

Aminofunktionalisierung von Polymeren mittels Plasmamodifizierung und Plasmapolymerisation

in stickstoffhaltigen Gasen

Asmus Meyer-Plath*, Renate Mix, and Jörg Friedrich

Fachgruppe VI.5 Polymeroberflächen

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Berlin



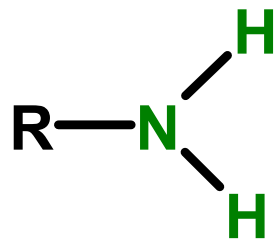
Übersicht

- **Einleitung**
 - **Aminogruppen**
 - **Verfahren der Aminofunktionalisierung in N-haltigen Gasen**
- **Funktionalisierungsergebnisse**
 - **Prozeßeffizienz und –selektivität für primäre Aminogruppen**
 - **Stabilität der Aminofunktionalisierung**
- **Derivatisierungstechniken**
- **Schlußfolgerungen**

Zielstellung

Plasmaprozesse für die

- **Kontrollierte Funktionalisierung bis hin zur**
- **Monofunktionalisierung von Polymeroberflächen**



Primäre Aminogruppen

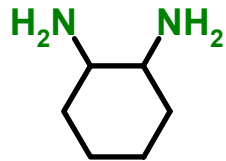
- **Elektropositiv**
 - **Bei physiologischem pH positiv geladen**
 - **Bilden Wasserstoffbrücken**
- ⇒ **Erlauben vielfältige, z.T. hoch selektive Kopplungsreaktionen**
- ⇒ **Bilden Ladungstransferkomplexe**
- ⇒ **Immobilisierung negativ geladener Proteine/DNA**

Aminofunktionalisierung mittels Modifizierung und Polymerisation

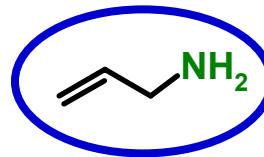
Ammoniak



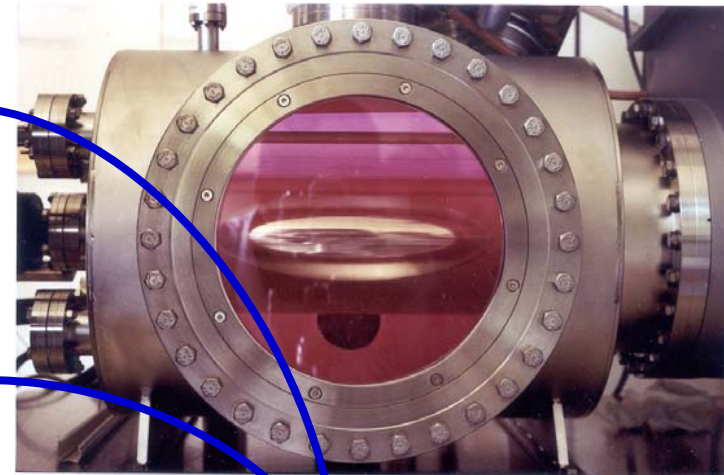
1,2-DACH



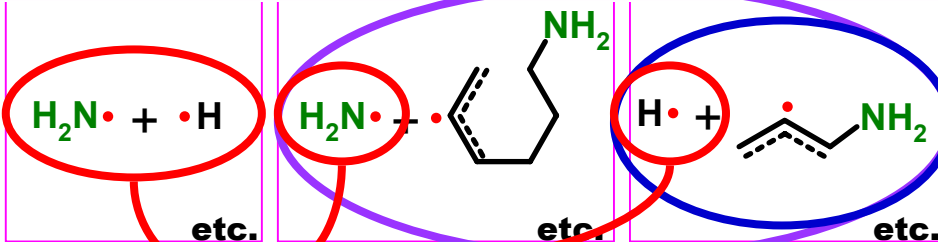
Allylamin



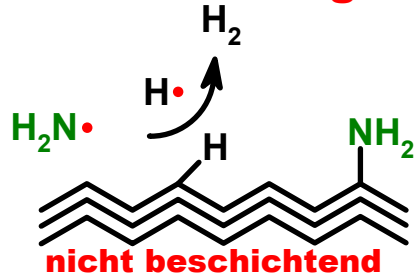
Plasmareaktor, z.B. 13.56 MHz



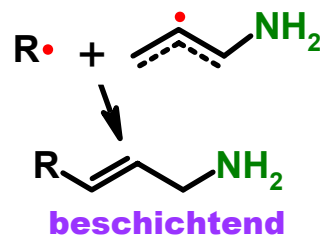
Fragmentation durchs Plasma



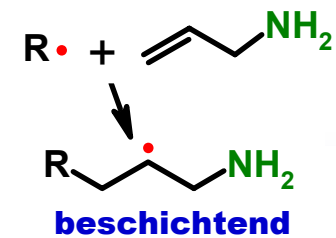
Modifizierung



Polyrekombination

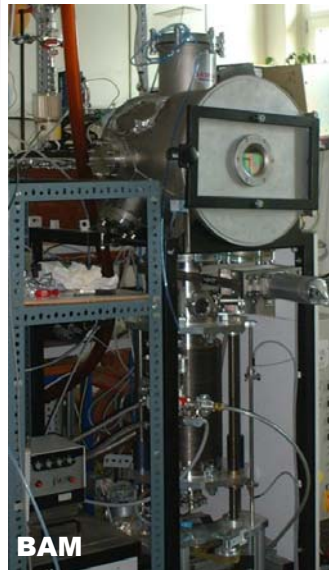


Polymerisation



... sowie VUV-induzierte Prozesse

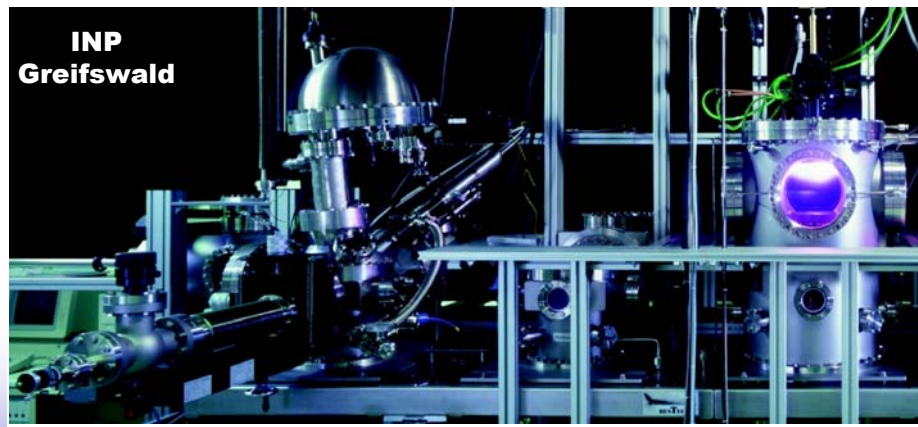
Die Suche nach *effizienter* **Aminofunktionalisierung**



Studierter Parameterbereich

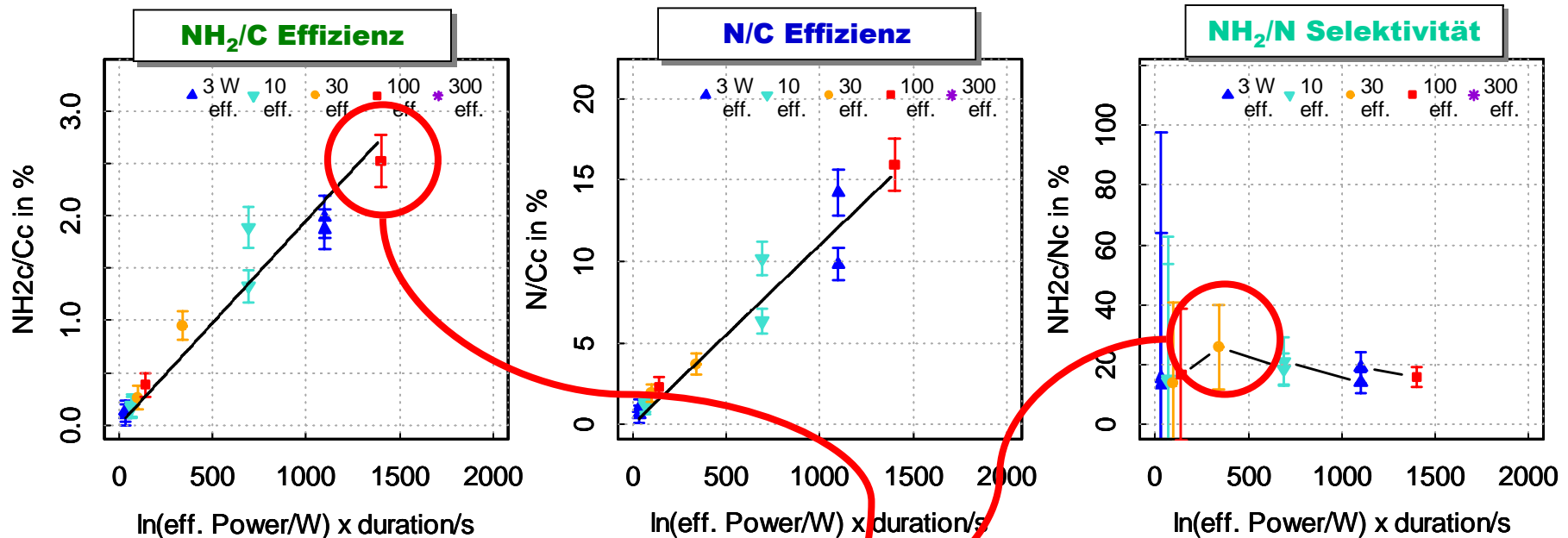
- RF-Plasma vs. MW-Plasma
- cw vs. gepulste Plasmen
- UHV vs. Feinvakuum Reaktoren
- N_2+H_2 vs. NH_3
- DACH vs. Allylamin
- Homopolymerisation vs. Copolymerisation
- Zumischung von H_2

→ ca. 180 verschiedene Variationen



Funktionalisierung mittels RF-Plasmodifizierung von PP in NH₃

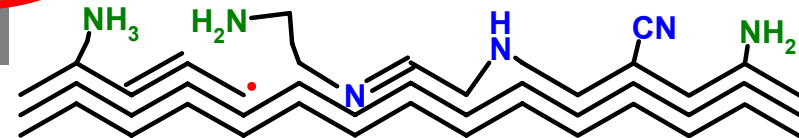
Aminogruppenachweis erfolgt durch Derivatisierung und XPS ...



