wahl des Polymers ist eher durch das dafür benötigte Lösungsmittel beschränkt. So kann z. B. PS gelöst in Toluol nicht versprüht werden. Wird das PS jedoch in Chloroform gelöst, ist es relativ unproblematisch möglich.

Schon vor der eigentlichen ESI-Beschichtung sollte kontrolliert werden, dass das Beschichtungsmaterial in der verwendeten Lösung homogen gelöst ist. Versprühte Polymer-Agglomerate werden auch in der Schicht als Agglomerate wiedergefunden. Das ESI bewirkt keine Trennung.

Desweiteren sollte die Spannung so gewählt werden, dass sie in der Mitte des cone-jet mode liegt. Bei dieser Prozessführung ist die Schichtmorphologie reproduzierbar. Der Spraykonus wirkt homogen, bleibt während des Versuches stabil und die abgeschiedene Schicht sieht gleichmäßig aus. Diese cone-jet Bedingungen werden meist bei Spannungen zwischen 4,0 kV und 6,0 kV erreicht.

Je nach Art des zu versprühenden Polymers kann es vorteilhaft sein, die Kapillare als Anode oder als Kathode zu schalten. Bezogen auf PAA ist eine Beschichtung mit der Kapillare als Anode sinnvoller, da hier der Bedeckungsgrad bei sonst gleichen Bedingungen höher und die Schicht glatter ist.

## 6. Erkenntnisse über die optimalen Versuchsbedingungen für Schichtabscheidungen

---

Die Beschichtungszeit hängt natürlich von der zu erreichenden Sollschichtdicke ab, kann aber über die Veränderung der Flussrate und der Konzentration der Polymerlösung beeinflusst werden. Sowohl eine höhere Flussrate als auch eine höhere Polymerkonzentration beschleunigen den Abscheideprozess. Beide Parameter sollten möglichst klein sein, da eine hohe Polymerkonzentration zu einer vermehrten Abscheidung von Agglomeraten oder im schlimmsten Fall zum Elektrospinnen führt. Eine hohe Flussrate kann schnell zu einem instabilen, inhomogenen Konus führen. Das am Ausgang der Kapillare geförderte Volumen kann nicht schnell genug über den Flüssigkeitsjet entfernt werden, so dass ein Überschuss an neuer Lösung nachströmt, was zu einer unerwünschten Tropfenbildung führt.

Grundsätzlich können sowohl leitfähige als auch isolierende Substrate beschichtet werden. Dabei sind leitfähige Substrate einfacher zu handhaben, da sie direkt als Gegenelektrode genutzt werden können. Die versprühten geladenen Tröpfchen bzw. Polymermoleküle werden aufgrund der Potentialdifferenz zwischen der Kapillare und dem Substrat entlang der Feldlinien auf das Substrat fokussiert. Im Vergleich zu einer Abscheidung mit alternierender Polarität bei der Beschichtung isolierender Substrate geht bei leitfähigen Substraten weniger versprühtes Material an die Umgebung verloren. Gleichzeitig bewirkt der elektrostatische Effekt bei der ESI die bevorzugte Beschichtung von unbedeckten Elektrodenflächen hohen Stromflusses, also der nicht isolierend beschichteten Stellen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Bedeckungsgrad und somit die Sollschichtdicke bei Beschichtungen leitfähiger Substrate schneller steigt als bei Beschichtungen isolierender Substrate. Bei leitfähigen Substraten ist sogar eine Rückseitenbeschichtung innerhalb eines Beschichtungsschrittes realisierbar.



Geometrisch gesehen sollte die Beschichtungsanordnung des Substrates in Normalenrichtung zur Kapillare erfolgen. Abscheidungen mit einer parallelen Anordnung der Gegenelektrode sind prinzipiell möglich. Sie sind aber sehr zeitintensiv und haben zu keiner glatteren Schichtmorphologie geführt.

Ein entscheidend wichtiger Beschichtungsparameter ist der Kapillaren-Proben-Abstand. Dieser Parameter beeinflusst die Schichtmorphologie maßgeblich. Ist der Kapillaren-Proben-Abstand gering (20 mm), so bildet sich auf dem Substrat ein homogener, Agglomerat-freier Film. Allerdings verdunstet das Lösungsmittel bei einem so kleinen Abstand während der Drift nicht vollständig aus den Mikrotröpfchen; der eigentliche ESI-Effekt mit dem kaskadenartigen Zerfall der Tropfen in immer kleinere Spezies, bis am Ende geladene individuelle Makromoleküle vorliegen, kann nicht vollständig ablaufen. Eine solche Prozessführung entspricht dann eher herkömmlichen Technologien, wie z. B. dem elektrostatischen Lackieren.