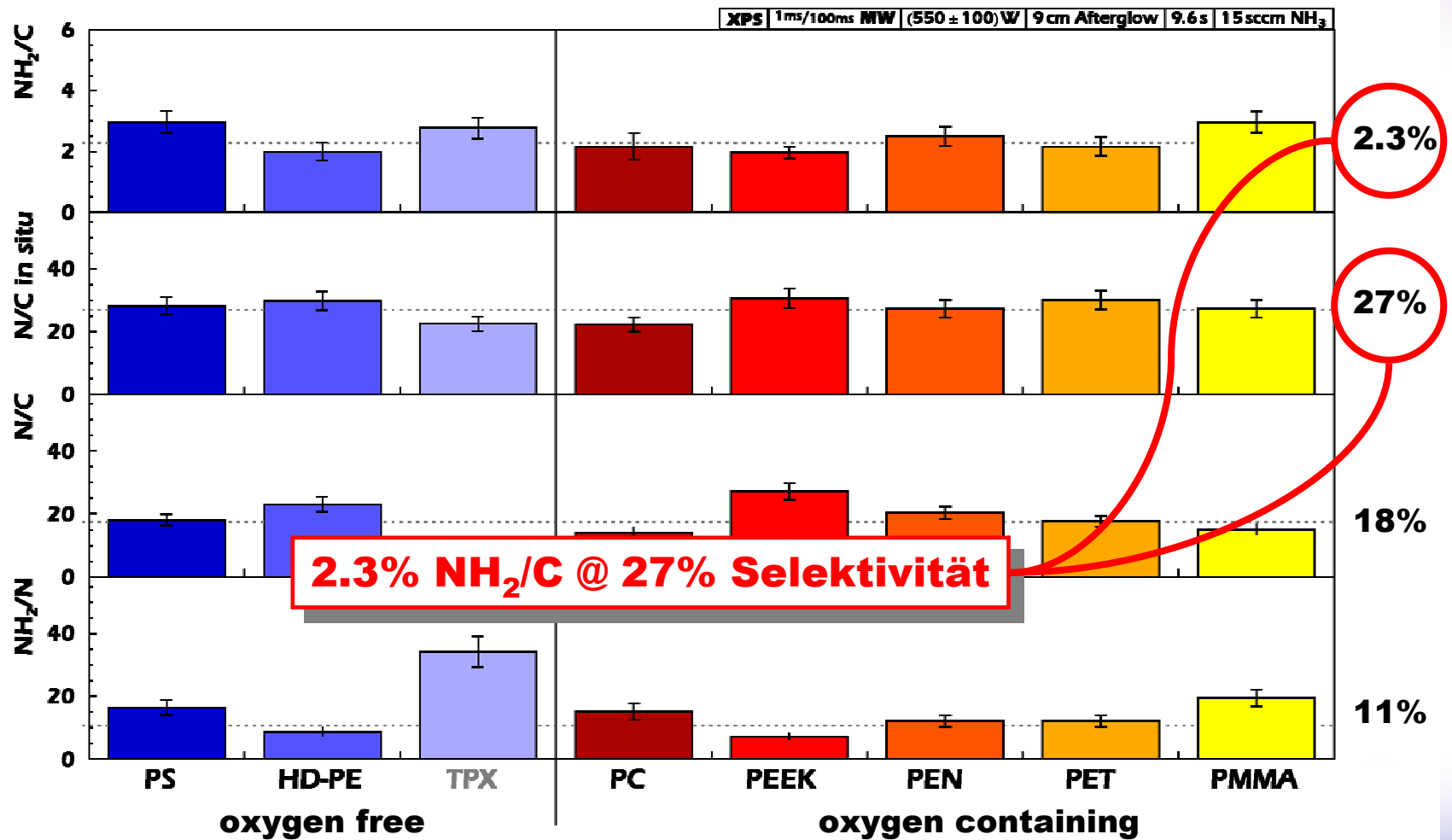
2.5% NH₂/C @ 25% Selektivität

Mode: pulsed and cw
Pressure: 25 Pa
Flow: 32 sccm

Realität:



Modifizierbarkeit anderer Polymerarten

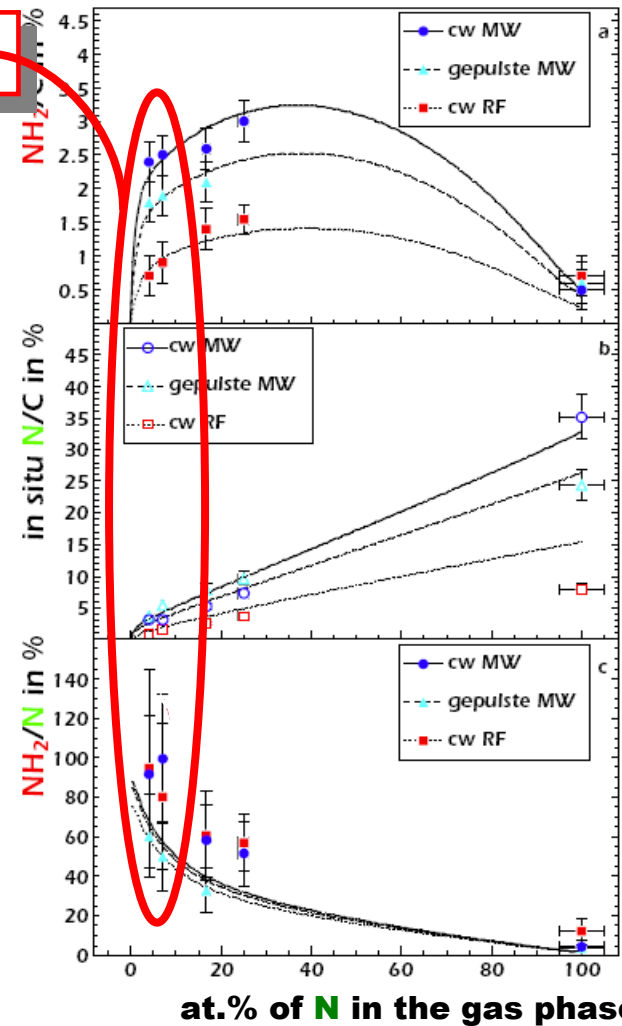
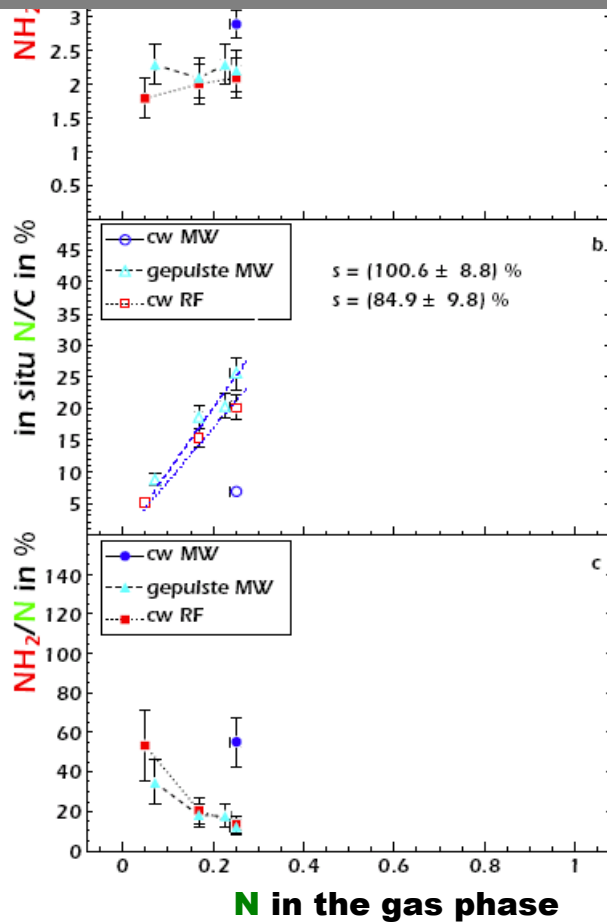


Verbesserung der Selektivität für -NH₂

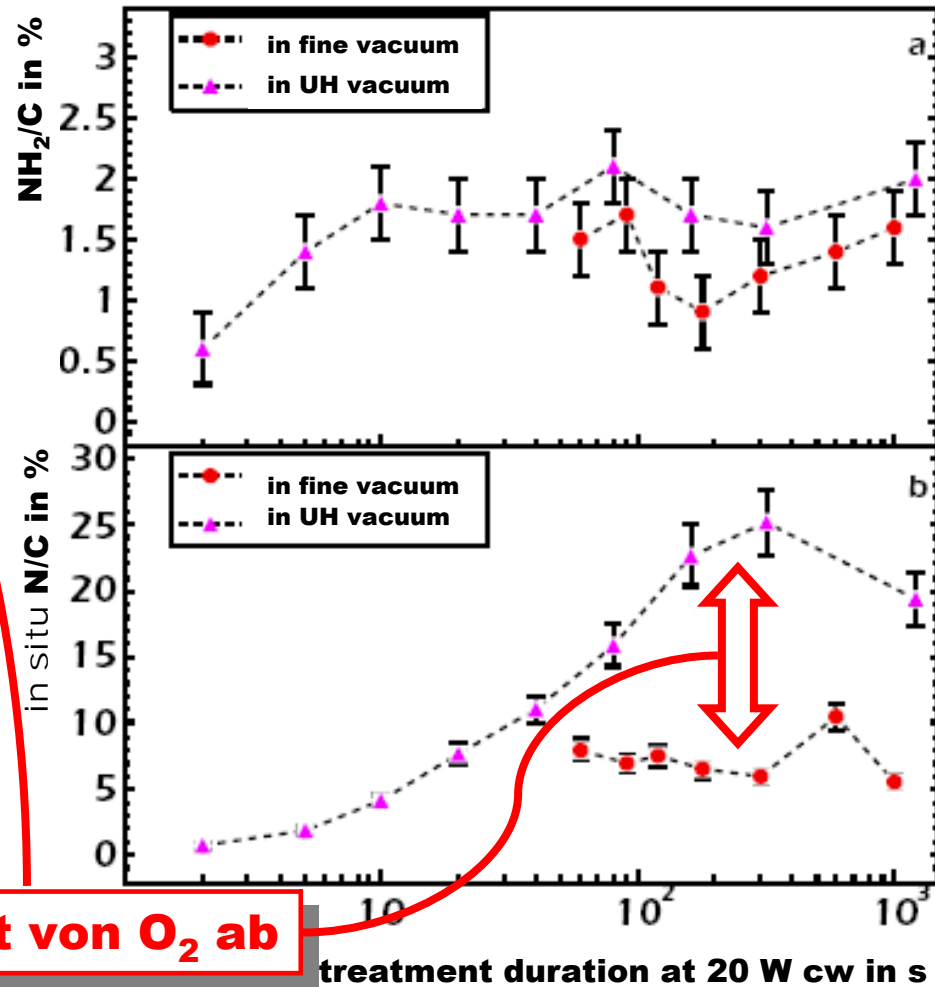
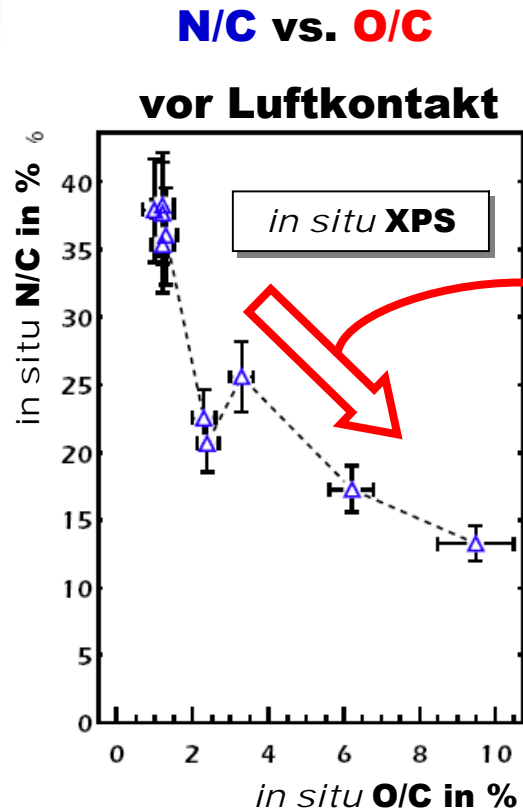
NH₃ + x H₂-Plasma

N₂ + x H₂-Plasma

2,5% NH₂/C @ 100% Selektivität



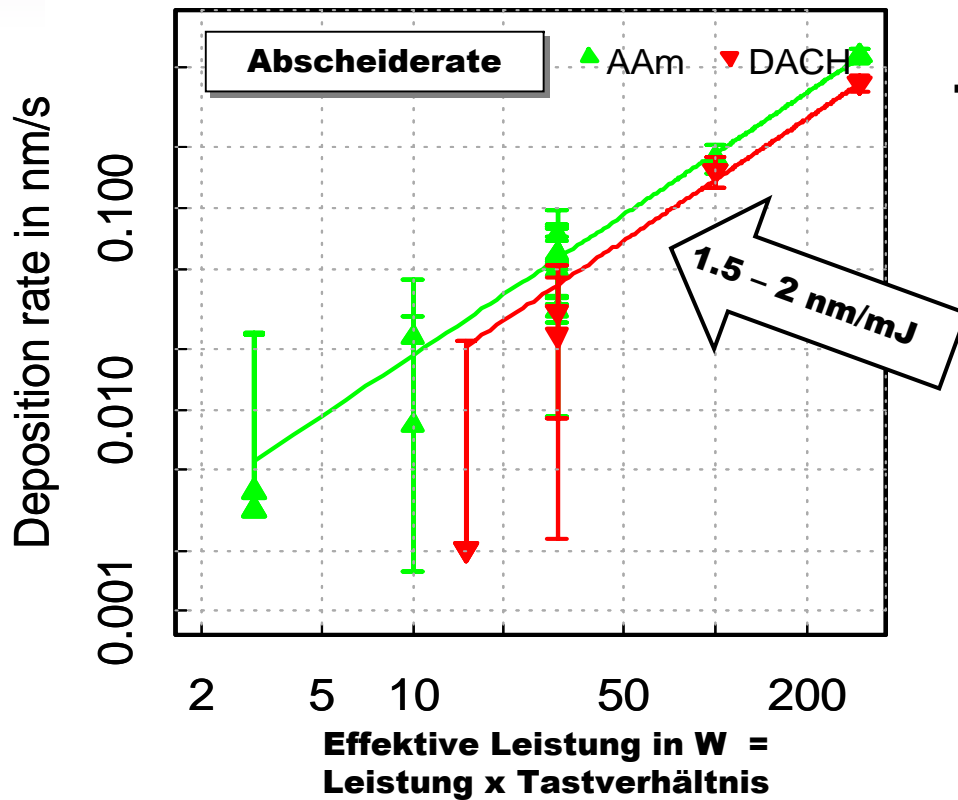
Sauerstoffverunreinigung bei Modifizierung



N/C nimmt bei Anwesenheit von O_2 ab

Funktionalisierung mittels Plasmapolymerisation

Abscheiderate skaliert mit der effektiven Plasmaleistung

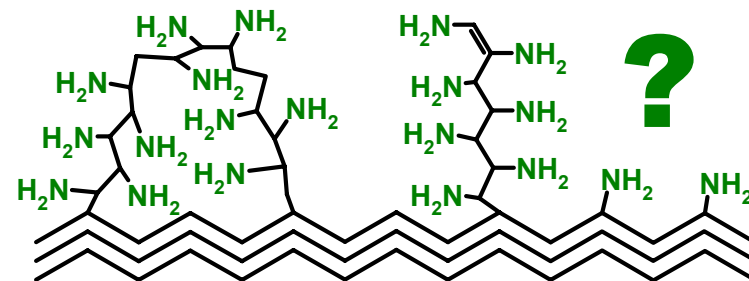


→ Mindest-Plasmaleistung

1,2-DACH: 20 W

Allylamin: 5 W

Wunschresultat:



Realität ?

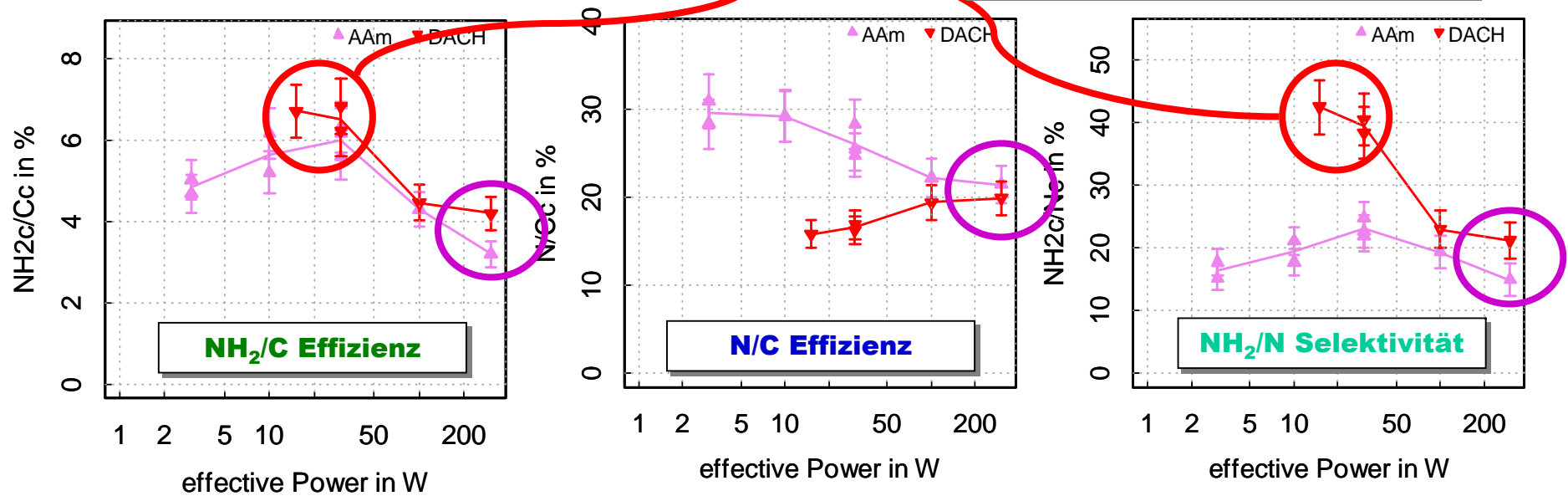
RF-Mode: pulsed and cw
Pressure: 25 Pa
Flow: 32 sccm

Funktionalisierung mittels Plasmapolymerisation

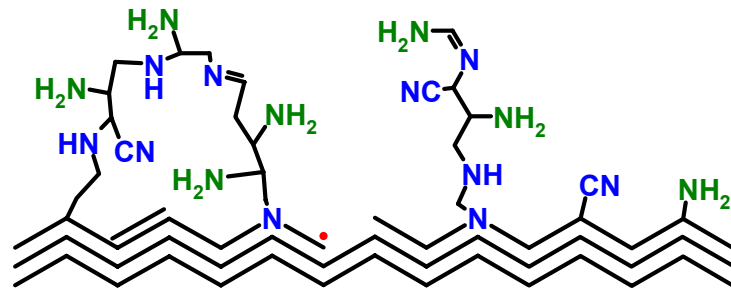
Ansatz: Kontrolle der Aminodichte über die Plasmaleistung