Bei PAA-Beschichtungen hat sich gezeigt, dass Beschichtungen mit einem Kapillaren-Proben-Abstand um 100 mm optimale Schichteigenschaften erbringen. Bei diesem Abstand findet eine weitgehende Verdunstung des Lösungsmittels statt, weshalb die Vereinzelung der Makromolekülonen in der Gasphase soweit wie möglich abgeschlossen sein sollte. Die Morphologie dieser Schichten setzt sich aus einer ultradünnen homogenen PAA-Schicht und abgeschiedenen PAA-Agglomeraten zusammen. Größere Abstände sind möglich, sind jedoch weniger effektiv. Bei gleicher Schichtdicke dauert die Beschichtung um ein Vielfaches länger, ohne eine nennenswerte Änderung der Schichtmorphologie zu erreichen.

Wie bereits zuvor beschrieben, sind Beschichtungszeit und Schichtdicke direkt miteinander verknüpft. Für kurze Beschichtungszeiten gilt eine lineare Abhängigkeit. Bei langen Beschichtungszeiten kommt das Wachstum jedoch zum Erliegen. Die

## 6. Erkenntnisse über die optimalen Versuchsbedingungen für Schichtabscheidungen

---

Beschichtung selbst isoliert das Feld gegenüber der Elektrode. Die mit dem Auftreffen von Makromolekülonen erscheinenden Ladungen können nicht mehr an die Elektrode abfließen. Die Beschichtung lädt sich auf, so dass weitere, gleichgeladene Makromolekülonen elektrostatisch abgelenkt bzw. abgestoßen werden. Entsprechend dem Wachstum der Schicht verändert sich die Schichtmorphologie. So kann bei der Wahl sehr kurzer Beschichtungszeiten eine Inselbildung eintreten, während bei langen Beschichtungen aufgrund der elektrostatischen Prozesse auch durchgehende, möglicherweise lochfreie Schichten abgeschieden werden.

Beschichtungen mit einer Erhöhung der Umgebungstemperatur an der Kapillarenspitze führten zu keiner Agglomerat-freieren, glatteren Schichtabscheidung. Obwohl die maximale Temperatur von 110°C deutlich über der Siedetemperatur von Methanol (64,7°C) liegt, reichte die Temperaturerhöhung nicht aus, um das Lösungsmittel auf einer Flugstrecke von 40 mm vollständig zu verdunsten. Die Morphologie der Schichten zeigt weiterhin ringförmige Strukturen.

Temperaturerhöhungen des Substrates auf 100°C führten bei der geringen Flugstrecke von 40 mm zu einer vergleichbaren Oberflächenmorphologie der abgeschiedenen Schichten gegenüber einer Abscheidung mit einem Kapillaren-Proben-Abstand von 100 mm ohne Erhöhung der Substrattemperatur. Der Bedeckungsgrad ist bei einer Beschichtung mit erhöhter Substrattemperatur und kürzerem Abstand deutlich geringer (33,0%) als bei Beschichtungen ohne Temperatur mit größerem Abstand (46,0%).

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden funktionalgruppentragende Polymere, insbesondere PAA und PAAm, mittels ESI auf verschiedenen Oberflächen abgeschieden. Das Ziel war es, durch Aufbringen einer ultradünnen Polymerschicht die Oberflächeneigenschaften des Substrates so zu verändern, dass die Oberflächen durch die Beschichtung funktionelle Gruppen bekommen und damit chemisch aktiv sind. Bei der Beschichtung von Si-Wafern mit PAA wurden zahlreiche Parameter variiert und deren Bedeutung bewertet:

- Der Einfluss des Kapillaren-Proben-Abstandes ist sehr groß und führt zu unterschiedlichen Schichttopographien bzw. -morphologien. Die Schichttopographie wurde dahingehend interpretiert, dass mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erst ab einem Kapillaren-Proben-Abstand von 100 mm (unter den hier angewandten Versuchsbedingungen) das Lösungsmittel so weit wie möglich verdunstet sein sollte, bevor es auf dem Substrat die Polymerschicht bildet. Der Bedeckungsgrad liegt bei kleinen Kapillaren-Proben-Abständen bei 100% und sinkt bei großen Abständen (200 mm) bis auf 22,5%.
- Eine erhöhte Temperatur (bis 110°C) an der Kapillarenspritze führt zu einer verstärkten Abscheidung von PAA-Agglomeraten und damit zu einem verringerten Bedeckungsgrad gegenüber der Abscheidung ohne Temperaturerhöhung.
- Ab einer Substrattemperatur von 100°C ist die Schichtmorphologie bei einem Abstand von 40 mm vergleichbar zu der Morphologie einer bei Raumtemperatur und 100 mm Abstand abgeschiedenen Schicht. Der Bedeckungsgrad ist mit 33% deutlich niedriger als ohne Temperaturerhöhung.