7% NH₂/C @ 40% Selektivität

id. bei hoher Leistung

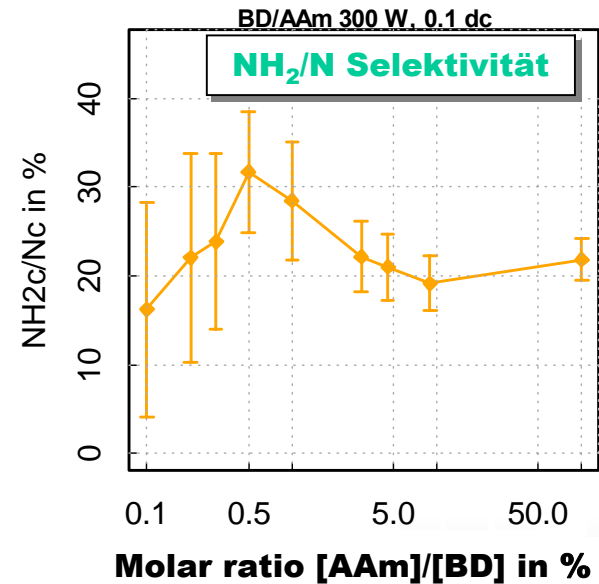
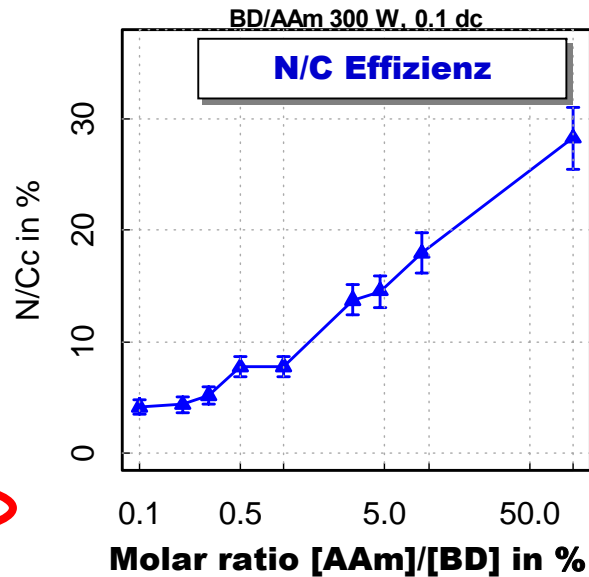
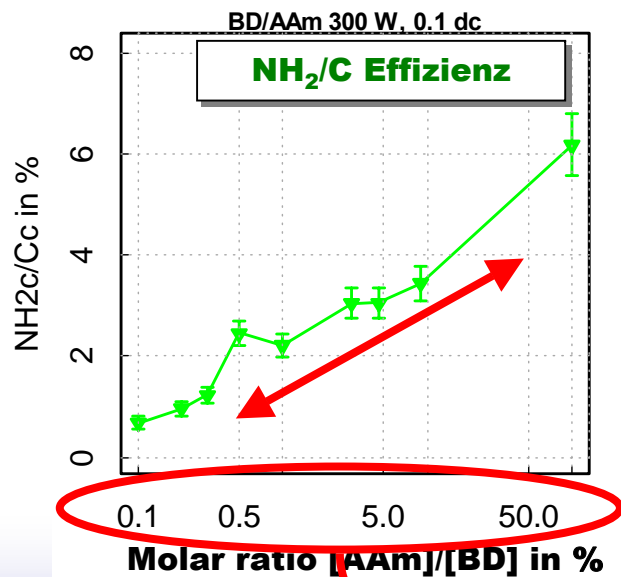
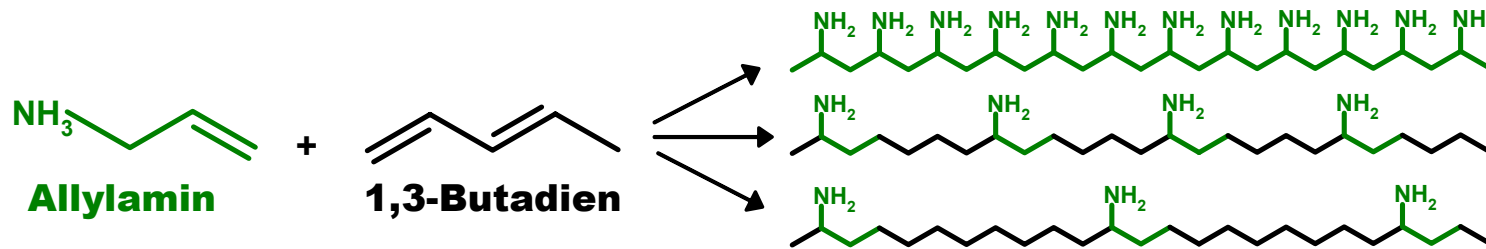


RF-Mode: pulsed and cw
 Pressure: 25 Pa
 Flow: 32 sccm



Funktionalisierung mittels Plasma-co-polymerisation

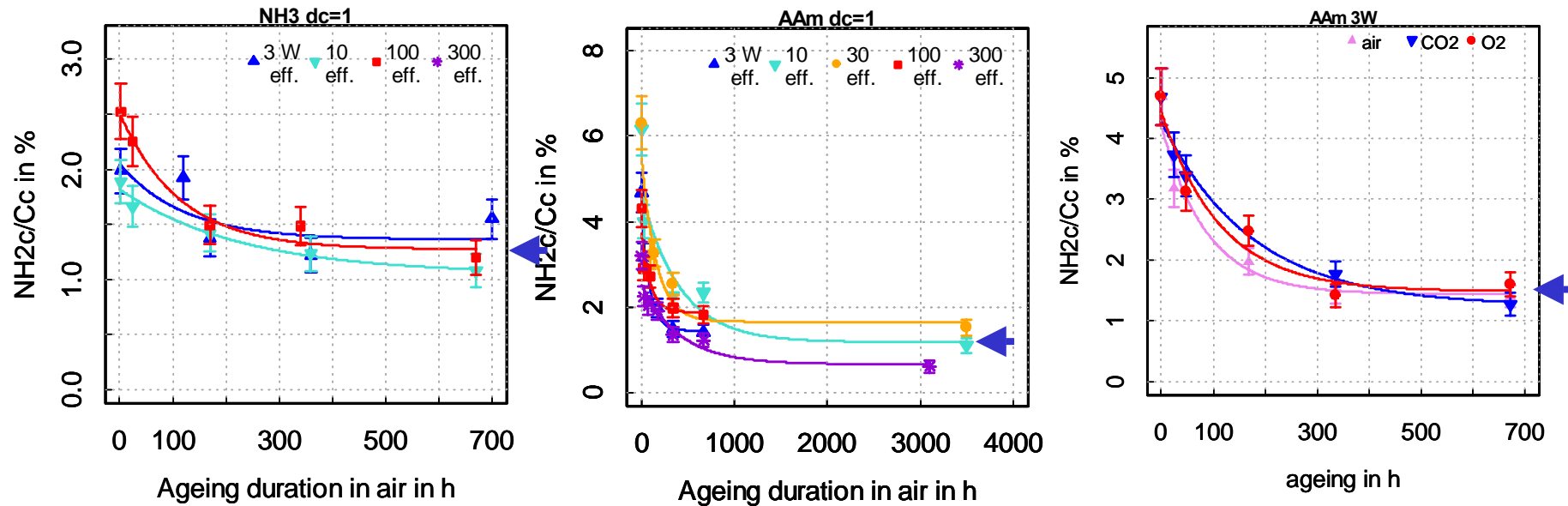
Ansatz: Kontrolle der Aminodichte über das Molverhältnis der Comonomere



logarithmische Skala!

Stabilität der Aminofunktionalisierung

NH₂/C vs. Lagerungsdauer

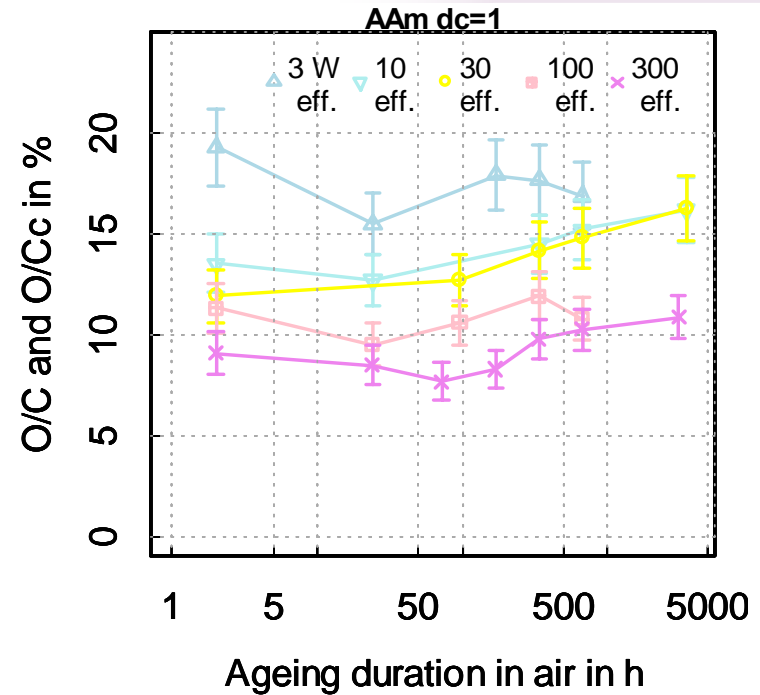
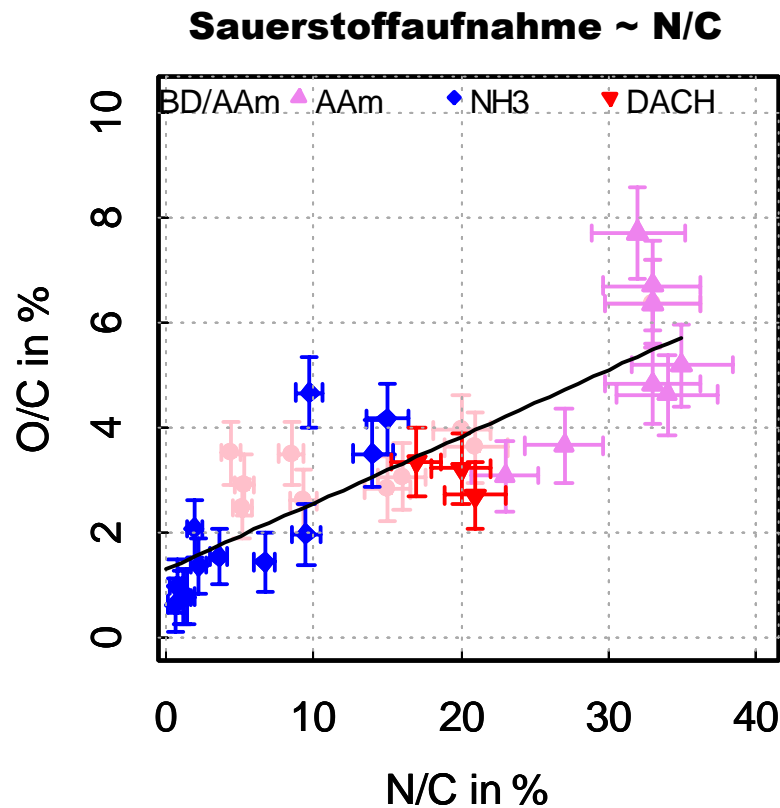


Fit mit: $[\text{NH}_2/\text{C}](t) = [\text{NH}_2/\text{C}](0) \cdot \exp(-t / \tau) + [\text{NH}_2/\text{C}](\infty)$

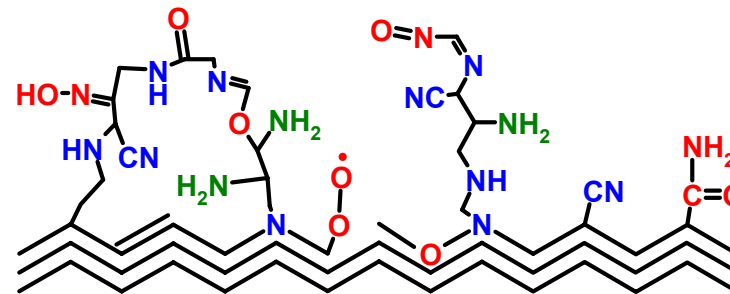
=> Exponentielle Abklingzeit: $\tau = 4\text{-}6$ Tage

=> Langzeitlimit: $[\text{NH}_2/\text{C}](\infty) \cong 1.5\%$

Sauerstoffaufnahme bei Lagerung an Luft



- **Radikal**induzierte Oxidation
- Oxidation von Stickstoffgruppen



Zwischendiskussion

- Der plasmachemische **Stickstoffeinbau** ist mit **30% N/C hoch effizient**
- Die plasmachemische **NH₂-Funktionalisierung** hat hingegen ein **Effizienzproblem**
- Die **Stabilität** der Aminogruppen an Luft ist **unbefriedigend**
- Die **Selektivität** des Prozesses für **NH₂-Gruppen** **sinkt** durch O-Einbau

Gründe:

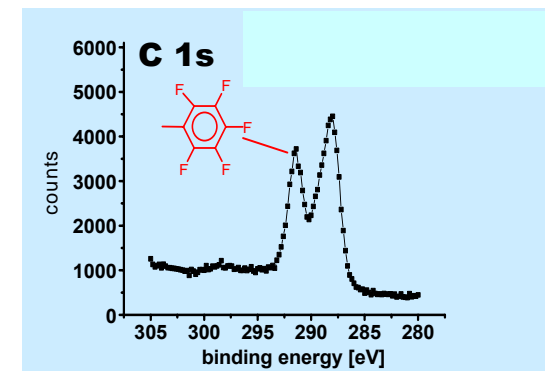
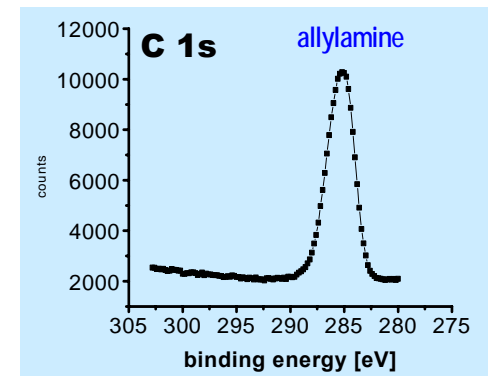
- Zu effiziente **Fragmentierung** der **Precursoren** im Plasma
- **Schädigung** bereits erfolgreich erzeugter **NH₂-Oberflächengruppen** durchs Plasma: Ätzen, Ionenbeschuß, VUV
- **Keine** effiziente **Pfropfpolymerisation** in der Dunkelphase
- evtl. unterschätzte **NH₂-Gruppendichte** bei **Derivatisierungsnachweis?**

Zur Quantifizierung von Aminogruppen

**NH₂-Gruppen sind nicht direkt
mittels XPS quantifizierbar**

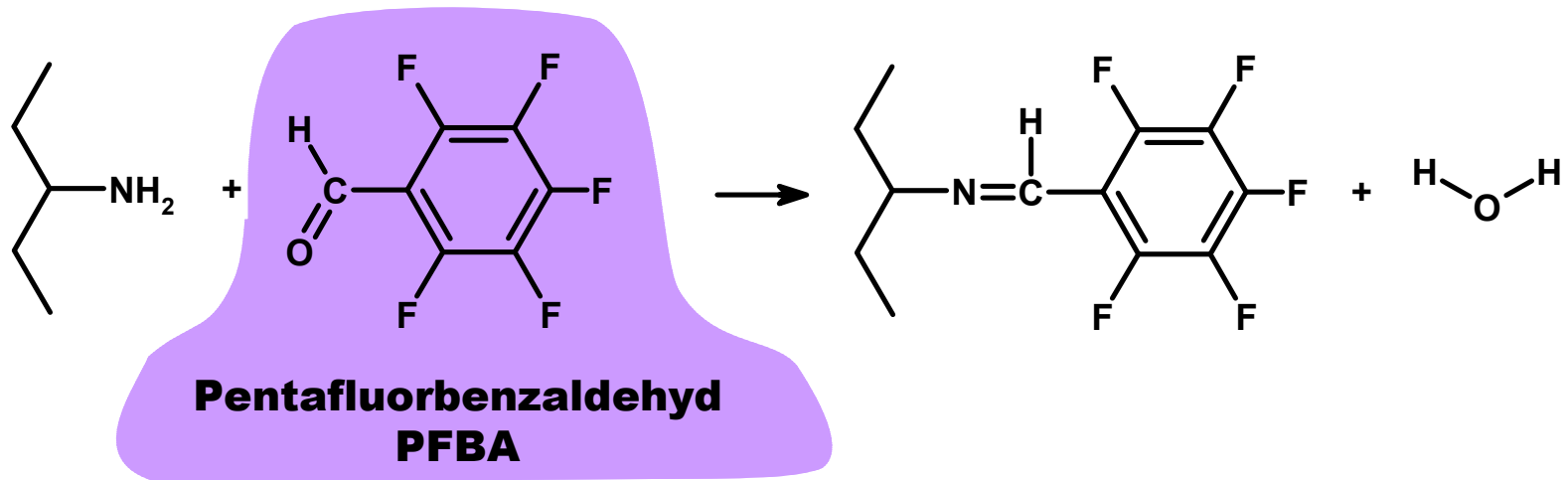
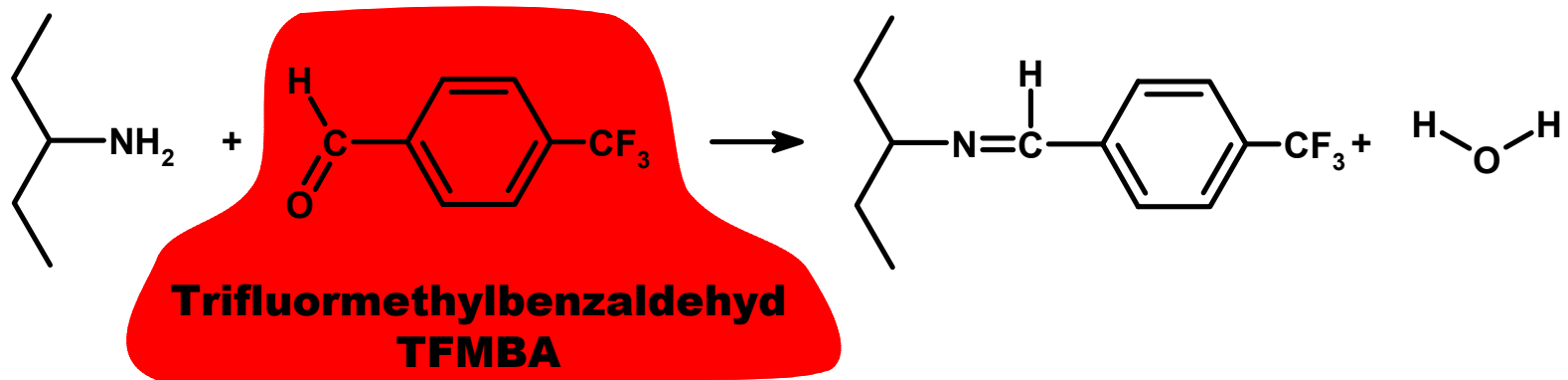
**Darum werden sie
durch eine Derivatisierungsreaktion
mit Fluor markiert**

**Es folgt:
Zusatzdiskussion zur Derivatisierung**



Fluormarkierung primärer Aminogruppen

Primäre Aminogruppen z.B. über Aldehyde



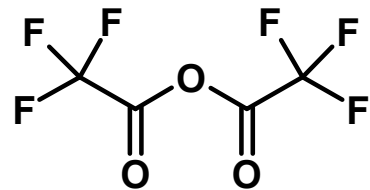
Weitere Reagenzien:

Sulfonsäuren, Isocyanate, Thioisocyanate, Säurechloride, Ketoester, Anhydride ...