- Mit längerer Beschichtungszeit steigt die Schichtdicke. Die Schichtdicke steigt zunächst linear mit der Beschichtungszeit an, flacht dann ab und bleibt in der Folge konstant. Sowohl für PAA als auch für PAAm gilt, dass bei einer Sollschichtdicke von etwa 200 nm auf CF-Bündeln auch bei weiterer Beschichtung keine weiteres Schichtwachstum stattfindet. Der Bedeckungsgrad bleibt dann konstant bei 63,5% für PAA und etwa 40% bei PAAm.
- Bei Verwendung unterschiedlicher Polymerkonzentrationen in den Lösungen zur Abscheidung gleicher Sollschichtdicken ist der Bedeckungsgrad unabhängig von der Konzentration.
- Seitlich parallel zur Kapillare angeordnete Substrate wiesen bei gleichen Beschichtungszeiten geringere Bedeckungsgrade als in Normalenrichtung zur Kapillare angeordnete Substrate auf. Die Schichtmorphologie war inhomogener im Vergleich zur üblichen (querstehenden) Probenanordnung. Bei der seitlich-parallelen Probenanordnung wird der Sprühkegel um 90° abgelenkt, d.h. die Feldlinien werden entsprechend abgebogen. Nichtgeladene Partikel werden durch die Schwerkraft nach unten befördert und stehen zur Beschichtung nicht zur Verfügung (Sprühverluste).
- Die Beschichtungspolarität hat Einfluss auf den Bedeckungsgrad. Am Beispiel von PAA wurde gezeigt, dass der Bedeckungsgrad bei einer Abscheidung mit der als Anode geschalteten Kapillare mit ca. 25% größer ist als bei Schaltung als Kathode. Mit Hilfe alternierender Polaritäten ist es bei Vermeidung von Schichtaufladungen ebenso möglich, Schichten abzuscheiden. Die erzielten max. Bedeckungsgrade betragen allerdings nur etwa 12% im Vergleich zu den Werten bei Schaltung der Kapillare als Anode.

- Eine Verringerung der Molmasse des zu versprühenden Polymers führt zu einer Erniedrigung des Bedeckungsgrades. Bei einem Kapillaren-Proben-Abstand von 200 mm liegt der Bedeckungsgrad bei PAA mit einer Molmasse von 450.000 g/mol bei 22,5%, während er bei PAA mit einer Molmasse von 1.800 g/mol nur bei 8,9% liegt. Auch die Morphologie der beiden Schichten unterscheidet sich deutlich. Neben einer dünnen PAA-Schicht mit PAA-Agglomeraten sind bei einer Abscheidung von PAA mit der Molmasse 1.800 g/mol zusätzlich stäbchenförmige Strukturen erkennbar.
- Sowohl bei der Abscheidung von PAA als auch bei der von PAAm ist die Morphologie der Schichten weitgehend unabhängig von verschiedenen Oberflächenenergien des Substrates (O<sub>2</sub>-, Br-, Allylamin-Plasma).
- Bei hoher Schichtdicke bzw. langer Beschichtungszeit ist die isolierende Wirkung der gebildeten Polymerschicht so groß, dass eine weitere Schichtabscheidung unmöglich wird. Weitere Abscheidungen sind dann nur noch an nichtbeschichteten Flächen möglich, die sich durchaus in Spalten oder gar auf der Rückseite (abgeschatteten Seite) des Substrats befinden können. Der Bedeckungsgrad der Rückseite erreicht auch bei großen Sollschichtdicken nicht die 80%-Marke. Ab einem Probendurchmesser von 10 mm ist der Bedeckungsgrad der Rückseite entlang des Durchmessers nicht konstant. Je weiter vom Rand entfernt, umso geringer wird der Bedeckungsgrad. In der Mitte der Probe ist er minimal. Die Morphologie zwischen der Vorder- und der Rückseite ist sehr unterschiedlich.

Die Schichten wurden auf Restlösemittelanteile bei verschiedenen Kapillaren-Proben-Abständen untersucht. Die Interpretation der jeweiligen Schichtmorphologien und der IR-Restlösemittelmengen legen nahe, dass bei PAA als

auch bei PAAm der größte Volumenanteil des Lösungsmittels innerhalb der ersten 20 mm Flugstrecke verdunstet. Der Methanol-Anteil liegt bei PAA-Beschichtungen nach einer Flugstrecke von 200 mm näherungsweise bei 0,4% und bei PAAm bei 1% relativ zur versprühten Lösungsmittelmenge.

Der Verbleib, der auf dem Substrat abgeschiedenen Makromoleküle von PAAm auf C-Fasern, ist nach dem Waschen bei hohen Schichtdicken sehr gut. Bei hohen Schichtdicken stehen näherungsweise alle erwarteten funktionellen Gruppen für chemische Reaktionen zur Verfügung. Bei PAA befinden sich bei hohen Schichtdicken (200 nm) auf der Vorderseite der Beschichtung etwa 2 COOH / 100 Atome und auf der Rückseite 1 COOH / 100 Atome. Am Beispiel von PAA auf einem Si-Wafer wurde gezeigt, dass durch Zugabe von Dibenzoylperoxid in die zu versprühende Lösung, die Lösungsmittelbeständigkeit von PAA auf der Substratoberfläche so erhöht werden konnte, dass vor und nach dem Waschen des beschichteten Wafers kein PAA-Verlust nachweisbar waren.

Mit Hilfe von MALDI-ToF-MS-Messungen wurde gezeigt, dass PAA mit einer Molmasse von 1.800 g/mol bei einer ESI-Abscheidung nicht abgebaut wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der ESI dünne, wenige Nanometer dicke Schichten abgeschieden werden können, wobei die Struktur der abgeschiedenen Schichten von der vollständigen Auflösung des Polymers im Lösungsmittel sowie der Vollständigkeit des ESI-Prozesses abhängig ist. Für jedes Polymer müssen die ESI-Parameter individuell eingestellt werden.

Die ESI ist besonders in Bezug auf Oberflächenfunktionalisierungen eine einfache und vielversprechende Methode. ESI bietet nicht nur die Möglichkeit dünne Schichten, sondern auch Multilagenaufbauten abzuscheiden. Das Versprühen unter Verwendung mehrerer Kapillaren bietet die Chance auf gleichzeitige Abscheidung verschiedener Substanzen

auf einem Substrat bzw. Gasphasenreaktionen, deren Produkte sofort nach der Entstehung fixiert werden können.

In Hinblick auf Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffe können Polyallylamin-Zwischenschichten durchgängig kovalente Bindungen zu Oberflächen-bromierten C-Fasern auf der einen Seite und zu einer Epoxidharzmatrix auf der anderen Seite herstellen. Erste Experimente zeigen, dass hochhaftfeste und dauerfeste C-Faser-Composite zu erwarten sind.

Da ESI den großen Vorteil bietet, dass grundsätzlich alle Substrate beschichtet werden können, sollten Oberflächenfunktionalisierungen selbst von inerten Polyolefinen, wie z. B. Polyethylen und Polypropylen oder auch Polytetrafluorethylen möglich sein, was den Rahmen dieser Arbeit überschritten hat.

Allgemein betrachtet ist die ESI eine vielversprechende Methode zur Schichtabscheidung und Oberflächenfunktionalisierung mit einer enormen Fülle an Möglichkeiten. Sie muss lediglich für die jeweilige Anwendung optimiert werden.





## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Papirer, E., D.Y. Wu, and J. Schultz, *Adhesion of flame-treated polyolefins to styrene butadiene rubber*. Journal of Adhesion Science and Technology, **7** (1993) 343-362.
- [2] Kim, C.Y., J. Evans, and D.A.I. Goring, *Corona-induced autohesion of polyethylene*. Journal of Applied Polymer Science, **15** (1971) 1365-1375.
- [3] Thyen, R., A. Weber, and C.P. Klages, *Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure*. Surface and Coatings Technology, **97** (1997) 426-434.
- [4] Tendero, C., et al., *Atmospheric pressure plasmas: A review*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, **61** (2006) 2-30.
- [5] Friedrich, J., G. Kühn, and J. Gähde, *Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren. Teil I: Strukturänderungen von Polymeren nach Plasmaätzung*. Acta Polymerica, **30** (1979) 470-477.
- [6] Fridman, A., *Plasma chemistry*(2008), New York Cambridge University Press.
- [7] Friedrich, J., *The plasma chemistry of polymer surfaces*(2012) Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. 473.
- [8] Owens, D.K., *Mechanism of corona-induced self-adhesion of polyethylene film*. Journal of Applied Polymer Science, **19** (1975) 265-271.
- [9] Wettmarshausen, S., et al., *Plasmabromination – the Selective Way to Monotype Functionalized Polymer Surfaces*. Plasma Processes and Polymers, **4** (2007) 832-839.
- [10] Choy, K.L., *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science, **48** (2003) 57-170.
- [11] Ashfold, M.N.R., et al., *Thin film diamond by chemical vapour deposition methods*. Chemical Society Reviews, **23** (1994) 21-30.
- [12] Bryant, W.A., *The fundamentals of chemical vapour deposition*. Journal of Materials Science, **12** (1977) 1285-1306.
- [13] Iler, R.K., *Multilayers of colloidal particles*. Journal of Colloid and Interface Science, **21** (1966) 569-594.
- [14] Hu, Z., et al., *Performance of polymer solar cells fabricated by dip coating process*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **99** (2012) 221-225.
- [15] Darhuber, A.A., et al., *Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces*. Journal of Applied Physics, **88** (2000) 5119-5126.
- [16] Lawrence, C.J., *The mechanics of spin coating of polymer films*. Physics of Fluids, **31** (1988) 2786-2795.
- [17] Sahu, N., B. Parija, and S. Panigrahi, *Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review*. Indian Journal of Physics, **83** (2009) 493-502.
- [18] Fukuda, T., et al., *Surface morphology of fluorene thin film fabricated by electrospray deposition technique using two organic solvents: Application for organic light-emitting diodes*. Thin Solid Films, **520** (2011) 600-605.
- [19] Krebs, F.C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **93** (2009) 394-412.