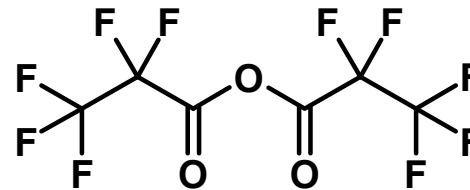
Fluormarkierung sekundärer Aminogruppen

Primäre und sekundäre Aminogruppen

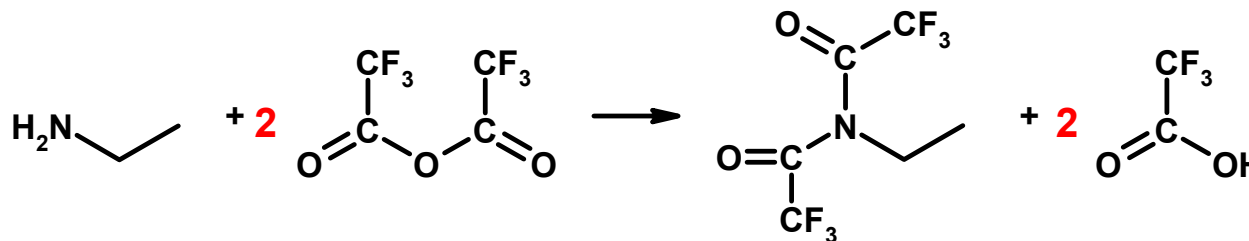
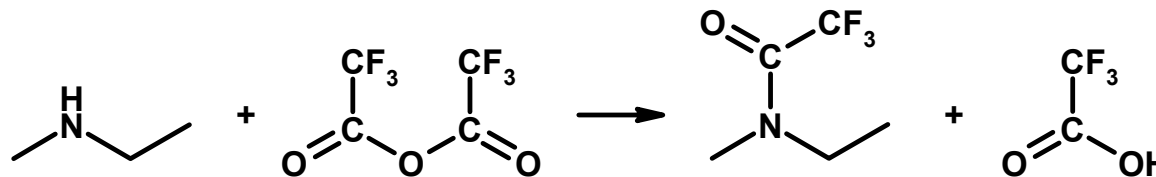
über Anhydride (Nebenreaktionen mit Hydroxyl)



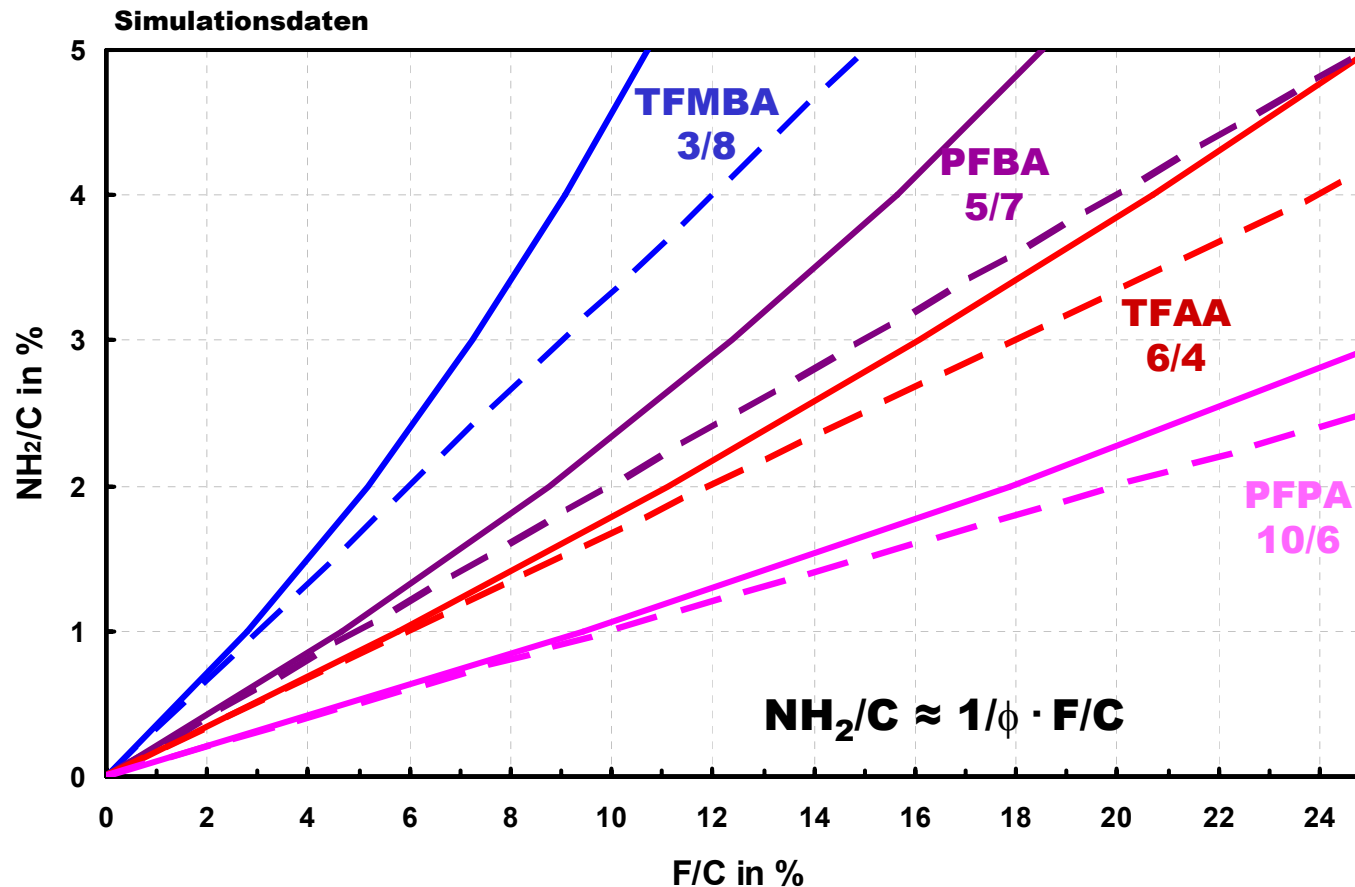
Trifluoressigsäureanhydrid
TFAA



Pentafluoropropionsäureanhydrid
PFPA



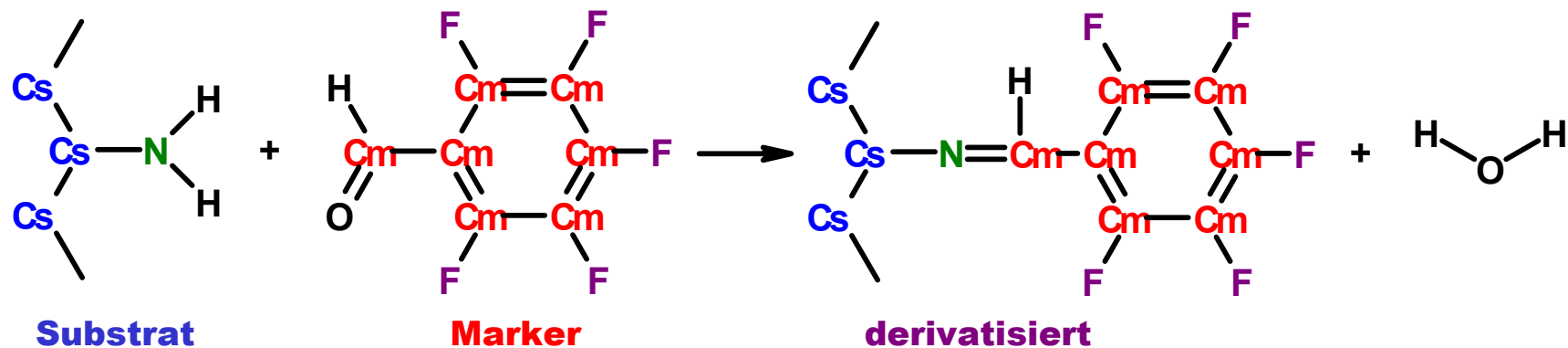
Gesucht ist NH_2/C – Ist es proportional zu F/C ?



Näherung $\text{NH}_2/\text{C} \approx 1/\phi \cdot \text{F}/\text{C}$ ist **nur** zulässig für kleine NH_2/C

Derivatisierung koppelt zusätzlich Kohlenstoff

Derivatisierung z.B. mit PFBA als Marker



an 1 Aminogruppe koppeln ϕ F-Atome und ζ C-Atome

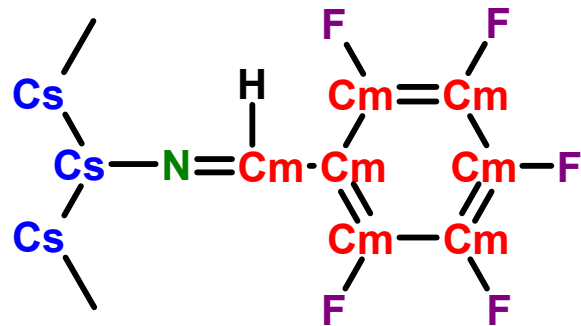
	#C ζ	#F ϕ	#O ω
TFMBA	8	3	0
PFBA	7	5	0
PFPA	6	10	2
TFAA	4	6	2

XPS der derivatisierten Oberfläche mißt

$$C_d := C_m + C_s$$

gesucht ist: $\frac{NH_2}{C_s}$

Eine Kohlenstoffkorrektur ist notwendig !