- [20] Altmann, K., R.-D. Schulze, G. Hidde, J. Friedrich, *Electrospray ionization for deposition of ultra-thin polymer layers - principle, electrophoretic effect and applications*. Journal of Adhesion Science and Technology, **27** (2012) 1-18.
- [21] Friedrich, J., et al., *Ultra-Thin Polymer Layer Deposition by Aerosol-Dielectric Barrier Discharge (DBD) and Electrospray Ionization (ESI) at Atmospheric Pressure*. Journal of Adhesion Science and Technology, **24** (2010) 1329-1350.
- [22] Zeleny, J., *The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces*. Physical Review, **3** (1914) 69.
- [23] Dole, M., *Molecular Beams fo Macroions*. Journal of Chemical Physics, **49** (1968) 2240-2249.
- [24] Fenn, J.B., *Electrospray Wings for Molecular Elephants (Nobel Lecture)*. Angewandte Chemie International Edition, **42** (2003) 3871-3894.
- [25] Fenn, J.B., et al., *Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules*. Science, **246** (1989) 64-71.
- [26] Ju, J., Y. Yamagata, and T. Higuchi, *Thin-Film Fabrication Method for Organic Light-Emitting Diodes Using Electrospray Deposition*. Advanced Materials, **21** (2009) 4343-4347.
- [27] Hwang, W., et al., *Electrospray deposition of polymer thin films for organic light-emitting diodes*. Nanoscale Research Letters C7 - 52, **7** (2012) 1-7.
- [28] Kim, Y.S., *Fabrication of carbon black-polymer composite sensors using a position-selective and thickness-controlled electrospray method*. Sensors and Actuators B: Chemical, **147** (2010) 137-144.
- [29] Zhao, X.-Y., et al., *Enhancement of the performance of organic solar cells by electrospray deposition with optimal solvent system*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **121** (2014) 119-125.
- [30] Muhammad, N.M., et al., *CIS layer deposition through electrospray process for solar cell fabrication*. Current Applied Physics, **11** (2011) S68-S75.
- [31] Aceituno Melgar, V.M., et al., *Highly selective micro-porous ZIF-8 membranes prepared by rapid electrospray deposition*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2014).
- [32] Aceituno Melgar, V.M., H.T. Kwon, and J. Kim, *Direct spraying approach for synthesis of ZIF-7 membranes by electrospray deposition*. Journal of Membrane Science, **459** (2014) 190-196.
- [33] Friedrich, J.F., et al., *New Plasma Techniques for Polymer Surface Modification with Monotype Functional Groups*. Plasma Processes and Polymers, **5** (2008) 407-423.
- [34] Kulkarni, P., P.A. Baron, and K. Willeke (eds.), *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd edition ed(2011), New York Wiley.
- [35] Jaworek, A., *Electrospray Technology for Thin-Film Deposition*(2010) Nova Science Pub Inc.
- [36] Rohner, T.C., N. Lion, and H.H. Girault, *Electrochemical and theoretical aspects of electrospray ionisation*. Physical Chemistry Chemical Physics, **6** (2004) 3056-3068.
- [37] Touboul, D., M.C. Jecklin, and R. Zenobi, *Ion internal energy distributions validate the charge residue model for small molecule ion formation by spray methods*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, **22** (2008) 1062-1068.

- [38] Rietveld, I.B., et al., *Electrospray Deposition, Model, and Experiment: Toward General Control of Film Morphology*. The Journal of Physical Chemistry B, **110** (2006) 23351-23364.
- [39] Kawakami, K., et al., *Preparation of fenofibrate solid dispersion using electrospray deposition and improvement in oral absorption by instantaneous post-heating of the formulation*. International Journal of Pharmaceutics, **450** (2013) 123-128.
- [40] Zhang, S. and K. Kawakami, *One-step preparation of chitosan solid nanoparticles by electrospray deposition*. International Journal of Pharmaceutics, **397** (2010) 211-217.
- [41] Jaworek, A. and A.T. Sobczyk, *Electrospraying route to nanotechnology: An overview*. Journal of Electrostatics, **66** (2008) 197-219.
- [42] Chen, C.H., et al., *ELECTROSTATIC SOL-SPRAY DEPOSITION OF NANOSTRUCTURED CERAMIC THIN FILMS*. Journal of Aerosol Science, **30** (1999) 959-967.
- [43] Ksapabutr, B., et al., *Investigation of nozzle shape effect on Sm<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> thin film prepared by electrostatic spray deposition*. Thin Solid Films, **516** (2008) 5618-5624.
- [44] Brar, S.K. and M. Verma, *Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques*. Trends in Analytical Chemistry, **30** (2011) 4-17.
- [45] Blanco-Fuente, H., et al., *Kinetics of anhydride formation in xerogels of poly(acrylic acid)*. Biomaterials, **17** (1996) 1667-1675.
- [46] TU Clausthal, *11. Ellipsometrie und Mikrogravimetrie*. Institut für Physikalische Chemie, Fortgeschrittenen Praktikum, (03.05.2005).
- [47] Jellison, J.G.E., *Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities*. Thin Solid Films, **313-314** (1998) 33-39.
- [48] Rietveld, I.B., et al., *Morphology control of poly(vinylidene fluoride) thin film made with electrospray*. Journal of Colloid and Interface Science, **298** (2006) 639-651.
- [49] Vandencastele, N. and F. Reniers, *Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **178-179** (2010) 394-408.
- [50] Sabbatini, L., et al., *Electrosynthesised thin polymer films: the role of XPS in the design of application oriented innovative materials*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **100** (1999) 35-53.
- [51] Beamson, G., D. Briggs ed. *High Resolution XPS of Organic Polymers The Scienta ESCA300 Database*. 1992, John Wiley & Sons.
- [52] Everhart, D.S. and C.N. Reilley, *Chemical derivatization in electron spectroscopy for chemical analysis of surface functional groups introduced on low-density polyethylene film*. Analytical Chemistry, **53** (1981) 665-676.
- [53] Alexander, M.R., P.V. Wright, and B.D. Ratner, *Trifluoroethanol Derivatization of Carboxylic Acid-containing Polymers for Quantitative XPS Analysis*. Surface and Interface Analysis, **24** (1996) 217-220.
- [54] Chilkoti, A., *Plasma-deposited polymeric films prepared from carbonyl-containing volatile precursors: XPS chemical derivatization and static SIMS surface characterization*. Chemistry of Materials, **3** (1991) 51-61.
- [55] Mix, R., et al., *Anbindung von Fluoreszenzfarbstoffen an plasmachemisch funktionalisierte und Cucurbituril-modifizierte Oberflächen*. Vakuum in Forschung und Praxis, **19** (2007) 31-37.

- [56] Lucas, S., et al., *Production and preliminary characterization of DC plasma polymerized allylamine film (PPAA) by NRA, ERD and XPS*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **266** (2008) 2494-2497.
- [57] Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, **56** (1986) 930-933.
- [58] Butt, H.-J., B. Cappella, and M. Kappl, *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*. Surface Science Reports, **59** (2005) 1-152.
- [59] Carpick, R.W. and M. Salmeron, *Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy*. Chem. Rev., **97** (1997) 1163-1194.
- [60] Seiler, H., *Secondary electron emission in the scanning electron microscope*. Journal of Applied Physics, **54** (1983) R1-R18.
- [61] Smith, K.C.A. and C.W. Oatley, *The scanning electron microscope and its fields of application*. British Journal of Applied Physics, **6** (1955) 391-399.
- [62] Hollander, J.M. and W.L. Jolly, *X-ray photoelectron spectroscopy*. Accounts of Chemical Research, **3** (1970) 193-200.
- [63] Fadley, C.S., *Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy*. Progress in Surface Science, **16** (1984) 275-388.
- [64] Fadley, C.S., *X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **178-179** (2010) 2-32.
- [65] Hoffmann, F.M., *Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules*. Surface Science Reports, **3** (1983) 107, 109-192.
- [66] Nishikawa, Y., et al., *Surface-enhanced infrared external reflection spectroscopy at low reflective surfaces and its application to surface analysis of semiconductors, glasses, and polymers*. Analytical Chemistry, **65** (1993) 556-562.
- [67] Francis, S.A. and A.H. Ellison, *Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors*. Journal of the Optical Society of America, **49** (1959) 131-137.
- [68] Song, Y.P., M.C. Petty, and J. Yarwood, *Effects of polarization of infrared spectra collected in reflection at grazing incidence*. Vibrational Spectroscopy, **1** (1991) 305-309.
- [69] Greenler, R.G., *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*. The Journal of Chemical Physics, **44** (1966) 310-315.
- [70] Altmann, K., R.-D. Schulze, and J. Friedrich, *Polymer Deposition Morphology by Electrospray Deposition - Modifications through Distance Variation*. Thin Solid Films, **564** (2014) 269-276.
- [71] Neagu, R., et al., *Initial Stages in Zirconia Coatings Using ESD*. Chemistry of Materials, **17** (2005) 902-910.
- [72] De la Mora, J.F., G. J. Van Berkel, C. G. Enke, R. B. Cole, M. Martinez-Sanchez, J. B. Fenn, *Electrochemical processes in electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, **35** (2000) 939-952.
- [73] Kebarle, P., *A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, **35** (2000) 804-817.