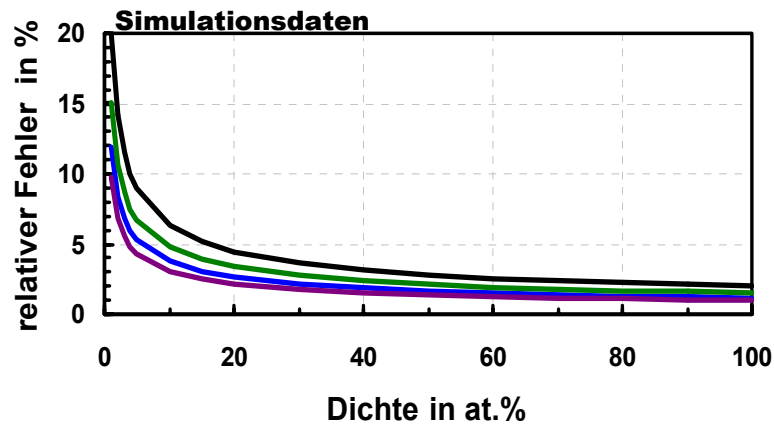
$$C_s = C_d - \frac{\zeta}{\phi} \cdot F$$

$$\frac{NH_2}{C_s} = \frac{F}{\phi} \cdot \frac{1}{C_d - \frac{\zeta}{\phi} F}$$

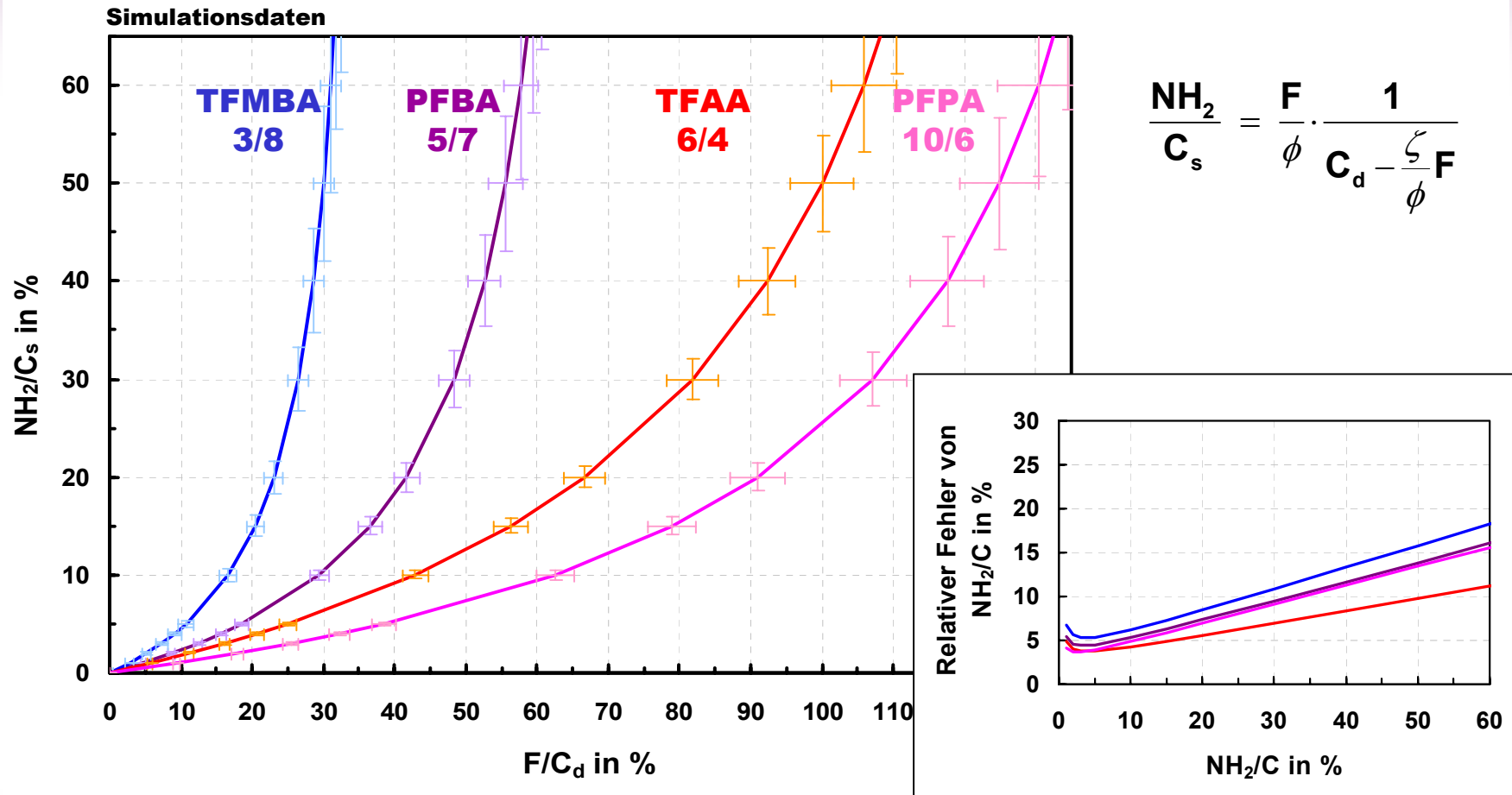
ΔC_d $\frac{\zeta}{\phi} \Delta F$

Fehler der Photoelektronenintensität:

$$\Delta A \sim \sqrt{A}, \text{ d.h. } \delta A \sim \frac{1}{\sqrt{A}}$$



Fehlerfortpflanzung bei Kohlenstoffkorrektur



- Bei **kleinen NH₂-Dichten**, steigert **viel F** die **Empfindlichkeit**
- Bei **großen NH₂-Dichten**, muß für **kleine ϕ/ζ** viel **C** korrigiert werden

Alternative: Sigma-Methode

Erfordert XPS vor und nach Derivatisierung

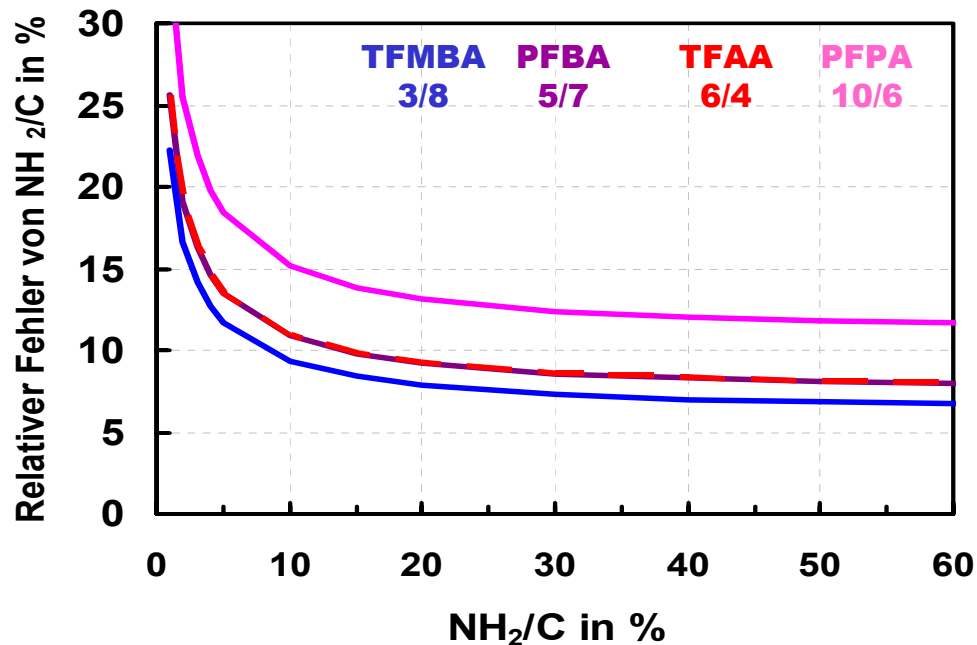
σ : Aminoselektivität des Plasmaprozesses

$$\frac{NH_2}{C_s} = \frac{F}{\phi} \cdot \frac{1}{C_d - \frac{\xi F}{\phi}}$$

$$\frac{N}{C_s} = N_d \cdot \frac{1}{C_d - \frac{\xi F}{\phi}}$$

$\Rightarrow \sigma := \frac{NH_2}{N} = \frac{F}{\phi \cdot N_d}$
 $\frac{NH_2}{C_s} = \sigma \cdot \frac{N_s}{C_s}$