- [74] Achtzehn, T., et al., *The Coulomb instability of charged microdroplets: dynamics and scaling*. The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, **34** (2005) 311-313.
- [75] Thomson, B.A. and J.V. Iribarne, *Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure*. The Journal of Chemical Physics, **71** (1979) 4451-4463.
- [76] Iribarne, J.V. and B.A. Thomson, *On the evaporation of small ions from charged droplets*. The Journal of Chemical Physics, **64** (1976) 2287-2294.
- [77] Morota, K., et al., *Poly(ethylene oxide) thin films produced by electrospray deposition: morphology control and additive effects of alcohols on nanostructure*. Journal of Colloid and Interface Science, **279** (2004) 484-492.
- [78] Douslin, D.R., *Vapor pressure of water from -2.5 to 20°C*. The Journal of Chemical Thermodynamics, **3** (1971) 187-193.
- [79] Ambrose, D. and I.J. Lawrenson, *The vapour pressure of water*. The Journal of Chemical Thermodynamics, **4** (1972) 755-761.
- [80] Ambrose, D. and C.H.S. Sprake, *Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols*. The Journal of Chemical Thermodynamics, **2** (1970) 631-645.
- [81] Menrad, H. and A. König, *Eigenschaften von Alkohol-Kraftstoffen*, in *Alkoholkraftstoffe* 1982, Springer Vienna. p. 63-117.
- [82] Endler, D., *Herstellung und Untersuchung von Mikroresonatoren*, 2002, Universität Hamburg.
- [83] Chen, C.H., *Thin-Film Components for Lithium-Ion Batteries*. Delft University of Technology,, **Ph.D.Thesis** (1998).
- [84] Altmann, K., R.-D. Schulze, G. Hidde, J. Friedrich, *Elektrospray-Ionisation (ESI)*. Vakuum in Forschung und Praxis, **23** (2011) 17-23.
- [85] Wilhelm, O., L. Mädler, and S.E. Pratsinis, *Electrospray evaporation and deposition*. Journal of Aerosol Science, **34** (2003) 815-836.
- [86] Chen, D.-R., D.Y.H. Pui, and S.L. Kaufman, *Electrospraying of conducting liquids for monodisperse aerosol generation in the 4 nm to 1.8 [mu]m diameter range*. Journal of Aerosol Science, **26** (1995) 963-977.
- [87] Xu, N., et al., *A Microfabricated Dialysis Device for Sample Cleanup in Electrospray Ionization Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, **70** (1998) 3553-3556.
- [88] Foerch, R., et al., *Nitrogen plasma treatment of polyethylene and polystyrene in a remote plasma reactor*. Journal of Applied Polymer Science, **40** (2003) 1903-1915.
- [89] Dechant, J., *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*(1972) Akad.-Verlag. 516.
- [90] Bonner, O.D., *A comparison of hydrogen- and deuterium-bonding in carbon tetrachloride solutions of methanol*. The Journal of Chemical Thermodynamics, **2** (1970) 577-581.
- [91] Briggs, D. and G. Beamson, *Primary and secondary oxygen-induced C1s binding energy shifts in x-ray photoelectron spectroscopy of polymers*. Analytical Chemistry, **64** (1992) 1729-1736.
- [92] Mackie, N.M., D.G. Castner, and E.R. Fisher, *Characterization of Pulsed-Plasma-Polymerized Aromatic Films*. Langmuir, **14** (1998) 1227-1235.

- [93] Cunha, A.G., et al., *Characterization and evaluation of the hydrolytic stability of trifluoroacetylated cellulose fibers*. Journal of Colloid and Interface Science, **316** (2007) 360-366.
- [94] Vollhardt, K.P.C. and N.E. Schore, *Organische Chemie*, Dritte Auflage (2000) Wiley-VCH.
- [95] Kawaguchi, M. and K. Nozaki, *Synthesis, Structure, and Characteristics of the New Host Material [(C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>*. Chemistry of Materials, **7** (1995) 257-264.
- [96] Torrisi, A., *XPS study of five fluorinated compounds deposited on calcarenite stone: Part I. Unaged samples*. Applied Surface Science, **254** (2008) 2650-2658.
- [97] H. Trommer, K. Raith, and R.H.H. Neubert, *Investigating the degradation of the sympathomimetic drug phenylephrine by electrospray ionisation-mass spectrometry*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **52** (2010) 203-209.
- [98] Lattimer, R.P., *Pyrolysis mass spectroscopy of acrylic acid polymers*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **68-69** (2003) 3-14.
- [99] Keddie, J.L., R.A.L. Jones, and R.A. Cory, *Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films*. Europhysics Letters, **27** (1994) 59-64.
- [100] Herminghaus, S., R. Seemann, and D. Podzimek, *Strukturbildung und Dynamik in makromolekularen Filmen*. Nachrichten aus der Chemie, **49** (2001) 1398-1404.
- [101] Boucher, V.M., et al., *T<sub>g</sub> depression and invariant segmental dynamics in polystyrene thin films*. Soft Matter, **8** (2012) 5119-5122.
- [102] Ediger, M.D. and J.A. Forrest, *Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future*. Macromolecules, **47** (2013) 471-478.
- [103] Braun, J., et al., *Ernährungs sonden bei kritisch kranken Patienten*. Der Anaesthesist, **60** (2011) 352-365.

## 9. Publikationen von Teilergebnissen dieser Dissertation

Teilergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden bereits mit pauschaler Genehmigung des Vorsitzenden des Fachbereichs Chemie vom 30.04.1976 vorzeitig veröffentlicht.