ΔN_d

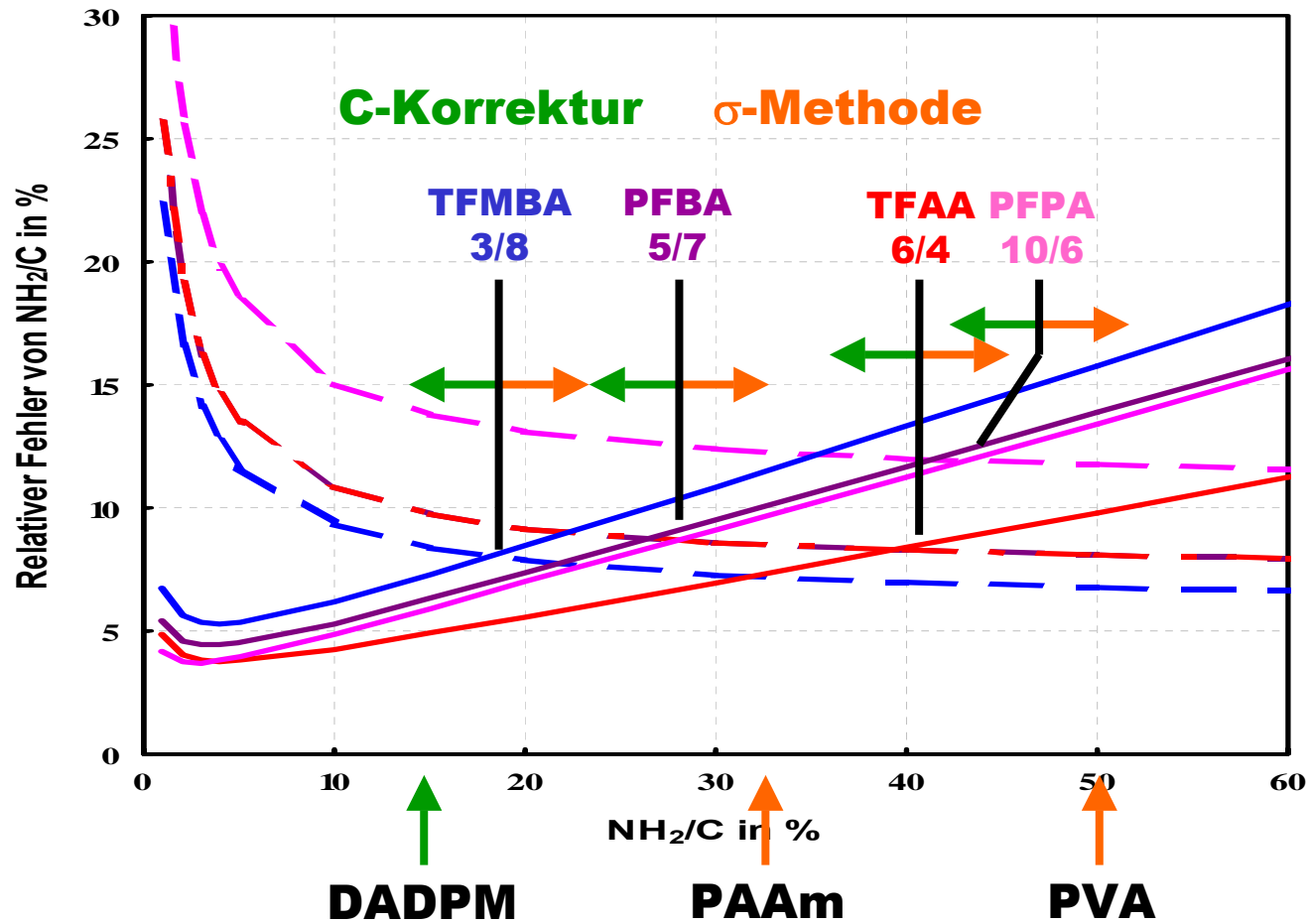


- **Gut für hohe NH₂-Dichten,** da σ **unabhängig von C** ist
- **Schlecht für kleine NH₂-Dichten,** da durch ein **kleines N** geteilt wird

$$\frac{NH_2}{C_s} = \frac{F}{\phi \cdot N_d} \cdot \frac{N_s}{C_s}$$

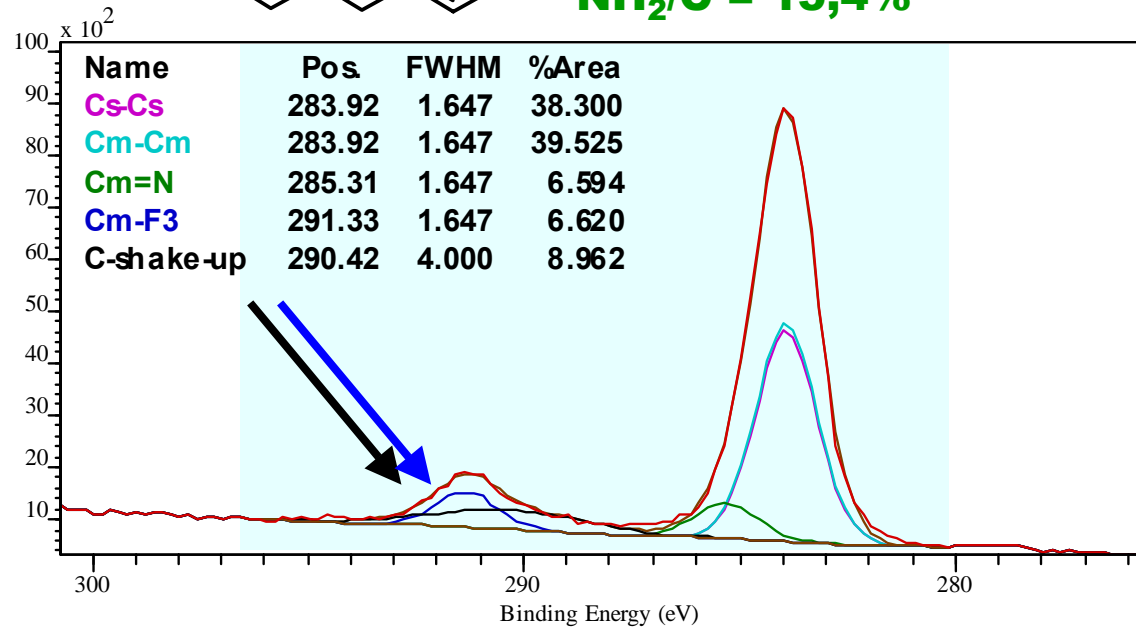
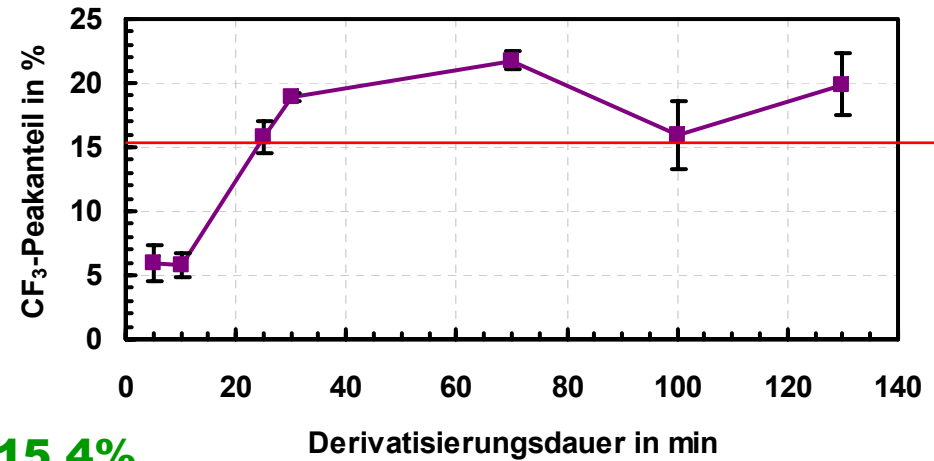
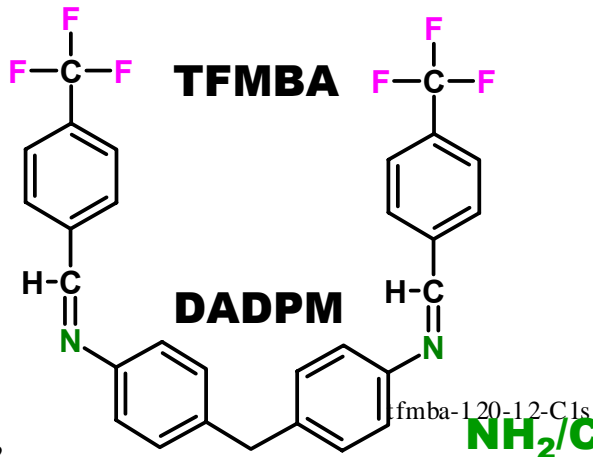
Vergleich von C-Korrektur- und σ -Methode

Entwicklung der relativen Rekonstruktionsfehler von NH_2/C



Außerdem möglich:

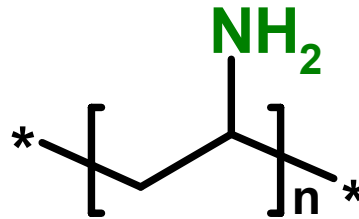
C-1s-Peakflächenauswertung



Anwendung auf Referenzmaterial

1. Test:

Polyvinylamin



**theoretisch:
NH₂/C = 50%**

Derivatisierung mit PFBA ergab bei Auswertung

- mit der C-Korrekturmethode **NH₂/C = (46 ± 6) %**
- mit der σ -Methode **NH₂/C = (57 ± 6) %**

Anforderungen an die Derivatisierungsreagenz

- **Die Substanz muß effizient und hoch selektiv reagieren**
- **Die Substanz sollte klein sein damit sie**
 - in die Oberfläche diffundieren kann
 - das XPS-Signal der Oberfläche nicht zu sehr abschwächt
- **Der Fehler des berechneten NH_2/C -Wertes soll klein sein**
 - Substanzen mit **viel F** pro Aminogruppe sind empfindlicher für **kleine Dichten**
 - Substanzen mit **großem F/C** halten den Fehler bei **hohen Aminodichten klein**. Andernfalls kann der C-Gehalt der Oberfläche nicht gut rekonstruiert werden

Zusammenfassung

- **Die plasmachemische Aminofunktionalisierung mit modifizierenden oder beschichtenden N-haltigen Gasen**
 - erlaubt eine **Kontrolle der Aminogruppendichte mit teilweiser hoher Einheitlichkeit**
 - leidet jedoch unter einer **geringen Effizienz und der geringer ex-situ Stabilität** der Aminogruppen
- **Besonders radikalinduzierte Nachoxidationsprozesse** machen primäre Aminogruppen zu einer **Minderheit unter Sauerstoffgruppen**
- **Die Aminogruppenquantifizierung mittels Derivatisierung** erscheint nach ersten Tests **zuverlässig**, bedarf jedoch **weiterer Prüfung**

Schlußfolgerungen

- **Besser polymerisierbare Precursor könnten bei effizienter Dunkelphasenpolymerisation höhere Aminodichten liefern**
- **Es müssen plasma- oder naßchemische Verfahren zur weiteren Vereinheitlichung der Stickstoff-funktionalisierung über eine Reduktion entwickelt werden**
- **Besonders wichtig sind jedoch neue Ansätze zur Verminderung der Nachoxidation**
- **Bei längerer Lagerung müssen die Aminogruppen geschützt werden (Hydrochlorid, BoC, FmoC) sonst haben beschichtende Plasmen keine Vorteile gegenüber modifizierenden Plasmen, da nach 1 Woche nur 1,5% NH₂/C verbleiben**

Danksagung

- **R. Decker, G. Hidde, F. Milczewski**