### 1. Persönlich gehaltene Vorträge

K. Altmann

*„Electrophoretic effect of electrospray ionization (ESI) for deposition of thin layers”*

End-of-the-Year-Seminar der Fachgruppe VI.5, BAM, Berlin, 01.12.2011

K. Altmann

*„Deposition of thin solid films by electrospray ionisation (ESI)”*

Doktorandenseminar, BAM, Berlin, 15.05.2012

K. Altmann

*„Deposition of ultra-thin polymer layers bei ESI“*

Doktorandenseminar, BAM, Berlin, 09.12.2014

## 2. Weitere Vorträge

K. Altmann, J. Friedrich

*„Elektrophoretische Umhüllung von Kohlenstofffasern mit polymeren Haftvermittlern (ESI)“*

19. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium - Beschichtung, Modifizierung und Charakterisierung von Polymeroberflächen, Dresden, 19.10.2011

R. Mix, K. Altmann, J. Friedrich

*„Analytische Bestimmung funktioneller Gruppen auf Oberflächen“*

9. Workshop des ak-adp "Oberflächenfunktionalisierungen auf Kunststoffen, Metallen und Glas", Villa Rheinburg in Konstanz, 11.05.2011

J. Friedrich, R.-D. Schulze, K. Altmann

*„Umhüllende Beschichtung von Kohlenstoff-Fasern mit haftvermittelnden Polymeren im Plasma und im Hochspannungsfeld“*

XIX. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen, Mühlleiten/Erzgebirge, 06.03.2012 bis 08.03.2012

J. Friedrich, R. Mix, G. Hidde, R.-D. Schulze, K. Altmann

*„Amino and carboxylic group-containing films – comparison of plasma polymers and electrospray-deposited polyallylamine and polyacrylic acid films“*

14th International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE Garmisch-Partenkirchen, 11.09.2012



### 3. Veröffentlichungen

K. Altmann, R-D. Schulze, G. Hidde, J. Friedrich

*„Elektrospray-Ionisation (ESI) - Lochfreie elektrophoretische Abscheidung von ultra-dünnen Polymerschichten“*

Vakuum in Forschung und Praxis **23** (2011) 17-23

K. Altmann, R-D. Schulze, G. Hidde, J. Friedrich

*„Electrospray ionization for deposition of ultra-thin polymer layers - principle, electrophoretic effect and applications“*

Journal of Adhesion Science and Technology **27** (2012) 1-18

K. Altmann, R-D. Schulze, J. Friedrich

*„Polymer Deposition Morphology by Electrospray Deposition - Modifications through Distance Variation“*

Thin Solid Films **564** (2014) 269-276



## 10. Danksagung

Zunächst möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (Nr. Fr975-26/1) sowie der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung für die Finanzierung der vorliegenden Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Manfred Hennecke (BAM und FU Berlin) und Herrn Prof. Dr. Rainer Haag (FU Berlin) danke ich für die Übernahme des 1. Gutachters bzw. des Koreferats meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Jörg F. Friedrich für das Vertrauen in meine Fähigkeiten bei der Übergabe des DFG-Projektes an mich. Seine riesige Fülle an Ideen und Vorschlägen wurde von mir sorgfältig geprüft und führte zu einigen guten und überraschenden Ergebnissen. Er war ein Chef zum Anfassen. Vielen Dank Herr Friedrich, dass Sie sich immer Zeit für mich genommen haben, wenn ich ein Problem hatte.

Ein weiterer besonderer Dank geht an meinen fachlichen Betreuer Dr. R.-D. Schulze. Neben der fachlichen Kompetenz bezüglich meines Themas brachte er mir bei, alles in Frage zu stellen und so die Ursache hinter dem Ergebnis zu erforschen.

Ein ganz herzlicher Dank geht an meine Kolleginnen Anne-Kathrin Barthel und Gundula Hidde. Beide hörten sich meine endlosen Monologe über die Erfolge und Misserfolge in meinem Leben täglich an, ohne daran zu verzweifeln. Desweiteren möchte ich Gundula Hidde für die kompetente Hilfe bei den XPS-Messungen danken.

## 10. Danksagung

---

Herrn Frank Milczewski möchte ich für die tatkräftige Unterstützung bei den Plasmaexperimenten danken und dafür, dass er immer zur Stelle war, wenn man ihn brauchte.

Aus anderen Fachbereichen danke ich Frau S. Benemann für die REM-Aufnahmen, Herrn Dr. S. Weidner für die MALDI-ToF-MS Messungen und Herrn Dr. M. Girod für die Hilfe bei den Lichtstreuexperimenten.

Zuletzt, aber nicht weniger wichtig, möchte ich meiner Familie danken. Ohne die tatkräftige Unterstützung meines Ehemannes, Arne-Kristian Altmann, und die Hilfe meiner Eltern nach der Geburt unserer Tochter hätte ich diese Arbeit niemals in dieser Zeit schaffen können. Vielen Dank.